

# 氧化物高温超导电性的应用

李东旗 郑国光

(中国科学院物理研究所)

## 摘 要

新的高温超导体开辟了诸多应用的可能性,如磁体、电力输送、计算机内连接、约瑟夫森器件等。这些应用的实现尚依赖于许多因素如临界电流密度、临界磁场、允许的工作温度、力学性能和化学稳定性等。对一些因素的分析可看出哪些应用会最早实现,哪些会具有最大的潜力。

1986年1月, J. G. Bednorz 和 K. A. Muller 在铜氧化物系列中发现了高温超导电性<sup>[1]</sup>,一年后,此系列材料的超导转变温度便近达 100K<sup>[2,3]</sup>,远超过从 1973 年起保持的 23K 记录,也高于液氮温度。现在我们需要对超导的可能应用重新作考查。这里,我们只集中考查转变温度在 90—100K 的  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  超导体,其结构为“123”型层状钙钛矿结构。

以往的常规超导体主要应用于磁体,少数部分用于屏蔽和 SQUID。超导磁体的 70—80% 用于磁共振成像,其余的大部分是用于高能物理和实验室磁体。 $\text{YBaCuO}$  的出现,可以使制冷费用降低而展现商业应用的前景。

下面将指出各种应用的希望,同时提出有待解决的问题。

## 一、应用所需的材料参数

首先回顾一下用随机取向的陶瓷材料测得的一些典型的材料参数,典型的转变前电阻率为  $400\mu\Omega\cdot\text{cm}$ , Hall 载流子密度为  $4\times 10^{21}\text{cm}^{-3}$ ,  $dH_c/dT$  为 2T/K, 推出 BCS 相干长度  $\xi(0)$  为 1.4nm, 热力学临界场  $H_c(0)$  为 1T, 上限临界场  $H_{c2}(0)$  为 120T, 伦敦穿透深度  $\lambda(0)$  为 200nm,  $\lambda$  与  $\xi$  的大的比值表明  $\text{YBaCuO}$  是第二类超导体。

在陶瓷材料上测得 77K 时的最大的低场临界电流密度<sup>[4]</sup>仅为  $1000\text{A}/\text{cm}^2$ , 这几乎使大部

分应用都不可能,而在  $\text{SrTiO}_3$  衬底上制成的有很好取向的外延薄膜<sup>[5]</sup>在 77K 时有高达  $10^9\text{A}/\text{cm}^2$  的低场临界电流密度。单晶测量表明,临界电流密度有很大的各向异性。单晶和单晶底板对许多应用是不适宜的,必须寻找一种方法以在多晶环境下得到较高的电流密度。取向化陶瓷是一条途径。

零场电流密度的温度关系可由考虑超导体电流密度的理论上限得到,此上限为“对破坏电流密度”,即超导电子动能等于凝聚能  $H_c^2/8\pi$  时的值。低温零场下<sup>[6]</sup>可估算得  $J_d = 3\times 10^8\text{A}/\text{cm}^2$ , 与常规高场超导体的值相近。在接近  $T_c$  处,用 G-L 理论作近似,  $T_c$  为 92K 的  $\text{YBaCuO}$  在 77K 时会降为  $1.2\times 10^7\text{A}/\text{cm}^2$ 。因此,在 77K 时的  $\text{YBaCuO}$  与 4.2K 时的  $\text{Nb}_3\text{Sn}$  等相比,是有根本的缺陷。

第二类超导体磁通的退钉扎,使实际的电流密度  $J_c$  降到更低的值。对于传统超导体,最大的电流密度仍比对破坏极限小一个多数量级,即 77K 的极限约为  $10^6\text{A}/\text{cm}^2$ , 它比 4.2K 零场下的  $\text{Nb}_3\text{Sn}$  值小一个多量级。

