组分简单环境友好的铜基高温超导材料: “铜系”

赵建发^{1,2}, 李文敏^{1,2}, 靳常青^{1,2*}

1. 中国科学院物理研究所, 北京 100190;

2. 中国科学院大学, 北京 100049

*联系人, E-mail: JIN@iphy.ac.cn

收稿日期: 2018-05-21; 接受日期: 2018-05-28; 网络出版日期: 2018-07-11

国家自然科学基金(编号: 11220101003)和国家重大研发计划项目资助(2018YFA0305701)

摘要 铜基高温超导材料是目前唯一能在常压环境实现液氮温区超导的物质, 对其深入认识入选*Science*发布的125个重大科学问题之一, 具有重要的科学价值和巨大的应用开发前景. 为了合成铜基超导材料, 通常需要引入重金属元素如稀土、Bi、Tl和Hg等昂贵、易挥发或有毒元素以稳定基本结构, 这些体系相应称为“钇系”、“铋系”、“铊(汞)系”铜基超导材料. 探索组分简单环境友好且在液氮温区超导性能优良的新体系, 是超导新材料研发的前沿和重大挑战. 本文基于铜基超导材料结构特点, 通过介绍运用高压高温合成技术研制钙钛矿型功能材料的优势, 重点讨论作者参与设计发现的 $\text{Cu}_{12}(n-1)n$ (简称“铜系”)铜基超导材料体系. “铜系”只含铜和碱土氧化物, 这是构成铜基超导材料最简单的成分, 组分经济环境友好. 如同人造金刚石一样, “铜系”块体材料虽然需高压高温合成, 但在常压条件能够保持结构稳定, 本文讨论的性能都是常压条件测量. “铜系”具有独特的全钙钛矿型构型, 呈现强的层间耦合, 常压超导特性优良: (1) 起始超导转变温度(T_c)可达120 K以上, 高于“铋系”超导材料, 仅次于常压 T_c 最高的铜基Hg1223超导体; (2) 在液氮温区临界电流密度特性优于“铋系”铜基超导材料, 可媲美综合性能最好的“钇系”铜基超导材料, (3) 成分只有碱土和铜氧化物, 环境友好不含有毒元素, 且在空气环境中可保持性能长期稳定.

关键词 铜基超导材料, “铜系”铜基超导体, 高压高温合成

PACS: 74.72.-h, 81.40.Vw, 74.62.Fj, 74.25.Jb

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抗磁性两个独特的性能, 在能源、交通、信息领域展现广泛深远的应用前景. 然而目前已知的绝大部分超导材料只能在液氦(LHe)温区

工作, 维持成本非常昂贵, 成为制约超导材料大规模应用的主要瓶颈. 铜氧化物超导材料(简称铜基超导材料)是目前唯一能在常压条件实现液氮(>77 K)温区超导的材料, 由于液氮非常便宜, 进入液氮温区成为超导

引用格式: 赵建发, 李文敏, 靳常青. 组分简单环境友好的铜基高温超导材料: “铜系”. 中国科学: 物理学 力学 天文学, 2018, 48: 087405
Zhao J F, Li W M, Jin C Q. Composition simple and environmental friendly high temperature cuprate superconductors: $\text{Cu}_{12}(n-1)n$ (in Chinese). Sci Sin-Phys Mech Astron, 2018, 48: 087405, doi: 10.1360/SSPMA2018-00197

材料发展的重要里程碑^[1-3]. 铜基超导材料从发现之日起就得到产学研的持久重视投入, 对铜基超导材料的深入研究列为美国科学促进会主办的*Science*发布的125个重大科学问题之一^[4], 成为凝聚态物质科学的跨世纪研究热点^[5].

