第 17 卷 第 4 期
2003 年 12 月

高 压 物 理 学 报
CHINESE JOURNAL OF HIGH PRESSURE PHYSICS

Vol. 17, No. 4
Dec., 2003

文章编号：1000-5773(2003)04-0241-06

Cu-系高温超导系列*

靳常青

（中国科学院物理研究所凝聚态物理中心，北京 100080）

摘要：简要介绍了利用高温高压合成发现的超导系列 $CuBa_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+2+\delta}$，即 Cu-12$n$（三元数法）或 Cu-12($n$－1)$n$（四元数法），简称 Cu-系。比较了 Cu-系和其它主要高温超导体的结构和主要性质，指出了 Cu-系和 $YBa_2Cu_3O_6$ 的同构关系，以及 Cu-系具有的良好的高温高场特性。Cu-系超导体因仅含碱土和铜的氧化物，化学组成简单、经济、安全，具有潜在的应用开发前景。

关键词：高温高压合成；高温超导体；Cu-系超导系列

中图分类号：O511.3；TM26　　**文献标识码**：A

1 引 言

铜氧化物高温超导体的发现[1]揭开了超导材料研究的历史性一页，人们梦寐以求实现液氮温区超导转变的理想终于成为现实，随着时间的推移，高温超导体的出现对凝聚态物理产生了意义深远的影响。高温超导体的巨大应用前景，和其中所蕴藏的丰富的材料物理内容，是推动实验物理和理论物理学家进行研究的最大动力。高温超导体在结构上属类钙钛矿结构，含有{CuO2}平面的无限层构型是核心，高温超导体由这样的基本要素单元外延叠加形成。在晶体结构上，钙钛矿结构高度致密，非常适合高压热力学条件。就配位结构而言，众多氧化物陶瓷中的氧三配位四面体在高压下转变成六配位八面体，即形成 ABO_3 型钙钛矿的配位构型。一个具体的例子是，随着由地表到地心的压力不断上升，地幔的主要组成硅酸盐在下地幔基本转化为钙钛矿结构。从发现高温超导体起，人们就成功地运用高压进行了一系列高温超导体研究，高压新材料研制成为贯穿高温超导体研究的重要组成部分。高压不仅合成了一系列新型高温超导体，原位加压更获得了高于 160 K 的超导临界转变温度的最高记录，高压正在成为研制新型高温超导材料的重要手段。一个具有重要意义的新材料研制工作是利用高温高压合成了临界转变温度 40 K 的(Sr,Nd)CuO2 超导体[2]，它具有无限层结构，是结构最简单的高温超导体。在众多的高温超导材料中，A(碱土)-Cu-O 是最基本的元素构成，唯其简单对高温超导的研究和应用具有特殊的吸引和意义。本文介绍的 Cu-系超导体就是仅由 A(碱土)-Cu-O 组成的高温超导系列，该体系是利用高温高压合成的，且具有较高的 T_c 和良好的高温高场特性。

2 Cu-系超导体简介

我们首次在 Ba-Ca-Cu-O 体系观察到 $T_c>117$ K 的高温超导转变，并很快鉴别出超导相属于一个新的超导系列 $CuBa_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+\delta}$，简称 Cu-系超导体[3]。在结构组装上，高温超导体由两大部分构成：[Ⅰ]含{CuO2}平面的导电层区，[Ⅱ]电荷库区。具有钙钛矿类结构的准二维{CuO2}平面是高温超

* **收稿日期**：2003-08-04；**修回日期**：2003-08-30

基金项目：国家自然科学基金资助(20026301)

作者简介：靳常青(1965—)，男，理学博士，研究员，博士生导师，主要研究方向：高压物理、超导体和功能材料物理.

