

超导隧道效应及其应用

西北大学低温物理科研组 主编

中国制冷学会

32

超导隧道效应及其应用

西北大学低温物理科研组主编

中 国 制 冷 学 会

(1981年)

超导隧道效应及其应用

西北大学低温物理科研组 主编

* * * *

中国制冷学会委托西北大学出版

陕西汉中地区印刷厂印刷

开本 787×1092 1/16 印张 18 字数 410,000

1981年2月第一版 1981年2月第一次印刷

内部交流

3.00

前 言

中国制冷学会于1979年11月在西安举办了一次超导隧道效应基本原理与应用讲习会，为期一个月。听讲同志觉得很有收获，建议把讲稿整理付印。经讲课各同志及编辑努力，现已成书出版，希望它能对从事这方面科技工作的同志们和更多的科学爱好者有所帮助。

参加本书撰稿的有：北京大学卫崇德（§1.1—1.4、§2.4、§2.5）、南京大学姚希贤（§1.5—1.8、§2.1—2.3、§2.6）、西北大学王其俊（§3.1、§3.2、§3.4、§4.1—4.4、§4.8、§4.11—12）、中国计量科学研究院高声荣（§3.3）、中国计量科学院四川分院高洁（§4.7）、中国科学院物理研究所杨沛然（§4.5、§4.6、§4.9—4.10）、南京大学陈其恒（§5.1—5.5、§7.4）、陕西微电子研究所许平和刘佑宝（§6.1—6.12）、北京大学孟小凡（§7.1—7.2）、中国科学院物理研究所徐凤枝（§7.3）、山东工学院李祥（电子束曝光技术简介）等同志。全部文稿由西北大学低温物理科研组王其俊、平一梅、陈怀溥和续竞荣统编，最后由中国科学院物理研究所杨沛然、北京大学崔广霖、李嘉章、孟小凡、中国计量科学院乔蔚川审定。西北大学科研处及物理系组织了本书的印刷、发行工作。在此，一并向他们致谢。

由于编辑出书工作是在很短的时间内完成的，难免有不妥或错误的地方，我们热忱地欢迎读者指正。

中国制冷学会第一专业委员会

0514/32

超导隧道效应及其应用

前 言

第一章 超导电性基础	(1)
§ 1.1 基本现象.....	(1)
§ 1.2 超导相变和二流体模型.....	(4)
§ 1.3 伦敦方程.....	(5)
§ 1.4 金兹堡——兰道方程.....	(6)
§ 1.5 电子——声子相互作用.....	(10)
§ 1.6 库柏对.....	(13)
§ 1.7 BCS 基态和能隙.....	(15)
§ 1.8 超导体之间的正常电子隧道效应.....	(21)

参考文献

第二章 约瑟夫逊效应	(28)
§ 2.1 引言.....	(28)
§ 2.2 约瑟夫逊方程.....	(30)
§ 2.3 超导微桥的超流——位相差关系.....	(36)
§ 2.4 直流约瑟夫逊效应.....	(43)
§ 2.5 交流约瑟夫逊效应.....	(47)
§ 2.6 约瑟夫逊效应的等效电路.....	(53)

参考文献

第三章 超导量子干涉器件	(74)
§ 3.1 引言.....	(74)
§ 3.2 直流超导量子干涉器件.....	(74)
§ 3.3 射频超导量子干涉器件.....	(106)
§ 3.4 磁通变换器.....	(126)

参考文献

第四章 超导隧道效应在计量中的应用	(132)
§ 4.1 引言.....	(132)
§ 4.2 磁强计.....	(132)
§ 4.3 磁场梯度计.....	(135)
§ 4.4 检流计和电压表.....	(137)
§ 4.5 磁化率计.....	(140)
§ 4.6 干涉器件核磁共振技术.....	(145)
§ 4.7 电压基准的监视.....	(150)
§ 4.8 电压比较仪和电流比较仪.....	(155)
§ 4.9 干涉器件电阻电桥.....	(159)

§ 4.10	噪声温度计	(161)
§ 4.11	射频衰减测量	(163)
§ 4.12	精确测量红外辐射频率	(165)

参考文献

第五章	超导隧道效应在微波至远红外波段的应用	(167)
------------	---------------------------	-------

§ 5.1	引言	(167)
§ 5.2	视频宽带检测器	(167)
§ 5.3	混频器	(181)
§ 5.4	参量放大器	(198)
§ 5.5	全超导外差式接收机	(211)

参考文献

第六章	超导隧道效应在电子计算机中的应用	(217)
------------	-------------------------	-------

§ 6.1	引言	(217)
§ 6.2	用作计算机元件的隧道结	(219)
§ 6.3	用作计算机元件的超导量子干涉器件	(221)
§ 6.4	平叠式隧道结逻辑	(223)
§ 6.5	超导量子干涉器件逻辑	(226)
§ 6.6	电流注入逻辑与直接耦合逻辑	(228)
§ 6.7	触发器	(231)
§ 6.8	破坏性读出单磁通量子随机存贮器	(233)
§ 6.9	非破坏性读出超导环随机存贮器	(235)
§ 6.10	供电系统	(239)
§ 6.11	电路制造工艺	(241)
§ 6.12	超导计算机及其微型组装技术	(243)

