第 17 卷 第 3 期
2003 年 9 月

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

Vol. 17, No. 3
Sept., 2003

文章编号：1000-5773(2003)03-0161-08

高温超导体的结构组装*

靳常青

（中国科学院物理研究所，北京 100080）

摘要：在总结铜氧化物高温超导体晶体结构特点的基础上，提出了以无限层结构 Cu-O 钙钛矿为核心的结构组装概念，通过和相关结构的外延组合，衍生出了高温超导体的主要晶体构型。进一步运用此观念，建立了新的三元数命名法，并对高温超导体的晶体结构进行了归类。

关键词：高温超导体晶体结构；无限层；三元数

中图分类号：O521.2　　**文献标识码**：A

1 引 言

1986 年 J. G. Bednorz 和 K. A. Müller 的历史性发现[1]，导致了高温超导体的出现，随之诞生了一大批铜氧化物高温超导化合物。对高温超导体史无前例的大规模、多学科、深层次的研究，揭示了凝聚态物理、材料科学和固态化学的许多新现象，引发了对类钙钛矿结构化合物的空前关注。由于高温超导体丰富的结构特点，在晶体化学上形成了许多新奇的规律和现象，在本文中我们试图由以{CuO2}平面为核心的无限层结构展开认识高温超导体的晶体结构规律。

高温超导体在晶体结构上属衍生的钙钛矿类，结构高度致密，适合高压高温合成。准二维的{CuO2}平面是高温超导体的结构核心，是超导的载流层，此点已成基本共识。如图 1 所示，从晶体结构的分块堆积角度出发，高温超导体结构可分解为两大部分：(1) 含{CuO2}平面的导电层区，(2) 电荷库区。电荷库区又可认为由两部分构成，和导电区毗邻的层区（一般由稀土-氧或碱土-氧层构成），及外围其它重金属构成的层区。{CuO2}平面导电层区则由{CuO2}平面和层间区（一般由 Ca 层构成）依次叠加而成，在传统的四元数命名法中[2]，{CuO2}平面和层间区被单独划分。根据我们的观点，从结构的一体性出发，{CuO2}平面导电层区可视为由基本结构单元-无限层出发叠加而成。这一观点突出了高温超导体所具有的类钙钛矿结构的特点，对从结构上认识高温超导体的结晶化学特性或许有所帮助，兹从高温超导体的基本结构特征谈起。

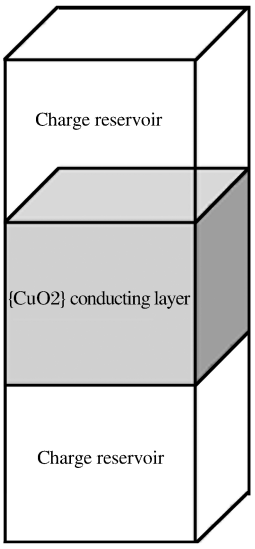


图 1　高温超导体的团块组装示意图

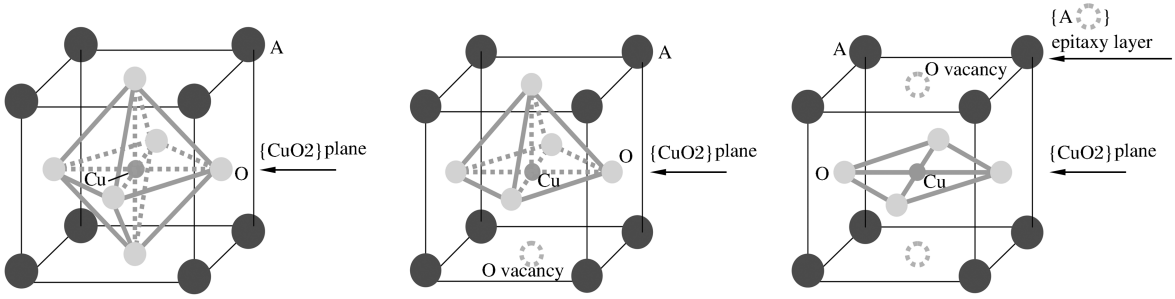
Fig. 1　The schematic view of the structure assembly of high T_c superconductor

*　**收稿日期**：2003-06-16；**修回日期**：2003-06-30

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，主要研究方向为功能材料物理、超导体和高压物理.

