

98.14(1)

① 1-10

1998\93\59x\014\001

第1期
1998年3月无机化学学报
JOURNAL OF INORGANIC CHEMISTRYVol. 14, No. 1
March, 1998特 约
进展与评述1-117
TM262

高 Tc 超导体及相关化合物探索研究新进展

李如康*

(中国科学技术大学化学系, 合肥, 230026)

所有已知的层状铜氧化物超导体结构均可按连接单元、分隔单元和三种不同的铜氧平面进行分类, 由这几种基本的结构单元也可组合设计出新的结构类型, 通过进一步的实验研究可以获得新结构类型的层状铜氧化物超导体。以这一思想为出发点, 本文从材料设计的角度总结了近五年来在新结构层状铜氧化物超导体探索中的新进展。

关键词:

超导体

铜氧化物

层状 研究 结构

0 引言

自从1986年Bednörz和Müller在La-Ba-Cu-O体系中发现第一个转变温度 T_c 高于30K的超导体以来^[1], 已有数十种新型铜氧化物超导体被发现, 其中最高超导转变温度已达到135K, 在压力下更高达156K。迄今为止已有50余种新结构类型, 百余种新超导化合物和上千篇有关其结构数据的报道。若非专门研究超导体结晶化学的研究者已很难了解这些化合物结构上的异同。了解这些化合物的形成规律和结晶化学不仅对寻找新型超导体甚至对理解超导机制都是很有必要的^[2]。本文拟从新材料探索的角度出发就近五年来发现的新结构的铜氧化物做一总结, 92年以前的工作已有很好的评述^[3~7], 也可参阅本文作者的另一篇早期的总结文章^[8]。

1 层状铜氧化物超导体的结构特点

所有已知铜氧化物超导体都是由缺氧钙钛矿和其他一些结构单元组成的层型结构^[3~8]。典型的铜氧化物超导体($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$)结构如图1。

由图可以看出, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 结构是由三层缺氧钙钛矿单元沿c方向叠加而成。上下两层钙钛矿单元各缺少一个底面氧形成 CuO_5 五方锥结构, 中间一层钙钛矿单元缺少两个侧面氧形成平面四边形的 CuO_4 链。在研究了当时已报道的层状铜氧化物结构以后, 我们曾提出^[8]: 可以将所有层状铜氧化物结构分解成三种基本结构单元, 即: 连接单元, 分隔单元和铜氧平面。而铜氧

收稿日期: 1997-05-14。 收修改稿日期: 1997-07-31。

* 霍英东青年教师基金和中科院院长基金资助项目。

第一作者: 李如康, 男, 35岁, 研究员; 研究方向: 功能无机化合物结构设计, 超导体制备、结构、特性研究。

平面只有三种构成形式： CuO_4 平面四边形， CuO_5 五方锥和 CuO_6 八面体。相应地这三种铜氧平面与连接单元，分隔单元只有如下的三种组合形式(图 2)。

我们定义：连接单元为位于 CuO 平面含有顶点氧的一侧，它通常在与 CuO 平面氧原子结合的一侧位置上含有离子半径比较大的离子(如 Ba, Sr, La 等)；而分隔单元则位于 CuO 平面失去顶点氧的一侧，它与 CuO 平面结合的位置上都由半径小的离子组成(如：Y, Ca, Gd 等)，小离子也正是 CuO 平面在这一侧失去氧的原因。

按照上述分类方法，可将所有已知的超导体和其他层状铜氧化合物结构用四位数字 $ijkl$ 来表示^[8]，其中 l 表示 CuO 平面层数， k 表示分隔单元层数(小离子数)， ij 表示连接单元(j 表示其中大离子数)。连接单元通常是由其他与 CuO 平面匹配的结构单元如岩盐，钙钛矿等所构成，在连接单元中，主连接元素(i)可以不存在如 01, 02 系列。根据主连接元素的不同，又可将每一类连接单元(ij)进一步分解成数种不同形式(Tl, Pb, Bi, Cu, M 等)。由此可将常见的层状铜氧化合物一并列于下表中。

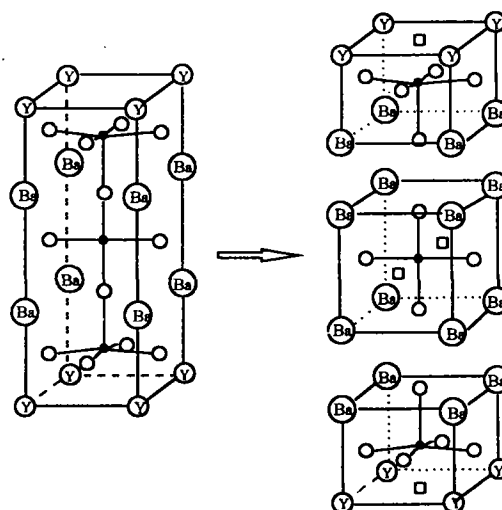


图 1 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 结构和它与缺氧钙钛矿结构的关系
Fig. 1 Structure of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ and its relation to oxygen defective perovskite structure

