

第 3 章

Cu-1234 液氮温区“三高” 超导材料

赵建发 靳常青

3.1 超导材料研究的重大科学意义

3.1.1 超导简介

超导是 20 世纪最重要的物质科学发现之一，超导材料同时具有零电阻和 Meissner 效应两大特性，在能源、交通、电能输送、高端设备以及大科学装置等领域具有重要的应用前景，对人类社会的发展产生了深远的影响。自从 1911 年荷兰莱顿大学 Onnes 将水银冷却到 4.2K 低温后发现零电阻超导现象以来，人们就开始了对于超导研究的不断探索。1933 年德国物理学家 Meissner 和 Ochsenfeld 发现，超导体内的磁感应强度总为零即超导体具有完全的抗磁性，这个现象被称为迈斯纳效应。鉴于超导体所具有的零电阻和完全抗磁性的独特性质，在发现至今的一百多年历程中，揭示超导的复杂机理、提高超导转变温度一直都是凝聚态物质科学研究领域的重要目标。面向近室温超导进行新材料探索^[1]，在超导物理机制和超导工程应用等方面取得重大进展，促使了超导科学与技术这一学科的诞生与发展。

3.1.2 超导材料发展历程

到目前为止，超导材料的探索主要经历了几个阶段：1911—1986 年是液氮及更低温区的低温超导材料发展阶段，这一阶段主要集中在单质元素、合金化合物等超导材料上面。在 1911 年首次发现汞的超导电性后，后续相继在 1913—1930 年期间发现了铅、铅铋合金超导

材料，1930—1940年发现了铌、碳化铌、氮化铌超导材料；1940—1960年发现了铌三锡、钒三硅、钒三镓、铌三铝等超导材料；1960—1970年发现了铌锆合金和铌钛合金等超导材料；1973年发现了铌三锗超导材料。在这些低温超导材料中，纯元素铌的临界超导转变温度 (T_c) 最高，约为 9.25K；合金化合物铌钛的 T_c 约为 9K；铌三锡的 T_c 约为 18K；临界转变温度最高的是铌三锗，其 T_c 为 23.2K，这一纪录保持了近 13 年。值得一提的是，1957 年 J. Bardeen、L. V. Cooper 和 J. R. Schrieffer 建立了 BCS 理论，通过电声子相互作用，从微观上解释了超导库珀对的配对机制。在超导研究的最初半个多世纪里，所发现的超导体主要以元素超导体和合金超导体为主，都属于常规超导体，具有 s 波对称性，BCS 理论在解释这些材料超导机制上取得了成功。然而，早期的元素和合金超导体本身超导温度较低，需要利用昂贵的液氮冷却，这使得其应用成本大大增加，所以需要人们继续寻找具有更高超导转变温度的超导体。

1986 年 9 月，瑞士苏黎世 IBM 实验室 Muller 和 Bednorz 等在铜氧化物 La-Ba-Cu-O 体系中发现了 T_c 为 35K 的超导电性^[2]。随后朱经武和赵忠贤等独立发现了临界转变温度达 90K 以上的 Y-Ba-Cu-O 超导体^[3,4]，这个温度冲破了 77K 的液氮温度大关，实现了超导材料科学的重大突破。这种突破为超导材料的应用开辟了广阔的前景，Muller 和 Bednorz 也因此荣获 1987 年诺贝尔物理学奖。与常规 BCS 超导体相比，基于强关联电子体系的铜氧化物是典型的非常规超导体，呈现出很多复杂而奇异的物理现象，以及 BCS 电声理论难以解释的内在物理机制。例如铜氧化物超导体中的赝能隙、电荷密度波、自旋密度波、欠掺杂区正常态的非费米液体行为，以及各向异性 d 波对称性的超导序参量等。时至今日，铜基超导机理问题仍然是目前凝聚态物理中的一个未解之谜。铜氧化物超导体是第一类突破液氮温区的超导材料体系，也是目前唯一在常压呈现液氮温区超导的材料，因此被称为高温超导材料。高温超导材料的发现使超导电性的实验研究摆脱了苛刻的液氮低温条件。铜氧化物高温超导电性的发现引发席卷全球的超导研究热潮，人们相继发现了多个 T_c 达到 100K 以上铜基高温超导家族，例如“铋系” (Bi-Sr-Ca-Cu-O)^[5]、“铊系” (Tl-Ba-Ca-Cu-O)^[6]、“汞系” (Hg-Ba-Ca-Cu-O)^[7] 和“铜系” (Cu-Ba-Ca-Cu-O)^[8] 等。其中“汞系” (Hg-1223) 超导材料的临界温度为 135K，是目前常压条件下超导转变温度的最高纪录，加压之后临界温度增加至 164K^[9]。铜氧化物高温超导电性的发现为液氮温区超导材料应用带来了新的希望。

2008 年日本科学家 Hosono 在 La-Fe-As-O-F 材料中发现了超导温度达 26K 的超导电性^[10]，铁基超导体的载流层为 [FeAs] 面，根据组分和结构特点，可以分为“1111”型 RFeAsO (R= 稀土)、“122”型 AFe_2As_2 (A= 碱土)、“111”型 $AFeAs$ (A=Li, Na) 和“11”型 FeSe 等几种主要铁砷基体系^[11-18]。在铁基超导体材料中，同样存在着许多复杂而有趣的物理现象如电子向列相、各向同性 s^\pm 对称性、轨道有序、轨道选择性转变等。由于铁基超导体与铜氧化物高温超导体同样含有过渡金属层状结构，却具有不同结构特征和波函数对称性，对高温超导机理研究提出了新的挑战。

近十年来，富氢超导材料蓬勃发展起来，氢作为元素周期表第 1 号元素是构成广袤宇宙实体的重要成分，20 世纪初对氢的研究促进了早期量子科学的形成发展。Wigner 和 Huntington 在 20 世纪 30 年代曾理论预言，在足够高的压力，氢将由常压气态转化为像碱金属一样的固体金属。由于氢的德拜温度很高，基于强电声耦合的经典电声耦合 BCS 理论，金

