

第12篇 超导电材料

12

主编单位:

中国科学院上海冶金研究所

目 录

常用符号表	
绪言	12-1
第1章 超导电性的基本概念与应用	
1 超导电现象	12-1
1.1 电阻消失	12-1
1.2 完全抗磁性	12-1
2 超导体的基本临界参量	12-2
2.1 临界温度	12-2
2.2 临界磁场	12-2
2.3 临界电流和临界电流密度	12-2
3 超导体的比热、潜热和同位素效应	12-2
3.1 比热与潜热	12-2
3.2 同位素效应	12-2
4 超导电性的物理图象	12-2
5 超导体的类别	12-4
5.1 I类超导体	12-4
5.2 II类超导体	12-5
5.3 III类超导体	12-6
6 超导体的隧道效应	12-7
6.1 正常电子隧道效应	12-7
6.2 超导电子对隧道效应	12-8
7 超导电性的应用	12-8
第2章 超导材料	
1 影响超导材料使用性能的主要因素	12-10
1.1 影响临界温度的因素	12-10
1.2 影响临界磁场的因素	12-10
1.3 影响临界电流密度的因素	12-11
1.4 影响交流损耗的因素	12-11
2 超导体	12-12
2.1 元素超导体	12-12
2.2 合金超导体	12-13
2.3 化合物超导体	12-14
3 超导体的不稳定性及其稳定方法	12-17
3.1 超导体的热磁不稳定性	12-17
3.2 冷冻稳定	12-18
3.3 焙稳定	12-18
3.4 动态稳定	12-19
3.5 绝热稳定	12-19
3.6 超导多纤维复合导体在变场和自场中的稳定方法	12-19
3.7 超导体热磁稳定方法与临界尺寸的计算	12-20
3.8 超导装置的机械紧固	12-22
4 实用超导材料	12-23
4.1 超导合金复合导体	12-23
4.2 超导化合物复合导体	12-25
4.3 电力电缆用的超导复合导体	12-27
5 超导材料临界参量和交流损耗的测量	12-27
5.1 临界温度的测量	12-27
5.2 临界磁场的测量	12-28
5.3 临界电流(临界电流密度)的测量	12-28
5.4 交流损耗的测量	12-28
6 实用超导材料的连接	12-29
6.1 冷压接	12-29
6.2 钎焊	12-29
第3章 超导电应用的有关技术及低温常用材料	
1 液氮的制取	12-30
1.1 致冷效应	12-30
1.2 氮液化器	12-30
2 液氮的贮存	12-32
2.1 低温漏热	12-32
2.2 低温绝热和容器	12-33
3 超导装置的供电、保护和超导开关	12-35
3.1 超导装置的供电	12-35

IV 目 录

3·2 超导装置的保护	12-36	4·2 热性能	12-38
3·3 超导开关	12-37	4·3 电磁性能	12-39
4 低温常用材料的机械和物理性能	12-37	4·4 低温冷却工质的物理性能	12-39
4·1 机械性能	12-38	参考文献	12-40

常 用 符 号 表

<i>A</i>	面积	<i>l_c</i>	超导体纤维完全偶合的临界长度
<i>A_n</i>	复合导体中基体截面积	<i>l'_c</i>	自场变化引起股线间完全偶合的临界长度
<i>A_s</i>	复合导体中超导体截面积	<i>M</i>	磁化强度
<i>B</i>	磁感应强度	<i>P</i>	压力
<i>c</i>	比热、电容、常数	<i>Q</i>	热量
<i>D</i>	复合导体的直径	<i>r</i>	半径
<i>D_m</i>	磁扩散系数	<i>S</i>	熵
<i>D₀</i>	满足自场稳定的复合导体临界尺寸	<i>T</i>	绝对温度
<i>D_T</i>	热扩散系数	<i>T_c</i>	临界温度
<i>d</i>	超导体直径	<i>W</i>	功、能量
<i>d_{cd}</i>	满足动态稳定的超导体临界尺寸	<i>W_{ac}</i>	交流损耗
<i>d_{ch}</i>	满足焓稳定的超导体临界尺寸	<i>W_c</i>	贮存于超导磁体中的能量
<i>d_{cl1}</i>	由 <i>k</i> 决定的满足冷冻稳定的超导体临界尺寸	<i>W_e</i>	消耗于超导磁体中的能量
<i>d_{cl2}</i>	由超导体导热系数决定的满足冷冻稳定的超导体 临界尺寸	<i>a</i>	温度适应系数
<i>d_{cr}</i>	满足绝热稳定的超导体临界尺寸	<i>ā</i>	平均温度适应系数
<i>F_L</i>	洛伦兹力	<i>a_H</i>	节流膨胀效应系数
<i>F_P</i>	钉扎力	<i>a_e</i>	等熵膨胀效应系数
<i>H</i>	磁场强度、焓	<i>Δ</i>	能隙
<i>H_c</i>	临界磁场	<i>δ</i>	超导体的厚度
<i>H_{c1}</i>	下临界磁场	<i>E</i>	空间有效辐射系数
<i>H_{c2}</i>	上临界磁场	<i>ε</i>	辐射系数
<i>H_{FJ}</i>	引起磁通跳跃的临界磁场参量	<i>η</i>	效率
<i>H_P</i>	顺磁限	<i>χ</i>	超导特性参量
<i>I</i>	电流强度	<i>λ</i>	透入深度、导热系数
<i>I_c</i>	临界电流	<i>λ̄</i>	平均导热系数
<i>I_f</i>	约瑟夫逊隧道结临界电流	<i>ξ</i>	相关长度
<i>J_c</i>	临界电流密度	<i>ρ</i>	电阻率
<i>J_t</i>	超导体传输电流密度	<i>ρ₀</i>	基本金属电阻率
<i>k</i>	超导体和基体界面的传热系数	<i>ρ_n</i>	正常态电阻率
<i>L</i>	复合导体截面周长、电感	<i>ρ_m</i>	编织带中基体平均电阻率
<i>L_p</i>	拧扭节距	<i>τ</i>	时间
<i>l</i>	长度	<i>τ₀</i>	超导磁体的自然衰减时间
		<i>φ₀</i>	磁通量子

绪 言

超导电现象于 1911 年发现后，从实验上和理论上进行了很多研究工作，对于其物理本质已有比较深入的认识。60 年代初制成在 88 kOe 的磁场强度下具有高达 10^5 A/cm^2 电流密度的铌三锡 (Nb_3Sn) 与强大的气体液化装置以后，使超导电现象在电工技术中开始得到了实际应用。十余年来，已研制了许多不同种类的超导电材料（以下简称超导材料），包括性能良好的超导复合材料，如 NbTi 超导复合导线和 Nb_3Sn 超导复合带等。同时在超导电技术的应用方面，也进行了很多工作。例如在固体物理、

高能物理、电机、受控热核反应、磁悬浮装置等领域中已逐步开始应用；在电子技术中利用超导电现象制成一些性能优异的器件；在医学、生物化学、输电、船舶推进、选矿、污水处理等领域，也正在大力开展应用研究。但是，超导电技术目前还只能在低于 20K 的深冷温度下应用。随着超导材料性能的不断提高与超导电技术应用中有关冶金、深冷与电工技术以及经济性等方面相互联系的一些复杂问题的进一步解决，超导电技术必将得到广泛应用。