在材料组分构成上, 铜基超导材料普遍含有稀土、Bi、Tl(Hg) 等昂贵、易挥发、有毒等重金属元素, 这些体系相应称为钇系($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$: 简称Y123)、铋系($\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2+\delta}$: 简称Bi22($n-1$) n)、铊(汞)($\text{Tl(Hg)Ba}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2+\delta}$: 简称Tl(Hg)12($n-1$) n 系)等不同类型的铜基超导材料体系^[6,7]. 如何既能保持铜基超导材料液氮温区以上高 T_c 和优良性能, 又尽可能规避以上稀缺或非环境友好元素, 是对铜基超导新材料研制和应用的巨大挑战. 本文结合作者团队的发现和工作, 介绍 $\text{CuBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2+\delta}$ (简称“铜系”)铜基超导材料体系^[8,9], 它只含铜和碱土氧化物. “铜系”在常压具有优异的超导特性^[9,10], 是目前唯一只含铜和碱土氧化物且 T_c 可到120 K以上的超导材料体系^[11], 它在液氮温区的临界电流密度演化接近综合性能最好的钇系铜基超导材料.

1 铜基超导材料结构特点

图1为高温超导体晶体结构模型, 铜基超导材料结构主要由含铜氧平面的导电区和电荷库区两部分构成

图1 (网络版彩图)铜基超导材料晶体结构的团块结构模型: 由含 $[\text{CuO}_2]$ 平面的导电区和电荷库区两部分构成, 二者通过顶角氧连接

Figure 1 (Color online) A schematic view of the crystal structure of cuprate high- T_c superconductors, being composed of the charge reservoir and the $[\text{CuO}_2]$ conducting block, which are usually connected via apical oxygen.

图2 (网络版彩图) (a) 铜基超导三类含有 $[\text{CuO}_2]$ 平面的铜氧配位构型: 六配位八面体、五配位金字塔和平面四配位; (b) 高温超导体电荷库层结构类型: 岩盐型和萤石型; (c) 铜基超导材料的结构组合示意图

Figure 2 (Color online) (a) The three types of Cu-O coordinations of cuprate high- T_c superconductors: the six coordinated octahedron, the five coordinated pyramid and the four coordinated square; (b) two types of charge reservoir structures of cuprate high- T_c superconductors: rock salt type and fluorite type; (c) the schematic view of structural building up of copper based superconductors.

成, 二者通过顶角氧连接.

铜氧配位是铜基超导材料核心结构, 如图2(a)所示, 通常具有六配位八面体、五配位金字塔和平面四配位等三类不同构型. 虽然配位构型不同, 但它们都具有共同点, 即都含有 $[\text{CuO}_2]$ 平面. 铜基高温超导材料的导电区即由这三种铜氧配位结构的有序组合形成. 如图2(b)所示, 电荷库通常由岩盐结构和萤石结构的重金属氧化物构成, 这些重金属组分对于形成铜基超导结构至关重要. 根据所含特征重金属类型, 铜基高温超导材料包括钇系(稀土)、铋(铅)系、铊(汞)系等多个不同的体系, 这些体系可在常压条件合成. 如图2(c)所示, 通过导电层和电荷库的有序组装, 实现不同铜基超导材料体系晶体结构.

2 高压高温对研制铜基超导新材料的独特作用

压力作为一个基本参量, 对材料的结构起着非常重要作用, 高压尤其适用于形成和稳定具有高配位的致密晶体结构. 钙钛矿结构是地幔高压区域的主要结构形态, 结构高度致密, 高压高温特别有助于研制稳定 ABO_3 钙钛矿型结构. 决定 ABO_3 钙钛矿氧化物结构

稳定性的容许因子为 $t = (A - O) / \sqrt{(B - O)}$, 其中 $A-O$ 为 A 位原子和氧的键长、 $B-O$ 为 B 位原子和氧的键长, 在常压条件能够形成钙钛矿结构所对应的 t 因子范围为 $0.7 \leq t \leq 1.05$. 高压可以有效调控化学键长和 t 因子, 使得许多在常压条件无法形成钙钛矿结构的组分, 通过高压高温合成产生新的钙钛矿结构^[12]. 如同人工合成金刚石, 这些高压研制的钙钛矿结构通常可在常压条件回收, 以亚稳相的形式在常压条件保存和应用^[13].