参考文献

第七章	约瑟夫逊结的制备	(248)
------------	-----------------	-------

§ 7.1	引言	(248)
§ 7.2	薄膜隧道结的制备	(249)
§ 7.3	超导桥的制备	(262)
§ 7.4	点接触结的制备	(269)

附:	电子束曝光技术简介	(275)
----	-----------	-------

参考文献

第一章 超导电性基础

§ 1.1 基本现象

一、零电阻现象

1908年昂尼斯成功地将氦气液化,从而获得了4.2K的低温。1911年他们发现汞的电阻在4.2K附近突然降到零。图1.1.1是一个汞样品的实验结果。电阻是用直流方法测量的。实验指出,测量电流愈小,电阻变化愈尖锐,用足够小的测量电流,能使电阻在0.01K的窄小范围内下降到零,在这个温度以下,电阻仍然为零。后来发现许多材料具有这个性质,称为超导电性。电阻突然变为零的温度称为临界温度。每一种材料都有一个特定的临界温度,通常用 T_c 表示。电阻等于零的状态称为超导态。具有超导电性的物质称为超导体。

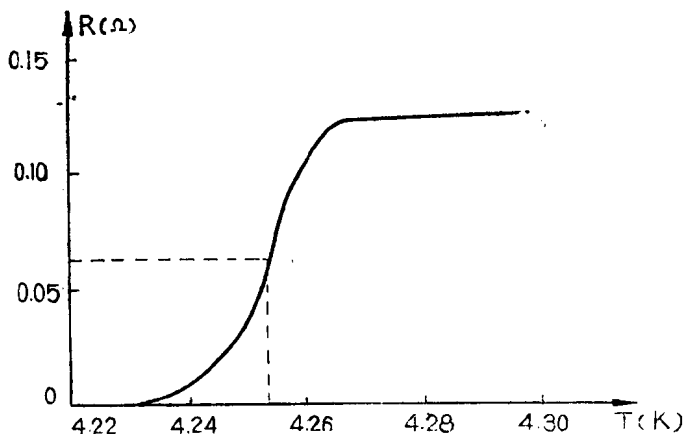


图1.1.1 汞的电阻随温度的变化

在常压下具有超导电性的元素有27个。表1.1.1示出它们在元素周期表中的位置。元素符号下有数字的是超导元素,数字是该元素的临界温度。临界温度最高的是铌。表1.1.2给出一些临界温度较高的超导合金和化合物。

二、迈斯纳效应

在发现零电阻现象以后的相当长时间里,人们一直认为超导体只是一种电导为无穷大的导体即完全导体。1933年迈斯纳等为了判断超导体的磁性是否完全由零电阻决定,进行了一项实验。实验结果揭示了超导体的另一个基本特性,使得人们对超导体的性质有了深一层的了解。

在完全导体中不能存在电场,即 $\vec{E} = 0$,否则会出现电流密度为无穷大的不合理结论。根据麦克斯韦方程 $\nabla \times \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t}$,得到 $\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} = 0$,即完全导体中磁通密度不能改变。因此,如果把超导体看成完全导体,则它在磁场中的行为应如图1.1.2所示。图1.1.2a表示先降温后加磁场,

表1.1.1 超导元素的临界温度 T_c (K)

Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
												1.140					
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
			0.39	5.38							0.875	1.091					
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
			0.546	9.50	0.92	7.77	0.51				0.56	3.4035	3.722				
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
		6.00	0.12	4.483	0.012	1.4	0.655	0.14			4.153	2.39	7.193				
Fr	Ra	Ac															
			Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	
																0.1	
			Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr	
			1.368	1.4	0.68												

表1.1.2 一些临界温度较高的超导合金和化合物

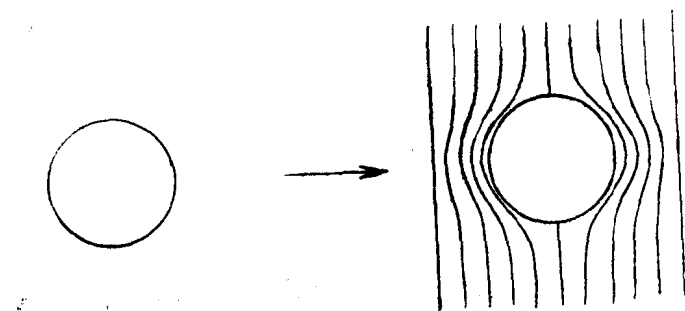
超 导 材 料	临界温度 T_c (K)	超 导 材 料	临界温度 T_c (K)
Nb_3Ge	23.6	$V_3(Si, C)$	21
Nb_3Ga	20.5	V_3Ga	16.5
Nb_3Al	19	$Nb(V, N)$	19
$Nb_3(Al, Ge)$	21	$(Y, Th)_3C_3$	17
Nb_3Sn	18.3	PdH_2	16
V_3Si	17.6	$PbMo_6S_8$	15.2