属氢可能具有高温超导性质。然而理论估算氢的金属化需 500GPa 的极端高压 (1GPa ~ 1 万大气压强), 超过目前高压实验技术水平, 纯氢金属化任重道远。1970 年, 中国科学院物理研究所徐济安等提出通过富氢化合物引入化学内压降低氢金属化压力的构想^[19]。2004 年, Ashcroft 等进一步探讨富氢化合物可降低氢金属化所需压强, 同时仍保留以氢为主的高温超导属性。近期, 吉林大学马琰铭、崔田等团队通过对具体化合物的理论计算, 进一步推进材料预测^[20-21]。近年国际上相继发现硫氢体系 (H₃S)^[22]、稀土氢化物 (LaH₁₀, YH₉)^[23-24] 和碱土氢化物 (CaH₆)^[25-26] 在百万大气压量级, 存在 200K 以上高温超导现象。高压富氢化合物的理论预测和实验发现引发了对新型富氢化合物材料及其超导电性研究的新一轮热潮, 有望在不久的将来实现高压室温超导电性。然而, 目前富氢超导材料均需要外界高压条件才能维持材料结构稳定及其超导电性, 距离实用化仍有很长一段距离。

2019 年斯坦福大学团队首次在无限层镍氧化物薄膜材料中实现超导电性^[27], 镍基超导的出现引起人们的关注。尽管后续有许多研究跟进, 人们仍然无法在块体材料中实现镍基超导。2023 年中山大学王猛团队通过对具有双镍氧层的 La₃Ni₂O₇ 单晶块材施加外部压力, 在 15GPa 高压下观测到 80K 左右的超导现象^[28], 使镍基超导成为又一类突破液氮温区的超导物质, 引发了巨大的关注。截至目前, 镍氧化物、富氢化合物和铜氧化物超导均突破了液氮温区, 这些高温超导材料的不断问世, 为超导材料从实验室走向应用提供了前所未有的机遇。然而, 镍氧化物和富氢化合物维持超导仍需外界高压, 这个特点限制了它们的可能应用。因此, 铜氧化物超导材料是目前唯一在常压条件实现液氮温区超导的物质, 铜基超导将是未来很长一段时间内实现液氮温区超导应用的主流材料体系。

中国科学院物理研究所靳常青团队长期从事极端条件下新型超导材料的设计、制备和性能调控。在研究探索的过程里, 认识到高压技术对研制超导新材料具有独特甚至不可替代的作用。压力作为决定物质状态的基本参量之一, 与温度和化学组分结合, 已经成为当今物质科学重要创新源泉。随着现代高压技术的进步, 高压正在合成揭示越来越多常规条件难以制备的全新物质状态, 已经在超导新材料探索等领域大显身手。作者团队运用高压技术发现系列铜基超导、铁基超导、单质元素超导和富氢化物高温超导新材料, 取得系列重要进展:

① 发现铜基超导新材料体系包括 Cu-12(n-1)n (简称“铜系”)^[8, 29~38]、顶角氧有序型 (简称“顶角氧”系)^[39] 和 Cl-2(n-1)n (简称“卤系”)^[36-46] 3 类铜基超导材料体系, 它们只含铜和碱土氧化物, 是构成铜基超导的最简单组分。这些体系在常压的超导温度可媲美“钇系”“铋系”“汞系”等组分复杂的铜基超导材料。

② 发现铁基超导材料主要体系之一的“111”体系^[18], “111”体系组分结构简单, 易于揭示铁基超导核心要素。主要成员 LiFeAs 具有无费米面嵌套的重要特征, 表明费米面嵌套并非实现铁基超导必要条件, 扭转了此前基于铁基其他体系的费米面嵌套对机理的流行认识^[11]。近年来, 实验发现应力可以诱导出大面积、高度有序和可调控的马约拉纳零能模格点阵列, 为实现拓扑量子计算提供了重要的高质量研究平台^[48, 49]。

③ 单质元素超导。运用高压调控金属单质钛和钪, 诱导超导转变温度连续增加至 30K 以上, 刷新单质元素超导转变记录^[50-51]。

④ 富氢化物高温超导体系。运用自主知识产权的高压、低温、强场和激光加热的综合实

验装置，研制了 CaH_6 、 HfH_{14} 、 ZrH_4 、 TaH_3 、 Lu_4H_{23} 、 Sb-H 、 Nb-H 等富氢超导材料^[26, 52-56]，其中 CaH_6 超导转变温度超过 210K，成为继硫氢、稀土金属氢化物的又一类超导转变温度高于 200K 的二元富氢高温超导材料，拓展了富氢高温超导材料的研究范畴。图 3-1 是超导材料发展历程，其中黄色标注部分是作者团队发现的超导材料体系。

