

超  
导  
电  
材  
料

# 超导材料

中国科学院物理研究所  
《超导材料》编写组

73.172/144

及

社

科学出版

73.173  
144

# 超 导 电 材 料

中国科学院物理研究所  
《超导电材料》编写组

科学出版社  
1973

## 内 容 简 介

本书是根据国外这一领域内最新资料编写而成的。主要介绍超导电性现象、强磁场超导磁体材料(超导合金材料、超导化合物材料、新工艺和新材料),以及超导材料的检验和分析方法等。

本书可供从事这方面工作的生产和科研人员参考。

## 超 导 电 材 料

中国科学院物理研究所《超导电材料》编写组

\*

科 学 出 版 社 出 版

北京朝阳门内大街 137 号

中 国 科 学 院 印 刷 厂 印 刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

\*

1973年2月第 一 版 开本: 787×1092 1/32

1973年2月第一次印刷 印张: 9 5/8 插页: 4

印数: 0001—12,000 字数: 224,000

统一书号: 13031·58

本社书号: 134·13—3

定 价: 1.50 元

## 毛主席语录

对于外国文化，排外主义的方针是错误的，应当尽量吸收进步的外国文化，以为发展中国新文化的借镜；盲目搬用的方针也是错误的，应当以中国人民的实际需要为基础，批判地吸收外国文化。

打破洋框框，走自己工业发展道路

外国有的，我们要有，外国没有的，我们也要有。

## 前 言

为适应工农业生产和科学技术发展的需要，我们编写了这本《超导电材料》。

强磁场超导磁体材料是自六十年代才发展起来的一种新型材料，近几年来发展很快。用这种材料制成的强磁场超导磁体，已在许多尖端科学技术部门中得到了应用，并显示出了极大的优越性。

在编写过程中，我们尽量选用具有代表性的，而且能够反映当前国际上这一领域内先进水平和发展动向的最新资料，同时也注意到结合我国国内科学研究和生产情况。

由于我们的政治思想水平和业务能力都有限，因此，在材料的取舍和编写方式等方面，一定有许多缺点和错误，请广大读者予以批评指正。

30411

· 1 ·

# 目 录

前言	i
第一章 超导电性现象	1
1.1 引言	1
1.2 第一类超导体	2
1.3 第二类超导体	3
1.4 不均匀的第二类超导体	4
1.5 现代超导微观理论	5
1.6 第二类超导体的理论	9
1.7 不均匀第二类超导体的磁力线钉扎-蠕动模型	12
1.8 不均匀第二类超导体的海绵网络模型	15
1.9 经验规律	17
第二章 强磁场超导磁体材料综述	25
2.1 发展强磁场超导磁体材料的重大意义	25
2.2 对强磁场超导磁体材料的基本要求	29
2.3 强磁场超导磁体材料的分类、工艺、性能和产品概况	30
2.4 强磁场超导磁体材料的研制和生产中的若干问题	38
2.5 发展趋势	41
第三章 超导合金材料	48
3.1 概况	48
3.2 铌-钛合金材料	51
3.2.1 高临界电流的超导 Nb-Ti 合金	51
3.2.2 热处理对 Nb-Ti 系合金超导性能的影响	52
3.2.3 热机械处理对 Nb-Ti 合金超导性能的影响	60
3.2.4 影响 Nb-Ti 合金超导性能的某些因素	63
3.2.5 组织结构对 Nb-50 Ti 和 Nb-65 Ti 超导性能的影响	68

