

高温超导体及其 强电应用技术

High Temperature Superconductors and Their Strong Current Applications

金建勋 编著



冶金工业出版社

<http://www.cnmp.com.cn>

高温超导体及其强电应用技术

High Temperature Superconductors and Their Strong Current Applications

金建勋 编著

北 京
冶金工业出版社
2009

内 容 提 要

本书全面介绍了高温超导体强电应用技术,内容包括高温超导物性及材料基础、高温超导材料的强电应用特性、高温超导材料强电应用技术、各种高温超导电力装置及高温超导强电应用特种装置;较全面地阐述了各种高温超导强电应用的基本概念、相关技术、应用特性和发展状况。

本书可供从事应用超导技术研究工作的科技工作者、电工工程技术领域的技术人员、仪器设备研制和生产行业的技术人员及高等院校相关专业的师生参考。

图书在版编目(CIP)数据

高温超导体及其强电应用技术 / 金建勋编著. —北京:冶金工业出版社,2009.4

ISBN 978-7-5024-4781-6

I. 高… II. 金… III. 高温—超导体—研究 IV. TM26

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2009)第 020083 号

出 版 人 曹胜利

地 址 北京北河沿大街嵩祝院北巷 39 号,邮编 100009

电 话 (010) 64027926 电子信箱 postmaster@cnmip.com.cn

责任编辑 李培禄 美术编辑 张媛媛 版式设计 葛新霞

责任校对 刘 倩 责任印制 牛晓波

ISBN 978-7-5024-4781-6

北京兴华印刷厂印刷;冶金工业出版社发行;各地新华书店经销

2009 年 4 月第 1 版,2009 年 4 月第 1 次印刷

787mm×1092mm 1/16;25.5 印张;683 千字;397 页;1-2500 册

75.00 元

冶金工业出版社发行部 电话:(010) 64044283 传真:(010) 64027893

冶金书店 地址:北京东四西大街 46 号(100711) 电话:(010) 65289081

(本书如有印装质量问题,本社发行部负责退换)

前 言

高温超导现象及材料自 1986 年被发现后, 高温超导材料、高温超导机理和高温超导应用迅速得到广泛和深入的研究。超导学及超导应用技术的研究, 进入了新的发展阶段, 尤其是超导应用技术突破了其实际使用的经济性壁垒, 使实际操作可在技术相对简单和运行成本较低条件下实现。超导研究与超导技术的发展, 在经历从早期自 1911 年开始的基本探索认识阶段, 后又经历了自 1958 年开始的应用技术初期准备阶段后, 超导应用技术随着高温超导材料的发展及与其相关的材料、低温、电力、电子、测试、控制及仪器仪表设备领域技术的发展, 现已开始进入大规模实际应用开发的初期阶段。

高温超导体的无直流电阻损耗和高传导电流密度等基本应用特征, 使其在强电应用领域具有普遍适用和显著高效的优越性; 并在一些特定的领域里, 具有常规导体技术无法实现的功能。节能和高效、技术优越性和潜在的经济价值, 使高温超导技术展现了强劲的生命力, 并已成为 21 世纪的重点研究和发展的的高新技术。目前超导应用技术正朝着高温超导材料及其装置的实用化方向发展, 并将是今后相当长的一个时期内, 人类科技发展最重要的研究和应用技术领域之一。

在高温超导体被发现后, 高温超导强电应用技术得到了快速的发展, 现已开始从实验研究阶段向意义重大的实用开发和实际应用方向发展。本书以高温超导材料强电应用技术为主要内容, 对高温超导材料在强电应用领域中的应用特性、各种应用技术原理及技术发展背景, 做了较全面的阐述和探讨。由于高温超导应用技术的研究内容新、发展快, 加之本书又是一部全面解释高温超导强电应用的书籍, 故书中难免有不当之处, 望读者谅解并批评指正。

本书在编写过程中, 得到了郑陆海、陈孝元、张海燕等人的积极协助, 并辅助做了大量的资料整理工作; 同时得到宾士学教授、朱建国教授和信赢博士等专家的积极支持, 特此感谢!

作 者
于电子科技大学
2008 年 8 月 12 日

目 录

1 超导物理基础	1
1.1 超导的基本现象与特征	1
1.1.1 超导现象的发现与超导学的发展	1
1.1.2 零电阻现象	2
1.1.3 迈斯纳效应	3
1.1.4 临界温度	4
1.1.5 临界磁场	5
1.1.6 临界电流	6
1.1.7 其他特性	6
1.2 超导理论	8
1.2.1 二流体模型	9
1.2.2 伦敦理论	11
1.2.3 京茨堡-朗道理论	12
1.2.4 皮帕尔德非局域理论	13
1.2.5 阿布里柯索夫理论	14
1.2.6 BCS 理论	15
1.2.7 强耦合超导理论	17
1.3 第二类超导体	18
1.3.1 理想第二类超导体	18
1.3.2 非理想第二类超导体	20
1.4 约瑟夫森效应	22
1.4.1 约瑟夫森方程	22
1.4.2 直流约瑟夫森效应	24
1.4.3 交流约瑟夫森效应	24
参考文献	25
2 高温超导材料特性及制备方法	27
2.1 高温超导材料的发现和初期的发展	27
参考文献	28
2.2 高温超导体的晶格特征及主要物理特征	31

