

超导“小时代”之二十二

天生我材难为用

罗会仟[†]

(中国科学院物理研究所 北京 100190)

策之不以其道，食之不能尽其材，鸣之而不能通其意，执策而临之，曰：“天下无马！”

——(唐)韩愈《马说》

2017-07-27 收到

† email: hqluo@iphy.ac.cn

DOI: 10.7693/wl20170809

古往今来，有才者数不尽数，恃才傲物之人也多如牛毛。诗仙李白就喜欢恣意饮酒，与友尽欢，仗着自己有才，自认为不愁工作和收入，号称“天生我材必有用，千金散尽还复来”。但纵然天生有才，是否能够人尽其才，却始终是个疑问。你可以在花藤之下悠闲饮茶、享受自然，等着某人来识才，也可以主动出击，寻求施才之地。只是，更多的时候，是才不被用、才不尽用、甚至有才不等于有用(图1)。

铜氧化物高温超导材料的发现，特别是液氮温区超导体的突破，无疑是多年来超导研究最振奋人心的进展之一^[1]。科学家们经过数年的努力，发现了大量的铜氧化物高温超导材料。按照组成元素分类，可以有Hg系、Bi系、Tl系、Y系、La系等；按照载流子类型分类，主要分空穴型和电子型两种铜氧化物超导体；按照整体结构含有Cu-O面数目来区分，又可以分为单层、双层、三层和无限层等^[2]。在每个系列下面，又可以根据晶体结构来划分，例如Hg系包括Hg-1234($\text{HgBa}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_{10+\delta}$, 125 K); Hg-1223($\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$, 134 K); Hg-1201($\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$, 95 K)等，Bi系包括Bi-2201($\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_{6+\delta}$, 35 K); Bi-2212 ($\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$,

91 K); Bi-2223($\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$, 110 K)等，Tl系包括类似Hg和Bi系的结构Tl-2201($\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CuO}_{6+\delta}$, 95 K); Tl-2212($\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{6+\delta}$, 118 K); Tl-2223($\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$, 128 K); Tl-1234 ($\text{TlBa}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_{11+\delta}$, 112 K); Tl-1223($\text{TlBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{9+\delta}$, 120 K); Tl-1212($\text{TlBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_2\text{O}_{7+\delta}$, 103 K)等，Y系包括Y-123($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, 94 K)和Y-124($\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_{7+\delta}$, 82 K)两种，La系包括LaSr-214($\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$, 40 K)和LaBa-214($\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$, 30 K)两种，此外还有 $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_2$ (110 K), $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-\delta}$ (30 K), $\text{Pr}_{1-x}\text{La}_x\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-\delta}$ (24 K), $\text{Ca}_2\text{Na}_2\text{Cu}_2\text{O}_4\text{Cl}_2$ (49 K)等^[3]。由此可见，铜氧化物超导家族是十分庞大且复杂的，其中临界温度在液氮温区以上的也有很多。纵观铜氧化物超导家族成员的结构，可以总结出几条规律^[4]：(1)所有成员都含有Cu-O平面，有的结构单元里可以含有2个以上的Cu-O面；(2)除了少量体系可以用元素替换掺杂来调节载流子浓

度外，绝大部分材料的载流子浓度是氧含量所决定；(3)结构越复杂的材料，通常临界温度越高，但也越难合成。也就是说，实现高温超导的条件在于有Cu-O平面、合适的氧



图1 叶智敏人物画“无用之人”(引自 blog.sina.com.cn)

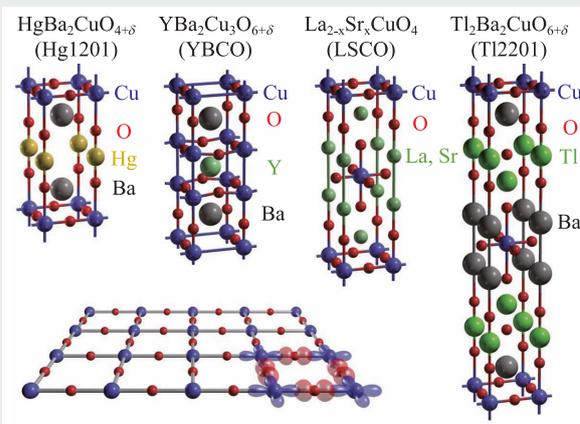


图2 常见铜氧化物高温超导材料结构与铜氧面(引自 www.pnas.org)