$\text{YBaCuO}$  的  $H_{c2}$  随温度变化的斜率很大,低温  $H_{c2}$  大于 100T, 这创了  $H_{c2}$  的记录,提供了极高磁场磁体的可能性。但是,在  $\text{NbTi}$  磁体中通常有千分之几的应变,对这样的应变,易碎的  $\text{YBaCuO}$  陶瓷是不可能承受的。

4.2K 时  $\text{YBaCuO}$  在高场下的临界电流由于高的  $H_{c2}$  而可能大大高于  $\text{Nb}_3\text{Sn}$ , 这有助于

4.2K 高场磁体的应用, 77K 时  $T_c$  为 92K 的超导体的  $H_{c_2}$  约为 30T ( $dH_{c_2}/dT$  为 2T/K), 仍比 4.2K 时的  $Nb_3Sn$  的 20T 大, 但是若磁场垂直于导电面, 则  $H_{c_2}$  仅为 6T ( $dH_{c_2}/dT$  为 0.4T/K), 只能在低场下应用, 其优点在于制冷费用低。

## 二、超导磁体应用

超导磁体是目前超导主要的商业应用, 并构成许多有应用潜力的基础, 只是目前尚未被认识。现有的商业化应用有: 医用磁共振成像、高能物理用磁体、用于实验室的高场磁体、磁分离等, 另外还有尚未商业化的应用如磁约束聚变、旋转机械(即涡轮或单极发电机)、能量储存、磁悬浮列车、磁发射器和磁流体动力学等。对于其中大部分应用来说, 超导技术本身并非限制商业化的因素, 但工作温度高所具有的价格优势是不容忽视的。

### 1. 临界电流密度的考虑

考虑一个长的薄壁螺线管, 其中心磁场为

$$H = 4\pi Jt/10, \quad (1)$$

其中  $J$  为电流密度(单位为  $A/cm^2$ ),  $t$  为超导线圈厚度(单位为  $cm$ )。上面列出的多数应用需要为 2—10T 的场强。对于有适当厚度的线圈, 所需电流密度大大超过  $10^4 A/cm^2$  (超导体本身最小的电流密度也需  $5 \times 10^4 A/cm^2$ )。在需要高场或需要高电流密度来得到精确的场的几何形状的情形,  $J_c$  可能会超过  $10^5 A/cm^2$ 。

### 2. 每安培米的价格

用目前 99.9% 的纯材料的典型价格计算,  $YBaCuO$  的原料价格约 1.2 元/ $cm^3$ 。假设制成的超导体比原材料贵四倍 ( $Nb_3Sn$  线的情况), 可粗略估计其价格约为 5 元/ $cm^3$ , 多股  $Nb_3Sn$  线约为 8 元/ $cm^3$ 。

在许多应用中, 材料的相对价格是单位体积价格除以电流密度, 因为若电流密度低就要用更多的材料来达到同样的电流值, 故采用单位为“元/ $A \cdot m$ ”, 其中“米”相应于线的长度。利用上节数据可知,  $Nb_3Sn$  的每安培米的价格

比  $YBaCuO$  低六倍, 高场下它有赖于磁场的大小。图 1 中将  $YBaCuO$  的推测价格与目前商品化超导体的价格作了比较, 其中 4.2K 的  $YBaCuO$  用了单晶的临界电流数据, 由于  $YBa \cdot CuO$  在 4.2K 有十分高的  $H_{c_2}$ , 在高场下其临界电流还较大, 从而使它的每安培米价格低于传统竞争者。图 1 表明, 若临界场足够高, 它在 10T 左右会与  $Nb_3Sn$  相交叉。当然, 具体的交叉点会因为参数不同而变化。这里还忽略了把材料制成磁体的费用。