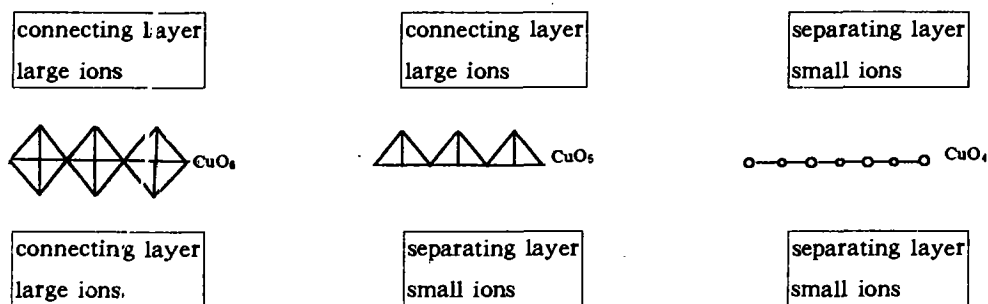


图 2 铜氧平面与连接单元，分隔单元的三种组合形式

Fig. 2 Three combination forms of the CuO_n planes, separating and connecting layers

在表中可以发现这样的规律：同一列的化合物有大致相近的超导转变温度，而不同列的化合物 T_c 差别较大，这意味着高 T_c 的超导机制可能与这里定义的分隔单元密切相关。

有了上述分类方法我们发现探索新型超导体大致有以下几条路径可寻。

表 1 目前已知的铜氧化合物结构分类^[1]
Table 1 Classification of Known Layered Cuprate Structures

connecting separating	0000P	0010P	0020I	0021P	0030P
0000P		0011P (SrNd)CuO ₂ 45K	0021I (NdCe) ₂ CuO ₄ 24K	0022P = 0011P	0031P ?
Tc					
0100P	0101P LaCuO ₃	0112P YBaCuFeO ₅	0122I (YCe) ₂ SrCuFeO ₇	0123P ?	0132P (YCe) ₃ SrCuFeO ₉
0200I	0201I La ₂ CuO ₄ 40K	0212I La ₂ CaCu ₂ O ₆ 60K	0222P (NdCeSr) ₂ CuO ₄ 29K	0223I La ₂ Ca ₂ Cu ₃ O ₈	0232I (YCe) ₃ Sr ₂ CuFeO ₁₀
Tc					
1200P	1201P Tl,Pb,Hg,M 50K	1212P Cu,Tl,Pb,Hg,M 90K	1222I Cu,Tl,Pb,Hg,M 28K	1223P Tl,Pb,Hg,Cu,M 135K	1232P Tl,Pb,Bi,Cu,M
Tc					
2200I	2201I Tl,Bi 90K	2212I Tl,Bi,Pb,Cu,Hg 108K	2222P Tl,Bi,Pb,Hg 30K	2223I Ti,Bi,Hg 125K	2232I ?
Tc					
3200P	3201P Pb 33K	3212P Pb 70K	3222I Pb	3223P (Cu,C,Ba) 113K	3232P ?
Tc					

* P, I represent that the lattice of average structure (a, b axis reduced to those as perovskite) is primitive or body centered. When combining the connecting and separating layers, one have $P+P=P$, $P+I=I$ and $I+I=P$.

2 修饰已知的层状铜氧化合物

很多铜氧化合物在刚刚被发现时,往往由于其铜氧平面的载流子未处于最佳浓度而不具有超导电性或超导转变温度较低。通过变化制备条件,用不同价态的离子替换,高氧压处理等可最终获得新型超导体或提高其超导转变温度。

2.1 结构单元替代

在 La-Ba-Cu-O(214 相)^[1]和 YBa₂Cu₃O₇(123 相)^[9]被发现以后,人们设法改变其组成以期获得具有更高 T_c 的新超导体,结果发现尤其在 123 结构的铜氧链位置上 Cu 可以用不同元素替代,甚至可用不同的结构单元置换,从而获得了一系列新结构类型的超导体。

Tl, Bi, Hg, Cu, Pb 体系——这些元素替代后可形成单层,双层甚至三层的结构单元以替代原先的单层铜氧链,并不同程度的提高其转变温度。目前具有最高 T_c (135K)的超导体即是 Hg 替代的化合物^[10,11]。

C, B, Al, Ga, Fe, Co 体系——C, B 与氧以平面三角形 MO₃, Al, Ga, Fe 与氧可能是以四面体 MO₄ 配位结构替代铜氧链^[12~14],这些元素的替代都不同程度降低超导转变温度。

Ta, Nb, Ru, (Ti, Mo), (Ce, Cu), (Ce, Zn)体系——这些元素与氧以 MO₆ 配位后可以完全替代铜氧链形成八面体的钙钛矿层^[15,16],由它们形成的化合物必须仔细控制制备条件才可能获得超导电性。

N, P, S, Cr, Mo, Re 体系——除去 Re 以 ReO₆ 八面体, N 以平面三角型 NO₃, 其他元素都与氧形成四面体配位结构占据铜氧链的位置。这些元素由于其过高的化合价,形成的配位多面体

不能完全替代铜氧链,只能在铜氧链中引入很小部分,并形成孤立的 NO_3 三角型, MO_4 四面体或 ReO_6 八面体基团。由于发现在 Cr, Re 掺杂的样品中超导临界电流密度有所提高^[17], 因其在超导体应用中的潜在意义,最近引起人们的重视。