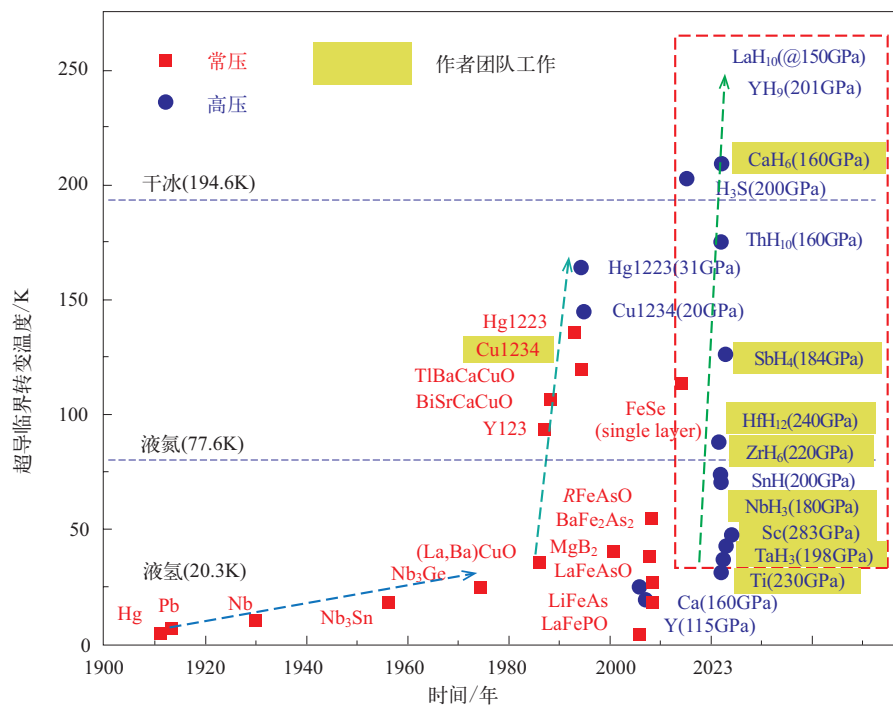


图 3-1 超导材料发展历程（黄色标注部分是作者团队研究工作）

3.1.3 实用化超导材料研究现状

超导材料具有零电阻、完全抗磁性、约瑟夫森效应等物理特性，使超导材料相比其他材料存在难以替代的性能优势。目前超导材料在多个领域展现出广阔的应用前景并已有了一些重要的实际应用，例如在超导弱电应用中的超导量子干涉器、超导滤波器等；在超导强电应用中的超导电缆、限流器、超导磁体技术和超导磁悬浮列车、储能系统、波荡器、高能加速器、医疗核磁共振成像、磁约束核聚变装置等。作为 21 世纪高新技术的战略性功能材料，超导材料仍然处于快速发展中，它不仅是先进材料的一个重要组成部分，而且将对人类社会发展和生活产生深远、重要的影响。

实用化超导材料一般指在高磁场下拥有较高载流能力的第二类超导体。此外，超导在强电领域的实际应用中，不但要求超导材料在一定的温度和磁场下具有较强的无阻载流能力，还要求其能够制备成具有一定力学性能的线材或带材。因此，尽管人们已经发现了上千种超导体，但真正具有实用价值的超导体并不多。目前实用化的超导材料主要包括低温超导材料 NbTi 、 Nb_3Sn 等超导材料、铁基超导材料和铜基超导材料（铋系 Bi-2223 、 Bi-2212 、钇系

YBCO 等)。其中, NbTi 合金超导材料强度高、延展性好、临界电流密度高、原材料及制造成本低廉,同时具有良好的加工塑性,在核磁共振及超导加速器领域应用广泛,未来相当长的一段时间内,仍将在强电应用领域占据主导地位。然而其缺点是最高 T_c 为 9.7K,液氮温区上临界场 H_{c2} 为 11T,仅能工作在液氮温区,使用和维护成本仍然十分昂贵。铁基超导材料具有很高的上临界场、较低的各向异性、相当大的 J_c 值以及在低温下不受磁场影响的特性,因此具有良好的 20 ~ 30K 温区下高场应用前景,这是低温超导体所不能达到的。以上几类实用化超导材料由于临界温度较低,均不能满足液氮温区使役需求,限制了它们的大规模应用。

铜基超导材料是目前常压下唯一突破液氮温区的超导材料体系,是目前实现液氮温区超导应用的唯一载体,由于液氮非常便宜,进入液氮温区成为超导材料发展的重要里程碑。在众多铜基超导体系中,“铊系”和“汞系”虽然具有 100K 以上的超导临界转变温度,但是它们均含有有毒和易挥发元素,不利于材料制备和实际应用。目前只有“铋系”和“铱系”初步实现了商业应用,然而“铋系”具有本征缺陷,即它在液氮温区的不可逆场较低导致临界电流密度随外磁场增加迅速下降,只能在较低温度和磁场时才适于强电应用。“铱系”是目前液氮温区载流特性和不同逆声最高的超导材料,它在液氮温区载流能力比“铋系”高一个数量级,具有液氮温区天然应用优势。然而“铱系”超导转变温度为 93K,比液氮沸点仅高 16K,低于“铋系”、“铊系”和“汞系”的 100K 以上超导温度。此外,“铱系”含有稀土金属铱,其制造成本在一定程度上限制了实际应用。因此,研制不含稀土和贵金属及有毒易挥发元素,且组分简单、环境友好、成本低廉的液氮温区“三高”超导材料:即高转变温度 T_c 、高临界电流密度 J_c 和高临界磁而 H_c 的超导材料是目前超导应用的迫切需求。

3.1.4 / Cu-1234 高温超导材料研究缘起

具有 A -Cu-O(A =Ca、Sr、Ba)组分的超导材料体系只含碱土和铜氧元素,组分简单,环境友好,且可以形成含有 CuO_2 平面的结构。1991 年 M. Azuma 等高压制备了具有无限层结构的 $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)_{1-y}\text{CuO}_2$ 超导材料,转变温度可达 110K^[57]; 1993 年, Z. Hiroi 等高压合成了 $\text{Sr}_{n+1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+1+\delta}$ ($n=1, 2, \dots$) 体系,发现 $\text{Sr}_2\text{CuO}_{3.1}$ ($n=1$) 和 $\text{Sr}_3\text{Cu}_2\text{O}_{5+\delta}$ ($n=2$) 分别具有 70K 和 100K 超导电性^[58]。然而以上高压制备发现的材料常压稳定性差,超导相含量也很低,不能满足应用需求。靳常青等在 1994 年首先报道发现了具有 Ba-Ca-Cu-O 组分的“铜系”超导材料体系^[8],该体系具有近 118K 的起始超导转变温度, Cu-1234 超导体化学通式为 $\text{CuBa}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_{10+\delta}$ (简写 Cu-1234); 靳常青等和赵忠贤等合作,揭示了 Cu-1234 具有令人惊讶的液氮温区高场高温载流特性,可以媲美综合性能优异的 YBCO-123 超导体^[29-38]。H. Ihara 等在该体系中报道了几乎相同的实验结果^[59],随后, T. Kawashima 等在 $(\text{Cu}_{0.5}\text{C}_{0.5})\text{Ba}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_{11}$ 观测到 67K 和 117K 超导电性^[60]。后续研究表明,上述报道的系列 $A\text{Ba}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_{8+y}$ [$A=\text{Cu}(\text{Cu}, \text{C})$ 等] 超导材料,基本晶体结构相同(接近)。结构决定材料功能属性, Cu-1234 具有和 YBCO-123 相同的电荷库构型,即含有非理想化学计量比的 CuO_2 平面(链)电荷库层的金属离子各不相同。 CuO_2 平面(链)结构的电荷库具有导电性,可以大幅减小各向异性增强钉扎,导致 Cu-1234 具有和 YBCO-123 相似的液氮温区高场特性。这些 $A\text{Ba}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_{8+y}$ [$A=\text{Cu}(\text{Cu}, \text{C})$] 超导体

