

在氧-水蒸气存在下单一相 $\text{Sr}_2(\text{Gd},\text{Ce})_2\text{Cu}_2\text{RuO}_{10}$ 的合成及其电学性质^{*}

李明德^{1,3)} 王忠兵³⁾ 杨宏顺^{1,2)} 阮可青^{1,2)} 曹烈兆^{1,2)} 陈祖耀^{1,3)}

¹⁾ 中国科学技术大学结构研究开放实验室, 合肥 230026)

²⁾ 中国科学技术大学物理系, 合肥 230026)

³⁾ 中国科学技术大学化学系, 合肥 230026)

(2002 年 3 月 7 日收到 2003 年 3 月 5 日收到修改稿)

传统固相反应所合成的锶系钉铜氧化物, 通常总伴有少量铁磁性 SrRuO_3 杂相。采用氧(或空气)水蒸气混合气氛下的新型固相反应, 既能成功合成锶系钉铜氧化物的前驱物纯相 $\text{Sr}_2\text{GdRuO}_6$ (211 相), 也能进一步在相对低的温度下成功合成锶系钉铜氧 1222 纯相化合物 $\text{RuSr}_2(\text{Gd},\text{Ce})_2\text{Cu}_2\text{O}_{10}$ (Ru-1222), 使其中 SrRuO_3 杂相含量大大减少。详细讨论了新型固相反应下产物的形成及其机理, 并涉及 SrRuO_3 杂相的存在对 $\text{RuSr}_2(\text{Gd},\text{Ce})_2\text{Cu}_2\text{O}_{10}$ 产物电学性质的影响。结果表明, 水蒸气的作用能抑制前驱物合成中 SrRuO_3 杂相的形成, 进而控制反应产物 Ru-1222 相中 SrRuO_3 杂相的存在, 而后者又有利于 Ru-1222 相超导电性的获得。

关键词: 水蒸气参与的新型固相反应, $\text{RuSr}_2(\text{Gd},\text{Ce})_2\text{Cu}_2\text{O}_{10}$ 纯相, SrRuO_3 杂相, 电学性质

PACC: 7470

1. 引言

锶系列 Ru-1212 相超导化合物 $\text{RuSr}_2\text{LnCu}_2\text{O}_8$ ($\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Y}$) 的合成引起人们的极大兴趣^[1-3]。这些化合物特别是 $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$ 化合物具有超导电性与铁磁性共存的奇异现象更令人关注^[3,4]。我们注意到, 在采用传统固相反应合成 $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$ (Ru-1212) 的过程中^[5], 所得产物通常伴有少量具有铁磁性的 SrRuO_3 杂相, 不易得到纯单相样品, 虽然有些报道的产物从 XRD 分析来看还相当的纯^[1,6,7], 但所用的固相反应温度一般都高于 1000°C, 有的超过 1100°C^[7]。我们还注意到, 在上述四种超导铜氧化合物中, 实际上只有 $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$ (Ru-1212 相) 具有对应的前驱物 $\text{Sr}_2\text{GdRuO}_6$ (211 相)^[2], 即当把此 Ru-1212 相置于 N_2 气氛中高温煅烧时, 前者就会分解成 $\text{Sr}_2\text{GdRuO}_6$ 和 Cu_2O 。因此, 有时为合成 $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$ 纯相化合物, 常常先合成含有 SrRuO_3 杂相的 $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$ 化合物, 然后交替地

在 N_2 和 O_2 气氛中处理, 通过 $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$ 和 $\text{Sr}_2\text{GdRuO}_6$ 两相之间的相互转换关系以除去 SrRuO_3 杂相^[2]。显然, 这种做法不但过程烦琐, 所得到的 $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$ 样品仍免不了含有少量的 SrRuO_3 杂相。