图3 Bi2201单晶照片

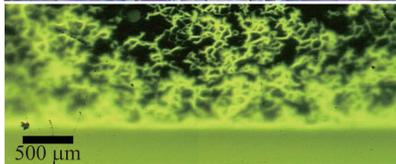
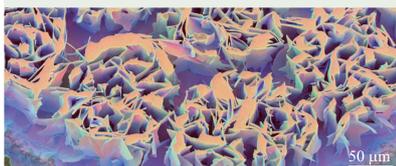


图4 铜氧化物高温超导线材和带材的显微结构(引自 nationalmaglab.org)

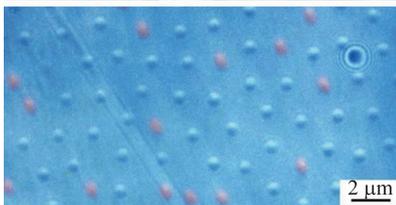


图5 磁通涡旋假想图(上)与实测图(下)(引自 www.sciencedaily.com 与 images.iop.org)

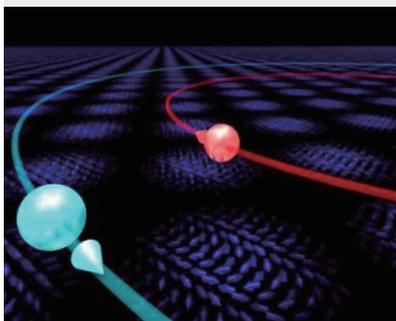


图6 穿透样品的磁通涡旋局域破坏了超导电性(引自 www.sciencedaily.com)

浓度、复杂的结构等(图2)^[5]。看似绝大部分铜氧化物超导材料都可以通过氧化物混合烧结来合成,但欲得到超导性能好、临界温度高的高温超导材料,并非易事。

正所谓:纵千里马常有,然伯乐不常有,亦骈死于槽枥之间,不以千里称也。好端端的千里马,却难以寻获,也无法好好利用,只能空叹无马可用!

铜氧化物超导材料面临的境地,就是看似有才,实难尽其材。从材料本身来看,铜氧化物属于陶瓷材料,天生就属于易碎品。诸如Bi系、Tl系、Hg系等材料,它们往往具有很强的各向异性,几乎是层状二维材料,极易容易撕成薄片,用刀片一划拉就可以分离,也非常脆弱,稍加压力就会成一堆碎片^[5]。因此,表面上十分光洁漂亮的铜氧化物单晶材料,在力学性能上却十分脆弱(图3)^[6]。如果将铜氧化物超导材料做成超导线材或带材,放到显微镜下去一看,就会发现存在无数个脆脆的小碎片堆在一起,或者是无数个分叉的裂纹存在于材料之中,同样极大地拉低了整体力学性能(图4)。加上许多情况下,铜氧化物的临界温度取决于氧的浓度,而要控制氧的浓度需要通过许多复杂的手段如高温退火处理等来实现^[7],所以要在超导线材中实现均匀的超导温度分布,技术难度非常大。而且铜氧化物的各向异性,还特别体现在超导电性本身上,也就是说,在同等磁场环境下,沿着Cu-O面内和垂直于Cu-O面的超导电性差异非常大^[4]。由于超导电缆往往采用的是多晶粉末样品制备,Cu-O面的取向是杂乱无章的,这意味着每个小晶粒的超导“下限”将决定外界磁场的极限值,结果就是大家一起按

最低标准走。好好的高温超导,却不让人好好地用!

高温超导的应用困难,不仅仅在于其力学和机械性能的天然缺陷,而且还在于其物理特性的复杂多变。在本系列文章第十篇“四两拨千斤”中,我们介绍了超导体可以划分为两种:第I类超导体和第II类超导体。后者具有两个临界磁场:下临界场和上临界场。一旦外部磁场超越了下临界场,超导体就会进入混合态,其完全抗磁性将被破坏,磁通线会部分进入到超导体内部,以磁通量子的形式存在。此时零电阻效应仍然保持,只有进一步增加磁场到上临界场以上时,才会彻底破坏零电阻现象,变成有电阻的正常态。一簇簇磁通量子会聚集成一个个磁通涡旋,形成具有周期性的四角或三角格子排布,这不仅理论上被预言,实验上也实际观测到了(图5)^[8]。磁通涡旋实际上是由一群超导电子对形成的环形电流造成的,就是很简单的电磁感应现象。磁通涡旋的中心,又称磁通芯子,是完全不超导的正常态区域。磁通涡旋的边界,是形成超流的电子对,只要材料的导电通道不被磁通涡旋覆盖,仍然可以依靠涡旋外围的超导电子对实现无阻导电。严格来说,进入混合态区域形成的磁通涡旋格子,实际上部分破坏了超导电性,即材料的部分区域是不超导的(图6)。

