

### 十三、高温超导材料

超导现象是荷兰物理学家昂尼斯 (H.K. Onnes) 于 1911 年发现的。他发现当汞冷却到 4K (绝对零度以上 4 时), 其电阻突然消失了。如果将电流建立在保持这样低温度的冻结的汞环中, 电流将无限期地一直维持下去。相形之下, 在像铜这样普通的导电材料中, 这种电流将会很快消失。超导现象提供了诱人的前景, 但人们为必须把这种材料冷却到绝对零度以上仅几度而恼火。只有在十分昂贵的冷却系统中采用液氮作为致冷剂才能达到这样低的温度。于是, 在超导研究中提出了寻求在 77K 以上呈现超导电性材料的要求, 只有这样, 才有可能在花费不多的情况下采用氮作为致冷剂 (氮在 77K 变为液体)。但是在 80 年代以前, 无论什么地方都见不到这样的进展。

因此, 当国际商用机器公司瑞士苏黎世研究实验室的别德诺兹 (J. G. Bednorz) 和米勒 (K. A. Mueller) 于 1986 年报导一种完全不同于已知超导体而由铜、氧、钡和镧组成的陶瓷材料呈现 30K 在转变温度时, 消息使人激动不已。这次宣称得到了证实, 超导世界从此进入了一个新时代。在仅仅几个月的时间内, 美国休斯顿大学的朱经武 (Paul Chu) 和亚拉巴马的吴茂昆 (Maw-Kuen Wu) 报导了一种含钇和钡的铜氧化物陶瓷, 其转变温度在 90K 以上, 轻易地进入液氮温区。现在转变温度的记录是 125K, 为一种含钇、钡和钙的铜氧化物所具有。这一进展和新型超导体的发现都足以令人乐观, 但距离室温超导的目标仍然还很远。

新型超导材料的合成与表征已取得了很大的进步。但科学发展中往往出现理论落后于实验的情况。这些混合氧化物的超导机理迄今尚未为人们所了解。这一事实并不妨碍无机化学家运用他们在元素化合物方面的丰富经验继续研究新的超导体。参照“1-2-3”化合物  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  ( $x < 0.1$ ), 1987 年制备了许多混合金属氧化物并检测了它们的超导性, 最初发现 1-2-3 化合物中的元素 1 (Y) 和 2 (Ba) 可被类似的金属 M ( ) 和 M ( ) 所代替, 唯独元素 3 (Cu) 是超导材料中不可缺少的。

随着 (Ba, K) (Bi, Pb)  $\text{O}_3$  超导体的发现, 人们现已认识到 Cu 对超导性并非不可少。所必须的似乎只是一种具有可变氧化态的金属, 例如 Cu ( , 或 ) 和 Bi ( , 或 )。尽管其他过渡金属也有多种氧化态, 但见诸报导的能形成这类超导体的迄今只有 Cu 和 Bi。1988 年报导了许多新型超导体, 如  $(\text{MO})_m\text{M}'_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2}$  (M' 代表 Ba 或 Sr, M 可以是 Tl, Bi, Bi-Pb 混合物, Bi-Tl 混合物或 Tl-Pb 混合物),  $(\text{TlO}_2)\text{Ba}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2}$  (n=1, 2 和 3) 和 (Ba, K) (Bi, Pb)  $\text{O}_3$ 。1988 年制备出来的新型混合金属氧化物超导材料中以  $\text{Tl}_2\text{Ca}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$  的转变温度为最高 (125K), 最新报导的一组超导体的通式为  $\text{Pb}_2\text{Sr}_2(\text{Ca}, \text{M})\text{Cu}_3\text{O}_{8+y}$ , (M 代表不同的稀土金属)。

世界上最有才干的科学家们正面临一场空前的挑战, 要求回答混合金属氧化物高温超导材料是如何起作用以及为什么能那样起作用的。尽管理论家们目前对此缺乏了解, 实验无机化学家却根据实验现象建立了一套定性规律: (1) 氧化物超导体总是含有如 Cu ( , , ) 和 Bi ( , , ) 这样的混合价态阳离子; (2) 高温超导性仅在共价性非常高的氧化物中才出现; (3) 似乎离不开像 Y ( ) 和 Ba ( ) 这样的电正性阳离子, 其原因也许是它们增加了 Cu-O 键的共价性, 也许是它们稳定了高氧化态的 Cu ( ) 和 Bi

( )，也许两种原因兼而有之。上述这些规律、元素周期表，关于金属离子电荷和体积方面的知识，加上敏锐的无机化学直觉，使得有希望达到更高的  $T_c$  值并发现具有超导性能的新型混合金属氧化物。