亦即，在零磁场下将超导体冷却到 T_c 以下，这时 $\vec{B}=0$ 。然后将外磁场由零增加到 $\vec{B}_0$ 。由于 $\frac{\partial \vec{B}}{\partial t}=0$ ，超导体内的 $\vec{B}$ 仍然为零。图1.1.2b表示先加磁场后降温，亦即，先加外磁场 $\vec{B}_0$ ，再将超导体温度由 T_c 以上降至 T_c 以下，超导体内的 $\vec{B}$ 应保持不变， $\vec{B}=\vec{B}_0$ 。

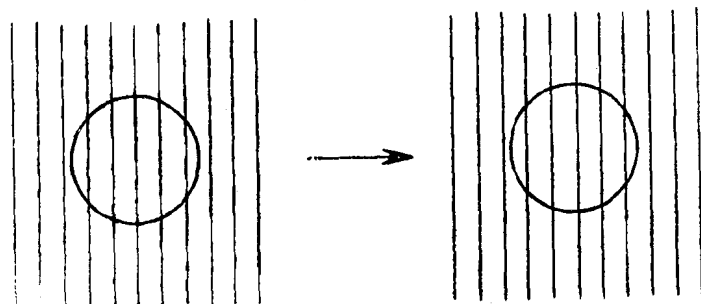
比较上述两种途径所达到的最终状态可以看出，如果超导体是完全导体，那末在给定的外界条件（即给定的 T 和 $\vec{B}_0$ ）下，它的状态不是唯一的，而依赖于降温和加磁场的前后次序。但是，实验指出，无论是先降温后加磁场还是先加磁场后降温，只要 $T < T_c$ ，超导体体内的 $\vec{B}$ 都等于零。先加磁场后降温时实际的磁场分布如图1.1.3所示。这个现象称为迈斯纳效应。

迈斯纳效应表明，超导体具有完全抗磁的性质，这个性质不能简单的由零电阻性导出。事实上，超导态是热力学平衡态，在给定外界条件下它的状态是唯一确定的，与达到这一状态的具体过程无关。

因为超导体内部， $\vec{B} \equiv 0$ 。由一般关系：



(a)



(b)

图1.1.2

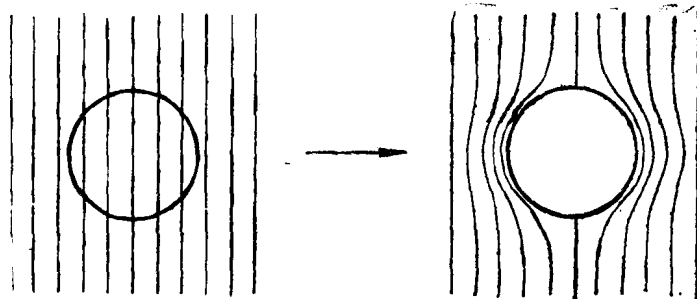


图1.1.3

$$\vec{B} = \mu_0(\vec{H} + \vec{M}) = (1 + \chi_m)\mu_0\vec{H}$$

其中 μ_0 为真空磁导率， χ_m 为磁化率， $\vec{M}$ 为磁化强度。所以可将超导体看作 $\chi_m = -1$ 的完全抗磁体，其磁场强度和磁化强度的关系为

$$-\vec{M} = \vec{H} \quad (1.1.1)$$

通常采用这种观点讨论超导体在磁场中的性质。然而，应该指出，把超导体看成完全抗磁体，仅从它在磁场中的行为来看，是允许的。

三、临界磁场和临界电流

实验指出，超导状态可以被外加磁场所破坏。考虑一个圆柱形超导体。外磁场 H_0 方向和圆柱

体轴线平行。超导体的温度在 T_c 以下。当外磁场 H_c 小于某一数值 $H_c(T)$ 时，超导体处于超导态，具有零电阻性和完全抗磁性。当外磁场增加到 $H_c(T)$ 以上时，超导体回复到常导态。 $H_c(T)$ 称为临界磁场。实验指出， $H_c(T)$ 和 T 的关系为：

$$H_c(T) = H_c(0) \left(1 - \frac{T^2}{T_c^2}\right) \quad (1.1.2)$$

其中 $H_c(0)$ 为 $T = 0K$ 时超导体的临界磁场， T_c 为无磁场时的临界温度。

实验还指出，通过超导体的电流超过一定数值 I_c 后，超导态也将破坏。 I_c 称为临界电流。这个现象可用磁场破坏超导性来说明。例如，在半径为 R 的超导导线中通过电流 I 时，超导体表面的磁场为

$$H = \frac{I}{2\pi R}$$

如果 I 足够大，使 H 超过 $H_c(T)$ ，超导线的超导态就被破坏了。由此可见， I_c 应为

$$I_c(T) = 2\pi R H_c(T)$$

§ 1.2 超导相变和二流体模型

一、超导相变

迈斯纳效应表明，超导态是热力学平衡态。因此，可以用经典热力学研究常导态——超导态相变。设超导相的吉布斯函数为 $G_s(T)$ ，常导相的吉布斯函数为 $G_n(T)$ 。根据相变理论，在一定温度、压力和磁场下，如果 $G_n < G_s$ ，则常导相是稳定的，超导体处于常导相。如果 $G_n > G_s$ ，则超导相是稳定的，超导体处于超导相。在相变点， $G_n = G_s$ 。

