

成果与应用

“七五”期间我院高温超导体 研究取得重要成果

中国科学院超导办公室

超导现象发现之后,物理学家经过 70 年的奋斗,终于在 1986 年底使超导转变温度突破了液氮 (4.2K) 和液氢温度 (20K) 的禁区,实现了在液氮温度 (77K) 以上呈现超导转变的“梦想”。1986 年 4 月,瑞士科学家发现钡铜氧系化合物转变温度可达 30K,同年底物理所赵忠贤等获得了转变温度为 48.6K 的 SrLaCuO 高临界温度超导体,并观察到这类物质在 70K 附近有超导转变的迹象。1987 年 2 月物理所又发现了新的高温超导体。这种超导体是改进的钡基氧化物,主要成分有钇、钡、铜、氧四种元素,超导中点转变温度为 92.8K,零电阻温度为 78.5K。中国科学院数学学部于 1987 年 2 月 24 日召开新闻发布会,首次向全世界公开了 YBCO 的超导体组分,得到世界各国的公认。高临界温度超导体研究的巨大突破,有可能使能源、电子、电工、交通、通讯、医疗和军事等有关领域发生广泛的、深刻的革命,将极大地改变世界的面貌。

继物理所之后,全国有 90 多家单位投入了高温超导的研究,先后制备出液氮温区的超导体。面对当时国内外蓬勃兴起的高温超导研究热潮,我院于 1987 年 4 月及时召开了第一次超导工作会议,对全院的高温超导研究作了全面部署和安排。1987 年 5 月高温超导材料的基础与应用研究被列为院重大项目,1988 年 2 月又列为重中之重项目,经专家论证,确定了物理所等 8 个承担任务的合同单位。

与此同时,中国科学院领导和院超导办公室积极建议组建国家超导中心、超导专家委员会,以统一协调和管理全国的高温超导研究,得到国家计委、国家科委的采纳和支持。经过物理所等 8 个承担任务的合同单位广大科技人员的共同努力,几年来在高温超导研究的各个领域都取得了显著成绩,共发表论文 1000 余篇,申请专利 10 余项;“液氮温区氧化物超导体的发现”获国家自然科学一等奖;其主要研究人员赵忠贤荣获 1988 年度第三世界科学院物理学奖;另外获院科技进步特等奖一项、二等奖两项、三等奖一项和陈嘉庚物理学奖。

中国科学院在高温超导研究中开拓性的研究工作,不仅在国内起到了承先启后,推动全局的作用,同时也提高了我国在国际科技界的地位,为国家争得了荣誉,为促进超导事业的发展作出了重要贡献。

一、新体系探索及相关的基础研究

1988 年 2 月,物理所继发现 YBaCuO 之后,又研制了不含稀土元素的 BiSrCaCuO 液氮

温区的新体系氧化物超导体。电阻和磁化率测量表明有的样品在 115K 附近电阻开始下降, 103K 出现抗磁性转变, 零电阻为 78K。1988 年 3 月, 物理所又研制出当时世界上转变温度最高的超导体, 它由 TiBaCaCuO 组成, 也是不含稀土元素的高温超导体, 它的零电阻温度为 114K, 在 117K 时出现明显的抗磁效应, 临界电流密度达 $1630\text{A}/\text{cm}^2$ 。晶体结构属体心四方晶系。1989 年下半年由中国科技大学物理系研制成掺 Sb 的 BiPbSrCaCuO 氧化物超导材料, 其临界温度达 132K, 经联邦德国原子核研究所重复制备, 被认为是目前世界上 T_c 最高的超导体。1990 年 6 月, 物理所与北京科技大学合作, 研制出掺 Pb 的 BiSrCaCuO 化合物超导体, 并分离出具有 110K 转变温度的超导单相。

几年来, 我们系统地开展了元素替代效应、硫化物和硫替代氧及无铜氧化物新型材料的研究, 合成了几千个样品, 特别是最近物理所在研究 V-Sr-Tl-O 氧化物中, 观察到有超导转变的迹象, 是国际上第一家重复成功日本科学家发现的超导现象, 在国际上产生较大影响。

围绕已发现的 Y、Bi、Tl 系三种超导体, 我院各单位深入开展了超导微结构、相关系、输运性质、钉扎机制、磁性和超声、氧扩散等一系列基础研究。在获得高转变温度材料的基础上提高超导体的载流特性, 取得了突破性进展和一批重要研究成果。

