

超导线的表面区域处理提高其磁场下的输运能力*

郭志超 索红莉[†]

(北京工业大学材料学院, 国家教育部功能材料重点实验室, 北京 100124)

(2012年5月12日收到; 2012年6月22日收到修改稿)

对超导体在外磁场中的特性进行了归纳, 外磁场在超导体中有磁场穿透深度限制, 超导体表面有超导壁垒效应和表面钉扎作用, 造成了外磁场在超导线表层密度最大而芯部没有磁通穿过。表面钉扎和壁垒效应存在的竞争主要集中在表面刺入超导体的柱形空穴。为了提高超导线在外电场中的输运能力, 在制备上常用提高钉扎性能, 而这也有阻碍电流的作用, 对超导线芯部区域没有提高钉扎作用的必要, 反而因为它有害于电流传输。根据这些理论尝试设计出多层结构的超导线, 内芯是致密的净超导体晶体结构, 外面是与磁场穿透深度厚度相同的一层掺杂、取代等作用提高钉扎性能的外场渗透层, 在超导材料表面与包套材料之间是纳米修饰或者其他手段提高表面钉扎能力的连接层, 减少连接层的垂直超导线的柱形纳米空穴可提高壁垒效应。这种结构因为减少了常规制备中不考虑内部没有磁通而仍然有钉扎处理材料对载流子的散射作用, 这种结构使超导线的输运能力得到了一定提高。

关键词: 磁场穿透深度, 表面钉扎, 壁垒效应, 多层结构超导线

PACS: 71.45.Lr, 68.35.Rh, 74.60.Ge

1 引言

超导体的三个特征参数是超导转变温度 (T_c), 上临界场 (H_{c2}), 临界电流密度密度 (J_c)。其中超导转变温度 (T_c), 上临界场 (H_{c2}) 是超导体的固有属性, 由超导材料种类自身决定。多年来对超导的研究, 超导体的转变温度上的探索取得了巨大进步。高温超导体的转变温度高于 77 K, 特别是 Y 系和 Bi 系铜氧化合物超导材料。 MgB_2 超导体的转变温度介于低温和高温之间。另一种是铁基超导体, 尽管在 2008 年才被发现, 但是各国的研究人员已经对铁基超导体进行了广泛的研究。上临界场 (H_{c2}) 是给超导体外加磁场达到某一临界值时, 超导体就恢复电阻, 回到正常态。在 $T < T_c$ 时, 不同温度下, 上临界场 (H_{c2}) 是不同的, 但上临界场 (H_{c2}) 是物质常数, 并且电阻的恢复将在一个

很宽的磁场范围内完成的。只有超导临界电流密度 (J_c) 不仅和材料类型有关, 也受超导体的微观结构强烈影响。所以超导电缆的研发主要在于其如何提高 J_c 。超导体的应用, 尤其是在高磁场下应用, 除了取决于超导体的临界转变温度、临界电流密度的大小外, 还与超导体的临界磁场强度密切相关, 即超导电流受外加磁场影响。如果某一类超导材料具有较高的临界磁场强度则可以大大拓展其应用价值。常规方法是通过改变超导体的微观结构, 使内部产生同磁通晶格大小接近的缺陷或者其他钉扎中心, 从而提高其超导关联长度, 减缓超导电流在外加磁场下的下降速度^[1-3]。

然而对超导材料的掺杂或者取代而引入的杂质相和缺陷等, 导致晶格错失又都形成超导体内部的散射, 虽然能起到减小电流在外加磁场下降的速度, 但是一定程度上会降低超导转变温度 (T_c), 导致超导输运能力的下降^[4,5]。本文通过归纳超导体

* 国家重点基础研究发展计划(批准号: 2006CB601005)、国家高技术研究发展计划(批准号: 2009AA032401)、国家自然科学基金(批准号: 50771003, 50802004) 和北京市自然科学基金(批准号: 2092006) 资助的课题。

† E-mail: honglisuo@bjut.edu.cn; guozhichao610@sina.com

在外磁场中的电磁特性, 提出对超导体只进行表面区域处理从而提高其高场下的电流输运能力.