外磁场 H_c 中磁介质的吉布斯函数为

$$G(T, H) = G(T) - V \int_0^{\vec{H}} \mu_0 \vec{M} \cdot d\vec{H} \quad (1.2.1)$$

式中 $G(T)$ 为外磁场等于零时磁介质的吉布斯函数， $-V\mu_0 \int_0^{\vec{H}} \vec{M} \cdot d\vec{H}$ 为外磁场对磁介质所作的功，即磁化功。 V 为磁介质的体积。常导相的磁性通常可以忽略，即 $\vec{M} = 0$ ，所以有

$$G_n(T, H) = G_n(T) \quad (1.2.2)$$

对超导相 $\vec{M} = -\vec{H}$ ，由(1.2.1)式，得到，

$$G_s(T, H) = G_s(T) + \frac{V}{2} \mu_0 H^2 \quad (1.2.3)$$

可以看到，超导相的吉布斯函数随磁场增加而增加，常导相的吉布斯函数与磁场无关。当 $T < T_c$ 且磁场等于零时， $G_s(T) < G_n(T)$ ，因此超导相是稳定的。存在磁场时，随着磁场的增强，超导相的吉布斯函数不断增大，当磁场达到临界场 H_c 时，超导相的吉布斯函数与常导相的吉布斯函数相等，即

$$G_s(T) + \frac{V}{2} \mu_0 H_c^2(T) = G_n(T) \quad (1.2.4)$$

磁场再增强，超导相的吉布斯函数将超过常导相，所以在临界场下发生超导相到常导相的相变。由(1.2.3)及(1.2.4)式，

$$G_n(T, H) - G_s(T, H) = \frac{1}{2} \mu_0 (H_c^2 - H^2) V$$

利用以上公式可求得相变潜热 Q 为,

$$Q = T(S_n - S_s) = \mu_0 T H_c(T) \frac{dH_c(T)}{dT} V \quad (1.2.5)$$

式中 $H_c(T)$ 可用公式(1.1.2)表示。因为 $dH_c(T)/dT \neq 0$ (除 $T = 0K$ 外), 所以在外磁场中发生相变时有相变潜热, 是一级相变。 $T = T_c$ 时, $H_c(T_c) = 0$, $Q = 0$, 即无外磁场时相变潜热等于零, 是二级相变。

二、二流体模型

在超导微观理论建立前, 高脱和卡西米为了解释超导体的热力学性质, 提出了二流体模型。他们认为超导体中的公有化电子可分为两类, 一类是超流电子, 一类是正常电子。超流电子不被晶格散射, 无电阻效应, 而且它的熵等于零。正常电子被晶格散射, 有电阻效应并带有超导相全部的熵。在此假定下他们写出了超导相的自由能, 并得到了正确的 H_c-T 关系式和超导相的电子比热。

§ 1.3 伦敦方程

伦敦最先提出了描写超导体电磁性质的方程, 它们可以成功地解释零电阻现象和迈斯纳效应, 称为伦敦方程。伦敦方程是建立在二流体模型的基础上的。假定超导体中的电流密度 $\vec{j}$ 由正常电子形成的正常电流密度 $\vec{j}_n$ 和超流电子形成的超流电流密度 $\vec{j}_s$ 两部分组成, 即

$$\vec{j} = \vec{j}_s + \vec{j}_n \quad (1.3.1)$$

$\vec{j}_n$ 的性质和正常金属中电流的性质相同, 服从欧姆定律:

$$\vec{j}_n = \sigma \vec{E}$$

对于超流电流密度 $\vec{j}_s$, 欧姆定律显然不再成立。伦敦假设 $\vec{j}_s$ 满足方程:

$$\frac{\partial \vec{j}_s}{\partial t} = \frac{n_s e^2}{m} \vec{E} \quad (1.3.2)$$

式中 n_s 为超流电子密度, e 和 m 分别是超流电子的电荷和质量。在直流情况下, $\frac{\partial \vec{j}_s}{\partial t} = 0$, 由上式得到 $\vec{E} = 0$, 从而 $\vec{j}_n = 0$ 。由于电流是超流电子引起的, 因而表现出零电阻性质。对交变场, 情况就不同了, 这时 $\frac{\partial \vec{j}_s}{\partial t} \neq 0$, $\vec{E} \neq 0$, 从而 $\vec{j}_n \neq 0$, 因此引起正常电流和相应的电阻能耗。低频情况下这个电阻效应和正常导体比较是很微小的, 高频时超导体开始表现出明显的电阻。

