

73.172

620

超导电技术及其应用

焦正宽 朱震刚 编译
宁宇宏 张其瑞

国防工业出版社



内 容 简 介

本书以“超電導ハンドブック”一书为主编译而成,主要介绍超导电理论、超导电材料、致冷装置和冷却方法、超导电技术应用、低温材料及低温测量等。

本书可供从事超导电材料、低温技术研究的技术人员,以及大专院校低温物理、致冷机专业的师生参考。

DS97/25

超 导 电 技 术 及 其 应 用

焦正宽 朱震刚 编译
宁宇宏 张其瑞

国防工业出版社出版

北京市书刊出版业营业许可证书字第 074 号

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

国防工业出版社印刷厂印刷

787×1092 1/16 印张 21 1/2 485 千字

1975 年 2 月第一版 1975 年 2 月第一次印刷 印数: 00,001—7,700 册

统一书号: 15034·1389 定价: 2.20 元

前 言

1908年最后一个“永久气体”氦(He)被液化了,从而获得了 -269°C (4.2°K)的极低温。三年后,发现某些物质冷却到这样低的温度之下,电阻突然消失。这种现象被称之为超导电性。长期以来,它一直是固体物理学一个很活跃的分支。但是,作为一门新技术应用于各个领域,那还是六十年代以后的事情。

强磁场超导电●材料的研制成功和致冷技术的进展,为超导技术的应用提供了必要的条件。超导磁体具有轻便、费用低,以及易于在很大的空间内获得高场强均匀的或高梯度的磁场等一系列优点,使得它向常规磁体提出了挑战,并使后者相形见绌。超导技术在电机、磁流体发电、核物理等部门得到了应用,开始显示出明显的优越性。在输电、受控热核反应、电子技术、空间技术,甚至在与人们的日常生活休戚相关的交通运输和医疗等方面,也展现出乐观的前景。

目前,在超导技术的应用中,问题之一是需要一套低温设备来获得和保持极低温。此外,超导材料在交流情况下使用仍存在有交流损耗。但是,这些局限性并不能扼制它的发展。每一项新技术总是要经历和已有技术反复较量的过程,而在它的发展初期,常常由于它本身还不太成熟,所以尽管具有潜在的优越性,但不见得在现阶段就是可取的。另外,科学技术的其它领域,在现阶段也许尚未发展到非使用这些新技术不可的地步。在这种情况下,新技术的应用无法达到大规模的程度。就超导技术来说,尽管超导磁体的某些应用已开始取代常规磁体而即将步入半工业化的规模,但超导技术还是属于一种发展中的新技术。因此我们必须用发展的观点来对待它所存在的一些问题。

致冷技术正在朝着大型化和微型化两个方向发展。据报导,每小时生产千余升的氦液化器在国外已试制成功,液氮的生产也已达到高度的自动化,所以液氮已不再那么稀贵了;另一方面,微型、长期可靠运转的致冷机研制成功,为超导技术在电子学、宇宙飞行等领域的应用创造了有利条件。

超导材料也是在不断发展的。已发现有27种元素超导体和上千种超导合金和化合物。超导电性存在的温度范围已从液氮(4.2°K)温区提高到液氢($\sim 20^{\circ}\text{K}$)温区以上。液氮下,甚至常温下使用的超导材料的出现,或许只是时间上的问题。这种所谓高温超导体假如研制成功,势必引起许多技术部门的巨大变革。

超导电性是逐步为人们所认识的。1911年最先发现超导体的直流电阻为零,过了20多年才知道超导体的另一个更基本的特性——完全抗磁性,而到了1962年又发现了约瑟夫逊效应(超导隧道效应),仅这一效应就已提出了许多可能的应用。可以断言,随着人们认识的深入,超导技术将获得更广泛的应用。

● 以下将超导电材料、超导电技术等简称为超导材料、超导技术等。

各种科学技术是互相关联互相促进的。随着用电量的逐年增加,人们势必考虑采用超导电机、超导输电、磁流体发电等新技术;随着宇宙飞行技术的发展,超导陀螺、超导磁体屏蔽将有可能获得应用;而由于通讯、雷达、射电天文等的发展,在毫米和亚毫米波段,超导隧道元件有可能成为一种较为理想的元件而获得实际的应用。

为了适应超导技术发展的需要,我们翻译了“超電導ハンドブック”一书。原书是日本超导电磁机器专门委员会和超导磁体专门委员会四十几位科学技术人员集体编写的。主要是为从事超导磁体研究及其应用方面的人,提供必要的理论基础和关键性的技术资料。在翻译过程中,考虑到最近几年超导技术的应用方面有了很大的发展,所以根据最新资料对原书第八章进行了重新编写。补充了超导在电工等方面的一些最新可能的应用,并增添了超导电性在电子学方面的应用,作为该章的第II部分。对其余章节,也根据超导技术的最新发展,作了一些改写。