第 1 章 超导电性的基本概念与应用

1 超导电现象

电阻消失和完全抗磁性，是超导体的基本特征。目前已经发现有 27 种元素和数千种合金、化合物具有超导电性。表 12-1-1 为周期表中的超导元素。

1.1 电阻消失

金属的直流电阻率一般随温度降低而减小，在接近绝对零度时则趋于一有限值，此有限值称为剩余电阻率。但是超导体的直流电阻率却在一定低温

下突然消失（小于目前所能测出的最小值 $10^{-26} \Omega\text{cm}$ ），见图 12-1-1。

超导体有电阻时称为处于正常态，电阻消失时称为处于超导态。

1.2 完全抗磁性

超导体处于超导态时，在外磁场强度不大的情况下，磁通线不能穿入厚度为 10^{-5} cm 数量级的表面层 Θ 以里的超导体内部，即超导体内表现完全抗磁性（迈斯纳效应）。这时，它的磁感应强度 B 为零。

因 $B = \mu_0 (H + M)$ (μ_0 为真空磁导率， H 为磁场强度)，故超导体的磁化强度 $M = -H$ 。

超导体的完全抗磁性，是由于外磁场在超导体的透入深度范围内，感生出屏蔽电流（如图 12-1-2b 中的虚线所示），从而产生一个恰好能抵消外磁场

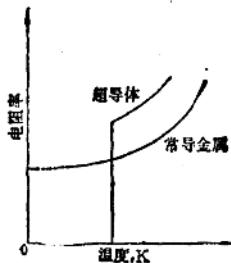


图 12-1-1 超导体和常导金属的电阻率随温度变化示意图

④ 在超导体内距表面为 x 处的磁场强度 $H(x)$ 与外磁场强度 H_0 之间的关系式为 $H(x) = H_0 e^{-x/\lambda}$ ，所以在超导体内距表面 $x = \lambda$ 处的磁场强度为外磁场强度的 $1/e$ ， λ 称为磁场透入深度，它随温度而按关系式 $\lambda = \lambda_0 \left\{ 1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^4 \right\}^{-1/2}$ 变化， λ_0 为在温度 $T = 0 \text{ K}$ 的透入深度。

的附加磁场，使外磁场不能进入超导体内部（见图12.1-2c）。

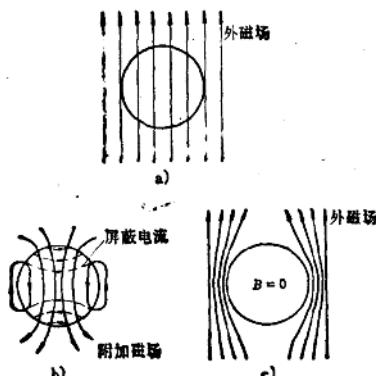


图 12.1-2 超导体的完全抗磁性示意图

2 超导体的基本临界参数

2.1 临界温度

在无外磁场的情况下，超导体由正常态转变到超导态或相反转变的温度称为临界温度，以 T_c 表示。

2.2 临界磁场

使超导体的超导态破坏而转变到正常态，所需的磁场强度，称为临界磁场，以 H_c 表示。大多数元素超导体的 H_c ，近似地按下式随温度 T 而变化：

$$H_c = H_{c0} \left\{ 1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^2 \right\}$$

式中 H_{c0} ——温度在0K的临界磁场

2.3 临界电流和临界电流密度

通过超导体的电流达到一定数值时，也可使超导态破坏而转变到正常态，此电流值称为临界电流，以 I_c 表示。 I_c 一般随温度和外磁场增加而减小。单位截面积上承载的 I_c ，称为临界电流密度，以 J_c 表示。

3 超导体的比热、潜热和同位素效应

3.1 比热与潜热

金属的比热由晶格比热和电子比热两部分组

成。在外磁场为零的情况下，超导体由正常态转变到超导态时，比热发生跃变（见图12.1-3），而晶体结构没有明显变化。这表明超导电现象是由电子引起的。

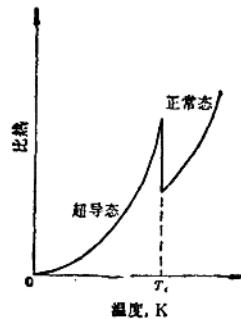


图 12.1-3 超导体的比热随温度变化的示意图

在外磁场为零时，超导体由正常态转变到超导态没有潜热放出。

3.2 同位素效应

超导体的 T_c 与它的同位素质量 m 有以下关系：

$$T_c \propto m^{-\alpha}$$

大多数超导体如Hg、Sn、Pb等的 α 约为0.5，但也有些超导元素、合金和化合物的 α 可小于或大于0.5，也可为零。这个关系表明超导电现象除了和电子有关外，还和电子与晶格振动之间的相互作用有关。

4 超导电性的物理图象

超导体的上述特性可用下述物理图象来解释。这个物理图象认为超导体中传导超导电流的超导电子是结合成对的。超导电子对不能互相独立地运动，而只能以关联的形式作集体运动。当某一电子对受到扰动时，就要涉及到这个电子对所在空间范围内的所有其他电子对。这个空间范围内的所有电子对，在动量上彼此关联成为有序的集体。因此，超导电子对在运动时，就不象正常电子那样，被晶体缺陷和晶格振动散射而产生电阻，从而呈现电阻消失现象。

超导电子对的形成过程可简略说明如下：处于超导态的超导体内的某一个自由电子 e_1 在正离子附

表 12-1-1 周期表中的超导元素

		IA		IIA		VA		VIA		0	
		氢 (H)		锂 (Be) 0.026		铍 (B)		氮 (N)		氦 (He)	
1	氢 (H)	锂 (Li)	铍 (Be)	硼 (B)	碳 (C)	氮 (N)	氧 (O)	氟 (F)	氯 (Cl)	氩 (Ar)	
2	锂 (Li)	铍 (Be)	硼 (B)	碳 (C)	氮 (N)	氧 (O)	氟 (F)	氯 (Cl)	硫 (S)	磷 (P)	砷 (As)
3	钠 (Na)	镁 (Mg)	铝 (Al)	硅 (Si)	磷 (P)	硫 (S)	氯 (Cl)	溴 (Br)	碘 (I)	砹 (At)	氡 (Rn)
4	钾 (K)	钙 (Ca)	钪 (Sc)	钛 (Ti) 0.40	钒 (V) 5.40	铬 (Cr)	锰 (Mn)	钴 (Co)	镍 (Ni)	铜 (Cu) 1.175	镓 (Ga) 1.083
5	铷 (Rb)	锶 (Sr)	钇 (Y)	锆 (Zr)	铌 (Nb)	钼 (Mo)	钌 (Ru)	铑 (Rh)	钯 (Pd)	锇 (Os) 0.85	铼 (Re) 0.85
6	铯 (Cs)	钡 (Ba)	铪 (Hf)	钽 (Ta)	钨 (W)	铼 (Re)	锇 (Os)	锇 (Ir)	铂 (Pt)	铱 (Ir) 0.517	锇 (Os) 3.408 3.722
7	钫 (Fr)	镭 (Ra)	镧 (La) α4.88 β6.00	铈 (Ce)	镨 (Pr)	钕 (Nd)	钷 (Pm)	钐 (Sm)	铕 (Eu)	钆 (Gd) α4.154 β3.949	铽 (Tb) 2.38 7.196
			锕 (Ac)	钍 (Th) 1.38	镤 (Pa) 1.4	铀 (U)	镎 (Pu)	钚 (Am)	镅 (Cm)	锔 (Bk)	锔 (Cf) 0.1
										镥 (Lu) 0.1	镥 (Lu) 0.1

