

'94 秋季中国材料研讨会 I

新型功能材料

中国材料研究学会

C-MRS

3

化学工业出版社

'94 秋季中国材料研讨会会议论文集

'94 C-MRS Materials Conference Proceedings

第 I 卷 新型功能材料

Vol. I Advanced Functional Materials

第三分册 超导(高、低 T_c)材料、富勒烯球(C_{60})等

周 廉 甘子钊

中国材料研究学会(C-MRS) 编

化学工业出版社

· 北 京 ·

(京)新登字039号

图书在版编目(CIP)数据

新型功能材料:94'中国材料研讨会论文集/中国材料
研究学会组织编写.-北京:化学工业出版社,1995.8
ISBN 7-5025-1510-0

I.新… II.中… III.工程材料,功能-材料科学-学术
会议-文集 IV.TB39-53

中国版本图书馆CIP数据核字(95)第09245号

出版发行: 化学工业出版社(北京市朝阳区惠新里3号)

社长: 俸培宗 总编辑: 蔡剑秋

经 销: 新华书店北京发行所

印 刷: 有色金属研究总院印刷厂

装 订: 有色金属研究总院印刷厂

版 次: 1995年6月第1版

印 次: 1995年6月第1次印刷

开 本: 787×1092 1/16

张 数: 39 1/4

字 数: 989千字

印 数: 1-600

定 价: 190元

(1分册60元; 2分册60元; 3分册70元)

'94 秋季中国材料研讨会论文集 编辑委员会

顾 问：师昌绪 严东生

主 任：李恒德

副主任：韩雅芳 吴伯群

委 员：（按姓氏笔划排列）

马莒生	甘子剑	刘伯操	刘家浚	李诗卓
朱鹤孙	阮雪榆	邹广田	吴人洁	吴伯群
周 廉	周本濂	陆盘金	姚 熹	姜德生
张兴栋	张允什	张传厉	张荟星	张少卿
张锐生	俞耀庭	侯静泳	柳襄怀	闻立时
胡壮麒	胡黎明	柯 伟	钟家湘	袁润章
徐 僖	徐 懋	海锦涛	章靖国	屠海令
韩雅芳	熊炳昆			

统编人员：侯静泳 韩雅芳
责任编辑：徐 蔓 夏叶清 管德存

前 言

本书是中国材料研究学会 (C-MRS) 组织编写的《'94秋季中国材料研讨会会议论文集》之一。“'94秋季中国材料研究会”于1994年11月至15日在北京召开。这是我国材料界最盛大的一次跨学科的学术交流会，参加会议的有来自国内102所高等院校、75个科研院所、15个二矿企业及有关领导机关的材料科学家、企业家共1000余人。中国科协主席、中国工程院院长朱光亚到会作了重要讲话，我国材料界的著名科学家师昌绪、严东生、林兰英、钱人元、葛庭燧等应邀在大会上作了学术报告。日本、韩国、美国、法国、英国、澳大利亚等国家的材料科学家也应邀出席了大会并作了学术报告。会议共收到论文1500余篇，除26位在大会上作综合性报告外，另分23个分会进行了学术交流。23个分会分别为：

1. 智能(机敏)材料
2. 梯度材料
3. 新型工程塑料
4. 超导(高、低 T_c)材料
5. 生物医用材料
6. 超硬材料
7. 薄膜材料与薄膜技术
8. 储氢材料
9. 非晶态、急冷与快速凝固材料
10. 新型轻金属材料
11. 富勒烯球(C_{60} 等)
12. 束流表面改性
13. 超塑性与超塑成形
14. 喷射成形(工艺)技术
15. 反应加工新技术
16. 摩擦学材料
17. 材料的腐蚀与防护
18. 异材连接与封装技术
19. 稀土元素在材料中的应用
20. 计算机在材料研究与工程中的应用
21. 材料研究新技术
22. 超细材料与技术
23. 材料科学前沿

本次大会的论文涉及面广，学术水平较高，反映了在上述领域内我国材料研究的最新成就。所有论文均按照规定的评审程序和正式的出版要求进行了审查，最终收集在本论文集的论文共1012篇，分四卷，10分册。

第一卷为新型功能材料(含三个分册)；第二卷为低维材料(含二个分册)；第三卷为新型材料与表面技术(含三个分册)；第四卷为材料加工和研究新技术(含二个分册)。

本书对从事材料开发和研究的科学家、工程技术人员、大专院校师生以及有关领导机关的人员均有重要的参考价值。

全书四卷论文集，作者几千人，汇编成书正式出版尚属首次，缺乏经验，且成书时间甚为紧迫，诸多作者联系不便，不足之处在所难免，祈请各界同仁鉴谅并予以指正。考虑到材料科学和应用技术发展日新月异，拟在日后每召开一次研讨会，即将会议交流论文汇集成册，正式出版，此举还望材料界有关人士予以大力支持。

责任编辑：徐 蔓 夏叶清 管德存

《新型功能材料》卷包含的内容主要有：智能(机敏)材料、梯度材料、储氢材料、新型工程塑料、生物医用材料及超导材料。其中讨论了自诊断功能机敏材料、自适应功能机敏材料；梯度材料的设计理论和结构优化；储氢材料的吸氢特性、电化学特性；生物活性材料、人工器官材料；高、低温超导材料；以及它们的制备技术、特性、微结构、性能的评定技术与方法、基础理论及工程应用研究等。

194 秋季中国材料研讨会会议论文集 分卷及各分册名称

第 I 卷 新型功能材料

- 第一分册 智能(机敏)、梯度和储氢材料
- 第二分册 新型工程塑料及生物医用材料
- 第三分册 超导材料及富勒烯球

第 II 卷 低维材料

- 第一分册 薄膜材料与薄膜技术
- 第二分册 非晶态、快凝材料与超细材料及其技术

第 III 卷 新型材料及表面技术

- 第一分册 新型轻金属材料及稀土元素的应用
- 第二分册 金属材料的表面改性及腐蚀、防护
- 第三分册 超硬材料与摩擦学材料

第 IV 卷 材料加工和研究新技术

- 第一分册 超塑成形、反应合成与加工及异材连接
- 第二分册 材料研究新技术及材料科学前沿

ISBN 7-5025-1510-0



9 787502 515102 >

ISBN7-5025-1510-0/Z·53

定价：190 元

(1 分册 60 元；2 分册 60 元；3 分册 70 元)