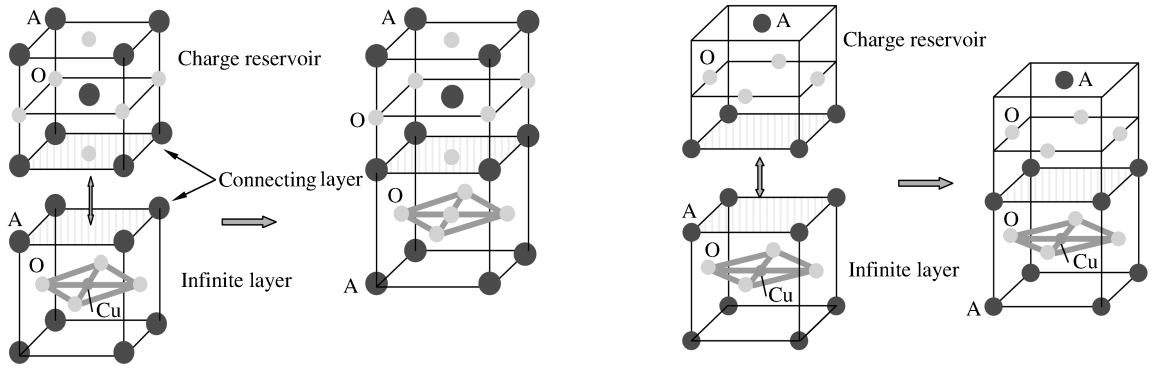
图 2 给出了 ABO_3 钙钛矿结构(A 为碱土元素,如 Ca、Sr、Ba 等)的示意图,对铜氧化物高温超导体而言,中心配位离子 B 为 Cu。高温超导体具有丰富多彩的结构化学性质,其核心特色之一,就是可变的氧配位体。Cu-O 之间既可是完整的六配位八面体(图 2(a)),还可是五配位的金字塔(图 2(b)),也可仅为四配位的平面(图 2(c))。虽然这三种 Cu-O 配位体的构型不同,它们都拥有共同的结构特征即都含有{CuO2}平面,高温超导体的导电层区正是由这三种 Cu-O 配位结构的有序堆垛而成。在这三个配位结构中,含有{CuO2}平面的四配位结构是最基本的,而这一失去顶角氧的钙钛矿构型正是无限层结构。无限层结构[3]是含有{CuO2}平面的最简单的结构单元,含有氧缺位 的{A□}层对构筑高温超导体的整体结构非常关键,在本文中称{A□}层为无限层结构单元的外延层。在完整的六配位结构中,{AO}平面具有岩盐层的结构特征,因此无限层中的{A□}层可以很好的和具有岩盐结构的电荷库外延连接(图 3(a))。从晶格匹配的角度而言,无限层结构单元还可以和具有萤石结构特征的电荷库层外延连接,如图 3(b)所示。岩盐型和萤石型是目前已知的且仅有的两类高温超导体电荷库层结构类型,由图 3(a)、图 3(b)可见,它们均可以和无限层结构单元通过共有的同构层进行自然的外延组装。当然无限层结构单元之间可以很自然的彼此衔接,形成如图 3(c)所示的多层{CuO2}平面的结构特征,高温超导体的导电层区正是由这样的连续{CuO2}平面叠加构成的。在导电类型上,除具有 T' 相结构(电荷库层为萤石结构特征)的 $Nd_{2-x}Ce_xCuO_{4-\delta}$ 类和无限层结构的 $Sr_{1-x}Nd_xCuO_2$ 类是电子型导电的(即 n 型超导体)外,目前已知的高温超导体均为空穴型导电(即 p 型超导体)。所以,虽然我们在本文中提出的无限层外延组装的模式对 p 型和 n 型都适合,有关的讨论将主要集中在结构类型更为丰富的 p 型超导体上。



(a) The 6 coordinated octahedron (b) The 5 coordinated pyramid (c) The 4 coordinated square