3.2.6	大磁体所用的一种完全稳定的超导带	86
3.3	铌-钴合金材料的工艺和性能	92
3.4	三元合金材料	96
3.4.1	Nb-Zr-Ti 三元合金的超导性能	96
3.4.2	Nb-Ti-Ta 三元合金的某些超导性能	103
第四章	超导化合物材料	108
4.1	超导 Nb <sub>3</sub> Sn 化合物材料	108
4.1.1	Nb-Sn 系统相图	108
4.1.2	生产 Nb <sub>3</sub> Sn 化合物材料的工艺特点	109
4.1.3	气相淀积 Nb <sub>3</sub> Sn 的制备及其性能	111
4.1.4	Nb <sub>3</sub> Sn 带的电磁性能	132
4.1.5	有关气相淀积 Nb <sub>3</sub> Sn 技术的一些发展	142
4.1.6	Nb-Sn 超导体电缆	150
4.1.7	镀铜锡合金的 Nb <sub>3</sub> Sn 扩散法新工艺	157
4.1.8	用扩散法制备的 Nb <sub>3</sub> Sn 带的超导性质	157
4.1.9	扩散法制 Nb <sub>3</sub> Sn-铜-不锈钢复合导体的设计原则和 实验方法	162
4.1.10	Nb <sub>3</sub> Sn 多层复合扩散法工艺	164
4.2	超导 V <sub>3</sub> Ga 化合物材料	171
4.2.1	V-Ga 相的扩散生成	171
4.2.2	V <sub>3</sub> Ga 线的制备工艺及其超导性能	172
4.2.3	添加铜对扩散法制备的 V <sub>3</sub> Ga 化合物的影响	176
4.2.4	V <sub>3</sub> Ga 带在高场下的临界电流	190
4.3	Nb <sub>3</sub> (Al <sub>3</sub> Ge) 化合物	191
4.4	提高化合物临界电流的几种途径	198
第五章	新工艺和新材料	207
5.1	复合超导体	207
5.2	复合导体的稳定性	213
5.3	反应性溅射超导薄膜	219
5.4	等离子体喷镀法	224
5.5	一种新型的强磁场超导体 V <sub>2</sub> Hf <sub>x</sub> Zr <sub>1-x</sub>	228
5.6	高温超导电性(有机超导体)	232

5.7 金属氢的高温超导电性及其制备·····	236
第六章 超导材料的检验和分析方法·····	243
6.1 超导临界特性的低温检验方法·····	243
6.1.1 临界温度的测量·····	243
6.1.2 临界磁场的测量·····	247
6.1.3 临界电流的测量·····	250
6.1.4 有关的低温技术·····	255
6.2 超导材料的金相研究·····	260
6.3 $Nb_3Sn$ 的组分分析方法·····	269
6.4 长线(带)的检验·····	281
6.4.1 利用物理方法探测长超导线(带)的成分、组织的 不均匀性和缺陷·····	282
6.4.2 测量长线的局部临界电流的装置·····	287
6.4.3 超导 $Nb_3Sn$ 螺线管中退化效应的分析·····	289
附录 I 超导元素·····	297
附录 II 某些超导合金·····	300
附录 III 某些超导化合物·····	302



# 第一章 超导电性现象

## 1.1 引言

一般的金属材料,在接近绝对零度的温度范围内,随着温度的下降,其电阻率趋近于一有限的常数。但是,对某些纯金属元素、合金和化合物等超导体来说却不然,它们在某一特定的温度  $T_c$  附近,其电阻突然消失,这种现象叫超导电性。图 1.1 表示正常金属和超导体的电阻随温度变化的情形。

超导体从一有限电阻的状态(正常态)向零电阻状态(超导态)的过渡称为正常-超导转变。发生转变时的温度  $T_c$  称为临界温度。

此外,外磁场不能穿透一大块超导体。如果是在外磁场中过渡到超导态,那末,磁场就从超导体内部排出(迈斯纳效应)。

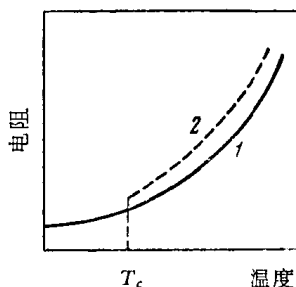


图 1.1 电阻随温度变化的关系  
1——正常金属; 2——超导体。

自 1911 年发现超导电性现象以来,已经发现有 28 种金属是超导体;还发现千种以上的化合物和合金有超导电性。它们过渡到超导态的转变温度在  $0.0002$  (铊)— $21^\circ\text{K}$  [ $\text{Nb}_3(\text{Al}_{0.75}\text{Ge}_{0.25})$ ] 之间。随着研究工作的进展,超导元素、合金和化合物的数目还在不断地增加。