本书第八章第二部分由朱震刚、宁宇宏同志编译,其余章节由焦正宽同志编译,由张其瑞等同志校阅。

在本书编译过程中得到许多同志的帮助,在此谨表示衷心的感谢。

由于我们的水平有限,书中定有许多错误和不足之处,请读者批评指正。

编译者

目 录

前言

第一章 超导理论概要 1

1.1 引言 1

1.2 超导体的基本性质 2

1.2.1 完全导电性 2

1.2.2 磁性 3

1.2.3 热学性质 5

1.2.4 同位素效应 8

1.2.5 二流体模型 8

1.2.6 伦敦方程式及其非局域化 9

1.2.7 中间态和界面能 11

1.2.8 超导态下的电子状态 12

1.2.9 具有超导电性的物质 (超导体的经验规律) 14

1.2.10 第二类超导体 17

1.2.11 GJAГ 理论概要 19

1.2.12 磁通量子线的运动 22

1.2.13 磁通线束的运动 23

参考文献 26

第二章 超导材料及其性能测试 27

2.1 超导材料 27

2.1.1 实用超导材料的发展历史 27

2.1.2 超导材料的不稳定性 27

2.1.3 超导材料的敷铜 28

2.1.4 超导材料的组织结构与超导性能的关系 28

2.1.5 超导材料内部的点阵缺陷和超导性能的关系 31

2.2 超导材料的性能及其测量方法 32

2.2.1 临界温度 T_c 32

2.2.2 临界磁场 H_{c2} 36

2.2.3 临界电流 I_c 38

2.2.4 交流损耗 45

2.3 超导导线的不稳定性 50

2.3.1 磁通跳跃 51

2.3.2 退化效应、锻炼效应和低场不稳定性 57

2.4 实用超导材料 60

2.4.1 合金系材料 60

2.4.2 化合物系材料 67

参考文献 68

第三章 磁场的计算方法 71

3.1 毕奥-萨瓦特定律和线圈产生的磁场 71

3.2 圆筒形线圈 72

3.2.1 线圈轴上的磁场 72

3.2.2 不在轴上的点的磁场 74

3.2.3 磁场的均匀度 77

3.3 赫姆霍尔兹线圈 79

3.4 其它形状的线圈 83

3.4.1 轴向分割圆筒形线圈 83

3.4.2 环形线圈 84

3.5 鞍形线圈 84

3.5.1 有限长的平行导体产生的磁场 85

3.5.2 无限长平行导体产生的磁场 86

3.5.3 端部导体产生的磁场 92

3.6 临界磁场和线圈的电流容量 99

3.6.1 线圈的电流容量 100

3.6.2 径向分立的线圈 101

参考文献 103

第四章 磁能与电磁力 104

4.1 基本概念 104

4.2 圆筒形线圈 105

4.2.1 电感 105

4.2.2 电磁力 106

4.3 环形线圈 107

4.4 鞍形线圈 107

4.4.1 作用在直线部分的电磁力 107

4.4.2 作用在端部的电磁力 110

4.4.3 特殊形状的鞍形线圈的电磁力 113

参考文献 114

第五章 超导电性的破坏及其保护方法 115

5.1 超导电性的破坏 115

5.1.1 概要 115

5.1.2 在单线内的传播 117

5.1.3 在磁体内的传播	125	7.4.2 通过核沸腾和膜沸腾进行冷却	173
5.2 线圈的保护方法	131	7.4.3 超导磁体的冷却	176
5.2.1 概要	131	7.5 极低温致冷技术的展望	179
5.2.2 转变时的发热	131	参考文献	180
5.2.3 无保护电路时	132	第八章 超导电性的应用	181
5.2.4 串联电阻保护法	133	8.1 超导磁体等的应用	182
5.2.5 分段电阻保护法	134	8.1.1 超导磁体与常规磁体	182
5.2.6 振荡电路保护方法	135	8.1.2 超导磁体的经济性	183
5.2.7 变压器保护法	136	8.1.3 超导体在电力设备上的应用	185
5.2.8 各种方法的比较	138	8.1.3.1 超导旋转机械	185
参考文献	139	8.1.3.2 超导变压器	193
第六章 电流供电方法	140	8.1.3.3 超导断路器(开关)、整流器	194
6.1 引线	140	8.1.4 在磁流体发电机(MHD)上的应用	194
6.1.1 一端冷却的引线	140	8.1.4.1 在磁流体发电机中使用超导磁体的 必要性及经济性	194
6.1.2 气体冷却引线	142	8.1.4.2 鞍形超导磁体	198
6.1.3 气体冷却引线的详细分析	143	8.1.4.3 大型磁体的发展和存在的问题	200
6.2 磁通泵	145	8.1.5 超导储能装置	204
6.2.1 门德尔森变压器	145	8.1.5.1 用超导线圈储存电磁能	204
6.2.2 奥尔森和巴克霍德方法	145	8.1.5.2 储能线圈的形状	205
6.2.3 斯沃茨-罗斯纳-希尔德布兰特磁通泵	148	8.1.5.3 储能环形线圈的设计	206
6.2.4 拉奎尔磁通泵	148	8.1.5.4 电磁能的存储方法及释放方法	208
6.2.5 沃尔格磁通泵	149	8.1.5.5 大容量电力储存的可能性	209
6.2.6 移动磁场型磁通泵	150	8.1.5.6 发展储能装置存在的问题	209
6.3 磁通泵的效率	152	8.1.6 超导在受控热核反应上的应用	209
6.4 电流供电方法的比较	153	8.1.6.1 受控热核反应概要	209
6.4.1 引线的热损耗	153	8.1.6.2 在受控热核反应中使用超导磁体的 必要性	211
6.4.2 磁通泵的热损耗	154	8.1.7 超导磁体在核物理方面的应用	212
6.4.3 几种电流供电方法的损耗比较	155	8.1.7.1 粒子束流输送系统的超导磁体	212
参考文献	157	8.1.7.2 粒子束流输送系统用的超导磁体的 经济性	214
第七章 致冷装置与致冷方法	158	8.1.7.3 汽泡室用超导磁体	219
7.1 致冷原理	158	8.1.7.4 其它超导磁体	222
7.1.1 致冷所需要的功	158	8.1.7.5 超导体在加速管中的应用	225
7.1.2 致冷的热力学原理	158	8.1.7.6 超导同步加速器	226
7.1.3 基本的液化致冷循环方式	162	8.1.7.7 核物理实验用的超导磁体中的实际 问题	228
7.2 实用的氮液化器	163	8.1.8 船舶电磁推进装置	229
7.2.1 级联式氮液化器	163	8.1.9 超导磁体悬浮高速列车	229
7.2.2 膨胀式氮液化器	164	8.1.10 超导磁体在空间技术上的应用	230
7.2.3 特殊型的氮液化器	165	8.1.10.1 高速火箭发射	230
7.3 低温容器	165	8.1.10.2 飞船屏蔽	231
7.3.1 低温热传导	165	8.1.10.3 风洞实验	231
7.3.2 低温绝热	166		
7.3.3 低温容器的结构	167		
7.4 冷却方法	171		
7.4.1 浸渍冷却	171		