均没有毒性，一经报道即引起人们的极大关注，尤其“铜系”超导材料 $\text{CuBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2+\delta}$ ，只含铜和碱土氧化物，组分简单环境友好、不含贵金属、制造成本低廉，有望成为新一代液氮温区超导应用的重要载体。在“铜系”超导材料发现不久之后，陆续有研究团队尝试制备薄膜^[61-62]，A. Tsukamoto 等利用脉冲激光沉积法在 SrTiO_3 衬底上面生长了薄膜^[61]。H. Yakabe 等利用射频溅镀法在 SrTiO_3 衬底上面生长了薄膜，将薄膜在 300°C 氧气热处理 24h 后观测到 90K 超导电性，表明常压研制“铜系”超导薄膜的可行性^[62]。

在超导体的磁场 - 温度相图上，存在一条称为不可逆线的边界线，不可逆线反映磁通运动的强弱和超导临界电流的大小，不可逆线越高的超导体，其超导临界电流也会越大，因此超导体的不可逆线越高，越有利于其应用。在“铜系”超导材料 Cu-1234 发现以来，多个研究团队对材料的各向异性和不可逆磁场进行了研究。1998 年，H. Ihara 等基于高压生长 $\text{CuBa}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_y$ 单晶，研究了其各向异性，测得单晶样品的各向异性 $\gamma=5.8$ ，显示出和 YBCO-123 相近的较低各向异性^[63]。1994 年 T. Kawashima 等研究了 (Cu,C)-1234 的临界电流密度和不可逆磁场，结果显示其临界电流密度随温度和磁场的增加衰减缓慢，显著优于 Hg-1223 体系。(Cu,C)-1234 在 77K 时的不可逆场为 3.8T 左右，高于 Hg-1223 体系，这与其相对较低的各向异性密切相关^[64]。2001 年 H. Ihara 等在理论模型的基础上对 $\text{CuBa}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_{10+\delta}$ 材料的性质做了分析^[65]，估算该材料具有较高的不可逆磁场，在 77K 时可高达 43T。近期南京大学团队重新研究了 (Cu,C)-1234 在不同温度下的不可逆磁场，结果显示该材料在 86K 时不可逆磁场高达 15T，该结果虽然低于 H. Ihara 等的预期，但是显著高于钇系、汞系和铋系的不可逆磁场^[66]。以上结果表明，Cu-1234 材料确实具有可和 YBCO-123 媲美的液氮温区高场特性，既有助于拓展对铜基高温超导机理的深入认识^[67]，又为不可多得具有诱人应用前景的常压高温超导材料^[68]。

3.2

Cu-1234 高温超导材料研究进展和前沿动态

“铜系”是铜基超导体家族中重要的一员，“铜系”超导体化学通式为 $\text{CuBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2+\delta}$ ，根据铜基超导的命名规则，简称为 Cu-12(n-1)n：其中，“Cu”代表电荷库所含的特征重金属元素、“1”代表特征重金属层数、“2”代表紧邻 $[\text{CuO}_2]$ 面的电荷库层数、“n”代表晶胞所含 $[\text{CuO}_2]$ 导电平面层数、“(n-1)”代表 $[\text{CuO}_2]$ 导电平面之间隔离层数^[41]。“铜系”超导体的结构如图 3-2 所示，随晶胞所含的 $[\text{CuO}_2]$ 平面个数的不同，可以形成 Cu-1212（化学组成为 $\text{CuBa}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_{6+\delta}$ ），Cu-1223（化学组成为 $\text{CuBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$ ），Cu-1234（化学组成为 $\text{CuBa}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_{10+\delta}$ ）等系列结构组元。在“铜系”超导家族中，Cu-1234 不仅易于制备，其超导性能也最为优异。

图 3-3 所示为 Cu-1234 超导材料在常压的电学和磁性测量结果，Cu-1234 电学测量的超导起始转变温度可达 120K 以上，随温度降低电阻迅速下降，在 110K 左右即可达到零电阻。迈斯纳效应测量展现材料具有优良的体超导特征，时隔三年多，空气环境保存的 Cu-1234 样品保持几乎相同的超导转变温度和特性，表明 Cu-1234 超导材料非常稳定，稳定的超导性能为 Cu-1234 的应用提供重要前提。“铜系”超导材料只含铜和碱土氧化物，是构成铜基超导材料

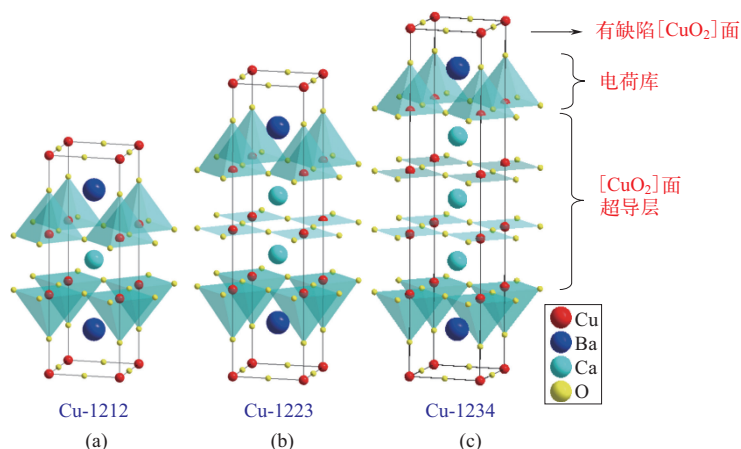


图 3-2 “铜系”铜基超导材料结构示意图

(a) Cu-1212; (b) Cu-1223; (c) Cu-1234

的最简单组分，摆脱了此前铜基超导材料对稀土、Bi、Tl、Hg 等稀缺和非环境友好元素的依赖。同时，“铜系”超导材料保持了“铋系”和“铊系”“汞系”的高临界温度的优点，且在空气环境中非常稳定。“铜系”超导材料无法在常压条件下采用固相烧结的方式制备，需要采用高压高温合成的方式制备，但是 Cu-1234 材料可在常压环境下回收，并在空气环境中保持长期稳定的超导性能。