由于低温技术的飞速发展,为研究和利用超导电现象提供了良好的基础。通过大量的实验和理论研究工作,不仅对

学科本身有了较为深入的了解，一个基本上合理的物理图象业已建立，并在其应用方面展示出广阔的前景。

## 1.2 第一类超导体

所有均匀的超导体（其不均匀性的尺度不大于原子的大小）可以分为两类：第一类超导体——所有的纯金属（除铌和钒外）。第二类超导体——铌、钒和所有其他的超导合金和化合物。

第一类超导体（理想的）除了由过渡到超导态的转变温度（ $T_c$ ）来表征外，还有另一参量临界磁场（ $H_c$ ），它是在给定的测量温度时，为破坏样品的超导电性所要求的最小磁场。在绝对零度时， $H_c$  为最大值。当温度升高时，临界磁场降低并最终变为零。它与温度的关系可用公式  $H_c = H_0 \left[ 1 - \left( \frac{T}{T_c} \right)^2 \right]$

表示。

第一类超导体，临界磁场的值是不大的——几百高斯的数量级。沿着第一类超导体流动的电流是在表面附近  $\lambda$ （ $\sim 10^{-5}$  厘米）深度内流动。承载电流的导线或薄膜的超导电性，当电流值达到临界值（ $I_c$ ）时，就可被破坏。对于足够厚的样品，其临界电流在样品表面产生一磁场，其值为  $H_c$ （赛尔斯基法则）。

临界电流（ $I_c$ ）是表征第一类超导体的重要参量。

第一类超导体在磁场中过渡到超导态时，是第一类相变（有潜热发生）。如果在零磁场中发生过渡，则是第二类相变，这时没有转变潜热，只观察到比热的跳跃。

第一类超导体的另一个重要性质是理想逆磁性（迈斯纳效应）。这种现象的实质在于外磁场不穿透到厚的大块超导

体的内部。如果在磁场中过渡到超导态，则磁场从超导体内排出。

第一类超导体的磁化曲线示于图 1.2a。

除上述性质(比热、电阻、磁学性质)外,在过渡时( $T_c$ )改变的其他性质有:热电动势消失,霍耳效应和超声吸收都改变了。另外还观察到对红外线的吸收等等。

### 1.3 第二类超导体

第二类超导体,在 1930 年首先发现。与第一类超导体一样,它由过渡到超导态的温度( $T_c$ )来表征。与第一类超导体相比较,这类超导体的特征是存在有两个临界磁场(见图 1.2a):

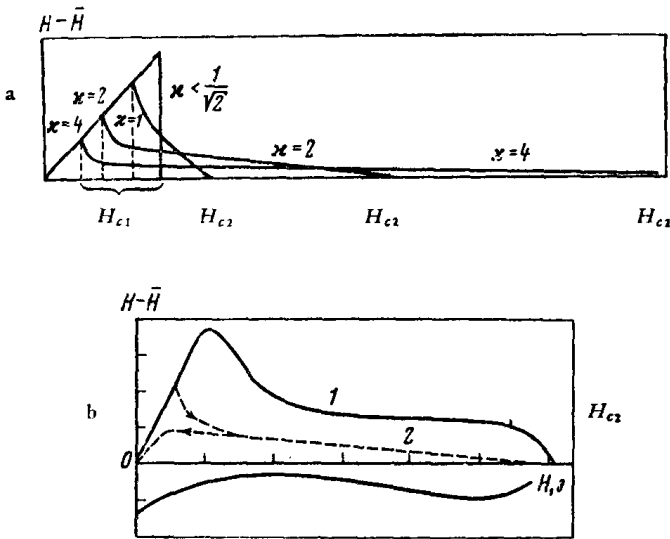


图 1.2 超导体的磁化曲线与外磁场的关系

- a——第一类超导体 ( $\chi < \frac{1}{\sqrt{2}}$ ) 和 第二类超导体 ( $\chi > \frac{1}{\sqrt{2}}$ );  
 b——硬超导体 (1——冷加工; 2——退火后)。