图 2 铜氧化物高温超导体 $ACuO_{3-x}$ 钙钛矿基结构的三种配位体

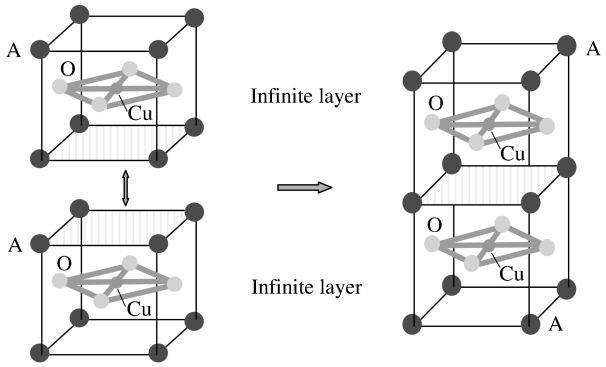
Fig. 2 The three types of Cu-O coordinations of $ACuO_3$ perovskite



(a) Connected with rock salt type charge reservoir (b) Connected with fluorite type charge reservoir

图 3 高温超导体无限层结构单元{ACuO2}的外延连接示意图

Fig. 3 The schematic view of the epitaxy connection of {ACuO2} infinite layer unit



(c) Connected each other

图 3 (续)

Fig. 3 (Continued)

2 高温超导体的无限层结构外延组装

高温超导体在结构上可以认为由两大部分组成,即含{CuO2}平面的导电区和毗邻的电荷库区。

在本文中提出的无限层外延组装模型中,高温超导体的导电层区由一个基元无限层结构单元和若干中心无限层结构单元组成,它们的定义如下。

基元无限层结构:体系只含一层{CuO2}平面时的无限层结构{ACuO2},特点为和电荷库层连接,A位具有多样的化学组成(一般为稀土、碱土)。如图 2(c)所示,{A□}层是和电荷库连接的{CuO2}平面的外延层,因而基元无限层结构的组成决定该高温超导体的基本性质。

中心无限层结构:导电区含多层连续{CuO2}平面结构时,除基元无限层结构,其它含有{CuO2}平面结构的无限层单元。一般的基本构型为[CaCuO2](在含两层{CuO2}平面的结构中,可以有{RCuO2}中心无限层结构单元,如 $YBa_2Cu_3O_7$ 即为此种情况),该单元呈电中性,原则上可以进行多重叠加。打开基元钙钛矿构型,插入若干无限层结构单元[CaCuO2],即可得到体系含有多层{CuO2}平面的组元。

我们在本文提出的无限层外延叠加模型里,高温超导体的导电层区由 n 个无限层结构叠加形成,它们包括一个基元无限层结构 和($n-1$)个中心无限层结构。表 1 给出了高温超导体的导电层区的主要无限层结构类型。

电荷库区由两部分组成,包括直接外延层和重金属层。由基元无限层结构外延的{AO}结构,称为直接外延,有 m_2 层。由{AO}层外延的重金属{MO}原子层,有 m_1 层,M(M 表示重金属元素,如 Bi、Cu、Hg、Pb、Tl 等)给出了不同超导系列的特征。表 2 列出了高温超导体的电荷库层的主要结构类型和构成。