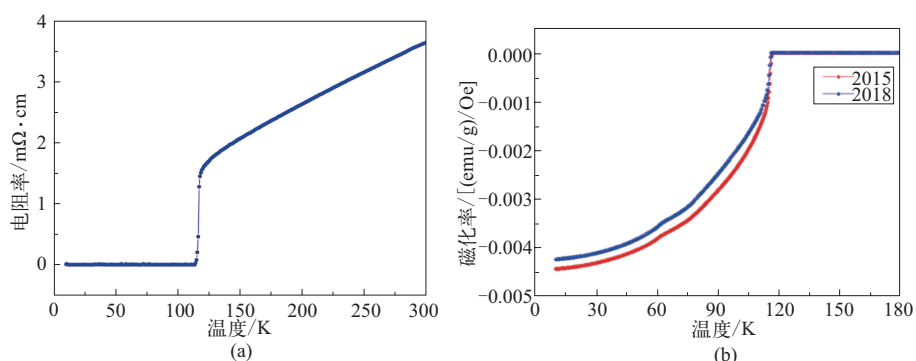


图 3-3 Cu-1234 超导性能

(a) 电学测量结果; (b) 迈斯纳效应, 合成的同一个 Cu-1234 超导样品相继在 2015 年和 2018 年的测量结果, 保持相同的超导转变, 表明 Cu-1234 材料具有非常稳定的超导特性^[30]

超导临界电流密度 (J_c) 是指材料能够保持超导状态可承载的最大无损载流能力, 是衡量超导体实用性能的重要参数。对铜基超导材料而言, 它的优势是在液氮温区的超导特性, 因而液氮高温的载流特性是判定铜基材料应用前景的重要考量。图 3-4 是 Cu-1234 超导体的临界电流密度随温度的演化关系, 作为对比参照, 同时列出了“铋系”“铊系”和“汞系”等几类典型铜基超导材料的临界电流密度特性。Cu-1234 的 J_c 随温度上升缓慢递减, 表明 Cu-1234 在液氮温区依然可以承载高的临界电流密度, 这对应用而言非常重要。如图 3-4 所示, Cu-1234 的临界电流密度随温度的演化行为优于“铋系”和“汞系”, 可媲美综合性能最好的

“钇系”。电荷库层结构对铜基高温超导体的载流性能具有重要影响，“钇系”($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$)的高温高场特性明显优于其他铜基超导材料体系,这和“钇系”具有低各向异性的特殊电荷库结构密切相关。“铋系”和“汞系”的电荷库为岩盐构型,层间耦合较弱,导致这些体系的临界电流密度随温度上升而明显下降。“铋系”超导材料由于含有 Aurivillius 层电荷库,层间距离大幅拉长导致弱连接效应显著, J_c 随温度上升快速降低^[41]。

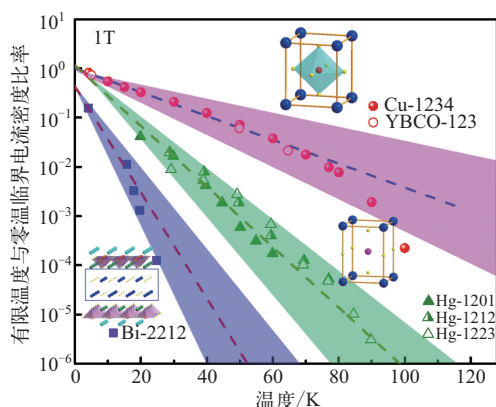


图 3-4 Cu-1234 超导材料具有优良的高温高场载流特性, 优于“铋系”和“汞系”, 可媲美综合性能最好的“钇系”^[30]

“铜系”的电荷库层为钙钛矿, 顶角氧键合连接的电荷库具有强的层间耦合。这种耦合有效地提高了磁通钉扎强度, 显著地改善了临界电流密度随温度磁场的演化, 保证了 Cu-1234 优异的高温高场临界电流密度特性。如图 3-5 所示, 实际上“钇系”的晶体结构和 Cu-1212 相同, 即“钇系”的 YBCO-123 可以看作“铜系”的一个特殊组元 Cu-1212, 这就很容易理解它们具有相同的高温临界电流密度特性的结构起因。

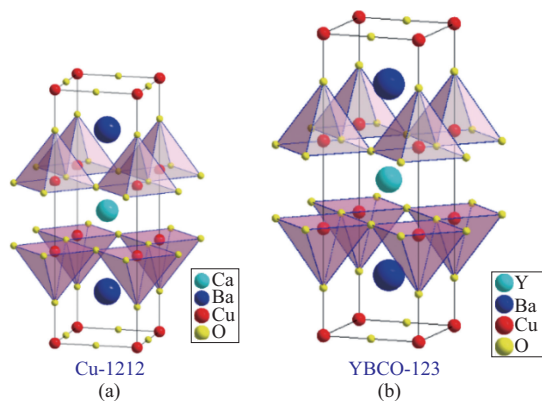


图 3-5 “铜系”超导体结构与 YBCO-123 的比较, Cu-1212 与 YBCO-123 结构相同^[30]

铜基超导材料在液氮温区具有重要应用前景, 研制组分简单、环境友好的铜基高温超导材料是超导应用的挑战, 高压高温合成技术提供了改善铜基超导材料普遍含有易挥发、低熔点、有毒元素的机遇。利用高压高温合成技术研制的“铜系”铜基超导材料只含铜和碱土氧

化物，组分简单，环境友好，在常压条件展现了面向应用的优良的超导综合特性，该体系中的 Cu-1234 超导材料具有以下特点：

- ① 高达 120K 的起始超导转变温度；
- ② 液氮温区优良高温高场载流特性；
- ③ 常压环境非常稳定的超导性能。

这些特点展现了进一步拓展面向应用的 Cu-1234 超导材料的研发前景^[41]。

3.3 我国在 Cu-1234 高温超导材料领域学术地位和发展动态

铜基高温超导材料中，晶格氧的微量变化可对材料的电子结构产生重要作用，从而调控超导功能。然而常规条件下对氧的调控范围非常有限，如何拓展对氧的调控，是铜基超导材料研制的技术难点和挑战。通过长期实践，中国科学院物理研究所靳常青研究员团队提出和发展了基于“自氧化”的高氧压研制技术，大幅拓展了对铜基超导材料氧含量的调控能力，为设计氧化物新结构、发现超导新体系提供了重要技术路径^[67-68]。与通过外加氧化剂（如 KClO_4 ）的传统方法相比，“自氧化”高压技术的优点包括：

- ① 氧化剂本身即为合成产物的必要成分，避免传统氧化剂分解物及参与反应带来的杂相，氧化过程洁净无污染；
- ② 氧化剂可以原子态参与化合，相对传统的分子氧，大大提高了反应活性；
- ③ 可按计量比设计氧含量，从而精确调控材料性能。

