

高温超导体的发展现状及应用

杨砚儒 刘莹莹

(天津职业大学基础课部 天津 300402)

所谓超导,是指一定温度、压力下,一些金属合金和化合物的电阻突然为零的性质。1911年初荷兰物理学家 H. Kamerlingh-Onnes 发现汞在 4.2K 附近出现零电阻,1911年2月至5月间他连续发表多篇论文,公布了两项重要发现:一是超导体电流越强,临界转变点越低。二是即使不是纯汞,电阻消失方式也和纯汞一样。人们一直寻求温度更高的超导体,因为低温下是很不实用的。最初人们把目标局限于金属及其合金材料,因而到1973年也仅找到 T_c 为 23.2K 的 NbGe。

科学的圣果固然诱人,但摘果的过程却是曲折的。从1911年到1985年超导温度只从 4.2K 提高到 23.2K,于是科学家对能否找到高温超导体也是有争议的,直到1986年4月,美国国际商用机器公司(IBM)设在瑞士的实验室报告,瑞士科学家柏诺

每年万分之一秒的速率减小。他通过计算指出,如果考虑双星运动的引力辐射,则辐射能的减少恰好导致双星运转周期以上述速率减小。这是一个表明引力波存在的虽然间接但却是定量的证据,也是对广义相对论的重要验证。

由于空间探测技术的发展,使人们对广义相对论的验证又取得了新的进展,1997年11月,在美国科罗拉多州埃斯特帕克举行的天文学会议上,两个天文学家小组宣布,他们所发现的证据证实了广义相对论的一个奇妙的预言。爱因斯坦曾表明,任何一个自转着的天体,由于它的转动,都会拖曳空间与时间。不过这种效应比较微弱,以致仅当空间与时间能靠近一个具有强大引力场的天体,如中子星或黑洞,才能被观测到。当有一颗恒星围绕致密天体运行时,天体的强大引力可以将物质从恒星上吸引出来,并使物质形成一个以天体为中心的不断扩展着的圆盘。当圆盘上的物质不断地向着天体移动

兰和缪勒首先发现 $La_{2-x}Ba_xCuO_4$ 在 30K 存在超导电性的可能性,跳出了科学家一直从过渡金属及其二元、三元化合物中寻找的圈圈,向氧化物方向进军,虽与超导传统观念相悖,却给了研究者重大启迪。

1987年,美国的朱经武和中科院物理所分别宣布发现 T_c 为 98K 及 110K 的 Y-Ba-Cu-O 超导体,使超导体研究摆脱了液氮,进入液氮(77K 以上),节省了大量研究资金,人们长期的梦想正一步步走向现实。1988年,人们曾发现无限层 Cu_2O_2 层超导体。1993年12月法国科学家拉盖称他们在 SrTiO 单晶上层层覆盖 Bi, Sr, Ca, Cu, O, 当 CuO_2 长到 8 层,获得了 T_c 为 250K 的超导体。

1993年,Patilin 和 Schilling 发现 Hg 系 $T_c=133.5K$ 的超导体,1997年4月张文兰等在低温物

时,物质会变热并辐射出 X 射线。如果撇开广义相对论,可以预言,以致密天体为中心向外看,则圆盘在所有方向均会保持相同的形状,但是框架拖曳改变了这一情景,它导致圆盘上物质运行的轨道围绕着天体的自转轴并以轴为中心发生脉动。由马萨诸塞理工学院崔伟领导的小组利用美国航空与航天局发射的罗西 X 射线同步辐射卫星对圆盘辐射出的 X 射线强度作了测量,通过观测若干围绕某些可能的黑洞旋转着的圆盘的运动情况而寻找到了这一效应。由意大利罗马天文台路易吉·斯特拉领导的另一小组,通过对 15 颗中子星的观测,也取得了相同的结果。两个小组的观测表明,圆盘辐射的 X 射线亮度的变化以某种方式暗示,每个圆盘确实在脉动着。脉动程度与预言相一致。不过上述两个小组的观测,还没有得到定量的结果。如果效应得到确认,那么它将是一个极其重要的发现。

理学报上报道合成了 $T_c = 135\text{K}$ 的(Hg, Pb) - 1223 相超导样品。1993 年 10 月朱经武等在 $15 \times 10^9 \text{Pa}$ 高压下合成 $T_c = 164\text{K}$ 的 Hg 系超导体, 在 150K 时稳定性较好。同年 12 月法国国家科研中心宣布在 Hg 系中出现 $230\text{K} - 270\text{K}$ 的超导现象。如果这一结果得到其他实验室的独立证实, 将是一种非常接近室温的高温超导材料。熊玉峰等在高压物理学报上发表的铜氧化物超导体 Pr-Ca-Ba-Cu-O 的高压合成, 尽管 T_c 还很低, 但作为超导机理的研究无疑是一种好样品, 也说明高温高压合成方法已成为探索新高 T_c 材料的重要手段。

