

临界温度高于 110 K 氧化物超导体的种类和特性

童淑云 蔡传兵 *

上海市高温超导重点实验室, 上海大学理学院物理系, 上海 200444

摘要: 氧化物超导体是非常规超导体最重要的表现形式之一, 其中铋系、汞系和铜碳系列超导体的超导临界转变温度 (T_c) 都可达到 110 K 及以上, 高的超导转变温度和液氮温区较高的不可逆磁场, 以及广泛应用潜能备受人们关注。显然, 高的超导临界温度使超导应用的冷却介质选择增多, 经济实用的冷却剂可望扩大这些高超导转变温度超导体的应用领域和增加长期运行可行性。本文对 110 K 超导临界温度超导材料包括铋系、汞系和铜碳系超导体的发展历程和超导性能进行介绍和总结, 并从理论上去分析超导转变温度的影响因素, 定性解释高温超导体高 T_c 的原因。特别关注分析了它们不可逆场的差异, 展望这些高临界温度超导体的可能新型应用。

关键词: 氧化物超导体; 超导转变温度; 冷却剂; 不可逆场

中图分类号: TM27

文献标识码: A

DOI: 10.13725/j.cnki.pip.2023.03.002

目 录

I. 前言	68
II. 铋系高温超导材料	70
III. 汞系高温超导材料	72
IV. 铜碳系高温超导材料	73
V. 高临界温度超导体的不可逆磁场	75
VI. 铜氧化物超导体的高 T_c 理论研究进展及分析	76
VII. 总结与展望	77
参考文献	78

I. 前言

超导材料种类繁多, 根据超导转变温度分为传统的低温超导体以及高温超导体, 前者主要应用于液氮温区 (约 4.2 K), 后者包括多种氧化物高温超导体 (High-temperature Superconductor, HTS), 可应用于液氮温区 (77 K)。高温超导体主要包含铜氧化物超导体、铁基超导体以及氢化物超导体。其中, 铜氧化物超导体因其具有高于液氮温区的超导转变温度、强大的载流能力

(表现为临界电流密度, J_c) 和高不可逆场 (H_{irr}) 等优异的超导性能 (图 1), 以及其简单成熟的制备工艺、无需外界高压等应用条件等因素, 在众多高温超导体中脱颖而出。铜氧化物超导体是典型的类钙钛矿结构, 准二维的 CuO_2 平面作为超导载流层, 被认为是高温超导材料的核心^[1], 层间区作为“电荷库”向载流层提供载流子。

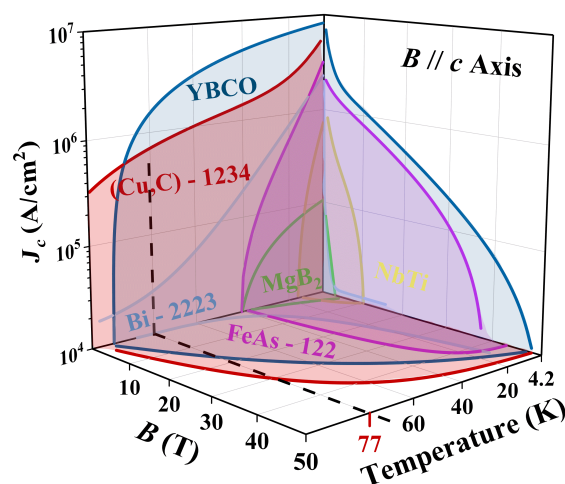


图 1. 铜氧化物超导体与其他超导体的临界参数比较

铜氧化物超导体可大致分为以下几类: Y-Ba-Cu-O(Y 系)、Bi-Sr-Ca-Cu-O(Bi 系)、Hg-Ba-Ca-Cu-O(Hg 系)、Tl-Ba-Ca-Cu-O(Tl 系) 以及所谓的 CuC-Ba-Ca-Cu-O (CuC 系)。它们作为高温超导体, 具有较高的临界转变温度以及不可逆场, 详见表 I。铋系和铋系超导

收稿日期: 2023-03-13
* E-mail: cbcai@t.shu.edu.cn

表 I. 主要铜氧化物超导体体系的优异性能参数

体系	分子式	T_c	H_{irr}	J_c	Ref.
Bi 系	$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2+\delta}$ ($n=2$)	94.8 K	< 0.02 T @77 K	> 3000 A/cm ² @77 K, 0 T	[2,3]
	$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2+\delta}$ ($n=3$)	110 K	0.4 T @77 K	1 MA/cm ² @77 K, 0 T	[3,4,5]
Y 系	$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ (Y-123)	94 K	7 T @77 K	3 MA/cm ² @77 K, 0 T	[6,7,8]
CuC 系	$\text{CuBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+\delta}$ ($n=4$)	120 K	30 T @77 K	50 MA/cm ² @77 K, 0 T	[9,10]
	$(\text{Cu}_{0.5}\text{Co}_{0.5})\text{Ba}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+3}$ ($n=4$)	117 K	>15 T @77 K	0.77 MA/cm ² @77 K, 0 T	[11,12]
Tl 系	$\text{TlCa}_{n-1}\text{Ba}_2\text{Cu}_n\text{O}_{2n+3}$ ($n=3$)	133 K	5 T @77 K	2 MA/cm ² @77 K, 0 T	[13,14,15]
	$\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2+\delta}$ ($n=3$)	130 K	<2 T @77 K	4 MA/cm ² @77 K, 0 T	[14,15,16,17]
Hg 系	$\text{HgBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2+\delta}$ ($n=3$)	133 K	8 T @77 K	1.4 MA/cm ² @77 K, 0 T	[18,19,20]

表 II. 主要铜氧化物超导体体系的优异性能参数

冷却剂	液化温度	市场价格	价格信息来源
液化氟利昂	243 K	12~22 元/升	淘宝商铺均价
液化天然气	112 K	2.5~3 元/升	国家统计局 (http://www.stats.gov.cn/)
液氧	90 K	0.3~0.6 元/升	卓创资讯工业气体
液氩	87 K	0.7~1.5 元/升	卓创资讯工业气体
液化空气	78.6 K	—	—
液氮	77 K	0.3~0.6 元/升	卓创资讯工业气体
液氢	20 K	—	—
液氦	4 K	400 元/升	上海春雨特种气体参考价格

体的超导临界转变温度 (T_c) 值都无法超过 110 K, 相比于其他铜氧化物来说, 各方面性能都有一定程度的下降。

超导体必须依赖冷却剂或传导制冷将其温度下降至 T_c 以下才能工作。其中液氮和液氦是常见的冷却剂, 但是有一些铜氧化物超导体由于具有超过 110 K 的高 T_c 值, 工作温度完全可以脱离液氮的作用温区, 进而去寻找更适合的冷却剂, 大大降低运行和储存成本。如今市面上兴起了诸多具有不同液化温度的冷却剂 (表 II), 如液化空气, 它的温度在 80 K 左右; 还有液化天然气的温度在 112 K 左右等等, 它们的液化温度都高于液氮 (77 K)。冷却剂的液化温度接近超导体 T_c 值, 增加了冷却剂的可选择性, 促进了能源的多方面利用, 有效优化了能源结构。并且从市场经济性方面来说, 冷却剂市场售卖价格的降低也能在一定程度上提高其市场利用价值, 比如液氧能提供 90 K 的冷却温度, 但它的市场售价比液氮低 16.4%(表 II), 对于 T_c 值超过 110 K 的超导体来说, 液氧也是一个不错的选择。

除此以外, 随着临界温度的提升, 它们在很大一个

温区范围内, 比钇系和铋系铜氧化物表现出更高的不可逆场 (图 3 阴影部分)。而在磁场应用中, 拥有更多的冷却剂选择, 较大的载流能力, 因此具有更好的应用前景。以下重点介绍这三种高 T_c 铜氧化物超导体, 并对高温超导机制的研究进展进行浅显分析。

现在有一些超导体已经开始用液氮来实现其商业化应用, 比如世界上首条在中国上海投运的 35 千伏公里级超导电缆就是利用液氮作为低温介质的。但是超导材料价格昂贵且制冷费用也不低, 在一定程度上限制了高温超导电缆输电技术的实用型发展。2021 年由中国电力科学研究院有限公司牵头的世界首个电力与液化天然气 (LNG) 混输超导直流能源管道样机完成 24 小时满负荷运行试验, 其中电力与 LNG 混输, 就是利用 LNG 输送时需先对天然气进行超低温液化处理, 输送管道环境低温且恒定的既有条件, 把单一输气变成既输电又输气^[21]。这样的超导直流能源输送系统能够将能源输送效率提高到 96 %, 传输过程中的损耗降低了 42 %, 是一种节能又极具前景的能源输送方式^[22,23]。然而 LNG 的温度在 110 K 左右, 目前能在市场上应用的超导线

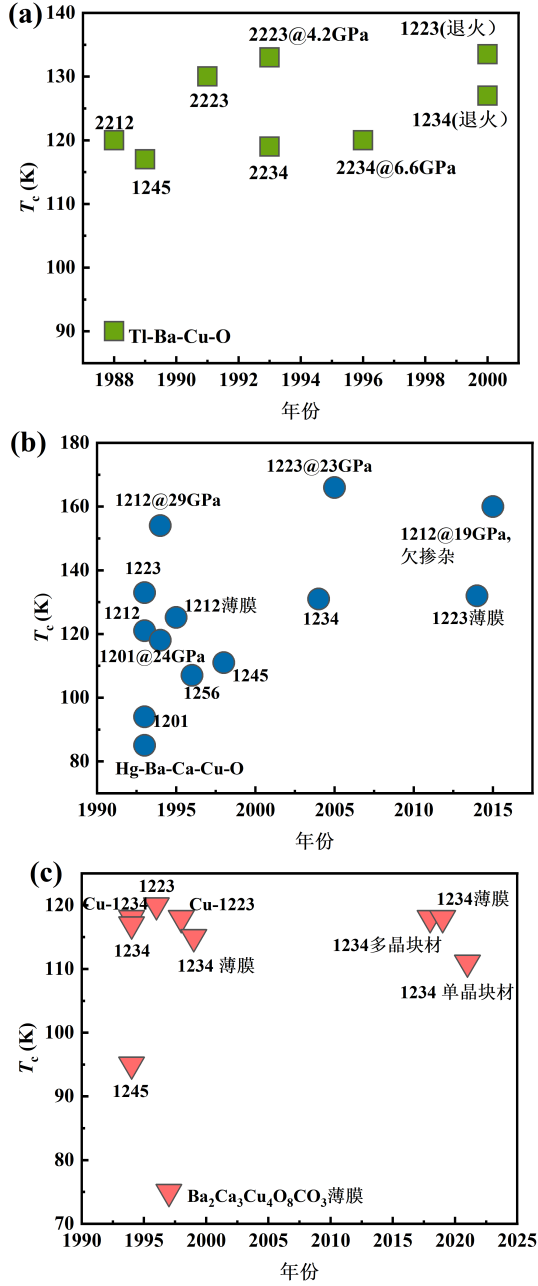


图 2. (a) Tl 系超导体的 T_c 发展历程; (b) Hg 系超导体的 T_c 发展历程; CuC 系超导体 T_c 发展历程。

材只有 Bi-2223。虽然存在能应用于此温度区间的超导体, 比如汞系和铊系, 但是市场上并没有它们的商业化带材, 所以最佳的办法就是降低 LNG 的温度, 而目前多是采用在甲烷中添加乙烷和丙烷, 以降低共晶点^[24]来达到此目的。此外, 还需要考虑 LNG 是燃料带来的安全隐患, 减小电弧发生和 LNG 泄漏概率, 避免燃爆及其次生影响。同时还要注意高效电热耦合与协同输送问题, 提高能源能效, 满足不同电力/ LNG 需求下的可靠输送^[24]。如此看来, 寻找更多适合在高温区超导的材料