目 录

超导(高、低T_c)材料

(Pb, M)-1212系列超导体的比较研究

- 冯庆荣 郭建栋 朱 星 张 酣 文建舟 冯孙齐 俞 航 (1)
- Bi₂Ba₂Nd_{1.6}Ce_{0.4}Cu₂O_{10+δ}的合成和表征
- 钱逸泰 曹光早 王世忠 陈祖耀 陆 斌 张裕恒 (7)
- 高压制备汞系高温超导体中的非超导相
- 邵贝玲 刘安生 王晓华 宿延京 曹国辉 姚玉书 赵忠贤 (9)
- 钒掺杂对Pb₂Sr₂Nd_{1.5}Ce_{0.5}Cu₃O_{10+δ}体系Pb-3222相成相的影响
- 陈祖耀 魏青桥 曹光早 唐凯斌 钱逸泰 (15)
- 含Cd的层状铜氧化物的制备及超导电性-----钱逸泰 唐凯斌 陈祖耀 张裕恒 (18)
- 高压合成单相超导体Hg_zSr_xBa_{2-x}Ca₂Cu₃O_{8+δ}和(Hg, M)Sr₂Ca₂Cu₃O_y (M=Pb或Mo)
- 何振辉 Q.M.Lin Y.Y.Sun C.W.Chu (22)
- Cd掺杂对PbSr₂Y_{0.5}Ca_{0.5}Cu₂O_y体系的影响
- 金 华 王楠林 种 燕 吴柏玫 邓 明 曹烈兆 陈兆甲 (28)
- WHAT LIMITS THE CRITICAL CURRENT IN BSCCO-2223 Ag-SHEATHED TAPES?
- Y.Feng X.Y.Cai H.Edelman J.Parrell A.Pashitski
A.Polyanskii Y.S.Sung E.E.Hellstrom D.C.Larbalestier (33)
- 烧结反应处理工艺设计及其对Bi(2223)/Ag超导带材载流能力的影响
- 张永峰 周贻茹 曾 荣 付雪奎 王 敬 华佩文 郭 旭 严 琛
张建国 王俊升 袁冠森 (39)
- Bi(2223)/Ag长带材的制备工艺分析
- 曾 荣 周贻茹 张永峰 华佩文 付雪奎 王 敬 郭 旭 严 琛
袁冠森 (44)
- Bi-2223/Ag超导长带制备及J_c均匀性研究-----段振忠 唐先德 熊寿高 周 廉 (48)
- 高J_cBi(2223)银包套带的磁通运动
- 孙玉平 胡安明 姜建义 陆 梓 许国阳 杜家驹 张裕恒 (51)
- 绝缘层对Bi系复合带材性能的影响
- 吴杰文 熊寿高 滕鑫康 郑会玲 段镇忠 吴遂华 杜泽华 龚正平
周 廉 (57)
- Bi(2223)氧化物包银超导带材的临界电流—应变性能
- 徐建泉 潘千里 李 敏 陈宗智 (61)
- 轧制工艺对Bi-2223银包套超导带材性能的影响
- 花 凌 姚奇舟 王永忠 乔桂文 (71)
- Bi系高温超导薄膜的研制-----李言荣 杨邦朝 刘兴钊 (75)
- Ca掺杂的Pb基-1212体系的单晶生长
- 金 华 王楠林 种 燕 邓 明 曹烈兆 陈兆甲 周贵恩 毛振伟 (78)
- 一种新的制粉工艺—改进干燥方式的Sol-Gel法
- 郭 旭 袁冠森 周贻茹 曾 荣 王 敬 张永峰 付雪奎 华佩文
王晓华 严 琛 (84)
- Bi(Pb)-2223相中复合调制结构的本质-----吴晚初 张留琬 陈廷国 施天生 (87)

- 低温 X 射线衍射研究 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ 单晶结构变化
-----石磊 周贵恩 朱警生 冯勇 田明亮 汪良斌 吴文彬
张裕恒 (91)
- Bi 系 2212 单相超导前驱粉批量制备工艺研究 ---郭青蔚 华志强 李月南 郑明辉 (96)
掺杂 La 的 $(\text{Bi}, \text{Pb})\text{SrCaCuO}$ 超导体对热处理制度的依赖关系
-----汤洪 王永忠 乔桂文 庄育智 (101)
- 用低温熔盐沉淀法一步合成 $\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_4$ ($\text{M}=\text{Ca}, \text{Sr}$ 和 Ba) 超导体
-----赵良仲 张金彪 徐翠英 朱道本 尹渤 李静维 赵忠贤 (107)
- $\text{Tl}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{Sr}_{1.6}\text{Ba}_{0.4}\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 材料的部分熔融制备及其钉扎的交流磁化率研究
-----林建伟 丁世英 王国强 任聪 姚希贤 彭获田 彭秋云 周思海 (109)
- Tl-2212 和 Tl-2223 相单晶的生长
-----孟宪仁 彭志强 涂清云 林明柱 王益宽 林振金 桑丽华 刘振兴 (113)
- $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_y$ 体系氧化物的超导性能和结构研究
-----宋澄宇 车广灿 温树林 (119)
- 熔融结构 $\text{Y}_{1-x}\text{HoxBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 的磁通钉扎
-----冯勇 周廉 杜社军 卢亚峰 石磊 纪平 尹勃 李静维
赵忠贤 张裕恒 (125)
- 改善熔融结构 YBCO 超导电性方法研究
-----樊占国 单玉桥 苏大和 王小英 张国范 周廉 赵忠贤 (130)
- 纯金属 Y、Cu 和 BaO (BaCO_3) 制备 YBCO 超导体-----杜社军 吴晓祖 周廉 (135)
- MOCVD-YBCO 在多晶金属 Ag 基体上的生长特点
-----袁凤池 谢义元 陈继平 程彬吉 杨国文 崔炳焱 (140)
- $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 外延膜 J_c 各向异性的低场反常和温度关系
-----方军 许小军 曹效文 (145)
- 高磁悬浮性能大块 YBCO 超导体的熔融慢冷生长
-----杨万民 汪京荣 张翠萍 李建平 周廉 (150)
- YBCO 系熔融结构工艺中温度梯度、生长速度与组织关系的探讨
-----张成 姜明 黄建国 王永忠 乔桂文 庄育智 (154)
- 用激光—挡板法制备优质 YBCO 超导薄膜
-----周岳亮 彭志强 吕惠宾 许世发 崔大复 陈正豪 熊旭明 何萌
杨国楨 李林 (160)
- 磁化 YBCO 超导体与超导体的相互作用力研究
-----蔡传兵 傅耀先 孙越 龚尚敏 杨宏川 (164)
- 高温超导体的交流载流特性
-----Postrekhin E.V. Koscheeva S.N. 周鲁卫 孙航
Smolyak B.M. Ermakov G.V. (169)
- $\text{Bi}_{1-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ 超导体中铅行为的研究
-----张留琬 陈廷国 吴晓初 施天生 (175)
- 超导体的磁弛豫现象与 $V-I$ 特性的普适性
-----尹道乐 陈军 吴军桥 赵文兵 谭坚 张金龙 吴克 姚庆钊
李传义 (181)
- 喷雾热分解法在 AgPd_{10} 基带上沉积 YBCO 超导厚膜的区熔处理研究