导的核心，电荷库则负责向{CuO2}平面提供载流子，它们沿 c-方向的有序叠加构成了高温超导体的基本结构。在以无限层为核心的高温超导体结构组装模型中，导电层区由一个基元无限层和若干中心无限层单元构成，电荷库则由直接外延层和特征重金属层构成。Cu-系为四方结构，空间群 $P4/mmm$，随晶胞所含的{CuO2}平面个数的不同可以产生不同的组元。该系列的特点为电荷库层含有非完整的{CuO2}i 平面，表达式中的 n 代表晶胞结构导电层区中的连续{CuO2}平面的枚数，图 1 给出了 Cu-系超导体的结构组装示意图。

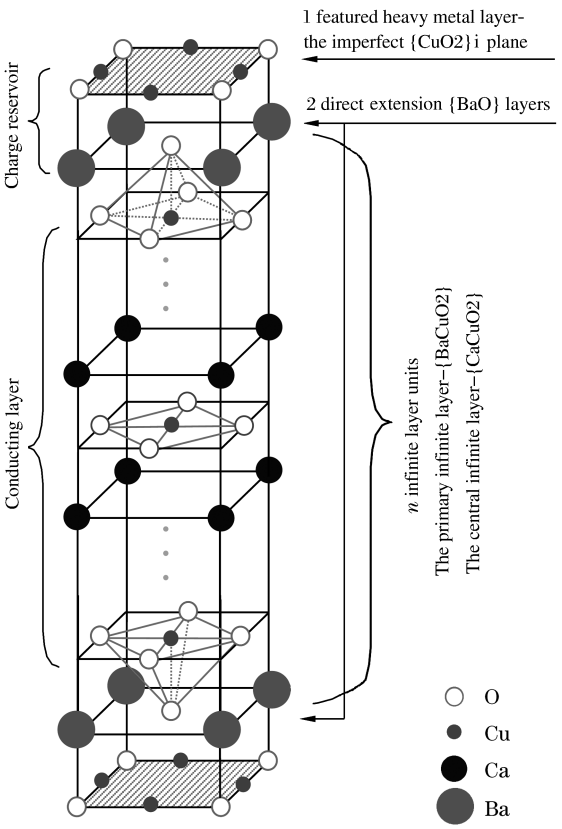


图 1 Cu-系超导体的结构组装示意图

Fig. 1 The schematic view of the structure assembling of $CuBa_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+2+\delta}$

如图 2 所示，在三元数法中 Cu-系导电层区的基元无限层为{BaCuO2}，中心无限层为{CaCuO2}。Cu-系的电荷库层结构为{BaO/(CuO2)i/BaO}，其中的重金属层为不完整的{CuO2}i 钙钛矿平面，直接外延层为{BaO}岩盐层。在图 3 中，同时给出了 $CuBa_2Ca_2Cu_3O_{8+\delta}$（包含三层{CuO2}平面）、$CuBa_2Ca_3Cu_4O_{10+\delta}$（含四层{CuO2}平面）和 $CuBa_2Ca_4Cu_5O_{12+\delta}$（含五层{CuO2}平面）晶体结构示意图，它们具有相同的电荷库结构和基元无限层，只是含有中心无限层{CaCuO2}的个数不同。

如表 1 所示，磁性测量的数据表明，高压直接合成的、未作任何后处理的 $CuBa_2Ca_2Cu_3O_{8+\delta}$、$CuBa_2Ca_3Cu_4O_{10+\delta}$ 和 $CuBa_2Ca_4Cu_5O_{12+\delta}$ 相的超导临界转变温度（T_c）分别为约 80 K、118 K 和约 100 K。图 4 给出了高压直接合成的、未作任何后处理的 $CuBa_2Ca_3Cu_4O_{10+\delta}$ 的超导转变数据，样品具有良好的超导转变特性，高温正常态呈现金属性质。表 2 列出了 Cu-系有关各超导相的晶格参数。