在极度掺杂的 Bi 系超导单晶 $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_{6+y}$ 中, T_c 达 36K 。刘世祥对 Bi 系进行了一系列实验研究, 在 10 分钟内烧结出具有 85K 相的超导体, 此种方法对研究新型氧化物超导体和大量生产具有重要意义。中国科技大学通过 Bi 系掺 Rb 和 Sb 观察到 $T_c = 130\text{K}$ 的超导现象。实验证明, Van-Hove 奇异性和各向异性有利于增高 T_c , 不少实验报告指出, F 的掺入有利于体系超导相的形成, 这些事实表明, 掺 F 使体系的 T_c 有所改善。

为了理解高温超导体, 向“近邻”的相关材料领域自然延伸, 如梯形材料(Ladders), 无铜超导体等, 也发现了许多重要的现象。在 LaSrCuO 中 Sr 浓度增高, 由绝缘体变为超导体, 在最近 $\text{A}_{14}\text{Ca}_{24}\text{O}_{41}$ ($A = \text{Ca}_{13.6}\text{Sr}_{0.4}$) 中观察到 $T_c = 12\text{K}$ 。自 1993 年来人们对一类含稀土的四元硼碳化合物, 例如 $\text{RNi}_2\text{B}_2\text{C}$ (R 表示稀土离子), 作为高 T_c 前景的无 Cu 新家族进行广泛研究。目前, T_c 的记录已达 24K , 上述的材料的 T_c 仍不高, 还有“闯进来”的新体系 A_3C_{60} 。自从 1991 年贝尔实验室在掺 K 的 C_{60} 中观察到超导电性($T_c = 18\text{K}$) 以来, 近年又发现掺超导体转变温度普遍较高, 其中 $\text{RbCs}_2\text{C}_{60}$ 的 $T_c = 33\text{K}$ 创下有机超导体的最高记录, 而且证明, 掺杂 C_{60} 的 T_c 主要受晶格常数的调制, 与掺杂原子种类关系不大。要获得更高 T_c 的掺杂超导体, 一个途径就是在已有的 C_{60} 化合物中插入辅助分子以扩大晶格常数获得更高 T_c 。以 $\text{NaCs}_2\text{C}_{60}$ 为例, 在其晶格中加入 NH_3 分子, T_c 由 10.5K 提高到 29.6K 。1996 年 5 月, 《今日物理》载文宣称, 氢可以成为金属, 其时大部分氢核(质子)仍然是配对的, 尽管要对超导的转变温度作出理论预测是很难的。目前要在金刚石制作格子内的微小样品中直接观察到零电阻是不可能的,

但间接方法可以成功。

近年来, 高温超导体研究发展迅猛, 无论基础研究还是应用研究, 都取得了很大进展。美国 IBM 实验室的 C. C. Tsuei 和 J. R. Kirtley 利用微区 SQUID 技术, 在 $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CuO}_{6+z}$ 三晶结上发现了分数的磁通量子, 这进一步证明了此系统中 d_{x-y} 配对是 Copper 对的一种主要形式, 美国 Stanford 大学的 Zhi-xunshen 和 Illinois 大学的 HongDing 分别用角分辨光电子谱的方法发现, 在欠掺杂的高温超导体中, 在 T_c 以上某温度(T^*) 处, 费米面附近就已存在了能隙, 有关这种能隙的存在, 得到了其他许多实验室的支持。在新材料的合成方面, 美国朱经武等发表了用高压方法合成的新的无毒性元素, $\text{Ba}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_{n+y}\text{O}_z$ 系列, 此系列经常压退火, T_c 可达 126K , 如果加压, T_c 可能上升。在过去的几年中, 磁通点阵动力学方面获得了迅速的发展, 瑞士苏黎世理论物理所的 G. Blatter 和原苏联的几位著名科学家对这一领域进行了很好的总结, Blatter 作出了深入浅出的报告: “由点和线组成的物质”, 即磁通线, 对磁通点阵动力学有全面更新的认识。此外, 有关 Plastic Creep 的问题越来越引起人们的注意。中科院物理所国家超导实验室的闻海层与荷兰的 R. Griesen 等合作, 发现在 ID 系统中, 磁通线将是磁通的主要运动形式。在薄膜和器件方面, 德国慕尼黑大学报道了成功制备薄膜的结果, 这无疑给高温超导大规模集成电路的发展创造了条件。我国自行研制的新超导薄膜可成功长在廉价基片 MgO 上。