2 超导体在外磁场中的特性

2.1 外磁场感应线在超导体内分布

以柱状超导体为例, 当外磁场和超导体平行: 超导体在外磁场中处于超导态, 由于 Meissner 效应, 在超导体中心 $B = 0$, 柱体外面的磁场感应强度为^[6,7]

$$B_Z(r, R) = B_a + \frac{2B_a}{\pi} \left[\frac{R}{\sqrt{r^2 - R^2}} - \arcsin\left(\frac{R}{r}\right) \right], \quad (1)$$

式中右边第一项为外加电场, 第二项为外场感应的电流的自场.

而超导体内磁场感应强度可以表示为^[8]

$$B_Z(r) = B(\mu_0 B_a) + \frac{\mu_0 d}{2\pi} \int_0^R G(r, r') J_\phi(r') dr', \quad (2)$$

$G(r, r')$ 是权重函数, $J(r')$ 是内部感应的电流密度. 也就是内部的磁场感应强度强烈受到位置影响, 磁场还有另外一个物理量就是磁场穿透深度 λ 的限制. 磁场穿透深度是和材料温度以及外磁场强度有关的量, MgB₂ 和 YBCO 超导体的约为 100 nm^[9,10]. 上面两个方程都是描述静态磁场, 并且超导体中没有传输电流. 图 1(a) 是柱状超导体在外场中顶端部分剖面磁场线分布的示意图, 图 1(b) 是与示意图对应的磁场感应强度 B 与位置径向坐标 r 的关系示意. 在图中磁场感应强度密度强烈受到位置的影响, 也能刻画磁场穿透深度 λ 的意义, 磁通穿透超导体表面到 λ 范围, 而不能进入到很深的地方.

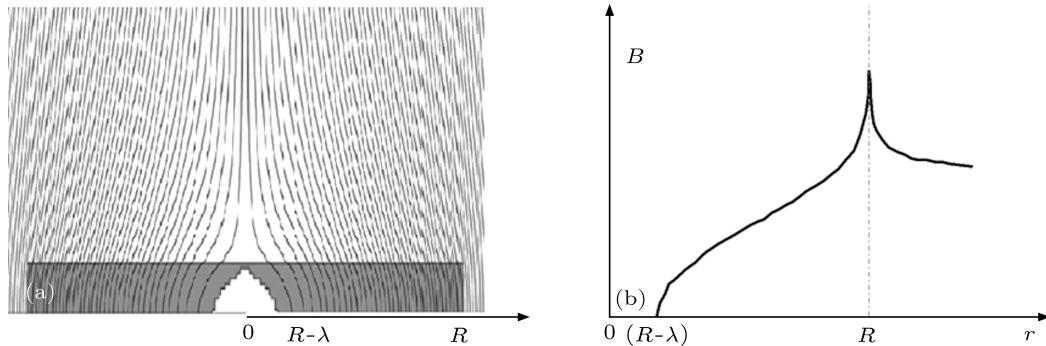


图 1 (a) 柱状超导体在外场中顶端部分的剖面示意图; (b) 与示意图对应的磁场感应强度 B 与位置径向坐标 r 的关系

当外磁场和超导体垂直时, 磁场感应线在截面分布的示意图如图 2 所示, 磁场感应强度的密度分布也和位置有关, 也有磁场穿透深度的限制.

2.2 超导体在外磁场中的壁垒效应

表面壁垒由 Bean 和 Livingston 提出, 超导体表面本身提供一个壁垒阻止磁通线的侵入和逃逸^[11,12], 分别用 B_{en} 和 B_{ex} 表示. 外磁场平行柱状超导体为例, 外磁场强度为 B , 则有效的浸入壁垒场可以表示为^[13,14]

$$B_{en} = \begin{cases} B, & |B| < B_s, \\ 2B_s^2 / (B_s + |B|), & |B| > B_s, \end{cases} \quad (3)$$

其中 $B_s = B_{s0} [1 - (T/T_c)^2]$, 当外场 $0 < B < B_s$ 时, 磁场线浸入不了超导体. 表面壁垒作用能提高超导体在外场的强度. B_{en} 是和温度有关的量, 但是壁垒效应的大小也受到材料表面结构影响, 例如从表面处深入超导体的柱状缺陷能够强烈减弱表面壁垒效应^[15,16]. 另外, 表面壁垒的深度和超导相干常数可比拟, 只有几个纳米量级. 图 1(b) 中在表面 R 处磁场分布的密度, 表面壁垒起到了一定的增强作用.

