

高温超导块材制备技术和应用

杨芃焘¹ 杨万民²

(1. 中国科学院物理研究所 110190; 2. 陕西师范大学 710062)

“超导”一词这几年可谓是赚足了风头,尤其是每次出现“发现室温超导材料”这样的大新闻时,媒体上都会充满对超导材料的讨论。虽然大家都期待发现室温超导材料,为人类带来新的工业革命,但事与愿违,实际应用超导材料的工作温度往往远低于室温,它们仿佛更喜欢低温环境,而且温度越低超导性能越好,甚至历史上第一个超导材料的发现也是依赖于实验室更低温度的产生。本文首先简要介绍超导材料的发现历史,之后将着重介绍高温超导块材的应用场景和制备技术。

一、超导材料发现概述

在1908年,荷兰物理学家昂内斯成功将氦气液化,得到了4.2 K的最新低温环境,得益于人类能在实验室获得的首个极端低温环境,昂内斯在1911年发现金属汞的电阻率在4.2 K时突然下降为零^[1],他认为这是物质的一个新态,并将这种状态命名为超导态,将具有这种电阻特性的材料命名为超导体,将电阻变为零的这个温度称为超导体的临界转变温度(T_c),这个历史性的发现拉开了超导材料研究的序幕,随后的二十年,包含铅,铟,钛,锡,铌等在内的一系列金属元素超导体相继被发现。

之后科学家在研究超导体的磁性上遇到了困难,因为由零电阻特性推论得到的磁性与实验结果不符。直到1933年,德国物理学家迈斯纳等人在测量超导圆柱铅和锡的外部磁场时发现:无论施加磁场的顺序怎样,在超导体进入超导态之后,其内部的磁感应强度始终为零。超导体的这种抵抗磁场的特性与理想导体有着本质的区别,因此也是超导体一个基本特性,称为完全抗磁性或迈斯纳效应^[2]。只

有同时具有零电阻特性和弱磁情况下具有完全抗磁性的材料才能称之为超导体。此后的一段时间里,一些具有超导电性的合金、过渡金属碳化物以及氮化合物也相继被发现,但是超导体的转变温度都很低,直到1973年发现超导合金 Nb_3Ge 薄膜转变温度为23.2 K,尽管这个温度依然很低,但是此温度在随后的多年里一直保持着超导材料转变温度的最高纪录,由此可见发现更高温度的超导体是多么困难。

直到1986年才出现了历史性的突破,IBM实验室贝德柏诺兹和缪勒等人发现了镧钡铜氧(La-Ba-Cu-O)体系超导体,这标志着高温超导材料新纪元的开始,镧钡铜氧超导体转变温度达到35 K^[3],该体系的发现为超导体的研究开辟了新的方向,将超导体所属的材料范围扩展到氧化物,在此之前几乎没有科学家预测到过渡金属氧化物可能具备超导电性,因此该类超导体的发现引起了科研工作者空前的关注。紧随其后的1987年,美国休斯顿大学的朱经武研究组和中国科学院物理研究所的赵忠贤研究团队宣布了90 K钇钡铜氧(Y-Ba-Cu-O)超导体的发现,该温度首次突破77 K液氮温度,使得超导体实现规模应用成为可能^[4-5]。1993年, T_c 为135 K的汞钡钙铜氧超导体(Hg-Ba-Ca-Cu-O)被发现,其在30 GPa(30万大气压)高压条件下超导转变温度达到了164 K。尽管铜氧化物超导体的转变温度相较室温仍然很低(零下100度到零下200度),但这已经较之前发现的低温超导体(零下240度以下)高出不少,因此也被称为高温超导体。

2001年,日本科学家秋光纯教授报道了二元材料二硼化镁(MgB_2)在39 K左右表现出超导特性^[6]; 2008年,日本细野秀雄教授所领导的工作小组发现在26 K以下 $LaFeAsO_{1-x}F_x$ 具有超导电性^[7],这两个

发现也迅速激起了世界范围内的研究热潮,但是其超导转变温度都没有超过液氮温度。2015年,德国科学家 M. I. Eremets 等人在 90 GPa 发现 H_3S 具有 203 K 的高温超导电性^[8];2019年,Hemely 研究组和 Eremets 研究组几乎同时报道了在 170 GPa 的条件下镧氢化合物在 250 K 时变为超导体^[9],但是这些转变温度很高的富氢超导材料都是在 100 GPa 以上的极端高压环境下产生的,距离实际应用十分遥远。2023 年,中国科学家首次在加压的镍氧化物 ($La_3Ni_2O_7$) 中发现了 80 K 的超导电性^[10],这是目前已知的第二个达到液氮温区的氧化物超导体体系,但是该材料只有在 14 GPa 以上的高压环境下才能实现超导,如何实现常压下的超导电性仍然是科学家努