8.I.11 超导输电线	231	9.2 电绝缘材料	286
8.I.11.1 计算例子	232	9.2.1 机械性能	286
8.I.11.2 冷却方式	235	9.2.2 电性能	290
8.I.11.3 存在的问题	235	9.3 金属材料	297
8.I.11.4 冷却系统	236	9.3.1 低温用钢	297
8.I.12 利用完全抗磁性的超导装置	243	9.3.2 奥氏体系钢	298
8.I.12.1 超导重力仪	243	9.3.3 有色金属(铝、铜)	298
8.I.12.2 超导陀螺仪	243	9.3.4 低温下金属的物理性能	298
8.I.12.3 超导(无摩擦)轴承	245	9.3.5 电导率	301
8.II 超导电性在电子学中的应用	246	9.3.6 金属的机械性能	301
8.II.1 超导隧道效应及其应用	246	9.3.7 液体的输送	305
8.II.1.1 正常电子隧道效应	246	9.3.8 液氮的输送与转移	305
8.II.1.2 正常电子隧道效应的应用	247	9.3.9 液氮的输送	305
8.II.1.3 约瑟夫逊效应	249	参考文献	306
8.II.1.4 约瑟夫逊隧道结的制作	251	第十章 低温测量技术	307
8.II.1.5 约瑟夫逊效应的应用	254	10.1 磁场测量	307
8.II.2 超导电性在电子计算机上的应用	266	10.1.1 恒定磁场和脉冲磁场	307
8.II.2.1 冷子管	266	10.1.2 强磁场和弱磁场	307
8.II.2.2 由冷子管构成的电路	268	10.1.3 常温磁场和低温磁场	307
8.II.2.3 持续电流存储元件	269	10.1.4 标准点(定点)	307
8.II.3 超导天线、通讯电缆、延迟线和谐振器	271	10.1.5 磁场测量方法	307
8.II.3.1 超导天线	271	10.2 温度测量	320
8.II.3.2 通讯电缆	273	10.2.1 引言	320
8.II.3.3 延迟线	275	10.2.2 温度定点	322
8.II.3.4 谐振器	276	10.2.3 气体温度计	323
8.II.4 其它应用	278	10.2.4 蒸气压温度计	324
8.II.4.1 超导测辐射热计	278	10.2.5 电阻温度计	324
8.II.4.2 交叉膜冷子管放大器	281	10.2.6 热电偶温度计	330
8.II.4.3 参量放大器	281	10.2.7 磁温度计	330
参考文献	282	10.3 液面测定	330
第九章 低温材料	285	10.3.1 简单的液面计	332
9.1 非金属材料	285	10.3.2 热振荡法	332
9.1.1 弹性系数	285	10.3.3 碳电阻法	332
9.1.2 强度	285	10.3.4 铂电阻法	333
9.1.3 膨胀系数	285	10.3.5 水压法	333
9.1.4 热导率	285	10.3.6 利用超导体的液面测定法	334
		参考文献	335

第一章 超导理论概要

1.1 引言

早在 1911 年荷兰物理学家卡麦林·翁纳斯 (Kamerlingh-Onnes) 就发现, 将水银冷却到稍低于 4.2°K ($\approx -269^{\circ}\text{C}$) 时, 其电阻急剧地下降到零。他认为, 这种电阻突然消失的现象, 是由于物质转变到了一种新的状态, 并将此以零电阻为特征的金属态, 命名为超导态。

现在已知, 具有超导电性的物质 (即所谓超导体) 有锡、铅等 27 种金属元素和许多合金 (铌-钛、铅-银等) 以及化合物 (Nb_3Sn 、 MoN 等)。超导体从具有一定电阻的正常态, 转变为电阻为零的超导态时所处的温度, 叫临界温度 (T_c)。至今所报导的临界温度最高的物质是金属间化合物 $\text{Nb}_{0.79}(\text{Al}_{0.75}\text{Ge}_{0.25})_{0.21}$, 其临界温度为 20.7°K ●。

处于临界温度 T_c 以下的超导体, 在外加磁场比较低时, 它仍然是超导的; 当外加磁场高于某一临界值时, 就要从超导态转变为正常态, 电阻恢复, 这时和正常导体具有相同的性质。致使超导体从超导态转变为正常态的磁场称为临界磁场 (H_c)。

超导金属元素大体上可以分成两类: 一类是以锡、铟等为代表的非过渡金属; 另一类是包括铌、铌等过渡金属。基于其材质的软硬, 前者叫做软超导体, 相应地, 后者叫硬超导体。硬超导体易受加工的影响, 磁化曲线上出现磁滞, 其临界磁场难以确定。由于它显示这些非理想的性质, 所以一般不以它作为研究超导电性的对象。合金和化合物的绝大多数具有硬超导体的特性。

1950 年金兹堡 (Гинзбург) 和朗道 (Ландау)^[2] 指出, 在超导体内, 当超导相和正常相共存时, 其界面能随物质的不同, 可以是正的, 也可以是负的。正是由于有界面能的正负之别, 超导体的性质才相差极大。现在根据超导相-正常相的界面能的正与负, 将超导体划分为第一类超导体和第二类超导体。可以认为, 前面提到的软、硬超导体的性质和这里的第一类、第二类超导体基本上是相对应的。但是, 也有许多例外, 例如, 过渡金属除了铌、钒外, 都是属于第一类超导体。但是这一结论是在样品的制备上经历了长期的努力, 不断改进制样技术后才得出来的。在制备样品的过程中, 如稍不注意而引入杂质和应变, 则许多样品即使是软超导体, 也能显示出第二类超导体的特性。

由于金兹堡-朗道 (Г-Л) 理论包括有唯象理论的参量, 所以长期以来对它是疑议的。1957 年阿布里科索夫 (Абрикосов)^[3] 基于这一理论提出, 硬超导体的基本特性在于它含有量子化的磁通线, 即所谓磁通量子涡旋线 (Vortex)。1957 年巴丁 (Bardeen)、库珀 (Cooper) 和施瑞弗 (Schrifer)^[4] 用量子理论成功地阐明了物理学上长期的疑难问题——超导电现象。取其字头, 文献上常称之为 BCS 理论。1959 年高尔科夫 (Горьков)^[5] 用这一理论使 Г-Л 方程

● 最近发现, Nb_3Ge 的临界温度约为 23°K 。——编者

建立在电子论的基础上。文献上常称 Гинзбург-Ландау、Абрикосов 和 Горьков 所发展的理论为 ГЛАГ 理论。

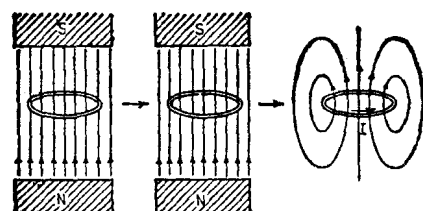
ГЛАГ 理论, 以及孔兹勒(Kunzler)等^[6]所制备出的临界磁场很高的材料 Nb_3Sn 、 V_3Ga 和铌-钛、铌-铅等, 为近几年来得到飞跃发展的强磁场超导磁体技术提供了理论上和物质上的基础。超导磁体所使用的超导材料是经强冷形变和适当的热处理的第二类超导体, 也就是含有大量的点阵缺陷、第二相等非均匀钉扎体的第二类超导体, 下面称之为非均质的第二类超导体(有的文献上也叫第三类超导体或强磁场超导材料等)。为了用超导体产生强磁场, 必须通过超导体内的非均匀钉扎体[●]将量子化的磁通线钉扎住, 以防止它在洛伦兹力的作用下运动。