运用“自氧化”高压合成技术，成功研制了几类只含碱土的铜基超导材料体系，包括顶角氧有序超导体 $\text{Sr}_2\text{CuO}_{3+\delta}$ 、压缩型铜氧八面体超导体 $\text{Ba}_2\text{CuO}_{4-y}$ 、“铜系”铜基超导体 Cu-1234 等。

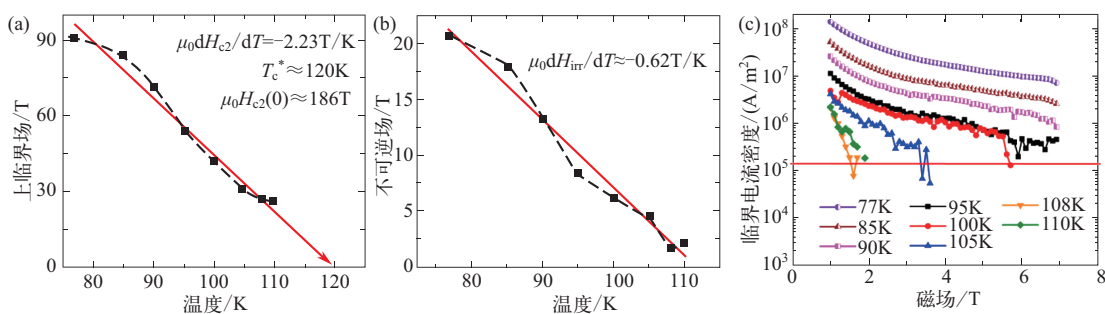


图 3-6 Cu-1234 超导体的液氮温区载流性质

(a) 上临界场；(b) 不可逆场；(c) 临界电流密度随温度的演化^[35]

在铜基超导材料中，已有的研究表明，超导转变温度 T_c 不仅取决于铜氧面 CuO_2 的掺杂浓度，也密切依赖于晶胞中 CuO_2 面的层数 (n)。随着晶胞内 CuO_2 面层数的增加，其最高转变温度也逐渐增加，并且在三层体系 ($n=3$) 中超导转变温度 T_c 最高。这一经验规律同样适

用于铜基超导的其他材料体系。Cu-1234 超导体的晶体结构具有全钙钛矿构型，它的电荷库层即为 $\text{Ba}_2\text{CuO}_{4-y}$ ，因此 Cu-1234 可以看作是具有三层铜氧面的 $\text{Ba}_2\text{CuO}_{4-y}$ 体系超导材料。Cu-1234 超导体具有高 T_c 和高 J_c 特征，尤其是在液氮温区具有优异的载流特性。近期，中国科学院物理所研究团队联合波兰科学院研究团队，对 Cu-1234 超导体液氮温区载流性质进行了系统研究，详细的研究结果如图 3-6 所示，Cu-1234 超导体在液氮温区的上临界场 H_{c2} 和不可逆场 H_{ir} 分别是 91T 和 21T，估算的液氮温区临界电流密度高达 $5 \times 10^5 \text{A/cm}^2$ ，该结果还是相当可观的^[42]。

近期，中国科学院物理所研究团队联合清华大学、东莞散裂中子源和德国马普所等团队，进一步研究了 Cu-1234 超导体具有高 T_c 和高 J_c 的结构起源^[37]。X 射线吸收谱研究结果表明，Cu-1234 掺杂浓度显著高于 YBCO-123 超导材料，其掺杂浓度接近 $\text{Ba}_2\text{CuO}_{4-y}$ 超导体。Cu-1234 超导体虽然处于过掺杂区域，但其 T_c 在最佳掺杂达到最高之后在过掺杂区域几乎保持不变，这与通常单层或双层铜氧化物超导体中 T_c 在过掺杂区域显著降低形成明显区别。中子衍射结果表明，Cu-1234 属于四方晶系 P4/mmm 空间群，晶格参数 $a=3.858(5)\text{\AA}$, $c=17.954(4)\text{\AA}$ 。基于中子衍射的结构精修表明，在 Cu-1234 的电荷库层中，面外 Cu-O 键长为 $1.778(1)\text{\AA}$ ，面内 Cu-O 键长为 $1.929(2)\text{\AA}$ 。因此 Cu-1234 电荷库层具有压缩铜氧配位构型，压缩比 $\sigma=0.92$ ，这一结果与 $\text{Ba}_2\text{CuO}_{4-y}$ 超导体晶体结构特征保持一致。Cu-1234 超导体电荷库层中的压缩铜氧配位构型，减小了电荷库层与导电层的间距，降低了超导的各向异性，显著增加了层间耦合，保证了高温下具有较高的临界电流密度。此外，中子衍射精修结果表明，Cu-1234 超导体电荷库层的铜和氧存在显著的缺位，这些铜氧缺位暗示着电荷库层的铜氧配位不完全是八面体构型。