力的方向。

超导材料的发现历程如图 1 所示,从超导材料发现的历史可以看出,目前常压下在液氮温区工作的超导材料仅有铜氧化物高温超导体这一个体系。由于高温超导机理仍然是物理学公认的难题,所以目前科学家还无法找出一条实现常压室温超导的明确路径,高温超导材料的探索更多地还是依靠经验进行,寻找更高转变温度的超导材料、实现室温超导一直是科学家努力追求的方向。

二、高温超导材料的应用领域

尽管高温超导的物理机理尚未完全解决,但这

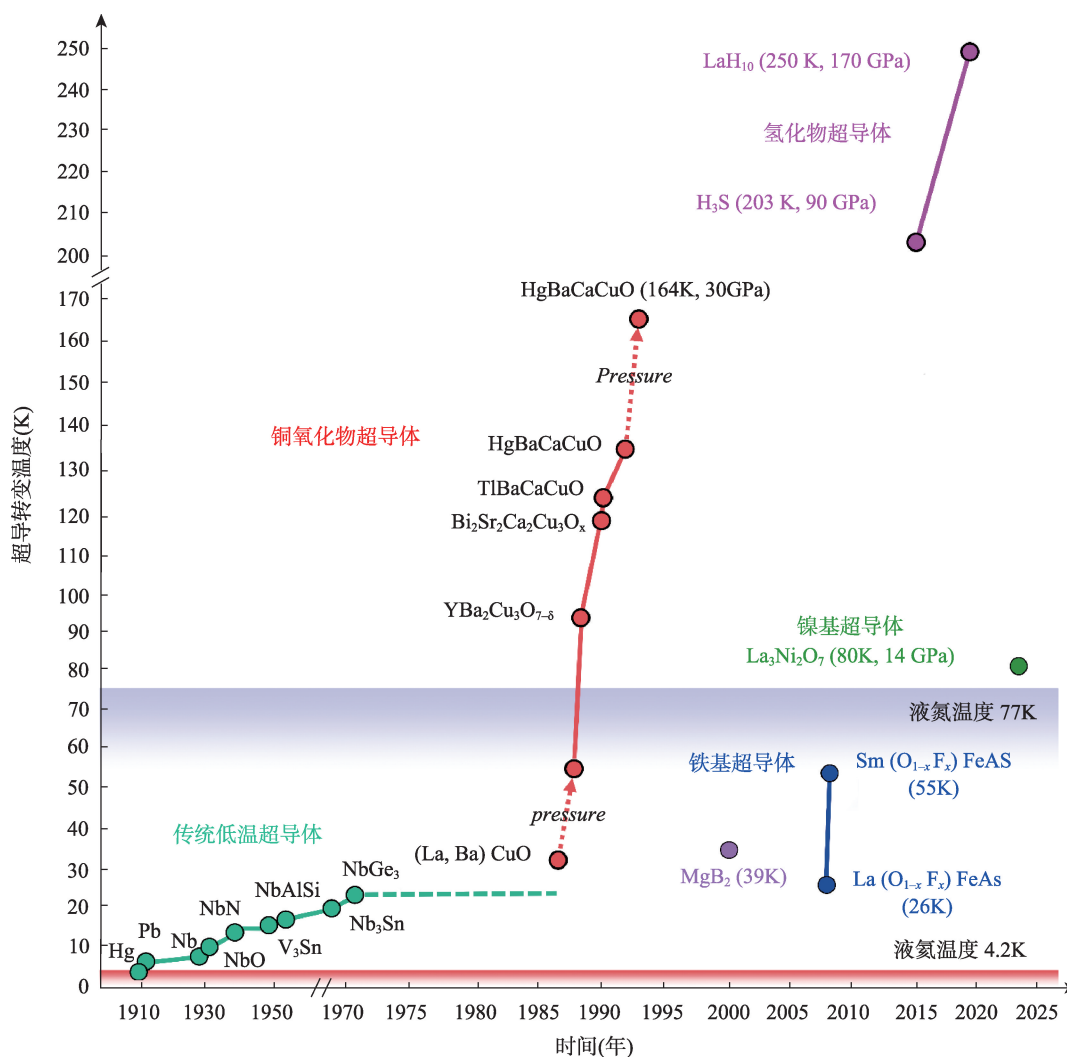


图 1 超导材料的发现历程

并不影响人们对高温超导材料的应用研究,尤其是近几年随着铜氧化物超导材料REBCO(RE-Ba-Cu-O,RE为稀土元素)制备工艺的创新发展,性能优异的REBCO超导带材、薄膜和块材在强电、弱电和磁悬浮等多个领域都展现出重要应用价值,部分有代表性的几个应用领域如图2所示。