2.2.1 高温超导体的晶格特征	31
2.2.2 单晶的各向异性	33
2.2.3 高温超导体中的磁通线	35
2.2.4 晶粒与晶粒之间的连接——弱连接	36
2.2.5 高温超导氧化物的混合态	37
2.2.6 热激活磁通运动	39
2.2.7 高温超导体的主要超导态参数	44
2.2.8 高温超导体的正常态参数	47
参考文献	48
2.3 高温超导理论简介	49
2.3.1 极化子—双极化子模型	50
2.3.2 共振价键理论	50
2.3.3 赝能隙	51
2.3.4 自旋袋理论	51
2.3.5 边缘费米液体理论	52
2.3.6 鲁廷格液体理论	52
2.3.7 反铁磁费米液体理论	53
2.3.8 条纹相	53
2.3.9 电流环理论	54
2.3.10 SO(5)理论	55
2.3.11 磁性激发	55
2.3.12 电—声子作用	56
2.3.13 稀薄超导体	56
2.3.14 电子自旋	57
参考文献	57
2.4 高温超导材料	61
2.4.1 高温超导块材	61
2.4.2 高温超导带材	68
2.4.3 高温超导薄膜	81
2.4.4 二硼化镁超导材料	89
参考文献	94
2.5 高温超导材料的应用特性	108
2.5.1 高温超导块材的应用特性	108
2.5.2 高温超导带材的应用特性	113
2.5.3 高温超导薄膜的应用特性	116
参考文献	116
3 高温超导强电及电力应用	118
3.1 高温超导强电应用概述	118

3.1.1 简介	118
3.1.2 高温超导强电应用特性与技术	118
3.1.3 高温超导强电磁特性与理论分析基础	121
3.1.4 高温超导交流损耗	125
参考文献	137
3.2 高温超导电流引线	144
3.2.1 简介	144
3.2.2 高温超导电流引线分类及结构	144
3.2.3 高温超导电流引线特性分析	147
3.2.4 高温超导电流引线的研究和发展状况	150
参考文献	152
3.3 高温超导磁体	153
3.3.1 简介	153
3.3.2 超导磁体设计	154
3.3.3 超导磁体操作技术	160
3.3.4 高温超导磁体发展状况	168
参考文献	171
3.4 高温超导故障电流限流器	172
3.4.1 简介	172
3.4.2 不同高温超导故障限流器的工作原理和分类	173
3.4.3 不同高温超导限流器的特点	185
3.4.4 超导故障限流器的应用	185
3.4.5 超导故障限流器的发展现状及应用前景	186
参考文献	188
3.5 高温超导交流输电	190
3.5.1 简介	190
3.5.2 高温超导电缆的构造及分类	191
3.5.3 高温超导交流输电技术原理	196
3.5.4 实用技术方案	199
3.5.5 高温超导电缆的发展状况及应用前景	204
参考文献	211
3.6 高温超导直流输电	213
3.6.1 简介	213
3.6.2 高温超导直流电缆与输电系统	214
3.6.3 高温超导直流输电系统分析	222
3.6.4 高温超导直流输电技术的发展状况及应用前景	234
参考文献	235
3.7 高温超导电磁储能	236

3.7.1 简介	236
3.7.2 工作原理	237
3.7.3 装置方案与控制	238
3.7.4 高温超导电感技术	244
3.7.5 超导电磁储能装置的应用技术	245
参考文献	248
3.8 高温超导飞轮及其储能	250
3.8.1 简介	250
3.8.2 工作原理	250
3.8.3 超导飞轮储能装置及其关键技术	254
3.8.4 飞轮储能技术的应用和发展	257
参考文献	259
3.9 高温超导变压器	259
3.9.1 简介	259
3.9.2 高温超导变压器的分类和典型结构	260
3.9.3 高温超导变压器的主要优势	262
3.9.4 高温超导变压器电磁分析	263
3.9.5 高温超导变压器电磁力计算	265
3.9.6 高温超导变压器交流损耗	267
3.9.7 高温超导变压器其他特性分析	269
3.9.8 高温超导变压器的发展现状	270
3.9.9 总结	273
参考文献	274
3.10 高温超导交流旋转电机	277
3.10.1 简介	277
3.10.2 高温超导同步电机	278
3.10.3 高温超导感应电机	284
3.10.4 高温超导磁阻电机	286
3.10.5 高温超导磁滞电机	289
3.10.6 高温超导永磁电机	292
3.10.7 高温超导交流旋转电机发展现状及应用前景	294
参考文献	298
3.11 高温超导直流电机	300
3.11.1 简介	300
3.11.2 高温超导直流电机基本结构和工作原理	301
3.11.3 高温超导直流电机的相关关键技术问题	304
3.11.4 高温超导直流电机的发展状况及应用前景	306
参考文献	308