$\vec{j}_s$ 和电磁场的关系还应该反映超导体的另一基本性质, 即迈斯纳效应。为此, 伦敦提出另一方程:

$$\nabla \times \vec{j}_s = -\frac{n_s e^2}{m} \vec{B} \quad (1.3.3)$$

(1.3.2) 与(1.3.3)称为伦敦方程。将它与麦克斯韦方程联立即可解决超导体的电动力学问题。

下面举例说明。

设有一超导体占有 $x>0$ 的半无限空间, 外磁场 $\vec{B}_0$ 沿 y 方向。因为 $\vec{B}_0$ 是静磁场, 超导体的性质不随时间变化, 伦敦方程与麦克斯韦方程中对时间微分的项等于零, 因而简化为

$$\nabla \times \vec{B} = \mu_0 \vec{j}_s$$

$$\nabla \cdot \vec{B} = 0$$

$$\nabla \times \vec{j}_s = -\frac{n_s e^2}{m} \vec{B}$$

由此可以得到

$$\nabla \times \nabla \times \vec{B} = -\frac{1}{\lambda^2} \vec{B}$$

其中

$$\lambda^2 = \frac{m}{\mu_0 n_s e^2} \quad (1.3.4)$$

利用矢量分析公式

$$\nabla \times \nabla \times \vec{B} = \nabla(\nabla \cdot \vec{B}) - \nabla^2 \vec{B}$$

可以得到

$$\nabla^2 \vec{B} = -\frac{1}{\lambda^2} \vec{B} \quad (1.3.5)$$

同理可以得到

$$\nabla^2 \vec{j}_s = -\frac{1}{\lambda^2} \vec{j}_s \quad (1.3.6)$$

对于所假设的情况, (1.3.5) 式简化成为一维方程, 即

$$\frac{d^2 B}{dx^2} = \frac{1}{\lambda^2} B$$

它的解是

$$B(x) = B_0 e^{-x/\lambda} \quad (1.3.7)$$

由此可以看出, $x \gg \lambda$ 时 $B \approx 0$ 即超导体内部的磁感应强度 B 等于零, 因而解释了迈斯纳效应。另一方面, 磁场可以穿透超导体的表面薄层, 当 $x = \lambda$ 时磁场成为表面磁场的 $\frac{1}{e}$, λ 称为穿透深度。

如果有一超导圆柱体, 沿它的轴线加一磁场, 则磁场只在超导圆柱表面有穿透, 穿透深度也是 λ 。同时圆柱体表面有超导电流 j_s , 它在超导体内产生的磁场与外磁场方向相反, 抵消了外磁场, 使超导体内部 $B = 0$ 。这就是说, 超导电流 j_s 对外磁场的屏蔽是产生迈斯纳效应的原因。这个电流也叫做屏蔽电流。

§ 1.4 金兹堡—兰道方程

1950年金兹堡和兰道将兰道的二级相变理论应用于超导体, 提出了超导电性的唯象理论。这个理论是伦敦理论的发展, 可用来处理空间不均匀的情况, 如强磁场下超导电子密度 n_s 随空间位置的变化以及常导相、超导相边界等问题。金兹堡和兰道认为超导态中的超流电子存在某种有序化, 并引入序参量 $\psi(\vec{r})$ 描写它。 $T \geq T_c$ 时 $|\psi| = 0$, $T < T_c$ 时 $|\psi|^2 > 0$, ψ 起超导电子有效波函数的作用, $|\psi(\vec{r})|^2$ 代表超导电子在 $\vec{r}$ 处的数密度 $n_s(\vec{r})$ 。在 T_c 附近自由能可以按 ψ 的幂级数展

开。

无外磁场时超导体单位体积自由能 F_{s0} 可按 ψ 的幂展开为:

$$F_{s0} = F_n + \alpha |\psi|^2 + \frac{\beta}{2} |\psi|^4 + \dots \quad (1.4.1)$$

其中 α 、 β 为展开系数, F_n 为常导相的自由能。在平衡态 F_{s0} 应满足下式:

$$\frac{\partial F_{s0}}{\partial |\psi|} = 0 \quad (1.4.2)$$

$$\frac{\partial^2 F_{s0}}{\partial |\psi|^2} > 0 \quad (1.4.3)$$

由 (1.4.2) 式得到

$$(\alpha + \beta |\psi|^2) |\psi| = 0 \quad (1.4.4)$$

这个方程有两个解, 一个解是 $|\psi| = 0$, 相应于常导态。另一解是,

$$\alpha + \beta |\psi|^2 = 0$$

相应于超导态。由此式得到,

$$|\psi|^2 = -\frac{\alpha}{\beta} \quad (1.4.5)$$

将此式代入 (1.4.1) 式, 略去高次项, 得到,

$$F_{s0} = F_n - \frac{\alpha^2}{2\beta} \quad (1.4.6)$$

但因

$$F_n - F_s = \frac{1}{2} \mu_0 H_c^2 (T)$$

所以有

$$H_c^2 (T) = \frac{\alpha^2}{\mu_0 \beta} \quad (1.4.7)$$

由条件 (1.4.3) 式可得到,

$$\alpha < 0$$

按超导微观理论, α 和 β 的表示式为,

$$\alpha = 1.83 \frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{\xi_0^2} \frac{T - T_c}{T_c} \quad (1.4.8)$$

$$\beta = 0.35 \frac{1}{N(0)} \left(\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{\xi_0^2} \right)^2 \frac{1}{(kT_c)^2} \quad (1.4.9)$$

其中 $\hbar$ 为普朗克常数除以 2π , ξ_0 为相干长度, $N(0)$ 为费密能级处正常电子态密度, k 为玻尔兹曼常数。有外磁场时超导体单位体积自由能 F_{SH} 按序参量 ψ 的展开式为

$$F_{SH} = F_n + \alpha |\psi|^2 + \frac{\beta}{2} |\psi|^4 + \frac{1}{2m^*} |(-i\hbar \nabla - e^* \vec{A})\psi|^2 + \frac{1}{2} \mu_0 H^2 \quad (1.4.10)$$