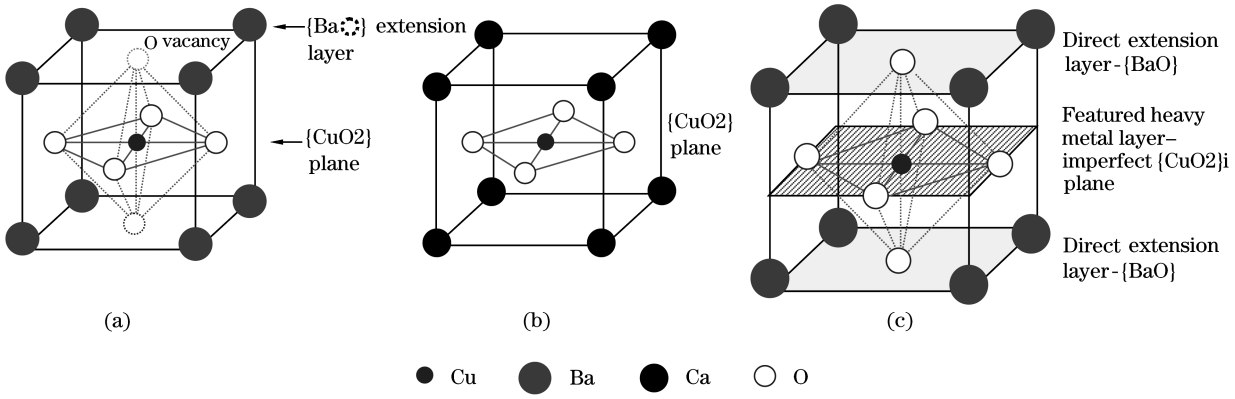


图 2 Cu-系超导体的无限层结构外延组装法基本构造示意图

(a) 基元无限层{BaCuO2}；(b) 中心无限层{CaCuO2}；(c) 钙钛矿型电荷库层（{BaO}{CuO2}{BaO}）

Fig. 2 The structure construction of Cu-system based on the infinite layer type assembling model

(a) The primary infinite layer {BaCuO2}; (b) The center infinite layer{CaCuO2};

(c) The perovskite like charge reservoir ({BaO}{CuO2}{BaO})

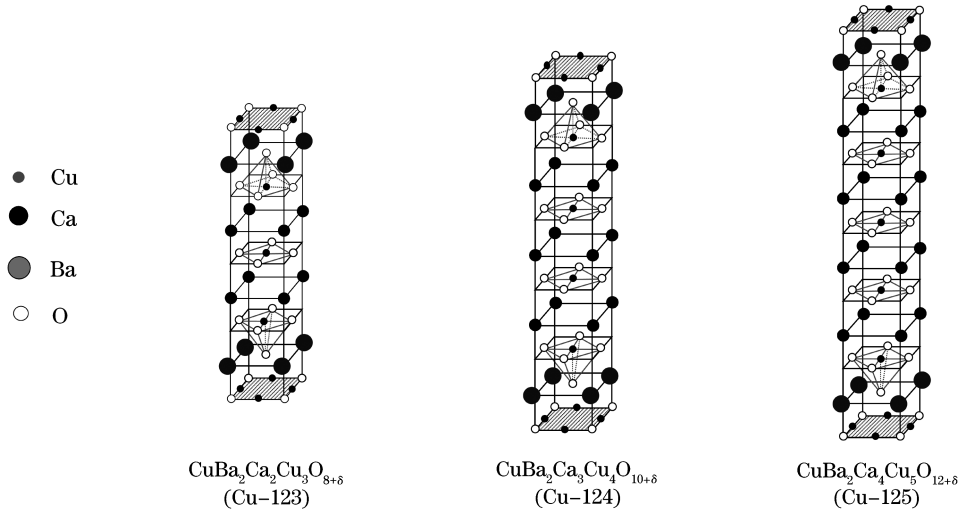


图 3　$CuBa_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+2+\delta}$晶体结构(n=3,4,5)

Fig. 3　The crystal structure of $CuBa_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+2+\delta}$(n=3,4,5)