下临界磁场( $H_{c1}$ )和上临界磁场( $H_{c2}$ )。在磁场达到 $H_{c1}$ 以前,第二类超导体的性能与第一类超导体相同。

在 $H_{c1}$ 时,磁力线突然穿透超导体,并且在很宽的磁场范围内继续穿透直到 $H_{c2}$ 为止。这时样品处于“混合”态,因此,在下临界磁场与上临界磁场之间的区域叫“混合”态区域。

处在“混合”态时,第二类超导体不存在迈斯纳效应。在磁场中,由超导态过渡到正常态是第二类相变。处在与传输电流相垂直的磁场中的理想的第二类超导体,当磁场大于 $H_{c1}$ ,但小于 $H_{c2}$ 时,它不能既承载电流而又不破坏其超导电性。

对某一些材料,其上临界磁场达到几十万高斯( $Nb_3Sn$ 、 $V_3Si$ 、 $V_3Ga$ 等)。

对第二类超导体的“混合”态理论,将在后面介绍。

## 1.4 不均匀的第二类超导体

不均匀的第二类超导体——硬超导体,即具有超过原子尺度的化学和物理的不均匀性(如位错、第二相脱溶物等)的超导体。实际上,由一般的冶金方法所制取的所有第二类超导体(如 $Nb-Zr$ 、 $Nb-Ti$ 合金和 $Nb_3Sn$ 、 $V_3Ga$ 化合物等)都属此类。硬超导体具有表征第二类超导体的全部性质:上、下临界磁场,“混合”态,处在“混合”态时的相变是第二类相变以及不存在迈斯纳效应。此外,硬超导体还具有如下的特性:

1. 硬超导体,处于横向磁场中时能通过电流而不破坏超导。在某些情况下,当材料具有确定的结构时,临界电流可以很高。图 1.3 是硬超导体的临界电流的对数与外磁场的关系曲线示意图;超导体的范性形变程度愈高,其临界电流也愈高。

2. 超导体中的临界电流与样品的横截面积成正比。

3. 硬超导体的磁化曲线与理想的第二类超导体不同，它存在着磁滞迴线（见图 1.2b）。

由于存在着这些区别，因此，在某些场合下，把硬超导体称作为第三类超导体或强磁场超导体。

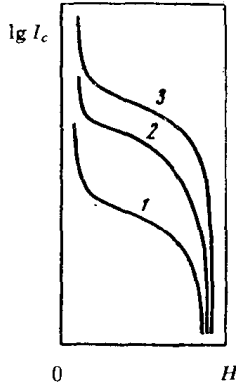


图 1.3 不同程度的范性形变的硬超导体的临界电流与外磁场的关系曲线

1——退火样品； 2, 3——冷加工样品（样品 3 的形变程度比 2 要大些）。

沿硬超导体能通过较大的超导电流，可以用材料缺陷“钉扎”磁力线来解释。为了解释这种现象，使用了超导细丝（海绵网络）模型。

## 1.5 现代超导微观理论

同位素效应的发现推动了对超导电性现象的微观理论的建立。实验确定：水银同位素的临界温度与同位素的质量  $M$  相联系。可用方程式  $T_c M^\alpha = \text{常数}$  表示，式中  $\alpha$ ——等于  $1/2$  的指数。后来，对一系列其他元素也发现了这种效应。