3.12 高温超导直线电机	308
3.12.1 简介	308
3.12.2 高温超导直线电机基本结构和工作原理	308
3.12.3 高温超导直线电机实际装置与技术	311
3.12.4 高温超导直线电机发展现状及应用前景	314
参考文献	316
3.13 高温超导高梯度磁分离	317
3.13.1 简介	317
3.13.2 磁分离装置的类别与基本结构	318
3.13.3 高梯度磁分离的基本原理	319
3.13.4 高温超导磁体技术	320
3.13.5 高梯度磁分离装置的发展状况	323
参考文献	324
3.14 高温超导核磁共振和磁共振成像	325
3.14.1 简介	325
3.14.2 核磁共振原理	327
3.14.3 核磁共振成像系统	328
3.14.4 超导核磁成像系统结构及相关技术	331
3.14.5 磁共振成像技术的发展	337
参考文献	343
3.15 高温超导谐振控制器	345
3.15.1 简介	345
3.15.2 原理分析	345
3.15.3 实际电路与装置方案	349
3.15.4 高温超导电感技术	352
3.15.5 装置的应用	352
参考文献	353
4 高温超导材料在其他领域应用探讨	355
4.1 高温超导弱电应用概述	355
4.1.1 引言	355
4.1.2 超导弱电应用的基本原理	356
4.1.3 高温超导弱电应用技术	359
4.1.4 高温超导器件的发展前景	364
4.2 高温超导在其他强电领域中的应用	367
4.2.1 高温超导在高能物理中的潜在应用	367
4.2.2 高温超导体在军事领域中的应用探讨	370
4.2.3 高温超导在航空航天领域中的应用	381

4.2.4 高温超导材料在生命科学领域中的应用探讨	385
参考文献	388
附录	389
附录1 超导大事记	389
附录2 超导研究内容与分类1	392
附录3 超导研究内容与分类2	395

1 超导物理基础

1.1 超导的基本现象与特征

1.1.1 超导现象的发现与超导学的发展

1908 年荷兰莱顿(Leiden)大学的卡末林·昂纳斯(Kamerlingh Onnes)教授成功地将氦气液化,达到了 4.2K 的低温。1911 年,昂纳斯发现水银(汞)的电阻在液氦低温条件(4.15K)下突然降为零^[1]。随后的持续电流实验证实,此时的电阻率约为 $10^{-23} \Omega \cdot \text{cm}$ 。而良导体铜在 4.2K 时的电阻率约为 $10^{-9} \Omega \cdot \text{cm}$,远大于此时水银的电阻率。因此,当温度降低到 4.2K 以下时,可以认为水银的电阻突然消失了。这一发现标志着人类对超导研究的开始。低温条件下物质电阻突然消失的现象,称为超导电性的零电阻现象。典型的电阻-温度($R-T$)实验曲线反映出,当温度降低到特定的临界点 T_c 时,电阻陡降为零。 T_c 称为临界温度,它是最重要的超导临界参量之一。1913 年,人们发现铅是超导温度 $T_c = 7.2\text{K}$ 的超导体。17 年后,人们发现铌具有更高的超导临界温度 $T_c = 9.2\text{K}$,这也是目前元素超导体 T_c 的最高值。在元素、合金和化合物中,人们逐渐发现了大量具有上述零电阻现象的物质。

1933 年,迈斯纳(W. Meissner)和奥克森菲尔德(R. Ochsenfeld)发现超导体具有完全抗磁性,又称为迈斯纳效应^[2],即当超导体处于超导态时,其内部磁感应强度为零,且与先加磁场再降温至超导态,或是先进入超导态再加磁场的过程无关。这和理想导体的性能大不一样。在迈斯纳效应发现之前,人们一直将超导体视为理想导体。这一发现表明,超导体除具有零电阻特性外,还具有完全抗磁性。这两个特性就是超导体的两个基本特性。迈斯纳效应还表明,超导态是一种热力学状态,可用一些热力学的研究方法进行研究。继迈斯纳效应之后,1934 年高特(C. J. Gorter)和卡斯米厄(H. B. Casimir)提出了二流体模型^[3]。1935 年伦敦兄弟(F. London 和 H. London)提出了著名的伦敦方程^[4],这一方程能描述超导体的零电阻特性及迈斯纳效应,同时引入了穿透深度的概念,即外磁场在超导体中的衰减长度。

在 20 世纪 50、60 年代,超导研究取得了突破性进展。在理论方面,1950 年,金兹伯格(V. L. Ginzburg)和朗道(L. D. Landau)提出了一个基于二级相变的使用序参数描述超导的唯象理论,被称为 Ginzburg-Landau(G-L)理论^[5];1953 年,皮帕尔德(A. B. Pippard)引入非局域超导电动力学,发展了伦敦理论,并提出超导相干长度的概念^[6];1957 年,巴丁(J. Bardeen)、库柏(L. N. Cooper)、施瑞费(J. R. Schrieffer)等人基于同位素效应、超导能隙等重要实验结果,提出了超导的微观理论,即著名的 BCS 理论^[7],从而解决了超导微观机理问题,但由于 BCS 理论是弱耦合理论,对描述强耦合作用的情况有所缺陷,伊里士伯格(G. M. Elishberg)和麦克米兰(W. L. McMillan)等人又发展了超导的强耦合理论^[8];1957 年,阿布里柯索夫(A. A. Abrikosov)在超导正常态负界面能情况下,求解 G-L 方程,从而预言了第二类超导体及磁通点阵的存在,戈尔柯夫(L. P. Gorkov)则证明 G-L 方程可由微观理论导出,故也将 G-L 理论和阿布里柯索夫及戈尔柯夫的理论通称为 GLAG 理论^[9];1962 年,约瑟夫逊(B. D. Josephson)在理论上预言了超导的约瑟夫逊效应,即库柏对的隧道效应^[10~12]。在电声机理发展的同时,人们还提出了其他的机制,如里特尔的一维激子配对理论及金兹伯格的二