2.3 超导体表面钉扎效应

材料表面是一个二维结构, 有着不同于材料内部的一些特性. 同样超导体的表面与外界接触, 在

制备过程中更容易形成缺陷, 表面的粗糙以及杂质颗粒的吸附. Hart 和 Swartz^[5] 推测在表面附近被表面粗糙性和缺陷引起的钉扎引起表面不可逆性, 这一机理被称为表面钉扎. 已经有结论, 随着轧制变形, 在表面区域有高密度的成核, 表面的临界电流密度比块材的值上升得要快, 这不是材料本身存在的性质, 而是可能凝聚在表面局部的缺陷引起的一种第二性现象, 也有研究者称为表面壳层效应^[17]. 表面钉扎的存在能强烈地阻止表面电流受洛伦兹力的移动, 但是表面钉扎作用特性比较复杂, 依赖于结构特性如钉扎中心的密度、类型和分布等.

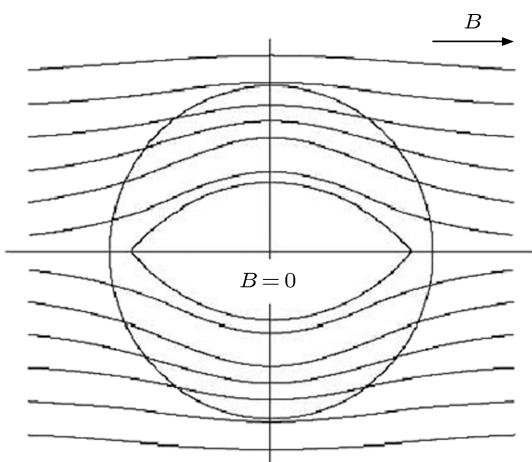


图 2 柱状超导体在垂直外场中磁场感应线在截面分布的示意图

3 设计多层结构的超导线

前面是超导体在外磁场中的电磁场特性描述, 当超导体在外磁场中在外磁场没有穿透超导体的情况下, 因为穿透深度在 100 nm 左右, 常用的超导线直径一般要大于这个尺寸. 另外我们在制备超导体材料时, 不管对材料进行掺杂或者取代部分元素改性往往是对整体材料进行的. 由图 1 和图 2 和分析可以看出, 在超导线内部, 磁通线进入不了, 而此时在超导线核心部分的超导材料的钉扎中心根本起不了作用. 然而正是由于这些掺杂或者取代引起杂质相导致晶格畸变和其他的结构缺陷, 如错位、空穴等. 而所有这些往往是对超导载流子形成散射作用, 减弱了电流输运. 因此, 我们第一个设计结论就是在制备超导线的时, 只在超导线外层磁场穿透深度层区域内进行改性, 而核心部分还是越符合理论结构越好.

我们设计的第二个部位是提高表面钉扎, 这一方面已经经过了大量实验验证, 常用的是通过提高表面粗糙度^[18]、纳米粒子修饰^[19] 以及粒子辐射^[20] 等方法. 在进行表面增强钉扎处理时, 还要考虑表面壁垒效应, 因为表面壁垒也在一定程度上阻挡外场进入超导体. 但是有研究表明表面钉扎和表面壁垒效应之间存在一个此消彼长竞争^[21,22], 并且表面钉扎和表面壁垒作用的位置也在相近深度. 我们前面分析知道, 破坏表面壁垒作用的主要是由表面垂直进入超导体的柱状空穴, 然而这种结构又有很强钉扎能力^[9], 所以表面钉扎和表面壁垒主要集中在这一结构的竞争, 这种柱状空穴只是表面钉扎中心的一种. 我们考虑增加表面的其他形式的钉扎中心, 减少深入超导体内的柱状空穴, 增强其表面壁垒效应. 但是同表面壁垒效应相比, 表面钉扎是表面不可逆性的主要因素. 还有能量壁垒自身的值不是特别大, 尽管有理论预言其值能达到 $H_c/2^{1/2}$, 但是在实验上还没有观察到. 在增强还是牺牲表面壁垒而增强部分表面钉扎取决于柱状纳米空穴的数量.