(一) 提高高温超导体在磁场中的临界特性, 是高温超导体能否获得大规模应用的关键。目前我院上海冶金所用熔融织构法制备的 YBCO 体材料, 临界电流密度达 $4 \times 10^4\text{A}/\text{cm}^2$ (77K, 2.5T), 在 77K、5T 磁场下, J_c 达 $2.4 \times 10^4\text{A}/\text{cm}^2$ (直流测量), 居国际领先地位, 再次证明了这种材料在液氮温区高场下使用在本征上已无不可逾越的障碍。同时对熔融织构的 YBCO 材料的钉扎机理进行了深入研究。

(二) 物理所在国际上最早用持续电流方法确定了 YBCO 超导态电阻率, 上限为 $2 \times 10^{-18}\Omega\text{m}$; 在国际上首先确定了 (123) 相 YBCO 无铜的同位素效应; 在国际上独立地确定了 LaBaCu 和 YBaCu 三元系氧化物相图。首先测出 LaBaCuO 超导相的晶胞和独立测出 YBCO 超导相的晶胞; 与国际上同时用 Hall 效应确定了 YBCO 超导载流子为空穴型; 用点接触隧道证明 YBCO 超导体存在能隙等, 这些结果均属当时的国际水平。

(三) 物理所首次系统地研究了 Y 系的 T_c 与压力 P 的关系, 首次发现 Y 系乃至 LaBi 系等超导临界温度—压力的导数与压力零时的初始 T_c 成反比的线性关系, 这对研究临界温度的上限和超导机理均有重大意义。

(四) 物理所在 Bi 系晶体结构研究中, 仔细观察了 2201、2212、2223 和 2234 相的对称性和调制结构, 首先发现了在 2212 相中存在无公度结构, 调制周期为 $25.3\text{\AA}$; 电镜观察在 2212 相中发现反相畴, 其密度在同一样品上可以有几个量级的变化; 确定了 2212 相的点群为 $[\text{mmm}]$, 并指出 $[\text{mm}2]$ 点群是堆垛层错结构; 在掺 Pb 的 Bi 系中发现了 2234 相, 同时证明了 2223 和 2234 相的点群是 $[\text{mmm}]$, 并确定了 Bi 系超导体中 T_c 最低的 2201 相的点群也是 $[\text{mmm}]$; 在 Bi 系中发现了三种调制结构, 观察到掺 Pb 可使调制结构发生变化, 对掺 Pb 和不掺 Pb 的 2212 相材料进行研究, 发现了两个结构相变, 分别对应于超结构出现和卫星峰新相的出现。

(五) 物理所研究发现 Bi 系 2212 相单晶的 Raman 谱在 $2000\text{--}2300/\text{cm}$ 处存在宽的双磁振子散射峰。说明 Bi 系氧化物超导体中存在自旋涨落; 在 T_c 附近用直流磁测确定出 Bi 系单晶中存在超导涨落; 进一步确定掺 Pb 的 Bi 系材料电阻率为各向异性, 在 ab 面呈金

属性,在C方向满足 $\rho=AT+B/T$ 关系。

(六) 系统研究了氧化物超导体的临界电流密度与微结构的关系,发现了七种孪晶,并指出孪晶对 J_c 的提高可能有利;对晶界性能的研究发现, J_c 较低的大块样品晶界较宽,可以是非晶态或晶态第二相,而对于 J_c 较高的薄膜样品,晶界窄,晶界处无第二相,相邻里畴取向都相差 96° 。

(七) 中国科技大学仔细研究了掺 Sb132K 超导相不稳定的因素,实验发现掺 Sb 后样品中出现一个新的单斜相,已确定它为 $a=22.10 \text{ \AA}$, $b=5.90 \text{ \AA}$, $c=19.90 \text{ \AA}$, $\theta=99.6^\circ$ 的单斜晶体。当单斜晶体与 2223 相交生时就出现高 T_c 相,冷热循环使单斜晶体破碎,交生的 2223 相剥落,高 T_c 相就退化到 $T_c=110\text{K}$ 。

(八) 上海冶金所、固体物理所等单位深入研究了氧化物超导体在低温下的结构相变及氧含量对模量软化、内耗性能及超导性能的影响。氧扩散动力学研究表明,在 Bi、Tl 系超导体中,吸氧为空位机制,脱氧受表面反应控制,体系中的氧含量减少,调制周期变大, T_c 下降。Bi、Tl 系吸氧过程的扩散激活能分别确定为 0.86eV 和 1.52eV ,脱氧过程激活能为 1.4eV 和 1.92eV 。