维激子配对理论等,但均未在实验中得到证实。

在实验方面,1950年,麦克斯韦(E. Maxwell)和雷诺(C. A. Reynolds)发现了超导的同位素效应;1953~1960年间他们利用各种实验方法对超导体的研究表明,在电子激发谱中存在能隙;1961年发现磁通量子化;1967年观察到超导处于混合态下的磁通晶格;自1964年以来对宏观量子干涉现象也进行了大量的研究。

在超导物理特性研究工作进行的同时,超导材料的探索工作也十分活跃,对物理特性的研究及应用起到了良好的促进作用。超导材料从大的方面可分为两类,即常规超导体和非常规超导体。前者能较好地用BCS理论及相关的传统理论予以解释;而后者则较难解释,这就为超导研究提出了许多新的问题。常规超导体主要包括元素超导体、合金和化合物超导体,如NbTi、具有NaCl面心立方结构的超导材料和具有A-15结构的超导材料。自20世纪70年代以来,人们发现了一系列非常规超导体,如有机超导体、重费密子超导体、磁性超导体、低载流子浓度超导体、超晶格超导体和非晶超导体等。其中,低载流子浓度超导体包括氧化物超导体、简并半导体(如GeTe、SnTe)、低维层状化合物(如NbSe₂和NbS₂)及硫硒碲化合物等。1986年,缪勒(K. A. Müller)和贝德罗兹(J. G. Bednorz)发现了高 T_c 铜氧化物超导体,揭开了可在液氮温区之上工作的“高温超导体”研究的序幕,引发了全世界范围的超导研究热潮。

从纯元素到高温超导氧化物,目前已发现上千种超导体,唯铜、银、金温度降低到极低的条件下,仍不出现零电阻现象。纯元素中铌的 T_c 最高约为9K;超导合金NbTi的 T_c 约为9K;化合物Nb₃Sn的 T_c 约为18K;Nb₃Ge膜的 T_c 约为23K。1987年发现钇系高温超导氧化物的 T_c 约为90K,铋系高温超导氧化物的 T_c 约为110K。高温超导氧化物的 $T_c > 77K$,即在液氮(77K)条件下具有超导电性。因此,高温超导材料的发现,使超导电性的实验研究和超导装置的运行操作,摆脱了昂贵和苛刻的液氮低温条件。

除以上高温超导材料外,在有机物中也发现了一类超导体,如C₆₀。2001年3月初,日本科学家报道,二元材料MgB₂在39K左右表现出超导特性^[13]。这个发现迅速激起了世界范围内的研究热潮。对MgB₂超导体性质的研究进展非常迅速,对其超导体机理的认识也不断深化。理论计算表明,在MgB₂中有不止一个能带跨越费米面,而且电声耦合所造成的费米面失稳完全可能在两个能带的费米面处产生能隙,这一点是MgB₂超导体与传统超导体的不同之处。有关两个能隙的图像已经在比热容、核磁共振、电子隧道谱和角分辨光电子谱的实验中得到证实。两个能隙是如何形成以及如何影响超导特性的,则是目前有关MgB₂超导体研究的热点。MgB₂超导体在应用上的契机更让人激动。首先,在20K左右的温度,8万倍于地球磁场的情况下,这种超导体可以承载很大的超导电流而且能耗极低;其次,MgB₂材料的价格低廉,而且远比陶瓷特性的氧化物高温超导体容易加工成形。此外,MgB₂超导体的超导相干长度较长,容易制备用于微弱电磁信号检测的超导量子干涉器件,具有广泛的应用前景。

在超导物理及材料研究探索工作进行的同时,超导应用研究方面也做了大量有成效的工作,如超导磁体、超导电力设备、超导量子干涉仪等电子器件等已逐渐商品化。原有的低温超导体需要很低的操作温度,大大限制了超导的实际应用。所以,高温超导体的发现为超导的实际应用带来了新的希望。

1.1.2 零电阻现象

19世纪末液化气体的实验技术取得了突破性进展,曾一度被视为“永久气体”的空气于1895年被液化。1898年杜瓦(J. Dewar)首次把氢气变成液体氢,液化点为-253℃;在利用液体空气和液氢的基础上,当时的实验室已能实现-259℃。1908年,卡末林·昂纳斯经过长期努力

实现了氮气的液化。在约1个大气压下,测得氮气的液化点是4.25K。但如果降低液氮的蒸气压,那么随着蒸气压的下降,液氮的沸点也会相应降低(减压降温法)。通过卡末林·昂纳斯和莱顿大学实验室的研究人员的努力,终于获得了4.25~1.15K当时所能达到的最低温度,从而为研究低温下的物理特性开辟了广阔的前景。