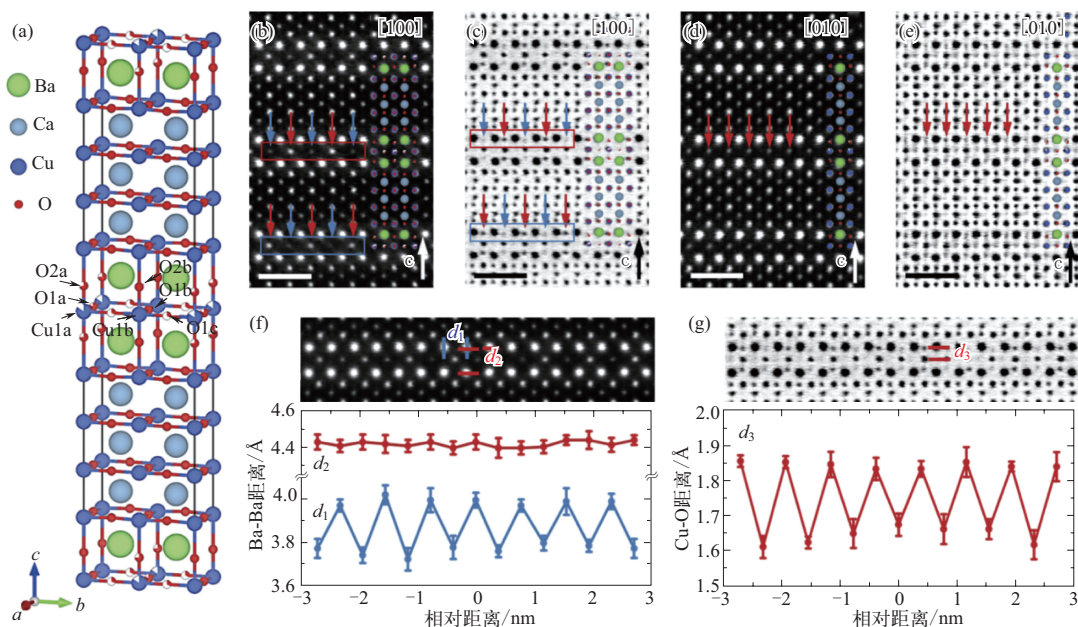


图 3-7 Cu-1234 中的铜氧空位有序及其诱导的调制结构和周期性晶格畸变^[37]

进一步的高分辨透射电镜结果表明，Cu-1234 超导体中存在显著的铜氧空位有序，如图 3-7 所示。具体来说，沿着晶胞 b 轴方向观测，Cu-1234 电荷库层在晶胞的 a 轴方向分布着均匀

的衍射斑点，周期仍为 a ，在晶胞的 c 轴方向，电荷库层依次排列，周期仍为 c ；然而沿着晶胞 a 轴方向观测，Cu-1234 电荷库层在晶胞的 b 轴方向存在明暗交替的衍射斑点，周期为 $2a$ ，在晶胞的 c 轴方向，电荷库层形成以 $2c$ 为周期的交替排列。这种明暗交替的衍射斑点清晰地表明 Cu-1234 电荷库层中存在铜氧空位有序。中子衍射从平均的角度给出的结果是 Cu-1234 属于四方结构，然而高分辨透射电镜结果显示，Cu-1234 存在铜氧空位有序诱导的 $a \times 2b \times 2c$ 调制结构和周期性晶格畸变，导致 Cu-1234 晶体结构畸变为正交晶系 $Ammm$ 空间群。此外，透射电镜结果还发现，在 Cu-1234 超导体 $a \times 2b \times 2c$ 调制结构中，存在大量的片状 90° 微畴，结果如图 3-8 所示。这些微畴是由于调制结构所引起的，微畴的横向尺寸为 $100 \sim 500\text{nm}$ ，纵向尺寸为 $2 \sim 50\text{nm}$ 。Cu-1234 超导体中的大量的铜氧空位有序和片状 90° 微畴作为钉扎中心，可以有效抑制温度和磁场引起的磁通涡旋的移动，保证 Cu-1234 超导材料在高温高场下具有优异的载流性能，以上结果为设计和研制具有优异性能的超导材料提供了新的思路。

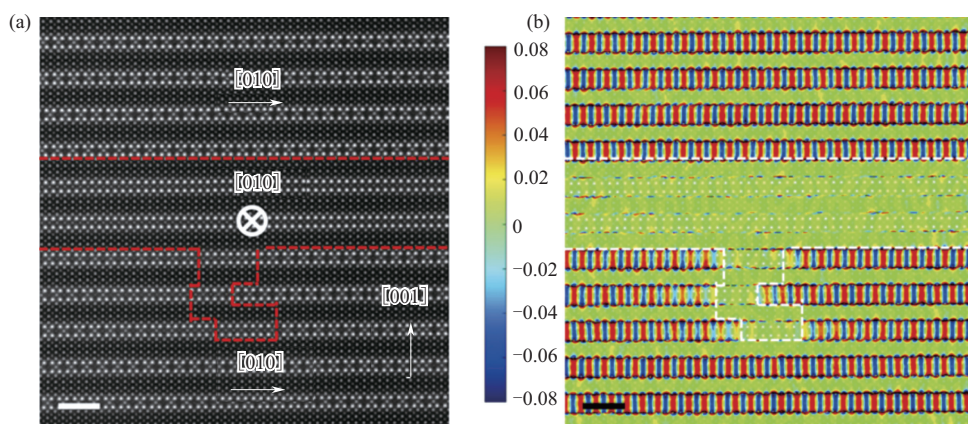


图 3-8 Cu-1234 超导体 $a \times 2b \times 2c$ 调制结构中的 90° 微畴^[37]

3.4

Cu-1234 高温超导材料发展重点

Cu-1234 超导材料只含铜和碱土氧化物，组分简单、环境友好、成本低廉，尤其是在液氮温区展现了优良的高温高场载流特性，同时在常压环境下保持超导性能长期稳定，这些特点展现了 Cu-1234 超导材料进一步拓展面向应用的研发前景。鉴于 Cu-1234 超导材料潜在应用前景，已入选工业和信息化部、国有资产监督管理委员会联合印发的前沿材料产业化重点发展指导目录，在这一政策指导下，作者团队认为未来 Cu-1234 高温超导材料应该重点发展以下方向。

(1) 大尺寸 Cu-1234 超导块体材料制备 Cu-1234 超导体具有面向应用的研发前景，需要着重强调的是，Cu-1234 超导体在常压条件下无法合成出来，只能通过高温高压合成方式制备，这是 Cu-1234 超导体在制备方法上区别于其他体系铜基超导体的最重要的一点。此前关于 Cu-1234 超导体的研究主要以实验室小型化研究为主，受限于实验室小型高温高压合成

装置腔体尺寸的限制，单批次合成的 Cu-1234 超导块材直径与高度仅为 2 ~ 3mm。目前尚未有制备厘米级 Cu-1234 超导体的相关研究和报道，较小的尺寸大大限制了 Cu-1234 超导体的实际应用。Cu-1234 超导体未来的一个发展重点是解决样品放大过程中面临的一系列技术和工艺难题，通过优化制备工艺、改进高压高温合成组装，运用工业级高压高温的合成装置，研制大尺寸 Cu-1234 超导体，力争获得厘米级尺寸 Cu-1234 超导块体样品。在保证样品液氮温区超导性能不减的前提下，大幅提升样品的尺寸。更大的块体尺寸有利于超导块材的切割、组装、拼接，减小界面、缝隙等因素对块材性能的影响，满足铜基超导实际应用的基本需求，迈出 Cu-1234 超导材料实际应用的关键一步。