表 1　Cu-系超导体的临界转变温度 T_c

Table 1　The critical temperature T_c of $CuBa_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+2+\delta}$ superconducting homologous series

Critical transition temperature	$CuBa_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+2+\delta}$ 3 digital nomenclature (4 digital nomenclature)		
	$CuBa_2Ca_2Cu_3O_{8+\delta}$ Cu-123 (Cu-1223)	$CuBa_2Ca_3Cu_4O_{10+\delta}$ Cu-124 (Cu-1234)	$CuBa_2Ca_4Cu_5O_{12+\delta}$ Cu-125 (Cu-1245)
T_c/(K)	80	118	100

Note: The as-prepared high pressure sample without ambient post annealing.

表 2　Cu-系超导体的晶胞参数

Table 2　The lattice parameters of $CuBa_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+2+\delta}$ superconducting homologous series

Lattice parameters	$CuBa_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+2+\delta}$ 3 digital nomenclature (4 digital nomenclature)		
	$CuBa_2Ca_2Cu_3O_{8+\delta}$ Cu-123 (Cu-1223)	$CuBa_2Ca_3Cu_4O_{10+\delta}$ Cu-124 (Cu-1234)	$CuBa_2Ca_4Cu_5O_{12+\delta}$ Cu-125 (Cu-1245)
a/(nm)	0.386	0.386	0.386
c/(nm)	1.48	1.80	2.10

Note: The Cu-12(n−1)n is of tetragonal structure, with space group $P4/mmm$, and the lattice parameters $a\approx0.386$ nm, $c\approx0.84+0.32(n-1)$ nm.

Cu 系超导体形式上与 $Bi_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+2+\delta}$(简称 Bi 系)、$TlBa_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+2+\delta}$(简称 Tl 系)和 $HgBa_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+2+\delta}$(简称 Hg 系)的结构类似。这些超导体因在结构组元中含有多枚{CuO2}平面,具有较高的超导转变温度,而 Hg-1223 的 135 K 超导转变温度更是迄今在常压所能达到的最高 T_c。值得注意的是,Cu-系的电荷库层的整体构型为钙钛矿,这和 Bi、Tl、Hg 系等绝大多数高温超导体岩盐构型的电荷库结构截然不同。所以说,Cu 系全部由

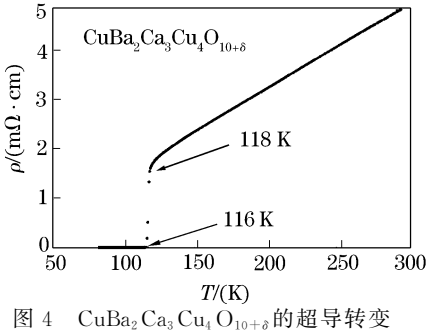


图 4　$CuBa_2Ca_3Cu_4O_{10+\delta}$的超导转变

Fig. 4　The superconducting transition of $CuBa_2Ca_3Cu_4O_{10+\delta}$

ACuO3(A 代表碱土族元素)为基的钙钛类结构迭加而成,是一个具有完全钙钛矿构型的超导体系。从机理研究角度出发,组成愈简单则本征结构与性质的关联越突出,愈有助于物理机制的研究和阐发。由于 A-Cu-O 是构成高温超导体的最基本的元素,从这一点来讲,Cu-系超导体有着简约的特点。Cu-系作为一个简单的模型系列可以研究多层{CuO2}平面的性质,加深理解非完整{CuO2}i 平面的作用,特别是认识类钙钛矿结构和高温超导的内禀关系。