随着温度的降低,金属的电导率(即电阻率的倒数)会变大。在4.25~1.15K的低温区,莱顿实验室的研究人员观察到一些金属的电导率显著增加,进而在1911年揭开了人类研究超导现象的第一页。当他们在观察低温下水银电导率变化的时候,在4.2K附近发现水银的电阻突然消失了。经过反复多次实验发现,当温度下降时,水银的电阻先是平缓地减小,而在4.2K附近电阻突然降为零^[1]。实际上,此时水银的电阻值与摄氏零度时水银的电阻值之比,由大约为1/500突然下降到小于 1×10^{-6} ,这时的水银电阻实际上可视为零。卡末林·昂纳斯把这种显示出超导电性的物质状态定名为超导态。此后,他们又发现其他许多金属也有超导现象。经过反复多次实验,卡末林·昂纳斯指出:在4.2K以下,水银进入一种新的物态。在这种新物态中,通常用超导体一词表示当冷却到一定温度以下时,能表现出超导电性的材料。当超导体显示出超导电性时,超导体处于超导态,否则处于正常态。超导体失去电阻时的温度为超导转变温度或临界温度,以 T_c 表示。

1.1.3 迈斯纳效应

直到1933年,人们从零电阻现象出发,一直把超导体和完全导体(或称无阻导体)完全等同起来。在完全导体中不能存在电场,即 $E=0$,于是有:

$$-\frac{\partial B}{\partial t} = \nabla \times E = 0 \quad (1.1-1)$$

这就是说,在完全导体中不可能有随时间 t 变化的磁感应强度 B ,即在完全导体内部保持着它失去电阻时样品内部的磁场,可以认为磁通分布被“冻结”,外加磁场的变化不能改变“冻结”在完全导体内部的磁通分布。

完全导体有其特殊的磁性质,但1933年德国物理学家迈斯纳和奥克森菲尔德的磁测量实验表明,超导体的磁性质与完全导体不同,该实验否定了“冻结”概念。这一实验表明:不论是在没有外加磁场还是有外加磁场的情况下,只要 $T < T_c$,超导体进入超导态,在超导体内部总有 $B=0$ 。所以,不能把超导体和完全导体等同起来。除了零电阻特性外,超导体还有其独特的磁场特性。当施加一外加磁场时,在超导体内部不出现净磁通密度的特性称为完全抗磁性,或称为迈斯纳效应^[2]。超导体的磁状态是热力学状态,即在给定的条件下(如 T, H),它的状态是唯一确定的,与达到这一状态的具体过程无关。

迈斯纳效应给出超导体一个特有的磁场特性:在超导体内 $B=0$ 。由于 $B=\mu_0 H$,则 $B=0$ 可以有两种描述, $\mu=0$ 或 $\mu=1$,超导体表面流过抗磁电流产生反向磁场将外磁场抵消。

对于 $\mu=1$ 的描述:此时面电流 j 像交变场中感应的涡旋电流一样,只不过这里的交变频率为零,且电流不随时间变化。在这个描述方法中要注意的是, B 和 H 之间没有不同,在超导体内二者都消失。因此,从外部引入的电流与加磁场感应的电流之间没有不同。

对于 $\mu=0$ 的描述:在这个描述方法中, B 被定义为:

$$B = \mu_0 (H + M) = \mu_0 (1 + \chi) H \quad (1.1-2)$$

因为 $B=0$,故 $\chi=-1$,式中的 M 被认为是真实物体的磁矩。与外加磁场有关的电流永远不出现,电流只能是外部引入的,或者是在环中的闭合电流。

以上两种描述方法不同,各有优缺点。使用 $\mu=1$ 的描述方法处理磁场中超导体的问题,往往比较复杂,但可以得到更多物理本质的特性。目前无法测量出感应的面电流,故无法确定 μ 是等于0还是1,这两种描述方法都有一定的参考价值。

迈斯纳效应的发现揭示了超导态的一个本质:超导体内部磁感应强度 B 必须为0,这是自然界一个特有的规律。因此,所谓超导态,必须同时具有电阻率 $\rho=0$ 和 $B=0$ 两个条件。单纯的 $\rho=0$,并不能保证有迈斯纳效应,而 $B=0$ 必须要求 $\rho=0$,因此 $\rho=0$ 是存在迈斯纳效应的必要条件。为了保证超导体内部 $B=0$,必须有一个无阻(即 $\rho=0$)的表面电流以屏蔽超导体内部,这个屏蔽外磁场的电流称为迈斯纳电流。这样似乎 $B=0$ 比 $\rho=0$ 更重要,其实不然,因为 $\rho=0$,则要求超导体内 $E=0$,而 $B=0$ 只保证在超导体内没有感应电场,并不能保证任何情况下 $E=0$ 都成立。从 $\rho=0$ 、 $B=0$ 的超导态转变到从 $\rho\neq0$ 和 $B\neq0$ 的正常态,不同物质都有各自的特征参数:临界温度 T_c 、临界磁场 $H_c(T)$ 、临界电流密度 $j_c(T)$ 。 T_c 、 $H_c(T)$ 和 $j_c(T)$ 统称为超导电性。