注：元素符号下数字为其临界温度 T_c 值。

近运动时，会吸引正离子而使这个区域的局部正电荷密度增加，当另一个电子 e_2 在这个正电荷密度增加了的场中运动时，就会受到这个场的吸引作用，这个过程相当于 e_1 对 e_2 产生吸引力，即电子 e_1 吸引电子 e_2 。若这个吸引力大于 e_1 和 e_2 之间的库仑斥力，这两个电子就可结合成为一个电子对，如图12·1·4所示。显然，组成电子对的两个电子 e_1 和 e_2 之间的这种吸引相互作用，与正离子振动有关，这种振动可以用相应能量的声子 Θ 来表示。这个吸引作用称为声子诱致电子-电子相互作用。只有在费米面 Θ 上及其附近的两个自旋和动量相等而相反的自由电子才能形成电子对。电子对的两个电子的相互作用范围为 $10^{-4} \sim 10^{-7}$ cm，它随电子平均自由程减少而减少，这个相互作用范围的大小称为相关长度，以 ξ 表示，它比晶格中原子之间的距离(10^{-8} cm)要大得多。

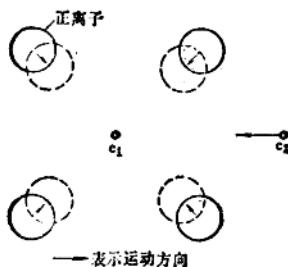


图 12·1·4 电子与正离子相互作用
形成电子对示意图

一个超导电子对的能量比形成它的单独二个正常电子的能量低 2Δ ，这个降低的能量称为能隙，因此超导电子对处在更稳定的状态，正常电子则处在能隙以上的能量更高的状态，如图12·1·5所示。

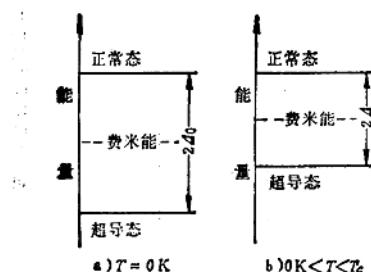


图 12·1·5 超导体的能隙

能隙的大小与温度有关，在 0K 时， $2\Delta_0 = 3.5kT_c$ ， k 为玻尔兹曼常数，其值最大。当电子对获得大于或等于 2Δ 的能量时，就被拆开成为两个独立的正常电子。在温度或外磁场强度增加时，电子对获得能量，能隙随之减小。当温度或外磁场强度增加到 T_c 或 H_c 时，能隙减小到零，超导体由超导态转变到正常态。

除以上所述的物理图象外，还可以用二流体模型来解释超导体的一些特性。二流体模型假定超导体中的传导电子是由正常电子和超导电子两种流体组成的。若取 n_s 和 n_n 分别代表超导电子和正常电子的数目，则总传导电子数 $N = n_s + n_n$ 。温度 $T = 0\text{K}$ 时， $n_s = N$ ， $n_n = 0$ ； $T = T_c$ 时， $n_s = 0$ ， $n_n = N$ ； T 界于 0K 与 T_c 之间时，存在以下变化规律：

$$\frac{n_s}{n_s + n_n} = 1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^4$$

5 超导体的类别

根据在磁场中不同的磁化特征，超导体可分为I类超导体、II类超导体和III类超导体。

5·1 I类超导体

这类超导体在 H_c 以下的磁场中表现出完全抗

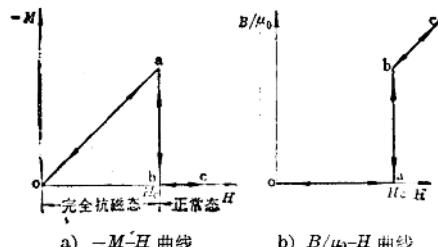


图 12·1·6 I类超导体的 $-M-H$ 和 B/μ_0-H
关系示意图

- ① 当能量传给晶格时，就要引起晶格振动，这种能量是量子化的，称为声子。
- ② 当温度降低到 0K ，金属中的自由电子按照一定的能级分布，直到某一最大能量 E_F 为止。若用电子的动量作为坐标，可作出在金属晶格中电子的等能量曲面，对应于 E_F 的电子等能量曲面称为金属的费米面。不同金属的费米面有不同的形状。

磁性，在 H_c 以上的磁场中则转变到正常态，它具有如图12·1·6所示的 $-M-H$ 、 B/μ_0-H 曲线。当磁场强度增大时，超导体沿曲线 $cabc$ 方向磁化；当磁场强度减小时，则沿原来的途径可逆地由 c 经 b 和 a 到 o 。除Nb、V、Te以外，一般元素超导体都是I类超导体，它们的 H_c 最高值仅为数百Oe。

一般I类超导体的 H_c 随温度 T 增加近似地沿一抛物线减小。如图12·1·7所示。

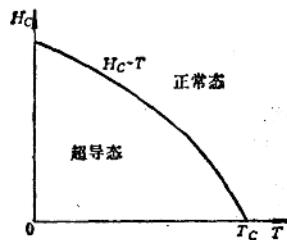
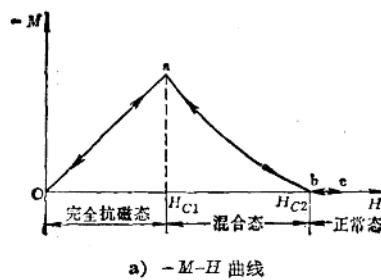


图12·1·7 I类超导体的 H_c-T 关系示意图

对于I类超导体，电流仅在相当于透入深度的表面层中流动，当电流大到使表面上产生的磁场达到 H_c 时，就达到超导体的 I_c 值。对于圆柱形超导体， $I_c=5rH_c$ ， r 为其半径(cm)， I_c 及 H_c 的单位分别为A和Oe。在其表面层中的 J_c 可达 $10^8 A/cm^2$ 。