图 4 给出了利用无限层外延叠加模型解读的高温超导体晶体的几个主要构型,它们所含的无限层单元个数不同,包括了高温超导体中三类基本的 Cu-O 配位体结构。

表 1 高温超导体导电区的无限层构成

Table 1 The construction of the conducting layer block of HTSC

Number of IF Unit	HTSC	Infinite layer unit	
		Primary IF unit	Center IF unit
1 IF Unit in Conducting Layer	La_2CuO_4	{LaCuO2}	
	$Sr_2CuO_{3+\delta}$	{SrCuO2}	
	$Bi_2Sr_2CuO_{4+\delta}$	{SrCuO2}	
	$TlBa_2CuO_{4+\delta}$	{BaCuO2}	
	$HgBa_2CuO_{4+\delta}$	{BaCuO2}	
	$(Sr,Ca)_2CuO_2Cl_2$	{(SrCa)CuO2}	
2 IF Unit in Conducting Layer	$(La,Ca)_3Cu_2O_6$	{LaCuO2}	[CaCuO2]
	$(Sr,Ca)_3Cu_2O_{5+\delta}$	{SrCuO2}	[CaCuO2]
	$(Sr,Ca)_3Cu_2O_{4+\delta}Cl_2$	{SrCuO2}	[CaCuO2]
	$YBa_2Cu_3O_7$	{BaCuO2}	{YCuO2}
	$Bi_2Sr_2CaCu_2O_{6+\delta}$	{SrCuO2}	[CaCuO2]
	$HgBa_2CaCu_2O_{6+\delta}$	{BaCuO2}	[CaCuO2]
	$PbSr_2(YCa)Cu_2O_{6+\delta}$	{SrCuO2}	{(Y,Ca)CuO2}
	$TlBa_2CaCu_2O_{6+\delta}$	{BaCuO2}	[CaCuO2]
3 IF Unit in Conducting Layer	$(Sr,Ca)_4Cu_3O_{7+\delta}$	{SrCuO2}	[CaCuO2][CaCuO2]
	$(Sr,Ca)_4Cu_3O_{6+\delta}Cl_2$	{SrCuO2}	[CaCuO2][CaCuO2]
	$PbSr_2Ca_2Cu_3O_{8+\delta}$	{SrCuO2}	[CaCuO2][CaCuO2]
	$Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{8+\delta}$	{SrCuO2}	[CaCuO2][CaCuO2]
	$TlBa_2Ca_2Cu_3O_{8+\delta}$	{BaCuO2}	[CaCuO2][CaCuO2]
	$HgBa_2Ca_2Cu_3O_{8+\delta}$	{BaCuO2}	[CaCuO2][CaCuO2]
	$CuBa_2Ca_2Cu_3O_{8+\delta}$	{BaCuO2}	[CaCuO2][CaCuO2]

Note: HTSC—High T_c superconductor; IF—Infinite layer. The conducting block is composed of 1 primary IF unit + $(n-1)$ center IF units.

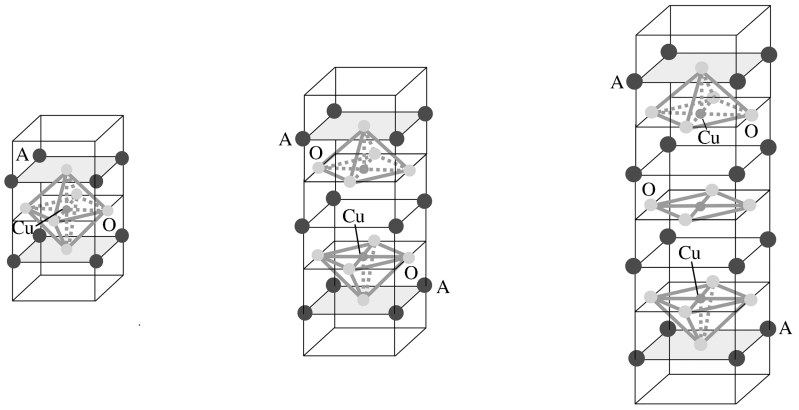


图 4 利用无限层结构外延连接法构造的几个高温超导体结构示意图

(a) 导电层只含一个基元无限层{ACuO2}; (b) 导电层含一个基元无限层{ACuO2}和一个中心无限层{A'CuO2}; (c) 导电层含一个基元无限层{ACuO2}和两个中心无限层{A'CuO2}

Fig. 4 The schematic view of how to build high Tc superconductor using the infinite layer epitaxy method

(a) the unit cell containing only the primary infinite layer {ACuO2}; (b) the unit cell containing the primary infinite layer {ACuO2}+one center infinite layer {A'CuO2}; (c) the unit cell containing the primary infinite layer {ACuO2}+two center infinite layer {A'CuO2}

表 2　高温超导体的电荷库区的构成(对应不同的超导系列)