3 Cu-系超导体的基本物理特性

电荷库层结构对高温超导体的性能具有本征的影响,$YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$(简称 YBCO)具有的明显优于其他高温超导系列的高温高场物理特性,这和其特殊的电荷库结构密切相关。这种关联使得 Cu-系与 YBCO 具有很可类比的超导性能,特别是和应用关系密切的高温高场性能,图 5 给出了 Cu-系超导体和其它主要超导系列在 1 T 外场的约化临界电流密度($J_c(T)/J_c(0)$)随温度的变化关系。超导临界电流密度 J_c 是衡量超导体实用能力的重要参数,J_c 是与磁通动力学过程有关的物理量,取决于磁通钉扎状况。已有的研究结果认为高温超导体的层间耦合对于超导体磁通线的钉扎起重要作用,作为{CuO2}导电层区的耦合层,电荷库的结构直接决定包括磁通动力学过程在内的高温超导体的高温高场行为。短的电荷库距离导致强的层间耦合,可有效地抑制磁通线随温度上升而出现的漂移,从而提高了临界电流密度。YBCO 具有迄今最高的约化不可逆场和最平缓的 J_c 随温度演化关系,以优异的高温高场特性列居综合性能榜首。这可能源于 YBCO 特殊的电荷库结构,其所含有的非完整的{CuO2}平面和短的层间距离可大大强化穿过电荷库区层间耦合强度。这种耦合有效地提高了磁通钉扎,从而显著地改善了临界电流密度随温度磁场的演化,使 YBCO超导体在高温区保持较高的临界电流密度。如图 6 所示,在已知的高温超导体中,只有 YBCO[4] 和 Cu-系的电荷库结构相同。YBCO 四方相与"Cu-122"(三元数命名法)同构,将 YBCO 中 Y 换成 Ca 即为"Cu-122",插入无限层[CaCuO2]团块便可构成 Cu-系超导体。由于 Cu-系超导体和 YBCO 具有同样的电荷库层结构,因而 Cu-系超导体的基本性质,特别是和应用关系密切的高温高场性能和 YBCO 很接近则是很自然的。实验结果表明 Cu-系的确具有良好的临界电流密度随温度的演化行为,其高温高场特性(临界电流密度、不可逆场)优于 Hg-系和 Bi-系,具有可开发的良好潜力。根据 Bean 模型[5],高压直接合成的、未作任何后处理的

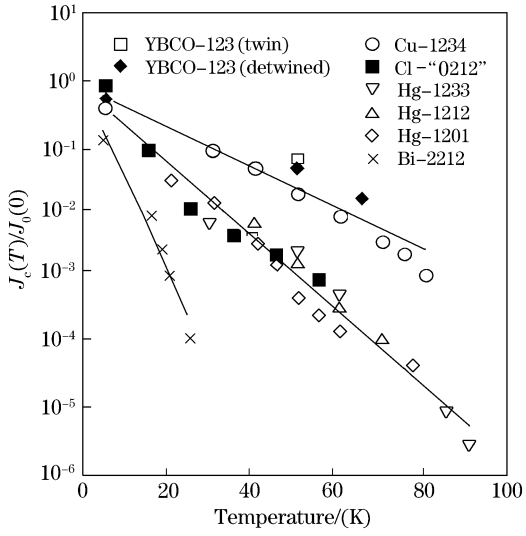


图 5 几类高温超导体的约化临界电流密度和温度的关系

Fig. 5 The critical current density as a function of temperature of several type of high T_c superconductors

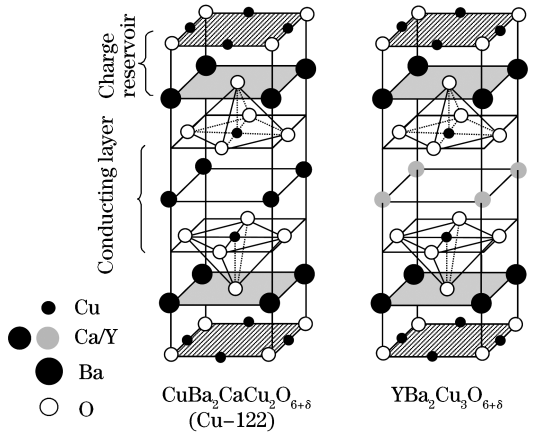


图 6 Cu-系超导体结构和 $YBa_2Cu_3O_x$ 的比较,注意它们具有相同的电荷库层构造,$CuBa_2CaCu_2O_{6+\delta}$和 $YBa_2Cu_3O_x$ 同构