式中 m^* 和 e^* 为超导电子的有效质量和有效电荷, $\vec{H}$ 为磁场, $\vec{A}$ 为磁场的矢量势。 $\vec{B} = \nabla \times \vec{A}$, 而 $\vec{B} = \mu_0 \vec{H}$, 所以有

$$\vec{H} = \frac{1}{\mu_0} \nabla \times \vec{A} \quad (1.4.11)$$

超导体处于平衡态时自由能为极小。现在 F_{SH} 与空间位置有关，自由能极小的条件为

$$\delta \int F_{SH} dv = 0 \quad (1.4.12)$$

先对 ψ^* 变分，得到

$$\int dv \left\{ \alpha \psi \delta \psi^* + \beta |\psi|^2 \psi \delta \psi^* + \frac{1}{2m^*} (-i\hbar \nabla - e^* \vec{A}) \psi \cdot (i\hbar \nabla - \frac{e^*}{c} \vec{A}) \delta \psi^* \right\} = 0 \quad (1.4.13)$$

利用矢量分析公式可将此式变换为：

$$\begin{aligned} & \int dv \left\{ \alpha \psi + \beta |\psi|^2 \psi + \frac{1}{2m^*} (-i\hbar \nabla - e^* \vec{A})^2 \psi \right\} \delta \psi^* \\ & + i\hbar \int dv \nabla \cdot \left\{ (-i\hbar \nabla - e^* \vec{A}) \psi \delta \psi^* \right\} = 0 \end{aligned} \quad (1.4.14)$$

此式左边第二项可化为面积分，并要求在边界上

$$\oint d\sigma \vec{n} \cdot (-i\hbar \nabla - e^* \vec{A}) \psi \delta \psi^* = 0 \quad (1.4.15)$$

$\vec{n}$ 为边界面积元 $d\sigma$ 法线方向单位矢量，方向指向超导体外部。若方程 (1.4.15) 得到满足，则由 (1.4.14) 得到金兹堡——兰道的第一个方程，即

$$\frac{1}{2m^*} (-i\hbar \nabla - e^* \vec{A})^2 \psi + \alpha \psi + \beta |\psi|^2 \psi = 0 \quad (1.4.16)$$

(1.4.15) 式可看作此方程的边界条件。

将自由能对矢量势 $\vec{A}$ 变分，并利用矢量分析公式加以变换可得

$$\begin{aligned} & \int dv \left\{ \frac{1}{\mu_0} \nabla \times (\nabla \times \vec{A}) + \frac{i\hbar e^*}{2m^*} (\psi^* \nabla \psi - \psi \nabla \psi^*) + \frac{e^{*2}}{m^*} |\psi|^2 \vec{A} \right\} \delta \vec{A} \\ & + \frac{1}{\mu_0} \int dv \nabla \cdot [\delta \vec{A} \times (\nabla \times \vec{A})] = 0 \end{aligned} \quad (1.4.17)$$

上式左边第二项可化为面积分，考虑到边界面上 $\delta \vec{A} = 0$ ，因而此项等于零。利用麦克斯韦方程

$$\frac{1}{\mu_0} \nabla \times (\nabla \times \vec{A}) = \nabla \times \vec{H} = \vec{j}$$

由 (1.4.17) 式得到

$$\vec{j} = \frac{i\hbar e^*}{2m^*} (\psi \nabla \psi^* - \psi^* \nabla \psi) - \frac{e^{*2}}{m^*} |\psi|^2 \vec{A} \quad (1.4.18)$$

序参量是复数，可写成指数形式

$$\psi = |\psi| e^{i\nu}$$

其中 ν 为序参量的位相。代入 (1.4.18) 式，得到

$$\vec{j} = -\frac{e^* |\psi|^2}{m^*} (\hbar \nabla \nu - e^* \vec{A}) \quad (1.4.19)$$

现在讨论边界条件 (1.4.15) 式。它要求在边界上

$$\vec{n} \cdot (-i\hbar \vec{\nabla} - e^* \vec{A}) \psi = 0 \quad (1.4.20)$$

因为公式 (1.4.18) 可写为

$$\vec{j} = \frac{e^*}{2m^*} \{ [(-i\hbar \vec{\nabla} - e^* \vec{A}) \psi]^* \psi + \psi^* [(-i\hbar \vec{\nabla} - e^* \vec{A}) \psi] \}$$

所以 (1.4.20) 式表示超导体表面法线方向的电流等于零, 没有电流流入或流出超导体。如果界面是超导体与真空或绝缘体的交界面, 这个条件是合理的。若是超导体与正常导体的交界面, 则 (1.4.20) 式需要修改, 这里就不进一步讨论了。