对于锶系列 Ru-1222 相化合物 $\text{RuSr}_2(\text{Gd},\text{Ce})_2\text{Cu}_2\text{O}_{10}$ 的合成同样有类似情况, 为获得纯相, 使用的传统固相反应温度一般很高, 有的合成过程烦琐, 即便如此, 一旦中间环节控制欠佳, 仍免不了使结果产物中混有 SrRuO_3 杂相^[1,8-10]。至今尚未见有采用其他类型固相反应合成不含 SrRuO_3 杂相的 $\text{RuSr}_2(\text{Gd},\text{Ce})_2\text{Cu}_2\text{O}_{10}$ 即 Ru-1222 纯相化合物的报道。

近来, 我们的工作指出, 无任何 SrRuO_3 杂相的 $\text{Sr}_2\text{GdRuO}_6$ (211 相) 纯相化合物, 能在低于 1000°C 的温度下通过 O_2 (或空气)水蒸气混合气氛下的新型固相反应来合成^[11], 该反应是目前惟一水蒸气对固相反应成相产生有利作用的实验报道。显然, 在此新型固相反应和反应产物的基础上, 即以无任何

* 国家科学技术部基金(批准号: JVKBRMF-G19990646)资助的课题。

† 通讯联系人。E-mail: czzy@ustc.edu.cn, 电话: 0551-3607605

SrRuO_3 杂相的 $\text{Sr}_2\text{GdRuO}_6$ (211相) 纯相为前驱物, $\text{RuSr}_2(\text{Gd},\text{Ce})_2\text{Cu}_2\text{O}_{10}$ 即锶系列 Ru-1222 纯相化合物也应能顺利合成。本文报道, 采用氧(或空气)-水蒸气混合气氛下的新型固相反应, 既能成功合成锶系钌铜氧化物的前驱物纯相 $\text{Sr}_2\text{GdRuO}_6$, 也能进一步在相对低的温度下成功合成锶系钌铜氧 1222 纯相化合物 $\text{RuSr}_2(\text{Gd},\text{Ce})_2\text{Cu}_2\text{O}_{10}$, 使其中 SrRuO_3 杂相的含量大大减少。作者详细讨论了新型固相反应下产物的形成及其机理, 并涉及 SrRuO_3 杂相的存在对 $\text{RuSr}_2(\text{Gd},\text{Ce})_2\text{Cu}_2\text{O}_{10}$ 产物电学性质的影响。结果表明, 水蒸气的作用能抑制先驱物合成中 SrRuO_3 杂相的形成, 进而控制结果产物 Ru-1222 相中 SrRuO_3 杂相的存在, 而后者又有利于产物超导电性的获得。

2. 实验部分

$\text{RuSr}_2(\text{Gd},\text{Ce})_2\text{Cu}_2\text{O}_{10}$ (Ru-1222) 纯相的合成采用两步法, 即先合成 $\text{Sr}_2\text{GdRuO}_6$ (211相) 化合物, 然后以此为前驱物再制备 Ru-1222 相。典型的合成过程如下。

2.1. $\text{Sr}_2\text{GdRuO}_6$ (211相) 前驱物的合成

起始原料为分析纯的 SrCO_3 , Gd_2O_3 和 RuO_2 。因为市售 RuO_2 通常含有一般大于 10% 的结晶水, 因此称量前需在 400—500°C 下烘烤 6 h 以上, 自炉子中取出后置于保干器中冷却并快速称量, 按 $\text{Sr}_2\text{GdRuO}_6$ 化学计量配料, 充分混合研磨, 所得粉体经在 O_2 气氛中加热到 600°C 后, 通入水蒸气, 并升温至 950°C 恒温烧成 24 h, 然后停止通水蒸气, 缓慢冷却至室温, 所得产物即为 $\text{Sr}_2\text{GdRuO}_6$ 前驱物。

2.2. $\text{RuSr}_2(\text{Gd},\text{Ce})_2\text{Cu}_2\text{O}_{10}$ (Ru-1222) 纯相的合成