由分析可以设计得到这样结构的超导线, 如图 3 所示. 一个半径为 R 的柱状超导线, 在其核心

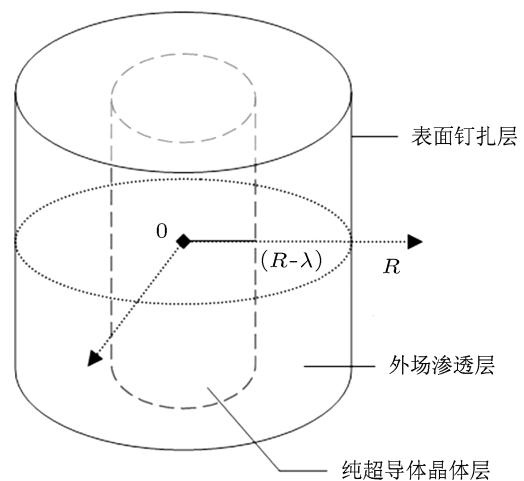


图 3 设计的多层结构的超导线示意图

半径为 $R-\lambda$ 的柱状区域为理论上最优的纯超导体晶体结构, 并且满足最大电流结构特性, 减少晶体缺陷, 致密性好, 连接性好, 减少载流子的散射因素等. 例如, 铜氧超导体其传输载流子的铜氧面超导面与线方向相同等, 这部分在处于超导态时外场

穿透不进, 所以电流传输是理论值. 更严格地, 处于混合态时的第二类超导体, 磁场以量子化的磁通线(也叫磁通涡旋)形式部分地穿透到超导体内部, 而具有较大实用价值的非理想第二类超导体也正是晶体缺陷诸如位错、脱溶相等的钉扎作用存在, 所以对于第二类超导体可以考虑在芯部区域适当地引入均匀分布的点阵缺陷, 才能在其处于混合态时提高外场下的输运能力; 而在从表面到深度为 λ 的区域是我们重点加工部位, 是磁场渗透区, 这部分材料可以用掺杂、取代等手段改变其材料微观结构, 并引入大量有效钉扎中心, 外磁场主要在这区域存在, 电流在这个区域被钉扎; 在超导材料外面是包套金属, 在包套和超导体连接处引入纳米颗粒, 表面修饰, 用溅射、蒸发、外延等材料制备技术来实现提高超导体表面钉扎能力. 若减弱弱壁垒效应的情况下, 也允许适量的深入超导材料的柱状量子空穴存在, 作为钉扎中心, 提高表面钉扎性能, 这部分是表面层或者叫与包套的连

接层.

4 结 论

为了提高超导体在外场的性能, 常用掺杂或者取代等方法制备超导材料. 虽然能够有效减缓超导电流在外场的下降速度, 但是也引入了散射作用. 超导体在磁场中存在一个渗透深度特性, 比磁场渗透深度更深的超导体内输运的电流没有受到外磁场的作用, 而常规制备的超导线没有考虑这一点. 尝试设计的新型结构超导线, 在线内建议用理论上的超导晶体材料. 而在磁场穿透深度区域以及在表面与包套材料接触层, 用常规的增强钉扎性能技术制备. 如此则内部几乎是理论电流密度传输, 而在渗透层和表面层提高钉扎性, 其结果是电流总传输能力比同样粗细的同样工作环境中的常规方法制备的超导线能净多出内部散射阻挡的量, 一定程度上提高了超导线在外磁场中的电流输运能力.