(九) 中国科技大学对影响临界电流密度的机制进行了深入研究,实验证明,单晶和外延膜在磁场中的 R-T 展宽是来自磁通蠕动而不是涨落效应。从理论上提出磁通线弯结模型,解释了日本学者提出的 R-T 展宽是由涨落效应所引起的实验结果,对于高温超导体在强电中的应用具有重要意义。此外,还研究了高温超导体超导载流的协同效应,实验证明在 YBCO 超导体中,除 CuO_2 面起超导载流外, Y、Ba 都与超导有关;研究还发现在 123 原胞中加入磁性元素,对超导电性不起破坏作用,而可能对超导有利。这些结果对以前的结论提出了异议。

(十) 物理所等单位研究了 YBaCuO 、 PrBaCuO 、 SrCaCuO 及 YSrCuO 的相图。在界面反应、光电子能谱、高压处理的相形成、超声吸收及超导理论等方面进行了研究:开展了 Bi 系含 Pb 的 1112、2212、2223、2245 相的非晶-晶化的转变过程及无铜体系和无氧体系的研究工作,取得了一批有价值的研究成果。

(十一) 在 YBCO 和 BSCCO 单晶制备研究中,我院科研人员取得了较好进展。Bi 系 2223 相单晶,在国际上是最早与日本学者同时做出的。Bi 系 2212 单晶,最大尺寸为 $19 \times 3 \times 2\text{mm}^3$ 。国际上 10 多个实验室用我们生长的 2212 单晶做出了一流的研究工作。此外,在各向异性、输运性质的测量、上临界场测量、Raman 散射光谱和光电子能谱的测量研究中,也都取得了一些重要结果。

二、高温超导体线、带材制备工艺研究

高温超导研究工作目前还是一种探索性很强的基础性研究,但又是一个能在近期有重要科学发现和巨大应用前景的研究,特别是在研制用高温超导体材料制成强磁体方面。我们着重开展了高温超导体线和带材制备工艺研究。因高温超导体的相干长度极短、大的各向异性、颗粒超导电性等特征,用常规的超导体长棒的制作方法已不适用,为提高长棒的临界电流密度 (J_c),需要用新的方法进行不同的温度、磁场、应力、应变等作用下对 J_c 的行为和材料

微结构与 J_c 关系等的深入探讨,才能获得较为实用的超导材料。

(一) 1987 年 4 月,化学所宣布研制成功直径为 0.5 毫米的液氮温区的 Y 系超导线材,其零电阻温度为 83.7K,在这一温度下同时出现了抗磁性。

(二) 沈阳金属所在国内最早提出采用激光熔融织构方法制备氧化物超导丝,该方法可获得具有较完善的择优取向的显微结构,其科学思想系国际首次。目前制备的 Bi 系 2212 相样品, J_c 达 $5 \times 10^3 \text{A/cm}^2$ (77K, 0T)。

(三) 上海冶金所采用通氧热处理技术研制 Ag 基 Bi 系复合带,在 77K、0T 下,临界电流密度已达到 $1.2 \times 10^4 \text{A/cm}^2$ 。研制了 Ag 基 YBCO 复合超导带, J_c (77K, 0T) 达 $7 \times 10^3 \text{A/cm}^2$, 并用 $\phi = 0.75 \text{mm}$, 250mm 长的 Ag/YBCO 复合材料制成 SQUID 磁通变换器,经测定超导闭合,讯号锁定。用机械加工和热处理交迭进行的方法研制的在 Ag 基带上掺 Pb 的 Bi 系复合带材 J_c (77K, 0T) $= 4.4 \times 10^3 \text{A/cm}^2$, 在 0.5T 磁场下 J_c (77K, 0.5T) $= 1.16 \times 10^3 \text{A/cm}^2$ 。

金属所与美国 Stanford 大学同时把激光加热基底生和法 (LHPG) 最早移植到高 T_c 超导材料研究中,该所研制的 Bi (2212) 纤维在 77K 温度下,首先达到 1800A/cm^2 。

上海冶金所分别在 Y 系、Bi 系中掺 Pb 制成带材均获得 J_c 大于 $1 \times 10^4 \text{A/cm}^2$, 结果发现掺 Pb 的带材 J_c 较不含 Pb 的有所提高。

上海硅酸盐所用制备玻璃的方法,制备了 Bi 系玻璃纤维,经加热处理后,在 77K 下实现了超导转变,但目前电流密度极低, J_c 约为 $1.7 \times 10^{-2} \text{A/cm}^2$ 。