Fig. 6 The structure comparison of $CuBa_2CaCu_2O_{6+\delta}$ and $YBa_2Cu_3O_x$, note that they have the same type of charge reservoir block, while $CuBa_2CaCu_2O_{6+\delta}$ is isostructural to $YBa_2Cu_3O_x$

$CuBa_2Ca_3Cu_4O_{10+\delta}$(即三元数命名法的 Cu-124 或四元数命名法的 Cu-1234)在 80 K、零场时 $J_c \approx 10^4$ A/cm^2,符合超导体实际应用的基本要求[6]。以上是高压直接合成的、未作任何后处理的样品的测试结果,对高温超导体进行适当的处理引人强的钉扎中心,可导致临界电流密度大幅度上升产生量级的变化。表 3 列出了 Cu-系和几个主要超导体系的超导转变温度、临界电流特性、结构化学组成。超导体的性能价格比是大规模应用必须考虑的要素,几乎所有 $T_c > 77$ K 的高温超导体均含稀有金属或稀土元素,如 $YBa_2Cu_3O_7$、$Bi_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+2+\delta}$或含有毒元素如目前居 T_c 榜首的 $HgBa_2Ca_2Cu_3O_{8+\delta}$。而 Cu-系超导体组分安全,不含 Hg、Tl 等有毒元素,也不含有稀土元素或稀有元素。Cu-系超导体兼具 Hg(Tl)系列的高 T_c 和 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$良好的高温高场特性,原料简单安全,在应用和机理上都具有值得进一步开发研究的潜力。

表 3　Cu-系和几个主要高温超导系列的比较

Table 3　The comparison among $CuBa_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+2+\delta}$ and other high T_c superconducting compounds

Compounds	parameter				
	T_c[1]/(K)	J_c[2] LT	HT	HF	Structure, Composition[3]
$YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (Cu-122)	≈90	H	H	H	Perovskite Rare Earth, Alkaline Earth, Copper
$Bi_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+2+\delta}$	≈120	H	L	L	Perovskite + Rock Salt Heavy Metal, Alkaline Earth, Copper
$TlBa_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+2+\delta}$	≈120	H	M	L	Perovskite + Rock Salt Tl, Alkaline Earth, Copper
$HgBa_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+2+\delta}$	≈130	H	M	L	Perovskite + Rock Salt Hg, Alkaline Earth, Copper
$PbSr_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+2+\delta}$	≈120	H	M	L	Perovskite + Rock Salt Pb, Alkaline Earth, Copper
$CuBa_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+2+\delta}$	≈120	H	H	H	Perovskite Alkaline Earth, Copper

Note: (1) The highest T_c range. (2) Critical current density, LT－Low temperature, HT－High temperature, HF－High magnetic field, H－High, M－Middle, L－Low. (3) The respective oxides.

感谢国家自然科学基金委员会、中国科学院、科学技术部的支持。

References:

[1] Bednorz J Z, Müller K A. Possible High T_c Superconductivity in the Ba-La-Cu-O System [J]. Z Phys B, 1986, 64: 189.

[2] Smith I M, Manthiram A, Zhou J, et al. Electron-Doped Superconductivity at 40 K in the Infinite-Layer Compound $Sr_{1-y}Nd_yCuO_2$[J]. Nature, 1991, 351: 549.

[3] Jin C Q, Adachi S, Wu X J, et al. 117 K Superconductivity in the Ba-Ca-Cu-O System [J]. Physica C, 1994, 223: 238－242; Jin C Q, Adachi S, Wu X J, et al. A New Homologous Series of Compounds Cu-12 $(n-1)n$: P [A]. Yamafuji K, Morishita T. Advances in Superconductivity-VII [C]. Tokyo: Springer-Verlag, 1995. 249－254.

