

1987 年以来我国高温超导研究进展¹⁾

杨 国 楨

(中国科学院物理研究所,北京 100080)

本文评述了自 1987 年以来我国高临界温度氧化物超导体研究工作的进展,包括超导体材料研究和制备,超导薄膜研究和制备,基础性研究以及超导量子干涉器件等应用方面的进展。

一、1987 年—1988 年研究进展

经过不到一年的努力,除原来的钇钡铜氧外,已相继研制出铋锶钙铜氧和铊钡钙铜氧等新型高温超导材料,临界温度由开始的 90K 左右提高到 125K 左右,临界电流密度达到 1500 A/cm² 以上;薄膜制作工艺渐趋稳定,临界电流密度达到 1—2 × 10⁴ A/cm²。与此同时,在探明钇钡铜氧高温超导体的结构和超导机制的研究中,我国科学家做出了有意义的贡献。

在先期发现 Y-Ba-Cu-O 化合物的高温超导电性后不久,我国科学工作者便认识到超导相是基于钙钛矿结构的一种准四方结构。稍后,又对这种结构(通称 123 结构)的原子排列、四方到正交的转变、含氧量等发表了较细致的数据。我国是最先发表证实 YBCO 中确实存在 Meissner 效应和持续电流效应的少数几个国家之一,也是属于最早一批发表有关 YBCO 材料的磁化测量结果,并指出为典型的第二类超导体,报道了它的上临界场值。我国科学工作者也比较早地证实了陶瓷型高温超导体中的颗

粒超导电性的现象。我国最先发表了用 YBCO 材料制成的超导微桥观察到的交流 Josephson 效应,并从电压台阶推断出载流电荷是电子电荷的两倍。我国也是第一批发表了用 YBCO 制成的弱连接回路中的量子干涉现象的实验结果。在国际上,我国最先系统地用各类稀土元素去替代 123 结构中的 Y 原子并研究其特性。我国最早证实 123 结构的 La-Ba-Cu-O 的临界温度超过 80K,而且较早证实在某些用稀土元素替代 Y 的材料中,有稀土离子的反铁磁有序与超导电性共存的现象。我国比较早地发表了用光谱学和隧道的方法证实了在 YBCO 中存在着的超导能隙。我国也进行了用铜的同位素观察临界温度的同位素效应的实验。在比热、热电、拉曼光谱、电子能谱等方面,我国也做了一些有意义的工作。我国还提供了一些高质量的样品给国外某些研究单位。至于成材工艺方面,在不断改进干法制备技术的同时,发展了多种“湿法”技术,包括用溶胶法制备钇钡铜氧材料,提出并采用分步合成方法,获得了较高质量

1) 摘自作者“七·五”期间超导攻关工作汇报。

作了很有份量的实验和理论工作,器件研制已进行多项有成效的工作等都未包括在本文之内。

- [1] K. Huang et al., *J. Luminescence*, **40 & 41** (1988), 88.
- [2] 黄 昆,物理,17(1988),385.
- [3] B. Zhu, *Phys. Rev. B*, **37**(1988), 15.
- [4] K. Huang and B. Zhu, *Phys. Rev. B*, **38** (1988),

- 13377.
- [5] Z. P. Wang et al., *Solid State Commun.* **65** (1988), 661.
- [6] Z. P. Wang et al., *Phys. Rev. B*, **38** (1988), 8483.
- [7] J. Xia, *Phys. Rev. B*, **38**(1988), 8358.
- [8] G. H. Li et al., *J. Luminescence*, **46** (1990), 261.
- [9] H. Zheng et al., *Phys. Rev. B*, **42**(1990), 5270.
- [10] Y. Tang et al., *Solid State Commun.*, **63** (1987) 793.

的超导材料。我国科学工作者比较仔细地研究了钇系和镧系超导体的相图。还对 Y 系材料中的孪晶界形态作了比较详尽的观察和分类。在热处理过程中,对钇钡铜氧材料的吸氧、脱氧和氧的扩散等问题,作了多方面的研究工作并取得了大量有用的数据。这些研究工作,对提高材料的质量起着关键性的作用。

在高温超导薄膜方面,1987 年夏我国用电子束蒸发多层镀膜和磁控射频溅射技术,获得零电阻温度 85K 的钇钡铜氧超导薄膜,当时是处于国际领先地位,在此基础上,发展并应用了包括电子束分层蒸发、电子束多组份共蒸、直流磁控溅射、射频磁控溅射、离子束溅射等多种方法,得到零电阻温度为 88—90K,液氮温度下临界电流密度为 $1-2 \times 10^3 \text{A/cm}^2$ 的钇钡铜氧薄膜。铋系超导薄膜也取得了零电阻 80 K 左右的结果。

二、1988—1989 年研究进展

在提高体材料的临界电流密度方面,开展了多种制备工艺的探索,对烧结和热处理过程中的化学、物理过程,晶界的成分和结构,晶粒中氧的分布,各类显微组织和磁通钉扎等方面都做了不少工作。在此基础上,对 YBCO 材料采用熔融织构法和粉末轧带法制备取得了较高的 J_c 值。零场 77 K 下 J_c 值(电学测量值)超过了 14000A/cm^2 ,在 1T 磁场下 J_c 值也有 $2-4 \times 10^3 \text{A/cm}^2$,这是当时国际上的先进水平。BSCCO 系材料也在零场 77 K 时 J_c 值超过 7000A/cm^2 (电测量值)。

在获得高质量的薄膜和电子学器件方面,我国用直流磁控溅射、射频磁控溅射、离子束溅射等方法,在单晶 SrTiO_3 衬底上获得零场 77K 下 J_c 超过 $3 \times 10^4 \text{A/cm}^2$ 的 YBCO 薄膜。从结构上说,这些薄膜已具有明显的外延型的特征,得到了 c 轴垂直膜面的薄膜。在 ZrO_2 和 MgO 单晶衬底上也得到了 J_c 超过 10^3A/cm^2 的薄膜。在 LaAlO_3 衬底上制作薄膜也得到了好的进展。研制液氮温区的 SQUID

是攻关的一项重点。用 YBCO 材料制成的 RF-SQUID 在 77K 下磁通灵敏度已优于 $5 \times 10^{-4} \phi_0/\sqrt{\text{Hz}}$ 。用高温超导材料制备的超导天线、超导混频器、微波开关等也有一定进展。

在基础研究方面,除了上面提到的与提高体材料的临界电流密度和薄膜的性能有关的工作外,我国科学工作者提出 Bi-(Sb, Pb)-Sr-Ca-Cu-O 化合物在 132 K 及在更高温度处出现了某些可能是超导转变的迹象,尽管这个现象还是很很不稳定的,需要进一步实验证实,但这仍是一个令人鼓舞的结果。我国科学工作者在获得 YBCO 和 BSCCO 高质量单晶上取得了较好的进展,特别是国际上十多个实验室采用我们生长的 Bi 系 2212 单晶做出了较好的结果。在单晶上做的各向异性输运性质的测量、上临界场的测量、拉曼散射光谱的测量和光电电子能谱的测量,都取得一些新的有趣结果。Bi-系高温超导氧化物的晶体结构是人们很关注的一个问题,我国科学工作者仔细观察了 Bi 系 2201、2212、2223 和 2234 相的对称性和调制结构,首先发现了在 2212 相存在无公度结构;观察了掺 Pb 引起的调制结构的变化;通过电镜观察在 2212 相中发现了反相畴;还提出了一些可能的结构模型。关于高温超导氧化物在 T_c 以上出现的某些晶格不稳定现象,仍将是我国科学工作者关注的研究工作,也得到一些新的有趣结果。在国家自然科学基金会支持和指导下,有关高温超导机理的理论研究也有不少好的结果。例如,对高 T_c 超导电性的微观机理提出了一些理论模型和计算,对具有强的各向异性 and 短的相干长度下的唯象描述也作了有趣的尝试。

三、1989—1990 年研究进展

在体材料方面,用熔融织构法制备的钇钡铜氧体材料,在 77K 和 1T 磁场下,临界电流密度达到 $6.7 \times 10^4 \text{A/cm}^2$ 以上(脉冲电流测量);在 77K 和 2.5T 磁场下,临界电流密度达到 $4 \times$

10^4A/cm^2 (直流测量); 在 77K 和 5T 磁场下, 临界电流密度达到 $2.7 \times 10^4 \text{A/cm}^2$ (直流测量), 均处于国际领先地位。用中子辐照超导材料的初步研究中, 采用磁滞回线测量样品, 并用 Beam 模型计算 J_c 值发现辐照后的 J_c 提高 1—2 个数量级。用连续区熔法制备的钇钡铜氧带材不仅长度可达 100mm, 而且在磁场下临界电流密度值高于美国 Houston 大学的数据。Ag 基 Bi 系复合带, 在 77K 零场下, 临界电流密度也达到 $1.5 \times 10^4 \text{A/cm}^2$ 。目前我国能制备出直径为 0.3mm 的线材, 且有挠性。用溶融凝胶 (Sol-gel) 工艺制备出平均精度小于 0.05 μm 的高均匀细粉, 使合成 123 相的温度下降到 700°C。钇系和铋系的单晶及单相铋系多晶材料的制备也取得较好成果。

超导薄膜方面, 1989 年底制备出临界温度 92.3K 的高质量钇钡铜氧超导薄膜, 在 77K 零场下, 临界电流密度为 $3.8 \times 10^4 \text{A/cm}^2$; 制备的加 Pb 的 BiSrCaCuO 超导薄膜, 临界温度达到 105—110K; TlBaCaCuO 超导薄膜的临界温度达到 117K, 在 77K 零场下, 临界电流密度为 $5 \times 10^4 \text{A/cm}^2$ 。用原位溅射法制备出 YBCO/MgO/YBCO 和 YBCO/CeBaCuO/YBCO 结, 以及 YBCO-PrBaCuO-YBCO 三层结构, 上下超导层的临界温度均达到 84K, 这些工作为制成“蚊香型”薄膜磁通变换器和 SIS、SNS 结作了较好的准备。采用卧式热壁 CVD 装置生长的 YBCO 薄膜, 临界温度为 90.5K。用脉冲激光淀积法能在 600°C 的较低温度获得临界温度高于 84K 的 YBCO 超导薄膜, 其临界电流密度大于 $5 \times 10^4 \text{A/cm}^2$ 。

在超导机理的研究方面, 也取得了较好的成果。用高分辨电镜像研究氧定位分布的衬度, 发现了单个氧定位与纵向氧定位衬度规律, 已在 1990 年欧洲 E-MRS 会议上获得由缪勒亲

自颁发的青年科学奖。获此奖的只有两名, 我国是其中之一。利用高质量的超导薄膜、超导单晶和单相较好的样品作了大量的物理研究工作, 如霍尔系数测量、拉曼光谱分析、输运性质研究、中子衍射对超导体的微观结构和机理的研究、高温超导材料的核四极共振 (NQR) 及穆斯堡尔谱的研究, 均取得不同程度的进展, 其中关于在超导氧化物的弹性系数反常的工作受到国际同行的重视。在这一年, 对磁通钉扎、磁通蠕动、孪晶界等作了较深入的研究, 发现脉冲场下电阻展宽的原因是磁通运动, 而不是涨落。发现高 J_c 材料中磁通钉扎势比普通 YBCO 强得多, 约为 3eV。对单 Tl 层 1212 层超导体不可逆线的研究表明, Cu-O 链在钇系的磁通钉扎中有特殊作用。为了进一步了解超导机理和寻找更高临界温度的超导体, Bi 系化学成份偏析对超导电性影响的工作有较大影响。我国还进行了大量的元素替代研究工作, 并且对无铜体系和无氧体系进行了研究。

在超导器件方面, 我国的块材 RF-SQUID 和薄膜 DC-SQUID 的磁通分辨率均达到 $2 \times 10^{-4} \phi_0 / \sqrt{\text{Hz}}$, 并且用 RF-SQUID 器件进行了两次野外测量实验, 取得了一些有意义的结果。超导磁屏蔽管和超导谐振腔的性能都有明显的提高。超导混频器、超导天线、超导块材和薄膜表面的微波特性等研究也取得了良好的进展。

目前, 我国已有四个单位的块材在 77K 的临界电流密度超过 10^4A/cm^2 , 有七个单位的薄膜在 77K 的临界电流密度超过 10^4A/cm^2 。

综上所述, 三年多来, 我国在体材料性能、高质量薄膜和 SQUID 器件等方面的研究技术工作, 达到了国际先进水平。在基础性研究上也有一些有特色的贡献。同时, 设在中国科学院物理研究所的国家超导实验室也已基本建成。