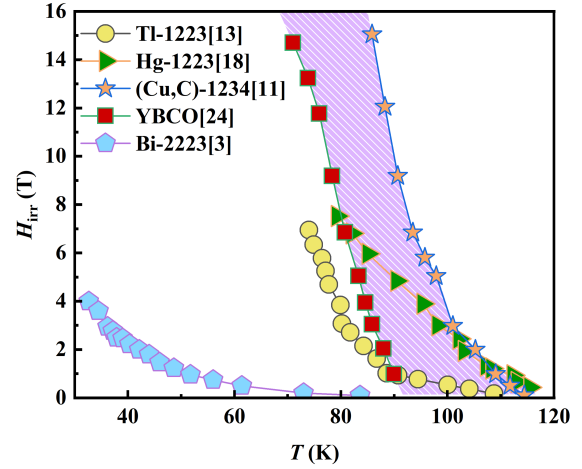


图 3. 主要铜氧化物不可逆场比较。

并使其具有商业化价值已迫在眉睫。

高 T_c 的铜氧化物超导体启发了人们开始对更多的冷却剂进行探索。在如今被广泛研究的铜氧化物超导体中, 部分铊系、汞系以及铜碳系超导体的超导临界温度超过了 110 K, 如能将液化天然气温度 (112 K) 通过其他物相混合调制, 使其液相平衡温度在 110 K 以下, 即可有望保障这些物质在超导态的运行 (见图 2(a)-(c)),

II. 铊系高温超导材料

迄今为止, Tl-Ba-Ca-Cu-O 超导系列发现了多种超导体, 主要分成两类不同结构的超导相, 其中一类的超导相的通用分子式可以写成 $Tl_1Ca_{n-1}Ba_2Cu_nO_{2n+3}$, 另一类可以表示为 $Tl_2Ba_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4}$ 。在后者类别中又可以分成四种超导相, 分别是 $n = 1, 2, 3$ 和 4, 不同的 n 代表结构中 $CaCuO_2$ 单元数目不同。图 4 给出了 $Tl_2Ba_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4}$ 四种超导体的结构示意图。

S. S. P. Parkin 等人^[25] 于 1988 年报道了零电阻温度高达 125 K 的 Tl-2223 超导块材, 并且根据原料成分不同, T_c 会在 108 到 125 K 之间波动。Tl-Ca-Ba-Cu-O 系列的超导材料可以写成 $Tl_mCa_{n-1}Ba_2Cu_nO_{2(n+1)+m}$, 其中 $m = 1, 2$, $n = 1, 2, 3$ 。从结构上看, $Tl_1Ca_{n-1}Ba_2Cu_nO_{2n+3}$ 这类超导材料与先前发现的超导体 (如 Tl-2223) 最大的区别是 Cu 钙钛矿类结构只被单个 Tl-O 层隔开, 而之前的有两层 Tl-O。这样的结构差异似乎对材料的超导性能没有太大的影响, 具有相同数量 $[CuO_2]$ 层的超导材料, 或许 m 不同, 但是转变温度相似, 并且 T_c 只会随着类钙钛矿中的 $[CuO_2]$ 层的数量增加而提高^[26]。两年后, 日

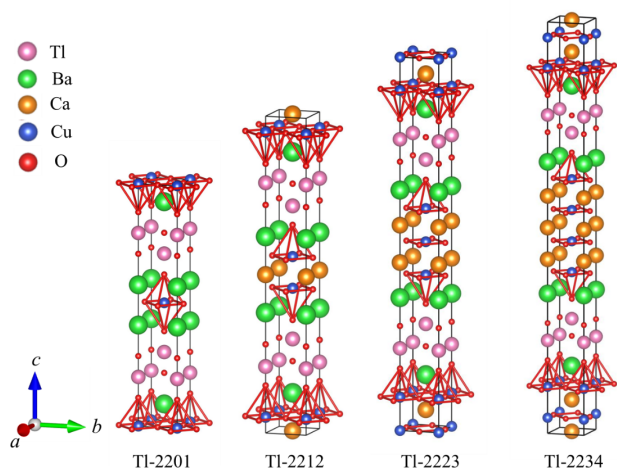


图 4. $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4}$ 晶格结构示意图。

本 Tetsuyuki Kaneko 团队^[16]制备出了零电阻转变温度为 127 K 的 Tl-2223 超导体，起始转变温度还能达到 130 K。他们发现 T_c 与样品制作过程中的退火时间有关，会随着退火时间的增加而增加，这应是目前为止， $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4}$ 中发现的最高转变温度。

日本东京理工大学 S. Mikusu 团队^[27]常压下利用固相反应制备出 Tl-1223，在还原性气氛中退火后，样品的 T_c 值大幅度提升，最高达 131 K，还发现此样品的很多特性（比如 Cu-O 键长、Seeback 系数等）与具有最高 T_c 的 Hg-1223 十分相似。无独有偶，2015 年 R. Shipra 等人^[28]通过把常压下制备的 Tl-1223 在 Ar/ H_2 气或者 N_2 中退火，也实现了 Tl-1223 超导转变温度近 18 % 的提升。在还原性气氛中退火是为了调整氧掺杂，而高压合成之所以能提升铊系超导体临界转变温度，是因为高压能够抑制 Ba 和 Ca 位点被 Tl 取代的行为^[13]，如此铊系超导体的 T_c 也能像汞系超导体一样达到 130 K 以上。然而 M. Giebułtowski 等人^[29]于 2019 年发表的研究成果表明，在氧气下退火之后，Tl-2223 超导体的 T_c 和 J_c 都明显提升，但钉扎力却因氧气中加热而减小。虽然没有做过多机理解释，但是应也是能起到调整氧掺杂的作用。表 III 总结了 Tl-Ba-Ca-Cu-O 超导系列中 T_c 超过 110 K 的超导体的晶格参数以及 T_c 值。

2019 年，M. Anas^[34]等人在利用固相法制备 (Cu,Tl)-1234 超导体时，添加了纳米级颗粒 $\text{Zn}_{0.95}\text{Ni}_{0.05}$ ，发现此法并没有改变晶体结构，反而起到超导颗粒之间的界面作用，并且在一定掺杂范围内，超导转变温度会提升。往 (Cu,Tl)-1223 中掺杂碱金属钾，会在超导层提供更大密度的自由载流子密度，将超导参数提升到更高的值；但若 $\text{Cu}(3d^9)$ 完全被 K 取代，样品则会出现半导体行为，这也体现了 $\text{Cu}(3d^9)$ 原子

的存在对高温超导机制的重要性^[35]。超导体并不都是固相反应法制备，I. R. Metskhvarishvili 等人^[36]用溶胶凝胶法制备了 Tl-1223 前驱体，发现这种方法是固相反应法成功的代替方法，能更快制备前驱体，还不造成碳酸盐污染。另外，从表 III 也可以看出来具有双层 Ti-O 的铊基超导体的 T_c 会比单层 Ti-O 的超导体低，因为有研究^[37]表明，随着 Ti 含量的增加，超导体的转变温度降低，而活化能 $U(\mathbf{B})$ 开始增大，但也会随外磁场的增加而减小。

在环境压力下，通过改变氧掺杂来改变铜酸盐超导体中的 T_c 是常见的一种方法。然而压力一旦发生变化，即便是在最佳氧掺杂情况下，超导转变温度也会受到很大的影响。压力通过改变键角和键长来影响晶格参数，从而影响电子关联和磁关联^[38]，所以改变超导材料性质的另一种方法就是改变压力。存在参数 dT_c/dP ，它的值决定超导转变温度对压力的敏感程度。在铜氧化物超导体中， T_c 随压力的变化趋势很大程度上取决于成分和掺杂水平。

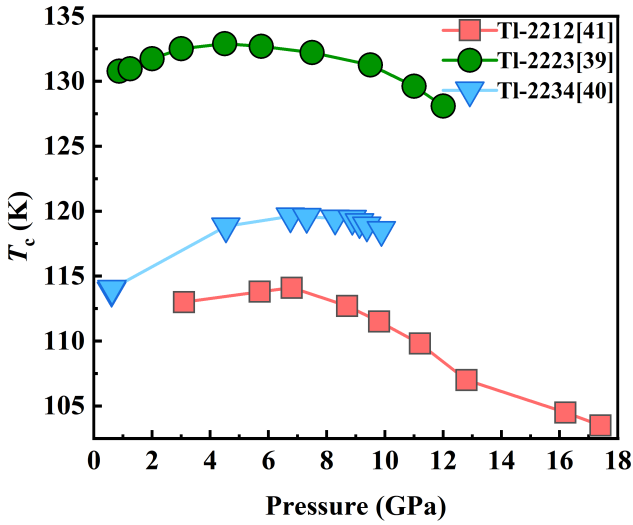
1993 年 D. T. Jover 等人^[39]在对 Tl-2223 施加 4.2 GPa 压力时，发现超导体的 T_c 能升高到 133 K，这是当时超导体中的最高转变温度。这样的结果在三年后同样被该团队重复出来，同时还发现 Tl-2234 在 6.6 GPa 的压力下， T_c 能达到 120 K，但是继续增加压力， T_c 会有减小的趋势^[40]。J. B. Zhang^[41]对最佳掺杂的 Tl-2212 超导体施加高达 30 GPa 的压力，在大约 7 GPa 时出现最高 T_c 值 114 K，相比常压， T_c 增加了 5 K 左右。2019 年 A. O. Ijaluola 等人^[42]在活塞式气缸中对 Tl-2223 施加 0.8 GPa 左右的压力，发现 T_c 增加了 4 K 左右，并且在低温（10 K 和 20 K）下还观察到了临界电流密度 J_c 的变化， T_c 和 J_c 都随压力的增加而增加。图 5 体现了主要 Tl-系超导体压力与 T_c 的变化关系。