方程 (1.4.16) 与 (1.4.18) 称为金兹堡—兰道方程, 有时称为 *GL* 方程。取 $e^* = 2e$, m^* 应取为 $2m$, 但习惯上仍取 $m^* = m$, 则可得到

$$\frac{1}{2m} (-i\hbar \vec{\nabla} - 2e \vec{A})^2 \psi + \alpha \psi + \beta |\psi|^2 \psi = 0 \quad (1.4.21)$$

$$\vec{j} = \frac{i\hbar e}{m} (\psi \nabla \psi^* - \psi^* \nabla \psi) - \frac{4e^2}{m} |\psi|^2 \vec{A} \quad (1.4.22)$$

(1.4.22) 式也可写为

$$\vec{j} = \frac{2e}{m} |\psi|^2 (\hbar \vec{\nabla} \nu - 2e \vec{A}) \quad (1.4.23)$$

(1.4.21) 式与薛定谔方程相似, 但有非线性项。由此方程可算出 ψ 。(1.4.22) 式决定电流分布, 它与量子力学中的电流密度公式有相同的形式。

下面举两个例子说明 *GL* 方程的应用。

1. 低磁场下的穿透深度

若外磁场很弱, 则 ψ 在空间变化很慢, 可以近似地取 $|\psi|^2$ 为常数 ψ_0^2 。公式 (1.4.22) 成为

$$\vec{j} = \frac{i\hbar e}{m} (\psi \nabla \psi^* - \psi^* \nabla \psi) - \frac{4e^2}{m} \psi_0^2 \vec{A}$$

将此式两边取旋度并注意到 (1.4.23) 式得到,

$$\nabla \times \vec{j} = -\frac{4e^2 \psi_0^2}{m} \vec{B} \quad (1.4.24)$$

此式与 (1.3.3) 式等价, 它表明低磁场下, *GL* 第二方程简化为伦敦方程。由此算出的穿透深度为

$$\lambda^2 = \frac{m}{4e^2 |\psi_0|^2 \mu_0} \quad (1.4.25)$$

若令 $n_s = 4\psi_0^2$ 则 λ 与伦敦穿透深度相同。高磁场下不能作上述近似, 由 *GL* 方程算出的穿透深度与伦敦穿透深度不符。

2. 磁通量子化

1950年伦敦预言, 一个超导环中的磁通量是量子化的。由 *GL* 方程也可以得到这个结论。将 (1.4.23) 式改写为

$$\vec{A} = -\frac{m}{4e^2 |\psi|^2} \vec{j} + \frac{\hbar}{2e} \nabla \nu$$

在超导环中取一闭合回路 Γ , 对上式两边沿此回路积分, 得到

$$\oint_{\Gamma} \vec{A} \cdot d\vec{l} = -\frac{m}{4e^2} \oint_{\Gamma} \frac{\vec{j}}{|\psi|^2} \cdot d\vec{l} + \frac{\hbar}{2e} \oint_{\Gamma} \nabla \nu \cdot d\vec{l} \quad (1.4.26)$$

上式左边的积分为

$$\oint \vec{r} \vec{A} \cdot d\vec{l} = \int_s (\nabla \times \vec{A}) \cdot d\vec{\sigma} = \int_s \vec{B} \cdot d\vec{\sigma} = \phi$$

ϕ 为穿过超导环的磁通量。如果超导环的厚度比穿透深度大得多，则可将回路选在圆环内部，由于迈斯纳效应，那里的 $\vec{j} = 0$ ，所以(1.4.26)式右边第一项等于零。根据对 ϕ 的单值性要求，(1.4.26)式右边第二项的积分应为 2π 的整数倍，即 $2n\pi$ ， n 为任意整数或零。由此得到

$$\phi = 2n\pi \frac{\hbar}{2e} = \frac{2\pi\hbar}{2e} n = n\phi_0 \quad (1.4.27)$$

此式表明，超导环中的磁通量 ϕ 只能是 ϕ_0 的整数倍，称为磁通量子化。 ϕ_0 称为磁通量子。

$$\phi_0 = \frac{2\pi\hbar}{2e} \approx 2 \times 10^{-7} \text{高斯厘米}^2 = 2 \times 10^{-15} \text{韦伯}$$

§ 1.5 电子—声子相互作用^[1]

本节是为阐述超导电性的微观理论服务的，主要介绍通过晶格振动的媒介而导致的电子之间的吸引作用，叫做电子—声子相互作用。在下两节再介绍这种吸引作用对超导态的形成所起的作用。

超导态起源于电子—声子相互作用最明显的实验事实是同位素效应。同位素效应是指：超导元素如果有几种同位素，则由不同的同位素做成的材料，它的临界温度 T_c 并不相同，并遵从下面的实验规律，

$$T_c M^\alpha = \text{常数}$$

其中 M 是同位素的原子量， $\alpha \approx \frac{1}{2}$ 。表1.5.1给出几种超导元素的 α 值^[2]。

实验还表明，对不同的同位素，温度 $T = 0K$ 时的临界磁场 $H_c(0)$ 与 T_c 成正比，换句话说， $H_c(0)$ 依赖于 M 的关系和 T_c 依赖于 M 的关系一样，也存在同位素效应。为什么超导体的性质竟会与晶格正离子的质量有关呢？其理由就在于它与晶格振动有关。

表1.5.1 几种超导元素的 α 值

元 素	α	实 验 人
Cd	0.40 ± 0.07	Bucher 等, 1961.
Hg	0.504	Reynolds 等, 1951.
Pb	0.461 ± 0.025	Shaw 等, 1961.
	0.501 ± 0.013	Hake 等, 1958.
Sn	0.505 ± 0.019	Maxwell, 1952.
	0.46 ± 0.02	Serin 等, 1952.
Tl	0.462 ± 0.014	Lock 等, 1951.
	0.50 ± 0.05	Maxwell, 1952.
	0.62 ± 0.1	Alekseevskii, 1953.
Zn	0.5	Geballe和Matthias, 1962.