氧是铜基超导材料的重要组分, 常压条件对氧的调控尺度非常有限, 在常压主要依靠改变电荷库的重金属组成来合成不同的铜基超导体^[11]. 我们通过引入高压自氧化合成技术^[13], 显著拓展了对氧的有效调控范围, 成功应用于研制组分简单的铜基超导材料新体系. 高压自氧化技术的特点在于将氧源从传统的分子型转为原子型, 大大提高了反应活性, 可有效研制传统方法难以合成的新结构; 自氧化的氧源即为合成物组分之一, 消除了传统氧化剂分解物引起的杂相污染, 促进了单相材料研制; 高压自氧化合成技术有效拓展了对氧的调控范围, 提高了对含氧量的精确控制; 运用高压自氧化合成技术, 我们相继成功构建了“铜系”^[8,9]、“顶角氧”等铜基超导材料新体系^[14], 它们只含铜和碱土氧化物, 组分简单环境友好. 这些高压合成的新材料可在常压条件保持稳定, 本文讨论的所有结构和特性都是在常压条件测量的.

3 “铜系”铜基超导材料体系

“铜系”的化学组成为 $\text{CuBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2+\delta}$, 根据铜基超导的命名规则, 简写为 $\text{Cu}12(n-1)n$: 其中“Cu”为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. “铜系”超导体的结构如图3所示, 随晶胞所含的 $[\text{CuO}_2]$ 平面个数的不同, 可以形成 $\text{Cu}1212$ (化学组成为 $\text{CuBa}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{6+\delta}$), $\text{Cu}1223$ (化学组成为 $\text{CuBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$), $\text{Cu}1234$ (化学组成为 $\text{CuBa}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_{10+\delta}$) 等系列结构组分^[8].

图4为铜系超导材料在常压的电学和磁性测量, $\text{Cu}1234$ 电学测量的超导起始转变温度可达 120 K 以上 (图4(a)), 迈斯纳效应测量展现材料具有优良体超导特征 (图4(b)). 时隔三年多空气环境保存的 $\text{Cu}1234$ 样品保

图3 (网络版彩图) “铜系”铜基超导材料结构示意图. (a) $\text{Cu}1212$ 结构; (b) $\text{Cu}1223$ 结构; (c) $\text{Cu}1234$ 结构

Figure 3 (Color online) The crystal structure of $\text{Cu}12(n-1)n$ homologues series. (a) Structure of $\text{Cu}1212$; (b) structure of $\text{Cu}1223$; (c) structure of $\text{Cu}1234$.

图4 (网络版彩图) $\text{Cu}1234$ 超导性能. (a) 电学测量结果; (b) 迈斯纳效应 (30 Oe), 合成的同一个 $\text{Cu}1234$ 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 $\text{Cu}1234$ 材料具有非常稳定的超导特性

Figure 4 (Color online) The superconducting properties of $\text{Cu}1234$. (a) Electrical transport measurement; (b) Messner effect measurement. The $M-T$ measurement with field cooling mode with 30 Oe external magnetic field for the same $\text{Cu}1234$ sample in 2015 and 2018, respectively, maintaining the same superconducting transition, indicating that $\text{Cu}1234$ is very stable in the ambient.

持几乎相同的超导转变温度和特性, 表明Cu1234超导材料非常稳定, 稳定的超导性能为Cu1234的应用提供重要前提. 图5为Cu1234热电特性, 温度演化和YBCO123非常像, 呈现空穴型导电^[15]. “铜系”超导材料只含铜和碱土氧化物, 是构成铜基超导材料的最简单组分, 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”、“铊(汞)系”的高临界温度的优点, 且在空气环境中非常稳定. 朱经武先生率团队^[16]进一步优化, 将铜和碱土氧化物组成的超导材料的 T_c 提升到126 K, 接近常压 T_c 最高的Hg1223^[7]. 虽然“铜系”块体材料需要高压高温合成, 但通过衬底应力作用, 可在常压条件研制相应薄膜材料^[17,18].

超导临界电流密度(J_c)指材料能够保持超导状态可承载的最大电流的能力, 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6是Cu1234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, 铋系、汞系等几类典型铜基超导材料的临界电流密度特性. Cu1234的 J_c 随温度上升缓慢递减, 表明Cu1234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. 如图示, Cu1234的临界电流密度随温度的演化行为优于汞系和铋系, 可媲美综合性能最好的铋系. 电荷库层结构对铜基高温超导体的载流性能具有本征影响, 铋系($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$)的高温高场特性明显优于其他铜基超导材料体系, 这和铋系具有低各向异性的特殊电荷库结构密切相关. 铊

图5 Cu1234的热电势测量(引自参考文献[15]图3)

Figure 5 The temperature dependence of thermoelectric power for Cu1234(from Figure 3 of ref. [15]).