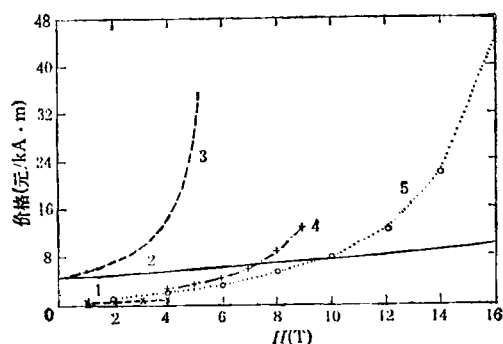


图 1 各种超导磁体用线材每安培米的价格

1.  $YBaCuO$  4K; 2.  $YBaCuO$  77K ( $H_{c_2}$  30T,  $H \perp C$  轴); 3.  $YBaCuO$  77K ( $H_{c_2}$  6T,  $H \parallel C$  轴);
4.  $NbTi$ ; 5.  $Nb_3Sn$

### 3. 制冷费用

工作在液氮温度的磁体的恒温器包括处于三个不同温度的部分: 77K 辐射屏; 20K 辐射屏和 4.2K 的磁体容器。

若用一个  $YBaCuO$  磁体来替代 4.2K 磁体, 则可取消 77K 和 20K 的热屏, 工作温度也从 4.2K 提高到 77K, 这会使恒温器的基本费用降低约两倍。考虑到液氮及液氮消耗量及其价格, 一个商品医用磁共振成像仪的磁体运行对全部冷却费用可降低 10 倍, 而若用小型封闭循环制冷机, 则会使价格降低得更多。

### 4. 材料及制冷费用的相互影响

再来考虑长的薄壁螺线管, 其制冷费用依漏热来源分为辐射和传导两部分。辐射部分正比于恒温器面积, 即  $4\pi RLC_r$ , 其中  $C_r$  为相应于  $1cm^2$  上辐射漏热的制冷费用,  $R$  和  $L$  分别为恒温器的平均半径和长度。传导部分则正比于

导体体积,即  $2\pi RLtC_{r_1}$ , 其中  $C_{r_1}$  是相应于每  $\text{cm}^3$  导体传导漏热的制冷费用,  $t$  为绕组厚度, 材料费用表示为  $2\pi RLtC_m$ , 其中  $C_m$  为  $1\text{cm}^3$  材料价格. 综合所有项目, 并以(1)式的关系代入, 可得恒温器单位面积的总费用如下:

$$C/A = C_{r_1} + (C_{r_2} + C_m)5H/(4\pi J). \quad (2)$$

在这个简单分析中, 忽略了线圈绕制费用, 但它确实给出了一些有趣的相互关系. 我们将在极限条件下比较 4.2K 的  $\text{Nb}_3\text{Sn}$  和 77K 的  $\text{YBaCuO}$  系统. 首先考虑大而轻的磁体, 此时辐射漏热是主要因素, 可忽略  $C_{r_2}$ , 因此低场下制冷费用是主要的, 故  $\text{YBaCuO}$  费用低些. 高场下材料费用是决定因素, 按照图 1, 表明在 10T 以下  $\text{Nb}_3\text{Sn}$  的价格低, 因而可能在某中间场强出现交叉, 这取决于实际的参数. 对于紧密的重磁体, 辐射可忽略, 因而价格比与场强无关, 而只依赖于制冷费用与材料价格之比. 还应注意, 费用计算必须在一确定的时间内, 通常是装置的估算寿命, 因为  $C_r$  项目包括投入的冷却剂费用.

由以上分析可得一些一般性的结论如下:

(1) 若  $\text{YBaCuO}$  与  $\text{Nb}_3\text{Sn}$  相比的在更高场下有适当的电流密度, 则只需解决相应的结构问题就可把这种材料用于十分高的场强的磁体.

(2) 若  $\text{YBaCuO}$  的每安培米价格比传统超导体高, 则就会在材料费用为主的强场大磁体的应用中无竞争力, 除非在空间和重量方面有特殊的需要.

(3) 对于只用少量超导体的较低场的应用, 制冷费用为主,  $\text{YBaCuO}$  有优势, 相应的用场强与装置尺寸表示的交叉点依赖于装置的构造和应用场合.

(4) 材料的脆性和在非超导体母体中的化学稳定性是尚需克服的主要障碍.

