

液氮温区超导体的发现及应用前景

超导现象早在本世纪初就被荷兰科学家昂内斯发现，很长时间里一直作为纯科学进行研究，以了解超导电性的起源。30年代，人们已认识到这是一种宏观尺度的量子现象。1957年，巴丁、库柏、施瑞弗基于电子和声子的相互作用，建立了成功的微观理论。这不仅解释了超导电性的起源，而且是现代凝聚态物理的重要成就；对凝聚态物理以至整个物理学的发展产生了巨大的影响。50年代末和60年代初，第II类超导体及约瑟夫逊效应的发现，促使超导电性的应用开始并逐步地成为一门新的技术，即低温超导技术。从60年代到80年代，超导电性的应用已具有一定的规模和相应的工业部门。低温超导技术有其独特的优越性。例如可以建立基本上无损耗的几万到十几万高斯的磁体，以超导

量子干涉器件为主的磁强计可检测到比 10^{-12} 高斯还弱的微弱磁场；就能量分辨率而言，原则上可接近量子力学测不准原理所限定的极限。所有这些都是其他材料及器件不可代替的。低温超导电技术之所以不能得到广泛的应用，是由于这些超导体必须在极低温度下运行。常用的工作物质是液氮。液氮除价格较贵之外，生产、贮存、运输和使用的技术比较复杂，设备维护相对困难一些，特别是在军事以及工业上，安全系数也是一个问题，在恶劣的环境中使用尤其如此。因此人们一直在探索能在液氮温区甚至在室温下工作的高温超导体。

中国的超导研究开始于 1959 年首次实现氮的液化之后，而探索高临界温度超导电性的研究则始于 1976 年。当时的情况是：A15 结构的 Nb_3Ge 的临界温度已达到 23K，即已在液氮的沸点之上。强耦合超导理论的发展使我们认识到：超导体的临界温度与晶格不稳定性密切相关；只要不发生结构相变，晶格越不稳定，则临界温度越高。不少新的超导机制已经有人提出，如激子模型等。虽然这些模型都不成熟，但都预见有较高的临界温度。正是这 10 年的努力和积累，当 1986 年 9 月我看到 J. G. Bednorz 和 K. A. Müller 的文章^[1]后，立即抓住了该论文的核心，即存在两价铜和三价铜。我们知道：两价铜有杨-泰勒效应，即可发生晶格畸变，而三价铜则没有此效应。当巡游电子在两价铜与三价铜之间运动时，就可从三价铜变成二价铜，即可产生交替的杨-泰勒效应，晶格发生强烈的畸变而又不产生结构相变。这将会导致强烈的电子-声子相互作用。从而会导致较高的超导临界温度。另一方面，该文提到的材料又是钙钛矿结构的氧化物。因此我和同事们认识到 K. A. Müller 等人的工作预示着一一次大的突破。我们就立即抓住这一时机。

1986 年 12 月，我们在多相的 Sr-La-Cu-O 系统中得到了超导起始转变温度为 48.6K 的超导样品。在多相的 Ba-La-Cu-O 中观察到了超导起始转变温度为 46.3K。同时在某些多相的 Ba-La-Cu-O 样品中观察到了电阻在 70K 附近急剧下降以致消失的现象，但样品很不稳定，不能经受几次热循环。我们认识到这种现象可能就是存在转变温度为 70K 的超导迹象。为了重现这种现象，我们采取了淬火方法，企图使可能存在的亚稳态稳定。但样品几乎不表现超导电性。高压方法也不足以使超导临界温度提高到 70K。对于原始材料的化学成分分析，使我们注意到我们所使用的初始原料纯度很差，特别是镧的氧化物。我们采用光谱纯的初始原料，但研制出的样品差不多其超导电性都出现在 35K 左右。这一负的结果，使我们意识到杂质是起了好作用的。从层状的钙钛矿结构的二维特性可知，用钡或镧保持晶格的结构框架，并用原子半径较小的元素代替部分钡或镧，有可能改变二维结构特征。因此，用掺杂方法可能是重复 70K 超导电性的关键。这一思想闸门一经打开，各种掺杂的想法都自然地涌现出来。因为我们并不知道出现高温超导电性的材料的真正结构及化学配比是什么。我们一直坚持用 J. G. Bednorz 和 K. A. Müller 文章中所给出的分子式： $\text{Ba}_{0.5}\text{Ln}_{4.5}\text{Cu}_5\text{O}_{5(3-y)}$ (Ln=稀土等替代元素)，这样获得的多相系统中有可能重复 70K 超导电性。我们自然更容易想到在稀土元素当中实施掺杂与替代。与此同时，研究相图的同事制备了有 112 结构的 $\text{La}_1\text{Ba}_1\text{Cu}_2\text{O}_y$ ，但其临界温度只有 15K。时间的紧迫使我们未能展开研究，其实这就是后来被确认的液氮温区超导体的 123 结构的固溶相。后来，从广播中得知美国的吴茂昆、朱经武宣布研制出液氮温区超导体，但未公布任何技术细节。2 月 19 日我们在多相的 Y-Ba-Cu-O 系统中发现了零电阻为 78.5K，抗磁转变温度为 93K 的液氮温区超导体，于 2 月 21 日将论文送交《科