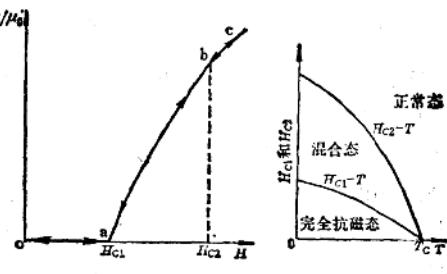
5·2 II类超导体

这类超导体有两个临界磁场： H_{c1} (下临界磁场)和 H_{c2} (上临界磁场)。当外磁场小于 H_{c1} 时，II类超导体与I类超导体一样，具有完全抗磁性。外磁场达到 H_{c2} 时，磁通线开始进入超导体内。随着外磁场强度增加，进入超导体体内的磁通线增多。磁通线进入超导体表明超导体内已有部分区域转变到正常态，但其余部分仍处于超导态，故此时超导体处于混合态。当外磁场强度增加到 H_{c2} 时，超导体内完全转变到正常态。这类超导体的 $-M-H$ 曲线、 B/μ_0-H 曲线和 H_{c1} 及 H_{c2} 随温度变化的关系曲线如图12·1·8所示。当外磁场强度增大时，超导体沿 $cabc$ 方向磁化，如果外磁场逐步减小，则沿 cba 反向进行(见图12·1·8a、b)。具有这种可逆磁化曲线的超导体称为II类超导体(亦称理想的II类超导体)。



a) $-M-H$ 曲线

b) B/μ_0-H 曲线



b) B/μ_0-H 曲线

c) $H_{c1}-T$ 和 $H_{c2}-T$ 曲线示意图

c) $H_{c1}-T$ 和 $H_{c2}-T$ 曲线示意图

处于混合态的II类超导体体内的磁通线与外磁场平行，且彼此相斥，并受到外界的磁压，因而规则地排列成磁通线格子。在一般情况下，为三角形排列，如图12·1·9所示。单根磁通线中心部分可以

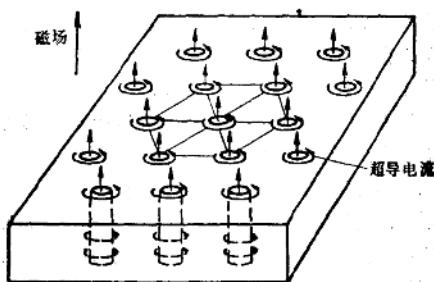


图12·1·9 磁通线格子示意图

当作半径约等于 ξ 的正常态圆柱体，在这个正常芯周围有超导电流流动(图12·1·10a)，此超导电流的密度(图12·1·10b)和正常芯外的磁场(图12·1·10c)大体上都在半径为 λ 的范围内衰减殆尽。

理论分析和实验结果表明：进入超导体内和超

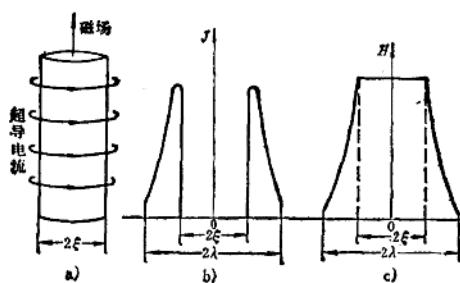


图 12-1-10 单根磁通线的物理图象

导回路中的磁通量是量子化的,即超导体内磁通量不是连续地而是以某一定值的整数倍变化,这一定值为 $\frac{hc}{2e} = 2.07 \times 10^{-7} \text{ G} \cdot \text{cm}^2$ (h 为普朗克常数, c 为光速, e 为电子电荷),它是单根磁通线所具有的磁通量,是超导体内磁通量的最小单位,称为磁通量子,以 ϕ_0 表示。

可以用一个超导特征参量 $\kappa = \frac{\lambda}{\xi}$ (λ 为透入深度, ξ 为相关长度) 来区分 I 类超导体和 II 类超导体。当超导体的 $\kappa < \frac{1}{\sqrt{2}}$ 时, 为 I 类超导体, 当 $\kappa > \frac{1}{\sqrt{2}}$ 时为 II 类超导体。各种超导体的 λ 差别不大,一般不过二、三倍,而 ξ 的变化范围可达三个数量级。因此通过改变 ξ 引起 κ 值改变,可使 I 类超导体成为 II 类超导体。由于 $\xi \propto l^{1/2}$ (l 为超导体的自由电子平均自由程),可以采用减小 l 的方法,例如加入合金元素,使 ξ 减小, κ 值增大,这是 II 类超导体主要是合金和化合物的原因。

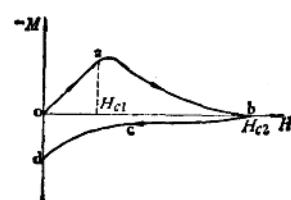
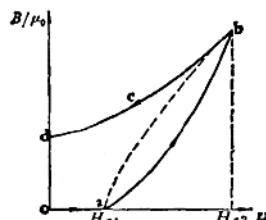
进入超导体内的磁通数目随外磁场强度增大而增多,当磁通线的正常芯开始接触时,便达到 H_{c2} 。在外磁场强度增大时,超导电子对的顺磁磁能也增加,当外磁场增加到使电子对中的两个自旋相反的电子转化成为自旋相同的两个自由电子时,便达到超导体的 H_{c2} 的顺磁限 B_p , $B_p = 1.84 T_0$ (T), $B_p = \mu_0 H_p$ 。但电子的轨道运动可使 H_{c2} 超过 H_p ,因此实验观察到的 H_{c2} 是上述因素的综合结果。

处于完全抗磁态的 II 类超导体和 I 类超导体一样,电流也只在深度为 λ 的表面层内流动,其 I_c 取决于 H_{c1} 的大小。处在混合态的 II 类超导体,传输电流对磁通线产生电磁力(洛伦兹力),磁通线在此

电磁力的作用下运动而产生电场,感生电势,引起能量损耗。因此, II 类超导体处于混合态时,体内不能承载电流,即不能承载体电流。

5·3 III类超导体

如果在 II 类超导体中引入某些晶体缺陷(如位错、晶界、第二相粒子等),则它的 $-M-H$ 曲线和 B/μ_0-H 曲线如图 12·1-11 所示。当外磁场强度增大时,曲线由 o 经 a 到 b, 当外磁场强度减小时,则由 b 经 c 到 d, 出现剩磁 od, 表明磁化过程是不可逆的。这种超导体称为 III类超导体(亦称硬超导体或非理想 II 类超导体)。因晶体缺陷和磁通线相互作用,磁通线的能量降低,使磁通线在进入和排出超导体时都受到阻力。通常将晶体缺陷阻碍磁通线运动的作用称为钉扎作用,产生钉扎作用的力称为钉扎力。这样,在增大外磁场强度时,III类超导体较 II类超导体难于磁化,在图 12·1-11b 中表现出 III类超导体的 B/μ_0-H 曲线(实线 ab)在 II类超导体的 B/μ_0-H 曲线(虚线 ab)之下,当外磁场强度减小以至为零时,III类超导体的 B/μ_0-H 曲线 bcd 在虚线 ab 之上,表明仍有部分磁通线被钉扎在超导体体内,在图 12·1-11a、b 中表现为剩磁 od。

a) $-M-H$ 曲线

b) B/μ_0-H 曲线
图 12·1-11 III类超导体的 $-M-H$ 及 B/μ_0-H 关系示意图

由于晶体缺陷能钉扎磁通线(如图 12·1-12)而阻碍磁通线运动,因而 III类超导体处于混合态时,

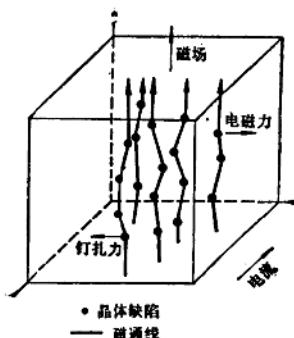


图 12·1-12 晶体缺陷钉扎磁通线示意图

可以无阻地传输巨大的直流电流,它的大小取决于传输电流产生的电磁力与钉扎力之间的平衡,钉扎力愈大,传输电流亦愈大。当传输电流超过临界电流 I_c 时,电磁力大于钉扎力,磁通线就会运动而产生损耗。钉扎力大小和晶体缺陷的数量、大小、分布与性质密切相关,因而对超导体的组织结构非常敏感。晶体缺陷引起钉扎的原因可以是它们和其周围基体在超导性能上的不同,或者是电磁相互作用,也可以是力学上的弹性相互作用。