### 三、超导输电线

另一个可能的大规模应用是电力输送, 它与磁体应用有内在差别. 这时高场不再是重要

因素, 而且磁体方面已没有真正的非超导竞争者, 输电方面则只有当超导体相对于现在技术有足够的价格优势和充分的稳定性时才有价值.

超导输电的费用分为二部分, 即用于建成输电线的投资费用和相应于消耗功率和保养的运行费用. 运行费用必须考虑到致冷器的效率.

#### 1. 投资

(1) 超导体费用: 超导体自然是输电线中最贵的材料. 合理的设计是应尽量缩小其体积. 在最简单的近似下, 所需超导体的量反比于它的临界电流密度, 也可直接用传输的功率与长度之积来衡量 (单位为  $\text{MW} \cdot \text{km}$ ), 前面对  $\text{YBaCuO}$  与  $\text{Nb}_3\text{Sn}$  线相对价格的讨论这里仍有效. 77K 时  $\text{YBaCuO}$  线每  $1\text{MW} \cdot \text{km}$  的价格超过 4K 的  $\text{Nb}_3\text{Sn}$  约五倍, 这必须靠降低恒温器和运行费用来补偿.

(2) 恒温器, 绝缘和结构费用: 在大设备极限下, 象磁体一样, 每  $1\text{MW} \cdot \text{km}$  的恒温器价格会下降一半. 恒温器价格似乎应当用其面积和体积之间的一个量来衡量, 因为大直径的恒温器会需要更重的壁和支撑件.

(3) 制冷机的费用: 在大尺寸系统极限下, 制冷系统费用近似地正比于输入功率, 它决定于系统的热力学效率, 即

$$W = (T_1 - T_2)Q/T_2E, \quad (3)$$

其中  $T_1$  为放热端温度, 约 300K,  $T_2$  为吸热端温度, 对  $\text{YBaCuO}$  为 77K, 而对实际的  $\text{Nb}_3\text{Sn}$  线为 7K,  $Q$  为  $T_2$  处吸入的热量,  $E$  为制冷机功率,  $W$  为室温端功率输入.

#### 2. 运行费用

运行费用主要是如 (3) 式给出的运行制冷所需功率的费用. 热量  $Q$  包括超导体的损耗、介电损耗和恒温器漏热.

制冷机在 77K 时效率为 0.5, 而在 4.2K 时为 0.2, 从而得到对 7K 的  $\text{Nb}_3\text{Sn}$  线热力学效率 (每瓦制冷功率所需的功率) 约为 200, 而对 77K 线则为 6. 这表明与制冷相关的运行费用降低了约 30 倍.

### 3. 77K 超导体的地位

如果以容量(功率与长度之积)代替磁场作为可变参量,我们可以作与磁体类似的费用对比。

对于直流或低耗交流传输线,恒温器漏热接近或超过交流损耗,因而低容量时 77K 的 YBaCuO 因制冷费用低而占优势。高容量时,4K 的 Nb<sub>3</sub>Sn 因高电流密度导致材料费用低而占优势,从而形成费用-容量图上的交叉。与传统的电阻传输线也会有交叉,因为它的冷却费用低而功率损耗大。77K 线因制冷费低而把传统-超导交叉移到更低容量处,这对超导输电线的商业化可能很重要。若交流损耗为主,则制冷费用更直接地随容量变化,因而价格交叉点对绝对价格会很敏感。

总之,工作在 77K 的 YBaCuO 可能降低使超导传输线比传统传输线有优势的容量值。

## 四、计算机内连接

高温超导体的另一可能应用是在半导体器件构成的计算机系统内的连接。

这种应用的竞争者是铜,它在 77K 时的电阻率为  $0.24\mu\Omega \cdot \text{cm}$ , 300K 时为  $1.7\mu\Omega \cdot \text{cm}$ 。