铜氧化物高温超导材料的应用物理问题在于,它们往往是极端的第II类超导体,也就是说存在磁通涡旋的混合态区域非常大,下临界场极低,上临界场又极高(图7)^[9]。特别是在超导的强电应用中,磁场环境是不可避免的,导致绝大多数情况下需要在混合态下小心翼翼地加强电流。认识清楚磁通涡旋在高

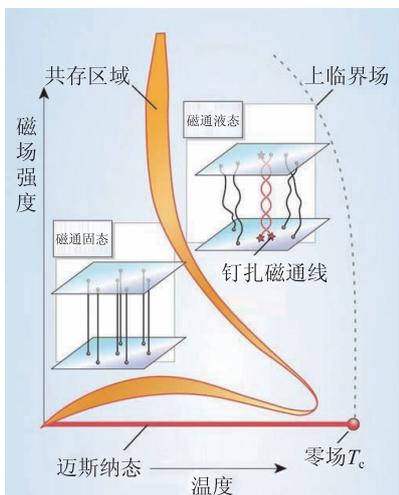


图7 铜氧化物磁通相图(引自 www.nature.com)

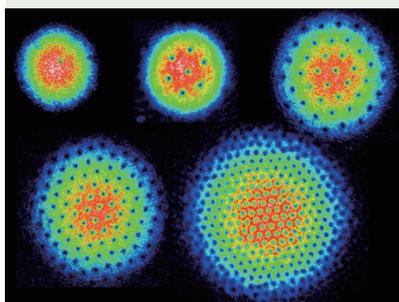


图8 高温超导材料中的磁通涡旋(引自 jilawww.colorado.edu)

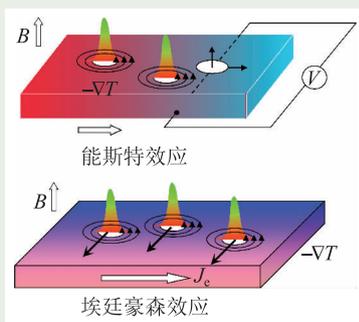


图9 磁通涡旋的能斯特效应和埃廷豪森效应(图片由清华大学王亚愚提供)

温超导材料中的性质，也就对强电应用研究至关重要。一般来说，磁通芯子的直径相当于超导电子对的相干长度，芯子外围到超导区的距离相当于磁场的穿透深度。随着磁场的增加，磁通涡旋的直径会越来越大，数量会越来越多，直到达到

上临界场后，整个超导体被磁通涡旋覆盖，所有的区域都变成了磁通芯子的状态，超导体也就恢复到了正常态(图8)。但对于铜氧化物超导体而言，远非如此简单。磁通涡旋在材料内部会形成各种状态：磁通固态、磁通液态、磁通玻璃态等等。低场下一般是磁通固态，磁通线均匀分布在超导体内部，形成固定有序的格子。接近上临界场时一般为磁通液态，磁通不仅大量存在，而且可以随意“流动”。中间的状态有可能是磁通玻璃态，即磁通涡旋在某个温度下会被冻结，但属于亚稳态，一旦升温又会运动起来。更复杂的是，磁通涡旋除了固态、液态、玻璃态等各种复杂状态外，它本身还会有跳跃、蠕动、流动等多种形式的运动，取决于材料内部是否有足够的杂质和缺陷能够把磁通涡旋给“钉扎”住。因为铜氧化物是层状II类超导体，磁通涡旋的钉扎机制也非常复杂，不同的钉扎强度和各向异性度甚至会把本身圆柱形的磁通涡旋拉扯扭曲，在各个Cu-O层之间形成“麻花”状或者“饼状”的磁通^[10]。如此复杂的磁通结构、分布和运动模式，必然会造成系统状态的不稳定性。而且，磁通一旦发生运动，也会消耗一定的能量，对于超导电性的利用造成极大的影响。让磁通运

动的能量阈值其实并不高，只要稍微施加一点温度梯度，磁通涡旋就会发生漂移，在磁场环境下甚至可以形成极性电压，称为“能斯特效应”^[11]。反过来，如果在外磁场情况下施加电流，磁通涡旋的漂移也会产生温度梯度，称为“埃廷豪森效应”(图9)。这两类效应在常规金属中的电子系统中也会出现，只不过在超导体混合态下载流形式是磁通涡旋而已。总而言之，铜氧化物高温超导材料的磁通动力学非常复杂多变，具体机制和过程与材料本身的杂质、缺陷、结晶性能等密切相关。在这种情况下，要想完美地利用其“高温”超导的性质，存在着巨大的挑战。