Tl 基薄膜早先主要的制备方法为溅射沉积^[43-46]、电子束蒸发^[47,48]、激光烧蚀沉积^[49,50]、多层热蒸发^[51]等，这些都是物理制备的方法。20 世纪 80 年代末，D. S. Richeson 等人^[52]在制备 Tl-Ba-Ca-Cu-O 薄膜时采用了金属有机物化学气相沉积的方法，在钇稳定氧化锆 (YSZ) 单晶衬底上生长出主相为 Tl-1223 的薄膜，转变温度大约在 120 K。2014 年，南开大学赵新杰团队^[17]利用溅射沉积和三重退火工艺，不仅将 Tl-2212 中间相转换成 Tl-2223 相，并且还进一步优化了 Tl-2223 的超导性能，超导转变温度在 120 K 左右，而临界电流密度提升到了 4 MA/cm²。2018 年广西师范学院蒋艳玲团队^[53]针对传统烧结法烧结温度高、时间长、成本高等缺点，提出了快速升温烧结法来生长 Tl-1223 薄膜，升温速率提高了至少 20 倍，大大缩短了生长时间，薄膜

表 III. Tl-Ba-Ca-Cu-O 超导体晶格参数以及 T_c 值

		$Tl_1Ba_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+3}$				$Tl_2Ba_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4}$		
n		3	4	5		2	3	4
晶格常数 / Å	a	3.849	3.85	3.85		3.850	3.848	3.851
	c	15.952	19.1	22.3		29.298	35.586	41.98
$T_c^{\text{onset}}/\text{K}$		131	123.6	$T_{c,50}=117$		110	130	—
T_{c0}/K		—	120.6			95	127	119
Ref.		[27]	[31]	[13]	[31]	[25,32,33]	[16]	[30]

标注 *：高压合成的超导体性能

图 5. Tl 系超导体 T_c 随压力的变化关系。

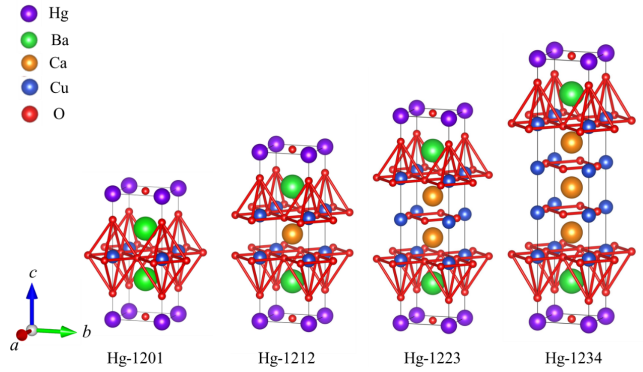
的超导转变温度在 116 K 左右。

Tl-1223 薄膜在降低电耗方面具有优异的磁通钉扎性能，但是它的纯相制备比较困难，J. Xing 等人^[15]利用磁控溅射和 Ar 气氛二步退火成功制备了该薄膜， T_c 能达到 110 K 并且临界电流密度 J_c (77 K, 0 T) 能达到 2.13 MA/cm²。最近，X. Liang 等人^[54]发表了关于 Tl-1223 薄膜制备最新的研究成果，不仅在 LAO 衬底上得到的薄膜 T_c 能达到 118 K，而且相纯，形貌光滑以及织构取向规则良好。溅射沉积得到的 Tl-2212 薄膜可以应用于 LAO 台阶衬底上做微桥，S. T. Zhao 等人^[55]通过减小微桥的宽度，试验性证明微桥固有的约瑟夫森效应，虽然这种效应会随着桥变宽而逐渐消失，这可能是电流绕过本征约瑟夫森结并流过薄膜的晶格诱导缺陷所致。

III. 汞系高温超导材料

汞系超导体，分子式为 $HgBa_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+2+\delta}$ ，简称 HgBCCO，主要由 $n = 1, 2, 3, 4$ 这四种超导

体组成，可以简单表示为 Hg-1201、Hg-1212、Hg-1223、Hg-1234。 n 不同，在结构上表现为超导相单胞层数不同，即 $[CuO_2]$ 平面枚数不同。图 6 是以上四种超导体的结构示意图。

图 6. $HgBa_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+2+\delta}$ 晶格结构示意图。

1993 年 S. N. Putlin 等人在高压高温装置中合成了在 121 K 附近出现超导转变的 Hg-1212^[56]，这种超导体的结构与 Tl-1212 相似，但是 T_c 远超后者 (90 K)，继而提出在汞基铜氧化物晶胞中存在超过两层 $[CuO_2]$ 的可能性。A. Schilling 等人^[18]在同年发现了 $HgBa_2Ca_2Cu_3O_{1+x}$ 和 $HgBa_2CaCu_2O_{6+x}$ ，证实了晶胞中 $[CuO_2]$ 的层数增加会提高汞基化合物超导转变温度的猜想，并且测出 $HgBa_2Ca_2Cu_3O_{1+x}$ 的最大转变温度约为 133 K。前驱体中的氧含量的控制，是高压下合成汞系超导体的重要前提，K. A. Lokshin 团队^[57]通过调整热处理氧压条件，实现 Hg-1245 三种掺杂状态，并且最佳掺杂状态的 T_c 可达 111 K。2018 年，L. C. Wang 等人^[58]成功制备出大尺寸的 Hg-1212 和 Hg-1223 单晶，紧接着，H. Hara 等人^[59]利用密封石英管技术和少量氯化铯实现 Hg-1223 超导体 4 个小时的快速生长，并且单晶纯度很高。表 IV 总结了 T_c 超过 110 K 的汞系超导体的晶格参数以及 T_c 值。

Hg-1223 是汞系超导体中超导转变温度最高的，若用 Zn 去部分取代 Ca，发现超导体的超导转变温度在

表 IV. 汞系超导体的晶格参数以及 T_c 值

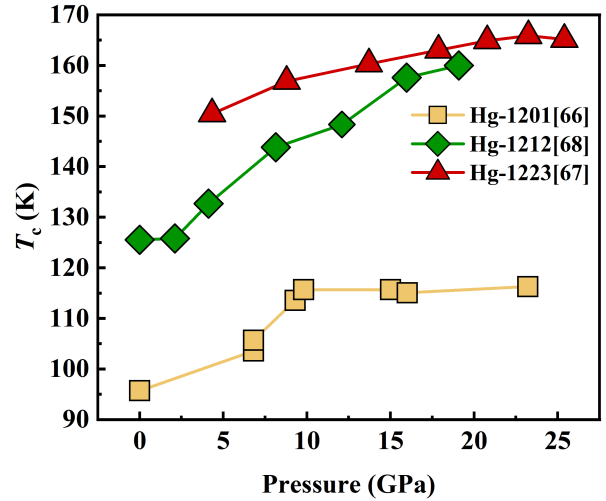
HgBa ₂ Ca _{n-1} Cu _n O _{2n+2+δ}					
n		2	3	4	5
晶格常数	a	3.856	3.853	3.854	3.853
	c	12.652	15.818	19.006	22.14
$T_c^{\text{onset}}/\text{K}$		121	133	131	111
Ref.		[56]	[18]	[60]	[57]

一定量的 Zn 取代后, 由 120 K 升到了 132 K; 但继续取代, 超导转变温度会开始下降^[61]。不仅如此, 若用 Cd 部分取代 Ba 位点, 会发现超导转变温度能从 116 K 升至 134 K^[62]。而 Dy 掺杂进 Hg-1223^[63], 虽然会使 T_c 有些许下降, 但是增强了 J_c , 临界电流密度最高可以达到 270 A/cm²。M. Salim 等人^[64] 将已经 Sb 部分取代汞的 Hg-1223 进行中子辐照, 发现超导结构为 1223 相四方结构, 而因为辐照其转变温度大幅度下降。M. Radhi 等人^[65] 研究了当 Sb 取代 Hg-1212 超导体中的 Cu 位点时发生的变化, 在 Sb 一定程度地取代后, HgBa₂CaCu_{2-x}Sb_xO_{8+δ} 的超导转变温度可以升高至 143 K。

与铋系、铋系超导体类似, 汞系超导体的转变温度 T_c 也会受到压力的影响 (图 7)。L. Gao 等人^[66] 发现 Hg1201 在 24 GPa 的静水压下, T_c 可高达 118 K, Hg1212 在 29 GPa 的 T_c 达到 154 K, Hg1223 在 31 GPa 下有 164 K。然而在 2005 年, M. Monteverde 等人^[67] 在最佳氟掺杂的样品中施加 23 GPa 高压, Hg1223 能达到 166 K(±1 K) 的高 T_c 值, 这是目前报道的关于铜氧化物超导体超导转变温度的最高值。2015 年 A. Yamamoto^[68] 研究了 Hg1212 的 T_c 对压力敏感性与其掺杂度的关系, 发现 T_c 最大值不一定是在最佳掺杂样品中获得的。欠掺杂的 Hg1212 在 19 GPa 下, T_c 值也能超过 160 K。但是对于 Hg-1223 来说, 零电阻转变温度会随压力单调增加, 并在 22 GPa 时达到最大值 153 K。

近年来, 研究学者对汞系超导体的超导机制以及内涵的物理学问颇感兴趣, 尤其是在压力情况下。日本研究学者^[69] 通过对某种哈密顿量进行数值求解, 研究了 Hg-1201 的超导及不均匀性, 发现电荷均匀 d 波超导性在一定宽的氧掺杂浓度区域主导基态相图, 并且场外库仑相互作用显著降低超导性的振幅, 降低相对能量稳定超导状态。M. Izquierdo 等人^[70] 在 Hg-1201 超导体中发现其在受到压力时会出现电荷有序现象还伴随 3D 氧有序, 结果就是在过掺杂区出现了与超导电性竞争的电荷有序现象。同年, N. Auvray 等人^[71] 发现相比于

Hg-1201, Hg-1223 中的压力加剧了三个 CuO₂ 层内载流子浓度不平衡, 使得它的超导转变温度随压力增加的更慢。Tatan AN 等人^[72] 利用强约束和适当归一化密度泛函对汞系超导体电子结构进行了第一性原理计算, 发现 CuO₂ 平面的空穴载流子浓度与反铁磁序之间存在相互作用, 在费米能处的态密度可以通过一些最佳过量氧浓度显著增强。


 图 7. Hg 系超导体 T_c 随压力的变化关系。

汞系超导材料除了块材之外, 薄膜的质量也较为优异。从 20 世纪 90 年代初, 陆续开始展开汞系超导薄膜的研究, 比如 Hg-1212 薄膜就利用磁控溅射^[73]、PLD^[74] 等方法制备。1996 年, S. H. Yun 等人^[75] 利用溅射沉积和高温退火在 STO 衬底上制成了 T_c 超过 130 K 的 Hg1223 薄膜, 该膜的临界电流密度在 5 K 和自场下达到了 23 MA/cm²。同年国内南京大学吴小山等人^[76] 首次用离子注入的方法成功在 SrTiO₃ 衬底上合成厚度大约为 250~350 Å 的 Hg-1223 薄膜, 超导转变温度在 118 K。2014 年南开大学^[77] 采用阳离子交换的方法, 从 Tl-2223 前驱体薄膜获得了高质量的 Hg1223 外延薄膜, 超导转变温度高达 132 K, 近似于汞系超导体常压最高值。