起始原料为分析纯的 CeO_2 , Gd_2O_3 , CuO 和上述所合成的 $\text{Sr}_2\text{GdRuO}_6$ 前驱物。按 $\text{RuSr}_2\text{Gd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{Cu}_2\text{O}_y$ 化学计量配料, 其中 x 为 0.5—0.9, 所得粉体经充分混合研磨并在 950°C 流动氧气氛中恒温烧结 24 h, 在缓慢冷却至室温后再研磨压片, 并再次在 1050°C 流动氧气氛中恒温烧结 24 h, 经退火后所得产物即为 $\text{RuSr}_2\text{Gd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{Cu}_2\text{O}_y$ 化合物。样品的退火条件为 Ar 气氛或 600°C 和 50×10^5 Pa 的氧气氛。

为讨论所得产物的电学性质, 我们还用前驱物固相反应法制备了比较样品, 所用的制备条件完全

相同, 只是前驱物采用的是由传统固相反应所得的含有 SrRuO_3 杂相的 $\text{Sr}_2\text{GdRuO}_6$ 化合物, 按 $\text{RuSr}_2\text{Gd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{Cu}_2\text{O}_y$ 中 $x = 0.6$ 即 $\text{RuSr}_2\text{Gd}_{1.4}\text{Ce}_{0.6}\text{Cu}_2\text{O}_y$ 化学计量配料。样品的退火条件均为 600°C 和 50×10^5 Pa 的氧气氛。

x 射线粉末衍射分析在 MXP18AHF 型 x 射线衍射仪和丹东生产的 Y-4Q X 射线衍射仪上进行, Cu 靶, $K\alpha_1$ 辐射, $\lambda = 0.154056$ nm。电阻测量采用标准的四引线法, 为比较起见, 对某些样品还进行了热电势测量, 测量方法参见文献 [12—15]。

3. 结果与讨论

3.1. 无 SrRuO_3 杂相的 $\text{Sr}_2\text{GdRuO}_6$ (211相) 的合成及其形成机理

正如文献和我们相关实验指出的那样, 传统固相反应, 即从起始原料 $\text{SrCO}_3 + \text{Gd}_2\text{O}_3 + \text{RuO}_2$ 出发的固相反应, 所合成的 $\text{Sr}_2\text{GdRuO}_6$ 化合物总伴有少量铁磁性 SrRuO_3 杂相, 但当采用在氧气-水蒸气混合气氛中的新型固相反应时, 很容易获得无任何 SrRuO_3 杂相的纯相产物, 此时, 即使把纯氧改成空气气氛结果也类似。正如图 1 XRD 谱显示的, 所合成的纯相 $\text{Sr}_2\text{GdRuO}_6$ 化合物为正交相, 晶胞参数为 $a = 0.5814$ nm, $b = 0.5802$ nm, $c = 0.8206$ nm。

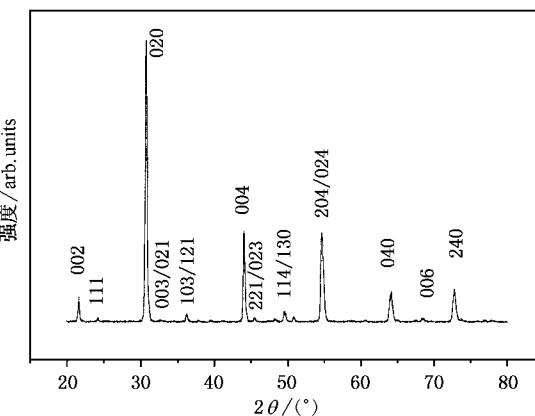
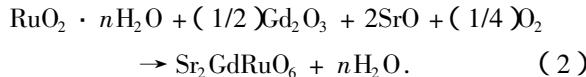
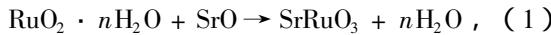


图 1 在 O_2 -水蒸气气氛下新型固相反应合成 $\text{Sr}_2\text{GdRuO}_6$ 的 x 射线粉末衍射花样

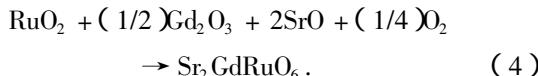
通过反复比较有或没有水蒸气参与的两类固相反应的 XRD 花样可以看出, 水蒸气的确对固相反应中 $\text{Sr}_2\text{GdRuO}_6$ 的成相产生有利作用。

