

稀土金属在超导中大有用处

刘 振 兴

(中国科学院物理研究所)

人们一般总是把稀土金属看作陌生的材料，其实他们也许在日常生活中就要同稀土打交道，比如打火机上的火石就是稀土做的。那么，什么是稀土金属呢？是指在化学元素周期表下端的原子序数 57—71 的 15 种镧系元素，再加上第三副族 (IIIB) 的钪和钇，一共 17 种元素。它们约占周期表中元素种数的 1/6。其主要性质如表 1 所示。稀土元素的化学性质活泼，在自然界中大都以固态氧化物的形式存在。这十七种

元素的化学性质极为相似，它们共存于天然矿物中，往往还与其他多种金属矿物共生，比较难于提取和分离。近年来科学技术的发展，推动了稀土金属矿物的冶炼、分离和提纯，稀土材料已经开始大规模的生产。它们在工业、农业、国防和科学技术上的应用日益广泛，从大量的事例中可以显示出它们所独具的优异特性。这里我们着重讲稀土在超导科学技术中的广阔用途。

表 1 稀土元素的主要性质^[1,2]

原子序数	稀土元素	外壳层电子	离子半径	室温结构	室温电阻率 ($\rho \cdot 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$)	室温磁化率 ($\chi \cdot 10^{-6}$ 电磁 单位/克分子)	熔 点 °C	地壳中含量 重量% $\times 10^{-4}$
21	钪(Sc)	$3d^1 4s^2$		密排六方	26	8.08	1539	6.0
39	钇(Y)	$4d^1 5s^2$	1.06	”	53	191	1500	50.0
57	镧(La)	$5d^1 6s^2$	1.22	六方系	57	101	920	6.5
58	铈(Ce)	$4f^1 5d^1 6s^2$	1.18	面心立方	75	2430	804	29.0
59	镨(Pr)	$4f^3 6s^2$	1.16	六方系	68	5320	935	4.5
60	钕(Nd)	$4f^4 6s^2$	1.15	”	64	5650	1024	1.7
61	钷*(Pm)	$4f^5 6s^2$	1.14*	—	—	—	1035*	—
62	钐(Sm)	$4f^6 6s^2$	1.13	斜方晶系	92	1275	1052	7.0
63	铕(Eu)	$4f^7 6s^2$	1.12	体心立方	81	33100	826	0.2
64	钆(Gd)	$4f^7 5d^1 6s^2$	1.11	密排六方	134	356000	1350	7.5
65	铽(Tb)	$4f^9 6s^2$	1.09	”	116	193000	1450	1.0
66	镝(Dy)	$4f^{10} 6s^2$	1.07	”	91	99800	1485	7.5
67	钬(Ho)	$4f^{11} 6s^2$	1.05	”	94	70200	1500	1.0
68	铒(Er)	$4f^{12} 6s^2$	1.04	”	86	44100	1500	6.5
69	铥(Tm)	$4f^{13} 6s^2$	1.04	”	90	26100	1600	1.0
70	镱(Yb)	$4f^{14} 6s^2$	1.00	面心立方	28	71	824	8.0
71	镥(Lu)	$4f^{14} 5d^1 6s^2$	0.99	密排六方	68	17.9	1700	1.7

* 钷是具有放射性的元素，所选取的数据可能不够严格、完全。

一、稀土金属的资源 and 用途

1. “稀土”不“稀”

“稀土”这个名称是历史上形成的。据说当时发现的稀土氧化物同碱土金属氧化物有些相似，而且又很

稀少；既然第二主族 (IIA 族) 元素称为碱土金属，所以习惯上就把这部分第三副族的元素称为“稀土金属”了。

现在知道这个名称已经是不恰当的了，因为稀土金属实际上并不稀少。它的储量(以氧化物计算)是相当丰富的，约占地壳总量的万分之一，超过了常见的

铅、锌、钨、钼、锡等多种金属的储量。稀土金属分布非常广泛,含有稀土金属的矿物达 250 种以上,分布在五大洲几十个国家。

我国有着极其丰富的稀土资源,大型的具有工业开采价值的稀土矿广泛分布在全国各地。我国的稀土矿有储量大、分布广、类型多、矿物全这样四大特点。这对发展稀土工业来讲真是得天独厚的优越条件。

2. 用途广泛

虽然稀土的资源丰富,但因为它的提取工艺复杂、成本昂贵,所以在发现后的百余年内并没有得到广泛的应用。近年来,随着原子能、火箭、导弹、通讯技术等尖端科学技术的发展,迫切需要具有多方面优异性能的各种新材料,稀土金属的利用就极为迫切了。近十几年来,稀土金属的冶炼、分离、提纯和工业生产都有了很大的发展,稀土金属的研究和应用也日新月异地蓬勃发展起来。

我国的稀土资源丰富,有发展稀土工业的优越条件,但是在反动统治下的旧中国,根本没有勘查出一点稀土资源,更谈不上建立我国自己的稀土工业,就连打火石这样简单的稀土产品也要靠从外国进口。一唱雄鸡天下白,解放后的新中国在党和毛主席的英明领导下,全面地勘查了我国的稀土资源,自力更生地建立了我国的稀土工业。特别是无产阶级文化大革命解放了生产力,促进了稀土工业的飞速发展;我国的稀土产量比文化大革命前提高了五倍,品种种类,产品质量也有很大的提高,使我国稀土工业生产达到了世界的先进水平。

今天,稀土金属广泛应用在钢铁、有色冶金、机械制造、农业机械、石油化工、玻璃陶瓷、轻工建材、医疗卫生等许多工业部门中。特别是在钢铁工业中,我国工人阶级大搞技术革新、技术革命,群众性的科学实验取得丰硕成果,实现了“以铁代钢”、“以铸代锻”的新工艺,并使我国跨入了世界上生产和使用稀土球墨铸铁和稀土合金钢的先进行列,从而节约了大量稀贵有色金属和钢铁材料,提高了质量和产量,简化了工艺,降低了成本。

在农业上,稀土微肥的应用可促进小麦、大豆、棉花、玉米等多种农作物的生长。这方面的科学研究工作正在深入进行,以便使稀土微肥在促进农业生产上发挥更大的作用。

稀土金属在国防工业和尖端科学技术上的应用更是日益广泛。目前已广泛应用在特殊有色合金材料、永磁材料^[3-5]、激光材料、发光材料、晶体材料、压电陶瓷材料、阴极发射材料、特殊电阻电容材料等多种新材料中。稀土还有一个重要的应用,就是下面要特别介绍的超导材料。

二、稀土金属在超导中的应用

1. 超导材料的概况

自从卡麦林·翁尼斯于 1911 年发现水银在低温下电阻会突然消失这一奇异现象——超导电性后,六十多年来人们做了大量的研究工作,至今已经发现有 27 种元素在低温下具有超导电性,并合成了上千种超导合金与化合物。在这些超导的元素、合金、化合物中间,稀土超导材料的超导性能并不能算名列前茅,但稀土超导材料具有许多其他超导材料所不具有,所不能比拟的独特性质而引人注目。随着近二十年来超导材料的实用化,对提高超导材料临界温度、临界磁场、临界电流提出了迫切要求;在冶金工业中做为提高材料性能有效手段的掺杂微量稀土的经验被运用在超导材料的研制工作中取得了一定的效果,有许多人看到这一工作的重要性,已经从事或开始考虑进行这方面的研究工作。

2. 稀土元素的超导电性

正常压力下稀土元素中只有镧显示超导电性,其临界温度(T_c)为 6.06K。

在施加高压的条件下,稀土元素的超导电性有很大的改善;镧、铈、钕、镨都显示出超导电性,其临界温度分别是:镧 12K,铈 3.0K,钕 0.5K,镨 1.8K。

特别是镧,从正常压力下的密排六方结构转变为高压下的面心立方结构,并且具有超导元素中最高的临界温度^[6,7]。

稀土元素在高压下超导性质会改善这一点是很重要的;部分地可以用两带理论(d 带- s 带)来简单地说明:因为稀土元素的 $4f$ 壳层电子可以在某些情况下转入 $5d$ 壳层,那么在数百万大气压力下,有可能使一部分 $4f$ 壳层电子转入 $5d$ 壳层,从而增加了 d 带- s 带电子之间的相互作用,使之有利于电子对的形成。根据 B-C-S 理论可以知道,电子与电子通过声子的间接作用而结成电子对从而进入超导状态。所以高压可以改善稀土元素的超导性质。

3. 稀土超导材料

(1) 镧系超导材料大有潜力可挖

人们有这样的实践经验:以临界温度高的元素为基体,有可能合成临界温度 T_c 相应很高的超导化合物或合金来。由于镧在高压下具有元素中最高的临界温度,因此很多人在研制镧系超导化合物和合金,以期得到更高临界温度的材料,目前在高压下做出的镧钽碳化物 $[(La_xTh_{1-x})_2C_3]$ 的临界温度为 14.5K,这方面的工作还在深入进行。

为了更好地掌握超导电性的本质,目前还开展着

不少镧系材料的基础理论研究工作。如：镧锡铟 $[\text{La}(\text{Sn}_x\text{In}_{3-x})]$ 超导材料随锡、铟的组分不同，临界温度的极大值不止一个，临界温度 T_c 与组分 x 的关系曲线呈振荡形式(图1)，这是通常超导材料所不具有的特殊性质。有些人正在对这种材料的交流性质和在材料中掺杂稀土铈的工作进行研究^[9]。

(2) 高压合成, 性质优良

高压下合成的稀土化合物具有优良的超导性质。其中稀土碳化物稀土-钽-碳化物具有较高的临界温度^[9](图2)。它们的结构都是属于钪二碳三(Pu_2C_3)型的体心立方结构，其中钪钽碳化物 $[(\text{Y}_{0.7}\text{Th}_{0.3})_2\text{C}_3]$ 的临界温度达 17K，是在这种结构类型中值得注意的高临界温度的超导材料。

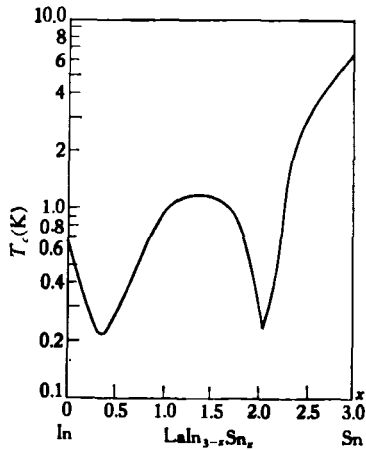


图1 镧锡铟 ($\text{LaIn}_{3-x}\text{Sn}_x$) 的组分 (x) 与临界温度 (T_c) 的曲线关系

(3) 超导性和铁磁性共存

一般的超导材料是不具有铁磁性的，铁磁材料也不会超导；可是一些稀土元素如铈、钷、钆、铕，它们的某些固溶体的性质与此不同，超导性与铁磁性可以共存于同一材料中^[10]。

(4) 临界温度

主要的稀土超导化合物、合金的临界温度^[10,11]见表2。

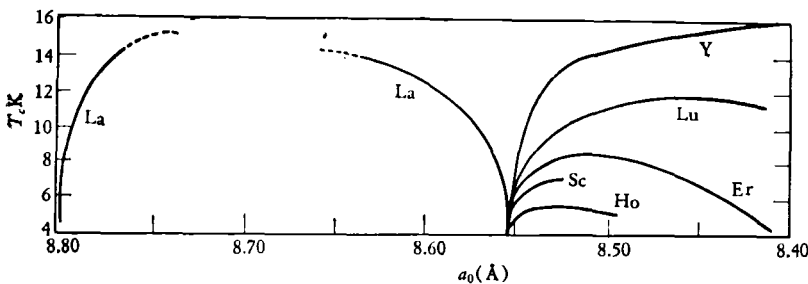


图2 高压下三元化合物 $(\text{R}_x\text{Th}_{1-x})_2\text{C}_3$ 的超导临界温度 (T_c) 与晶格常数 (a_0) 的关系曲线, 式中 R 代表稀土元素, Th 是元素钽

表2 主要稀土超导化合物的临界温度

超导材料 (高压合成)	T_c (K)	超导材料	T_c (K)	超导材料	T_c (K)
$(\text{La}_x\text{Th}_{1-x})_2\text{C}_3$	14.5	La_3In	10.4	LaGe_2	1.49
$(\text{Sc}_x\text{Th}_{1-x})_2\text{C}_3$	7.2	La_3Se_4	8.6	ScGe_2	1.3
$(\text{Y}_x\text{Th}_{1-x})_2\text{C}_3$	17.0	La_3S_4	8.26	YGe_2	3.8
$(\text{Lu}_x\text{Th}_{1-x})_2\text{C}_3$	11.8	LaAl_2	3.24	LaRu_2	1.63
$(\text{Er}_x\text{Th}_{1-x})_2\text{C}_3$	8.6	LaOs_2	6.5	YRu_2	1.52
$(\text{Ho}_x\text{Th}_{1-x})_2\text{C}_3$	5.7	YOs_2	4.7	CeRu_2	4.90
La_2C_3	11.0	ScOs_2	4.6	LuRu_2	0.86
Y_2C_3	11.5	LuOs_2	3.5	$\text{Sc}_{1.2}\text{Ru}_2$	1.67
$\text{Sc}_{13}\text{C}_{10}$	8.5	ScRe_2	4.2	LaRh_3	2.60
LaC_2	1.61	YRe_2	1.83	YRh_3	1.07
YC_2	3.88	ScIr_2	1.03	YPt_2	1.57
LuC_2	3.3	YIr_2	2.18	LaMo_6Se_8	11.3