IV. 铜碳系高温超导材料

铜系超导体, 化学式为 CuBa₂Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+δ}, 即 Cu-12(n-1)n, 其中 n 代表晶胞结构中连续 [CuO₂] 平面层的数量^[1]。Cu 系为四方结构, 与 Bi 系、Hg 系超导体结构类似, 但是存在本质区别, 即 Cu 系全部由钙钛矿结构迭加而成, 且层间结构与 YBa₂Cu₃O_{7-x} 类似^[1], 具体结构如图 8 所示。

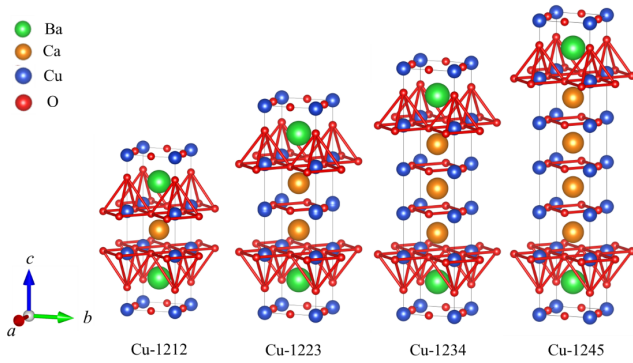


图 8. $\text{CuBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+\delta}$ 晶格结构示意图。

目前的 Cu 系块材超导体均是高温高压合成, 这种方法可以缩短原子间的平衡距离, 使反应物颗粒之间紧密联系, 提高反应速率, 缩短反应时间。块材的超导转变温度均在 80 K 以上^[78], 在常压下超导起始转变温度最高可超过 120 K。Cu 系是目前唯一已知的只含有铜和碱土氧化物且 T_c 能在 120 K 以上的超导体系^[79,80]。

最近靳常青团队^[81]利用固相反应在高温高压下合成了 T_c 约为 117 K 的 Cu-1234 样品, 测量临界电流密度时发现在 100 K 时样品的 J_c 已经接近 $1.7 \times 10^5 \text{ A/cm}^2$, 这在一定程度上为这种超导体在 100 K 附近的应用提供了巨大潜力。通过基于像差校正的扫描电子显微镜等一系列分析, 该团队还对样品的高 T_c 、高 J_c 现象做出解释: 有序空位和 90° 微区诱导钉扎中心, 抑制了涡流流动, 同时电荷储存层中的压缩 $[\text{CuO}_6]$ 八面体, 产生较高浓度的 P_z 对称性空穴, 从而降低了超导各向异性, 增强了层间耦合, 以上皆对 J_c 的提升起了促进作用; 同时样品结构中内外层 $[\text{CuO}_2]$ 面载流子分布不均, 外层过掺杂, 而内层近乎最佳掺杂使得其依然保持了高 T_c 性能。

1994 年有研究学者在寻找 Ag-Ba-Ca-Cu-O 体系的相的过程中, 发现了新型的铜系超导体 $(\text{Cu}_{0.5}\text{C}_{0.5})\text{Ba}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+3}$ ^[11]。其中 $n = 4$ 的超导体 $(\text{Cu}_{0.5}\text{C}_{0.5})\text{Ba}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_{2n+2}$, 简称 (Cu,C)-1234, 其超导转变温度高达 117 K^[11,82-84], 在高度掺杂的情况下, 能达到 118 K。通过中子衍射研究发现, (Cu,C)-1234 结构与 Hg-1234 类似^[85], 其中 (Cu,C) 层占据 Hg 的位置, 且 C 在这个结构里和周围的 O 原子以 CO_3 基团的形式存在。而在这个结构中, 部分 Cu 位点被 C 取代 (详见图 9), 并且后来南京大学闻海虎课题组^[86]在制备 (Cu,C)-1234 薄膜时, 也证实了该超导体中存在 CO_3 基团, 并且其含量对薄膜的超导性能也存在重要影响。

2001 年 K. Hijiri 等人^[87]尝试通过中子辐照引

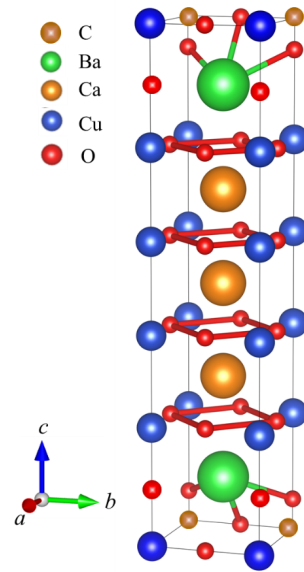


图 9. $(\text{Cu,C})\text{Ba}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_y$ 结构示意图。

入钉扎中心, 从而提高 $(\text{Cu,C})\text{-}12(n-1)n$ 的临界电流密度。结果证明, 辐照可以将 J_c 提高一个数量级, (Cu,C)-1234 的临界电流密度由 $5.5 \times 10^4 \text{ A/cm}^2$ 提高到 $7.7 \times 10^5 \text{ A/cm}^2$ (77 K, 0.5 T)。2005 年, 日本 AIST 发现添加适量的 LiF 可以增强 $J_{c,\text{max}}$ 以及高温下的 H_{irr} , 将磁化强度大幅度提高^[88]。

2018 年南京大学闻海虎团队在高温高压环境下利用固相反应方法制备了 (Cu,C)-1234 多晶块材, 与早先制备的块材相比, 整体性能有很大提高, 超导转变温度仍在 118 K 左右, 但是临界电流密度在 4.2 K 时, J_c 值可以达到 $6 \times 10^6 \text{ A/cm}^2$ 左右; 20 K 时, J_c 值可以达到 $2 \times 10^6 \text{ A/cm}^2$ 左右^[12]。2021 年, 这个团队利用高温高压技术合成了 (Cu,C)-1234 单晶块材, 零电阻超导转变温度高达 109.6 K, 起始转变温度也有 111 K 左右, 在 10 K 时, 临界电流密度 J_c 值达到 $1.8 \times 10^6 \text{ A/cm}^2$ 左右^[89]。从超导性能上来看, 单晶的各方面数据低于多晶块材, 原因包括 Ag_2O 和 CO_3^{2-} 的含量, 以及氧空位的影响。下表 V 总结了部分铜碳系超导体的晶格参数以及 T_c 值。

(Cu,C)-1234 超导体除了块材, 还有薄膜的存在形式。1999 年 G. Calestani 用 PLD 在 LAO 衬底上制备 $(\text{C}_x\text{Cu}_{1-x})\text{-}1234$ 薄膜时, 超导转变温度达到了 115 K^[94]。(Cu,C)-1234 薄膜的制备方式多是 PLD, 这种利用激光对靶材表面进行轰击, 然后将轰击出来的物质沉积在衬底上从而得到薄膜的手段可以使衬底上的组分与靶材保持良好的一致性, 并且沉积速率高, 适用性广

表 V. 铜碳系超导体的晶格参数以及 T_c 值

		$\text{CuBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+\delta}$			$(\text{Cu}_{0.5}\text{C}_{0.5})\text{Ba}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+3}$	
n		3	4	5	3	4
晶格常数 /Å	a	3.856	3.859	3.862	3.862	3.862
	c	14.71	18.00	21.14	14.825	14.95
$T_c^{\text{onset}}/\text{K}$		118	118	~98	120	117
T_{c0}/K		—	116	—	—	115
Ref.		[90]	[91]	[92]	[93]	[11,82,83,84]

泛。

当然，还有利用分子束外延方法^[95,96]来制备此种薄膜，但是测出的 T_c 值相对于 PLD 来说都略低， T_{c0} 只有 53K， T_c^{onset} 为 105 K。直到南京大学闻海虎团队在 2019 年同样利用 PLD 技术成功制备出 (Cu,C) -1234 薄膜，其性能得到大幅度提升。薄膜的零电阻超导转变温度高达 96 K，起始转变温度也有 118 K 左右^[97]，大大提升了 T_c ，在液氮温区不可逆场也能达到 5 T，临界电流密度 J_c 在 2.2 K 零场下可以达到 $3 \times 10^5 \text{ A/cm}^2$ ，如此 (Cu,C) -1234 薄膜的市场应用前景大幅提升。

相比较其他铜氧化物超导体来说，铜碳系超导体的临界电流密度随温度的变化行为优于铋系和汞系超导体，甚至可以与铋系相媲美^[79]。铜碳系顶角氧键合连接的电荷库有强的层间耦合，从而提高了磁通钉扎强度，使其临界电流密度随磁场温度的演化得到优化^[79]。除此以外， (Cu,C) -1234 超导体的不可逆场也远高于其他常见铜氧化物超导体^[12]，这同时意味着铜氧化物超导体在强磁场下的无损载流能力得到了很大的提升，也进一步提高了铜碳系超导体的市场应用价值。

V. 高临界温度超导体的不可逆磁场

对于铜氧化物超导体的应用来说，除了超导体应该具备高 T_c 的性质以外，高不可逆场 (H_{irr}) 也必不可少。不可逆场是用来衡量超导体在强磁场中无损载流能力的依据，而实际上，不可逆线 ($H_{\text{irr}}(T)$) 也被定义为在 $H_{\text{irr}} - T$ 相图中 J_c 为零的磁可逆区域与 J_c 不为零的不可逆区域之间的界限^[98,99]。不可逆场的依赖性遵循方程

$$H_{\text{irr}} = [1 - T/T_c(0)]^n \quad (1)$$

其中 $T_c(0)$ 是不加磁场下的临界温度，指数 n 也因不同铜氧化物超导体而异，与超导体的各向异性有关，其值主要介于 1.5~5.5 之间^[100]。铋系汞系以及铜系超导体总体来讲在高温区具有更高的不可逆线，这种特性也将

成为它们实用化的巨大优势。

在铋系超导体中，就高不可逆场而言，具有单层 Tl-O 面的超导体 (Tl-1223) 会比双层 Tl-O 面的超导体 (Tl-2223) 更具优势，尽管二者 T_c 相近，但从图上可以看出 Tl-2212 和 Tl-2223 的不可逆线远低于 Tl-1223 (如图 10 所示)，这就表明 Tl-1223 具有更强的磁通钉扎，因为从结构上来说 Tl-1223 只有一层 Tl-O 绝缘层，绝缘层数量增加会在一定程度上削弱 CuO_2 之间的约瑟夫森耦合^[101]。而且在高温下 Tl-1223 的不可逆线甚至高于 YBCO，这意味着在高温和强磁场下 Tl-1223 仍能承载超大电流。