大家知道，金属由正离子和脱离原子的价电子组成，正离子位于晶格点阵上，价电子处于共有化状态。描述价电子运动的最简单方法是把价电子看成是在具有一定深度的势阱中运动的自

由粒子,叫做自由电子模型。按照自由电子模型,描述电子状态的是它的动量 p 和自旋取向,相应的能量 $E(p) = p^2/2m$,其中 m 是电子质量。在金属中,共有化电子组成自由电子气体,根据量子统计理论,电子在各个状态上的几率由费米分布决定。在绝对零度,电子在动量空间上的分布形成费米球,也就是说,费米球内的所有状态都被电子占据,费米球外的所有状态全都空着,费米球的边界——费米面是完全清晰的。

下面再介绍描述正离子运动的方法。晶格点阵的格点仅仅是正离子所处的平衡位置,所有正离子在其平衡位置附近作微小振动。和任何微振动系统一样,通过某种线性变换,总可以把正离子围绕平衡位置的微小振动全部化为一些彼此互相独立的简正振动模式。根据晶格振动理论,描述不同简正振动模式的是它的波矢 q 和频率 $\omega(q)$,换句话说,简正振动实际上是一种晶格波动,通常简称为格波。根据量子力学,格波的能量是量子化的,格波量子称为声子,表征声子的是动量 $\hbar q$ 和能量 $\hbar\omega(q)$ 。对实际晶体,要严格计算出所有的简正振动模式是相当麻烦的,所以在一般情形下都利用简化的德拜模型。德拜模型把晶体看作各向同性的连续介质,把格波看作弹性波。在连续介质中,求解可能存在的弹性波的各种波动模式是比较容易的,实际上只要求解连续介质中的波动方程即可得到。应该指出,简正振动模式的总数应该等于晶格的自由度数,在金属中等于 $3N$,其中 N 是正离子的数目。为了解决这个问题,德拜引入一个截止频率 ω_D ,使得低于 ω_D 的弹性波的振动模式恰好等于晶体自由度数, ω_D 称为德拜频率。

大家知道,金属中电子和离子之间的相互作用就是存在于它们之间的静电库仑作用。上面描述的电子运动状态和离子运动状态并没有包括库仑互作用的全部影响。需要考虑的还有:电子之间的库仑斥力;由于正离子围绕平衡位置的微小振动所引起的对电子的额外互作用,这就是电子和晶格振动之间的互作用,或者叫做电子—声子互作用。

首先,讨论电子之间的库仑斥力。显然,电子气体密度从宏观上来看是各处均匀的,电子的负电荷平均密度与离子的正电荷平均密度各处相等。但是如果只注意某个电子,那么库仑斥力倾向于排斥其他电子,这个电子周围的负电荷密度就会低于平均值。所以,我们如果跟随某个电子进行观察,那么它就象随时裹着一团正电荷在运动,这样这个电子的库仑场就受到裹着它的有效正电荷的屏蔽。在等离子体振荡理论中计算出来的屏蔽半径是德拜长度 λ_D , $\lambda_D \sim 10 \text{ \AA}$ 。总之,屏蔽效应使得电子之间的库仑作用变为短程的屏蔽库仑斥力。当两个电子间的距离大于屏蔽半径 λ_D 时,两个电子之间基本上没有斥力作用,在间隔距离小于屏蔽半径 λ_D 时,斥力也有不同程度的减弱。

其次,再来考虑电子—声子的相互作用。我们感兴趣的不是电子—声子互作用本身,而是通过声子的媒介而引起的电子—电子之间的有效互作用。由于电荷间的库仑作用,每个电子在其运动过程中还要把它周围的正离子向它自身拉拢,例如,电子 A 在晶格中运动时要吸引邻近它的正离子,以致正离子1、2、3、4被电子 A 吸引而移到1'、2'、3'、4'的位置(图1.5.1),由于正离子的移动,使得本来是电中性的情况发生变化,在1'、2'、3'、4'附近有了正电荷密度的相对集中,造成该处呈现带正电的现象,这样就对别的电子 B 产生一种有效的吸引力⁽²⁾。

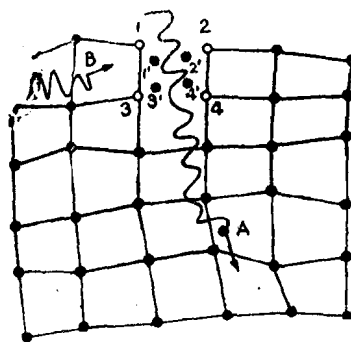


图 1.5.1

需要指出,上面对电子之间的有效吸引力