Table 2　The charge reservior construction of HTSC

Layer Number	System	HTSC	Charge reservior	
			Heavy metal layer {MO} structure type	Direct epitaxy layer {AO} structure type
Heavy metal layer=0 Direct epitaxy layer=2	La	La_2CuO_4 $(La,Ca)_3Cu_2O_6$		{LaO}{LaO} Rock salt
Heavy metal layer=0 Direct epitaxy layer=2	(Sr,Ca)	$(Sr,Ca)_2CuO_{3+\delta}$ $(Sr,Ca)_3Cu_2O_{5+\delta}$ $(Sr,Ca)_4Cu_3O_{7+\delta}$		{(Sr/Ca)O}{(Sr/Ca)O} Rock salt
Heavy metal layer=0 Direct epitaxy layer=2	Cl	$(Sr,Ca)_2CuO_2Cl_2$ $(Sr,Ca)_3Cu_2O_{4+\delta}Cl_2$ $(Sr,Ca)_4Cu_3O_{6+\delta}Cl_2$		{(Sr/Ca)Cl}{(Sr/Ca)Cl} Rock salt
Heavy metal layer=1 Direct epitaxy layer=2	Cu	$YBa_2Cu_3O_7$ $CuBa_2Ca_2Cu_3O_{8+\delta}$ $CuBa_2Ca_3Cu_4O_{10+\delta}$ $CuBa_2Ca_4Cu_5O_{12+\delta}$	{CuO} Perovskite	{BaO} Rock salt
Heavy metal layer=1 Direct epitaxy layer=2	Hg	$HgBa_2CuO_{4+\delta}$ $HgBa_2CaCu_2O_{6+\delta}$ $HgBa_2Ca_2Cu_3O_{8+\delta}$	{HgO} Rock salt	{BaO} Rock salt
Heavy metal layer=1 Direct epitaxy layer=2	Pb	$PbSr_2(YCa)Cu_2O_{6+\delta}$ $PbSr_2Ca_2Cu_3O_{8+\delta}$ $PbSr_2Ca_3Cu_4O_{10+\delta}$	{PbO} Rock salt	{SrO} Rock salt
Heavy metal layer=1 Direct epitaxy layer=2	Tl	$TlBa_2CuO_{4+\delta}$ $TlBa_2CaCu_2O_{6+\delta}$ $TlBa_2Ca_2Cu_3O_{8+\delta}$	{TlO} Rock salt	{BaO} Rock salt
Heavy metal layer=2 Direct epitaxy layer=2	Bi	$Bi_2Sr_2CuO_{4+\delta}$ $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{6+\delta}$ $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{8+\delta}$	{BiO}{BiO}	{SrO}{SrO} Rock salt

Note:Charge reservoir is composed of the direct epitaxy layer {AO}+heavy metal layer {MO}.

3　三元数命名法

三元数命名法的通式为

$$M\text{-}m_1m_2n$$

这里,M 为电荷库层中的特征重金属元素符号,它表示不同的超导系列(如已知的高温超导体系列中的 Bi、Tl、Hg、Pb、Cu 等)。m_1 对应电荷库中特征重金属的层数,m_2 对应电荷库中由基元无限层直接外延连接的结构层数,n 对应导电层区中的无限层结构的个数(基元无限层+(n−1)个中心无限层单元)。

图 5 给出了三元数法团块组装示意图，电荷库区由重金属层区和直接外延层区组成，导电区由无限层结构单元叠加形成。

作为具体的例子，利用三元数法，图 6 给出了 Cu-123 即 $CuBa_2Ca_3Cu_4O_{8+\delta}$ 高温超导体的构成。表 3 列出了几个主要高温超导体系列的三元数法结构组装，其中的重金属层由 0 到 2，连续{CuO2}平面个数到三。在迄今发现的体相材料中，元胞中重金属层可以有三层，连续{CuO2}平面个数可以到六。

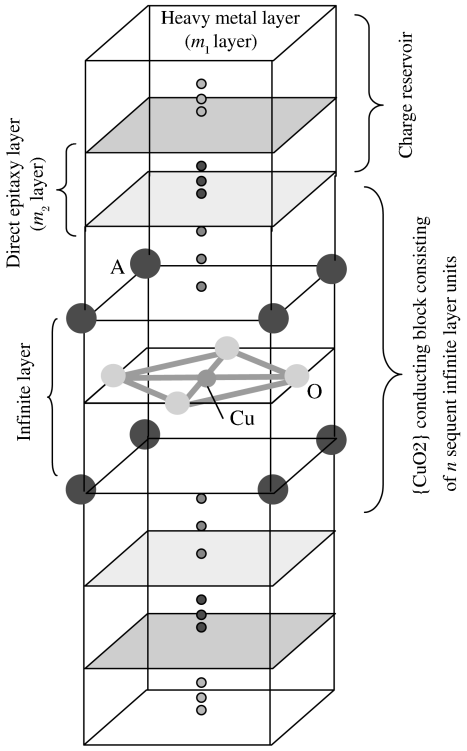


图 5 高温超导体三元数法团块组装示意图

Fig. 5 The classification of high T_c superconductors using three digit nomenclature