下面将讨论超导体的基本性质及其理论概要。

1.2 超导体的基本性质

1.2.1 完全导电性

前面谈到, 超导态是以零电阻为其特征的。通过实验来验证电阻为零实际上是做不到的。翁纳斯当年是在水银线上通以几毫安的电流, 测量其端电压, 发现了超导电性。在这个实验中发现, 水银在临界温度以下, 其电阻已下降到原来的百万分之一的程度。他后来用比这更精确的方法, 进行了如图 1.1 所示的实验。先将超导环置于磁场之中, 然后, 使它冷却转变为超导态; 再将磁场撤掉, 由于电磁感应作用, 在超导环内感生一电流, 沿反抗磁通变化的



$T > T_c$, 在超导圆环上施加磁场
 $T < T_c$, 环转变为超导态
撤掉外磁场, 环内流过一持续电流

图 1.1 持续电流实验

的方向流动。如果环的电阻为零, 这个电流就会长期无损地流下去。实际上, 经过几天也未观察到发生什么变化。由此他得出超导体的电阻率小于 10^{-17} 欧·厘米的结论。美国麻省理工学院 (M. I. T.) 的科林斯 (Collins) 又进行了同样的著名实验, 几年之后仍未发现有任何电流的衰减。这种在超导体上所感生的持续流动的电流叫持续电流。直到现在为止, 尚没有什么证据表明, 第一类超导体[●]在超导态时具有有限的电阻。最近, 根据超导重力仪的观测表明: 超导态即使有电阻, 其电阻率也小于 10^{-25} 欧·厘米, 和良导体铜相比(在 4.2°K , 电阻率为 10^{-9} 欧·厘米),

可以认为, 超导体在超导态时的直流电阻就是零, 或者说, 它具有完全导电性。

超导体在高频交流情况下[⊖], 不再具有完全导电性而出现损耗。图 1.2 是一测量结果。愈接近于 T_c , 频率愈高, 其损耗也愈显著。定性地讲, 一般超导体的高频损耗, 到某一频率以上时开始变得显著, 频率增加, 损耗也增大, 最后就和正常导体没有什么区别了。一般认为, 超导体的光学特性, 到红外区域就和正常导体实际上相同了。

● 下面将点阵缺陷(位错、晶界…)、脱溶相等统称非均匀钉扎体。——编者

● 仔细观察发现, 第二类超导体内的持续电流将随时间而变化, 但是其变化值小到可以忽略不计。

⊖ 第二类超导体即使在低频下, 也可以观察到交流损耗。

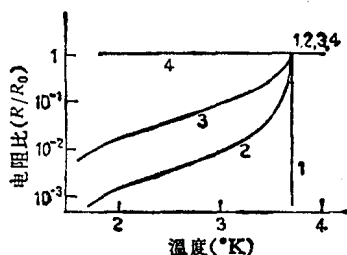


图 1.2 高频对锡的电阻-温度特性的影响

1: 直流; 2: 1.2×10^9 赫兹;
3: 9.4×10^9 赫兹; 4: 2×10^{13} 赫兹。

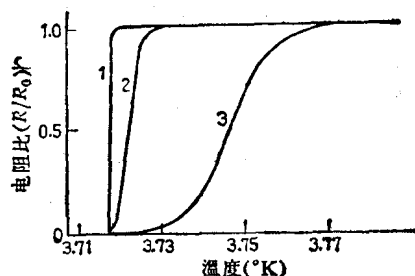


图 1.3 样品的性质对超导转变宽度的影响

1: 纯锡单晶; 2: 纯锡多晶;
3: 不纯的锡多晶。

超导体从正常态向超导态的转变特性, 随样品的性质不同而有所不同。例如, 像图 1.3 所示的经充分退火的单晶样品, 转变宽度小于 $1/500$ 度, 所以可以定出物质所固有的转变温度。但是对多晶体或含有机应变和杂质的样品, 其转变宽度将增加, 无法严格地定出转变温度的大小。习惯上, 在这种情况下, 把样品电阻下降到正常态值的一半时所处的温度定义为 T_c 。

1.2.2 磁性

(1) 迈斯纳 (Meissner) 效应 给处于超导态的某物质外加一磁场, 磁力线无法穿透样品, 而保持超导体内的磁通为零。这种完全的抗磁性效应以发现者命名为迈斯纳效应。

这一效应不能仅用超导体所具有的完全导电性加以解释。电阻为零的导体内部, 其各处的电场也为零 ($E=0$)。它必须满足于麦克斯韦方程: $\dot{\mathbf{B}} = -\text{curl} \mathbf{E} = 0$ 。这意味着理想导体内的磁通不随时间而变。但是对于超导体, 如果将它冷却到临界温度以下, 转变为超导态, 已穿透到样品内的磁通, 将全部被排斥出来, 其内部的磁感应强度永远为零 ($B_{\text{内}}=0$) (图 1.4)。可见, 完全抗磁性并非是由完全导电性派生出来的, 而是超导体的另一个基本的属性。

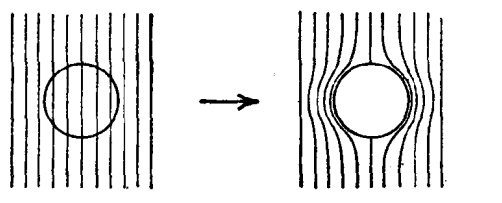


图 1.4 迈斯纳效应

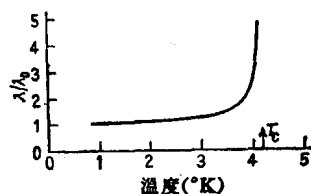


图 1.5 磁场穿透深度和温度的关系(水银胶体)