-----唐 晖 刘春芳 徐净人 吴晓祖 周 廉 (186)	
低温超导材料研究进展-----吴晓祖 (192)	
YBa ₂ Cu ₃ O _{7-x} 超导体的燃烧合成	
-----钟吉华 殷 声 魏延平 赖和怡 周美玲 李 俊 (198)	
涡流衰减法(ECD)在超导储能工程中的应用-----华崇远 (203)	
交流超导电力变压器用的低损耗工频NbTi线	
-----滕鑫康 周桂香 杨晓东 吴晓祖 周 廉 傅其伦 许 可 (211)	
工频交流超导磁体技术的研究-----雷沅忠 林良真 温华明 李 华 (216)	
工频NbTi细芯超导复合线材交流损耗特性研究	
-----杨晓东 周桂香 滕鑫康 吴晓祖 周 廉 (220)	
交流超导材料的应力效应研究-----唐本政 李焕杏 苏 斌 何兴华 汤凯荣 (226)	
高J _c 铌钛多芯超导线的研制-----布凤山 盛芳谷 袁冠森 (231)	
开梯度磁分离器用分立式超导磁体的设计研究-----孙兴来 (236)	
NbTi超导体的人工钉扎设计-----王安康 吴晓祖 (242)	
Tl系超导材料的展望-----彭获田 方俊人 (248)	
铋系高温超导材料的长带及线圈-----袁冠森 (253)	
Bi系超导体的制备及化学特性-----奚正平 周 廉 (259)	
提高Bi系2223相银包套带材磁通钉扎能力的探索	
-----杜家驹 孙玉平 张发培 胡安明 许国阳 陆 梓 姜建义 (265)	
银包套Bi(2223)带材新工艺探索	
-----周贻茹 曾 荣 张永峰 华佩文 张建国 许亚蓝 付雪奎 王 敬 (271)	
郭 旭 严 琛 袁冠森 张宝仁	
加工工艺对Bi系超导带性能的影响	
-----郑会玲 奚正平 吴随华 熊寿高 滕鑫康 吴杰文 段振忠 杜泽华 (275)	
周 廉	
粉末套管BPSCCO/Ag复合带载流特性的研究-----张宏 吴 鸿 曾 飞 (279)	
原料微观结构对Bi2223/Ag带材J _c 的影响	
-----赵昌森 王 敬 王晓华 常世安 王玉民 李一民 (285)	
(Ti _{0.5} Pb _{0.5})(Sr _{2-x} Ba _x)Ca ₂ Cu ₃ O ₂ 中Sr/Ba的变化与取向	
-----刘向东 彭获田 周思海 彭秋云 杨国文 (290)	
热处理对Bi(2223)/Ag带材组织结构的影响	
-----王 敬 刘安生 周贻茹 曾 荣 王晓华 常世安 (295)	
(Bi _{2-x} Pb _x)Sr ₂ CuO _y (0.1≤X≤0.6)晶体结构物相分析	
-----潘国强 王楠林 陈兆甲 曹烈兆 阮耀钟 (300)	
汞掺杂铌基双(Tl,Hg)-O层铜氧化物的常压合成及其超导电性	
-----陈祖耀 魏青桥 曹光早 钱逸泰 张永健 汪成友 王楠琳 (307)	
曹烈兆 陈兆甲	
液相对Bi(2223)/Ag超导带材J _c 和微结构的影响-----李亚录 李成仁 周 廉 (311)	
掺Pr的Y系123相ESR研究	
-----石 磊 朱警生 徐云华 黄云松 梁任又 汪良斌 周贵恩 张裕恒 (314)	
高温超导体中结构的确定-----刘维鹏 毋立芳 李惠娥 H.J.Bunge (318)	
Bi ₂ Sr _{2-y} M _y CuO _{6+δ} (M=La,Pr)晶体生长及结构分析-----潘国强 (324)	

Ca位Ce掺杂的 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ 体系的单晶生长

-----金华 王楠林 种燕 邓明 阮可青 曹列兆 陈兆甲 (330)

熔融织构YBCO超导块的制备及其磁浮性能-----肖玲 任洪涛 王永兰 (335)

MOCVD方法在Ni基合金上制备有取向的YSZ过渡层研究

-----罗乐 袁美萍 叶常青 钱长涛 (340)

决定高温超导体高磁悬浮力的因素-----张翠萍 杨万民 汪京荣 李建平 (345)

各种熔融织构过程中 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 的形成

-----Koscheeva S.N. Postrekhin E.V. 周鲁卫 孙航 (350)

YBCO块材磁悬浮系统的演示-----刘梦林 方家光 郭增 吴振一 (355)

脉冲法测量高Tc超导体临界电流装置

-----王金星 邓江宁 杨健 白质明 赫理端 刘伟 (361)

MOCVD低压快速沉积法在YSZ/S.S.复合衬底上制备YBCO膜-----袁美萍 罗乐 (365)