超导材料由于具有独特的零电阻特性,一个显而易见的应用就是作为导线来无阻地传输电流。现有电缆绝大部分是由铜和铝等良好导体制作而成,尽管这些材料已经是非常好的导体,但它们仍然具有电阻,有电阻就会产生热损耗,据统计,2013年我国电网损失率为6.68%,这个损耗相当于当年3个三峡发电站的发电量总和,损失相当惊人。得益于近几年电厂技术的发展以及高温超导材料在电网中使用比例的逐步提升,全国电网的线路损失率在2023年已经降为4.54%,可以想象如果在输电能量密度高的区域使用超导线缆替换传统金属线缆,还可以进一步降低电网损耗。在液氮温度下,

REBCO超导电缆承载电流的能力仍然比常规导体高两个数量级,这同时也催生了超导材料的另一个重要应用:高温超导磁体,高温超导磁体也是可控核聚变高场核磁共振的关键部件,这可能是未来高温超导材料应用的最大市场之一。超导电缆和超导磁体都依赖于超导体强的电流承载能力,这类应用被称为强电应用。超导材料的弱电应用包括超导量子干涉器件、单光子探测器件、量子计算机、微波器件等,微波器件是利用超导体零电阻特性,当通过微波信号时,其微波表面电阻非常小,REBCO薄膜在1GHz的频段的微波表面电阻比铜小3~4个数量级,目前,超导微波器件已经在移动通信、雷达和一些特殊通信系统等应用领域展现出明显优势。

超导带材和薄膜利用了超导体的零电阻特性,超导体的另一个特性完全抗磁性的应用则体现在超导块材上。利用REBCO超导块材和永磁体可以组成一个简单的磁悬浮系统,这种高温超导磁悬浮系统依据抗磁性和磁通钉扎原理,可以实现非常独