处于超导态的物质, 外加磁场之所以无法穿透到它的内部, 是因为在样品的表面上感生一个分布和大小刚好使其内部磁通为零的抗磁超导电流。这个电流沿着表面层流过, 磁场也穿透到同样的深度, 这层厚度叫做“磁场穿透深度 (λ)”, 是温度的函数, 由下式给定:

$$\lambda = \lambda_0 \{1 - (T/T_0)^4\}^{-1/2} \quad (1.1)$$

式中, λ_0 ——在 0°K 下的磁场穿透深度。 λ_0 是物质常数, 一般是 $\sim 5 \times 10^{-5}$ 厘米的数量级。如图 1.5 所示, 超导体的 λ 值在 T_c 附近急剧增大。只有当样品的厚度比磁场穿透深度大得

多的时候,样品才可以被看成是具有完全的抗磁性。

(2) 临界磁场 处于超导态下的超导体,只有在低于由物质和温度所给定的临界磁场 (H_c) 时,才具有完全抗磁性和完全导电性。如果外加磁场高于 H_c ,超导态就被破坏而转变为正常态,磁通穿透到样品内部,电阻恢复^②。临界磁场和温度的关系为

$$H_c = H_0 \{1 - (T/T_c)^2\} \quad (1.2)$$

很近似于图 1.6 所示的抛物线的形状,和实验值间的偏差最大也不超过百分之五。式中, H_0 为在 0°K 下的临界磁场。图 1.7 是一些主要的金属超导元素的 H_c - T 曲线。

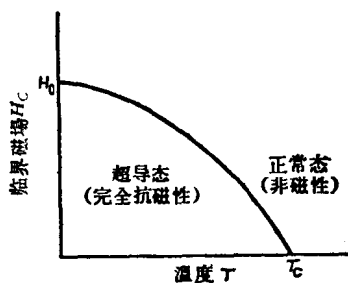


图 1.6 临界磁场和温度的关系

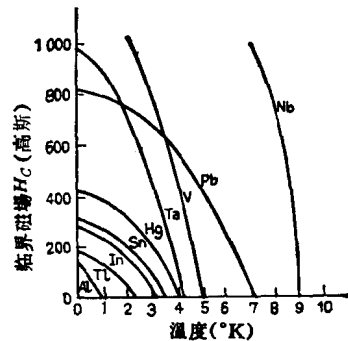


图 1.7 几种超导金属元素的 H_c - T 曲线

不仅是外磁场,在样品内电流所产生的自场,也可以使超导电性破坏。譬如,在半径为 r 的软超导线内,通以电流,当其表面磁场达到 H_c 时,超导电性就被破坏。这时的电流值 ($I_{co} = rH_c/2$) 便是临界电流。这就是西尔斯基 (Silsbee) 法则^③。

磁场之所以能破坏超导电性,是因为外磁场使样品表面产生一抗磁性电流,将超导体的能位提高,当表面场超过 H_c 时,正常态比超导态处于低能位的稳定态,故转变为正常态。

设 $H/H_c = h$, $T/T_c = t$, 则式 (1.2) 可以写成

$$h = 1 - t^2 \quad (1.3)$$

如果将实测的 h 表示为 h' , 则实验值和抛物线规律间的偏差为

$$D(t) = h'(t) - (1 - t^2) \quad (1.4)$$

图 1.8 是 $D(t)$ 和 t 的实测关系曲线。用 BCS 理论可以解释 $D(t)$ 的变化趋势。通常可以用约化式

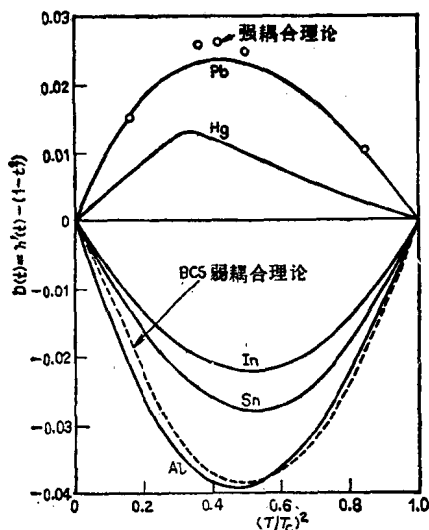


图 1.8 实验值和抛物线定律的比较

(1.3) 来讨论超导体的各种性能,在超导态下有所谓“对应态定律” (Law of corresponding-state), 这表明可以由某一物质的测定值,类推出其它物质的性质^④。

- 第二类超导体只在 H_{c1} 以下才具有完全抗磁性;但直到 H_{c2} 之前,仍具有完全导电性。
- 第二类超导体不遵守西尔斯基法则,临界电流是基本上和导体的截面积成比例。
- ④ 第一类和第二类超导体的“对应态定律”各不相同。

(3) 冻结磁通及其量子化 在中空圆筒状的超导体的轴向方向上外加一磁场, 然后将它冷却到临界温度以下, 由于迈斯纳效应, 超导圆筒的实体部分的磁通将被排斥出来, 但是其内部的中空部分的磁通则基本不变, 即使随后撤掉外磁场, 它仍然不变。只要圆筒的实体部分仍处于超导态, 其中空部分的磁通密度便守恒地存在下去。这部分因超导电性而被永远保存着的磁通叫冻结磁通 (frozen-in flux)。

冻结磁通也是由于前面谈到的持续电流所致。样品的形状也不局限于中空的圆筒, 只要在超导体内有适当形状的贯通孔道, 也就是说, 在这一孔道的周围画一封闭曲线, 使它在超导体内缩小, 而不致于缩成一点, 就可以产生冻结磁通 (具有一个通道的叫双连通体, 具有多个通道的叫复连通体)。

伦敦 (F. London) 认为^[7], 和电子的轨道角动量是量子化的一样, 在通道周围环流所产生的冻结磁通 ϕ 也是量子化的。

$$\phi = -\frac{n\hbar c}{Q} \quad (1.5)$$

式中 n ——整数;

$\hbar$ ——普朗克常数;

c ——光速;

Q ——因为组成电流的电荷是标量, 所以 $Q = -e$ 。

通过实验来证明冻结磁通是量子化的, 是十分困难的事情, 迪维尔 (Deaver) 等^[8] 和道尔 (Doll) 等^[9] 各自成功地进行了实验。如图 1.9 所示。

横坐标是产生冻结磁通所加的磁场大小。冻结磁通在一定的磁场范围内保持不变, 其值为 $\hbar c/2e$ 的整数倍。这相当于式 (1.5) 中 $Q = -2e$, 因为根据超导性的量子理论 (BCS 理论), 超导体内两个自旋反向的电子是结成对的。当 $n=1$ 时, 冻结磁通的大小 ϕ_0 , 称为磁通量子, 其值为

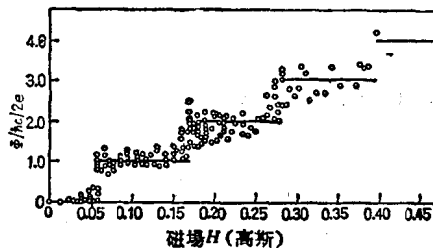


图 1.9 冻结磁通的量子化

$$\phi_0 = \frac{\hbar c}{2e} = 2.07 \times 10^{-7} \text{ (高斯} \cdot \text{厘米}^2 \text{)}$$

如果中空圆筒的样品, 中空部分的截面积为 1 平方厘米, 则冻结磁通只能取 2.07×10^{-7} 高斯的整数倍的各分立值, 因为普通的测量精度只能测出连续值。但如果中空部分的半径为 2μ , 冻结磁通为 1.7 高斯的整数倍, 这时可以观测到宏观量子效应。

1.2.3 热学性质

(1) 吉布斯自由能 由于温度或磁场的作用, 超导态和正常态间的转变, 在理想的条件下是可逆的。热力学适用于这种情况。

在磁场下, 单位体积的吉布斯自由能 G 为

$$G = u - TS - MH \quad (1.6)$$

式中 u ——内能;

T ——温度;

S ——熵;

M ——磁化强度。

同时在磁场中内能的变化为

$$du = TdS + HdM \quad (1.7)$$

由上两式可得

$$dG = -SdT - MdH \quad (1.8)$$

根据完全抗磁性 $M = -H/4\pi$, 代入该式, 在恒温条件下积分可得

$$G_s(H) = G_s(0) + \frac{H^2}{8\pi} \quad (1.9)$$

式中 $G_s(0)$ ——不加磁场时处在超导态下的吉布斯自由能;

$G_s(H)$ ——加磁场 H 时在超导态下的吉布斯自由能。

当两相间的自由能相等时, 处于平衡态, 所以在磁场 H_c 的临界曲线上

$$G_n = G_s(0) + \frac{H_c^2}{8\pi} \quad (1.10)$$

式中, G_n 是正常态下的吉布斯自由能, 可以认为和磁场无关。也就是说, 在外磁场为零时, 处于超导态的物质能量比在正常态时每单位体积小 $H_c^2/8\pi$ 。

(2) 熵 熵由 $S = -(\partial G/\partial T)_H$ 所给定, 所以从式(1.8)和式(1.10)可以导出

$$S_n - S_s = -\frac{H_c}{4\pi} \frac{dH_c}{dT} \quad (1.11)$$

式中, S_s 是未加磁场时超导态的熵值。由图 1.7 可见, dH_c/dT 通常为负值, 所以 $S_n > S_s$ 。超导态下的熵低于正常态, 这意味着在超导态下, 电子存在某种有序结构。当 $T = T_c$ 和 $T = 0^\circ\text{K}$ 时, $S_s = S_n$ 。图 1.10 是锡的熵和温度之间的关系曲线。

(3) 潜热 因为 $S_n > S_s$, 在处于超导态的某物质上加一磁场, 使其绝热地转变为正常态, 则其温度将下降。相反, 如果绝热地撤掉磁场, 回复到超导态, 则样品的温度将升高。对于等温条件下的转变, 将伴随着释放或吸收潜热 Q 。因为 $Q = T(S_n - S_s)$, 所以单位体积上的潜热 Q 为

$$Q = -T \frac{H_c}{4\pi} \frac{dH_c}{dT} \quad (1.12)$$

这热量, 当从超导态转变为正常态时, 被样品所吸收, 在逆过程中, 则从样品中释放出来。在 $T = T_c$ 和 $T = 0^\circ\text{K}$ 下, $Q = 0$ 。

(4) 比热 设超导态的比热为 C_s , 正常态为 C_n , 由 $C = TdS/dT$ 可得:

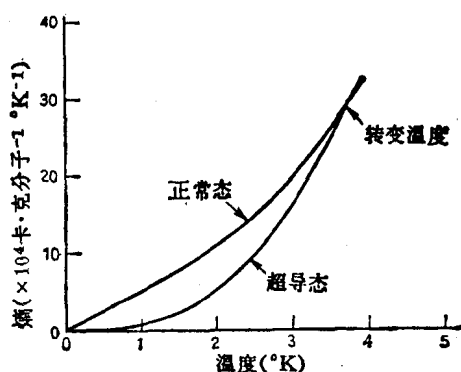


图 1.10 锡的熵随温度的变化

$$\Delta C = C_s - C_n = \frac{T}{4\pi} H_c \frac{d^2 H_c}{dT^2} + \frac{T}{4\pi} \left(\frac{dH_c}{dT} \right)^2 \quad (1.13)$$

因为在 $T = T_c$ 时, $H_c = 0$, 所以

$$\Delta C_{T=T_c} = \frac{T_c}{4\pi} \left(\frac{dH_c}{dT} \right)^2 \quad (1.14)$$

即在 T_c 处比热有突变(图 1.11), 这种熵是连续的, 而比热发生突变的相变称为二级相变, 在无磁场时超导转变就是二级相变; 有磁场时是一级相变(放出潜热)。

当 $T \ll \Theta$ (德拜温度) 时, 正常态的比热可以写成

$$C_n = \gamma T + \beta T^3 \quad (1.15)$$

式中 γT ——电子比热;

βT^3 ——声子比热。

设超导态时的电子比热为 C_{es} , 声子比热与正常态大致相同, 所以超导态下的比热 C_s 可以写成

$$C_s = C_{es} + \beta T^3 \quad (1.16)$$

从上二式可以得出

$$C_n - C_s = \gamma T - C_{es} \quad (1.17)$$

将 H 和 T 的关系式(1.2)代入式(1.13)便得到

$$C_n - C_s = \left(\frac{H_0^2}{2\pi T_c^2} \right) T - \left(\frac{3H_0^2}{2\pi T_c^4} \right) T^3 \quad (1.18)$$

将该式和式(1.17)相比较, 使右边的第一项和第二项分别相等, 且 $H_0^2/2\pi T_c^2 = \gamma$, 所以

$$C_{es} = 3\gamma T_0 \left(\frac{T}{T_0} \right)^3 \quad (1.19)$$

在超导态, 电子比热 C_{es} 随 T^3 而增加, 但是, 根据在各种超导体的精密测量结果表明, 除在 T_c 附近外, 更为符合的是下面的指数函数关系式:

$$C_{es} = a\gamma T_0 \exp(-bT_0/T) \quad (1.20)$$

式中, a 、 b 是和物质种类关系不大的常数, $a \approx 10$, $b \approx 1.5$ 。但是对德拜温度比较低的水银和铅则例外, 它们更符合于 T^3 的关系式。比热和温度间具有指数函数关系, 暗示着在超导态时, 电子的能谱上存在有数量级为 kT_0 的能隙。

(5) 热导 纯金属超导元素的热导率, 在超导态下通常比正常态要低得多(图 1.12)。这是因为形成了超导电子, 参与热传导的正常电子的数目减少所造成的。和比热的情形一样, 水银和铅是例外, 如图 1.13 所示, 在低温下热导变化不大, 直到正常态的热导在开始下降的温度附近, 它才急剧下降。这是因为即使在这样低的温度下, 点阵波对热传导的贡献仍然超过正常传导电子。同时, 在铅-铋合金内, 随着铋的含量的增加, 在超导态下的热导率增加, 这是因为正常导电电子引起的声子散射在超导态时减弱, 而声子热传导的贡献增强了的缘故。

(6) 热电效应 进入超导态时, 珀耳帖效应, 汤姆逊效应和塞贝克效应等皆消失。

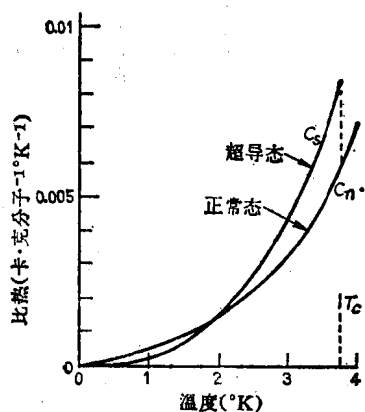


图 1.11 锡的比热

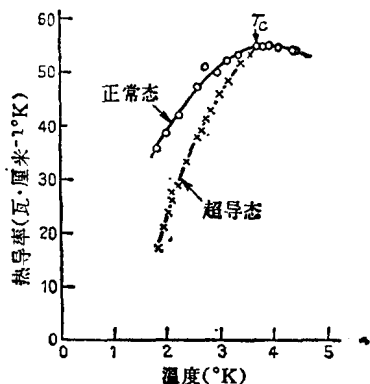


图 1.12 锡的热导率

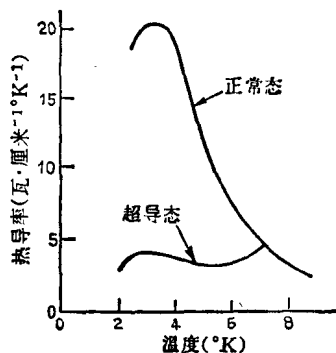


图 1.13 铅的热导率

1.2.4 同位素效应

用晶体结构和电子结构相同, 只是质量 M 不同的同位素元素超导体, 测定其 H_c-T 曲线, 该曲线以相似的规律变化, 其相似比和 $M^{-\alpha}$ 成比例, 亦即各元素满足下面的关系:

$$\left. \begin{aligned} T_c &\propto M^{-\alpha} \\ H_c &\propto M^{-\alpha} \end{aligned} \right\} \quad (1.21)$$

正常态和超导态的能量差为: $\Delta u = H_c^2/8\pi$, 因此可以写成

$$\Delta u \propto M^{-2\alpha} \quad (1.22)$$

水银的测量结果如图 1.14 所示^[10], 各种超导金属元素的 α 值列于表 1.1 中。许多超导体的 α 值为 0.5, 合金和过渡金属的 α 值比 0.5 小很多。

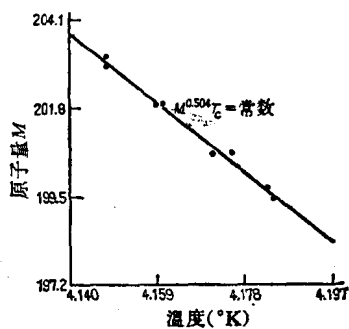


图 1.14 水银的同位素效应

表 1.1 同位素效应

金 属	α
Hg	0.50 ± 0.04
Sn	0.47 ± 0.02
Pb	0.48 ± 0.01
Cd	0.50 ± 0.10
Mo	0.33 ± 0.05
Ru	0.0 ± 0.10

同位素效应的发现使人们联想到, 超导理论除了要考虑电子间的交互作用之外, 还应该考虑电子和点阵振动(声子)的交互作用。

1.2.5 二流体模型

可以将超导态看成为类似于气体凝聚成液体似的凝聚态。假定在超导态下, 在 n 个传导电子中, 有 n_s 个凝聚成超导电子。这种分析方法称为二流体模型。设 $\omega = n_s/n$, 在 0°K 下 ω 为 1, $T = T_c$ 时 ω 为零。因此自由能可以表示为

$$G_s = G_0 - \frac{H_0^2}{8\pi} \omega - \frac{1}{2} \gamma T^2 (1 - \omega)^{1/2} \quad (1.23)$$

式中 $G_n = G_0 - (\gamma T^2/2)$;

G_0 ——在 0°K 下的势能, 为常数。

在温度 T 下, 可以由 $(\partial G/\partial \omega)_T = 0$ 求出 ω 的平衡值。

$$\omega = n_s/n = 1 - \left(\frac{T}{T_0}\right)^4 \quad (1.24)$$

$$T_0 = \sqrt{\frac{H_0^2}{2\pi\gamma}} \quad (1.25)$$

将该式代入式(1.23), 利用式(1.10)的关系, 可以导出前面的 H_0 和 T 的关系式

$$H_0 = H_0 \left\{ 1 - \left(\frac{T}{T_0}\right)^2 \right\} \quad (1.2)$$

1.2.6 伦敦方程式及其非局域化

当电阻为零时, 电场 $\mathbf{E}$ 和电子速度 $\mathbf{v}$ 之间满足 $e\mathbf{E} = m\dot{\mathbf{v}}$ 关系式。式中, m 、 e 分别为电子的质量和电荷。因为电流 $\mathbf{J} = nev$, 故

$$\mathbf{E} = \frac{m}{ne^2} \dot{\mathbf{J}} \quad (1.26)$$

麦克斯韦方程, 如采用 $\text{curl } \mathbf{E} = -\dot{\mathbf{H}}/c$, 则可以写成

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{m}{ne^2} \text{curl } \mathbf{J} + \frac{\mathbf{H}}{c} \right) = 0 \quad (1.27)$$