(2) 研制单畴样品消除晶界弱连接 Cu-1234 超导体属于层状钙钛矿构型，对超导起主要作用的是铜氧导电面。虽然 Cu-1234 超导体具有本征的高临界电流密度特性，但在块体材料当中，晶粒之间的随机取向导致晶界弱连接效应显著。换句话说，在 Cu-1234 超导块体材料中，晶粒内部虽然具有高的临界电流密度，但是整个块体材料的临界电流密度受晶粒间临界电流密度的制约。有研究表明，YBCO 的临界电流密度随晶界角增大呈现出指数衰减的趋势，通过晶界的电流严重依赖于晶界取向角。前期研究表明，Cu-1234 超导块体材料的晶粒间的临界电流密度比晶粒内部的临界电流密度小 4 个数量级，相邻晶粒间的晶界角是决定 Cu-1234 超导体能否承载无阻大电流的关键。因此获得高性能 Cu-1234 块体材料的重点是减弱和消除弱连接问题。考虑到 Cu-1234 超导体是一种层状钙钛矿构型的晶体材料，其晶体结构和显微组织都具有相当的各向异性。如果使这些片层状的晶片平行排列、取向一致，就能有效消除弱连接，获得较高的超导性能。因此，未来可采用熔融织构生长法，将块体中的小晶粒在高温熔化、分解，然后在降温过程中重新结晶，最终使整个块材成为一个大晶粒（单畴）。由于畴区内部不存在弱连接现象，显著减少了弱连接，提高临界电流密度，生长“单畴” Cu-1234 超导块材是未来的一个重点发展方向。

(3) 引入钉扎提高高温高场晶界载流能力 在超导材料的强电应用中，临界电流密度是超导材料的重要参数，是衡量超导载流特性的重要参量。与临界温度和上临界场不同，临界电流密度不是材料的本征属性。对于以 Cu-1234 为代表的氧化物超导体来说，临界电流密度的大小主要取决于晶体中和钉扎有关的缺陷以及晶粒边界的结构，例如，在 Cu-1234 多晶块材超导体中，晶界弱连接的存在导致其临界电流密度大大减小。在 Cu-1234 单畴样品中，晶界弱连接效应对临界电流密度影响较小，此时临界电流密度主要由磁通线在缺陷处的钉扎能力决定。磁通钉扎可以由非超导相、点缺陷或某些晶界提供，因此固定磁通线的能力取决于材料的微结构。磁通线一旦移动，临界电流密度就会显著下降。自从发现在铜基超导体中引入磁通钉扎中心可以显著提高的临界电流密度以来，如何找到有效的钉扎中心并将其引入超导体中则成为人们研究的重点。因此在 Cu-1234 超导体中，通过人工引入钉扎中心，控制磁通分布和磁通运动，提高磁通钉扎强度，从而提高磁场下的临界电流密度，也是 Cu-1234 超导体未来走向应用的一个重点发展方向。具体可以借鉴“铋系”和“钇系”超导材料常用的引入钉扎中心的方法和策略（例如掺杂第二相、离子辐照等），在此基础上发展适用于 Cu-1234 超导体的钉扎中心引入方法，提高 Cu-1234 超导体在高温高场应用场景的使役范围。

Cu-1234 超导材料只含铜和碱土氧化物，组分简单、环境友好、成本低廉，在常压条件展现了液氮温区面向应用的优良的“三高”超导综合特性。Cu-1234 超导材料具有以下特性：

- ① 高达 120K 的起始超导转变温度；
- ② 液氮温区优良高温高场载流和临界磁场特性；
- ③ 常压环境非常稳定的超导性能。这些特点展现了进一步拓展面向应用的 Cu-1234 超导材料的研发前景。

鉴于 Cu-1234 超导材料潜在应用前景，已入选工业和信息化部、国有资产监督管理委员会联合印发的前沿材料产业化重点发展指导目录，Cu-1234 高温超导材料应该瞄准液氮温区超导应用场景：

- ① 发展大尺寸 Cu-1234 超导块体材料制备技术和工艺大幅提升样品的尺寸；
- ② 研制单畴 Cu-1234 超导样品，消除晶界弱连接，提高临界电流密度；
- ③ 引入钉扎中心，提高 Cu-1234 超导体晶界高场高温应用场景的载流能力，努力扩大 Cu-1234 超导体的使用范围。通过国家政策指导，超导研技术有机结合，Cu-1234 “三高”特性有望催生和迎来常压环境液氮温区高温高场超导材料规模应用的春天^[68]。

参考文献



作者简介

赵建发，中国科学院物理研究所副研究员，长期从事极端条件新材料的设计制备和构效关系研究。在 *Nat. Commun.*、*PNAS*、*Chem. Mater.* 等期刊合作发表 SCI 论文 60 余篇，申请发明专利 6 件，已获授权 2 件。主持和参与国家自然科学基金青年项目、面上项目、重点项目和科技部重点研发计划项目等。中国科学院物理所引进青年人才，入选第八届中国科协“青年人才托举工程”。

靳常青，中国科学院物理研究所研究员，极端条件技术和新材料学术方向负责人，获基金委杰青（1997 年）、主持基金委创新群体（2019 年）、入选中国科学院百人计划（2002 年）等项目。现任国际高压科学技术联合促进会副主席、中国晶体学会副理事长兼极端条件晶态材料专业委员会创会主任、中国材料研究学会极端条件材料和器件专委会副主任；参与创建并曾任 2 届国际晶体学联合会（IUCr）材料晶体学委员会主席。第 1 或通讯作者在包括 *Nature* 等 SCI 期刊发表论文 200 多篇，授权发明专利 30 余件，2015 起连续入选 Elsevier 高被引学者榜单。由于极端条件物质科学领域研究成绩，当选美国科学促进会、美国物理学会和英国物理学会的会士（Fellow）。作为第 1 完成人荣获国家自然科学基金二等奖（2016 年）、北京市自然科学一等奖（2022 年）、中国材料研究学会科学技术一等奖（2023 年）、北京市科技二等奖（2011 年）等奖项；荣获中国物理学会叶企孙奖（2015 年）、日本超导国际中心奖（1994 年）等个人奖项；作为主要成员荣获中国科学院杰出科技成就集体奖（2011 年）、国防科技进步一等奖（2022 年）等奖项。