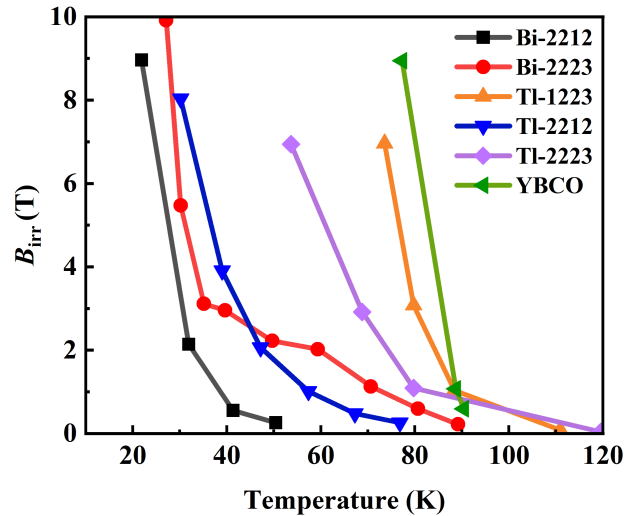


图 10. 部分高温超导材料在强场应用中的不可逆线^[14]。

汞系超导体的不可逆场如同它们 T_c 性能表现的那样，Hg-1223 具有最高的不可逆线 (图 11)^[102]，其次在低温区，Hg-1245 的不可逆场较高，但是温度超过 60 K 之后，Hg-1234 无损载流能力开始体现出来。汞系超导体的不可逆场性质并没有十分突出，但是通过在样品中掺杂 Tl 来部分取代 Hg^[103] 或者对超导体进行氧化操作^[104] 都能使不可逆场有不小的提升。A. Maignan 团队^[105] 曾用对样品进行退火处理的方法来应对氧欠掺杂问题，

提高载流子数量从而提高晶体 T_c 值，但同样的方法对不可逆线带来的影响却是有限的。

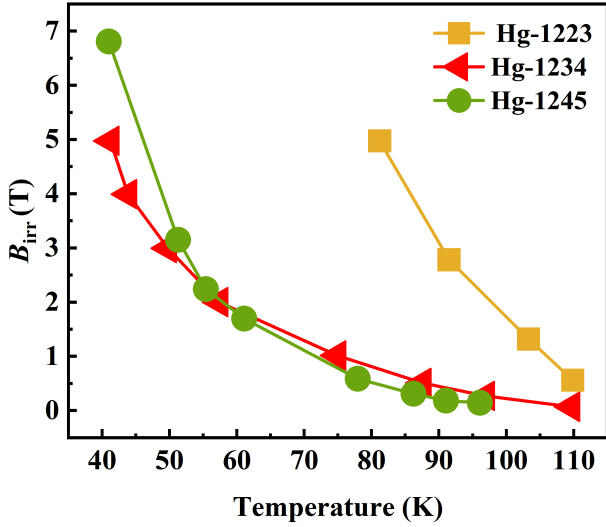


图 11. Hg-1223、Hg-1234 和 Hg-1245 的不可逆线^[102]。

在所有铜氧化物超导体中，铜碳系超导体的不可逆场是最高的 (图 12)，其中 (Cu,C)-1234 多晶块材尤甚，它在 98 K 温度下仍有 5 T 的不可逆场^[12]，代表了在 100 K 以上温区巨大的应用潜力，这无疑为其市场应用价值提供了必要保障。然而早些年 (Cu,C)-1234 在不可逆场方面的优势并不明显，不可逆线在 YBCO 之下 (图 13)，后来发现辐照^[106]或者在不同温度下进行退火以控制氧含量^[107]等方法都可以使不可逆线提高，只是后者的影响不是太大。2022 年，南京大学闻海虎团队继续制备高不可逆场 (Cu,C)-1234 单晶之后，通过第一性原理证实电荷库中形成的 CuO 链增强了 c 轴相干电子传导，降低了各向异性并增强了不可逆场^[108]，其中各向异性反映超导 CuO_2 层和电荷储存层之间的耦合强度。

VI. 铜氧化物超导体的高 T_c 理论研究进展及分析

一般来说，传统超导机制就是形成了通过电子-声子相互作用而产生的库珀对，简单来说，就是形成了自旋和动量相反的电子对^[110]。

在高温超导发现的前期阶段，高温超导机制大都被认为是一种仅涉及自旋自由度的纯电子现象。然而这种机制与纳米级电子不均匀性等实验现象相违背，T. Egami^[111]认为铜酸盐中的电子-声子耦合是非常规的，Cu-O 键拉伸区边界 LO 声子的局部双极化耦合可以解

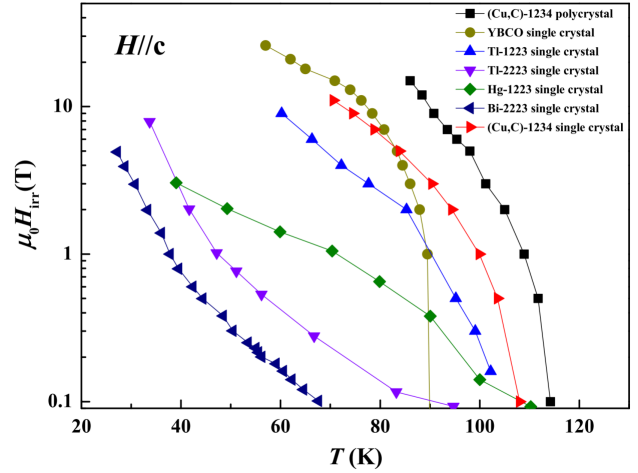


图 12. (Cu,C)-1234 与其他铜氧化物体系不可逆线的比较^[89]。

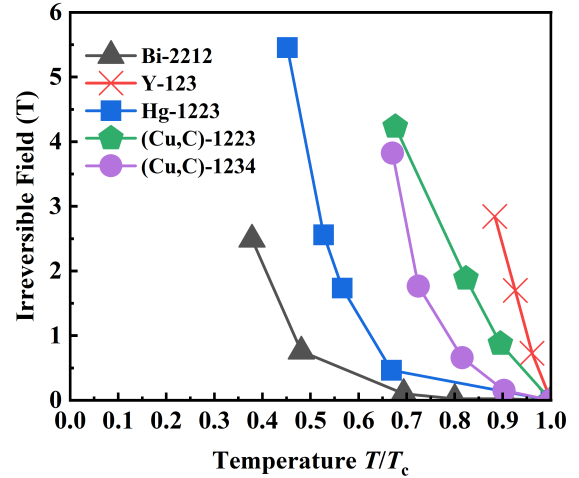


图 13. 几种铜氧化物的不可逆线^[109]。

释电子不均匀性和超导现象，他提出了与纯电子机制完全不同的声子机制——区域边界半呼吸模式。D. M. Newns 和 C. C. Tsuei^[112]提出了一种非线性耦合的电子-声子模型，这种模型基于 CuO_2 平面 Cu-O-Cu 键中氧的振动和键的电子态之间强烈的局域相互作用，他们认为如果 C4 没有分裂，超导电性来自费米子准粒子之间的相互作用，并且这种相互作用具有强烈的 d 波配对倾向。

然而，P. A. Andreev 等人^[110]发现高温机制与库珀对的形成有关，与传统超导机制不同，他们认为这些库珀对的出现与自旋-电子声波之间的相互作用有关，提出了一种形成库珀对的电子-spelnon(自旋-电子声波的量子)相互作用机制作为高温超导机制。将其应用于 BCS

理论后，可以发现超导转变温度：

$$T_{sp} = \frac{1.14\hbar}{k_B} \omega e^{-2\pi^2\hbar^3/(|Q|m_e p_{Fu})} \quad (2)$$

$$\omega = u_{sp}(6\pi^2 n_u)^{\frac{1}{3}} \quad (3)$$

$$u_{sp} = \sqrt{\frac{n_u}{3n_d}} \tilde{v} F_d \approx \sqrt{\frac{n_u}{3n_d}} (6\pi^2 n_d)^{\frac{1}{3}} \frac{\hbar}{m_e} \quad (4)$$

其中， ω 是 spelnon 的德拜频率，而 u_{sp} 则是因色散引起的 spelnon 速度，由 u_{sp} 可以决定德拜频率与超导转变温度成正比。此机制下的超导转变温度相比较传统机制大了近百倍，并且与导电电子自旋极化值以及电子浓度有关。从下图就可以看出它们之间的关系。绿色方线条对应于极化值为 0.001，粉色圆线条是极化值为 0.015，而蓝色三角线条对应的极化值则为 0.05。插图为大浓度区域放大图。

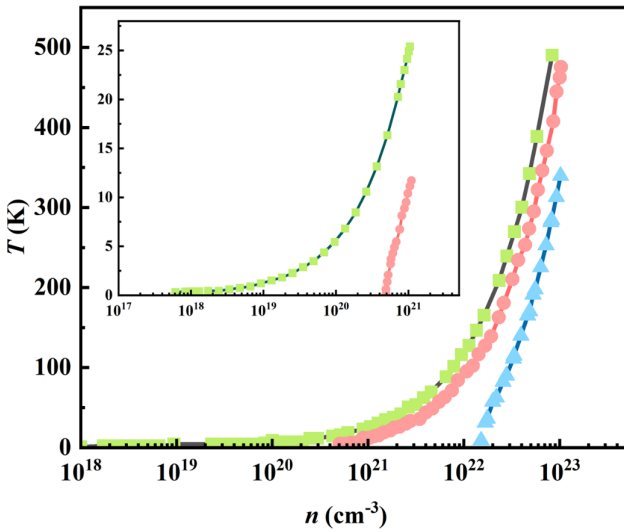


图 14. 在不同的电子自旋极化值下，转变温度与电子浓度的关系^[110]。

有些学者认为高温超导极有可能发生在大能量相互作用的系统中，并且由强库仑斥力作用引起形成电子对，高温超导性的起源是强电子关联^[113]，还有些学者认为高温超导性的真正起源在于强库仑斥力与电子-声子相互作用，但是仅靠库仑斥力是无法实现的^[114]。高温超导转变温度会与电子的有效质量成反比，会随相互作用的特征能量增加而增加，也会受到电子浓度的影响。高温超导的重要特征就是很少的成对电子被内部大量非超导电子的涡旋核共享^[115]，为了能够实现高温甚至室温超导，应适合选择一些高负电性，具有大量外层电子原子共价键合的材料。一般来说，超导转变温度与晶格常数 a 成反比，晶格常数减小有利于提升 T_c 值。此结果可以在铋系、汞系以及铜系超导体的超导性能中得到验证。如今普遍使用高压法得到高 T_c 的超导体，此

外，考虑到高温超导体的同位素效应，将晶体中的元素进行同价离子置换也可以达到提升 T_c 的目的。

近年来，中科院赵林等人^[116] 利用角分辨光电子能谱技术去研究高温超导体的电子结构和超导机理，提到了 Eliashberg 函数的获取方法，认为这部分工作对于理解高温超导机理至为重要。也有利用角分辨光电子能谱技术去研究铜氧化物高温超导体多体相互作用^[117]，以及对超导电性与奇异金属态之间的关系^[118]、模特态物理^[119]、赝能隙^[120] 等进行研究，这些都能帮助我们进一步加深对高温超导机理的理解。同时有学者利用 ML(机器学习) 技术和第一性原理计算超导转变温度与电子能带结构之间的关系，发现 T_c^{\max} 与能带结构参数之间存在相关性，指出高温超导体应存在使库珀对角动量以及动量守恒的这两种配对相互作用^[121]。另外，有人用实验证明电荷转移超交换是铋系超导材料的电子配对机制^[122]。F. Barantani 等人^[123] 为了了解形成库珀对的起因，在假设激子配对机制的基础上，发现超导诱导效应归因于激子位置与周围 Cu 自旋的交换耦合。C. Zhang 等人^[124] 提出基于光双极化子超流性的声子介导的高 T_c 模型，这种模型下的 T_c 虽然会高于典型上限，但其中的体积小重量轻的双极化子展示了声子介导的高 T_c 新途径。