微型电路的性能可用 RC 时间常数来估算,在总电阻中仅考虑连接线电阻是不够的,必须考虑 CMOS 器件的有效输出阻抗,它是一个关键因素,会限制超导体的优越性。对一个典型的 CMOS 器件,有效输出阻抗约为  $2000\Omega$ <sup>[7]</sup>,而实际上因为它非线性,其值会随负载而改变。只有当铜连线电阻与输出阻抗相比拟时,超导连线方有明显优势。即使对截面为  $0.5 \times 0.5\mu\text{m}^2$ , 长 5mm 的连线,其电阻仅有  $400\Omega$ , 对于 RC 时间常数的贡献仅占 20% 以内。由于 YBaCuO 的电流密度较低,以  $10^5\text{A}/\text{cm}^2$  计,所以截面要大到  $2.5 \times 1\mu\text{m}^2$ , 这就使它相对于 77K 铜的优势从 20% 下降到 2%。

总之,如果超导体的制作可以象铜一样的简单可靠,它无疑会同 77K 半导体器件一起用于计算机系统。由前面对 CMOS 器件的讨论

可知,需要寻找更低的输出阻抗的器件来增大超导体的优越性,因此仅以超导体简单地替代正常金属作计算机的内连接是不够的,必须提出更有创见的设计。

## 五、基于超导器件的电子学

超导器件在电子学应用的一个广阔范围内提供了更高速度、更高灵敏度和更高精度的可能性,其中包括毫米波探测,高速数字和逻辑电路,极低噪声低频测量装置和直流电压标准等。用于 4K 的高速约瑟夫森电路的第一种商品化仪器正在进入市场。应用约瑟夫森器件的数字化计算机研究已在若干实验室中正式开展。此外,还有许多非商品化应用,如国家电压标准的保存和射电望远镜的 SIS 混合器。现在的问题是,它们用于 77K 时会工作得多好还不很清楚。

### 1. 数字约瑟夫森技术

用于高性能计算机的数字约瑟夫森技术已在世界上许多实验室中研究了近 20 年<sup>[8]</sup>,并已用于逻辑电路和部分功能记忆元件。

使用新超导体,可使数字约瑟夫森电路在更高温度工作。温度升高,热噪声增大,需要有更高的工作电流水平。由于冷却能力增大,增加功率是可以承受的。稠密的约瑟夫森记忆单元的前景不够乐观,有可能发展约瑟夫森逻辑单元和稠密的半导体记忆单元相结合的数字电路,这就需要发展两种技术间的高速耦合器。

除了回路上的考虑外,还需在材料和工艺上作进一步的探索,诸如 YBaCuO 相干长度短,对氧扩散敏感的问题,都是发展高质量结所需克服的障碍。

### 2. 研制新的低温器件的可能性

若干年来,人们对于与超导电性相容的晶体管型器件有着浓厚的兴趣<sup>[9]</sup>,例如把超导体与已知的场效应管器件结合的超导 FET,以超导体为基底的低压热电子晶体管和基于非平衡超导电性的器件,都是具有更优良的性能的器件。

### 3. 超导仪器

(1) 超导量子干涉器件 (SQUID): SQUID 是对磁通最灵敏的探测器。由于电流可产生磁通,而电压可推动电流,所以 SQUID 又可构成灵敏的电流、电压检测器,适用于低阻抗测量。工作在 77K 的 SQUID,其白噪声比液氮温度下高 20 倍,因而显然在低温下 SQUID 性能更好,新的高温超导体并未提供特殊的性能改善。然而,现在商品 SQUID 的许多应用并未用到它们的极限灵敏度,所以尚未充分发挥作用。原则上讲,77K 的 SQUID 在性能上可超过现有的商品化的 SQUID。高  $T_c$  材料可将温度范围扩大 10 倍,液氮温区运行的简单的 SQUID 已经证明了这一点<sup>[10]</sup>。

(2) 高速约瑟夫森电子学:高速电子学取样电路已随着约瑟夫森技术发展起来。在芯片上测到的约瑟夫森波形最好性能为上升时间 2.1ps,脉冲半宽度 3.7ps。第一台商品化超导时域反射计/取样器已经制成,其时间分辨率为几个 ps,比最好的传统取样示波器好一个数量级。约瑟夫森取样器动态范围有限,但灵敏度比传统的 0.1mV 好一至二个数量级。在这一应用中,还没有一种半导体技术可与之相比。

取样器本征分辨率由电流密度与取样电路中约瑟夫森结脉冲源的单位电容之比决定。要在液氮温度得到 ps 量级的分辨率,结电流密度约为  $10^4-10^5$  A/cm<sup>2</sup>,要在结中达到这样的电流密度是困难的。若有了适当的制结技术,则工作在 77K 会导致仪器制造与运行费用的显著下降。

(3) 电压基准:许多国家的电压基准是基于在结上加的交流信号与生成的直流输出间的

(上接第 127 页)

本低,同时还有应变大,滞后效应小等优点。它可以代替目前所有含铅的电致伸缩材料,用于制造数 10  $\mu$ m 以下的微位移电控器件、多位镜、高灵敏 AC 干涉膨胀仪等各种光学器件,还可以代替目前所用的压电材料制成微小位移调制器。它的用途广泛,生产安全,设备简单,成本低,是目前理想的电致伸缩材料。

约瑟夫森关系。以往输出电压只能在几毫伏量级,而最近由于制造均匀的结阵列并将微波均匀地加到整个阵列的技术的进展,使输出可能达到 1V 水平<sup>[11]</sup>,其电压精度可达  $10^{-3}-10^{-9}$ 。如果用新超导体制成一定质量的隧道结,则液氮温区毫伏量级电压基准很快就可制成。当制成结的均匀阵列时,则液氮 1V 水平的电压基准就会很容易得到。这些可能成为高温超导体的首批应用。

篇幅不允许讨论更多的高温超导电性的其它应用(如磁屏蔽、红外敏感元件、电讯等)。这一评述指出了由现在 YBaCuO 材料已知或推测的性质所决定的许多局限性,应用方面的极大潜力会导致这些性质的改善或更好的材料的发现。更确切的评价还有待制成线材或刻好图形的薄膜的数据。

有一点似乎可以预言:短时间内,即使是现有的 YBaCuO 系列,也会在最简单的应用(如磁屏蔽)方面具有商业价值,接下来将是仪器应用,而更复杂的大型磁体或计算机系统上的应用或许还有待于更长时间的进一步发展。

- [1] J. G. Bednorz and K. A. Muller, *Z. Phys. B*, **64** (1986), 189.
- [2] M. K. Wu et al., *Phys. Rev. Lett.*, **58**(1987), 908.
- [3] Z. Zhao et al., *Kexue tongbao*, **32**(1987), 1098.
- [4] R. J. Cava et al., *Phys. Rev. Lett.*, **58**(1987), 408.
- [5] P. Chaudhari et al., *Phys. Rev. Lett.*, **58**(1987), 2684.
- [6] M. Tinkham, *Introduction to Superconductivity*, McGraw-Hill, New York, (1975), 118.
- [7] J. Y. C. Sun et al., *IEEE Trans. Electron Devices*, **ED-34** (1987), 19.
- [8] H. H. Hayakawa, *Physics Today*, **39**(1986), 46.
- [9] W. J. Gallagher, *IEEE Trans. Magn.*, **MAG -21** (1985), 709.
- [10] R. H. Koch et al., *Appl. Phys. Lett.*, **51**(1987), 200.
- [11] J. Niemeyer et al., *Appl. Phys. Lett.*, **45**(1984), 478.

- [1] L. E. Cross et al., *Ferroelectrics*, **23**(1980), 187
- [2] S. J. Jang et al., *Ferroelectrics*, **27**(1980), 31.
- [3] S. J. Jang et al., *J. Amer. Ceram. Soc.*, **64** (1981), 209.
- [4] N. Uchida and T. Ikeda, *Japan J. Appl. Phys.*, **6**(1967), 1079.

(中山大学物理系 王虹 许煜寰)