YBCO高Tc超导谐振腔的研制-----刘金龙 刘柯钊 秦有钧 罗正祥 张其劭 (368)

熔融织构 SmBaCuO 的制备-----龚尚敏 杨宏川 蔡传兵 傅耀先 (373)

Ag掺杂熔融织构YBCO超导体的研究

-----单玉桥 樊占国 苏大和 王小英 张国范 严雪琴 王金星 赵忠贤 (378)

$\text{YSr}_2\text{Fe}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_{8+\delta}$ 的结构与物性

-----高之爽 彭祉轲 杜宝石 阎宏杰 曾凡光 孙仲田 叶春堂 杨继廉 (383)

李阳 曹国辉 刘福绥

YBCO外延薄膜的 $J_c(H, a)$ 关系的完整描写-----许小军 方军 曹效文 李可斌 (386)

混合态的钉扎力与反常霍耳效应的一个新模型

-----尹道乐 陈军 谭坚 赵文兵 吴军桥 吴克 张金龙 李传义 (392)

氧化物超导体电负性的研究-----王荣耀 (397)

外延 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 超导薄膜的 $R(T)$ 展宽

-----许小军 方军 王智河 曹效文 李可斌 (403)

富勒烯球(C_{60} 等)

A NEW ADDUCT OF C_{60} AND ITS LANGMUIR TROUGH STUDY

-----Yuliang Li Yu Xu Yiming Mo Fenglian Bai Yongfang Li Zi Wu (409)

C_{60} 与联苯及叔丁醇在酸催化下的反应

-----宋廷林 陈智 罗传秋 陈慧英 顾镇南 唐伟 肖宏展 (412)

掺氧 $\text{Sr}_x\text{C}_{60}[\text{Sr}_x\text{C}_{60}(\text{O}_y)]$ 的相变与介电性质

-----张清明 黄以能 沈惠敏 顾刚 都有为 王小敏 王业宁 (418)

富勒碳在工程材料中的应用及展望---朱艳秋 魏秉庆 梁吉 高志栋 吴德海 (422)

Preparation and ESR studies on charge transfer complex of C_{60}
with 1,1',3,3'-tetramethyl- $\Delta 2,2'$ -bi(hexahydropyrimidine)

-----Hailiang Wang Daoben Zhu (426)

富勒烯光电开关研制-----吴正亮 谢燕燕 支婷婷 方祖捷 曹根娣 (430)

氮掺杂富勒烯薄膜电学性质的研究-----谢二庆 巩金龙 徐灿 陈光华 (432)

非掺杂固体 C_{60}/Si 异质结及其电学性质

-----陈开茅 贾勇强 金泗轩 吴克 李传义 顾镇南 周锡煌 (435)

原位电输运性质测量: 研究金属 C_{60} 界面体系相互作用的一种新尝试

- 吴克 张金龙 赵文兵 叶志远 李传义 尹道乐 顾镇南
周锡煌 金朝霞 (442)
- C_{60} 金属有机分子络合物的拉曼散射研究
-----蓝国祥 罗起 刘友婴 贺天喜 蔡小伟 匡善明 孙丽娟
张正之 白令君 (446)
- Preparation and abnormal magnetic properties of charge transfer
complex of C_{60} with tetrakis - (N-pyrrolidiny) - ethylene
-----Hailiang Wang Daoben Zhu Jianguo Zhao Wenshan Zhan (452)
- 1-苄基-9-氢碳 $_{60}$ 的高选择性合成
-----黄祖恩 蔡瑞芳 陈健 邵倩芬 钱士雄 宋捷 (454)
- C_{60} 在 MoO_3/Al_2O_3 催化剂上的负载及表征
-----张谊华 刘润 滕玉美 方尔梯 黄正宇 曾宪康 (458)
- 巴基葱的宏观量制备及其结构特性研究-----许小平 王幼文 李文铸 (462)
- 富勒碳高压相转变-----张宏广 何福莹 朱艳秋 张继红 梁吉
-----魏秉庆 高志栋 吴德海 梁学琪 (465)
- 球碳(C_{60}/C_{70} 及其衍生物)载体钨系催化丁二烯聚合的研究
-----陈滇宝 赵春英 华静 徐玲 仲崇祺 唐学明 焦书科
杨海滨 李明辉 邹广田 (470)
- 非石墨化石墨用于巴基管和含铜巴基洋葱球合成的研究
-----郭兴华 刘子阳 孙桂芬 葛僚海 刘淑莹 倪嘉缙 (477)
- 高效制备与分离富勒烯工艺研究
-----黄克雄 孙铭良 李新海 李晶 王志兴 黄欢 李振中 (482)
- PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF THREE CHARGE-TRANSFER COMPLEXES
-----YuLiang Li YuanMing Gao Zi Wu FengLian Bai YongFang Li
YiMing Mo Bin Zhang HongXian Han DaoBen Zhu (488)
- C_{60} 薄膜的ICB法制备及离子注入研究
-----石璞 于涛 刘昌 范湘军 郭怀喜 李世宁 (490)
- 布基管和布基洋葱的富集和结构
-----付春生 解思深 朱鹤孙 李楠 王刚 刘维 (494)
- C_{60} 的癌细胞杀伤效应研究-----黄文栋 钱凯先 张欣欣 李文铸 (497)
- 0,0'-二(2-氨基乙基)硫代磷酸酯化学修饰铜表面 C_{60} 自组装单层膜的形成和表征
-----陈晓宇 韩钰 戚苓 徐正 郑兰荪 (501)
- 碘掺杂的碳-60薄膜的结构与电导研究-----陈军 陈宝琼 彭少麒 张海燕 (504)
- C_{60}/C_{70} 粉末的磨擦学特性-----闫逢元 薛群基 张绪寿 (508)
- C_{60} 电荷转移复合物的形成-----黄志刚 陈仁钊 周漪琴 彭智 章吉祥 (513)
- C_{60} 光聚物与单晶的拉曼光谱
-----李晶 李新海 孙铭良 黄克雄 黄欢 小泽理树 北泽宏一 (516)
- C_{60} 单晶生长及其机制的研究
-----张继红 魏秉庆 梁吉 高志栋 张宏广 朱艳秋 吴德海 惠梦君 (520)
- C_{60} 薄膜与Si的界面相互作用
-----朱永法 叶小燕 姚文清 陈德朴 曹立礼 (526)
- C_{60}/C_{70} 膜的激光表面改性研究