有些 III类超导体如 Nb₃Sn 和 NbTi 等除了能承载巨大的无损直流电流外,还有很高的 T_c 和 H_{c2} ,因而在电工技术中有重要的应用价值。

I、II 和 III类超导体在交变磁场中,均会出现交流损耗。处于抗磁态的超导体,在频率 f 小于 10^{10}Hz 时,不会有显著的交流损耗,但由于超导体的表面凹凸不平,造成磁场集中,局部地方超过 H_c (I类超导体)或 H_{c1} (II类和III类超导体),亦使抗磁态局部破坏而引起交流损耗。处在混合态的超导体中,交流损耗起因于磁通线运动引起的能量耗散,它包括:(1)磁滞损耗,起因于晶体缺陷对磁通线的钉扎,每秒内放出的能量相当于磁滞回线包围的面积和频率的乘积;(2)粘滞损耗,是磁通线芯中正常电子运动时产生的能量损耗。在频率小于 10^6Hz 时主要是磁滞损耗,大于 10^6Hz 时主要是粘滞损耗。

现有的 III类超导体在工频强磁场下的交流损耗很大,限制了它在电工技术中的广泛应用。

6 超导体的隧道效应

超导体的隧道效应包括正常传导电子隧道效应和超导电子对隧道效应两种。

6·1 正常电子隧道效应

在两片金属之间夹以厚度为几十到几百 Å(10^{-8}cm)的绝缘层,就构成一个隧道结。在两片金属都处于正常态的情况下,隧道结的电流 I 和电压 V 之间具有如图 12·1-13 的线性关系, $\frac{dI}{dV}$ 几乎与温度无关。如果结中的一片金属处于超导态,则结的 $I-V$ 曲线如图 12·1-14 所示(图中 2Δ 为超导体的能

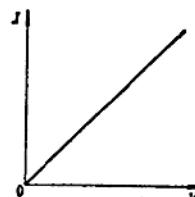


图 12·1-13 正常金属结的 $I-V$ 曲线示意图

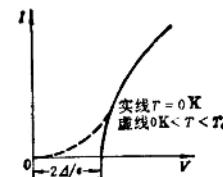


图 12·1-14 超导体-正常金属结的 $I-V$ 曲线示意图

隙, e 为电子电荷)。若构成结的两片金属都处于超导态,而且它们的能隙相差较大,则隧道结的 $I-V$ 曲线具有图 12·1-15 的形式(图中 $2\Delta_1$ 、 $2\Delta_2$ 分别为组

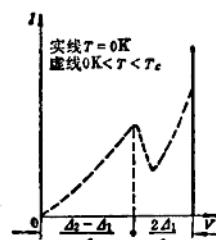


图 12·1-15 超导体-超导体结的 $I-V$ 曲线示意图

成结的两块超导体的能隙, e 为电子电荷)。在曲线上出现电流峰值和负阻区,类似于半导体隧道二极管的特性。上述隧道效应是由正常电子产生的。

6.2 超导电子对隧道效应

(1) 在两块超导体之间夹以 10 \AA 左右的绝缘层，就构成超导电子对隧道结。由超导电子对引起的隧道效应（称为约瑟夫逊效应），具有下述三个电磁特性：

(1) 若在隧道结两端接以直流电源，电流可以无阻地通过绝缘层，结的两端电压为零；但当电流大于超导电子对隧道结临界电流 I_J 时，则在结的两端产生电压， I_J 的大小通常可达几十毫安，亦可小于1微安。隧道结的 $I-V$ 曲线如图 12.1-16 所示。

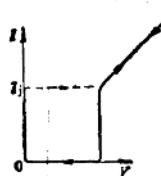


图 12.1-16 超导电子对隧道结的 $I-V$ 曲线示意图

(2) 隧道结的临界电流 I_J 和外磁场 H 之间有如下的周期关系：

$$I_J = I_{J0} \frac{H_0}{H} \sin \frac{H}{H_0}$$

式中 I_{J0} ——外磁场为零时隧道结的临界电流；
 H_0 ——构成隧道结的两块超导体之间的间隙中磁场强度

$H_0 = \phi_0 / \mu_0 l d$, l 、 d 分别为两块超导体之间的间隙的长度和宽度， ϕ_0 为磁通量子， μ_0 为其磁导率。

图 12.1-17 为超导电子对隧道结的 I_J/I_{J0} 随 H/H_0 的变化关系。

上述两个特性称为直流约瑟夫逊效应。

(3) 若在隧道结两端加上直流电压 V ，则不仅有正常电子的隧道效应，还存在正弦波的高频交变超导电流，并向外辐射电磁波，其频率 $f = \frac{2e}{h} V$ ，式中 h 为普朗克常数， e 为电子电荷， $\frac{2e}{h} = 483.6 \text{ MHz}/\mu\text{V}$ 。这样，若 V 为几微伏， f 则在微波范围；若 V 为几毫伏， f 则在远红外区。这个特性称为交流约瑟夫逊效应。

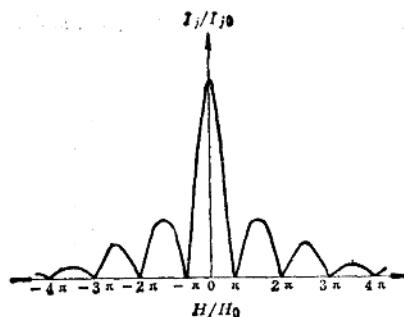


图 12.1-17 超导电子对隧道结的 I_J/I_{J0} 与 H/H_0 的关系示意图

如果将高频电磁波（微波和远红外区）辐照到结上，则在结的 $I-V$ 曲线上会出现一系列台阶，如图 12.1-18 所示。第 n 个台阶的电压 $V_n = \frac{h f'}{2e}$ ， f' 为辐照的电磁波的频率。

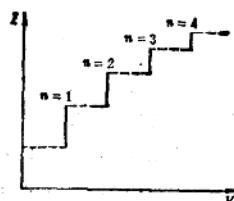


图 12.1-18 隧道结 $I-V$ 曲线因高频电磁辐照而产生台阶示意图

超导体的隧道效应特别是约瑟夫逊效应的发现，开拓了超导电现象在精密电磁测量和电子技术中的新应用。超导量子电子学，就是在发现这个效应的基础上发展起来的。

7 超导性的应用

超导体的特性，如电阻消失、完全抗磁性、隧道效应、在强磁场中能承载很大的超导电流和它在发生超导-正常转变时物理性能的变化，已开始在许多科学技术领域中得到应用，并显示出突出的优点和广阔的前景。其典型应用如表 12.1-2 所示。