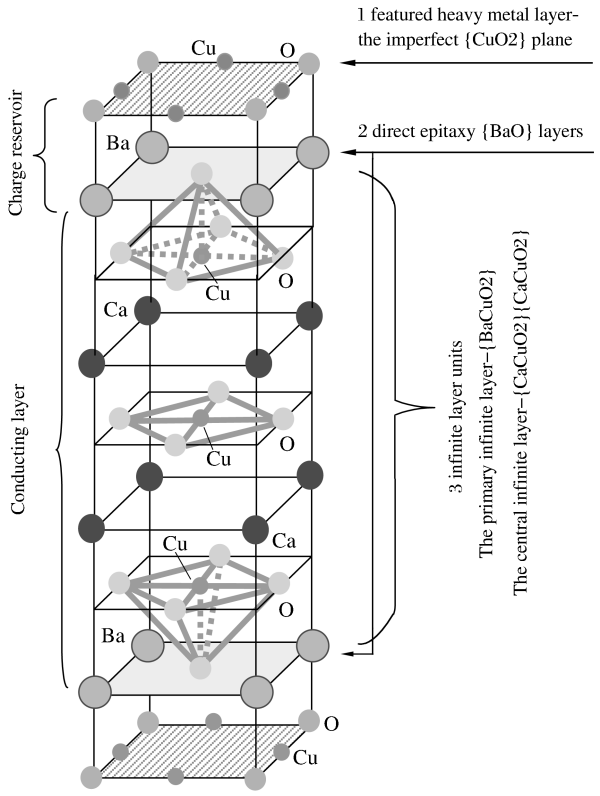


图 6 $CuBa_2Ca_2Cu_3O_{8+\delta}$ 高温超导体（Cu-123）三元数法结构示意图）

Fig. 6 The $CuBa_2Ca_2Cu_3O_{8+\delta}$ (Cu-123) structure expressed in the three digit nomenclature

高压在高温超导体的研究中具有重要作用，贯穿高温超导体研究的各个时期，有时非常关键。例如对早期发现的 La-Ba-Cu-O 超导体，在原位加压的实验中观察到其超导转变温度随压力的大幅上升[4]，从而拉开了高温超导体压力效应研究的序幕。人们想到如果用化学内压去模拟压力环境，即利用离子半径较小的稀土离子替代 La，由此诞生了著名的第一个液氮温区以上的超导体 YBCO[5]。迄今临界转变温度最高的超导转变也是在原位加压得到的，Hg-1223 超导体在常压具有 135 K 的超导转变，在约 30 GPa 时，可以上升到约 160 K[6]。认识高温超导体的钙钛矿结构的基本属性，建立结构组装体系，可以为高压合成设计和研究新型高温超导材料提供指导。