-----魏秉庆 李昌平 梁吉 高志栋 吴德海 刘文今	(531)
SYNTHESIS AND CRYSTAL STRUCTURE OF NEW CHARGE-TRANSFER COMPLEXES	
BASED ON C ₆₀ -----Bin Zhang Yu Liang Li Daoben Zhu	(536)
用离子团簇束方法淀积C ₆₀ 薄膜研究	
-----任忠民 杜元成 应质峰 熊夏幸 李郁芬 李富铭	(538)
碳布基球和布基洋葱的键长和结合能-----刘磊 陈开泰 李郁芬	(540)
富勒烯掺杂有机光导材料的光电导性能研究	
-----陈万喜 冷拥军 徐铸德 李文铸	(544)
富勒烯掺杂玻璃的结构分析-----吴正亮 谢燕燕 刘茜 温树林	(549)
C ₆₀ 薄膜的准分子激光刻蚀及形貌分析	
-----谢燕燕 吴正亮 宁东 楼祺洪 李缙 曹基文	(551)
硼离子注入对富勒烯膜结构的影响-----吴正亮 谢燕燕 徐兴龙 任忠民	(555)
在多种不同衬底上富勒烯材料的成膜及微结构研究-----张金龙 吴克	
-----赵文兵 李传义 尹道乐 顾镇南 周锡煌 金朝霞	(558)
碱金属掺杂C ₆₀ 超导外延薄膜的制备及其电输运性质	
-----李传义 张金龙 吴克 赵文兵 尹道乐 顾镇南	
周锡煌 金朝霞	(563)
纳米碳管束的制备与纳米碳管的HREM研究-----冯孙齐 刘真泉 李越 顾镇南	(568)
Synthesis of Fullerene Azobenzene Derivative	
-----Wang Naixing Li Jisheng Zhu Daoben	(578)
C ₆₀ 络合物的合成及其催化性能研究-----陈远荫 刘英 盛蓉生 张勋高	(582)
C ₆₀ 包合物的结构与性能研究-----严继民 徐志瑾	(587)
C ₆₀ 在冲击波压缩下金刚石相的形成-----贺红亮 金孝刚 沈中毅	(590)
线圈形纳米碳管和Rb ₆ C ₆₀ 的电镜研究-----章效锋 张泽	(595)
规模量富勒烯C ₆₀ 、C ₇₀ 的分离和纯化	
-----朱绂 盛蓉生 张勋高 李卫平 徐知三 郝广明	(601)
批量生产富勒烯产品C ₆₀ 、C ₇₀ 的工艺方法研究	
-----盛蓉生 朱绂 徐知三 张勋高 郝广明 顾金莲 李卫平 陈涑年	(604)
用角分辨光电子谱研究C ₆₀ 单晶的能带结构	
-----鲍世宁 何丕模 徐亚伯 余朝文 张训生 董宇辉 贾金锋 杨易	
吴思诚 李文铸	(607)
由拉曼谱线的线宽与频移探讨C ₆₀ 的低温相变	
-----罗宏雷 王建模 高长连 刘正东 肖新民	(611)
PANI-C ₆₀ 复合物的研究-----李明 万梅香	(614)

(Pb,M)-1212系列超导体的比较研究

冯庆荣 郭建栋 朱星 张酣 文建舟 冯孙齐

(北京 北京大学物理系 100871)

俞航

(沈阳 中国医科大学 110000)

摘要 我们用固态反应法制备了 $T_c(\text{onset})$ 分别为109K的高 T_c 相和80K的低 T_c 相的(Pb,Sr)-1212样品。将这两种样品分别放在800 $^{\circ}$ C的氮和氧的流动气氛中处理12小时后,发现 $T_c(\text{onset})=109\text{K}$ 的样品在氮气气氛中处理后其 $T_c(\text{onset})$ 降到了80K,而 $T_c(\text{onset})=80\text{K}$ 的样品在氧气气氛中处理后,部分升高到了 $T_c(\text{onset})=108\text{K}$ 。这表明(Pb,Sr)-1212样品中,由于氧含量的不同存在着 T_c 不同的相,且在一定的条件下,两者可以互相转化。同时对(Pb,M)-1212系列样品进行了比较(这里 $M=\text{Sr, Ca, Mg, Hg, Cd, Cu}$),得到如下规律:对于这六种分别存在于(Pb,M)-1212超导体的(Pb,M)-O面中的离子 $\text{Sr}^{2+}, \text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Hg}^{2+}, \text{Cd}^{2+}, \text{Cu}^{2+}$,离子半径大的,其相应的超导相的 $T_c(\text{onset})$ 高,反之 $T_c(\text{onset})$ 低。经对这六种样品的结构参数的比较研究,可以认为由于 M^{2+} 不同而对超导样品所产生的直接影响是Cu-O(2)键的键长与(Pb,M)-O(2)键的键长之和的变化。

关键词 Pb-1212系列超导体 离子半径 键长

1 引言

自从Cava⁽¹⁾等人发现了 $\text{Pb}_x\text{Sr}_y(\text{Y}_{n_1}\text{Ca}_{n_2})\text{Cu}_3\text{O}_z$ 超导体以来,多种不同结构的Pb系超导样品被制备了出来。它们是Pb-2213⁽²⁾, Pb-1222⁽³⁾, Pb-2202⁽⁴⁾, Pb-2223⁽⁵⁾和(Pb,M)-1212⁽⁶⁻¹⁷⁾(这里 $M=\text{Sr}^{(6-8)}, \text{Ca}^{(9)}, \text{Mg}^{(10)}, \text{Hg}^{(11,12)}, \text{Cd}^{(13,14)}, \text{Cu}^{(15-17)}$)等多种系列。在这些超导体中,(Pb,Sr)-1212样品显示出了 $T_c(\text{onset})=109\text{K}$ 的最高转变温度值。对于不同结构的Pb系样品,比较他们的 $T_c(\text{onset})$ 值与结构参数的关系是困难的,但对于(Pb,M)-1212系列样品加以比较,找出M不同的样品的 $T_c(\text{onset})$ 值与 M^{2+} 的离子半径的关系(这里 $M^{2+}=\text{Sr}^{2+}, \text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Hg}^{2+}, \text{Cd}^{2+}, \text{Cu}^{2+}$),及 M^{2+} 对(Pb,M)-1212系列样品产生的直接影响,对于进一步研究(Pb,M)-1212系列超导体的结构,提高其超导性能是有帮助的。