表 12.1-2 超导体的典型应用

超导体的特性	超导装置	特点	应用
超导电性	磁体	体积小、重量轻,没有焦耳热损耗,不需要水冷却,磁场稳定(每周变化小于 10^{-7}),磁场梯度大(140kOe/cm),磁场均匀性高(在1cm的球形空间为 10^{-7}),超导磁体的磁场空间由 1cm^3 到数十 m^3 ,磁场强度由2到170kOe以上,储能0.01~1000MJ	电机、磁流体发电、储能、受控热核反应、高能物理研究用粒子加速器与气泡室、固体物理磁力选矿、电磁推进、磁悬浮运输、磁医疗、生物医学、污水处理、宇宙航行等
	电力电缆	损耗低,功率大(可达10000MVA以上)	大容量输电
	同轴线及同轴电缆	衰减小,使用频率高,屏蔽性能优良,传输功率大	延迟线、远距离讯号传送
完全抗磁性	天线	辐射效率比常规天线大二个数量级以上	天线小型化
	重力仪	漂移率 $<10^{-9}/30\text{天}$	预报地震,观察地壳运动
	陀螺仪	无机械摩擦	导航
超导电子对碰撞道效应	轴承	无机械摩擦	高速转动部件
	磁强计	可检测 10^{-11}Oe 的磁场强度	精密电磁测量
	磁场梯度计	可检测 10^{-11}Oe/cm 的磁场梯度	
正常电子隧道效应	检流计	可检测 $10^{-8}\sim 10^{-9}\text{A}$ 的电流	
	伏特计	可检测 $10^{-16}\sim 10^{-17}\text{V}$ 的电压	
	电压基准仪	可监视或取代现有的标准电池,使用时对环境不敏感	
超导转时物理性能变化	e/h 测定仪	$2e/h$ 精确度达到 0.12 ppm	
	微波发生器	发生 5~1000 GHz 的电磁辐射	微波发射源
	辐射探测器	检测频率从微波到远红外区,灵敏度 10^{-15}W ,响应时间为 10^{-9}s	亚毫米波通讯,射电天文台设备
超导转变温度	逻辑元件	开关时间可达 10^{-11}s ,功耗 $1\mu\text{W}$	高速大容量电子计算机
	量子探测元件	工作频率在远红外区,毫米波波段	探测微波和亚毫米波辐射
	声子发生和探测元件	发生和探测声子的频率可达 10^5Hz 数量级	
超导能隙探测元件	超导能隙探测元件		研究超导体能隙特性
	测辐射热计		精密辐射测量
	液面指示计		氯液面测定
超导冷子管	冷子管	体积小、重量轻、功耗低,易于制造和连接	开关元件

第2章 超 导 材 料

目前，电工技术中主要使用由 III类超导体制成的超导材料。

1 影响超导材料使用性能的主要因素

超导装置运行时，须使超导材料中的超导体处于超导态，并能可靠地控制其超导-正常态转变。为此，必须掌握超导材料的使用性能及影响这些性能的主要因素。电工技术中应用的超导材料的主要超导性能是超导体的临界温度 T_c 、临界磁场 H_c 、 H_{c2} 、临界电流密度 J_c 、超导材料在交变场中的交流损耗量 W_{AC} 。III类超导体的 T_c - H_{c2} - J_c 曲面，如图 12·2-1 所示，曲面以内是超导态区，曲面以外是正常态区。

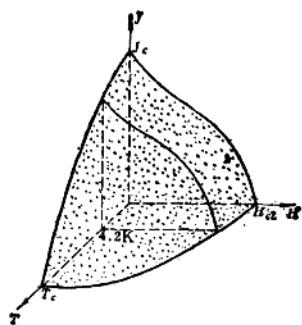


图 12·2-1 III类超导体 T_c - H_{c2} - J_c 曲面示意图

1.1 影响临界温度的因素

超导装置须在低于超导体 T_c 的温度下运行，因此超导体的 T_c 对超导装置的工作温度有很大影响。超导体的 T_c 愈高，用它制成的超导装置，就能在较高的温度下使用，从而可减低致冷费用。同时，超导体其他的一些超导性能，一般也随 T_c 的提高而改善。现有超导体的 T_c 大多数低于常压下液氢的沸点 (20.4K)，用溅射法制备的 10^3 \AA 的 Nb_3Ge 薄膜，其 T_c 可达 23K 左右。但目前超导装置一般在 4.2K 的液氮中使用，一些由较高 T_c 超导体做成的超导装置亦可在 8~14K 的气氮中使用。

T_c 主要由超导体的化学组成、晶体结构等因素所决定，某些化合物超导体的晶体缺陷对其 T_c 也有较大影响。实验表明：(1) T_c 与超导体的晶体结构类型有关，例如： β -W 型，NaCl 型超导体的 T_c 可达 15K 以上； α -Mn 和拉维斯 (Laves) 相型超导体的 T_c 可在 10K 以上；体心立方型超导体可在 10K 左右。(2) T_c 与超导体分子中的总价电子数 e 和总原子数 a 之比 e/a 有关。对过渡族金属的 β -W 型化合物，一般当 e/a 约为 4.7 和 6.5 时， T_c 有高的峰值。

T_c 随外磁场强度增大而下降。

一些超导体经大剂量的高能粒子辐照后， T_c 下降。

为了进一步研究提高超导体的 T_c ，目前正在探索用各种方法提高 β -W 型化合物的 T_c ，以期在液氢温度下使用。为了更进一步提高 T_c ，正寻求新类型超导体和新的超导机制。

1.2 影响临界磁场的因素

超导装置是在一定的磁场中工作，超导体必须能在相应的磁场中保持必要的超导性能。

在抗磁状态使用的超导体，应有高的 H_c (I类超导体) 和 H_{c1} (II类和 III类超导体)。 H_c 和 H_{c1} 随工作温度上升近似地沿抛物线下降。 H_{c1} 随 T_c 提高而提高，随超导体的正常态电阻率 ρ_n \ominus 增大而降低。退火和表面精加工可提高超导体的 H_{c1} 。经过充分退火后 Nb 的 H_{c1} 外推到 0K 时约为 1.9kOe 左右。

用于产生高磁场或在高磁场中工作的 III类超导体应有较高的 H_{c2} 。 H_{c2} 必须高于使用中遇到的最大磁场强度或磁感应强度。 H_{c2} 随 T_c 提高而提高。 H_{c2} 对超导体的微观结构虽不十分敏感，但 ρ_n 的增加亦可使 H_{c2} 提高。通常在合金超导体中， ρ_n 对 H_{c2} 的这种影响比化合物超导体显著。在化合物超导体中，一般通过提高 T_c 的方法来提高 H_{c2} 。 H_{c2}

\ominus 温度在 T_c 以下，通过增加外磁场，使超导体转变为正常态时测出的电阻率，称为相应温度下超导体的正常态电阻率 ρ_n 。

随工作温度上升而沿抛物线下降，一些III类超导体的 H_{c2} 随温度变化的曲线见图12·2·2，其中化合物超导体 $Pb_{0.7}Eu_{0.3}Gd_{0.2}Mo_6S_8$ 在4.2K时 H_{c2} 可高达580kOe，外推到0K时 H_{c2} 接近700kOe。