有关单位还开展了在 Ni 基带和 Ag 基带上,熔融生长 Bi 复合带,均在探索制备长样上取得了一定的结果。

三、超导薄膜研究

自发现 Y、Bi、Tl 高温超导之后,世界各科研单位均立即开始了对上述材料的薄膜研究。这是因为超导薄膜不仅能直接与制备超导电子器件等应用有关,而且在物理学上也有着特殊的意义。因此,研制高性能优质高温超导薄膜是中国科学院高温超导研究的主要任务之一。“七五”期间共开展了溅射、离子束蒸发、激光蒸发、MOCVD、ECR、分子束外延等多种方法的制膜研究。1988 年,用 RF 溅射技术研制成 $J_c = 1.3 \times 10^6 \text{A/cm}^2$ 的 Y 系超导薄膜,首先达到国内攻关指标,跃居国际先进行列。目前我院已有物理所、固体物理所、上海冶金所等三个单位获得了在 77K, 临界电流密度超过 10^6A/cm^2 的超导薄膜。主要研究结果有:

(一) 采用直流磁控溅射原位退火一次成膜工艺,在 (100)SrTiO₃、(110)SrTiO₃ 及 (100)LaAlO₃ 基片上研制成功 YBCO 和 GdBaCuO 超导薄膜。1989 年,在 (100)LaAlO₃ 基片上获得零电阻温度为 92.3K、 $J_c = 3.82 \times 10^6 \text{A/cm}^2$ (77K, 0T) 的 YBCO 薄膜,并研究了不同磁场 (0—7T) 下 J_c 的变化,以及薄膜与衬底间的相互作用。

(二) 物理所用磁控溅射方法研制成功的 GdBaCuO 超导薄膜,在不同衬底材料上的性能分别为:在 (100)SrTiO₃ 基片上, $T_c = 91.5 \text{K}$, J_c (77K) $= 3 \times 10^6 \text{A/cm}^2$; 在 (100)LaAlO₃ 基片上, $T_c = 92.5 \text{K}$, $J_c = 3.6 \times 10^6 \text{A/cm}^2$; 在 (100)ZrO₂ 基片上, $T_c = 92.5 \text{K}$, $J_c = 1.4 \times 10^6 \text{A/cm}^2$ 。薄膜工艺重复性好,性能稳定可靠,有把握得到 $T_c > 90 \text{K}$ 、最高 T_c 为 93K, $J_c > 10^6 \text{A/cm}^2$ 。

cm² 的超导薄膜,达到国际先进水平。“七五”期间已向国内、外提供了 500 多片优质超导薄膜,用于超导电子器件和基础性研究,取得了很好的结果。

(三) 上海冶金所和上海有机所采用 MOCVD 方法制备高温超导薄膜获得成功,研制了适用的有机源,确定了适合薄膜生长的工艺条件和参数(源升华温度、衬底温度、气氛、压力等)。现已制成 $T_c=90.5\text{K}$, $J_c(77\text{K}, 0\text{T})=1.2\times 10^5\text{A/cm}^2$ 的 Y 系超导薄膜,达到当前国际水平。

(四) 用其它工艺方法制备的超导薄膜,现达到的水平分别为:用离子束溅射制备的 Y 系超导薄膜, $T_c=90.5\text{K}$, $J_c(77\text{K})>10^5\text{A/cm}^2$, 用 YAG 二倍频激光蒸发,得到了 $T_c\sim 80\text{K}$ 的 Bi 系超导薄膜;用粉末靶溅射原位法在 (100)MgO 衬底上制备了面积 $10\times 10\times 1\text{mm}$ 的 Y 系超导薄膜, $T_c(77\text{K})>85\text{K}$, J_c 达 $6\times 10^5\text{A/cm}^2$; 用 ECR 方法实现了低温成膜,在 420°C ZrO₂ 基片上镀 YBCO 膜,经 400°C 氧气气氛热处理后, T_c 达 79K 。

(五) 系统研究了 YBCO 薄膜的结构和电磁性质,测量了薄膜的微波表面电阻。开展了超导薄膜离子注入改性研究,改变离子种类和剂量,可控制超导薄膜的结构和特性,实现超导薄膜图型化。

1990 年 11 月国家超导中心组织了高 T_c 超导块材、带材和薄膜的全国统一测试,超导专家组指出,我国高 T_c 超导材料无论块材和薄膜,均已达到国际水平,特别突出的是上海冶金所的 YBCO 块材,在 77K 、 6T 场强下, J_c 超过了 $2.4\times 10^4\text{A/cm}^2$ 和物理所在 ZrO₂ 衬底上制作的高 T_c 超导薄膜,在 77K 的 J_c 超过了 $4\times 10^6\text{A/cm}^2$ 。