本文首先研究了(Pb,Sr)-1212样品中高 T_c 相和低 T_c 相的转化问题;其次通过比较,找出了(Pb,M)-1212系列样品的 $T_c(\text{onset})$ 值与不同的 M^{2+} 的离子半径间的关系,并讨论了 $T_c(\text{onset})$ 值与(Pb,M)-1212系列样品的结构参数的关系。

2 实验结果

(Pb,Sr)-1212样品是采用固态反应法制备的。首先用适量的分析纯 $\text{SrCO}_3, \text{CaCO}_3, \text{Y}_2\text{O}_3$ 和 CuO 充分混合研磨后于空气中 930°C 下,灼烧20小时,制备出 $\text{Sr}_{1-x}(\text{Y}_n, \text{Ca}_n)_x\text{Cu}_2\text{O}$ 母体。制得的母体材料和 PbO 按标称成份 $(\text{Pb}_n, \text{Sr}_n)_x\text{Sr}_{1-x}(\text{Y}_n, \text{Ca}_n)_x\text{Cu}_2\text{O}$ 混合研磨并压成 Pellet, 在管式炉内于空气中进行烧结。在不同条件下对样品进行退火处理,得到不同的 $T_c(\text{onset})$ 样品。样品的制备条件及所得到部分样品的性能如表一所示。用四针引线法测定了 (Pb,Sr)-1212样品的 R-T 曲线。用提拉法磁强计在外场为 60 Oe 的条件下,测量了样品的 M-T 曲线。以 Rigaku 衍射仪,用 $\text{Cu-K}\alpha$ 辐射源记录了样品的 X-ray 衍射数据,据此计算出样品的晶胞参数

表一. $(\text{Pb}_n, \text{Sr}_n)_x\text{Sr}_{1-x}(\text{Y}_n, \text{Ca}_n)_x\text{Cu}_2\text{O}$ 样品制备及 T_c 的比较

样品编号	制 备 方 法	T_c (K)	
		onset	zero
a	1040°C, 3小时; 慢冷到500°C, 保温2小时; 空气中淬火	109	51
b	1040°C, 3小时; 慢冷到800°C, 保温2小时; 空气中淬火	80	70
c	1040°C, 3小时; 慢冷到800°C, 空气中淬火	71	46
d	1040°C, 3小时; 慢冷到950°C, 空气中淬火	半 导 体 性	

表二. 在 (Pb, M) -1212 系列样品中处于 (Pb, M) -O 面中的具有不同电子组态的金属离子 M^{2+} 的离子半径 (配位数是6) 和相应样品的 $T_c(\text{onset})$ 比较

电 子 组 态	S^2P^6			d^{10}		
	离子名称	S^{2+}	Ca^{2+}	Mg^{2+}	H_2^{2+}	Cd^{2+}
离子半径 (Å)	1.13	1.00	0.72	1.10	0.95	0.73
$T_c^{\text{电}}(\text{onset})$ (K)	109 ^(a)	90 ^(a)	60 ⁽¹⁰⁾	100 ⁽¹¹⁾	92 ⁽¹³⁾	77 ⁽¹⁵⁾
$T_c^{\text{磁}}(\text{onset})$ (K)	104 ^(a)	80 ^(a)	60 ⁽¹⁰⁾	90 ⁽¹¹⁾	92 ⁽¹³⁾	76 ⁽¹⁵⁾

$T_c^{\text{电}}(\text{onset})$: 由电阻法测得的 $T_c(\text{onset})$ 值。
 $T_c^{\text{磁}}(\text{onset})$: 由磁测量法测得的 $T_c(\text{onset})$ 值。
 (a): 我们的结果。

为 $a=3.814\text{Å}, c=11.912\text{Å}$ 。利用我们的 (Pb,Sr)-1212 样品的 $T_c(\text{onset})=109\text{K}$ 的结果,与不同国家多个科研组得到的 (Pb,M)-1212 系列样品的超导性能参数,如 $T_c(\text{onset})$, 结构参数等进行了比较,其结果列于表二,表三中。

3 分析和讨论

图1是 $(\text{Pb}_n, \text{Sr}_n)_x\text{Sr}_{1-x}(\text{Y}_n, \text{Ca}_n)_x\text{Cu}_2\text{O}$ 不同相样品的 R-T 曲线。由图知样品 a 的 $T_c(\text{onset})=109\text{K}, T_c(\text{zero})=51\text{K}$; 样品 b 的 $T_c(\text{onset})=80\text{K}, T_c(\text{zero})=70\text{K}$ 。样品 c 的 $T_c(\text{onset})=71\text{K}, T_c(\text{zero})=46\text{K}$ 。

(zero)=46K。样品d为半导体性。由上述样品的 $T_c(\text{onset})$ 及其淬火温度数据,得到如图2所示关系曲线。这条曲线与 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 的结果⁽¹⁸⁾有可类比之处。这是由于 $(\text{Pb}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{Sr}_2(\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{Cu}_3\text{O}_7$ 的晶体结构与 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 相类似,所不同的是Y-123含有的Cu-O链在(Pb,Sr)-1212中对应的是(Pb,Cu)-O面,因而在含氧量与 $T_c(\text{onset})$ 的关系上两者有类似之处。为寻

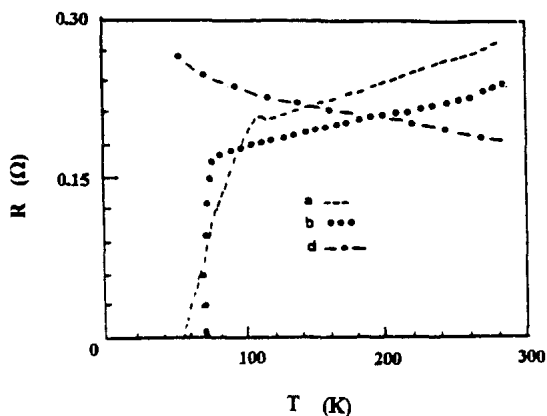


图1. 不同淬火处理方式得到的 $(\text{Pb}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{Sr}_2(\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{Cu}_3\text{O}_7$ 样品的R-T曲线。

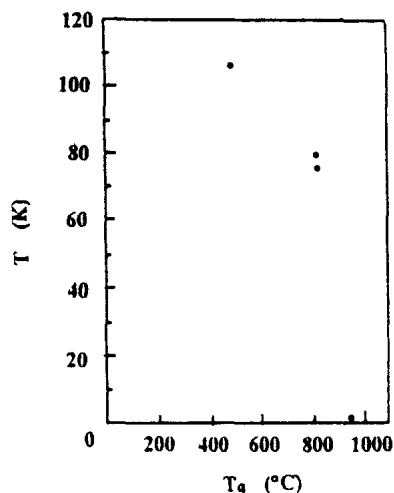


图2. $(\text{Pb}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{Sr}_2(\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{Cu}_3\text{O}_7$ 样品的 $T_c(\text{onset})$ 与淬火温度的关系。

求(Pb,Sr)-1212超导体的高 T_c 相与低 T_c 相之间的关系,我们把低 T_c 相的样品,即样品b置于流动氧气中,在 800°C 下退火处理12小时,再测量其R-T曲线,所得的曲线与样品a的相似: $T_c(\text{onset})=105\text{K}$, $T_c(\text{zero})=49\text{K}$ 。把 $T_c(\text{onset})=109\text{K}$ 的含高 T_c 相的样品即样品a置于流动氮气中,在 800°C 下处理12小时,测得的R-T曲线与样品b的相似: $T_c(\text{onset})=80\text{K}$, $T_c(\text{zero})=65\text{K}$ 。可见在氧气氛中处理后低 T_c 相的(Pb,Sr)-1212样品中有部分转变成了高 T_c 相。由上述结果可知(Pb,Sr)-1212超导体中的高 T_c 相对应于含氧量多的结构,低 T_c 相对应于含氧量少的结构。这也就是为什么样品a、b的X-ray衍射图在不同气氛处理后无区别的原因,因为利用X-ray衍射图无法测定出晶胞中氧含量的变化。

图3是样品a、b的M-T曲线。由图可知在我们的外加磁场为60 Oe的测量条件下,无法探测出(Pb,Sr)-1212样品中高 T_c 相的存在。这表明样品中高 T_c 相的含量很少。这一结果与T. Rouillon等人的结果相一致。T. Rouillon^(7,8)等人制备的(Pb,Sr)-1212样品,有时仅能用磁测量法测出其中有高 T_c 相存在,而电阻测量为半导体,有时则与我们的结果一样。Raveau⁽¹⁹⁾等人的磁测量结果表明不同氧压下制得的 $(\text{Pb}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{Sr}_2(\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{Cu}_3\text{O}_7$ 样品的 $T_c(\text{Onset})$ 不同,高者可达88K,低者为77K。综合这些结果可知由于制备(Pb,Sr)-1212样品的最佳条件不完全清楚,因此制备出的 $T_c(\text{onset}) > 100\text{K}$ 的样品中仅含部份高 T_c 相,其 $T_c(\text{zero})$ 也较低。

为研究(Pb, M)-1212系列样品的结构,将M=Sr, Ca, Mg, Hg, Cd, Cu这六种样品加以比较很有必要。表二列出了有关离子外层电子结构、离子半径(均系六配位)大小及相应样品的Tc(onset)值。由表二知: Sr²⁺, Ca²⁺, Mg²⁺属于S²P⁶外层电子结构,三者离子半径大小顺序为 r_{Sr²⁺} > r_{Ca²⁺} > r_{Mg²⁺},相应样品的电阻法测得的Tc(onset)值的顺序为(Pb, Sr)-1212 > (Pb, Ca)-1212 > (Pb, Mg)-1212; Hg²⁺, Cd²⁺, Cu²⁺属于有闭合壳层d¹⁰的外层电子结构,三者的离子半径大

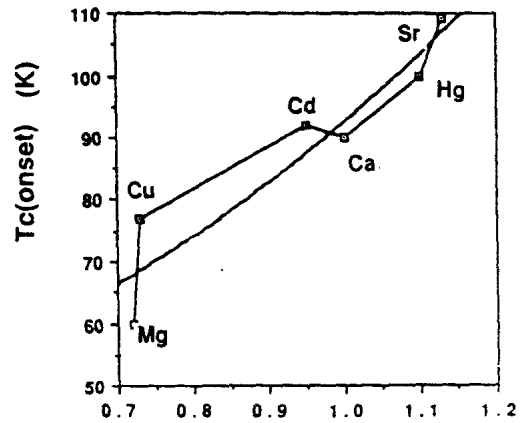
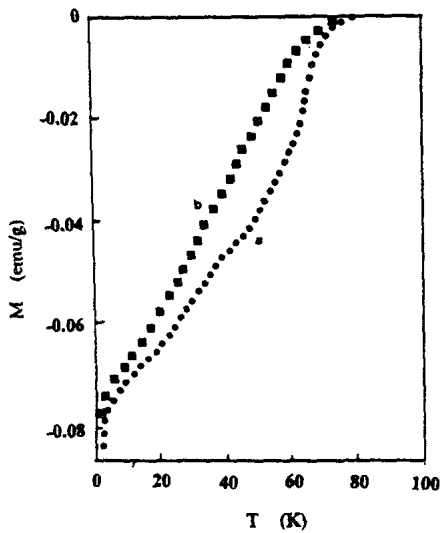
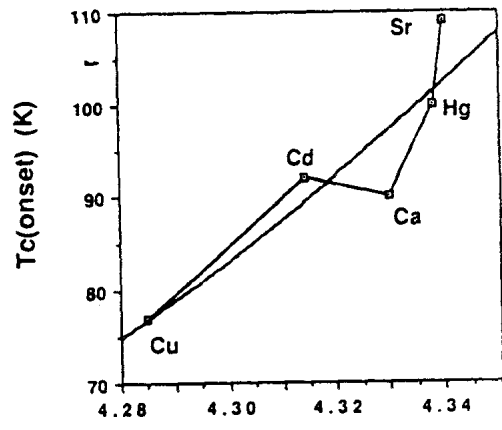
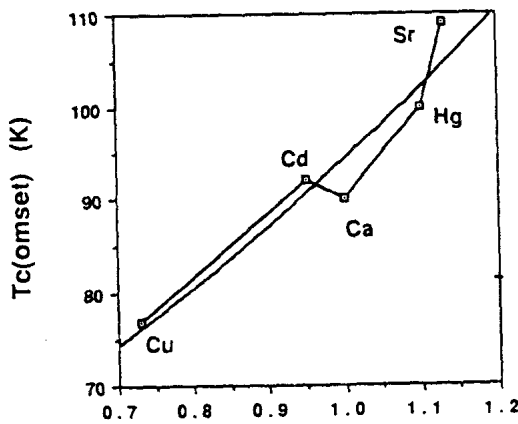