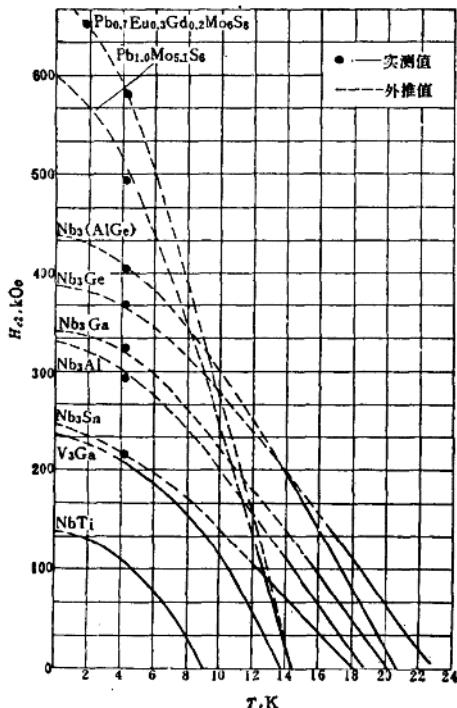


图12·2·2 一些III类超导体的 H_{c2} 随温度变化曲线图

当超导体薄膜的厚度远小于透入深度 λ 时， H_{c1} 或 H_c 可有数量级的提高，厚度越薄， H_{c1} 或 H_c 越高。此外，某些薄膜III类超导体，因 ρ_n 增大而使 H_{c2} 显著提高，如 ρ_n 为 $180 \times 10^{-6}\Omega\text{cm}$ 的块料NbN在4.2K时 H_{c2} 为130kOe左右，而 ρ_n 为 $700 \times 10^{-6}\Omega\text{cm}$ 的薄膜NbN在4.2K时 H_{c2} 可达230kOe以上。

1·3 影响临界电流密度的因素

超导材料的电流密度越大，超导装置所需的超导材料数量越少，从而相应地减小装置的体积和重量，并使材料和致冷的费用显著下降。超导材料使用中允许承载的传输电流密度很大程度上取决于超导体的临界电流密度 J_c 。用于磁体的III类超导体

仅当 J_c 大于 $10^4\text{A}/\text{cm}^2$ 时，和正常导体如Cu相比才能显示出优越性。

J_c 对超导体的微观结构极其敏感，如用不同方法制备的具有相同化学成分的合金超导体，它们的 T_c 和 H_{c2} 虽然十分相近，但 J_c 可有数量级的差异。为提高 J_c ，应通过恰当的制备工艺，获得合宜的微观结构，从而对磁通线运动产生强的钉扎力。合金超导体的可塑性好，可通过机械变形及热处理，或在添加其他元素后再经机械变形及热处理等方法，来提高 J_c 。化合物超导体的可塑性差，则可用细化晶粒或形成弥散的第二相粒子等方法。此外，较小剂量的高能粒子辐照所产生的晶体缺陷，一般亦可使超导体的 J_c 提高。

J_c 一般随工作温度升高而减低，这一现象是引起III类超导体中磁通跳跃（见3·1）的主要原因。 J_c 随工作温度降低而增大，利用这个现象，可使磁体的磁场强度进一步提高，如一个在4.2K时最大中心磁场强度为88kOe的磁体，当降温至2.2K时，最大中心磁场强度可增加到110kOe。

J_c 一般随磁场强度增大而下降。 J_c 与磁场方向有关，一般在磁场方向和电流方向垂直时， J_c 最小，这时， J_c 随外场的变化近似地可由 $J_c = \frac{J_0 B_0}{(B_0 + \mu_0 H)^n}$ 表示，式中 $0 < n \leq 1$ ， J_0 、 B_0 为常数。

超导体的微观结构的各向异性会引起 J_c 的各向异性。

目前，超导体的 J_c 可达 $10^6\text{A}/\text{cm}^2$ 数量级。

实用的超导材料是由超导体和热磁稳定材料、结构加固材料、绝缘材料等构成的复合导体，因此超导材料的临界全电流密度为 $\frac{A_s}{A} J_c$ ， A 是复合导体的总截面积， A_s 是超导体截面积。当用超导材料绕成磁体使用时，绕组的全电流密度不仅和超导材料的全电流密度有关，而且和磁体结构，冷却通道等有关，它是磁体设计中一个重要参数，对磁体的尺寸的影响很大。

在超导交流电力电缆等应用中，超导体在表面上承载电流，通常用表面电流密度来表示。表面电流密度为垂直于电流方向的单位表面宽度上通过的电流。

1·4 影响交流损耗的因素

超导材料在交变电场和交变磁场的情况下，会

出现不同程度的交流损耗，从而增加致冷费用，甚至限制了超导电技术在某些电工领域中的应用。目前正在研究和发展各种低交流损耗的超导材料。

超导体在磁滞损耗为主的频率范围内，根据外磁场 H 透入 III 类超导体的情况，交流损耗 W_{A0} 大体上可分为如图 12·2·3 所示的四个区域。如图在厚度为 δ 的超导体内，直线表示在不同外磁场下，超导体内的磁场分布，如在外磁场 H_A 时，在 δ 处的磁场强度为 $H_{\alpha 0}$ 。区域 I 为抗磁状态区， $H < H_{c1}$ ， W_{A0} 较小，一般并随 H_{c1} 增高而下降，超导体表面越光滑平整， W_{A0} 越小。区域 II 为磁场部分透入区， $H_{c1} < H < H_p$ ， H_p 相应于磁场透入到超导体中心轴线时的外磁场强度， W_{A0} 正比于 B_m^2 ， B_m 为超导体内最大磁感应强度， n 约为 3。 W_{A0} 还反比于 J_c 。如果交变磁场是超导体本身的传输电流产生的，则 W_{A0} 和交变电流峰值的 n 次方成正比（ n 亦约为 3），和 J_c 成反比。区域 III 为磁场完全透入区， $H_p < H < H_{c2}$ ，整个超导体处于混合态。 W_{A0} 与 J_c 、 B_m 成正比。在给定超导体体积的情况下， W_{A0} 正比于 δ ， δ 是超导体在垂直磁场方向上的厚度。若在外磁场中的超导体同时承载交变传输电流， W_{A0} 增加。但一般由于传输电流密度小于临界电流密度，传输电流引起的损耗和透入外磁场引起的损耗相比，通常可忽略不计。对用于磁体的超导体，要求 J_c 大，为了降低 W_{A0} ，可减少 δ 。区域 IV 为正常态区， $H > H_{c2}$ ，超导体转变为正常态，产生正常态损耗。