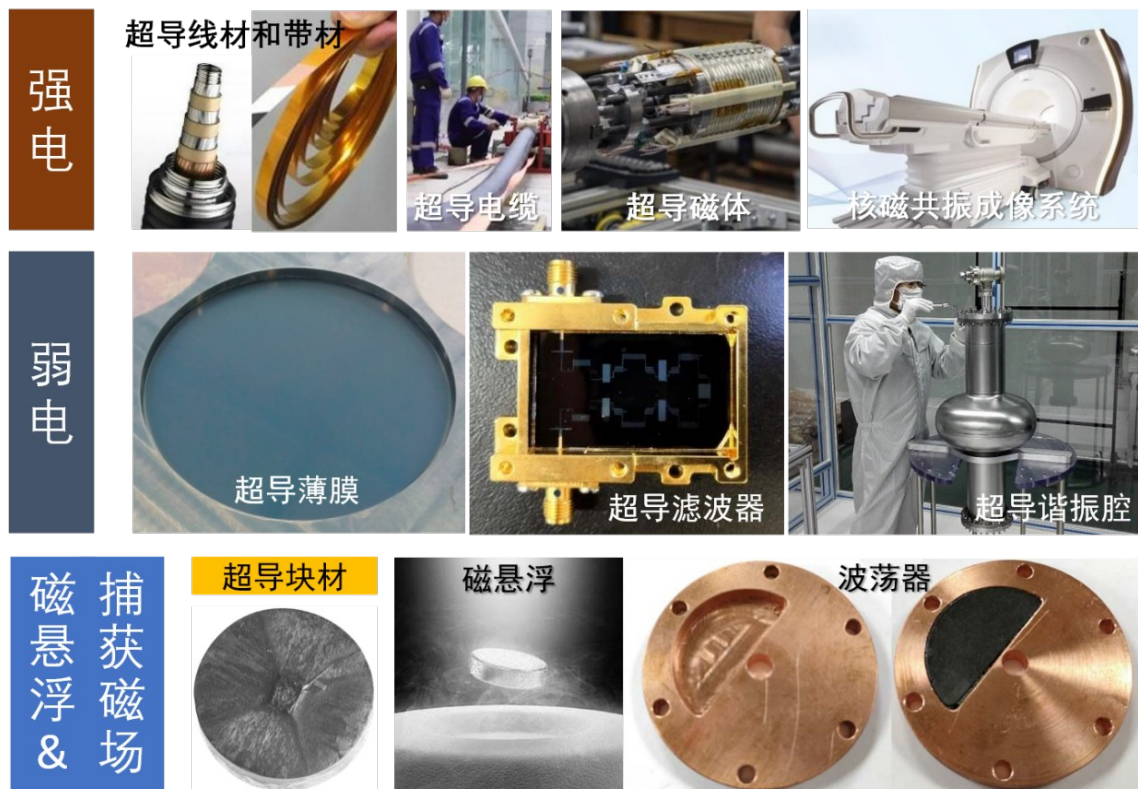


图2 高温超导材料的部分应用领域

特的自稳定磁悬浮。这里需要指出的是,在磁悬浮系统中使用的REBCO块材并不是纯净的超导材料(超导相),而是在超导相中夹杂了一定比例的非超导材料(非超导相),这些非超导相的加入为自稳定磁悬浮提供了关键的钉扎作用。实现自稳定磁悬浮的过程是这样的:当处于磁场中的超导块材从室温冷却至临界温度以下时,块材中的超导部分会进入超导态,表现出抗磁性,从而将磁通线排挤到块材中的非超导部分,这些磁通线以磁通量子涡旋形式存在于超导块材内部,并被超导块材内非超导相产生的磁通钉扎中心所钉扎,这些被超导体捕获的磁通线,磁场方向与永磁体相同,磁极相反,从而在超导体和永磁体之间产生了相互吸引的作用力。如果此时我们移动超导块材,就会发现超导块材不愿意离开之前的位置,仿佛被“冻结”在磁场中,这是因为任何偏离之前磁场环境的移动都在试图改变超导块材的磁通钉扎状态,而块材中的超导部分基于电磁感应的原理,会自发产生“抵抗”这种改变的感应电流,从而表现出对永磁体既排斥又吸引的特性,这也是高温超导磁悬浮和磁悬浮轴承的基本原理。

三、高温超导块材的几个应用场景

3.1 高温超导磁悬浮

如前所述,超导块材中的抗磁性和磁通钉扎效应可以使超导块材和磁体之间实现自稳定磁悬浮,这种特性总是倾向于阻止任何改变这种“冻结”状态的运动。如果利用永磁体制作一个磁性轨道,使得磁场沿着轨道方向一致,超导块材还可以实现自动导向特性,这就是高温超导磁悬浮列车的原理。高温超导磁悬浮列车的研究主要集中在中国、巴西、德国和日本等国家^[11-13],图3展示了国内外部分基于REBCO超导块材研制的磁悬浮列车。1996年,中国科学院与德国研究小组首次建立了超导磁悬浮模型车;2000年,西南交通大学研制了首个可载人的高温超导磁浮小车(图3(a));2005年,德国IFW

研究所开发了高温超导载人磁浮车样机(图3(b));2014年,西南交通大学建立了首个可载人的真空管道高温超导磁浮车试验线,载人时的运行速度达25 km/h(图3(c));2015年,巴西里约热内卢联邦大学建成了一条户外直线永磁轨道试验线,并开发了首个全尺寸的高温超导磁浮列车,列车运行的速度约7 km/h,可载客30人(图3(d));2021年,西南交通大学联合中车公司、中国中铁等单位自主研发设计、自主制造的世界首台高温超导高速磁浮工程化样车及试验线正式启用,完成了首个高温超导高速磁浮列车的工程化研究(图3(e))。尽管基于REBCO块材的高温超导磁悬浮系统在液氮温度具有自稳定悬浮特性,但是由于REBCO块材和永磁体轨道的高制造成本,目前为止还没有进入商用阶段。

3.2 磁悬浮轴承

得益于自稳定磁悬浮特性,超导块材和特定的永



图3 国内外部分基于REBCO块材研制的超导磁悬浮列车

磁体结构可以组成理想的轴承,其基本原理如图4a所示,当超导体处于超导态时,具有抗磁性和磁通钉扎性。利用抗磁性可以实现悬浮效果,磁通钉扎性则可以提供一个钉扎力,使得转子稳定旋转,因此,超导磁悬浮系统是一个无源自稳定的磁悬浮系统。图4b为波音公司和阿贡实验室联合开发的轴向高温超导磁悬浮轴承样机,基于此,还可以开发超导飞轮储能系统,其原理是利用电动机将悬浮的飞轮转子驱动到高速旋转状态,电能转变为机械能储存,需要能量时,飞轮减速,电动机作发电机运行,实现机械能到电能的转换,这样就通过飞轮的加速和减速,完成了能量的储存与释放。由于整个飞轮借助超导材料悬浮在空中,可以避免摩擦,同时储能飞轮还会与真空系统组合,进一步降低能量转化过程中的损耗。