众所周知, 市售的 RuO_2 有时会含有高达 14%

的结晶水,这是因为常温常压下 RuO_2 很易形成 $\text{RuO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 水合物所至,所以作者曾经设想,在高温和水蒸气气氛下,所形成的水合物 $\text{RuO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 会使上述固相反应的杂相 SrRuO_3 分解,从而使后者转化为 $\text{Sr}_2\text{GdRuO}_6$,所以我们又设计了从起始原料 $\text{SrRuO}_3 + \text{Gd}_2\text{O}_3 + \text{SrCO}_3$ 出发通过传统固相反应和有水蒸气参与的新型固相反应进行比较(均为 950℃ 烧成 24 h)结果表明,前者大部分 SrRuO_3 已经转化为 $\text{Sr}_2\text{GdRuO}_6$ 相,而后者,即在有水蒸气参与的新型固相反应中,产物 $\text{Sr}_2\text{GdRuO}_6$ 中仍含有大量的杂相 SrRuO_3 没有转化.显然,水蒸气的作用,并不如我们初期所设想的那种分解结果,而恰恰是不利于把该类固相反应中杂相 SrRuO_3 转化为 $\text{Sr}_2\text{GdRuO}_6$ 相.因此有理由认为,在新型固相反应的合成过程中,水蒸气的作用应该是抑制 SrRuO_3 的形成,即在氧(或空气)-水蒸气的混合气氛中,无 SrRuO_3 杂相存在的 $\text{Sr}_2\text{GdRuO}_6$ 的成相机理为



相比于无水蒸气存在的传统固相反应,成相反应为



事实上,当从能量角度即从成相反应生成自由能角度来考察时,水蒸气与 RuO_2 之间的结合能同时降低 SrRuO_3 和 $\text{Sr}_2\text{GdRuO}_6$ 的成相自由能,但四元化合物 $\text{Sr}_2\text{GdRuO}_6$ 的成相反应自由能下降总比相应的三元化合物 SrRuO_3 大得多,因此,水蒸气的存在相对而言不利于 SrRuO_3 而有利于 $\text{Sr}_2\text{GdRuO}_6$ 形成.

3.2. 以无 SrRuO_3 杂相存在的 $\text{Sr}_2\text{GdRuO}_6$ 为前驱物合成 $\text{RuSr}_2\text{Gd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{Cu}_2\text{O}_y$ ($x = 0.5-0.9$) 纯相化合物

实验指出,当以无 SrRuO_3 杂相存在的 $\text{Sr}_2\text{GdRuO}_6$ 作前驱物时,即从原料体系 $\text{Sr}_2\text{GdRuO}_6 + \text{CuO}$ 出发,通过传统固相反应即可方便地获得无 SrRuO_3 杂相存在的 $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$ (Ru-1212) 纯相化合物^[16]. 同样,只要使用无 SrRuO_3 杂相存在的 $\text{Sr}_2\text{GdRuO}_6$ 作前驱物,并伴以相应的其他反应物,即能合成出 $\text{RuSr}_2\text{Gd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{Cu}_2\text{O}_y$ ($x = 0.5-0.9$) 一系

列 Ru-1212 化合物,产物中几乎都没有 SrRuO_3 杂相存在,随铈量的增加,晶胞体积无明显变化,只是 110 衍射峰强度有所增强. 图 2 显示 $\text{RuSr}_2\text{Gd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{Cu}_2\text{O}_y$ 中 $x = 0.6$ 的 $\text{RuSr}_2\text{Gd}_{1.4}\text{Ce}_{0.6}\text{Cu}_2\text{O}_y$ 纯相化合物典型 X 射线衍射花样,系四方晶胞,晶胞参数为 $a = 0.3836$ nm, $c = 2.847$ nm. 图 3 为 $\text{RuSr}_2\text{Gd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{Cu}_2\text{O}_y$ ($x = 0.3$ 和 0.5) 的热电势测量结果,热电势均为正值,表明这类化合物具有空穴型载流子类型.

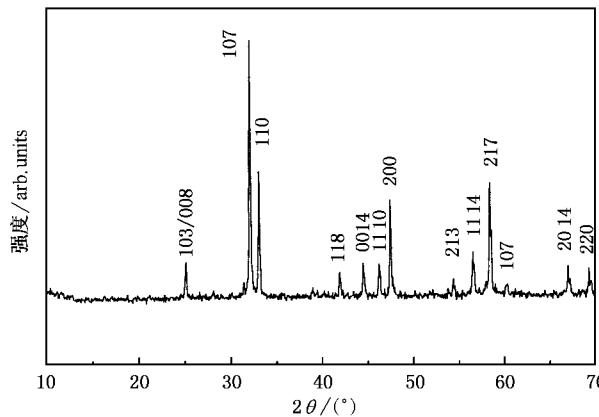


图 2 由 $\text{Sr}_2\text{GdRuO}_6$ 作前驱物合成 $\text{RuSr}_2\text{Gd}_{1.4}\text{Ce}_{0.6}\text{Cu}_2\text{O}_y$ 纯相的 X 射线粉末衍射花样

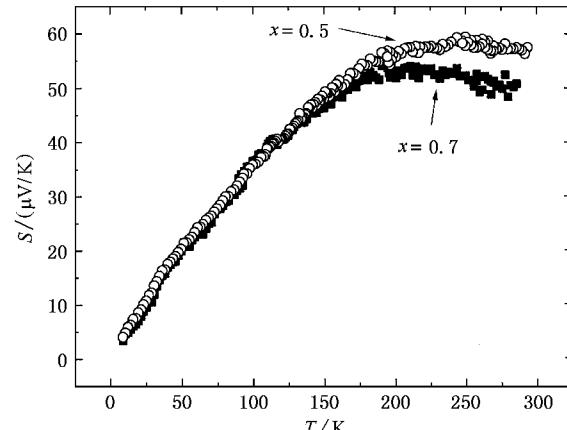


图 3 Ru-1222 相化合物 $\text{RuSr}_2\text{Gd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{Cu}_2\text{O}_y$ ($x = 0.3$ 和 0.5) 的热电势与温度关系

3.3. 涉及新型固相反应合成的结果产物 $\text{RuSr}_2\text{Gd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{Cu}_2\text{O}_y$ ($x = 0.5-0.9$) Ru-1222 相的电学性质

通过所得化合物的电阻-温度关系测量,可以认为,在所用制备条件下,所有涉及新型固相反应合成产物 $\text{RuSr}_2\text{Gd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{Cu}_2\text{O}_y$ ($x = 0.5-0.9$) 的电学性

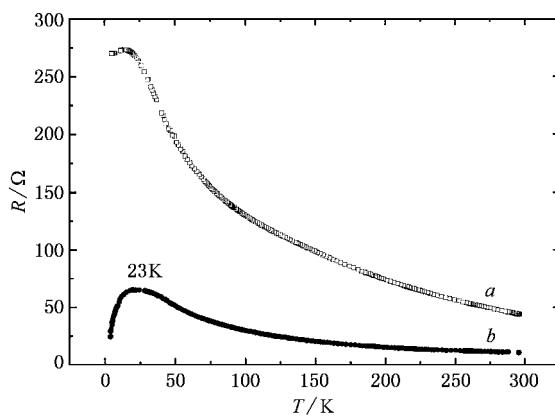


图4 以无(a)或有 SrRuO_3 杂相存在(b)的 $\text{Sr}_2\text{GdRuO}_6$ 为前驱物, 合成并经退火处理后所得样品 $\text{RuSr}_2\text{Gd}_{1.4}\text{Ce}_{0.6}\text{Cu}_2\text{O}_y$ 的电阻-温度关系

质均为半导体行为, 尽管它们仍具有空穴型载流子类型。相比起来, 类似条件下制备的比较样品, 即以含有 SrRuO_3 杂相的 $\text{Sr}_2\text{GdRuO}_6$ 为前驱物所合成的 $\text{RuSr}_2\text{Gd}_{1.4}\text{Ce}_{0.6}\text{Cu}_2\text{O}_y$ 样品, 虽然初始时也具有半导体行为, 但经 600°C 和 $50 \times 10^5 \text{ Pa}$ 的氧气氛退火后很容易呈现出超导转变(24 K)的趋势(图4(b)); 而同样的退火条件却仍使新型固相反应合成产物 $\text{RuSr}_2\text{Gd}_{1.4}\text{Ce}_{0.6}\text{Cu}_2\text{O}_y$ 维持半导体行为(图4(a)), 即使经 Ar 气退火处理后(当然 x 射线衍射花样无任何显著变化)也是如此, 虽然电阻值有两个数量级的减少。由此看来, 涉及新型固相反应的合成产物

$\text{RuSr}_2\text{Gd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{Cu}_2\text{O}_y$ 在一般条件下通过采用氧含量调节, 致使达到超导电性的过程至少要困难得多。这是否意味着 SrRuO_3 杂相存在会有利于 Ru-1222 纯相超导电性的获得呢? 我们认为这种可能性不是完全没有。因为 SrRuO_3 和 $\text{Sr}_2\text{GdRuO}_6$ 中的 Ru 化学价分别是 Ru^{4+} 和 Ru^{5+} , 而 $\text{RuSr}_2(\text{Gd},\text{Ce})_2\text{Cu}_2\text{O}_{10}$ 化合物中假设仅以 $\text{RuSr}_2\text{GdCeCu}_2\text{O}_{10}$ 计, 则 Ru 也是 Ru^{5+} 状态, 所以即使从 Jahn-Teller 效应考虑, SrRuO_3 中 Ru^{4+} 的存在应有利于 $\text{RuSr}_2\text{Gd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{Cu}_2\text{O}_y$ 化合物中 Ru 位混合价(Ru^{4+} , Ru^{5+})的形成, 换句话说, 由于 Ru^{4+} 在 Ru^{5+} 中的掺杂将有利于氧化学计量的调节, 在 CuO_2 面上引入空穴载流子从而有利于超导电性的获得。

4. 结 论

采用氧(或空气)-水蒸气混合气氛下的新型固相反应, 能成功合成锶系钌铜氧化物的前驱物纯相 $\text{Sr}_2\text{GdRuO}_6$, 进而在相对低的温度下合成无任何 SrRuO_3 杂相存在的锶系钌铜氧 1222 纯相化合物 $\text{RuSr}_2(\text{Gd},\text{Ce})_2\text{Cu}_2\text{O}_{10}$ 。新型固相反应中, 水蒸气的作用是抑制 SrRuO_3 杂相的形成, 而不是有利于把 SrRuO_3 杂相转化为 $\text{Sr}_2\text{GdRuO}_6$ 相, 这就大大减少了结果产物 Ru-1222 相中 SrRuO_3 杂相的存在, 这种存在可能有利于 Ru-1222 相超导电性的获得。