学通报》。随即重复出第二批样品，并拿到了专利申请号，之后于2月24日中国科学院宣布了这一结果，并同时宣布了材料为钡基的Y-Ba-Cu-O化合物。随着工艺的改进和对结构及化学配比的确立，一个超导体系列 $\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ (Ln=La、Y、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Gd) 形成，其临界温度也都达到了液氮温区范围。

自从高温氧化物超导体发现以来，在材料、机制以及应用三个方面的研究及发展工作都进展很快，使得我们可以预期高 T_c (临界温度) SQUID器件和微波器件将会在今后几年内出现。但是在线材制备和工艺方面仍然存在一些严重的问题。一些新材料不断被发现，从而给出一些新信息。但临界温度并没有取得大的突破。机制方面至今还是未知数。出现如此情况，其原因之一是材料的物理特征还没有被完全认识，尽管与宏观量子现象有关的若干特征，如零电阻，迈斯纳效应、磁通量子化，约瑟夫逊效应和能隙已确认无疑。某些关键性的实验结果还未完定论，如费米面。从某种意义上讲，高 T_c 超导氧化物的非均匀性阻碍了弄清其结构、化学及物理方面的特征，因而也就阻碍了对其机制的理解和应用的实施。下面将对材料、机制和应用三个方面进行一些讨论。

一、材 料

1986年以来，大约有20种超导氧化物已被发现，包括近期发现的双层 CuO_2 面的化合物 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CaCu}_2\text{O}_6$ 系统，其 T_c 为60K，是 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ (214) 的3/2倍，后者只有单层 CuO_2 面，这个特点很像铋系，但却与铋系差别甚大。事实上这里存在一个问题：为什么2201相的铋系和铋系如此不同？从化学键的观点来看，似乎可以找到一个理由，但详细的物理答案还没有。

除去BKB系统外，所有的高 T_c 超导体都是 CuO_2 层堆垛起来的。在这些体系中，铜的氧配位数分别是2, 4, 5, 6。到现在，铋系的2223相具有最高的 T_c ，而且通过加压也没有改变这个纪录。这就意味着 CuO_2 层中铜的氧配位以4和5最佳。当然存在着在某种环境下制备具有更高 T_c 的新材料，或更高 T_c 的电子掺杂超导体的可能性。不过 T_c 与结构上某些特性之间的关联还缺乏普遍性。实际上，在目前状况下摸索更高 T_c 的工作还不能仅仅基于已知的平均结构来进行，需要得到有关结构特征更加精细的结果。

阳离子替代的研究工作一直对于我们理解超导电性的本质具有很大的帮助。相比许多其他元素的替代，在超导氧化物中替代铜的工作还未成功，但同时也没有什么可以信赖的微观理论否定这方面的可能性，替代氧的研究也没有好的结果。至于能否找到室温超导，目前既无成功的理论否定这一点，也无成功的理论支持这一点，仍靠经验和不成熟的探索模型。