图6 (网络版彩图)Cu1234超导材料具有优良的高温高场载流特性, 优于“铋系”、“汞系”, 可媲美综合性能最好的“铋系”(图中同时展示了这些体系的电荷库结构, “铜系”和“铋系”具有强层间耦合的钙钛矿型电荷库结构, “铋系”和“汞系”长的电荷库距离导致弱连接效应明显)

Figure 6 (Color online) The Cu1234 exhibits excellent critical electrical current density as a function of temperature, especially at high temperatures above liquid nitrogen region. They show superior properties than those for the Bi/Hg cuprate homologues superconductors and are comparable to the classical Y123 that demonstrates the best overall J_c properties. These can be ascribed to the charge reservoir structure of those homologues superconductors: Cu1234 and Y123 have the same perovskite like charge reservoir with strong interlayer coupling while the weak connection effect is obvious in the Bi/Hg cuprate homologues superconductors due to the long distance in charge reservoir layers.

(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. 如图7所示, 铜系的电荷库层为钙钛矿构型, 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Cu1234优异的高温高场临界电流密度特性. 如图8所示实际上铋系的晶体结构和Cu1212相同, 即铋系123可以看作“铜系”的一个特殊组元Cu1212, 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.

4 展望

液氮温区铜基超导材料具有重要应用前景, 研制

图 7 (网络版彩图)“铜系”超导体具有的全钙钛矿结构特点

Figure 7 (Color online) The $\text{Cu}_{12}(n-1)n$ superconductors own a special crystal structure of full perovskite type charge reservoir layer.

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。“铜系”超导材料只含铜和碱土氧化物, 组分简单环境友好, 在

图 8 (网络版彩图)“铜系”超导体结构与 Y123 的比较, Cu_{1212} 与 Y123 结构相同, 晶体学上 Y123 可以归类为 $\text{Cu}_{12}(n-1)n$ 的一个组元 Cu_{1212}

Figure 8 (Color online) The structure comparison of Cu_{1212} and Y123: they share the same crystal structure, i.e Y123 can be classified as $\text{Cu}_{12}(n-1)n$ homologous series.

常压条件展现了面向应用的优良的超导综合特性: (1) 高达 120 K 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“铜系”超导材料的研发前景。

致谢 感谢中国科学院物理研究所望贤成、中国科学院电工研究所董持衡、马衍伟在材料研制物性测量方面的协助和讨论。

参考文献

- 1 Bednorz J G, Müller K A. Possible high T_c superconductivity in the Ba-La-Cu-O system. *Zeitschrift Phys B Condens Matter*, 1986, 64: 189–193
- 2 Zhao Z X, Chen L Q, Yang Q S, et al. Superconductivity above liquid nitrogen temperature in Ba-Y-Cu oxides. *Chin Sci Bull*, 1987, 32: 661–664
- 3 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. *Phys Rev Lett*, 1987, 58: 908–910
- 4 Science 125th anniversary special issue. *Science*, 2005, 309: 78–102, doi: 10.1126/science.309.5731.78b
- 5 Zhong Y, Wang Y, Han S, et al. Nodeless pairing in superconducting copper-oxide monolayer films on $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$. *Sci Bull*, 2016, 61: 1239–1247
- 6 Maeda H, Tanaka Y, Fukutomi M, et al. A new high- T_c oxide superconductor without a rare earth element. *Jpn J Appl Phys*, 1988, 27: L209–L210
- 7 Schilling A, Cantoni M, Guo J D, et al. Superconductivity above 130 K in the Hg-Ba-Ca-Cu-O system. *Nature*, 1993, 363: 56–58
- 8 Jin C Q, Adachi S, Wu X J, et al. 117 K superconductivity in the Ba-Ca-Cu-O system. *Phys C-Supercond*, 1994, 223: 238–242
- 9 Jin C Q, Adachi S, Wu X J, et al. A new superconducting homologous series of compounds: $\text{Cu}_{12}(n-1)n$. *Adv Supercond*, 1995, 7: 249–254
- 10 Jin C Q, Puzniak R, Zhao Z X, et al. High-pressure synthesis and superconducting properties of the oxychloride superconductor