1.1.4 临界温度

如前所述,水银在4.2K附近电阻突然消失。后来的实验发现这并不是水银的独有特性,许多元素和化合物在各自特有的转变温度 T_c 下都具有超导电性,并以 T_c 表示开始失去电阻时的临界温度。测量 T_c 主要有电测法和磁测法两种:电测法是利用零电阻效应,磁测法是利用超导体的磁性质来测量 T_c 。电阻也有不是陡降的情况,存在电阻转变区间,即零电阻温度 T'_c 和起始转变温度 T''_c 。由正常态向超导态的过渡是在一个温度间隔内完成的,也就是电阻下降到零的过程,是在一个有限的温度间隔内完成的,称这个温度间隔为转变宽度 ΔT_c 。通常把电阻下降到正常态电阻值约一半时所处的温度定为 ΔT_c 。 ΔT_c 的大小取决于材料的纯度、晶体的完整性和超导体内部的应力状态等因素。高温超导体临界温度 T_c ,一般是指零电阻温度。在不同的 T_c 下,周期表中有相当一部分元素会出现超导电性。 T_c 是物质常数,同一种材料在相同的条件下有严格的确定值。

1913年,人们发现铅是 T_c 为7.2K的超导体。17年后,人们发现铌具有更高的 T_c (9.2K),这也是目前元素超导体的 T_c 最高值。在元素、合金和化合物中,人们逐渐发现了大量具有上述零电阻现象的物质。20世纪70年代,人们发现使用非晶化方法可改变金属和合金的 T_c 。超导合金和化合物的种类繁多,NaCl结构和A-15(A_3B)型化合物具有很高的 T_c , Ge_3Nb 薄膜具有最高的 T_c (23.2K)。

1975年,安德鲁斯(K. Andres)发现化合物 $CeAl_3$ 的低温比热系数 γ 值为 $1620\text{mJ}/(\text{mol}\cdot\text{K}^2)$,比普通金属大200倍,这说明 $CeAl_3$ 中电子的有效质量是自由电子的200倍,所以称之为重Fermi子化合物。1979年,斯泰格利士(F. Steglich)研究小组发现重Fermi子化合物 $CeCu_2Si_2$ 是超导体,到1991年又发现了两个新的重Fermi子超导体。从重Fermi子超导体的物理性质可以看出^[14],所有这些重Fermi子超导体的临界温度 T_c 都很低。从实用性的观点看,它们的重要性并不明显,但对凝聚态物理,特别是对超导电性研究领域的发展却具有十分重大的意义。

1986年,缪勒和贝德罗兹发现La-Ba-Cu-O氧化物中“可能存在高温超导电性”,他们发现当温度降低到35K时La-Ba-Cu-O的电阻陡降,到13K时电阻完全消失^[15]。这就揭开了高温超导电性研究的新篇章,将超导体的范围从金属材料扩展到氧化物陶瓷材料。随后,美籍华人朱经武等^[16]和中国科学院的赵忠贤等^[17]各自独立地研制出Y-Ba-Cu-O系陶瓷超导体,其临界温度 T_c 达到90K,液氮的禁区(77K)奇迹般地被突破了。米切尔(C. Michel)等做出不含稀

土元素的 Bi - Sr - Ca - Cu - O 氧化物超导体^[18], 它有两个相, 临界温度分别为 85K 和 110K。盛正直等发现 Tl - Ba - Ca - Cu - O 氧化物超导体^[19], T_c 为 125K。1993 年, 菩提林 (S. N. Putilin)^[20] 和希林 (A. Schilling)^[21] 等人又发现了 $T_c = 135K$ 的 Hg - Ba - Ca - Cu - O 氧化物超导体, 至今它还保持着最高的临界转变温度。

通常, 人们把金属、合金和化合物超导体称为常规超导体或传统超导体; 把临界温度较高的氧化物陶瓷超导体称为高温超导体。常规超导体都是简单结构, 而高温超导体则是由复杂畸变的钙钛矿结构组成。其他超导体还有如在有机物中发现的 C_{60} 和 2001 年发现的金属间化合物 MgB_2 等。

1.1.5 临界磁场

零电阻现象发现之后, 卡末林·昂纳斯随后又发现超导体在一定的外磁场作用下会失去超导电性。卡末林·昂纳斯发现超导体之后, 就立刻想到做一个没有损耗的磁体, 但是他用一个磁场加到超导体上之后, 当磁场达到一定值时, 超导体就恢复了电阻, 回到正常态。1913 年, 卡末林·昂纳斯曾试图用超导铅线绕制超导电磁体, 但他发现, 当超导铅线中的电流超过某一临界值时, 超导线转变为正常态。1914 年, 他又发现超导态可以被外加磁场破坏。假如把磁场平行地加到一根细长的超导棒上, 在一定的磁场强度下, 棒的电阻突然恢复。当超导体处在低于 T_c 的任一确定温度下时, 若外加磁场强度 H 小于某一确定数值 H_c , 则超导体具有零电阻; 当 $H > H_c$ 时, 电阻突然出现, 超导态被破坏, 转变为正常态。使超导体电阻恢复的磁场值称为临界磁场 H_c 。在 $T < T_c$ 的不同温度下, H_c 的值是不同的, 但 $H_c(0)$ 是物质常数。这里所说的电阻突然恢复, 仅存在于很纯的、无应力的金属中, 而且所用的测量电流要很小, 如果存在杂质和应力等, 则在超导体不同处有不同的 H_c , 因此电阻恢复将在一个较宽的范围内完成。和定义 T_c 一样, 通常我们把 $R = R_n/2$ 相应的磁场称为临界磁场。合金、化合物超导体以及高温超导体的临界磁场转变很宽, 定义临界磁场的方法很多, 除定义 H_c 为 $R = R_n/2$ 外, 也有定义 H_c 为 90% R_n 或者 10% R_n 的, 还有将 $R \sim H$ 转变正常态直线部分延长与转变主体部分延长线交点相应的磁场定义为 H_c 。 H_c 称为超导体的临界磁场, 它是温度的函数, 记为 $H_c(T)$, 并有如下经验公式:

$$H_c(T) = H_c(0) [1 - (T/T_c)^2] \quad (1.1-3)$$

式中, $H_c(0)$ 是 $T=0$ 时超导体的临界磁场。

不同材料的 $H_c(0)$ 值不同, 对于临界磁场可分两种类型讨论。

类型 1: 在 $H-T$ 相区, T_c 以下, 临界磁场 $H_c(T)$ 随温度下降而增加。当外磁场小于 $H_c(T)$ 时, 超导体内部无磁通穿过, 当外磁场超过 $H_c(T)$ 时, 超导体返回到正常态, 磁场完全穿透超导体。人们常常用宏观的磁化强度 M 与外磁场 B_a 的关系曲线来表示这种类型的穿透行为, 如图 1.1-1a 所示。这种类型的超导体称为第 I 类超导体。

类型 2: 当外磁场低于下临界磁场 $H_{c1}(T)$ 时, 无磁场穿透超导体; 当外磁场高于上临界磁场 $H_{c2}(T)$ 时, 超导体返回到正常态, 磁场完全穿透超导体。当外磁场强度介于 $H_{c1}(T)$ 和 $H_{c2}(T)$ 之间时, 存在部分磁通穿透, 超导体内部形成相当复杂的微观结构: 正常态和超导态共存的混合态。该类型超导体的磁化曲线如图 1.1-1b 所示, 此类超导体称为第 II 类超导体。

在远低于 T_c 的温度区, 第 I 类超导体的临界磁场 $H_c(T)$ 的典型数值为 $10^{-2}T$, 而第 II 类超导体的上临界磁场可达 10T。所以, 前者称为软超导体, 后者称为硬超导体。由于其高临界磁场 H_c , 第 II 类超导体已成为实用价值很高的超导材料。

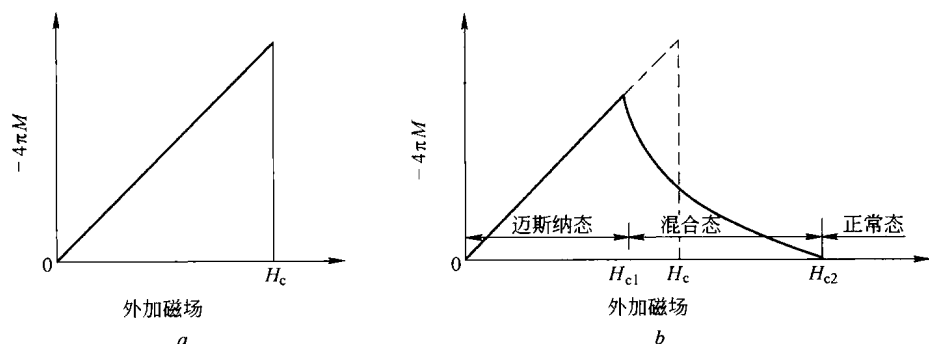


图 1.1-1 磁化强度与外磁场的关系

a—第 I 类超导体; b—第 II 类超导体

1.1.6 临界电流

卡末林·昂纳斯还发现,当通过超导体的电流超过一定数值 I_c 后,超导态便被破坏,称 I_c 为超导体的临界电流。对此,西耳斯比 (F. B. Silsbee) 提出,这种由电流引起的超导—正常态转变是磁致转变的特殊情况,即电流之所以能破坏超导电性,纯粹是由它所产生的磁场(自场)而引起的。西耳斯比定则可表述为:在无外加磁场的情况下,临界电流在超导体表面所产生的磁场恰等于 H_c ,从而有:

$$I_c(T) = I_c(0) \left[1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^2 \right] \quad (1.1-4)$$

式中, $I_c(0)$ 代表 $T=0K$ 时超导体的临界电流。

实验发现,当对超导体通以电流时,无阻的超流态要受到电流大小的限制,当电流达到某一临界值 I_c 后,超导体将恢复到正常态。对大多数超导金属元素正常态的恢复是突变的,称这个电流值为临界电流 I_c ,相应的电流密度为临界电流密度 J_c (或 j_c)。对超导合金、化合物及高温超导体电阻的恢复不是突变的,而是随 I 增加逐渐变到正常电阻 R_n ,通常定义 $1\mu V/cm$ 为 RI_c ,或对于 $10^6 A/cm^2$ 的样品, $\rho = 10^{-14} \Omega \cdot m$ ($E = \rho J$)。