Au, Pd 体系——最近有人报道 Au 可以替代 CuO_4 链上的 Cu 形成 AuO_4 链而获得与 90K 的 123 相同样正交结构的化合物,并具有 T_c 为 80K 的超导电性。Pd 替代 CuO_4 链上的 Cu 形成 PdO_4 链也早有报道。但这两类化合物的单相样品还未制得,它们的具体结构性质还有待进一步的证实。

2.2 处理含完整铜氧平面的不超导的铜氧化合物

在发现许多新超导体的过程中,也有不少被称作副产品或称母结构的层状铜氧化合物的报道。在报道时它们都是半导体或绝缘体性质的,熟知的例子如: $\text{M}_2\text{CuO}_2\text{X}_2$ ($\text{M}=\text{Sr}, \text{Ca}, \text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$) 是远在高 T_c 超导电性被发现以前早有报道,仅当在 F_2 处理后或其中掺入 Na, K 并在一定的氧压下退火才成为超导体^[18,19]。

$\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{CO}_3$ 也早在 1988 年就在生长 Bi 系单晶时作为副产物被发现并用单晶结构分析得到了其晶体结构,1992 年类似结构的化合物 $\text{BaSrCu}_{1+x}\text{O}_{2+y}(\text{CO}_3)_{1-x}$ 则被发现是 $T_c=40\text{K}$ 的新超导体^[20],1993 年同样结构的化合物 $\text{Sr}_2\text{CuO}_2(\text{CO}_3)_{1-x}(\text{BO}_3)_x$ 被发现同样具有转变温度为 40K 的超导电性^[21]。

我们在 1991 年发现的 Ta-1222 化合物在报道时也是半导体^[22],92 年 Cava 等发现通过在 1100℃ 氧气氛下退火可使得 Ta-1222 成为 28K 的超导体^[23]。因此必须对在当前发现的许多不超导的化合物加以密切注意,因为今天的母结构化合物有可能成为明天的新超导体。

目前还存在不少这类母结构的化合物如: LaSrCuGaO_5 ^[24], LaBaCuBO_5 ^[25], $\text{La}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Sn}_2\text{O}_{11}$ ^[26], $\text{Ln}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ ^[27], $(\text{BaTiO}_3)_m(\text{Ln}, \text{Ce})_3\text{Cu}_2\text{O}_7$ ($m=2, 3$)^[28] 等。这些化合物都含有完整的层状铜氧平面,具备出现高 T_c 超导电性的必要条件,通过合适的掺杂、热处理在铜氧平面引入合适的载流子浓度,应能在其中发现新的高 T_c 超导化合物。

3 发现新结构类型的铜氧化合物

3.1 在表中空白区域发现新化合物

在前述表格中还存在一些空白区域(以?表示),预示着在这些区域内可能发现新结构类型的层状铜氧化合物超导体。在高氧压下制备的系列化合物 Ga-12(n-1)n, Pb-12(n-1)n, B-12(n-1)n 和 Cu-12(n-1)n 等^[29]都可看成是在表中空白区域发现的新化合物,在中等压力下合成的 $\text{La}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 也应归入这一类^[30]。另外我们也在空白区域中发现了多个新层状铜氧化合物如: $\text{GaSr}_2(\text{Ln}, \text{Ce})_2\text{Cu}_2\text{O}_9$ ^[31], $(\text{YCe})_2\text{SrCuFeO}_7$, $(\text{YCe})_3\text{SrCuFeO}_9$ ^[32] 等,特别是 $\text{Y}_2\text{SrCuCoO}_{6.5}$ 具有居里温度为 109℃ 的铁磁性^[33],居里温度在室温以上的铁磁性在铜氧化合物中是很少见的。

随着人们对层状铜氧化合物结晶化学的深入了解及近五年的努力,很多新结构的化合物不断被发现,实际上表中的空白区域已所剩无几。有必要寻找其他结构规律以发现新结构类型的层状铜氧化物超导体。

3.2 两种或多种结构铜氧化合物的交生

在层状结构的化合物中,如果两种结构单元在层间有很好的晶格匹配,往往会获得具有这两种结构交替叠加而形成的所谓交生化合物。层状铜氧化合物因其共有的铜氧平面,在层间都

有良好的匹配。通过已知的两种结构的层状铜氧化物交生可以获得新结构的化合物和超导体。如通过 Hg-1201 和 La_2CuO_4 结构交替排列可以形成 $\text{HgBa}_2\text{La}_2\text{Cu}_2\text{O}_8$ 结构(图 3a),它具有超导转变温度 $T_c = 53\text{K}$, Hg-1201 和 Tl-2201 交生则可形成 $\text{HgTl}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_2\text{O}_{10}$ (图 3b),它也具有转变温度 $T_c = 50\text{K}$,而 1201 与含 CO_3 根的 $\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{CO}_3$ 交生也可形成 $\text{HgSr}_4\text{Cu}_2\text{O}_6\text{CO}_3$ 结构(图 3c)^[34]。同样在其他体系中也发现了大量的交生结构,大多数层状铜氧化物在广义上也可认为是由不同结构单元之间的交生结构。

3.3 切变结构

有些层状铜氧化物在垂直层形平面方向也有良好的晶格匹配,因此在这一方向有时也会出现平移一定的单元后交生的情况形成所谓切变结构。如在 Bi 系(2201)中和 Tl, Bi, Hg 系与 $\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{CO}_3$ 交生的体系中发现了多种切变结构的化合物(图 4)^[35]。值得注意的是在切变结构中铜氧平面被中断(图 4a)的化合物是半导体,而能够保持铜氧平面完整(图 4b)的化合物通过处理则可最终成为超导体。

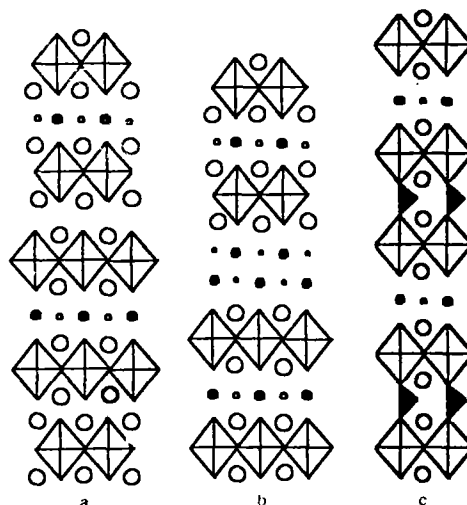


图 3 由 Hg-1201 与 0201, 2201 及 $\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{CO}_3$ 交生形成的化合物 $\text{HgBa}_2\text{La}_2\text{Cu}_2\text{O}_8$ (a), $\text{HgTl}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_2\text{O}_{10}$ (b), $\text{HgSr}_4\text{Cu}_2\text{O}_6\text{CO}_3$ (c) 的结构
Fig. 3 Intergrowth structure of a) $\text{HgBa}_2\text{La}_2\text{Cu}_2\text{O}_8$, b) $\text{HgTl}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_2\text{O}_{10}$, c) $\text{HgSr}_4\text{Cu}_2\text{O}_6\text{CO}_3$ from Hg-1201 with 0201, 2201 and $\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{CO}_3$

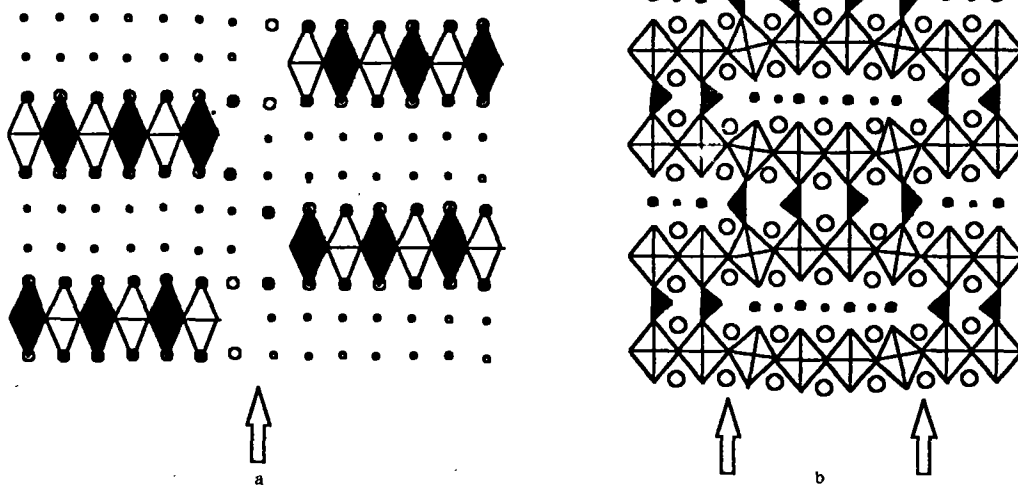


图 4 切变结构化合物: a) $\text{Bi}_{17}\text{Sr}_{16}\text{Cu}_7\text{O}_{49}$, b) $\text{TlBa}_2\text{Sr}_2\text{Cu}_2\text{O}_7\text{CO}_3$
Fig. 4 Shear structures of a) $\text{Bi}_{17}\text{Sr}_{16}\text{Cu}_7\text{O}_{49}$, b) $\text{TlBa}_2\text{Sr}_2\text{Cu}_2\text{O}_7\text{CO}_3$

交生和切变结构的化合物超导体的不足之处是各种不同的交生及切变结构在热力学上往往具有相近的稳定程度,容易在同一样品中形成多种形式的交生和切变结构,而难以获得物相均匀单一的样品,给其结构测定,特性研究及应用都会造成困难。因此寻找新结构类型的高 T_c 超导体,根本出路在于扩展上述表格即寻找新型的连接或分隔单元。

3.4 发现新的连接,分隔单元

在含碳酸根 CO_3 的铜氧化合物被发现以后我们认为同样可以以硼酸根 BO_3 (B-1200) 作为连接单元构成一系列化合物并获得了 B-1201- $\text{LnBaCuO}_2\text{BO}_3$ ^[25], B-1222- $\text{Nd}_2\text{Sr}_{1.5}\text{Ce}_{0.5}\text{Cu}_2\text{O}_6\text{BO}_3$ ^[36]。 $\text{LnBaCuO}_2\text{BO}_3$ 的发现也导致了另一含硼酸根的由 1201 和 1212 交生的化合物 $\text{Nd}_2\text{Sr}_3\text{Cu}_3\text{O}_6(\text{BO}_3)_2$ 的发现^[37]。

我们曾提出在结构上与铜氧平面具有良好匹配的钙钛矿单元 BaMO_3 , SrMO_3 等有可能成为新的连接单元,利用它与萤石结构的分隔单元(0020 I)及铜氧平面组合即可形成 Ta-1222 ($\text{TaSr}_2(\text{Ln}, \text{Ce})_2\text{Cu}_2\text{O}_7$) 结构(图 5a)。作为连接单元 $(\text{BaSr})\text{MO}_3$ 因其与 CuO 平面的良好匹配,不仅能够形成单连接层的 1222 结构,在连接层中含两层钙钛矿单元的 2322 结构化合物和三层钙钛矿单元的 3422 结构化合物同样能被制备出来^[28](图 5b,c)。这些含钙钛矿单元的化合物和前面提及的 $\text{La}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Sn}_2\text{O}_{11}$, $\text{Ln}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ 构成一类含新的连接单元 M-2300 和 M-3400 层状铜氧化合物,最近又有人成功获得了含四层钙钛矿单元的 $\text{Dy}_2\text{Ca}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_4\text{O}_7$ (Ti-4512)^[38]。预示着还可能在这一体系中存在更多的同类化合物。

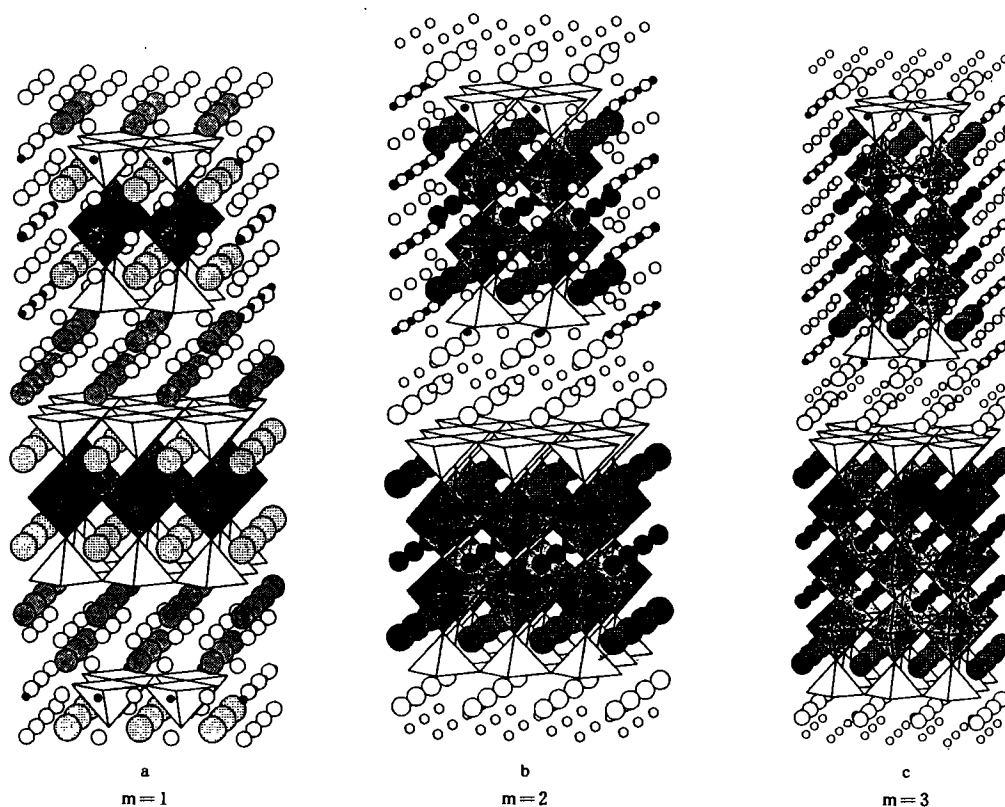


图 5 由不同层数的钙钛矿单元构成的系列层状铜氧化合物, $(\text{BaTiO}_3)_m(\text{Ln}, \text{Ce})_3\text{Cu}_2\text{O}_7$

Fig. 5 Homologues series of cuprates composed by various layers of perovskite units, $(\text{BaTiO}_3)_m(\text{Ln}, \text{Ce})_3\text{Cu}_2\text{O}_7$

最近我们发现有一种含铁的矿物红铁铅矿^[39](Hematophanite, $\text{Pb}_4\text{Fe}_3\text{O}_5\text{Cl}$)中, Pb_2Cl 以 CsCl 结构将两层由与 123 相中 CuO_5 平面一样的 FeO_5 五方锥构成的铁氧平面隔开, 考虑到 PbSrCl 在 $\text{Pb}_3\text{Ba}_3\text{Cu}_3\text{O}_8\text{Cl}$ 结构中的类似作用^[40], 作者认为这一 CsCl 结构的 Pb_2Cl 单元可以作为一种新的分隔单元(0020P), 将其与不同的连接单元组合可能得到一系列的新型层状铜氧化合物。通过固态合成和结构测定, 我们发现了两类含 Pb_2Cl 单元的层状铜氧化合物, $\text{Pb}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{TaO}_8\text{Cl}$, $\text{Pb}_2\text{BaCuFeO}_5\text{Cl}$, 样品粉末 X-射线衍射的 Rietveld 分析表明前者结构是由 TaO_6 八面体连接的 CuO_5 五方锥平面与 Pb_2Cl 交替叠加而成^[41,42], 而后者是由 Pb_2Cl 与对角相连的 Cu/FeO_5 双五方锥平面叠加构成(图 6b,d)。这两种化合物目前还是电阻比较大的绝缘体。但含 Ta 的化合物 $\text{Pb}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{TaO}_8\text{Cl}$ 中含有完整的铜氧平面并与 Ta-1212, Ta-1222 结构类似, 可以作为一种高 T_c 超导体的母结构, 在合适的条件下有可能成为新超导体。

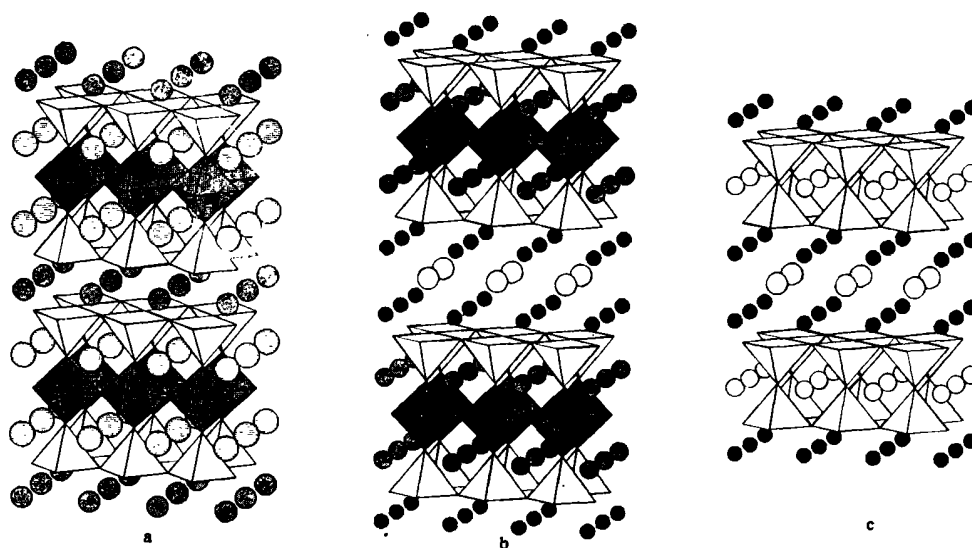


图 6 红铁铅矿(b, Hematophanite, $\text{Pb}_4\text{Fe}_3\text{O}_5\text{Cl}$)的结构及与其相关的层状铜氧化合物,

a) $\text{LaBa}_2\text{Cu}_2\text{TaO}_8$, b) $\text{Pb}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{TaO}_8\text{Cl}$, c) $\text{Pb}_2\text{BaCuFeO}_5\text{Cl}$

Fig. 6 Structures of Hematophanite (b, $\text{Pb}_4\text{Fe}_3\text{O}_5\text{Cl}$) and its related layered cuprate compounds,

a) $\text{LaBa}_2\text{Cu}_2\text{TaO}_8$, b) $\text{Pb}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{TaO}_8\text{Cl}$, c) $\text{Pb}_2\text{BaCuFeO}_5\text{Cl}$

至此我们可对表 1 做一些扩展, 分别可多列出两类连接单元(2300P, 3400P)和一类分隔单元(0020P)构成 8×6 的表格(因同时存在两种不同结构的 0020 分隔单元, 我们以 0020I 代表含萤石结构的分隔单元 Ln_2O_2 , 而以 0020P 代表含 CsCl 结构的分隔单元 Pb_2Cl), 从而留下了更多的空白区域为设计制备新结构类型的层状铜氧化合物开辟了更大的选择空间。

4 找寻其他支持超导电性的结构规律, 非铜体系研究

到目前为止, T_c 超过 40K 的超导体仅在层状铜氧化合物中被发现, 是否还能够其他不含铜氧平面的化合物中发现新的超导体在理论上为理解产生高 T_c 的机制和实际应用中为获得突破现有局限的超导体都具有重大意义。目前在以下几个体系中取得一定进展。

4.1 自旋梯子(spin ladder)体系-不含铜氧平面的铜化合物超导体

自旋梯子 (spin ladder) 体系是在如 $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ 等体系中发现的^[43,44]。因其作为简单的一维 Heisenberg 链,理论上可以得到比较严格的解,当链的宽度(或称梯子的腿数)逐渐增加时,人们期望它会逼近二维平面的结果。理论研究表明:偶数腿数的自旋梯子体系当引入电子或空穴时它们倾向于成对并具有自旋能隙 (spin gap), 这种成对有可能导致超导电性^[45]。最近在 $(\text{Sr}, \text{Ca})_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ 体系中,在加压到 3.5 GPa 时观察到 $T_c = 12\text{K}$ 的超导电性^[46], 这一发现第一次与理论物理学家们的预言接近。但实际体系还比较复杂, $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ 结构中除自旋梯子外还含有其他的结构单元^[47](图 7), 而在纯的自旋梯子体系如 SrCu_2O_3 等中并未观察到超导电性^[48], 因此目前还不能断定 $(\text{Sr}, \text{Ca})_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ 的超导电性是来自于其中的自旋梯子。