如今高温超导机制仍是众说纷纭，但是大家都从理论和实验的细节去深入探究和理解，逐步接近唯一的真相，建立大家都认同且真实存在的高温超导机制理论体系。

VII. 总结与展望

当前以 YBCO 涂层导体为代表的实用型高温超导体正逐步扩大应用市场领域，但是冷却条件的经济成本问题仍然在限制高温超导体的发展，因此如何基于更经济且大规模商业化可利用的冷却剂进行发展，是人们追求更加实用化超导材料过程中的目标之一。虽然汞系和铋系超导体因其较高的超导临界转变温度，具有潜在的应用价值，但其元素环境不友好和高压条件，限制了他们的应用。此外，高温超导机制仍未形成一个统一的结论，而且晶体的结构参数、原子质量等都会影响超导转变温度的高低。通过增大压力能使我们获得超导体更高的 T_c 值，尤其是汞系超导体在一定的压力下其 T_c 超过了 160 K，然而高压条件及有毒元素铊的存在限制了它的应用。铜系 ($\text{CuBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+\delta}$) 高温超导材料组分简单安全，超导性能优异，拥有远超其他超导体的强载流能力，应该能够成为在未来市场上占有一席之地

的实用型超导体。当前 (Cu,C)-1234 纯相制备方式难度大, 块体材料需要高压条件并且成本高, 而实用化材料技术尚未形成, 更无法实现批量化制备。

如今高液化温区的冷却剂 (如液氧、液化天然气等) 在人们日常生活中可以进行使用, 它们的液化温度能最大程度接近铊系、汞系以及铜系超导体的工作温区。如果能对 LNG 进行大规模人工温度调整, 那么它在超导应用上的价值也有望提升。同时相比于液氢和液氮的广泛使用, 调制后的 LNG 冷却剂也能进一步提高能源利用率, 优化能源产业结构, 提供技术方案。可以预测, 高 T_c 铜氧化物超导体与新型冷却剂相辅相成, 二者在未来超导体高性价比应用中将发挥越来越重要的作用。

参考文献

- [1] 靳常青. Cu-12($n-1$) n 和 “O2($n-1$) n ” -Cl 高温超导系列 [J]. 中国科学基金, 1999, 3: 19.
- [2] IHARA N, MATSUSHITA T. Effect of flux creep on irreversibility lines in superconductors[J]. Physica C, 1996, 257: 223.
- [3] CLAYTON N, MUSOLINO N, GIANNINI E, et al. Growth and superconducting properties of Bi₂Sr₂Ca₂Cu₃O₁₀ single crystals[J]. Supercond. Sci. Technol., 2004, 17: S563.
- [4] CHU S Y, HENRY M E Growth and characterization of (Bi, Pb)₂Sr₂Ca₂Cu₃O_x single crystals[J]. J. Mater. Res., 1998, 13: 589.
- [5] LARBALESTIER D, GUREVICH A, FELDMANN D M, et al. High- T_c superconducting materials for electric power applications[J]. Nature, 2001, 414: 368.
- [6] KURNAZ S, ÇAKIR B, AYDINER A. The effect of growth temperature on the irreversibility line of MPMG YBCO bulk with Y₂O₃ layer[J]. Cryogenics, 2017, 85: 51.
- [7] LI Q, SHI D, ZHU X B, et al. Annealing temperature effects on YBCO/LaAlO₃ and YBCO/CeO₂/Al₂O₃ for microwave applications by TFA-MOD[J]. IEEE T. Appl. Supercon., 2011, 21: 160.
- [8] NISHIZAKI T, NAITO T, KOBAYASHI N. Anomalous magnetization and field-driven disordering transition of a vortex lattice in untwinned YBa₂Cu₃O_y[J]. Phys. Rev. B, 1998, 58: 11169.
- [9] CHAN P, SNYDER R L. Structures of high-temperature cuprate superconductors[J]. J. Am. Ceram. Soc., 2010, 78: 3171.
- [10] HIDEO I. How to achieve the best performance superconductor based on Cu-1234[J]. Physica C, 2001, 364: 289.
- [11] KAWASHIMA T, MATSUI Y, TAKAYAMA M E. New oxycarbonate superconductors (Cu_{0.5}C_{0.5})Ba₂Ca _{$n-1$} Cu _{n} O_{2 $n+3$} ($n = 3, 4$) prepared at high pressure[J]. Physica C, 1994, 224: 69.
- [12] ZHANG Y, LIU W, ZHU X, et al. Unprecedented high irreversibility line in the nontoxic cuprate superconductor (Cu,C)Ba₂Ca₃Cu₄O_{11+ δ} [J]. Sci. Adv., 2018, 4: eaau0192.
- [13] IYO A, AIZAWA Y, TANAKA Y, et al. High-pressure Synthesis of TlBa₂Ca _{$n-1$} Cu _{n} O _{y} ($n = 3$ and 4) with $T_c=133.5$ K ($n = 3$) and 127 K ($n = 4$)[J]. Physica C, 2001, 357: 324.
- [14] JERSEL M, GALLARDO A C, GUAJARDO C F, et al. Tl-based superconductors for high-current, high-field applications[J]. Supercond. Sci. Technol., 1999, 9: 427.
- [15] XING J, WANG L T, GAO X X, et al. Growth of TlBa₂Ca₂Cu₃O₉ epitaxial thin films by two-step method in argon[J]. Chin. Phys. Lett., 2019, 36: 057401.
- [16] KANEKO T, YAMAUCHI H, TANAKA S. Zero-resistance temperature of Tl-based “2223” superconductor increased to 127 K[J]. Physica C, 1991, 178: 377.
- [17] WEI X, PEI W, LU J, et al. Formation of epitaxial Tl₂Ba₂Ca₂Cu₃O₁₀ superconducting films by dc-magnetron sputtering and triple post-annealing method[J]. Chin. Phys. B, 2014, 23: 077401.
- [18] SCHILLING A, CANTONI M, GUO J. et al. Superconductivity above 130 K in the Hg-Ba-Ca-Cu-O system[J]. Nature, 1993, 363: 56.
- [19] LABORDE O, THOLENCE J L, VOIRON J, et al. Irreversibility line and critical current of superconducting HgBa₂Ca _{$n-1$} Cu _{n} O_{2 $n+2$ + δ} ($n = 3, 4$ and 5)[J]. Physica C, 1994, 235: 2717.
- [20] YUN S H, WU J Z, TIDROW S C, et al. Growth of HgBa₂Ca₂Cu₃O_{8+ δ} thin films on LaAlO₃ substrates using fast temperature ramping Hg-vapor annealing[J]. Appl. Phys. Lett., 1996, 68: 2565.
- [21] 瞿剑. 超导直流能源管道: 既能输电又能送气 [N]. 科技日报, 2021-08-10(006).
- [22] ZHANG Y, TAN H, LI Y, et al. Feasibility analysis and application design of a novel long-distance natural gas and electricity combined transmission system[J]. Energy, 2014, 77: 710.
- [23] 于立佳. LNG 管道高温超导直流电缆导体研究 [D]. 北京: 华北电力大学, 2020.
- [24] 张国民, 陈建辉, 邱清泉等. 超导直流能源管道的研究进展 [J]. 电工技术学报, 2021, 36: 4389.
- [25] PARKIN S S P, LEE V Y, ENGLER E M, et al. Bulk Superconductivity at 125 K in Tl₂Ca₂Ba₂Cu₃O_x[J].