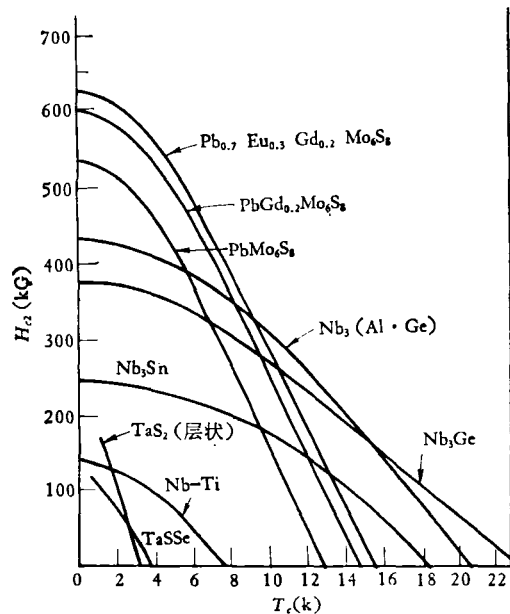


图3 几种重要超导材料的 T_c 与 H_{c2} 关系曲线

4. 掺杂微量稀土效果显著

衡量实际应用的超导材料性能的优劣，最主要的就是临界温度 T_c ，临界磁场 H_c 和临界电流密度 J_c 三个参量。我们研究新的用途更广的超导材料也主要是围绕着提高这三个参量而进行的。

铅钼硫 ($\text{Pb-Mo}_6\text{-S}_8$) 系材料是具有最高临界磁场的材料，同时也具有较高的临界温度， T_c 为 13K 左右；进一步改善这种材料的性能是很多人正在从事的工作。在这种材料

中添加微量的稀土磁性杂质钆(2at%)和钆(1.3at%)可以大大地提高其临界磁场,而且临界温度也有一定的提高^[11]。对此可以做如下简单的理论解释:在材料中添加微量稀土磁性杂质后产生了交互作用磁场,它是磁性杂质在外磁场中被磁化而引起的反向磁场,这个交互作用磁场部分地抵消了外磁场对超导电子对的影响;只有再增加外磁场才能使超导电子对破坏,这个反向交互作用磁场越大,超导材料的临界磁场就可以更大提高。目前,铅钨钆钼硫化物($Pb_{0.7}Eu_{0.3}Gd_{0.2}Mo_0.8S_8$)最好的样品创造了临界磁场达700KG的最高记录(见图3)。

A-15型结构的超导材料是具有高临界温度、高临界磁场、高临界电流密度的重要的超导材料。其中铌三锗(Nb_3Ge)具有超导材料中最高临界温度23K;铌三锡是目前应用最广的超导材料之一。在A-15型结构的超导材料中掺杂微量稀土金属以提高材料的温度,这是不少人正在努力进行的工作。有人做了在铌三锡、铌三铝中掺微量钆^[12]和在铌三锡中掺钆^[13]的工作,发现掺杂后对材料的临界温度、晶格常数、显微硬度都有一定的影响,但还未取得预期的结果。这方面的工作还有待深入进行下去。

铌是许多重要超导材料的基体,改善铌的性能对铌基化合物来讲是很重要的。有人做了在纯金属铌中添加微量稀土杂质的工作,发现纯铌中掺入0.1—2.0at%的钆可以提高临界温度约0.1—0.2K;临界电流密度与临界磁场也稍有提高。掺入5.3at%的钆可以提高材料的临界电流密度^[14,15](见图4)。