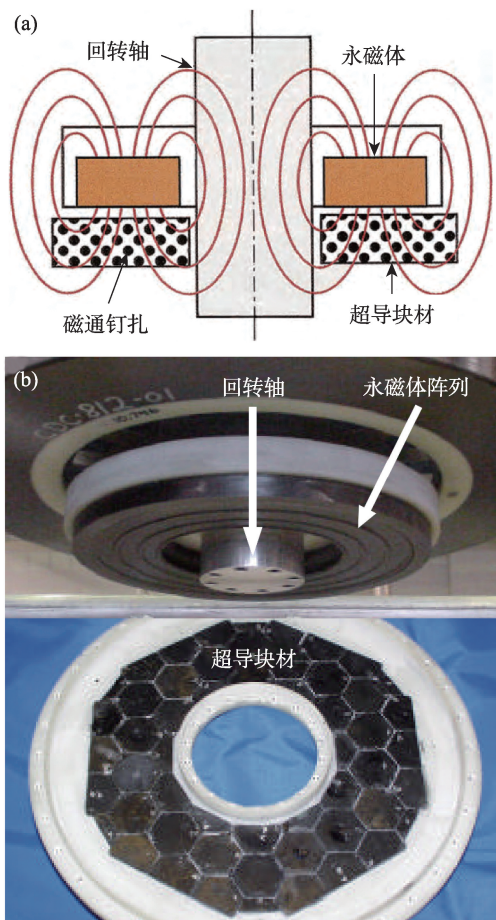


图4 超导块材磁轴承的基本原理和轴向超导磁轴承实物图

3.3 高温超导波荡器

超导块材具有强的捕获磁场能力,尤其是在单位体积更小的情况下可以产生比永磁体和低温超导体更强的磁场,例如,图5中一块直径2.65 cm的REBCO超导块材在29 K可以捕获超过17 T的磁场,这在高温超导材料以外的其他任何材料里面都无法实现。在17 T的磁场下,块材内部承受着巨大的应力,所以整个超导块材被加强的碳纤维包裹以防开裂(图5中超导块材被碳纤维包裹)。得益于超导块材强的捕获磁场特性,它还可以作为波荡器应用于同步辐射光源中。与永磁波荡器和混合波荡器相比,高温超导波荡器在给定周期长度与磁间隙的情况下能产生更强的磁场,因此有助于提高同步辐射光的能量和亮度。高温超导波荡器的原理和实物图如图6所示,当波荡器处于一个磁场中时(图6中红色箭头),由于超导体的抗磁性,超导块材中会产生感应电流,该方向的感应电流使超导块材内部产生反方向的磁场(图6中黄色箭头),由于块材交错排列,在波荡器的中心位置就会产生方向周期性变化的高磁场环境(图6中绿色箭头),该磁场迫使电子束在运动的平面来回振荡运动,从而辐射出同步辐射光。迄今为止,超导波荡器在实验上已经被用于许多同步辐射光源中。

四、高温超导块材制备技术

到目前为止,制备REBCO高温超导块材生长方法的发展共经历了三个主要阶段;(1) 固态反应

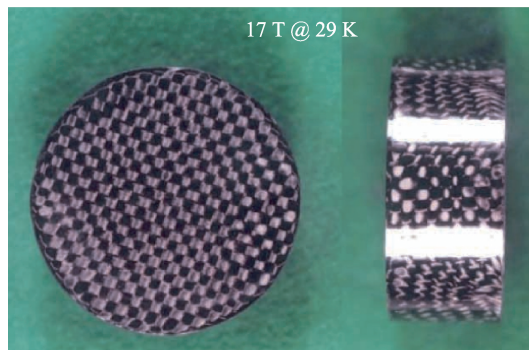


图5 被碳纤维包裹的直径2.65 cm的REBCO超导块材

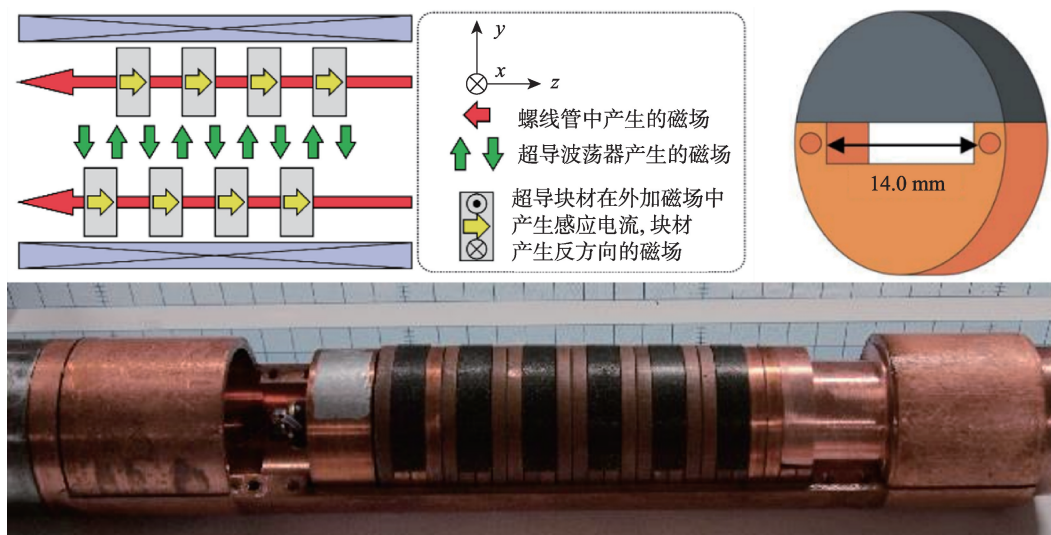


图6 基于REBCO超导块材的波荡器原理图和实物图

烧结法, (2) 熔化生长法, (3) 籽晶诱导熔化生长法。其中籽晶诱导熔化生长法又可以分为顶部籽晶熔融织构生长法 (Top Seeded Melt Texture Growth, TSMTG) 和顶部籽晶熔渗生长法 (Top Seeded Infiltration Growth, TSIG)^[14-16], 高温超导块材制备技术发展如图7所示, 下面将具体介绍 REBCO 超导块材几种的制备方法。

4.1 固态反应烧结法

陶瓷材料最常见的制备方法就是固态反应烧

结法, 一般是指将固态粉末按照一定的质量比均匀混合, 之后经过压制成型, 在加热至一定温度的条件下发生化学反应, 最后形成致密坚实整体的过程。得益于固态反应烧结法简单方便的特点, REBCO 在被发现之初便采用固态反应烧结法。用固态反应烧结法制备的 REBCO 超导块材由大量的小晶粒构成, 其临界电流密度很低, 尤其是在有外加磁场时, 其载流能力迅速下降, 实用价值很低。这主要是因为多晶材料内部的各小晶粒之间存在有大量的弱连接, 并且各个晶粒方向随机取向而并非定向排

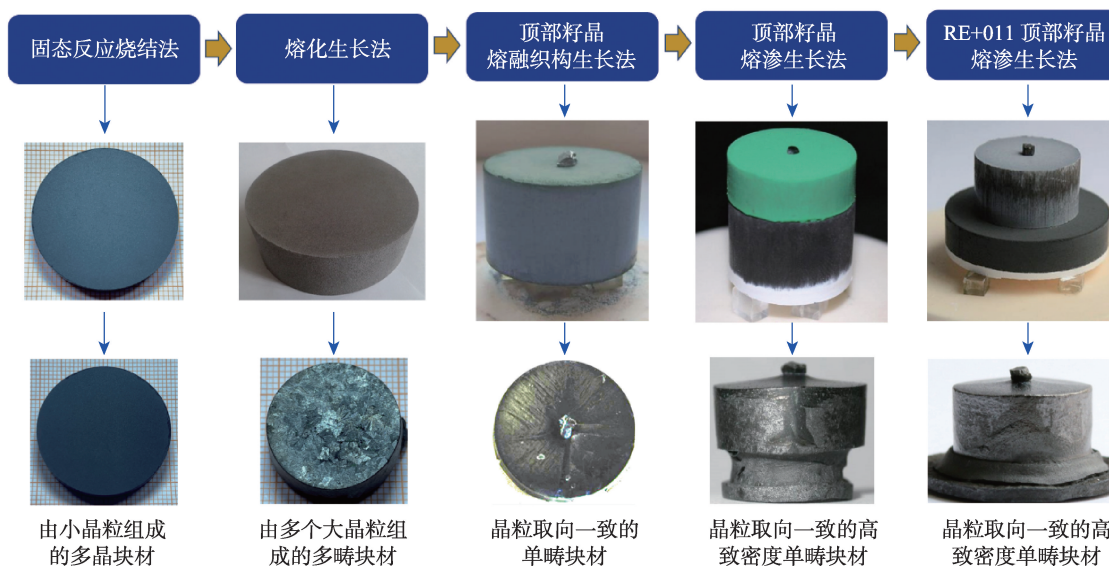


图7 REBCO 超导块材的几种制备方法

列,导致电流在晶粒间传输困难,使得超导材料的电磁特性无法充分发挥。同时,该类多晶样品的磁通钉扎作用力很弱,在77 K下样品内部会出现严重的磁通蠕动,这些都不利于REBCO超导块材的应用。

4.2 熔化生长法

由于固态反应烧结法制备的REBCO超导体存在有上述问题,为了提高其承载电流的能力,就必须使这些具有各向异性的REBCO晶粒实现定向排列。为此,熔化生长法在稀土钡铜氧超导体被发现几年以后便被提出。这种方法可以将REBCO坯体中的小晶粒在高温熔化并分解,之后在降温过程中慢冷使其重新结晶,最终使整个块体长成为一个大晶粒或者多个大晶粒的组合,这种块材虽然单个晶粒内都有良好的取向,但各个晶畴之间的晶粒取向却不尽相同,因此被称为多畴超导块材,块材中不同畴区的交界处通常会聚集富Ba-Cu-O的非超导相,同时,在这些交界处样品也容易出现裂纹,这会导致样品内部存在明显的弱连接,大的电流也就难以在各个晶畴之间实现无阻传输。

4.3 顶部籽晶熔融织构生长法(TSMTG)

由于多畴超导块材存在一系列问题,那么通过改善样品内部的多畴情况,使整个样品在晶体生长过程中只形成一个单晶畴(Single domain),便可以消除块材内部的弱连接,提高其超导性能,因此籽晶诱导的熔化生长法被提出。籽晶诱导的熔化生长法将籽晶诱导技术和熔化生长法相结合,可以制得单畴REBCO超导块材,在制备过程中,一般将籽晶放于整个坯块的顶部,由上而下诱导熔融坯块晶体生长,因此被称为顶部籽晶熔融织构生长法(Top Seeded Melt Texture Growth, TSMTG)。利用顶部籽晶熔融织构法生长的单畴超导块材,其内部晶粒取向一致,这有效的消除了彼此间的弱连接,因此具有良好的磁悬浮能力和捕获磁场能力。

4.4 顶部籽晶熔渗生长法(TSIG)

在顶部籽晶熔融织构生长方法中,由于RE-123

相在高温下很容易发生异质熔化,因此存在液相流失、收缩变形、形状和尺寸不易控制等问题,为了解决这些问题,顶部籽晶熔渗生长方法(Top Seeded Infiltration Growth Process, TSIG)被提出,该方法制备的超导块材拥有较低的气孔率,同时样品的形状和微观结构也更容易控制。最近几年,科研工作者还提出了通用性更强、效率更高的RE+011顶部籽晶熔渗生长法(RE+011 TSIG),该方法只需要BaCuO₂(011)一种先驱粉体,对于不同系列的超导块材,仅需要在粉体混合步骤中改变固相源(RE₂O₃+xBaCuO₂)和液相源(RE₂O₃+10BaCuO₂+6CuO)中的RE₂O₃,即可直接用于制备YBCO、GdBCO、SmBCO、NdBCO等系列超导体,提高了REBCO超导块材的制备效率。同时,RE+011 TSIG法还可以有效地细化和优化非超导相粒子的尺度和含量,这对于提升样品的钉扎性能至关重要。

利用TSMTG和TSIG法制备的单畴超导块材捕获磁场性能和成品率都比较高,是该领域广泛采用的方法。单畴超导块材目前已经实现商用化,国内外部分公司具备批量化制备能力。在科学研究方面,我国单畴高温超导块材的主要研制单位包括陕西师范大学、北京有色金属研究总院、上海交通大学以及上海大学等。

五、超导块材研究展望

超导应用是目前快速上升发展的领域,提升超导材料性能、获取高质量超导块材以满足应用的需求是一个重要的研究方向,其中大尺寸单畴样品的制备是提高超导性能的一个途径,但是目前大尺寸单畴超导块材的制备技术还不成熟,多籽晶技术在一定程度上解决了大尺寸样品的制备问题,但是多个籽晶诱导生长的区域之间存在有弱连接问题,这也导致大尺寸样品的单畴性不佳。改进的关键在于,首先需要设计出具有合适温度梯度的晶体生长炉,尤其是径向温度梯度对制备大尺寸单畴体的生长至关重要;其次也可以通过掺杂等手段来提高晶体生长的速率,同时,整个过程中温度参数的控制

和初始粉体的均匀性也都会影响大尺寸样品的生长。因此,发展和建立起稳定的大尺寸单畴超导体制备技术,需要多种技术手段和处理方法的同时改进。除此之外,发展超导样品的焊接技术在一定程度上也可以间接获得大尺寸超导块材。

超导材料的稳定性对于应用同样至关重要,目前REBCO超导块材在使用过程中还存在性能不稳定的问题,这是由于超导块材的渗氧过程使REBCO由四方相变为正交相,此过程导致样品内部产生了横向的微裂纹,同时超导体在经历多次冷却后也可能导致样品内部产生裂纹,此类裂纹使得水分更易进入样品内部,从而水解样品破坏其超导性能,并影响超导材料长时间使用的稳定性。解决该问题的可能思路为在材料的生长过程中引入导电性较好又不参与反应的金属,使其在生长过程中渗入样品的微裂纹中,提高样品机械强度的同时也在一定程度上防止了水分的进入;也可以尝试通过在样品的外表面镀膜来保护样品,镀膜要求达到隔离水分的同时提供良好的导热性以保证超导体内部热量的及时散出。

参考文献

- [1] Onnes H. K. The resistance of pure mercury at helium temperatures [J]. Commun. Phys. Lab. Univ. Leiden, 1911, 120b, 122b, 124c.
- [2] Meissner W., Ochsenfeld R. Ein neuer Effekt bei Eintritt der Supraleitfähigkeit [J]. Naturwissenschaften, 1933, 21, 787-788.
- [3] Bednorz J. G., Müller K. A. Possible high T_c superconductivity in the Ba-La-Cu-O system [J]. Zeitschrift für Physik B Condensed Matter, 1986, 64, 189-193.
- [4] Wu M. K., Ashburn J. R., Torng C. J., et al. Superconductivity at 93 K in a new mixed-phase Y-Ba-Cu-O compound system at ambient pressure [J]. Phys. Rev. Lett., 1987, 58, 908-910.
- [5] 赵忠贤, 等. Ba-Y-Cu 氧化物液氮温区的超导电性 [J]. 科学通报, 1987, 32, 412-414.
- [6] Nagamatsu J., Nakagawa N., Muranaka T., et al. Superconductivity at 39 K in magnesium diboride [J]. Nature, 2001, 410, 63-64.
- [7] Kamihara Y., Watanabe T., Hirano M., et al. Iron-Based Layered

Superconductor $\text{La}[\text{O}_{1-x}\text{F}_x]\text{FeAs}$ ($x=0.05-0.12$) with $T_c=26$ K [J]. J. Am. Ceram. Soc., 2008, 130, 3296-3297.

- [8] Drozdov A. P., et al. Conventional superconductivity at 203 kelvin at high pressures in the sulfur hydride system [J]. Nature, 2015, 525: 73-76.
- [9] Somayazulu M., et al. Evidence for Superconductivity above 260 K in Lanthanum Superhydride at Megabar Pressures [J]. Phys. Rev. Lett., 2019, 122, 027001.
- [10] Sun, H. et al. Signatures of superconductivity near 80 K in a nickelate under high pressure [J]. Nature, 2023, 621, 493-498.
- [11] Fukasawa Y., Ohsaki H. Three-Dimensional Structure of Magnetic Field in the Mixed- μ Levitation System using Bulk Superconductors [J]. IEEE Trans. Appl. Supercond., 1999, 9, 980-983.
- [12] Liu W., Wang J. S., Liao X. L., et al. Levitation performance of the magnetized bulk high- T_c superconducting magnet with different trapped fields [J]. Physica C, 2011, 471, 156-162.
- [13] Iwasa Y., Lee H., Tsuda M., et al. Electromaglev-levitation data for single and multiple bulk YBCO disks [J]. IEEE Trans. Appl. Supercond., 1999, 9, 984-987.
- [14] Murakami M., et al. Critical currents and flux creep in melt processed high T_c oxide superconductors [J]. Cryogenics, 1990, 30, 390-396.
- [15] Cardwell D. A. processing and properties of large grain REBCO [J]. Mat. Sci. Eng. B, 1998, 53, 1-10.
- [16] Yang P., et al. Novel Configurations for the Fabrication of High Quality REBCO Bulk Superconductors by Modified RE + 011 TSIG Process [J]. Supercond. Sci. Technol., 2018, 31, 085005.