即

$$\frac{m}{ne^2} \text{curl } \mathbf{J} + \frac{\mathbf{H}}{c} = \text{常数} \quad (1.28)$$

右边的常数可以取各种值, 依边界条件而定。伦敦就是以常数=0来描述超导电性的。同时根据二流体模型, 超导体的电流 $\mathbf{J}$ 包括两部分: 服从欧姆定律 $\mathbf{J}_n = \sigma \mathbf{E}$ 的正常电流 $\mathbf{J}_n$ 和超导电流 $\mathbf{J}_s$ 。对于 $\mathbf{J}_s$ 成立下面的方程式:

$$\left. \begin{aligned} \mathbf{E} &= \Lambda \dot{\mathbf{J}}_s & (\text{第一方程式}) \\ \mathbf{H} &= -c\Lambda \text{curl } \mathbf{J}_s & (\text{第二方程式}) \end{aligned} \right\} \quad (1.29)$$

式中, $\Lambda = m/ne^2$ 。第一方程式表明没有直流电阻, 同时在 $\mathbf{E}=0$ 时存在一持续电流。第二方程式若和麦克斯韦方程式 $c \text{curl } \mathbf{H} = 4\pi \mathbf{J}$ 联立起来, 可以给出迈斯纳效应。由两式中消去 $\mathbf{J}$, 可以得到

$$\nabla^2 \mathbf{H} = -\frac{4\pi}{\Lambda c^2} \mathbf{H} \quad (1.30)$$

由此可以知道超导体内磁场的分布情况。为了简化起见, 考虑 $x \geq 0$ 部分是超导, $x < 0$ 部分是真空的无限大导体。同时外加磁场 H 平行于样品表面, 在超导体深度为 x 处的磁场为

$$H(x) = H(0) e^{-x/\lambda} \quad (1.31)$$

可见, 磁场是急剧地在样品内衰减掉。式中, λ 就是前面讨论过的磁场穿透深度

$$\lambda = \sqrt{\frac{mc^2}{4\pi n_s e}} \quad (1.32)$$

考虑厚度为 $2a$, 表面为 $\pm a$ 的无限大超导平板, 其内磁场由下式给定:

$$H(x) = H_0 \frac{\cosh(x/\lambda)}{\cosh(a/\lambda)} \quad (1.33)$$

图 1.15 给出了磁场穿透样品后在其内部的分布情况。

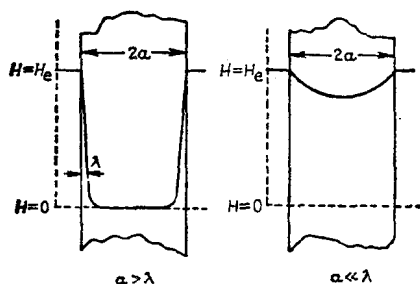


图 1.15 磁场平行于样品的表面，
磁场在样品内部的分布情况

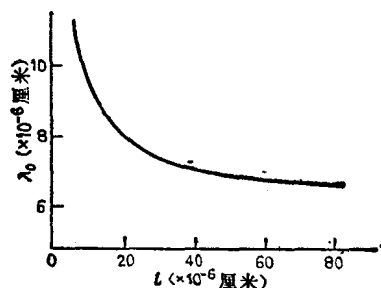


图 1.16 锡掺钢后其平均自由程
变化和磁场穿透深度的关系

将式(1.24)代入式(1.32)可以得出 λ 和温度的关系式(1.1)：

$$\lambda = \lambda_0 \left\{ 1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^4 \right\}^{-1/2} \quad (1.1)$$

将伦敦方程式和麦克斯韦方程式联立，可以对超导体的高频损耗等电磁性能进行定性的说明。

皮帕德在锡内掺入少量的杂质钢，使锡的正常电子的平均自由程 l 缩短，但是，由图 1.16 可见， λ 却增大了。在锡内掺入 3% 的钢时，尽管 T_c 几乎没有变化，但 λ 却增加了约一倍。这表明 λ 和 l 相关。但式(1.32)内未包括 l 。因为超导电子密度 n_s 是超导有序度的表征，当置于强磁场中时，自由能下降， n_s 减小， $\lambda (\propto n_s^{-1/2})$ 应该增加。但是实际上 λ 的变化才只有 2% 左右。这一点只有用有序度的大小为 10^{-4} 厘米的数量级才能加以解释。因此皮帕德认为，超导电子并不是各不相关的，而是存在有一定的相关距离，即所谓“相关长度” ξ 。某一个电子如果受到外场的作用，则在相关长度范围内的其他电子，也要同样受到影响。皮帕德基于在相关长度范围内的电子是相关的看法，对伦敦理论进行了修正。得出 ξ 和 l 之间具有如下的关系：

$$\frac{1}{\xi} = \frac{1}{\xi_0} + \frac{1}{0.8l} \quad (1.34)$$

式中， ξ_0 为纯样品的 ξ 值。由该修正式可得出磁场的穿透深度 λ 为

$$\lambda_p = \lambda_L \sqrt{\frac{\xi_0}{\xi}} = \lambda_L \sqrt{1 + \frac{\xi_0}{0.8l}} \quad (\xi \ll \lambda_p) \quad (1.35)$$

$$\lambda_p = \lambda_L \left(\frac{\sqrt{3}}{\alpha\pi} \xi_0 \lambda_L^2 \right)^{1/3} \quad (\xi \gg \lambda_p) \quad (1.36)$$

式中， λ_L 为伦敦方程的磁场穿透深度。凡是在相关长度 ξ 和磁场穿透深度 λ_p 之间满足式(1.36) (即 $\xi \gg \lambda_p$) 的皆称为皮帕德超导体 (Pippard Superconductor)，大部分纯金属元素的 $\xi_0 > \lambda_p$ ，故皆属于这一种超导体。凡是满足式(1.35) (即 $\xi \ll \lambda_p$) 的皆称为伦敦超导体 (London Superconductor)，在纯金属元素中，只有铌和钽的 $\xi = \xi_0 \ll \lambda_p$ ，故属于伦敦超导体。表 1.2 给出了 λ_p 、 λ_L 及实测值 λ_{obs} 。