- Phys. Rev. Lett., 1988, 60: 2539.
- [26] PARKIN S S P, LEE V Y, NAZZAL A I, et al. Model family of high-temperature superconductors: $Tl_mCa_{n-1}Ba_2Cu_nO_{2(n+1)+m}$ ($m = 1, 2; n = 1, 2, 3$)[J]. Phys. Rev. B, 1988, 38: 6531.
- [27] MIKUSU S, TAKAMI S, TOKIWA K, et al. Enhancement of T_c (-130 K) in $TlBa_2Ca_2Cu_3O_y$ synthesized under ambient pressure[J]. AIP Conf. Proc., 2006, 850: 499.
- [28] SHIPRA R, IDROBO J C, SEFAT A S. Structural and superconducting features of Tl-1223 prepared at ambient pressure[J]. Supercond. Sci. Technol., 2015, 28: 115006.
- [29] GIEBUŁTOWSKI M, WOCH M, ZALECKI R, et al. Critical currents of $Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_z$ bulk superconductors[J]. Acta Phys. Pol. A, 2019, 135: 24.
- [30] CHEN Z Y, SHENG Z Z, TANG Y Q, et al. Synthesis and characterization of 2234-phase $Ti_2Ba_2Ca_3Cu_4O_{12}$ prepared near and at the melting point[J]. Supercond. Sci. Tech., 1993, 6: 261.
- [31] IHARA H, HIRABAYASHI M, TERADA N, et al. New Tl-Ba-Ca-Cu-O (1234 and 1245) superconductors with $T_c > 117$ K[J]. IEEE Trans. Magn., 1989, 25: 2587.
- [32] MARTYNOVA O A, GASUMYANTS V E. On the transformation of the normal-state band spectrum of Tl-based HTSC's with increasing number of CuO_2 layers and doping level[J]. Physica C, 2008, 468: 394.
- [33] MANDAL P, PODDAR A, CHOUDHURY P, et al. Transport, optical-properties and superconductivity in Bi-systems and Tl-systems[J]. Indian J. Pure Appl. Phys., 1992, 10: 531.
- [34] ANAS M, EL-SHORBAGY G A. Impact of nano-sized diluted magnetic semiconductors addition on $(Cu,Tl)1234$ Superconducting Phase[J]. J. Low Temp. Phys., 2019, 194: 183.
- [35] KANWAL A, KHAN N A. Excess carrier density and the role of spin density waves in the mechanism of high T_c superconductivity in $(Cu_{0.5}Tl_{0.5})Ba_2Ca_2Cu_{3-x}K_xO_{10-\delta}$ ($x = 0, 1, 2, 2.5, 3$) Samples[J]. J. Electron. Mater., 2023, 52: 602.
- [36] METSKHVARISHVILI I R, LOBZHANIDZE T E, DGEBUADZE G N, et al. Comparative study of Tl-1223 superconductors prepared by the sol-gel route and solid-state reaction[J]. Low Temp. Phys., 2022, 48: 3.
- [37] HASSAN B, ALNAKHLANI A, ABDULHAFIZ M. Effects of Tl content and magnetic field on phase formation of $Tl_mBa_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+2+\delta}$ ($m = 1$ and $2, n = 4$) superconductors[J]. Physica C, 2021, 586: 1353874.
- [38] IJADUOLA AO, SHIPRA R, SEFAT A S. Effect of pressure on the superconducting properties of $Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_{9-\delta}$ [J]. Crystals, 2019, 9: 4.
- [39] JOVER D T, WIJNGAARDEN R J, LIU R S, et al. Superconductivity at 133 K in $Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_{10+x}$ under high pressure[J]. Physica C, 1993, 218: 24.
- [40] JOVER D T, WIJNGAARDEN R J, GRIESSEN R, et al. Pressure dependence of the superconducting critical temperature of $Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_{10+y}$ and $Tl_2Ba_2Ca_3Cu_4O_{12+y}$ up to 21 GPa[J]. Phys. Rev. B, 1996, 54: 10175.
- [41] ZHANG J B, STRUZHNIKIN V V, YANG W, et al. Effects of pressure and distortion on superconductivity in $Tl_2Ba_2CaCu_2O_{8+\delta}$ [J]. J. Phys. Condens. Matter., 2015, 27: 445701.
- [42] IJADUOLA A O, SHIPRA R, SEFAT A S. Effect of pressure on the superconducting properties of $Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_{9-\delta}$ [J]. Crystals, 2019, 9: 4.
- [43] NAKAO M, YUASA R, NEMOTO M, et al. A. Sputtered Tl-Ca-Ba-Cu-O thin films with zero resistivity at 98 K[J]. Jpn. J. Appl. Phys., 27: L849.
- [44] ICHIKAWA Y, ADACHI H, SETSUNE K, et al. Highly oriented superconducting Tl-Ca-Ba-Cu oxide thin films with 2-1-2-2 phase[J]. Appl. Phys. Lett., 1988, 53: 919.
- [45] LEE W Y, LEE V Y, SALEM J, et al. Superconducting Tl-Ca-Ba-Cu-O thin films with zero resistance at temperatures of up to 120 K[J]. Appl. Phys. Lett., 1988, 53: 329.
- [46] YAN S L, FANG L, SONG Q X, et al. Formation of epitaxial $Tl_2Ba_2CaCu_2O_8$ thin films at low temperature in pure argon[J]. Appl. Phys. Lett., 1993, 63: 1845.
- [47] GINLEY D S, KWAK J F, HELLMER R P, et al. Superconducting thin films of $Tl_2Ca_2Ba_2Cu_3O_y$ and $Tl_2CaBa_2Cu_2O_y$ [J]. Physica C, 1988, 156: 592.
- [48] GINLEY D S, KWAK J F, HELLMER R P, et al. Sequential electron beam evaporated films of $Tl_2CaBa_2Cu_2O_y$ with zero resistance at 97 K[J]. Appl. Phys. Lett., 1988, 53: 406.
- [49] HAMMOND R B, NEGRETE G V, BOURNE L C, et al. Epitaxial $Tl_2CaBa_2Cu_2O_8$ thin films with low 9.6 GHz surface resistance at high power and above 77 K[J]. Appl. Phys. Lett., 1990, 57: 825.
- [50] NABATAME T, SAITO Y, AIHARA K, et al. Properties of $Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_x$ thin films with a critical temperature of 122 K prepared by excimer laser ablation[J]. Jpn. J. Appl. Phys., 1990, 29: L1813.
- [51] ISHIANG S, QIU C X. Multilayer deposition of Tl-Ba-Ca-Cu-O films[J]. Appl. Phys. Lett., 1988, 53: 523.
- [52] RICHESON D S, TONGE L M, et al. Organometallic

- chemical vapor deposition routes to high T_c superconducting Tl-Ba-Ca-Cu-O films[J]. Appl. Phys. Lett., 1989, 54: 2154.
- [53] 谢清连, 苏玲玲, 蒋艳玲等. 采用快速升温烧结方法生长 Tl-1223 超导薄膜的研究 [J]. 物理学报, 2018, 67: 362.
- [54] LIANG X, NIU Z, LI T, et al. Controllable growth and magneto-resistivity investigations on Tl-1223 superconducting films with high T_c [J]. Ceram. Int., 2023, 49: 8240.
- [55] ZHAO S H, TIAN W H, LIANG X L, et al. Transport properties of $Tl_2Ba_2CaCu_2O_8$ microbridges on a low-angle step substrate[J]. Chin. Phys. B, 2021, 30: 060308.
- [56] PUTILIN S N, ANTIPOV E V, MAREZIO M. Superconductivity above 120 K in $HgBa_2CaCu_2O_{6+\delta}$ [J]. Physica C, 1993, 212: 266.
- [57] LOKSHIN K A, PAVLOV D A, KOVBA M L, et al. Synthesis and characterization of overdoped Hg-1234 and Hg-1245 phases; the universal behavior of T_c variation in the $HgBa_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+2+\delta}$ series[J]. Physica C, 1998, 300: 71.
- [58] WANG L, LUO X, LI J, et al. Growth and characterization of $HgBa_2CaCu_2O_{6+\delta}$ and $HgBa_2Ca_2Cu_3O_{8+\delta}$ crystals[J]. Phys. Rev. Mater., 2018, 2: 123401.
- [59] HARA H, ADACHI S, MATSUMOTO R, et al. Rapid crystal growth of triple-layered cuprate superconductor $HgBa_2Ca_2Cu_3O_{8+\delta}$ by cesium chloride additional method[J]. Mater. Res. Express, 2020, 7: 086002.
- [60] LUO ZP, LI Y, HASHIMOTO H, et al. Defective structure in the high- T_c superconductor Hg-1234. Physica C, 2004, 408: 50.
- [61] OMAR B A, FATHI S J, JASSIM K A. Effect of Zn on the structural and electrical properties of high temperature $HgBa_2Ca_2Cu_3O_{8+\delta}$ superconductor[J]. AIP Conf. Proc., 2018, 1968: 030047.
- [62] HAIDER H M J, WADI K M, MAHDI H A, et al. Studying the partial substitution of barium with cadmium oxide and its effect on the electrical and structural properties of $HgBa_2Ca_2Cu_3O_{8+\delta}$ superconducting compound[J]. AIP Conf. Proc., 2019, 2123: 020033.
- [63] METSKHVARISHVILI I R, DGEBUADZE G N, LOBZHANIDZE T E, et al. Influence of dysprosium addition on the phase formation and transport properties of Hg-1223 superconductor[J]. J. Supercond. Nov. Magn., 2020, 33: 3401.
- [64] SALIM F M, GHADHBAN R Q, AKLO K N, et al. Physical properties of $Hg_xSb_{1-x}Ba_2Ca_2Cu_3O_{8+\delta}$ superconducting compound: effect of fast neutrons irradiation[J]. AIP Conf. Proc., 2019, 020080.
- [65] RADHI M, MAHDI S, SALMAN E, et al. Effect of antimony on characteristics of $HgBa_2CaCu_{2-x}Sb_xO_{8+\delta}$ superconducting[J]. J. Ovonic Res., 2022, 18: 357.
- [66] GAO L, XUE Y Y, CHEN F, et al. Superconductivity up to 164 K in $HgBa_2Ca_{m-1}Cu_mO_{2m+2+\delta}$ ($m = 1, 2$, and 3) under quasihydrostatic pressures[J]. Phys. Rev. B, 1994, 50: 4260.
- [67] MONTEVERDE M, ACHA C, NÚÑEZ-REGUEIRO M, et al. High-pressure effects in fluorinated $HgBa_2Ca_2Cu_3O_{8+\delta}$ [J]. Europhys. Lett., 2005, 72: 458.
- [68] YAMAMOTO A, TAKESHITA N, TERAOKURA C, et al. High pressure effects revisited for the cuprate superconductor family with highest critical temperature[J]. Nat. Commun., 2015, 6: 8990.
- [69] OHGOE T, HIRAYAMA M, MISAWA T, et al. *Ab initio* study of superconductivity and inhomogeneity in a Hg-based cuprate superconductor[J]. Phys. Rev. B, 2020, 101: 045124.
- [70] IZQUIERDO M, FREITAS D C, COLSON D, et al. Charge order and suppression of superconductivity in $HgBa_2CuO_{4+d}$ at high pressures[J]. Condens. Matt., 2021, 6: 25.
- [71] AUVRAY N, LORET B, CHIBANI S, et al. Exploration of Hg-based cuprate superconductors by Raman spectroscopy under hydrostatic pressure[J]. Phys. Rev. B, 2021, 103: 195130.
- [72] TATAN A N, HARUYAMA J, SUGINO O. First-principles electronic structure investigation of $HgBa_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+2+x}$ with the SCAN density functional[J]. AIP Advances, 2022, 12: 105308.
- [73] WANG Y Q, MENG R L, SUN Y Y, et al. Synthesis of preferred-oriented $HgBa_2CaCu_2O_{6+\delta}$ thin films[J]. Appl. Phys. Lett., 1993, 63: 3084.
- [74] RUPP M, GUPTA A, TSUEI C C. Magnetic field induced broadening of the resistive transition in epitaxial *c*-axis-oriented $HgBa_2CaCu_2O_{6+\delta}$ films[J]. Appl. Phys. Lett., 1995, 67: 291.
- [75] YUN S H, WU J Z. Superconductivity above 130 K in high-quality mercury-based cuprate thin films[J]. Appl. Phys. Lett., 1996, 68: 862.
- [76] 吴小山, 邵惠民, 姚希贤, 蒋树声, 王德武, 吴忠华, 沈临江, 吴净. Hg-1223 超导薄膜的制备与特性 [J]. 低温物理学报, 1996, 4: 278.
- [77] LU J, YAN S, WU J Z. Superconductivity of 132 K in $HgBa_2Ca_2Cu_3O_{8+\delta}$ thin films fabricated using a cation exchange method[J]. Supercond. Sci. Tech., 2014, 27: 15007.
- [78] 靳常青. Cu-系高温超导系列 [J]. 高压物理学报, 2003: 241.
- [79] 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”[J]. 中国科学：物理学力学天文学, 2018, 48:55.
- [80] PARK C, SNYDER R L. Structures of high-temperature cuprate superconductors[J]. J. Am. Ceramic. Soc., 1995, 78: 3171.
- [81] ZHANG X, ZHAO J, ZHAO H, et al. Atomic origin of the coexistence of high critical current density and high T_c in $\text{CuBa}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_{10+\delta}$ superconductors. NPG Asia Mater., 2022, 14: 50.
- [82] IHARA H, TOKIWA K, OZAWA H, et al. New High- T_c Superconductor $\text{AgCu}_x\text{Ba}_2\text{CaCu}_n\text{O}$ Family with $T_c > 117$ K[J]. J. Appl. Phys, 1994, 33: L300.
- [83] JIN C Q, ADACHI S, WU X J, et al. 117 K superconductivity in the BaCaCuO system[J]. Physica C, 1994, 223: 238.
- [84] WU X J, ADACHI S, JIN C Q, et al. Novel homologous series of superconducting copper oxides, $\text{Cu-12}(n-1)n$ [J]. Physica C, 1994, 223: 243.
- [85] SHIMAKAWA Y, JORGENSEN J D, HINKS D G, et al. Crystalstructure of $(\text{Cu,C})\text{Ba}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_{11+\delta}$ ($T_c = 117$ K) by neutron-powder-diffractionanalysis[J]. Phys. Rev. B, 1994, 50: 16008.
- [86] DUAN T F, HAO J H, CHU H F, et al. Existence of carbonate clusters and its relationship with critical temperature in superconducting $(\text{Cu,C})\text{Ba}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_y$ films[J]. Physica C, 2020, 573: 1353646.
- [87] HIJIRI K, IYO A, TOKUMOTO M, et al. Effect of the neutron irradiation of the high temperature superconductor $(\text{Cu,C})\text{Ba}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4-\delta}$ ($n = 3, 4$ and 5)[J]. Physica C, 2001, 357: 234.
- [88] BADICA P, SANDU V, ALDICA G, et al. Fish-tail effect and irreversibility field of $(\text{Cu,C})\text{Ba}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_x\text{-(LiF)}_y$ superconductor[J]. J. Supercond., 2005, 18: 489.
- [89] HE C P, XUE M, JIN S, et al. Characterization of the $(\text{Cu,C})\text{Ba}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_{11+\delta}$ single crystals grown under high pressure[J]. Supercond. Sci. Tech., 2021, 35: 025004.
- [90] ITO T, SUEMATSU H, ISAWA K, et al. Optimization of the synthesis and tuning the oxygen content of the $\text{CuBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$ (Cu-1223:P) superconductor. Physica C, 1998, 308: 9.
- [91] IHARA H, TOKIWA K, OZAWA H, et al. New high- T_c superconductor family of Cu-based $\text{Cu}_{1-x}\text{Ba}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4-\delta}$ with $T_c > 116$ K[J]. Jpn. J. Appl. Phys, 1994, 33: L503.
- [92] MUKUDA H, ABE M, SHIMIZU S, et al. Disorder-driven quantum phase transition from antiferromagnetic metal to insulating state in multilayered high- T_c cuprate $(\text{Cu,C})\text{Ba}_2\text{Ca}_4\text{Cu}_5\text{O}_y$ [J]. J. Phys. Soc. Jpn., 2006, 75: 123702.
- [93] CHAILLOUT C, LE FLOCH S, GAUTIER E, et al. Enhancement of T_c of $\text{CyCu}_{1-y}\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ from 67 K to 120 K by reduction treatments. Physica C, 1996, 266: 215.
- [94] CALESTANI G, MIGLIORI A, SPREITZER U, et al. Ba-Ca-Cu oxycarbonate thin films, prepared by pulsed laser deposition: structure, growth mechanism and superconducting properties[J]. Physica C, 1999, 312: 225.
- [95] SHIBATA H, KARIMOTO S, TSUKADA A, et al. Growth of $(\text{Cu,C})\text{Ba}_2\text{Ca}_{(n-1)}\text{Cu}_n\text{O}_y$ thin films by molecular-beam epitaxy[J]. Physica C, 2006, 445: 862.
- [96] SHIBATA H, KARIMOTO S, TSUKADA A, MAKIMOTO T. Thin film growth of $(\text{Cu,C})\text{Ba}_2\text{Ca}_{(n-1)}\text{Cu}_n\text{O}_y$ ($n = 1 - 4$) superconductor by molecular beam epitaxy[J]. J. Cryst. Growth, 2007, 301: 684.
- [97] DUAN T, HAO J, CHU H, et al. Preparation and superconducting properties of the $(\text{Cu,C})\text{Ba}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_{11+y}$ films with zero-resistance transition temperature of 96 K[J]. Supercond. Sci. Tech., 2020, 33: 025009.
- [98] MATSUSHITA T. Effect of short coherence length along the C-axis on the irreversibility line in high- T_c superconductors[J]. Physica. C, 1993, 205: 289.
- [99] NAKANE T, FUJINAMI K, KARPPINEN M, et al. Magnetic-field irreversibility in superconducting with controlled distribution of holes[J]. Supercond. Sci. Tech., 1999, 12: 242.
- [100] MOSTAF, M F, HASSEN A, et al. Irreversibility line of an Ag-doped Hg-based superconductor[J]. Supercond. Sci. Tech., 2010, 23: 085010.
- [101] ZHENG D N, CAMPBELL A M, LIU R S, et al. Critical current, magnetic irreversibility line and relaxation in a single TlO layer 1223 superconductor[J]. Cryogenics, 1993, 33: 46.
- [102] TOKIWA K, ITO S, OKUMOTO H. et al. High pressure synthesis and properties of $\text{HgBa}_2\text{Ca}_4\text{Cu}_5\text{O}_y$ (Hg-1245) superconductor[J]. J. Low Temp. Phys., 2003, 131: 637.
- [103] SCHILBE P, K LÜDERS, BAENITZ M, et al. Magnetic investigations of the high- T_c superconductor Hg-1212 [J]. Physica. C, 2003, 388: 247.
- [104] HUANG Z J, XUE Y Y, et al. Irreversibility line of the $\text{HgBa}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{6+\delta}$ high-temperature superconductors[J]. Phys. Rev. B, 1994, 49: 4218.
- [105] MAIGNAN A, PUTILIN S N, HARDY V, et al. Magnetic study of $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$ single crystals: effect of doping on irreversibility and fishtail lines[J]. Physica C, 1996, 266: 173.
- [106] KITÔ H, IYO A, HIRAI M, et al. Superconducting