从  $T_c$  和同位素质量有关这一事实可以得出与超导电性

起源有关的一些结论。超导电性无疑是一电子过程，而同位素质量只对点阵声子谱有影响。这也意味着超导电性在很大程度上依赖于电子和点阵之间的强相互作用。

基于上述现象，有人进一步提出了超导微观理论（也称BCS理论）。证明了超导电性现象与电子对（有时也称库柏对）的形成有关。电子对的形成是与金属中的电子之间存在的特殊吸引作用相联系的。根据现代理论，作用在物体之间的磁或电的力，可以看作是交换电磁量子——光子的结果。光子从一个物体连续地发射，被另一物体吸收，结果这些物体之间就产生了相互作用。金属中的离子晶体点阵本身就形成一相互作用的粒子系统。当授予点阵能量时，它就发生振动，这些振动相当于一种特殊的准粒子——声子。在金属中的电子能够交换声子，结果产生了形成电子对的吸引力。当然这些电子，由于都是同号的带电粒子而相互排斥。在某些金属中，排斥力超过声子吸引力，则不存在超导电性。有趣的是，在这种现象中，不只是形成电子对的两个电子参与，而是在金属中的所有电子都参与了；因此，为了形成电子对，甚至微弱的吸引力也是足够的。为了在超导体中授予电子液体以能量，必须打破电子对。但是，可授予的能量不能是任意小的，它必须大于电子对的结合能。被授予的能量的这种限制相当于在能谱中出现能隙。能隙的存在导致了由电子对组成的液体，直到一确定的速度为止，能无损耗地移动；换句话说，电流无阻地在流动。因为电子对的形成是一集体效应，且与整个系统的状态相联系，由于温度升高而破坏某些电子对后，将影响其余电子对的结合能的值。结果，结合能随温度升高而减小，在临界温度时，它变为零。大多数电子对不存在时，金属在所有方面都成了正常态。

现代超导微观理论确定了如下关系：

1. 电子对的结合能等于  $2\Delta(T)$ 。

$$\Delta(0) = 2\hbar\omega_D e^{-\frac{1}{\eta}},$$

式中  $\omega_D$  是德拜频率(在金属中  $\hbar\omega_D$  为  $300-400^\circ\text{K}$ );  $\eta$  是无量纲常数,由电子和点阵之间的相互作用来确定(在所有已知的情况下,  $\eta < 1/2$ )。

2. 临界温度(用能量作单位)

$$T_c = \frac{\Delta(0)}{1.76}。$$

临界温度值不高可能与  $\eta$  值有某种限制相关。

3. 电子比热:

a) 在正常态时,

$$C_N = \gamma T, \quad \gamma \approx 10^2-10^4 \text{ 尔格/厘米}^3 \cdot \text{度};$$

b) 当  $T \approx 0$  时,

$$C_s(T)/C_N(T) = 1.35(\Delta(0)/T)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{\Delta(0)}{T}};$$

c) 当  $T = T_c$  时,

$$C_s(T)/C_N(T_c) = 2.43 + 3.77(T/T_c - 1)。$$

由此可见,当  $T = T_c$  时,比热值有跳跃(见图 1.4)。

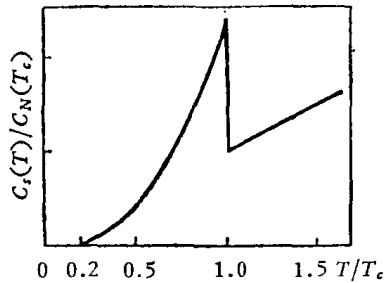


图 1.4 电子比热与  $T/T_c$  的关系

4. 临界磁场与温度的关系:

a) 当  $T = 0$  时,

$$H_c(T) = H_c(0)[1 - 1.06(T/T_c)^2]$$

其值在几百到几千高斯的范围内。

b) 当  $T \simeq T_c$  时,

$$H_c(T) = 1.73H_c(0)(1 - T/T_c)$$

过渡到超导态的临界温度由公式

$$kT_c = 1.14\hbar\omega_D \exp \left[ -\frac{1}{N(0)V} \right]$$

表示, 式中  $N(0)$  是费米面上的态密度;  $V$  是相互作用参量;  $k$  是波尔兹曼常数。

把这些公式和理论的其他公式与实验资料作比较, 发现对纯金属来说符合得很好。新的理论可以描写超导体在恒定的和交变的电磁场中的性能。这里说一下所谓超导相关性的问题。由电子形成的库柏对, 这是一个相当大的聚合; 其半径为  $10^{-4}$ — $10^{-5}$  厘米的数量级, 也就是说比原子之间的距离要大几千倍。由此可见, 处于金属中不同位置的电子的运动, 在大小如库柏对数量级的距离上, 是互相关联的(它被称为相关长度)。因此, 金属中某给定点的电流不仅由这一点的电磁场来确定, 而且是由整个相关长度范围内的电磁场所决定, 即出现电流与电磁场之间的积分, 或按另一说法, 为非定域的联系。如果电磁场在相关长度的距离上变化很小, 那末, 相关效应不甚重要, 电流实际上是由该点的场来确定的。此时, 就得到了所谓伦敦方程。在相反的情况下, 则出现电流与电磁场之间特殊形式的积分联系, 这是辟柏尔特还在超导体的微观理论出现以前就提出的。可以取穿透深度作为表征场随距离发生重大变化的参量; 正是在这个长度上, 磁场衰减(从金属外的磁场值开始, 到超导体深处)到零。意思是: 这里所指的是穿透深度与相关长度之间的关系。如实验所表明的, 所有纯金属或是对应于辟柏尔特的情况, 或是对应于中间情况, 使相关长度比穿透深度大得多(如铝), 或者两者是同一数量



级(如锡)。

## 1.6 第二类超导体的理论

对第一类超导体，人们研究出了唯象理论和现代微观理论，对其性质作了较为满意的解释。

第二类超导体的概念是于 1952 年引入的。出现第二类超导体特性的原因是这些超导体中存在着能使电子散射的缺陷，因此又导致电子自由程( $l$ )的减小。当缺陷的浓度使电子自由程减小到小于库柏对的尺度时，则正是  $l$  开始起库柏对尺度的作用。随着杂质浓度或其他类型缺陷数目的增加，使得库柏对的尺度小于磁场的穿透深度。结果，超导相和正常相之间的界面能成为负的， $\sigma_{ns} < 0$  (第一类超导体  $\sigma_{ns}$  是正的)。

图 1.5 表示正常相和超导相之间表面张力(能)出现的原因。曲线  $\Delta$  对应于电子对的结合能，它在超导相  $S$  时，有一定大小的值，在正常相  $N$  时等于零。由于上述的相关性，这能量不能突然转变为零，而是在库柏对的尺度上逐渐地衰减。超导相和正常相之间的平衡，只是在正常相内的磁场等于临界磁场时才是可能的。这个磁场值(实线  $H$ ) 在超导相深处穿透深度  $\lambda$  范围内衰减到零。在图 1.5a 上描绘了第一类超导

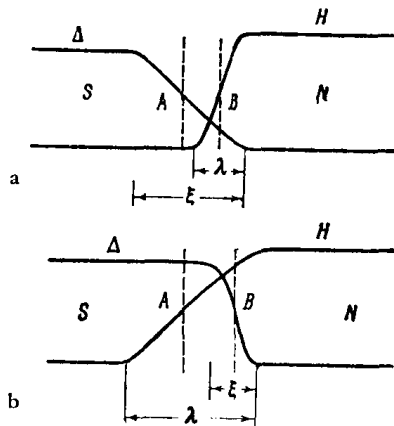


图 1.5 正常相和超导相之间的界面能的发生示意图  
a——第一类超导体；b——第二类超导体。