图3. (Pb_xSr_{1-x})Sr₂(Y_xCa_{1-x})Cu₃O₇样品的M-T曲线。(a)含高Tc相的样品,(b)低Tc相样品。

(a)1 离子半径 (Å)



(a)2 离子半径 (Å)

(b) Cu-O(2)键和(Pb, M)-O(2)键的键长之和 (Å)

图4. (a)(Pb, M)-1212系列样品中的M²⁺离子半径和相应样品的Tc(onset)的关系,其中(1)为包含Mg²⁺, (2)为不包含Mg²⁺. (b)(Pb, M)-1212系列样品的Cu-O(2)与(Pb, M)-O(2)两键的键长之和与Tc(onset)的关系。

小顺序为 $r_{\text{Hg}^{2+}} > r_{\text{Cd}^{2+}} > r_{\text{Cu}^{2+}}$, 相应样品电阻法测得的 $T_c(\text{onset})$ 顺序为: (Pb, Hg)-1212 > (Pb, Cd)-1212 > (Pb, Cu)-1212。若将这六种样品一起进行比较, 离子半径大小顺序为: $r_{\text{Sr}^{2+}} > r_{\text{Hg}^{2+}} > r_{\text{Ca}^{2+}} > r_{\text{Cd}^{2+}} > r_{\text{Cu}^{2+}} > r_{\text{Mg}^{2+}}$, 相应样品的电阻法测得的 $T_c(\text{onset})$ 大小顺序则为 (Pb, Sr)-1212 > (Pb, Hg)-1212 > (Pb, Cd)-1212 > (Pb, Ca)-1212 > (Pb, Cu)-1212 > (Pb, Mg)-1212。此结果如图4a所示。其中a(1)为包含 Mg^{2+} 的曲线, a(2)为不包含 Mg^{2+} 的曲线。对于磁测量方法测得的 $T_c(\text{onset})$ 大小顺序也与电阻法测量的结果相类似。由图4(a)可知在 (Pb, M)-1212系列样品中基本是 M^{2+} 离子半径大者相应样品的 $T_c(\text{onset})$ 也高。为探索 M^{2+} 离子半径的大小影响 (Pb, M)-1212系列样品的 $T_c(\text{onset})$ 的原因, 我们比较了离子半径与键长的关系。从表三所列数据可以看出 M^{2+} 离子半径大小在 (Pb, M)-1212晶体结构中直接影响的是Cu-O(2)键和(Pb, M)-O(2)键的两键长之和。首先由表三知 (Pb, M)-1212样品 ($M = \text{Sr, Ca, Hg, Cd}$) 的晶胞参数C值均大于 (Pb, Cu)-1212样品的C值。同时又知 (Pb, M)-1212中的Cu-O(2)键和 (Pb, M)-O(2)键的键长之和均大于 (Pb, Cu)-1212的Cu-O(2)和 (Pb, Cu)-O(2)两键的键长之和。将 (Pb, M)-1212和 (Pb, Cu)-1212样品的由电阻法测得的 $T_c(\text{onset})$ 值与它们的Cu-O(2)键和 (Pb, M)-O(2)键的两键之和的数据作成曲线, 如图4(b)所示。比较图4中a(2)和b两条曲线, 两者形状很类似。这表明 (Pb, M)-1212样品的晶胞参数C值大于 (Pb, Cu)-1212样品的C值主要原因是 M^{2+} 离子半径大于 Cu^{2+} 的离子半径。 M^{2+} 的增大导致了Cu-O(2)键和 (Pb, M)-O(2)键的两键长之和大于了Cu-O(2)和 (Pb, Cu)-O(2)两键的键长之和, 或者说Cu-O(2)键和 (Pb, M)-O(2)键的两键长之和的变化是导致 (Pb, M)-1212样品的晶胞参数C大于 (Pb, Cu)-1212的C值的原因, 也是导致 (Pb, M)-1212样品的 $T_c(\text{onset})$ 均大于 (Pb, Cu)-1212样品的 $T_c(\text{onset})$ 的原因。

表三. (Pb, M)-1212系列样品的晶胞常数a、c和原子间距离与 (Pb, Cu)-1212样品的相关参数比较

(Pb, M)-1212中 M 元素名称	$S_r^{(7)}$	$C_a^{(18)}$	$H_g^{(11)}$	$C_d^{(13)}$	$C_u^{(15)}$
a	(A) 3.817	3.8141	3.8159	3.8054	3.828
c	(A) 11.907	11.916	11.950	11.914	11.882
Cu-O(1)	(A) 1.91	1.91	1.918	1.914	1.916
Cu-O(2)	(A) 2.17	2.28	2.252	2.137	2.343
(Pb, M)-O(2)	(A) 2.17	2.05	2.086	2.177	1.942
(Pb, M)-O(3)	(A) 2.70	2.70	2.290	2.691	2.291
Sr-O(1)	(A) 2.71	2.75	2.744	2.778	2.744
Sr-O(2)	(A) 2.72	2.73	2.733	2.710	2.751
Sr-O(3)	(A) 2.51	2.49	2.546	2.500	2.555
(Y, Ca)-O	(A) 2.44	2.41	2.397	2.390	2.420
Cu-O(2) + (Pb, M)-O(2)	(A) 4.34	4.33	4.338	4.314	4.285