1.1.7 其他特性

超导体还有其他的特性,主要分为超导态的性质和正常态的性质。超导体超导态的其他特性包括:比热容跃变、二流体唯象性、载流子配对、磁通量子化、超导能隙和元素替代效应等。超导体的正常态性质还包括:霍尔效应、费米液体图像、磁学性质及光学性质等。

1.1.7.1 比热容跃变

由热力学熵 S 与自由能 G 公式 $S = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p,H}$ 有:

$$S_n(T, p, 0) - S_s(T, p, 0) = -\mu_0 H_c \frac{dH_c}{dT} \quad (1.1-5)$$

式中, S 表示单位体积物质的熵;下标 s, n 分别表示超导态和正常态。由比热容 $c = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{p,H}$, 将式 1.1-5 两边对 T 取偏微商再乘以 T 即得:

$$c_s - c_n = \mu_0 T \left[H_c \frac{d^2 H_c}{dT^2} + \left(\frac{dH_c}{dT} \right)^2 \right] \quad (1.1-6)$$

由于在 $T = T_c$ 时, $H_c = 0$, 所以在超导转变温度处有:

$$(c_s - c_n)_{T=T_c} = \mu_0 T_c \left[\left(\frac{dH_c}{dT} \right)^2 \right]_{T=T_c} \quad (1.1-7)$$

此公式称为拉特杰尔公式, 它给出了在 $T = T_c$ 处超导态—正常态相变时的比热容跃变和 $H_c - T$ 曲线上斜率的关系。

由拉特杰尔公式可知, 在 $T = T_c$ 处 $c_s - c_n > 0$, $c_s - c_n$ 随温度 T 变化: 在 $0 < T < T_c$ 范围内某一温度 $s_s - s_n$ 达到极小值, 这时 $c_s - c_n$ 必为零; 在此温度以下 $c_s - c_n$ 应变号, 即应有 $c_s - c_n < 0$ 。拉特杰尔公式与实验数据基本符合。对超导态和正常态比热容的实验测量, 完全证实了上述热力学分析的结果。

1.1.7.2 超导能隙

20 世纪 20 年代建立的量子力学应用于原子问题中, 遇到了一个与经典物理学全然不同的现象: 在原子内部, 电子的能量不能连续地变化, 而只能做跳跃的变化, 这被称为能量的量子化。在原子的能级图中, 对应电子的一个状态的能量, 称为一个能级, 常用水平线代表。能级越低就表示电子被原子核束缚得越紧。最下面的能级具有最低的能量, 称为该原子基态。如氢原子只有一个电子, 当它处于这最小的能级时最稳定。基态上面各能级是各种激发态, 当原子受到辐射的照射或其他粒子的碰撞等外界激发时, 电子可以吸收一定的能量跳跃到能值较高的受激状态, 即激发态。

当许多原子彼此趋近而结合成为晶体时, 情况会更复杂一些, 但能量量子化的现象仍然存在。这时每一个原子中的电子除了受本身原子核的作用外, 还受其他原子核及电子的库仑位能影响。金属中共有化的电子怎样去占据那一系列能级呢? 量子力学中的泡利不相容原理 (Pauli's exclusion principle) 起了作用。

泡利不相容原理阐述到, 在同一系统内不可能有两个或两个以上的电子处在完全相同的量子状态。形象地说, 如果某一量子态已被一个电子占据, 那么其他电子就不能再占据那个态了, 各个电子彼此互相“排斥”。由泡利不相容原理, 金属中的电子并不能都跑到最低的能量状态上去, 那里只能被两个自旋相反的电子所占据, 这两个电子能级一样, 但自旋相反, 是两个量子状态。第三个电子必须进占到一个较高的能级上去, 以此类推, 随后的电子一个一个地只能进占那些还没有被占据的能级。这样, 电子的能量只能越来越高, 动能越来越大。因为金属中自由电子数目很多, 它们会去占领一个一个越来越高的能级。在绝对零度下, 让金属中的电子占据一个又一个越来越高的能级, 那么最后占领的能量状态 (能级) 就称为费米能态 (或费米能级), 用 E_F 表示这一能级值。由于金属中的电子数很多, E_F 可达 10 个电子伏特的数量级。能量很大, 相当于在 10^5 K 下, 一个电子具有的平均热运动能量。在绝对零度下, 费米能 E_F 以下的能级完全被电子所填满, 而 E_F 以上的能级完全空着, 没有被电子所占领, 这就是正常金属的基态。

20 世纪 50 年代, 人们逐渐认识到在超导基态及激发态之间有能隙存在。证实有超导能隙存在的定量证据首先来自电子比热容。尽管早期实验及二流体模型确认, 超导态下的电子比热容与 T^3 成正比, 但是在 50 年代对电子比热容所作的实验和公式:

$$C_{es} = a\gamma T_c e^{-bT_c/T} \quad (1.1-8)$$

更精确地反映了超导态下电子比热容的规律。上式中 γ 为电子比热容系数; a, b 为常数。设在每一激发过程中所产生的统计独立“粒子”数为 2, 那么易于看出, 上述指数形式的比热容说明能隙 E_g 为: