

我国高温超导材料研究进展

周 廉

(西北有色金属研究院, 宝鸡 721014)

本文概述了我国在高温超导材料研究方面的最新进展, 较系统地介绍了超导块材和薄膜的制备方法 & 性能, 并简单地介绍了高温超导材料在超导量子干涉器件、超导天线、磁屏蔽和磁通变换器等方面的应用。

自 Bednorz 和 Müller 发现高温超导体^[1], 尤其是在 Y-Ba-Cu-O 体系中发现 90K 超导电性以来^[2], 人们对这一新的陶瓷材料进行了大量的研究。从 1987 年以来, 我国实施了高温超导材料研究发展计划, 集中力量研究超导块材及薄膜的制备工艺、性能及其在电子器件方面的应用等。本文简单地介绍了我国在超导块材及薄膜研究方面的一些最新进展及其应用实例。

一、高温超导块材

1. 固相烧结陶瓷

我国许多单位的实验结果表明, 高温超导烧结块材在 77K 零场下的 J_c 为 10^2-10^3 A/cm², 并且磁场下急剧下降。一般认为这一现象是由于晶粒间的“弱连接”引起的。虽然不同研究者报道的 $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ (以下简称为 YBCO) 烧结样品的 J_c 值有些差别, 但是, 当考虑到自场引起的尺寸效应时, 就会发现这类样品的 J_c 值实际上没有什么差别。目前, 国内最高 J_c 的烧结块材是由长沙矿冶研究院制备的加 Ag_2O 的 YBCO 样品, 其 J_c 为 1600A/cm² (77 K, 0T)。YBCO 块材的低 $J_c(B)$ 值成为当前其在电力工程中应用的最重要的障碍。

2. 高 T_c 氧化物/Ag 复合带

西北有色金属研究院、中国科学院上海冶金研究所和北京有色金属研究总院等单位用粉末轧制或套管法制备出 YBCO/Ag 复合带。当

截面积减少到 10^{-2} mm² 时, 带的 J_c 值可达 6000—8000A/cm² (77K, 0T)。这种 J_c 的改善不仅是由于晶体取向引起的, 而且还有尺寸效应及晶粒尺寸纵横比增加等原因。由于晶粒间“弱连接”的本质没有改变, 因此, 与烧结块相比, 它在磁场下的临界电流也没有什么改变(见图 1)。

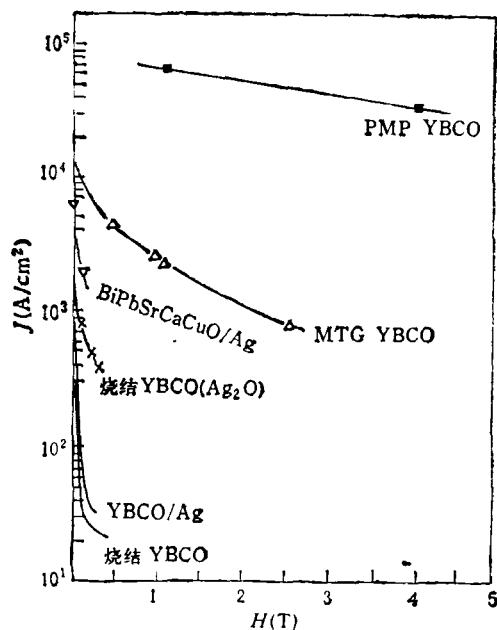


图 1 烧结及区熔的高 T_c 氧化物超导体在 77K 不同外磁场下的临界电流密度 (J_c)

由北京有色金属研究总院、西北有色金属研究院、中国科学院上海冶金研究所、长沙矿冶研究院等单位采用套管法制备的 Bi 基/Ag 复合带材, 在 77K 零场下的 J_c 可达 5000—10000

A/cm²。实验表明, Bi 系化合物易加工变形, 形成加工织构, 但这种形变织构并不能使 Bi 基超导体 $J_c(B)$ 有较大的改进。但是, 由于 Bi 基/Ag 复合带有着很强的垂直于轧制方向的 c 轴取向, 并在低磁场下有着一定的改善, 因而 Bi 基/Ag 复合带可在某些低磁场下使用, 如磁通变换器等。另外, 长沙矿冶研究院研制的 TlBaCaCuO/Ag 复合带, 其 J_c 达 4300A/cm² (77K, 0T)^[9]。

3. 激光区熔技术

这一方法有以下一些优点: 无坩埚污染, 可获得有取向的晶体和可制成具有较好韧性的纤维。中国科学院金属研究所在 1988 年首次使用这一技术制备 YBCO 棒^[6]。清华大学使用激光加热基体生长法 (LHPG) 获得 Bi 系超导纤维^[9]。采用截面为 0.5×0.5mm² 的 Bi 系氧化物烧结块经激光区熔(生长速度为 2.4—60 mm/h) 可制成直径为 35—200μm 的 Bi 系氧化物纤维。用这种方法制备的 Bi-2212 相纤维, 其 J_c 超过 5000A/cm² (77K, 0T), 对该纤维截面的 X 射线衍射分析表明, 这种纤维具有很强的平行于生长方向的 a 轴取向。然而, 对于 Bi-2223 相纤维, 则必须经过后处理, 其 J_c 也只有 2000—3000A/cm² (77K, 0T)。

4. 熔融生长 YBCO 块材

YBCO 超导体应用的主要障碍之一是它的低电流密度。目前, 采用熔融织构生长法 (MTG)^[6] 以及淬火熔融生长法 (QMG)^[7] 制备的 YBCO 块材, 其 J_c 在磁场下的行为有很大的改进。西北有色金属研究院自 1988 年初以来, 对 YBCO 的熔融生长过程进行了大量研究工作^[8], 并发展了一种改进的熔融生长法, 该方法首次采用了区熔技术与 MTG 方法相结合, 于 1989 年获得了长度为 100mm 的 YBCO 带状样品。该方法将 YBCO 相超导粉预压坯条, 在 1100℃ 左右进行熔融, 然后在 55℃/cm 温度梯度下以 0.1—0.5℃/min 速度冷却, 通过包晶反应结晶后可得到 YBCO 条状晶体。X 射线分析表明, 这种熔融样品具有很好的垂直于生长方向的 c 轴取向。显微组织分析结果表明, 在

这种样品中晶界数量较少, 其“弱连接”密度明显下降。从图 1 可以看出, 连续区熔生长 YBCO 块样在 77K, 0T 和 1T 下的 J_c 分别超过 12200 A/cm² 和 4000A/cm²^[9]。

最近, 西北有色金属研究院又提出一种新的熔融方法, 命名为“粉末熔化处理法” (PMP)^[10,11]。与 MTG 法使用 Y-123 相粉末为原料不同, PMP 法采用 Y₂BaCuO, 以下简称为 211 相粉末和液相成分的 Ba-Cu-O 粉末为原料, 加热到液相温区 (~1015℃), 使 Ba-Cu-O 粉末熔化, 再通过一个较大温度梯度的温区 (40—70℃/cm) 缓冷 (0.5—8℃/h), 使固相 211 粉末与周围液相直接结晶成具有取向的“123”相超导体。由于原料的 211 相粉末粒度易于控制, 因而 211 相可与液相充分反应, 最后得到的晶体中不存在 CuO 和 BaCuO₂ 相。反应后剩余的精细弥散的 211 相粒子 (平均尺寸 ~0.5 μm) 周围的大量位错和位错环可作为有效钉扎中心, 从而可使 J_c 提高。用这种方法制成的 YBCO 样品的另一个显微组织特征是无微裂纹, 具有高密度精细的孪晶带, 并且晶界干净。从而导致样品中“弱连接”消除。采用 PMP 法并结合连续区熔法已生长出长度大约为 10 cm 的 YBCO 带材。使用四引线直流电源法测定的 $J_c(B)$ 值 (样品截面为 0.23 mm²) 如图 1 所示, 其 J_c 值明显高于 MTG 法。值得指出的是, 由于电流引线接点发热, 尚未测量出临界电流。最近采用脉冲电源测量时, 电流密度已超过 70800A/cm² (77K, 1T) 和 36000A/cm² (77K, 4T) 仍未失超。

采用改进的 MTG 法, 北京有色金属研究总院和中国科学院上海冶金研究所亦获得了优异的 $J(B)$ 性能, 其 J_c 值分别为 2.38×10^4 A/cm² (77K, 2T) 和 4×10^4 A/cm² (77K, 2.5T)^[11,12] (见图 2)。为了比较, 图 2 还列入了国外 MTG 和

- 1) Zhou Lian et al., Proceedings of 1990 Applied Superconductivity Conference, IEEE Trans. on Magnetics MAG-27 No.3(1991).
- 2) Lu Luo et al., Proceedings of 1990 Applied Superconductivity Conference, IEEE Trans. on Magnetics MAG-27. No.3(1991).

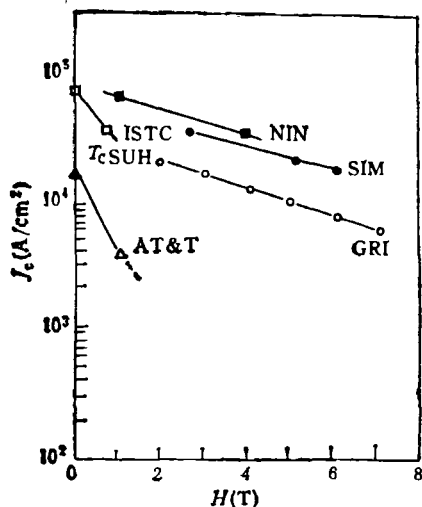


图2 熔化法 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 块材在 77K 下的 J_c 与磁场的关系

NIN——西北有色金属研究院 SIM——上海冶金研究所
 GRI——北京有色金属研究总院 ISTC——日本国际超导技术研究中心 TcSUH——美国休斯顿大学超导中心
 AT&T——美国 AT&T 贝尔实验室

QMG 法的最好数据。由图可见，与国外数据相比，我国采用熔化法制备的 YBCO 样品具有优异的 $J(B)$ 性能，特别是在较高的磁场下。

二、高温超导薄膜

目前，制备 YBCO 薄膜的方法很多，如电子束蒸发法、直流和射频磁控溅射法、分子束外延法以及离子束溅射法等。北京大学早在 1987 年 4 月，采用多层沉积和后处理方法制备出 YBCO 薄膜。中国科学院物理研究所在 1988 年使用射频磁控溅射法及 900℃ 后处理方法获得 J_c 为 $1 \times 10^6 \text{ A/cm}^2$ (77K, 0T) 的 YBCO 薄膜。以后许多单位致力于这方面的工作，目前我国 J_c 值最高的 YBCO 薄膜是北京有色金属研究总院在 LaAlO_3 基材上制备的。

薄膜的质量与其生长条件有很密切的关系。一般来说，原位外延生长是制备 YBCO 薄膜的最好方法。膜生长之后，为获得合适的氧的化学计量比，可采用低温退火，以降低基体对膜的沾污，从而改善膜的性能。直流和射频磁

控溅射法可用于原位生长 YBCO 薄膜。为获得高质量薄膜，我国许多单位已对膜的化学成分、体系的氧分压、基体材料及温度等进行了详细的研究。在溅射过程中，制成的膜具有与靶相同的化学成分，但在沉积过程中应避免由阴极产生的负电粒子对已成膜的轰击。北京大学等单位的研究小组在直流磁控溅射体系中，通过对靶、基体以及氧入口位置的调整，有效地防止了负电粒子的轰击，从而促进了膜的外延生长^[12]。

虽然 SrTiO_3 单晶是一种可用来获得高 T_c 和高 J_c 薄膜的基体，但其较大的介电常数和高频损耗限制了它的使用。 LaAlO_3 单晶则具有较好的性能，因而被广泛用作基体。此外，还有一些材料，如 Y_2O_3 ，稳定的 ZrO_2 ， MgO ， Al_2O_3 和 Si 等都已成功地用作基体来制备超导薄膜，但膜的性能均不如用 SrTiO_3 和 LaAlO_3 作基体的好。

基体温度和体系氧分压对外延取向有很大的影响。实验表明，在所有沉积工艺参数中，基体温度对 T_c 和 J_c 的影响最大。很多研究小组倾向于使用较高的基体温度（约 800℃），但南京大学的研究小组选用的基体温度仅为 640—670℃。实验表明，较高的基体温度能形成垂直于膜表面的晶体取向。大多数研究小组在沉积之后对样品在 430℃ 左右进行 10—20 分钟的低温热处理，而南京大学的研究小组采用一种低温等离子氧化处理来改善薄膜的质量。

一般来说，高质量的膜应具有象镜子一样的表面并有很强的取向。对沉积在 (100) SrTiO_3 基体上的膜的 X 射线衍射分析表明只有 (001) 峰存在，这意味着晶体的 c 轴垂直于表面。高能电子衍射谱 (RHEED) 的分析结果表明，高取向薄膜是通过外延生长在单晶基体上。

目前，对 Y-Ba-Cu-O 薄膜在不同温度和磁场下的行为已进行了不少研究。

沉积在 (100) LaAlO_3 基体上的 YBCO 薄膜当温度降到 65K 时，薄膜在零场下的 J_c 值可达 $5.8 \times 10^6 \text{ A/cm}^2$ ，甚至在 7T 的磁场下仍可达 $1 \times 10^6 \text{ A/cm}^2$ 。目前，我国的几个研究组尽