- properties of the heavy-ions and neutron irradiated $(\text{Cu,C})\text{Ba}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4-\delta}$ ($n = 3, 4$ and 5)[J]. *Physica C*, 2002, 378: 329.
- [107] HIRAI M, IYO A, KODAMA Y, et al. Anomalous behaviour of irreversibility lines in multi-layered superconductor $(\text{Cu,C})\text{Ba}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_y$ [J]. *Supercond. Sci. Tech.*, 2004, 17: 423.
- [108] HE C, MING X, LIN R, et al. Key factor for low anisotropy and high irreversibility field in $(\text{Cu,C})\text{Ba}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_{11+\delta}$ [J]. *Mater. Today Phys.*, 2022, 29: 100913.
- [109] KUMAKURA H, TOGANO K, KAWASHIMA T, et al. Critical current densities and irreversibility lines of new oxycarbonate superconductors $(\text{Cu}_{0.5}\text{C}_{0.5}\text{Ba}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+3})$ ($n = 3, 4$). *Physica C*, 1994, 226: 222.
- [110] ANDREEV P A, POLYAKOV P A, KUZ'MENKOV L S. On a Mechanism of high-temperature superconductivity: spin-electron acoustic wave as a mechanism for the cooper pair formation[J]. *Phys. Plasmas*, 2017, 24: 102103.
- [111] TAKESI E. Phonon Mechanism of High- T_c Superconductivity[J]. *J. Supercond.*, 2002, 15: 373.
- [112] NEWNS D M, TSUEI C C. Fluctuating bond model of high temperature superconductivity in cuprates[J]. *J. Phys.: Conf. Ser.*, 2007, 92: 012007.
- [113] YANAGISAWA T. Mechanism of high-temperature superconductivity in correlated-electron systems[J]. *Conden. Matt.*, 2019, 4: 57.
- [114] ALEXANDROV A S. Theory of high temperature superconductivity beyond bcs with realistic coulomb and fröhlich interactions[J]. *J. Supercond. Nov. Magn.*, 2013, 26: 1313.
- [115] TIAN H. Exploring high temperature superconductivity mechanism from the conductivity equation obtained with the rate process theory and free volume concept[J]. *Chem. Phys. Lett.*, 2019, 714: 99.
- [116] ZHAO L, LIU G D, ZHOU X J. Angle-resolved photoemission spectroscopy studies on the electronic structure and superconductivity mechanism for high temperature superconductors[J]. *Acta Phys. Sin.*, 2021, 70: 017406.
- [117] 周超成, 张文涛. 铜氧化物超导体 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ 多体相互作用的超高能量分辨和时间分辨角分辨光电电子能谱研究 [J]. *物理学进展*, 2018, 38: 200.
- [118] ZHOU X, LEE W S, IMADA M, et al. A quantitative description of high-temperature superconductivity[J]. *Nat. Phys.*, 2023, 19: 325.
- [119] ZHAO J Y, WENG Z Y. Mottness, phase string, and high- T_c superconductivity[J]. *Chin. Phys. B*, 2022, 31: 087104.
- [120] SOLOVJOV A L, ROGACKI K. Local pairs in high-temperature superconductors: the concept of pseudogap. *Low Temp. Phys*, 2023, 49: 345.
- [121] LIU Y, HUANG H Y, YUAN J, et al. Upper limit of the transition temperature of superconducting materials[J]. *Patterns*, 2022, 3: 100609.
- [122] O'MAHONY S M, REN W, CHEN W, et al. On the electron pairing mechanism of copper-oxide high temperature superconductivity[J]. *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 2022, 119: e2207449119.
- [123] BARANTANI F, TRAN M K, MADAN I, et al. Resonant inelastic X-ray scattering study of electron-exciton coupling in high- T_c cuprates[J]. *Phys. Rev. X*, 2022, 12: 021068.
- [124] ZHANG C, SOUS J, REICHMAN D R, et al. Bipolaronic high-temperature superconductivity[J]. *Phys. Rev. X*, 2023, 13: 011010.

Types and Properties of Copper-Oxide Superconductors with Critical Temperatures Above 110 K

TONG Shu-yun CAI Chuan-bing *

Shanghai Key Laboratory of High Temperature Superconductors, Department of Physics, Shanghai University, Shanghai 200444, China

Abstract: Oxide superconductor is one of the most important forms of unconventional superconductors, in which the transition temperatures of thallium series, mercury series and copper-carbon series superconductors can reach 110 K or above. High superconducting transition temperature and irreversible magnetic field in liquid nitrogen temperature region have attracted much attention. Obviously, the high superconducting critical temperature increases the choice of cooling medium for superconducting applications. Economical and practical coolants are expected to expand the application fields of these high superconducting transition temperature (T_c) superconductors and increase the feasibility of long-term operation. In this paper, the development and superconducting properties of 110 K superconducting materials including thallium, mercury and copper-carbon superconductors are introduced and summarized, and the factors affecting the superconducting transition temperature are analyzed theoretically to qualitatively explain the reasons for the high T_c of high temperature superconductors. Special attention is paid to the analysis of the differences of their irreversible fields, and the possible new applications of these high critical temperature superconductors are prospected.

Key words: oxide superconductor; superconducting transition temperature; new coolant; high irreversible field

* E-mail: cbcai@t.shu.edu.cn