[4] Wu M K, Ashburn J R, Torng C J, et al. Superconductivity at 93 K in a New Mixed-Phase Yb-Ba-Cu-O Compound

System at Ambient Pressure [J]. Phys Rev Lett, 1987, 58: 908.
[5] Tinkham M. Introduction to Superconductivity (2nd ed) [M]. Mc-Graw-Hill, Inc, 1996.
[6] Yamauchi H, Karppinen M, Tanaka S. Homologous Series of Layered Cuparates [J]. Physica C, 1996, 263: 146.

The Cu-12$(n-1)n$ Superconducting Homologous Series

JIN Chang-Qing

(*Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing* 100080, *China*)

Abstract: The novel superconducting homologous series $CuBa_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+2+\delta}$ (i. e., Cu-12$(n-1)n$) have been introduced. The compounds can be synthesized only under high pressure high temperature so far. The physical properties of Cu-12$(n-1)n$ are briefly compared with other high T_c superconductors, while the advantages of the Cu-12$(n-1)n$ superconductors in terms of simple composition, higher T_c and better high temperature high magnetic field properties are stressed.

Key words: high pressure synthesis; high T_c superconductor; Cu-12$(n-1)n$ homologous series

第 13 届凝聚介质冲击压缩国际会议简报

由美国物理学会(APS)主办的以动高压或应力下凝聚介质的物理学、力学和材料科学为主题的凝聚介质冲击压缩国际会议第 13 届会议(13th Biennial International Conference of the APS Topical Group on Shock Compression of Condensed Matter)于 2003 年 7 月 20～25 日在美国西北部俄勒冈州(Oregon)的港市 Portland 举行。会议由华盛顿州立大学冲击波物理研究所和劳伦斯利佛摩尔国立实验室(LLNL)联合承办。华盛顿州立大学冲击波物理研究所的 Yogendra Gupta 教授担任本次会议主席。来自美、俄、英、德、法、日、以、印、瑞典、意大利、波兰、韩、中国等国的 502 位学者出席了本次会议,是该会议迄今出席人数最多的一次,但国内只有西南交通大学物理研究所的龚自正教授一人出席。

本届会议交流内容分为 13 个专题:1. 状态方程;2. 相变;3. 压力下的化学反应;4. 压力下热的稠密物质;5. 非弹性形变与损伤;6. 与材料相关的现象;7. 地球和行星科学;8. 爆轰与含能材料;9. 光学和光谱学研究;10. 从头计算和分子动力学模拟;11. 实验与仪器进展;12. 非线性波传播;13. 特别议题。大会共提交论文 487 篇,其中特邀报告 4 个,邀请报告 26 个。

本次会议的显著特色是:(1) 特邀报告少而精。它们分别是康乃尔大学的 N. Aschroft 的"压缩状态的从头计算和分子动力学模拟";华盛顿州立大学的 J. Asay 的"凝聚介质中的波结构研究";斯坦福研究院的 D. Curran 的"动态损伤和破碎";华盛顿卡内基研究院地球物理实验室的 R. Hemely 的"现代高压科学:静高压和动高压的交汇"。尽管只安排了这 4 个特邀报告,但由于报告人在国际高压物理界的影响和代表性,特别是其精彩的报告内容,很生动地反映了现代高压科学最新成果、全貌和发展趋势。(2) 会议期间设专题以全体会议形式来纪念今年谢世的华盛顿州立大学 G. E. Duvall 教授,高度评价了其为冲击波物理研究和人才培养所做出的杰出贡献。(3) 冲击波在医学中的应用和冲击压缩下的蛋白质晶体研究成为本次会议的一个亮点。

(龚自正教授,西南交通大学物理研究所)