但，物理学家们并没有轻言放弃。毕竟千里马也是马，没有发挥其才能，可能是没仔细看使用说明书。为了高温超导体的实用化，科学家们琢磨出了各种技术，克服了重重困难，还是实现了高性能的高

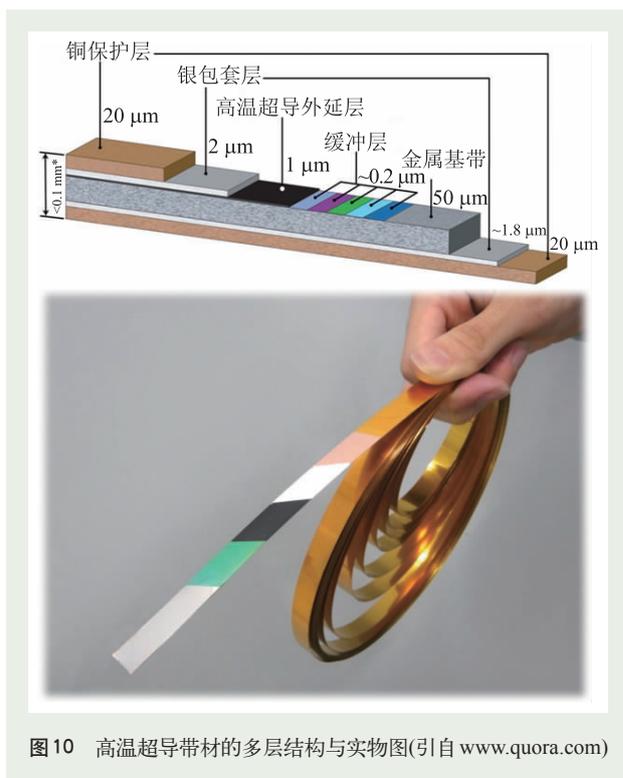


图10 高温超导带材的多层结构与实物图(引自 www.quora.com)

温超导线材和带材。付出的代价也是很重的，例如在二代高温超导带材中，为了克服高温超导材料的各种毛病，不得已采用了重重三明治的结构(图 10)^[12]。首先需要一片金属基带，镀上一层氧化层作为缓冲，然后外延镀上高温超导层，用

金属银把整体包套起来，再用金属铜把整个带材保护住，如此多层的结构，需要在整体厚度 0.1 mm 范围内实现，实在不易！如此处理的高温超导带材，性能指标上已经和常规金属合金超导线(如 Nb-Ti 线)相当！然而，金属基带、银包套、铜

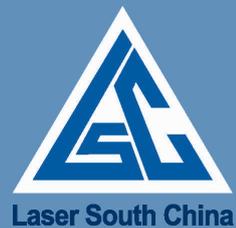
保护层等却大大抬高了成本(相对来说，铜氧化物高温超导层的原料成本几乎可以忽略不计)，为最终的规模化应用带来了新的麻烦。如何拓展高温超导材料的强电应用之路，还需要新思路、新技术、新方法的帮助，未来，仍然值得期待！

参考文献

- [1] Schrieffer J R, Brooks J S. Handbook of High-Temperature Superconductivity. Berlin:Springer,2006
- [2] 向涛. d 波超导体. 北京:科学出版社, 2007
- [3] Cava R J. Oxide Superconductors, 2000, 83(1):5
- [4] N. Barišića *et al.* Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.,2013, 110:12235
- [5] 周午纵, 梁维耀. 高温超导基础研究. 上海:上海科学技术出版社, 1999
- [6] Luo H Q, Fang L, Mu G *et al.* J. Crystal Growth, 2007, 305:222
- [7] Luo H Q, Cheng P, Fang L *et al.* Supercond. Sci. Technol., 2008, 21:125024
- [8] 张裕恒. 超导物理. 合肥:中国科学技术大学出版社, 2009
- [9] 闻海虎. 物理, 2006, 35(01):16
- [10] 闻海虎. 物理, 2006, 35(02):111
- [11] Wang Y Y, Li L, Ong N P. Phys. Rev. B, 2006, 73:024510
- [12] <http://superpower-inc.com/>

华南（广州）先进激光 及加工应用技术展览会

2017.9.18-20
广州琶洲·保利世贸博览馆



2017年
展会预登记
火热进行中!

扫码预登记

主办单位

中国光学学会激光加工专业委员会
慕尼黑展览（上海）有限公司

展位预订热线：

严飞 Tel: +86 021-2020 5587
E-mail: annie.yan@mm-sh.com