

超导材料研究的新进展及其应用前景

韩汝珊 陆果

(北京大学物理系)

超导研究的迅速进展举世瞩目。有人说，它可能引起一次新的工业技术革命。这种说法决非夸张。虽然这场变革将会以怎样的速度、规模来到我们的面前，目前还无法准确预料，但是当前的发展势头是极猛烈的。我们必须在各方面作好准备，迎接它的到来，促进它的到来。

中国科学院物理研究所超导课题组首次宣布 70 K 超导转变迹象以及研制成功 100 K 附近的新超导材料钇钡铜氧 (YBaCuO) 系统，促进了世界范围的超导热。在国内，北京大学、中国科学技术大学紧紧跟上。在国际上，目前美国、日本、联邦德国等国的数百家研究机构投入了巨大的人力和财力。短短的时间内，90 K 以上达到零电阻的超导材料相继在许多实验室中制造出来。迈斯纳效应的信号比例也不断提高。偏离电阻温度线性关系的所谓“超导迹象”温度也不断地有创记录的报道：175 K，240 K，287 K 等。这些激动人心的进展，引起了人们的关注。人们希望了解有关新超导材料的特性及其应用前景。为此，本文就这方面的内容作一简单介绍。

一、超导体的基本性质及其测量

1. 零电阻现象

1911 年荷兰物理学家卡麦林·翁纳斯发现当温度稍低于 4.2 K 时，水银线的电阻突然跌落到零，这就是所谓的零电阻现象或超导电现象(见图 1)。通常把具有超导电性质的物体称为超导体，把电阻突然变为零的温度称为超导转变温度，而把外部条件(例如磁场、电流、应力等)维持在足够低值时的超导转变温度称为超导临界温度，记为 T_c 。

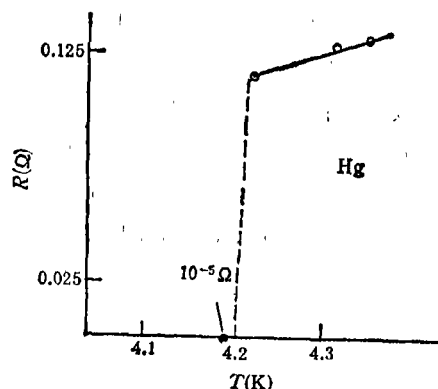


图 1

用电磁感应方法，可以在超导环上感应出持久电流，它可以维持几年仍观测不到衰减。因此，持久电流实验是证明超导体电阻为零的重要依据。近代超导重力仪观测表明，超导态即使有电阻，也小于 $10^{-25} \Omega \cdot \text{cm}$ 。

通常采用四引线法测量超导样品的电阻，这样可以减少引线电阻和接触电阻对测量值的影响(原因是低温实验引线往往又细又长，而样品本身电阻可以比前者小得多)。所测得的电阻 R 的温度关系曲线如图 2 所示。由此可以确定以下几个特征温度： $T_{R=0}$ ， T_c (中点)， $T_{R=0}$

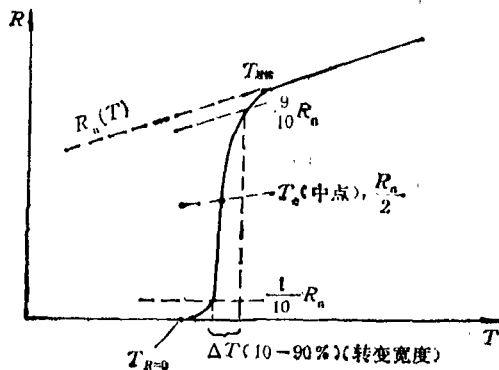


图 2

和 ΔT (转变宽度)。对于纯金属元素超导体, 超导转变十分急剧, ΔT 一般很小; 对于充分退火的单晶样品, ΔT 可小到 0.002 K; 而对于 YBaCuO 这类陶瓷样品, ΔT 现在一般都在 2 K 左右。

按过去惯例, 一般是将转变中点温度 T_c 定义成超导临界温度, 但由于 ΔT 较大, 且有不少材料还有一个尾巴, 因此人们现在更关心的是零电阻温度 $T_{R=0}$ 。当然, 电阻测量仪器的灵敏度是有限的, 所以, $T_{R=0}$ 的确定现在还不能说是严格的, 还要靠持续电流实验来加以确认。中国科学院物理研究所于今年 4 月初报道了持续电流实验的首次结果。他们在温度为 38 K 时, 对钇钡铜氧闭合超导圆环中的电流观察了 68 分钟, 在仪器精度范围内没有发现电流的衰减现象, 计算出超导体电阻率的最大上限值为 $3 \times 10^{-16} \Omega \cdot \text{cm}$ (常温下铜的电阻率为 $1.6 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$)。

由于 YBaCuO 陶瓷材料结构的复杂性, 以及半导体-金属转变的存在, 关于开始偏离线性的温度 $T_{\text{起始}}$ 的物理含意还不清楚, 加之这个温度的确定本身也有较大的任意性, 因此过分强调 $T_{\text{起始}}$ 作为超导转变起始温度是根据不足的。例如, 北京大学的样品, $T_{R=0}$ 大多在 90 K 附近, 但 $T_{\text{起始}}$ 的温度有的高达 140 K, 有的接近 100 K。

2. 迈斯纳 (Meissner) 效应

1933 年, 迈斯纳发现, 只要温度低于超导转变温度, 则置于外磁场中的超导体内的磁感应强度 B 恒等于零, 这就是所谓的迈斯纳效应。这一效应表明, 超导体具有绝对抗磁性, 它和零电阻现象一起, 是超导体的两个独立的基本性质。

迈斯纳效应可以用磁悬浮实验来演示 (见图 3)。由于磁力线无法穿过具有完全抗磁性的超导体, 因而磁场受到畸变而产生向上的浮力。对于图 4 所示的情况, 这种浮力可等效地看成是由镜像磁铁产生的。

利用电磁感应方法, 可以测量超导样品的抗磁性大小。再利用 Pb 样品的绝对抗磁性, 可

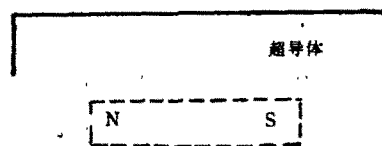
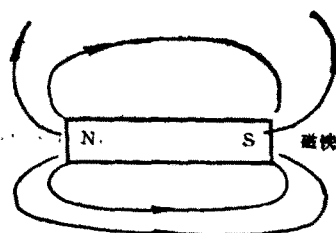


图 3

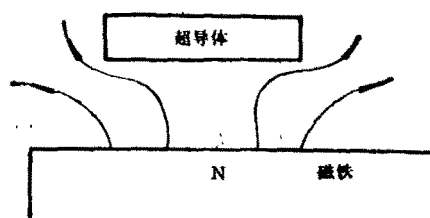


图 4

以定出 YBaCuO 实验样品中的含超导成分的多少 (见图 5)。现在, 已经可以得到含超导成分高达 90% 以上的 YBaCuO 样品。

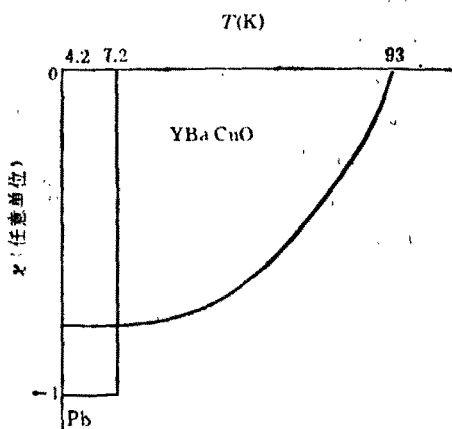


图 5

3. 冻结磁通及其量子化

对于具有一个空腔的复连通超导体, 例如超导环 (见图 6), 若在高于 T_c 的温度下沿轴向加一磁场, 然后冷却到 T_c 以下, 则当撤去外磁场时, 环孔中的磁通仍然不变, 由超导环表面的超流电流维持着。这部分因超导电性而永久地

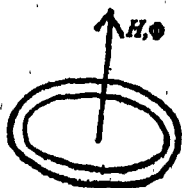


图 6

维持在环孔中的磁通称为冻结磁通。这一磁通的取值是量子化的，其最小单位是磁通量子：

$$\Phi_0 = \frac{h}{2e} = 2.06785 \times 10^{-15} \text{Wb},$$

这里 h 是普朗克常数， e 为电子电荷。

4. 其他性质

(1) 临界磁场：当磁场强度超过一定值 $H_c(T)$ 时，超导电性被破坏， $H_c(T)$ 称为临界磁场，它是温度的函数。

(2) 临界电流：当通过超导体的电流超过一定值 I_c 时，超导电性将被破坏， I_c 称为临界电流，相应的电流密度称为临界电流密度 J_c (见图 7)。

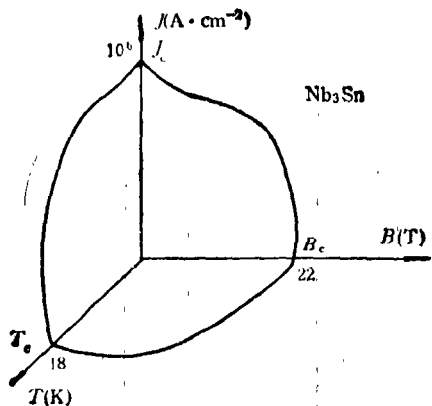


图 7

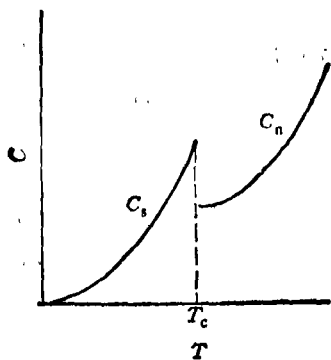


图 8

(3) 比热： $T < T_0/3$ 时，电子比热 $C_e \propto e^{-\Delta K/T}$ ， Δ 是能隙即拆开超导电子对所需能量的一半。在超导态下电子是双双配对的，在 T_c 处有比热跃变，因此测量比热可以确定 T_c 和 Δ (见图 8)。

(4) 温差电动势在超导态为零。

二、新超导材料研究的进展和特点

在这次世界性的“超导热”中，扮演主角的材料是具有钙钛矿类型 (perovskite type) 结构的多元金属氧化物陶瓷。它们具有比液氮沸点温度 77 K (-196°C) 还要高的超导转变温度 $T_c^{(1-6)}$ 。

从 1911 年发现超导现象直到 1986 年初，科学家们经过了七十多年的努力，才把金属及合金超导材料的临界温度从 4.2 K (水银) 提高到了 23.2 K (铌三锗)，平均每年增长 0.253 K (见图 9)。

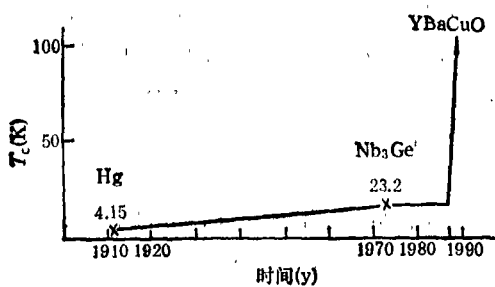


图 9

1986 年 4 月，美国国际商用机器公司 (IBM) 设在瑞士苏黎世的实验室的 Müller 发现镧钡铜氧 (LaBaCuO) 化合物转变温度为 30 K，成为人们研究氧化物超导体的一个新的起点。同年 12 月 24 日，日本东京大学在镧钡铜氧化物中获得转变温度为 37.5 K 的超导体。Müller 和日本东京大学都测量到迈斯纳效应。12 月 26 日中国科学院物理研究所获得了起始转变温度为 48.6 K (镧钡铜氧) 和 46.3 K (镧钡铜氧) 的新纪录，并首次宣布观测到了在 70K 附近的超导转变迹象，促进了世界范围“超导竞赛”的一次高潮，相继各国对这类镧系的

研究工作均有报道,均指出在 40 K 附近有明显的电阻陡变和迈斯纳信号,再降温,则电阻消失,加压力,则 T_c 略有提高。

今年 2 月 15 日,美国科学基金会发言人宣布,休斯敦大学朱经武教授及阿拉巴马大学吴茂昆教授获得了起始转变温度为 98 K 的超导体。不久,2 月 24 日中国科学院物理研究所宣布获得了 100 K 以上的起始转变温度、93 K 出现强抗磁信号、零电阻温度为 78.5 K 的钇系氧化物新型超导材料。由于中国科学院物理研究所首次向世界公开了化合物的元素是钇钡铜氧,从而再次促进了世界范围内以钇系材料为主角的又一个高潮。3 月 3 日至 3 月 4 日,日本科学技术厅金属材料技术研究所和我国北京大学几乎同时制成了 $YBaCuO$ 化合物具有零电阻温度高达 92—93 K 的超导体。此后,我国的中国科技大学、台湾工业技术研究院工业材料所于 3 月 11 日和 3 月 12 日也分别作出了可喜的结果,……; 3 月 17 日,中国科学院物理研究所制出零电阻温度 20 K 的钇系超导薄膜; 3 月 28 日北京大学物理系研制出零电阻温度在 60 K 以上的钇系超导薄膜;……。所有这些成果,使我国在这场国际角逐中站在了世界各国的前列。

目前世界范围的超导研究,以前所未有的规模迅猛发展。有人统计,到 3 月中旬为止,全世界已有 260 多个实验小组参加了这场竞赛。除继续改进、提高钇系化合物的超导参数外,探索新化合物已有报道,如日本北海道大学作出了 $ScBaCuO$ 超导材料,零电阻温度也可达 92 K。

有一个值得注意的动向是,不少单位相继报道了所谓“超导迹象”或称“超导起始转变温度”,即偏离常规线性电阻温度关系的起始温度的新纪录,虽然尚不能断言是真实的超导迹象,但似乎给人们展示了新的希望,吸引人们继续探索和研制室温超导体。

材料研究的进展也对理论研究提出了挑战。许多科学家已经开始了理论探索^[7-9]。我们可以将目前的理论大致分为两类:一类是继

续发展 BCS 电子声子机制的超导理论,其中包括计算铜系氧化物的能带,得到费米面处的态密度及声频特征,有助于解释 T_c 高的事实。也有人计及氧负离子的贡献,修正了原来对电子声子机制 T_c 上限的悲观估计。另一类是探索新的超导机制。美国普林斯顿大学安德森教授(P. W. Anderson)发展了他的共振价键模型,提出超导是与声子无关的电子之间的斥力引起的假说。也有人提出或发展其他的机制如双极化子模型、激子机制、负 U 中心理论等。

三、超导电技术的应用

1. 低温条件

在 1986 年初以前,超导材料的临界温度都在二十几 K 以下,需用液体氦来冷却。液体氦在一个大气压下的沸点是 4.2 K,相当于 -269°C 。现在发现的氧化物超导材料,临界温度已超过 90 K,因此可以在液氮中稳定工作。这两种低温液体的简单比较见表 1。

表 1 液氦和液氮的比较

	液氦(L ⁴ He)	液氮(LN ₂)
原料气体	每升液氮需氦气 0.8—1m ³	空气中78%是氮气
价格	每升30元	每升1.5元
气化潜热(冷却能力)	2.5kJ/l	160(kJ/l)
冷却 1kg 铜所需的液体量	2—3l (77K—4.2K)	0.5l(室温至77K)
一个大气压下的沸点	4.2K	77K

由表 1 中所列数据可以看出,如果用现在发现的氧化物超导体材料做成超导磁体等实用设备,则可用液氮来代替液氦作为冷却剂,这样不但可以大大降低成本(百倍以上),而且设备将大大简化,使用将非常简单。因此,现在的关键问题之一是,必须把氧化物超导体制成可用的设备和器件。

2. 超导电性在电子学中的应用(弱电应用)

1962 年,约瑟夫森从理论上预言超导体之

间如果被很薄 ($\sim 10^{-7}$ cm) 的绝缘层隔开时, 会具有很新奇的物理现象。例如:

(a) 当电流小于一定的电流值 I_c 时, 绝缘层可以无阻碍地通过此直流超流电流 (见图 10); 当电流等于 I_c 时, 突然地成为有阻状态, 如下式所示:

$$0 \leq I < I_c, V = 0,$$

$$I = I_c, V = V_B.$$

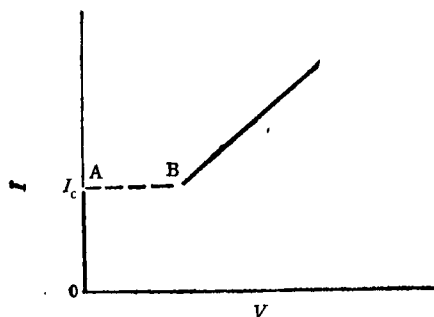


图 10

(b) 外磁场的存在使上述临界电流 I_c 随磁场增加呈周期性变化。周期决定于磁通量子 Φ_0 (见图 11)。

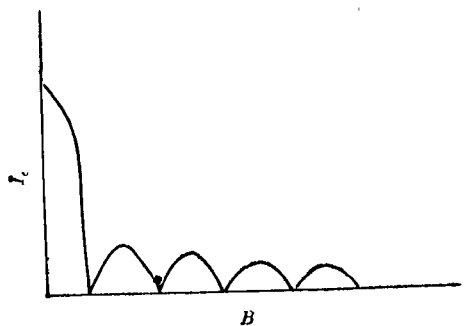


图 11

(c) 在绝缘层两边加上一电压 V 时, 结区会向外辐射电磁波, 频率为 $2eV/h$ 。

这种现象很快被实验所证实, 并迅速得到了应用。例如, 利用效应 (a) 可以作成超高速超导计算机, 利用效应 (b) 可以测量弱到 10^{-12} G 的磁场变化, 从而可用于地质勘探以及人体心脏和大脑磁性的测量, 国际上已引起很大的重视。利用效应 (c), 可以探测比 10^{-12} W 还要弱的电磁波, 可作为混频装置等等。超导量

子干涉器件 (SQUID) 就是利用这类效应做成的一类器件。

这类应用的关键是要制备出超导材料薄膜, 然后对薄膜进行加工, 做成各种器件, 例如超导微桥等。

3. 超导磁体及其他强电应用

由于超导态没有电阻, 又可通过很大电流, 因此可以制成各种超导磁体, 它与常规磁体相比, 既省电, 体积又小得多, 还有稳定性高等一系列优点。因此, 虽然原来的超导材料由于 T_c 较低 (23.2 K 以下), 必须使用液氮作为冷源, 应用受到很大的限制, 但国内外的物理实验室仍然在大量使用超导磁体, 国外一些新建的大加速器也已使用超导磁体。例如, 要建造一个磁场强度为 10^5 G、内径为 96 cm 的螺线管磁体, 用优良导体铜加水冷, 功耗为 6×10^4 kW, 并且冷却用水量也大得可观, 而采用超导磁体, 消耗功率只有 10 kW, 其中超导磁体本身只需 0.01 kW, 而 10 kW 主要用于获得低温条件, 使氦气液化, 这比常规磁体的功耗要小 6000 倍! 如果现在发现的新超导材料可以用于制作液氮下工作的强磁场超导磁体, 那么功耗又将比液氮下工作的超导磁体降低很多。

超导磁体的应用是多方面的, 例如超导磁体悬浮高速列车、船舶电磁推进装置、超导电机、磁流体发电机、受控热核反应、储能用超导磁体、超导输电线等。

在电工方面, 这些强电应用的关键问题之一是, 超导体必须具有很高的临界电流密度 J_c 。对于新发现的液氮超导体, 目前能通过的电流很小, 还远远达不到电工应用的要求, 这方面还需作很艰巨的工作。

应该指出, 目前世界范围内新超导材料的研究仅仅处于初始阶段, 我国在这场竞争中暂时处于先进地位。要继续保持先进地位, 还需作大量艰苦的工作, 包括基础研究和工艺技术研究。至于实际应用, 更有大量问题需要解决。有人说, 这场竞争将持续五年、十年, 甚至更长时间, 我们认为这是符合实际的估计。

参 考 文 献

- [1] J. G. Bednorz, K. A. Müller, *Z. Phys. B*, **64** (1986), 188.
[2] S. Uchida et al., *Jap. J. A. P. Letters*, to appear.
[3] R. Cava, et al., to appear in *Phys. Rev. Letters*.
[4] C. W. Chu et al., *Phys. Rev. Letters*, **58** (1987), 405.
[5] 赵忠贤、陈立泉、杨乾声、黄玉珍、陈贻华、唐汝明、刘贵荣、崔长庚、陈烈、王连忠、郭树泉、李山林、毕德清, 科学通报, **32-6**(1987).
[6] 温庆哲、张文斌、李奇、江启社、王福仁、顾辉、鲍震雷、

- 李建中、李传仪、吴克、郝小星、张金龙、王守证、韩汝珊、叶志远、陈凯旋、尹道乐, 科学通报, (1987).
[7] P. W. Anderson, *Science*, **235** (1987), 1196.
[8] L. F. Mattheiss, to be published.
[9] Jacjun Yu, A. J. Freeman, J. H. Xu, to be published.
[10] C. S. Ting, D. Y. Xing, W. Y. Lai, to be published.
[11] P. Prelovsek, T. M. Rice, F. C. Zhang, to be published.
[12] 尹道乐、韩汝珊, 待发表。
[13] 刘福綵、盛毅, 待发表。
[14] 尹道乐、韩汝珊、戴远东、张金龙, 待发表。
[15] 章立源, 待发表。

近年来凝聚态物理学的进展

1. 高临界温度氧化物超导材料的发现 每个历史时期都会有重大的发现。最近美国、中国、日本、西德等国的研究小组相继宣布了钇-钡-铜-氧系材料超导转变温度超过 90K 的结果。这是物理学中重要的令人振奋的突破。在理论上和实验上都提出了许多新的课题, 在应用上展示了诱人的前景。

2. 人工制作新材料研究方面的进展 在过去的十年中, 在人工制作新材料及其物理的研究方面有很大的进展。利用分子束外延技术, 材料的生长可以控制到每次一个分子的水平。采用这种技术及蒸发镀膜技术, 人们可以制作由不同的半导体层, 或金属层, 或金属层和半导体层相互交叠而成的超晶格材料。这种对材料结构的控制, 导致许多新的现象的发现。

3. 量子化霍尔效应 在某些人造的新材料中, 电子的运动被严格地限制在一个平面内, 成为二维电子气体, 这是低维系统基础物理研究的理想对象。量子化霍尔效应无疑是这种系统最引人注目的性质。在低温和垂直的高磁场下, 霍尔电导以 e^2/h 或 $1/25812.8\Omega^{-1}$ 为单位量子化。在霍尔电导曲线上相应地出现一些平台。实验结果的精确度好于 $1/10^5$, 这不仅可以改善对基本常数 e^2/h 的测量, 而且可以建立起新的电阻的自然标准。近年来人们又观察到了分数的量子化霍尔效应。

4. 无序 无序系统最突出的内禀性质是局域性, 这是一种只有在热运动动能的帮助下才能运动的量子态。局域性的实验研究常在二维系统中进行, 可以观察到电子电导独特的非经典行为。由于微加工技术的进步, 人们已可研究准一维的线和小的回路, 在磁场中, 它们表现出奇特的振荡行为。

5. 混合价原子和重费米子 某些测量表明, 在稀土元素 Ce, Sm, Eu, Tm 以及 Y 和铜类元素 U 组成的一大类化合物中, 某些原子同时具有两种价。这种混合价原子有时处于中间价, 有时又不这样。看来, 电子是以量子力学的隧道方式较慢地进入或离开原子的

f 壳层, 这就产生了许多异乎寻常的结果。最特别的是导电电子的有效质量可以比正常值大上千倍, 似乎处于局域态, 然而却在低温下表现出超导电性。这可能是一种全新的超导体。在通常的超导体中 Cooper 对处在单重态, 这里的 Cooper 对可能处在三重态。材料中的价起伏还表现出其它的效应: 金属绝缘体的转变, 磁性非磁性的转变, 高度可压缩的晶格和向多种形式磁基态的转变。

6. ^3He 的超流相 1971 年, 发现 ^3He 在温度低于 3mK 时超流, 这是凝聚态物理中的重要事件。这是自 1937 年 ^4He 超流被确认后新发现的唯一的超流。 ^3He 遵从费米统计, 其性质和遵从玻色统计的 ^4He 不同。超流 ^3He 表现出的物理现象远比 ^4He 丰富。它有三个不同的相, 而且具有各向异性, 这种现象通常被解释为 ^3He 原子形成三重态的对。

7. 理论上的进展 重正化群的技术丰富了凝聚态物理。这种方法最早是在粒子物理中发展起来的, 现在用于相变理论。这就从理论上解释了在相变或临界点附近, 物质不同性质所存在的经验关系, 同时可以非常精确地预言临界性质。对远离平衡态的湍流的研究, 必须采用非线性方程, 这也开辟了一个新的领域。

8. 实验技术的改进 过去十年的进展在很大程度上依赖于实验技术的改进。强的可调极化脉冲同步辐射源, 使许多原来办不到的测量成为可能。同步辐射也可用于光刻, 产生尺度小到 70 Å 的人工微结构。另一个重要的进展是, 人们发展了几种可“看到”单个原子的技术。扫描真空隧道显微镜可以分辨到单个原子。近代的电子显微镜可以分辨小到 1.5 Å 的结构, 扫描透射电镜目前的分辨率可到 2 Å。

以上列举的一些进展表明了凝聚态物理学的活力。这些发现开辟了全新的领域, 将成为未来十年研究的前沿。 (北京大学物理系阎守胜)

- [1] Bruce Schechter, *Phys. today*, No. 4 (1986), 32-33.