四、超导应用研究

鉴于我国过去常规超导体强电应用基础薄弱,和日本、美国、苏联等国家相比距离较大,高温超导体强电性能和其特殊性应用于强电方面条件还不成熟,中国科学院从一开始就重视高温超导弱电器件的应用研究,并专门成立了器件研制联合攻关组,在国内最先开展高温超导器件的研究工作,经过几年努力,取得了如下成果:

(一) 研制了高 T_c 的 YBCO 磁屏蔽装置,可屏蔽最大磁场 150 高斯,采用高分子膜保护,能长期使用,性能稳定。该装置已通过技术鉴定,申请了专利,并得到了实际应用。

(二) 采用 YBCO 超导薄膜开展了热敏型红外探测器研究,现已达到当调制频率为 3Hz 时,等效噪声功率 $NEP=1.9\times 10^{-10}\text{W}/\sqrt{\text{Hz}}$;当调制频率在 $10-884\text{Hz}$ 范围时, NEP 达 $2.1\times 10^{-10}\text{W}/\sqrt{\text{Hz}}-2.0\times 10^{-9}\sqrt{\text{H}}$,探测率已与热释电探测器相当,达到当前国际水平。经过改进, NEP 有把握提高到 $10^{-11}\text{W}/\sqrt{\text{Hz}}$,可望用于光谱仪、红外激光测量和天文观测领域。

(三) 采用 ZrO₂ 衬底的 GdBaCuO 超导膜,研制了悬置低通滤波器,在 $0-2\text{GHz}$ 带宽,插损为 0.329db ;在 $0-4\text{GHz}$ 带宽,插损为 0.507db ;在 $0-6\text{GHz}$ 带宽,插损为 1.392db 。在 77K 测试获得了最好的性能指标,接近国际先进水平。

(四) 采用 YBCO 高温超导体研制成 X 波段加载白宝石介质超导谐振腔。利用超导腔和白宝石各自所具有的特点,可使大多数环境干扰对谐振腔频率的影响大大减少。在 77K 测量,获得了 2×10^6 的高 Q 值,与国际上报道的水平相当。

(五) 在薄膜桥结 SQUID 器件、SIS 结及 Si 衬底超导薄膜等方面开展了研究,取得了较好结果。

。(六)一种新型的块状 YBCO 超导体单极交流发电机初步试验成功(科健公司、上海硅酸盐所、电工所)。这是一种实用的激磁绕组和发电绕组场在定子部分的发电机。定子和转子之间无滑动电气接触,于 1990 年 6 月已完成样机试验。该项原理及试验样机已获得专利。

我院“七五”期间高温超导攻关如此富有成效,除了参加攻关的科技人员团结合作,努力拼搏外,也是与领导的高度重视,积极地多方争取资金,加强科技管理,从资金、物质供应到后勤保障上采取了有效措施分不开的。在超导管理中,我们摆脱了旧的计划管理的思想束缚,引入了改革和竞争机制,如在科研项目的评审上和选择上,开展竞争。

高温超导是一项中长期基础研究项目,但我们在支持基础研究的同时,一开始就把材料和器件物理及工艺研究放在了重要地位,使基础研究与应用研究相结合,这为今后尽快把高温超导材料应用到电子学器件、国防工业及科学研究等方面,创造了条件。

经过几年的努力,我院已形成系统研究高温超导体的实体,筹备和建立了国家超导中心、国家超导实验室,形成了三点一中心的高温超导体研究布局,即以物理所、中国科学技术大学为主体的基础研究点,以上海冶金所为主体的材料研究点和以电子所、物理所为主形成的弱电研究中心。

“七五”期间我院在高温超导研究的许多重要领域取得了举世公认的成就,为我国超导研究处于世界先进水平作出了重要贡献,在国内起到了核心和带头作用。但是我们应冷静地看到,我院在这项工作中还有不足之处,主要是高温超导研究面铺得较宽,重复性工作较多,深入研究不足,理论研究工作薄弱,理论研究队伍组织不健全,许多实验工作得不到理论的及时指导,以至在我国高温超导体研究中,重复国外发现的材料多,自己创新的较少。“八五”期间摆在我们面前的任务更为艰巨,我们决心继续发扬拼搏精神,深入地开展基础性超导物理研究,并积极开展材料科学及其应用研究,把有限的人力、物力、财力集中使用,搞出几项对国民经济有直接重大效益的项目,争取在高温超导研究上继续走在世界的前列,为我院和我国争取更大的荣誉!