4.2 非铜氧化物体系

近年来虽然在铜氧化物超导体探索中取得了巨大成功,但在其他非铜氧化物体系中并未取得实质进展,仅获得了几种 T_c 极低的超导体: Sr_2RuO_4 ($T_c = 0.9\text{K}$)^[49], $(\text{WO}_3)_{14}(\text{PO}_4)_2$ ($T_c = 0.3\text{K}$) 等。其中 Sr_2RuO_4 是目前已知唯一的与 La_2CuO_4 结构相同的非铜氧化物超导体,它与铜氧化物不同之处在于它不经掺杂即具有金属性和超导电性。在 $(\text{WO}_3)_{14}(\text{PO}_4)_2$ 中传导电子集中于由 WO_3 构成的二维平面内,在低温下表现出 Peirls 不稳定性,被认为是第一个超导电性与电荷密度波 (CDW) 共存的体系。

4.3 层状金属间化合物

金属间化合物曾是传统超导体探索的主要领域,1994 年 Nagarajan, Cava 等在 Y-Pd-B-C 体系中发现 $T_c = 23\text{K}$ 的超导电性^[50~52], 这一 T_c 记录已与最高 T_c 的传统超导体 Nb_3Ge ($T_c = 23.2\text{K}$) 相当,说明在金属间化合物中还有发现具有更高转变温度超导体的可能。这类化合物也具有与铜氧化物超导体类似的层状结构^[53,54](图 8)。另外在六方的层状金属间化合物 Li-Zr-N-Cl 中也观察到了 $T_c = 12.5\text{K}$ 的超导电性^[55]。

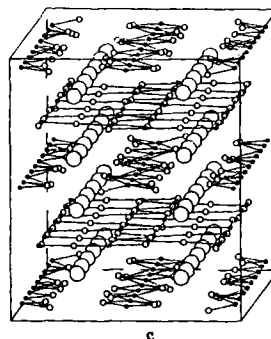


图 7 $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ 结构中的结构单元, a) 自旋梯子体系, b) 铜氧链, c) 单胞结构

Fig. 7 Structure units in superconducting $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$, a) 2-leg spin ladder, b) edge shared CuO_4 chain, c) unit cell

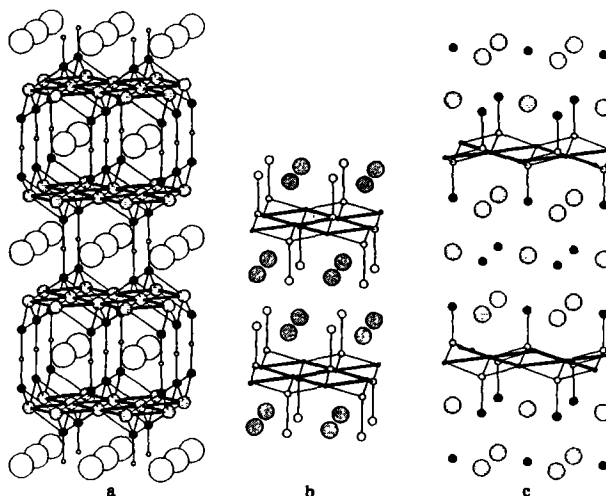


图 8 $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ 超导体 (a) 及其相关化合物结构, b) YNiBC , c) $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{B}_2\text{N}_3$

Fig. 8 Structures of superconducting $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ (a) and related compounds, b) YNiBC , c) $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{B}_2\text{N}_3$

5 结 论

高 T_c 超导电性发现已有十年的历史,这一发现使得人们首次可以在液氮温度以上应用超导体的各种物理性能。但理解高 T_c 超导电性的机制,发现具有更高 T_c 的超导体将始终是对物理、化学和材料学家的挑战。充分了解已发现超导体的结构规律,利用结构设计方法,已证明可以获得新型铜氧化合物和高 T_c 超导体,相信同样方法也会在其他具有特异性能的二维、准二维材料(如巨磁阻材料)研究中发挥重要作用。

参 考 文 献

- [1]Bednörz, J. G.; Müller, K. A. *Z. Phys. B: Cond. Mater.*, **1988**,**64**,189.
- [2]Anderson, P. *Science*, **1992**,**256**,1526.
- [3]Nardin, N.; Randaccio, L.; Zangrando, E. *Acta Crystal. B*, **1989**,**45**,521.
- [4]Tokura, Y.; Arima, T. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **1990**,**29**,2388.
- [5]Wada, T. et al *J. Cer. Soc. Jpn.*, **1991**,**99**,420.
- [6]Raveau, B.; Michel, C.; Hervieu, M.; Groult, D. *Crystal Chemistry of High- T_c Superconducting Copper Oxides*, Springer-Verlag: Berlin Heidelberg, **1991**.
- [7]Müller-Buschbaum, H. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1989**,**28**,1472.
- [8]李如康,物理学进展,**1992**,**12**,23; Li, R.K. *Appl. Phys. Commun.*, **1992**,**11**,295.
- [9]Wu, M. K. et al *Phys. Rev. Lett.*, **1987**,**58**,908.
- [10]Putilin, S. N. et al *Nature*, **1993**,**362**,226.
- [11]Schilling, A. et al *Nature*, **1993**,**363**,56.
- [12]Miyazaki, Y. et al *Physica C*, **1992**,**198**,7.
- [13]Zhu, W. J. et al *Physica C*, **1993**,**205**,118.
- [14]Roth, G. et al *J. Phys. (Paris) I*, **1991**,**1**,721.
- [15]Bauernfeind, L.; Widder, W.; Braun, H. F. *Physica C*, **1995**,**254**,151.
- [16]Beales, T. P. et al *Physica C*, **1993**,**207**,1.
- [17]Shinoyama, J. et al *Physica C*, **1994**,**235-240**,2795.
- [18]Al-Mamouri, M. et al *Nature*, **1994**,**369**,382.
- [19]Hiroi, Z.; Kobayashi, N.; Takano, M. *Nature*, **1994**,**371**,139.
- [20]Kinoshita, K.; Yamada, T. *Nature*, **1992**,**357**,313.
- [21]Uehara, M.; Nakata, H.; Akimitsu, J. *Physica C*, **1993**,**216**,453.
- [22]Li, R. K. et al *Physica C*, **1991**,**178**,19.
- [23]Cava, R. J. et al *Physica C*, **1992**,**191**,237.
- [24]Anderson, M. T.; Poeppelmeier, K. R. *Chem. Mater.*, **1991**,**3**,476.
- [25]Li, R. K.; Kremer, R. K.; Maier J. *Physica C*, **1993**,**213**,26.
- [26]Anderson, M. T. et al *Chem. Mater.*, **1992**,**4**,1305.
- [27]Gormezano, A.; Weller, M. T. *J. Mater Chem.*, **1993**,**3**,771.
- [28]Li, R. K. *J. Mater Chem.*, **1994**,**4**,773.
- [29]Yamauchi, H.; Karppinen, M.; Tanaka S. *Physica C*, **1996**,**263**,146.
- [30]Guloy, A. M.; Scott, B. A.; Figat, R. A. *J. Solid State Chem.*, **1994**,**113**,54.
- [31]Li, R. K.; Kremer, R. K.; Maier, J. *Physica C*, **1992**,**200**,344.

- [32] Li, R. K. et al *Mater. Res. Bull.*, **1992**, **27**, 349.
[33] Li, R. K. et al *Mater. Res. Bull.*, **1994**, **29**, 1281.
[34] Raveau, B. et al *J. Mater. Chem.*, **1995**, **5**, 803.
[35] Raveau, B.; Hervieu, M.; Michel, C. *Physica C*, **1996**, **263**, 151.
[36] Li, R. K. *J. Mater. Chem.*, **1995**, **5**, 1973.
[37] Amamoto, Y. et al *Physica C*, **1994**, **227**, 245.
[38] Otszchi, K. D. et al *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, **118**, 8951.
[39] Pannetier, J.; Batail, P. *J. Solid State Chem.*, **1981**, **39**, 15.
[40] Cava, R. J. et al *Physica C*, **1990**, **167**, 67.
[41] Li, R. K. *Physica C*, **1997**, **277**, 252.
[42] Li, R. K. *J. Solid State Chem.*, **1997**, **130**, 154.
[43] Johnston, D. C. et al *Phys. Rev. B*, **1987**, **35**, 219.
[44] Bonner, J. C. et al *Phys. Rev. B*, **1983**, **27**, 248.
[45] Dagotto, E.; Rice, T. M. *Science*, **1996**, **271**, 618 and reference therein.
[46] Uehara, M. et al *J. Phys. Soc. Jpn.* **1996**, **65**, 2764.
[47] Siegrist, T. et al *Mater. Res. Bull.*, **1988**, **23**, 1429.
[48] Hiroi, Z.; Takano, M. *Physica C*, **1994**, **235-240**, 29.
[49] Maeno, Y. et al *Nature*, **1994**, **372**, 532.
[50] Nagarajan, R. et al *Phys. Rev. Lett.*, **1994**, **72**, 274.
[51] Cava, R. J. et al *Nature*, **1994**, **367**, 148, 252.
[52] Cava, R. J. et al *Nature*, **1994**, **372**, 245.
[53] Siegrist, T. et al *Nature*, **1994**, **367**, 254.
[54] Zandbergen, H. W. et al *Nature*, **1994**, **372**, 759.
[55] Yamanaka, S. et al *Adv. Mater.*, **1996**, **8**, 771.

RECENT DEVELOPMENT IN THE SEARCH OF HIGH- T_c SUPERCONDUCTORS AND RELATED COMPOUNDS

Li Rukang

(Department of Chemistry, University of Science and Technology of China, Hefei 230026)

All the structures of known layered cuprate superconductors can be classified into connecting layer, separating layer and three kinds of copper-oxygen planes. From those basic structural units, it is possible to regenerate the known structures and to design new structure types of layered cuprates. New superconductors thus may be found in preparing the samples with the hypothetical structures. According to this structure architecture point of view, recent development in the search of new high- T_c superconductors and related compounds is briefly reviewed.

Keywords: superconductor copper oxide