- (Sr, Ca)₃Cu₂O_{4+δ}Cl_{2-γ}. *Phys Rev B*, 2000, 61: 778–783
- 11 Park C, Snyder R L. Structures of high-temperature cuprate superconductors. *J Am Ceramic Soc*, 1995, 78: 3171–3194
 - 12 Jin C Q, Zhou J S, Goodenough J B, et al. High-pressure synthesis of the cubic perovskite BaRuO₃ and evolution of ferromagnetism in ARuO₃ (A=Ca, Sr, Ba) ruthenates. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2008, 105: 7115–7119
 - 13 Jin C Q. Using pressure effects to create new emergent materials by design. *MRS Adv*, 2017, 2: 2587–2596
 - 14 Jin C Q, Wu X J, Laffez P, et al. Superconductivity at 80 K in (Sr,Ca)₃Cu₂O_{4+δ}Cl_{2-γ} induced by apical oxygen doping. *Nature*, 1995, 375: 301–303
 - 15 Liu C J, Jin C Q, Yamauchi H. Thermoelectric power of high-pressure synthesized CuBa₂Ca₃Cu₄O_{11-δ}. *Phys Rev B*, 1996, 53: 5170–5173
 - 16 Chu C W, Xue Y Y, Du Z L, et al. Superconductivity up to 126 Kelvin in interstitially doped Ba₂Ca_{n-1}Cu_nO_x [02(n-1)n-Ba]. *Science*, 1997, 277: 1081–1083
 - 17 Norton D P, Chakoumakos B C, Budai J D, et al. Superconductivity in SrCuO₂-BaCuO₂ superlattices: Formation of artificially layered superconducting materials. *Science*, 1994, 265: 2074–2077
 - 18 Tsukamoto A, Nakanishi K, Yamamoto K, et al. A novel Ba-Cu-O compound synthesized by pulsed laser deposition. *Thin Solid Films*, 1996, 274: 138–142

Composition simple and environmental friendly high temperature cuprate superconductors: Cu₁₂(n-1)n

ZHAO JianFa^{1,2}, LI WenMin^{1,2} & JIN ChangQing^{1,2*}

¹ Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China;

² University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

High temperature cuprate superconductors are the only materials that have a T_c higher than liquid nitrogen temperature at ambient condition so far. The comprehensive study of cuprate superconductors was selected as one of the 125 unsolved most challenging scientific issues published on *Science*. It triggers huge innovative scientific inquiry as well as of important application prospects. Heavy metal elements such as Rare-Earth, Bi, Tl and Hg etc are usually induced to stabilize the basic crystal structure in synthesis of the cuprate superconductors, which are classified as Y based system, Bi based system, Tl based system, respectively. As these heavy metal elements are usually expensive, volatile, or toxic, to develop new superconducting materials with simple and environmental friendly compositions but with T_c above liquid nitrogen temperature, is a great challenge in superconductor material research. In this paper, we primarily focus on the author's research to briefly introduce the Cu₁₂(n-1)n (i. e., Cu homologous series) cuprate superconductors that are synthesized using high pressure method. The “Cu homologous series” superconductors comprise only copper and alkaline oxides, which are the simplest reagents that are necessary to form high T_c cuprates as well as environmental friendly compositions. The compounds can be synthesized only at high pressure high temperature and can be very stable at ambient pressure like artificial diamond. The properties measured in this paper are all measured at ambient pressure. “Cu homologous series” superconductors own a special crystal structure of a perovskite type charge reservoir layer, which presents a strong interlayer coupling, and exhibit excellent superconductivity properties at high temperature region. The advantages of the “Cu homologous series” superconductors include: (1) high T_c above 120 K at ambient pressure, near Hg1223 that has the highest T_c in cuprates; (2) excellent critical current densities at liquid nitrogen temperature, which are superior to Bi cuprate homologous superconductors and are comparable to the classical Y123 based system that are the best in terms of comprehensive properties; (3) containing alkaline earth copper oxides only but stable in air condition.

cuprate oxide superconductors, Cu₁₂(n-1)n, high pressure synthesis

PACS: 74.72.-h, 81.40.Vw, 74.62.Fj, 74.25.Jb

doi: 10.1360/SSPMA2018-00197