结构和化学方面的特征已做了初步的确认。但工作还远远没有彻底完成，特别是氧含量和氧分布的问题，其中包括氧占据的位置与组分偏离之间的关系。例如氧在线性链上所占据的位置、铋系中的氧含量，电子掺杂 $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_y$ 系中氧的正确组分。之所以这样困难，在于缺乏理想的样品。事实上，自从高 T_c 超导氧化物研究一开始，就认识到钙钛矿结构中的缺陷问题对理解超导氧化物的性质所具有的重要性。换句话说，没有缺陷，就没有超导电性。正因为超导电性依赖于缺陷，因此不均匀性问题是研究氧化物超导电性的重要方面。

超导氧化物的临界温度依赖于载流子的浓度,而转变宽度则依赖于样品的完整性。所有这些依赖关系都跟样品中的氧缺位有关,而氧缺位又直接受到化学上的组分偏离和反应过程的影响。某些实验结果似乎表明氧的有序排列起着更重要的作用。结构的不稳定性,以及类似于相变的反常通过内耗等实验也得到证实。层状铜氧高温超导体高温下是热力学稳定的,低温下应用时,材料相的不稳定性问题应引起重视。

一些较大尺寸的缺陷,像晶粒间界、孪晶间界、交生、堆垛层错、第二相等,肯定对应用方面的特性有很大影响。

鉴于上述材料问题,要得到均匀完善的样品(或单晶),需要引进某些新的加工手段。对于混合价的这种系统,结构化学方面的研究工作是非常有用的,同时也是一项长期任务。

二、机制

人们认识到,高温超导电性从其基本特征来看,与低温超导电性是相同的,仍是配对电子的量子凝结,具有零电阻、迈斯纳效应,有超导隧道效应及磁通量子化等特征,但是对于其超导电性的起源尚不清楚,因为成功的以电子-声子相互作用为基础的BCS理论在解决高温超导电性问题时遇到了困难。这是态密度如此之低,无法解释大多数响应函数和高 T_c 的缘故,基于BCS理论的框架,提出过一些新的产生吸引相互作用的媒介。但是所有这些模型都遇到一些不同的困难。

超导氧化物的异乎寻常的正常态性质意味着体系至少不是一个传统的费米液体,因为费米液体系统要求能谱中不存在能隙,并且在非微扰态中是非简并的,例如,在无掺杂或轻掺杂的情形里, $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ ($x=0$)和 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($\delta=1$)是绝缘的反铁磁体;而在重掺杂情形里,它们是超导的(空穴导电),其中霍尔系数 $R_H>0$;在更重掺杂的情形下, $R_H<0$,这就是说:Hubbard能隙消失了,从而费米液体可能复现。(这里 R_H 的范围指的是上面提到的两种氧化物,不是电子型超导氧化物。)许多结果表明,正常态的电阻率服从 $\rho_{ab}\sim AT$ 和 $\rho_c\sim B/T$ 。Raman活性声子模的干涉实验也能看到能隙结构。虽然角分辨光发射指出费米面的存在,这同能带计算是相符的。但至少不是通常情况的正常费米液体,而且有人对实验结果的解释提出过不同看法,最近应用de Hass-von Alphen效应得到的结果并没有给出肯定的答案,低 T_c 高品质的单晶,如铋-2201相样品,需要及早制备出来,用到de Hass-von Alphen效应的实验中。然而理想的2201相超导单晶是很难制备的。

根据目前确认的正常态的物理特性,普遍认为解决机制问题必须完全以新的观念作为出发点,而新的观念往往要追溯到物理学的基本概念中,就像对量子霍尔效应所做的那样。看来高温超导机理的揭示有赖于强相关电子系统多体理论的发展。

三、应用

过去几年来的研究已经证实了应用方面的许多预测,其中电子学方面的应用进展最快。最近来自美国IBM公司的一份报告指出:在带有单一晶粒间界的C轴取向的外延膜

上形成的一个 SQUID 呈现出 $1.5 \times 10^{-30} \text{J/Hz}$ 的本征能量灵敏度, 这个结果是在 77K 对于 60pH 和在 10kHz 的条件下得到的。与 4.2K 的铌直流 SQUID 的结果已经差不多了。但是由于受到跟频率有关的 $1/f$ 噪声的限制, 这种本征能量灵敏度会使在非常低的频率下的应用受到影响。目前还没有什么理论解释这个事实, 也许是结构特性的缘故。对窄晶界或孪晶界的微观性质的理解是需要的。