表 3　高温超导体的三元数构成

Table 3　The three digit nomenclature construction of HTSC

Cell	HTSC	3 Digital Classification								
		02*n*			12*n*			22*n*		
		021	022	023	121	122	123	221	222	223
		La_2CuO_4 $(Sr,Ca)_2CuO_{3+\delta}$ $(Sr,Ca)_2CuO_{2+\delta}Cl_2$	$(La,Ca)_3Cu_2O_6$ $(Sr,Ca)_3Cu_2O_{5+\delta}$ $(Sr,Ca)_3Cu_2O_{4+\delta}$ Cl_2	$(Sr,Ca)_4Cu_3O_{7+\delta}$ $(Sr,Ca)_4Cu_3O_{6+\delta}$ Cl_2	$HgBa_2CuO_{4+\delta}$ $TlBa_2CuO_{4+\delta}$	$YBa_2Cu_3O_7$ $HgBa_2CaCu_2O_{6+\delta}$ $TlBa_2CaCu_2O_{6+\delta}$	$CuBa_2Ca_2Cu_3O_{8+\delta}$ $HgBa_2Ca_2Cu_3O_{8+\delta}$ $PbSr_2Ca_2Cu_3O_{8+\delta}$ $TlBa_2Ca_2Cu_3O_{8+\delta}$	$Bi_2Sr_2CuO_{4+\delta}$	$Bi_2Sr_2CaCu_2O_{6+\delta}$	$Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{8+\delta}$
Charge reservior	Heavy metal layer	—	—	—	｛HgO｝ ｛TlO｝	｛CuO｝ ｛HgO｝ ｛TlO｝	｛CuO｝ ｛HgO｝ ｛PbO｝ ｛TlO｝	｛BiO｝｛BiO｝	｛BiO｝｛BiO｝	｛BiO｝｛BiO｝
Charge reservior	Direct epitaxy layer	｛LaO｝｛LaO｝ ｛SrO｝｛SrO｝ ｛SrCl｝｛SrCl｝	｛LaO｝｛LaO｝ ｛SrO｝｛SrO｝ ｛SrCl｝｛SrCl｝	｛LaO｝｛LaO｝ ｛SrO｝｛SrO｝ ｛SrCl｝｛SrCl｝	｛BaO｝ ｛BaO｝	｛BaO｝ ｛BaO｝ ｛BaO｝	｛BaO｝ ｛BaO｝ ｛SrO｝ ｛BaO｝	｛SrO｝｛SrO｝	｛SrO｝｛SrO｝	｛SrO｝｛SrO｝
Charge reservior	Structure type	Rock salt Rock salt Rock salt	Rock salt Rock salt Rock salt	Rock salt Rock salt Rock salt	Rock salt Rock salt	Perovskite Rock Salt Rock Salt	Perovskite Rock salt Rock salt Rock salt	Rock salt	Rock salt	Rock salt
Conducting layer	Primary IL unit	｛LaCuO2｝ ｛(Sr,Ca)CuO2｝	｛LaCuO2｝ ｛(Sr,Ca)CuO2｝	｛LaCuO2｝ ｛(Sr,Ca)CuO2｝	｛BaCuO2｝ ｛BaCuO2｝	｛BaCuO2｝ ｛BaCuO2｝ ｛BaCuO2｝	｛BaCuO2｝ ｛BaCuO2｝ ｛SrCuO2｝ ｛BaCuO2｝	｛SrCuO2｝	｛SrCuO2｝	｛SrCuO2｝
Conducting layer	Center	—	｛CaCuO2｝ ｛CaCuO2｝	｛CaCuO2｝ ｛CaCuO2｝	—	｛YCuO2｝ ｛CaCuO2｝ ｛CaCuO2｝	｛CaCuO2｝ ｛CaCuO2｝ ｛CaCuO2｝ ｛CaCuO2｝	—	｛CaCuO2｝	｛CaCuO2｝

Note: The three digit nomenclature is expressed in the formula M-m_1m_2n: M is the heavy metal in the charge reservoir, m_1 is the number of the ｛MO｝ layer, m_2 is the number of the direct epitaxy layer ｛AO｝, n is the number of infinite layer unit.

本工作得到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] Tokura Y, Arima T. New Classification Method of Layered Copper Oxide Compounds and Its Application to Design of New Superconductor [J]. J Jpn Appl Phys Lett, 1990, 29: 2388.

[3] Smith 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.

[4] Chu C W, Hor P H, Meng R L, et al. Evidence for Superconductivity above 40 K in the La-Ba-Cu-O Compound System [J]. Phys Rev Lett, 1987, 58: 405.

[5] 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.

[6] Gao L, Xue Y Y, Chen F, et al. Superconductivity up to 164 K in $HgBa_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+2+\delta}$ ($n=1,2,3$) under Quasi-hydrostatic Pressure [J]. Phys Rev B, 1994, 50: 4260.

The Structure Assembly of High T_c Superconductor

JIN Chang-Qing

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

Abstract: A new structure assembly method is proposed to describe the high T_c superconductor materials. Using this method, the main crystalline structures of the high T_c superconductors were derived in the language of infinite layer in Cu-O perovskite. Furthermore, a three digit nomenclature has been adopted to catalog the structures of the high T_c superconductors.

Key words: the crystal structure of high T_c superconductor; infinite layer; three digitl nomenclature