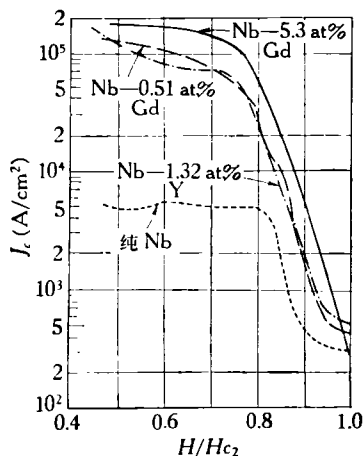


图4 铌掺杂微量稀土钆和钆的 J_c-H/H_{c2} 曲线

此外在常用的超导合金材料铌钛(Nb-Ti)中掺稀土金属钆来提高材料的临界电流密度的工作也有人做过^[16]。

为什么掺杂微量稀土可以取得改善材料超导性能的效果呢?我们的初步看法是:

第一,稀土金属是化学活性很强的材料,在熔炼过

程中它们与易熔的组分结合成为难熔的二元或二元以上的化合物,大多数情况下这些化合物与渣子一起从液态金属中排出;这样,稀土金属在合金中就起到纯化剂的作用。它还可以清除晶界上的杂质,使杂质呈球状分布^[18,19]。正是由于这种纯化作用,对提高超导材料的临界温度来说是十分有利的。因为高临界温度的材料的合成是需要很纯的原料与严格地配比的,所以适当选取微量稀土添加剂有可能达到我们预期的提高临界温度这个目的。

第二,微量稀土添加剂在合金材料中可以增加晶核的数目,降低晶粒长大速度,使晶粒显著地细化。还可以提高晶体内及晶界上的位错迁移率,这对提高超导材料的临界电流密度是十分有利的^[20]。

第三,稀土元素有着较大的磁化率,并有特殊的磁性;在超导材料中添加微量磁性稀土杂质,并设法保持住添加剂的磁特性,则可以大大地提高材料的临界磁场。

第四,微量稀土添加剂对合金材料的组织转变及相变过程会产生明显的影响。可加速或延缓相变;也可使组织转变完善化或起阻碍作用。

同时,微量稀土添加剂可提高材料的强度与塑性,改善材料的加工性能,这对超导材料的生产与应用是很有益的。

三、独立自主、自力更生地建立适合我国资源特点的新超导材料体系

1975年8月在包头市召开了全国第三次稀土金属推广应用会议。会议指出:充分利用我国稀土资源,独立自主、自力更生地建立适合我国资源特点的新材料体系,对于加速发展我国国民经济,加强国防建设,实现农业、工业、国防和科学技术现代化,赶超世界先进水平都具有很重要的意义。搞好稀土工业、推广各种稀土产品的应用不是一个一般问题,而是关系到加强社会主义经济基础,巩固无产阶级专政的一个重要问题。

鉴于稀土金属及化合物有着优异的超导性能,适当地选取微量稀土添加剂又可以对超导材料性能的改善起着有利的作用,因此在超导材料中推广应用稀土金属、加强稀土超导材料的研究是一项很有意义也是很有发展前途的重要任务。我们坚信,在超导材料这一科研生产领域,一定会为独立自主、自力更生地建立适合我国资源特点的新材料体系,为赶超世界先进水平,把我国建设成强大的社会主义国家做出应有的贡献!

参 考 文 献

- [1] 利雅布契柯夫, Д. И. 等,《稀土元素》(制取、分析、应用),有色金属研究院资料室译,冶金工业出版社,(1960),10。
- [2] Spedding, P. H. 等,《稀土金属文集》,廖世明等译。(下转第10页)

场所””。回想过去，我们有的知识分子为了出名，把从国家图书馆和实验室里取来的数据，藏在自己抽屉里，垄断起来，这种个人名利思想同人民子弟兵“以天下为己任”、急国家之所急，在科研任务中表现的集体主义精神和主人翁态度相比，相差何等远啊！

毛主席说：“**阶级斗争、生产斗争和科学实验，是建设社会主义强大国家的三项伟大革命运动**””。我们体会到毛主席这里说的科学实验，指的千百万劳动人民（其中包括革命知识分子）的科学实验，专业人员在实验室的实验是重要的，但更重要的是这种实验活动要和千百万劳动人民的实践相结合，因为科学本来就是劳动人民社会实践的产物。为什么科学实验就非由少数人做，广大人民群众靠边站不可呢？这在道理上是讲不通的，在实际生活中，也是不可能的。因此，基础科学，走不走出大楼，这是关系到科技战线社会主义革命的方向问题，关系到我国科学事业沿着什么道路前进的大事。

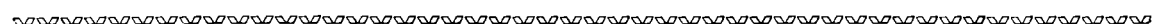
当然，我们不是说，在实验室里进行实验不对。相反，我们认为必要的大量的实验室工作，是基础科学比任何其它科学更明显的特点。但是，我们绝对不能因为这个特点，就抹杀开门办科研的必要性。事实说明，我们的引力实验就可以走出去。

正如我们敬爱的周总理指出的那样：科学院要在广泛深入实际的基础上，把科学研究往高里提。周总理这里所说的“广泛深入实际”，我们理解就是开门办科研的必要性，而“把科学研究往高里提”则指出专业科

研队伍科学实践活动的重要性。只有坚持开门办科研才能使基础科学成为广大工农兵的社会实践。只有坚持专业科研队伍和群众运动相结合的方针才能把科学从资产阶级桎梏中解放出来，使它变成无产阶级和劳动群众争取自身解放的武器。否定开门办科研的重要性，是错误的。但是，四人帮把“开门办科研”歪曲成不要基础科学的资产阶级实用主义，这更是完全错误的、反动的。它不仅会破坏我国科技界的社会主义革命，而且也会严重阻碍我国科学事业的发展。“四人帮”更阴险毒辣地把加强基础研究工作污蔑为什么“大刮理论风”，矛头指向我们敬爱的周总理。真是反动透顶，必须痛加批判！

伟大的领袖和导师毛主席与我们永别了。但是，他的伟大思想永远照耀我们前进的道路。我们一定要最紧密地团结在以华主席为首的党中央周围，坚持党的基本路线，坚持阶级斗争为纲，坚持无产阶级专政下继续革命，坚决同“四人帮”反党集团进行斗争。用科技战线革命的丰硕成果，回击这帮党内资产阶级的复辟阴谋。

- 1) 列宁，《致全俄社会教育第一次代表大会的贺词》，《列宁选集》第3卷，人民出版社，(1972)，817。
- 2) 毛泽东，《浙江省七个关于干部参加劳动的好教材》的批语（1963年5月9日），转引自《关于赫鲁晓夫的假共产主义及其在世界历史上的教训》一文的引语，1964年7月14日《人民日报》。



(上接第39页)
中国工业出版社，(1964)，21。
[3] 戴礼智，《新金属材料》，5-6，(1975)，107。
[4] 杨应昌，《金属材料研究》，4-1，(1976)，1。
[5] 斯拉文斯基，M. П.，《元素的物理化学性质》(下册)，张黄添等译，冶金工业出版社，(1959)，315。
[6] Smith, T. F., *A. I. P. Conference Proceeding*, 4 (1972), 293.
[7] Bennemann, K. H. 等, *A. I. P. Conference Proceeding*, 4 (1972), 118.
[8] Roy, P. K. 等, *L. T.*, 3-13 (1973), 395.
[9] Giorgi, A. L. 等, *A. I. P. Conference Proceeding*, 4 (1972), 147.
[10] 萨维茨基, E. M. 等,《稀土金属合金》，白德忠译，国防工业出版社，(1965)，185, 218。
[11] 安達健五等,《强诱导体与超导体》，丸善株式会社，(1974)，241。
[12] Roth, S., *Superconductor for High Temperatures*

and High Magnetic Fields, (报告), (1975), 3, 11.
[13] Савицкий, Е. М. барон, В. В. 等, *Структура и Свойства Сверхпроводящих Материалов*, Издательства Наука, Москва, (1974), 108, 57.
[14] Головашкин, А. И. 等, *Физика Металлов и Металловедение*, 40-4, (1975. 10), 743.
[15] Koch, C. C. Kroeger, D. M. J. *Less-Common Met.* 40-1 (1975), 29.
[16] Koch, C. C. Love, G. R. J. *A. P.*, 40(1969), 3582.
[17] 多田直文等,《Nb-Ti-Y 超电导合金のYの効果》，(报告), (1973)。
[18] Волкова, Р. М. 等,《钢中稀土》，包钢冶金研究所情报室译，(1974)，103。
[19] Приданцев, М. В.,《杂质和稀土元素对合金性能的影响》，孙文俊译，中国工业出版社，(1966)，197。
[20] Гурашов, В. Н. 等,《钢中稀土》，包钢冶金研究所情报室译，(1974)，79。