铌系薄膜制成的 SQUID, 结果喜人。尽管存在一些有关结的品质、磁通变换器、低频噪声等问题, 高 T_c SQUID 应用在今后若干年后将会变得切实可行, 尤其是在液氮供应不足或不便的领域里。这就是说, 对发展中国家, 液氮 SQUID 更有价值。

微波领域的应用同样硕果累累。77K 下高 T_c 超导体的表面电阻比纯铜低 1—2 个数量级, 特别是对于大于 1—10GHz 的高频来说。下一代低损耗, 高 Q 值微波器件会随着高 T_c 超导体的使用而得以发展。若干年之后, 高 T_c 超导无源微波器件会替代现有在微波通信中使用的非超导器件。为了满足微波器件的需要, 超导薄膜制备的某些新工艺应该加速发展。

与半导体器件相结合的应用是大有希望的。原则上说, 在 C-MOS 器件里使用超导联接是不存在原则上的限制。这要求涉及高品质的大块薄膜以及异质联接的问题尽快解决。实现这个领域里的应用看来需要一定时间。

对于强场大电流的应用, 还有一段较长的路要走。即使现今超导体材料的临界电流密度在 77K 和 5Tesla 的条件下已经达到 $2.7 \times 10^4 \text{A/cm}^2$ 。关键性问题在于晶粒间界、钉扎中心、机械性能、非均匀性、稳定性等等。晶粒间界的尺寸大于超导电性的相干长度, 融熔织构生长已表明可以解决这个问题, 但仅仅是对于小尺寸或短样品而言。对于长线或带状样品, 仍存在一些困难。从某种意义上, 需要化学家们的帮助。强场下获得大电流密度需要什么样的钉扎中心尚待弄清楚。考虑到相干长度短, 于是人们倾向于点缺陷作为钉扎中心。中子辐照处理似乎支持这种看法, 但其效应并未彻底弄清。最近的研究表明铋系 123 相当中存在一个具有 211 结构的第二相, 它使临界电流密度有一个大的增长, 尤其是 211 相存在高密度的位错环。言下之意, 应力可能起到了钉扎中心的作用。

从应用的角度重提非均匀性的影响是必要的。铋系的临界温度很大程度上依赖于其化学组分。较低的不可逆线温度 T_m 来自磁通蠕动的影晌, 而非均匀性肯定要影响 T_m 。一些结果表明, 铋系在 4.2K 可用来制作相当强的磁体 (例如大于 20Tesla)。实验结果同时也表明在 2212 相的铋系单晶里有一个很小的部分能经受高得多的磁场。这个部分可能是单晶体中非常理想的部分。根据 2212 相铋系的研究, 材料品质的改善应着重减小非均匀性, 从而为在 77K 下应用铋系带来希望。

与传统超导体 NbTi 和 Nb_3Sn 这样具有优良特性的液氮温区超导材料相比, 液氮温区超导材料在强电应用方面还要深入开展研究。以目前的水平, 线材可以在低温下 (20K 以下) 制备高磁场的磁体。融熔织构的 YBCO 体材料也有很大用途。进一步工作有可能制出能在液氮温区使用的 2—3 万高斯以上的磁体。一旦有了这样的磁体; 其应用前景是非常广泛的。正如激光的应用一样, 光盘及光通讯占领主要市场是当初谁也想不到的。有了在液氮温区工作的高磁场磁体人们会有很多的发明, 开拓新的应用, 当然, 如果制出室温超导体, 其应用的领域将更是不可想像的。

参 考 文 献

[1] Bednorz, J. G., and Müller, K. A., *Z. Physik*, 1986, **B64**: 189.

THE DISCOVERY AND PROSPECTS FOR APPLICATION OF SUPERCONDUCTORS IN LIQUID NITROGEN TEMPERATURE REGION

Zhao Zhongxian

(Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences)

Abstract

In this short report, a brief history of research activities in China on searching for the high temperature superconducting materials is presented.

An outline of the progress in some aspects of the high temperature superconductors (HTSC), such as its structural features of materials, physical properties, possible mechanism and prospects of applications is also discussed.

For the further research in this field, this report emphasizes the searching for new materials, mechanism and application to electronics in the coming years.