- [1] Bauerfeind L, Widder W and Braun H F 1995 *Physica C* **254** 151
- [2] Bauerfeind L, Widder W and Braun H F 1996 *J. Low Temp. Phys.* **105** 1605
- [3] Takagiwa H, Akimitsu J, Kawano-Furukawa H and Yoshizawa H 2001 *J. The Phys. Soc. Japan* **70** 333
- [4] Bernhard C *et al* 1999 *Phys. Rev. B* **59** 14099
- [5] Tang K B, Qian Y T, Zhao Y D, Yang L, Chen Z Y, Zhang Y H 1996 *Physica C* **259** 168
- [6] Kenji O, Tomonori M, Teru H, Jun-ichi S, Kohji K 1999 *J. Low Temp. Phys.* **117** 855
- [7] Litvinchuk A P, Iliev M N, Xue Y Y, Meng R L and Chu C W 2000 *Phys. Rev. B* **62** 9709
- [8] Felner I, Asaf U, Levi Y, Millo O 2000 *Physica C* **334** 141
- [9] Felner I, Sonin E B, Machi T, Koshizuka N 2000 *Physica C* **334** 715
- [10] Williams G V M, Ryan M 2001 *Phys. Rev. B* **64** 4515
- [11] Mingde L, Min Y, Zhongbing W, Hongshun Y, Liezhao C, Zuyao C 2002 *J. Crystal Growth* **241** 1
- [12] Yang H S, Li P C *et al* 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 2155 (in Chinese) [杨宏顺、李鹏程等 2002 物理学报 **51** 2155]
- [13] Wang C H, Mo W Q *et al* 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 1816 (in Chinese) [王翠焕、莫维勤等 2002 物理学报 **51** 1816]
- [14] Wang W H, Zhou Y Q *et al* 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 2047 (in Chinese) [王文虎、周玉琴等 2000 物理学报 **49** 2047]
- [15] Li H L, Ruan K Q *et al* 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 2044 (in Chinese) [李慧玲、阮可青等 2001 物理学报 **50** 2044]
- [16] Mingde L, Min Y, Zhongbing W, Hongshun Y, Yuan Hu, Zuyao C, Zhiqian L, Liezhao C 2002 *Physica C* **382** 233



$\text{Sr}_2(\text{Gd},\text{Ce})_2\text{Cu}_2\text{RuO}_{10}$ synthesized by a new -type solid-state reaction in the presence of oxygen-water vapor mixed atmosphere and its electric properties *

Li Ming-De^{1,3)} Wang Zhong-Bing³⁾ Yang Hong-Shun^{1,2)} Ruan Ke-Qing^{1,2)} Cao Lie-Zhao^{1,2)} Chen Zu-Yao^{1,3)}

¹⁾ *Structure Research Laboratory, University of Science & Technology of China (USTC), Hefei 230026, China*

²⁾ *Department of Physics, USTC, Hefei 230026, China*

³⁾ *Department of Chemistry, USTC, Hefei 230026, China*

(Received 7 March 2002; revised manuscript received 5 March 2003)

Abstract

Sr-Ru cuprates synthesized via traditional solid-state reaction is always accompanied by the formation of small amounts of SrRuO_3 impurity phase with ferromagnetism. In this paper we report that not only the pure phase compound $\text{Sr}_2\text{GdRuO}_6$ without any ferromagnetic SrRuO_3 impurity phase is successfully prepared by means of a new-type reaction of solid state in presence of O_2 (or air)-water vapor mixed atmosphere, but also $\text{RuSr}_2(\text{Gd},\text{Ce})_2\text{Cu}_2\text{O}_{10}$ (Ru-1222) without any ferromagnetic SrRuO_3 impurity phase is further synthesized under a relative low reactive temperature when the $\text{Sr}_2\text{GdRuO}_6$ is used as a precursor. The authors discuss the formation of the product $\text{Sr}_2\text{GdRuO}_6$ and mechanism of the new-type reaction of solid state in presence of water vapor in detail. In addition, the effects of SrRuO_3 impurity phase on the electric properties of the product Ru $\text{Sr}_2(\text{Gd},\text{Ce})_2\text{Cu}_2\text{O}_{10}$ is also discussed. It suggests that the water vapor for the new-type solid-state reaction is not beneficial to the transformation of SrRuO_3 to $\text{Sr}_2\text{GdRuO}_6$, and it is to suppress the formation of SrRuO_3 due to the formation of $\text{RuO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Thus the amount of SrRuO_3 impurity phase in Ru-1222 phase is controlled in the reaction of solid state. It seems that the presence of a small amount of SrRuO_3 impurity phase is favourable for making the Ru-1222 phase superconductive.

Keywords : new-type reaction of solid state in water vapor, $\text{RuSr}_2(\text{Gd},\text{Ce})_2\text{Cu}_2\text{O}_{10}$, SrRuO_3 , electric properties

PACC : 7470

* Project supported by the Ministry of Science & Technology of China (Grant No. IVKBRSF-G 19990646).