超导技术是应用十分广泛、潜力巨大的崭新技术领域, 将对国民经济、军事技术、医疗卫生和各种高新技术产业产生难以估量的深远影响。不言而喻, 利用超导体输电是一种最有成效的节能措施。用超导材料代替发电机、电动机中的铜导体, 可以大幅度节约电能。磁流体发电是较有希望的新能源产生方式, 它的优点是效率高、重量轻、体积小、启动快, 特别适用于军事需要的大功率脉冲电源, 同时也有很高的民用价值。如采用超导材料制成电感储能装置, 重量轻、体积小, 可在持续电流状态下工作, 使武器长期处于戒备状态。超导储能装置在民用电力工业中可以调节昼夜负荷量的差别, 以充分发挥发电设备的能力。运用超导体产生的强磁场可制成磁悬浮列车, 预示着交通运输业的重大技术革新。利用完全抗磁性可制成无摩擦轴承, 用于发射火箭, 可避免发射导板与导轨直接接触的摩擦, 将发射速度

提高3倍以上。在军事上超导机载发电机和超导动力推进器具有体积小、重量轻、容量大、能耗低、红外辐射弱、效率高等优点,他们在飞机上的应用可大大提高飞机的生存能力和作战能力。利用超导电磁推进器代替常规发动机,就可大大减少甚至没有噪音,推进速度快,效率高,大大提高了舰艇的生存能力和作战能力。超导计算机比电子计算机的运算速度可能提高1个至几个数量级,功耗降低3个数量级。超导计算机用于C³I指挥系统,使其自动指挥能力得到迅速改善提高。自超导结的奇异性质发现以来,人们利用约瑟夫效应制成高灵敏度的磁传感器——超导量子干涉仪(SQUID),用它作基本元件可制成多种仪器,具有灵敏度高、噪声低、响应快、损耗小等优点。超导在医学上的重要应用是核磁共振(NMR)成像技术。超导医疗器械具有精确率高、体积小、重量轻、耗电少等性质。采用多层膜制成的磁通变换器与SrTiO₃双晶上制备的平面式DC-SQUID梯度计构成一个倒装片梯度计,在无屏蔽条件下,成功测得了高质量心磁图。实验表明,电磁耦合式谐振器与原来的电容分路式谐振器相比,能提高品质因数Q₂—3倍,可用于较宽的频率范围(100MHz—1.5GHz),具有参数易于控制的优点,实验测得磁通噪声谱密度下降了30%。超导体在高能物理、受控热核反应方面的应用,有的已成为现实。利用同步加速器加速粒子可以产生人工核反应。

高温超导体的机理研究是凝聚态物理的核心问题之一,微观机理的解决将会对凝聚态物理甚至整个物理学产生重大影响。BCS理论是第一个成功的微观理论,它很好的解释了大多数元素的超导性质,出发点是点声子的相互作用。两个电子由于交换虚声子而产生引力,当这一引力超过库仑斥力,就双双结成库珀对。库珀对的行为就象一个松散的大分子,空间延伸范围远大于晶格常数。成千上万的库珀对相互交叠,使电子系统获得某种“整体刚性”,它们能克服个别散射事件造成的阻力,而产生零电阻现象。同时还能抗拒外来磁场的进入而导致迈斯纳效应。双极子机制的理论认为,氧化物超导体中含有正负离子交换复式晶格,由于极化电场的存在导致强电声子相互作用,当电子在晶格间运动时,造成附近晶格畸变。电子与“畸变”一起运动,可以构成复合粒子,称为极化子。两个极化子靠近时联合畸变将形成双极化子,无数个双极化子在空间的流动

形成超导态。虽未超出BCS,但与库珀对比,更接近实际。考虑到新超导材料的空穴导电机理,另一种激子理论认为,氧化物超导体可视为CuO两侧各有一层金属,形成夹层结构。当金属层中的电子靠近CuO时,电子的波函数可能会穿入CuO层,使其中的负电荷被排斥而显示一个空穴。电子与空穴的吸引形成电子-空穴束缚对,称为激子。同时空穴还能把另一侧金属层的一个电子拉过来,于是两金属层中的电子通过氧化层两两配对,构成库珀对,实现超导态。激子机制可阐明氧化物超导体的空穴导电、各向异性运输等特点,但是否能看作夹层还有待证实。

在应用方面,也有原则性的科学问题需要解决。如在强磁场下更高温区运行的问题。这是一个充满创新性、应用前景明确的领域。高温超导10年来获得了一系列重要成果,伴随着基础研究的深入,应用超导材料性能研究每年都有重大进展。我国某些工作深入程度与国际有较大差距,但潜在的竞争力是很大的。据美国国防部的预测,在21世纪的材料领域,超导材料是中国与之竞争的两种材料之一。

预期将在配对机理上形成有特色的观点和模型,在磁通运动与钉扎方面,不仅在理论上有所建树,同时提高实用材料载流能力。通过解决应用中的基础问题,为高温超导体的应用(线材,块材及薄膜器件)打下坚实的基础。

本刊2001年第4期封面题名更正:

本刊2001年第4期杂志封面照片应为“加斯帕拉”小行星,误写成“爱神”星,特向广大读者致歉。本期登出的“爱神”星(下图)是由北京天文馆温学诗提供的,在此深表感谢。