W_{A0} 与交变电和磁场的波形无关。

实用的超导复合导体特别是超导多纤维复合导体（参见本章第 3·6 节）在磁场完全透入的情况下，

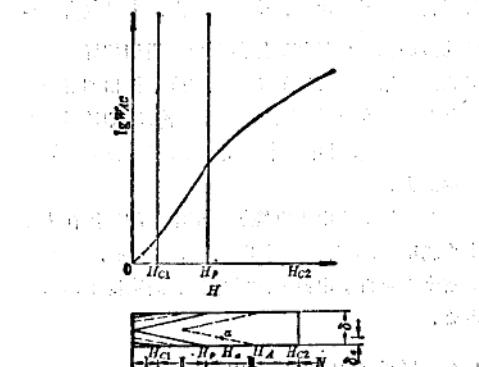


图 12·2·3 III类超导体中 W_{A0} 随外磁场透入情况而变化的示意图

交流损耗由下述四部分组成：(1) 超导体的磁滞损耗 Θ ，此损耗正比于交变场的频率 f 和超导体的直径 d ，因此，将超导体纤维化可降低损耗量。(2) 基体金属的涡流损耗，它和频率 f 的平方成正比，并与基体金属电阻率 ρ_0 成反比，在多纤维复合导体中还与拧扭节距 L_p 的平方成正比 (L_p 见本章第 3·6 节)。(3) 自场损耗，在传输电流产生的交变自场下，超导体纤维间发生电磁偶合，引起附加的损耗。它和复合导体直径 D 的平方成正比。采用小直径复合导体作为股线进行换位编织后组合使用，可降低这部分损耗。(4) 其他由于磁场不均匀引起的附加损耗。因此，为减低多纤维复合导体的交流损耗，应减小 d 、 L_p 和 D ，增加 ρ_0 。

在抗磁状态使用的电工装置如交流电力电缆、谐振腔等一般选用高 H_{c1} 或高 H_p 的超导体如 Nb、Pb 等。为减小交流损耗，应力求表面光滑平整并进行适当退火。III类超导体如 Nb₃Sn 多纤维复合导体在如图 12·2·3 所示的区域 II 中使用，交流损耗较小，在交流电力电缆中也有采用可能。磁场变化率小于 10 kOe/s 的中、慢脉冲高场磁体，可采用超导体纤维直径 d 为 10×10^{-4} cm 以下的 NbTi-Cu 或 NbTi-Cu-CuNi 复合导体。

2 超导体

超导体按其化学组成可分为：元素超导体、合金超导体、化合物超导体。

2.1 元素超导体

元素超导体有 Nb、V、Te、Pb、Hg、Sn、In。等除 Nb、V、Te 为 II 类超导体外，其他元素超导体均为 I 类超导体。

元素超导体的超导性能见表 12·2·1，其中 I 类

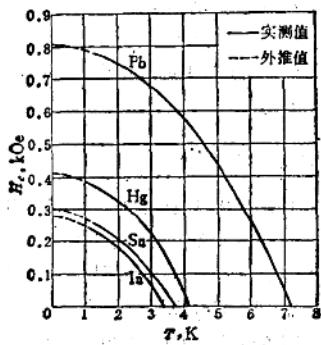
⊕ 超导体中磁滞损耗近似计算公式：假定 J_c 与 H 无关，在仅有外磁场时，对于厚度为 δ 的薄带，在带面平行于外磁场的情况下：(1) 磁场透入到带的中心轴线时，外磁场强度 $H_p = 0.2\pi J_c \delta$ (Oe)。(2) 在 $H < H_p$ 的部分透入区，当外磁场变化一周时，每周单位面积的磁滞损耗为 $4.22 \times 10^3 \frac{E_m^2}{J_c}$ (J/cm²)。在 $H_{c2} > H > H_p$ 的完全透入区，每周单位体积的磁滞损耗为 $\delta E_m J_c \times 10^{-4}$ (J/cm³)。 δ 为超导体厚度 (cm)， J_c 为临界电流密度 (A/cm²)， E_m 为超导体内最大磁感应强度 (T)。

表 12.2-1 一些元素超导体的超导性能

元素超导体	晶型	T_c K	$H_c(4.2K)$ kOe	$H_c(0K)$ kOe (外推值)	$H_{c1}(4.2K)$ kOe	$H_{c2}(4.2K)$ kOe
Nb	体心立方	9.25	—	—	0.4~1.6	3~5.5
V	体心立方	5.4	—	—	0.3~1.5	1.2~2.7
Pb	面心立方	7.20	0.57	0.803		
Hg	菱形	4.15	0	0.411		
Sn	四方	3.72	0	0.305		
In	面心立方	3.40	0	0.281		

超导体的 H_c-T 曲线见图 12.2-4。其物理性能见表 12.2-4。

实际应用的元素超导体主要是 Nb 和 Pb，可用于制造超导交流电力电缆、高 Q 值谐振腔、超导电子学器件及通讯电缆等。

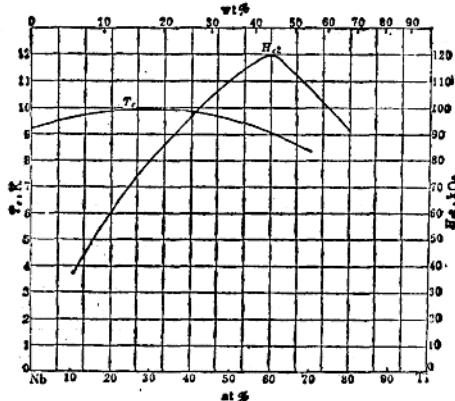
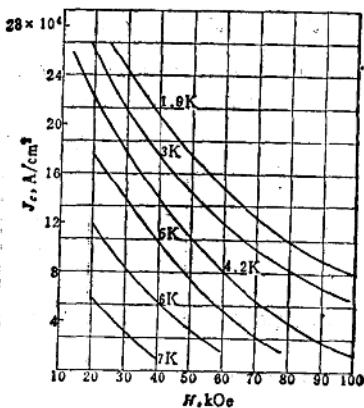
图 12.2-4 一些元素超导体 H_c-T 曲线

2.2 合金超导体

目前应用较广的合金超导体是 NbTi 系合金和 NbZr 系合金。它们的超导性能和可塑性较好，易于加工成各种形状的材料。成本较低。

2.2.1 NbTi 合金

NbTi 合金的 T_c 、 $H_{c2}(4.2K)$ 随含 Ti 量的变化见图 12.2-5。含 Ti 量在 (35~78) at % (原子百分比) 可作实用超导体。Nb-60 at % Ti 合金比 Nb-70 at % Ti 合金更适用于磁场较高的场合，但后者在较低磁场下可有较高的 J_c 。应用较普遍的是 Nb-66 at % Ti (即重量百分比为 50 wt% Ti) 左右的合金，其超导性能见表 12.2-2。NbTi 合金的 J_c 与磁场、含 Ti 量和制造方法等有显著的关系。常用 Nb-50 wt % Ti 合金在不同的温度下的 J_c-H 曲线见图 12.2-6。在 NbTi 合金中加入少量的 Ge、Cu、O 等

图 12.2-5 NbTi 合金 T_c 、 $H_{c2}(4.2K)$ 和含 Ti 量的关系图 12.2-6 Nb-50 wt % Ti 合金在不同温度下的 J_c-H 曲线

杂质元素还可进一步提高 J_c 。NbTi 合金主要通过机械变形 (如拉丝) 和热处理 (通常热处理温度为 250~450°C) 来提高 J_c 。NbTi 合金的可塑性很好，

① 本篇超导体的 J_c 值，是电流垂直于外磁场方向的常用典型数值。