-
- [1] Ford P J, Saunders G A 2004 *The Rise of the Superconductors* (Boca Raton: CRC Press) p10
 - [2] Government U S 2011 *High Temperature Superconductivity in Perspective* (Washington, DC: Congress of the U.S.) p20
 - [3] Rogalla H, Kes P H 2011 *100 Years of Superconductivity* (Boca Raton : CRC Press/Taylor & Francis Group) p6
 - [4] Li W X, Li Y, Chen R H 2008 *Phys. Rev. B* **77** 094517
 - [5] Matsushita T 2007 *Flux Pinning in Superconductors* (Berlin: Springer-Verlag) p96
 - [6] Shantsev D V, Galperin Y M 1999 *Phys. Rev. B* **60** 13112
 - [7] Johansen T H 1999 *Phys. Rev. B* **60** 9690
 - [8] Clem J R 1994 *Phys. Rev. B* **50** 9355
 - [9] Jung S G, Seong W K 2012 *J. Appl. Phys.* **111** 053906
 - [10] Johansson J, Cedergren K 2009 *Phys. Rev. B* **79** 214513
 - [11] Pogosov W V 2010 *Phys. Rev. B* **81** 184517
 - [12] Iniotakis C, Dahm T 2008 *Phys. Rev. Lett.* **100** 037002
 - [13] Zhang L, Qiao Q, Xu X B 2006 *Physica C* **445-448** 236
 - [14] Vodolazov D Y, Peeters F M 2005 *Phys. Rev. B* **72** 172508
 - [15] Koshelev A E, Vinokur V M 2001 *Phys. Rev. B* **64** 134518
 - [16] Dorosinskii L, Bocuk H, Topal U 2001 *Supercond. Sci. Technol.* **14** 839
 - [17] Gupta A, Narlikar A V 2009 *Supercond. Sci. Technol.* **22** 125029
 - [18] Ye Z X, Li Q, Hu Y 2005 *Appl. Phys. Lett.* **87** 122502
 - [19] Aytug T, Paranthaman M, Leonard K J 2008 *J. Appl. Phys.* **104** 043906
 - [20] Haberkorn N, Maiorov B, Usov I O 2012 *Phys. Rev. B* **85** 014522
 - [21] Stuart E B, Eduardo F, Steven A 2005 *Phys. Rev. B* **71** 224512
 - [22] de Andrade M C, Dilley N R, Ruess F J 1994 *Phys. Rev. B* **57** 708

The enhancement of current in superconductor wires by modifying and changing the surface region microstructure*

Guo Zhi-Chao Suo Hong-Li[†]

(The Key Laboratory of Advanced Functional Materials, Ministry of Education, College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China)

(Received 12 May 2012; revised manuscript received 22 June 2012)

Abstract

The electromagnetic characteristics of superconductor are briefly analyzed and described, when a magnetic field is applied to the superconductor, flux lines penetrate it from the surface. The flux lines are pinned by pinning centers on the surface of the superconductor, and cannot penetrate deeply from the surface and the density of the flux lines will be higher near the surface and lower in the inner region, with the participation of surface barrier effect and Meissner effect, which indicates the enhancement of pining in the core of the superconducting wire is useless and blocks the transport current. Based on this knowledge, the new multilayer structure wire is design, and the core of the wire is the high-density superconductor crystal covered by doping or changing microstructure layer with thickness as the penetration depth, outer part of the superconducting region is modified, by nanoparticle surface decorating, electron and heavy ion irradiation and extension to surface. Furthermore the Columnar defects, located near the surface, which suppress the surface barrier but create gigantic surface pinning, and the other pinning centers have not this property. Then the superconducting region is wrapt by the normal metal.

Keywords: magnetic penetration depth, surface pinning, surface barrier effect, superconducting multilayer wires

PACS: 71.45.Lr, 68.35.Rh, 74.60.Ge

* Project supported by the National Basic Research Program of China (Grant No. 2006CB601005), the National High Technology Research and Development Program of China (Grant No. 2009AA032401), the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 50771003, 50802004), and Beijing Municipal Natural Science Foundation, China (Grant No. 2092006).

† E-mail: honglisuo@bjut.edu.cn; guozhichao610@sina.com