管使用的设备不同,甚至有些还很简单,但均能比较稳定地制备出 J_c 超过 $3 \times 10^6 \text{A/cm}^2$ 的 YBCO 薄膜。除了以上提到的几种方法外,激光和 MOCVD 等方法也被用来制备超导氧化物薄膜。

三、高 T_c 氧化物器件的某些进展

由于已能制备出高质量的高温超导薄膜,因而它将被用在电子器件上;对高温超导块材,尽管在磁场下获得高 J_c 仍有较大困难,但人们仍期望它在射频、微波和磁屏蔽等领域得到一些应用。

1. 磁屏蔽

西北有色金属研究院已经制备出 YBCO 超导磁屏蔽管^[13]。该管的屏蔽系数达 10^3 ,最大屏蔽磁场为 4mT ,已被复旦大学用在射频量子干涉放大仪上。

2. 磁通变换器

目前,已制备出两种磁通变换器,一种是北京有色金属研究总院用 Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O/Ag 线制备的具有两个连续线圈的磁通变换器。当磁振荡线圈产生 $1 \times 10^{-6} \text{A} \cdot \text{m}^{-2}$ 的信号时,用 SQUID 可测得其磁通变化为 $10\phi_0$ ($\phi_0 = 2.07 \times 10^{-15} \text{Wb}$)。另一种磁通变换器是由西北有色金属研究院研制的,由长约 1500mm 的 BiPbSrCaCuO/Ag 线绕成四个相连的线圈组成,用灵敏度为 $\frac{1}{7}\phi_0$ 的射频量子干涉放大仪检测,其耦合系数为 0.194 。

3. 超高频天线

清华大学用 Bi-Sr-Ca-Cu-O 超导体制备出一个小型环状天线及匹配网络,在 560MHz 的最佳频率和 77K 下,其相对增益要比同形状的铜天线提高 5dB ^[14]。

4. 射频量子干涉仪

国内已有几个单位成功地研制出一些射频量子干涉仪,并将其运用在磁场及电量的精确测定上。中国计量科学研究院用 YBCO 烧结块制备出一个射频量子干涉放大仪^[15,16]。它在

77K 下的相应磁通噪声为 $5 \times 10^{-4}\phi_0\sqrt{\text{Hz}}$ ($10 < \text{Hz} < 100$),已用于测定高 T_c 。超导材料的磁屏蔽容量、电阻、生物磁场和地磁场变化,在 $77-300 \text{K}$ 之间循环使用已 100 次以上。复旦大学用一个双孔射频量子干涉放大仪作为传感器建立起一个可变温的磁化率测定系统。这种装置在频率为 $20-200 \text{Hz}$ 的范围内,磁化率的分辨率为 $5 \times 10^{-8} \text{emu/cm}^3$ ^[17]。尽管目前这些射频量子干涉放大仪的特性有待改进,但它们已经获得了新应用。

近一年来,我国高温超导体研究在块材、薄膜和应用等几方面,均取得了显著的进展,其中最主要的进展是:采用熔化生长法等新的工艺技术制备了具有高临界电流密度的块材和高质量的薄膜。

目前,我国已有几个小组成功地制备出高临界电流密度的 YBCO 块材,其中,采用 PMP 法制备的,电流密度在 77K 下已超过 70800A/cm^2 (1T 下)和 36000A/cm^2 (4T 下),达到国际上最好水平。对新方法制备的块材,通过工艺的改进和工艺参数最佳化,可以期望其 J_c 值会有进一步提高。因此,块材的临界电流密度满足实用化线材的要求的前景是乐观的。

从物理学和材料科学的角度看,对超导氧化物开展基础研究是有益的。今后,遵循改善晶界,消除“弱连接”,增加钉扎中心和改善晶粒取向等原则,应进一步发展制备具有高 J_c 氧化物超导体实用线材的新型工艺技术。目前,我国关于 Bi 系氧化物/Ag 线材的研究应得到加强,这是因为这种材料具有许多优点。Bi 系氧化物/Ag 线材在 4.2K 下具有优异的高场 J_c 性能,是高磁场应用候选材料之一;在 77K 下的 $J_c(B)$ 性能也正在改善,有可能发展成为 77K 下的实用线材。它的另一个优点是加工性能好,容易成材。

我国很多研究小组已成功制备出高质量的 YBCO 薄膜,其最好的 J_c 值已达 $4.7 \times 10^6 \text{A/cm}^2$ ($77 \text{K}, 0 \text{T}$)。尽管超导氧化物薄膜质量的改进还有不少工作要做,但与电子学器件应用有

实施 1990 年国际温标中的若干问题

凌善康

(中国计量科学研究院, 北京 100013)

新的《1990 年国际温标(ITS-90)》已经颁布。我国国务院通知 1991 年 7 月 1 日起执行。本文重点介绍新、旧温标的差别, 新温标的主要内容, 以及我国对新温标推行中的若干规定。

根据第 18 届国际计量大会(CGPM)及第 77 届国际计量委员会(CIPM)的决议, 从 1990 年 1 月 1 日起在全世界实行《1990 年国际温标(ITS-90)》^[1], 以此替代现行的《1968 年国际实用温标(IPTS-68)》和《1976 年 0.5—30K 暂行温标(EPT-76)》。这是国际科技界温标史上的一件大事。

这次温标的变更, 非属一般性的改值, 而是对温标的数值、内容一次重大的修改。

热力学温度是国际上公认的最基本的温度, 一切温度测量最终都以它为准。热力学温度通常应该用完善的物理学方程, 如理想气体方程、普朗克黑体辐射定律、聂奎斯脱噪声方程等, 以及依此定律而设计的气体温度计、辐射温

度的问题(如大面积膜及多层膜技术)应优先考虑。

超导氧化物块材的应用研究目前还只限于磁屏蔽、超导天线、谐振腔及磁通变换器等, 其初步实验结果还令人满意。采用高 T_c 薄膜制成的射频量子干涉放大仪已成功用于地磁测量、磁性及电性能测量, 预计它在微波技术中也会得到较多的应用。今后, 随着研究工作的进展, 高温超导氧化物材料在电子学器件及电力工程方面将会获得越来越广泛的应用。

本工作得到国家超导技术研究发展中心支持。作者感谢吴培享、熊光成、汪京荣、王克光、吴晓祖以及奚正平等同志所给与的帮助。

[1] J. G. Bednorz and K. A. Muller, *Z. Phys. B*, 64

度和噪声温度计来测定。但是, 众所周知, 用气体温度计等绝对仪器来测量热力学温度是十分困难的, 费用也是昂贵的。为此, 经国际协商终于在 1927 年采用了国际温标, 旨在克服上述实验困难, 统一当时存在的各国温标, 使当时温度测量值的混乱局面得到了控制。

从 1927 年第一个国际温标《1927 年国际温标(ITS-27)》开始, 以后每隔 20 年作一次重大修改, 相继有《1948 年国际温标(ITS-48)》和《1968 年国际实用温标(IPTS-68)》。该温标于 1975 年修订, 所以现行温标是《1968 年国际实用温标(1975 年修订版), IPTS-68(75')》。由于考虑到《1958 年 ^3He 蒸气压温标》和《1962 年 ^3He 蒸气压温标》, 以及 IPTS-68 的低温端(27

(1986), 189.

- [2] Zhao Zhongxian et al., *科学通报*, 32(1987), 660.
[3] Qi Zhiwei et al., *Cryogenics*, 30(1990), 855.
[4] X. P. Jiang et al., *Supercond. Sci. Tech.*, 1(1989), 102.
[5] Zhang Jincang et al., *Cryogenics*, 30(1990), 845.
[6] S. Jin et al., *Appl. Phys. Lett.*, 52(1988), 2074.
[7] Masato Murakami et al., *Jpn J of Appl. Phys.*, 28(1989), 1189.
[8] Liu Fengsheng et al., *Proceedings of the Beijing International Conference on High Temperature Superconductivity*, World. Scientific (1989), 14.
[9] Liu Fengsheng et al., *Cryogenics*, 30(1990), 832.
[10] Zhou Lian et al., *Supercond. Sci Technol.*, 3(1990), 490.
[11] Ren Hongtao et al., *Cryogenics*, 30(1990), 837.
[12] G. C. Xiong and S. Z. Wang, *Appl. Phys. Lett.*, 55(1989), 902.
[13] Wang Jingrong et al., *Proceedings ICMC' 89, Los Angeles, July 1989*, 24—28.
[14] He Aisheng et al., *Cryogenics*, 30(1990), 946.
[15] Chiao Weichuan et al., *id ref.* [8], 58.
[16] S. Q. Xue et al., *Cryogenics*, 30(1990), 925.
[17] Qiu Jingwu et al., *Cryogenics*, 30(1990), 920