

# 超导电工程学

舒泉声 主编

机械工业出版社

# 超 导 电 工 程 学

舒泉声 主编

|     |     |     |     |     |     |
|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| 于 鲲 | 毛玉柱 | 孙兴来 | 杨文治 | 杨先发 | 李式漠 |
| 陈国邦 | 周 立 | 张长贵 | 张其瑞 | 郑克敏 | 胡善荣 |
| 殷之义 | 徐理罗 | 曹烈兆 | 盛灵惠 | 盛敏君 | 舒泉声 |



机 械 工 业 出 版 社

超导技术是80年代重点发展的新技术。由于其潜在的经济价值，所以具有强大的生命力。

本书内容丰富，共21章，从超导体的基本性质出发，对超导材料、超导磁体及其在各方面的应用，对电源、保护、测试技术、弱电器件、低温容器、低温物性数据等作了较系统的阐述，是一本比较全面的以超导工程为主体、侧重应用的参考书。为便于读者参考，书末并附有常用法定计量单位及其换算。

本书供从事低温超导技术研究和工作的科技工作者、工程技术人员及高等院校有关专业师生参考。

D014/14

## 超 导 电 工 程 学

舒泉声 主编

于 鲲 毛玉柱 孙兴来 杨文治  
杨先发 李式谟 陈国邦 周 立  
张长贵 张其瑞 郑克敏 胡善荣  
殷之义 徐理罗 曹烈兆 盛灵惠  
盛敏君 舒泉声

责任编辑：严蕊琪 版式设计：胡金璞  
封面设计：刘 代 责任校对：熊天荣

机械工业出版社出版（北京阜成门外百万庄南里一号）

（北京市书刊出版业营业许可证出字第117号）

机械工业出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行·新华书店经售

开本 787×1092 1/16·印张36·插页1·字数892千字

1989年5月北京第一版·1989年5月北京第一次印刷

印数 19,001—41,095·定价：26.00元

ISBN 7-111-00173-7/TM·36

2050142

## 代 序

近半个世纪以来，超导理论、超导材料和超导技术的应用有了很大发展。特别是从60年代初发现第Ⅱ类超导材料以来，超导磁体的研究和应用获得了迅速的推进。目前超导技术已从实验室开始走向部分实际应用阶段。一些工业发达国家都把它列为80年代重点发展的新技术。我国也将超导技术列为当前和今后重点发展的新技术。

超导技术由于其本身独特的性能，如在大体积空间之内能获得稳态的强磁场、消耗极少的电力，另外，使装置体积小、重量轻、效率高和灵敏度高等一系列优点，故在一些特定的领域里是常规技术无法取代的。它具有很大的技术优越性和潜在的经济价值，特别对能源技术有重要作用，是电工领域中具有强大生命力的新技术。

超导技术的发展和超导电工程的应用都是与超导材料、低温技术和一系列相关技术的发展密切联系在一起的。我国在低温超导技术方面已建立了一定的基础，并在某些项目上已取得很好的成果。但是为了将超导技术真正地在实际中应用，故对超导应用基础和相关技术正结合某些实际应用项目进行深入的研究。

舒泉声等同志主编的本书，从超导体的基本性质出发，对超导材料、超导磁体及其在各方面的应用，对电源、保护、测试技术、弱电器件、低温容器、低温物性数据等一系列问题做了系统的阐述，是一本比较全面的以超导电工程为主体并论及相应的相关技术，侧重应用的参考书。书中所列举的一些数据和实例部分地反映了我国在超导技术有关方面的研究成果。相信本书的出版将对低温超导技术方面工作的科技工作者、工程技术人员以及高等院校有关专业师生都有一定参考价值，对推动我国超导电工技术的发展，将起到积极的作用。

韩 朔 1983年10月

## 前 言

随着超导工程学的逐步形成和发展,我们在70年代后期就酝酿写一本该方面的著作,这一愿望得到了各方面的鼓励与支持。国家科委召开全国超导规划会议后,有关领导对该书的进展也十分关心。于1982年8月召开了审稿会。来自科学院、原机械工业部、冶金部、核工业部和原教育部所属17个研究所及高等院校多年从事低温超导研究和应用的教授、研究员、工程师和讲师等共22人对该书从总体结构到具体内容进行了认真的审阅和讨论,并一致推荐出版。

超导工程学是一门新兴的边缘学科,它涉及许多重要的科技领域。本书作者认为,想详谈超导工程应用中每个学科的原理和细节,几乎许多章都可以各自扩大成与本书容量相仿的专门著作,作为抛砖引玉,本书仅集中论述与超导应用直接有关的问题,而尽量压缩阐明基本原理和其它技术细节的篇幅。关于这方面的安排,在韩朔教授为该书撰写的代序中已经论及,此处就不多介绍了。

本书由舒泉声主编,著者具体分工如下:曹烈兆(中国科大)第1、2、3章;杨文治(低温技术中心)第4章;于赬(物理研究所)第5、16章;盛灵惠(上海科大)第6、7、18章;舒泉声、盛敏君(浙江大学)第7、8、9、11、12、14、17章;周立、孙兴来(有色研究总院)第11章;殷之义、徐理罗(上海科大)第13章;张其瑞(中国科大)、杨先发(北师大)第15章;张长贵(南京大学)第17章;毛玉柱(低温技术中心)第19章;陈国邦(浙江大学)第20章;李式谟(浙江大学)第21章;郑克敏、胡善荣(上海冶金所)技术术语。于赬、刘承泽、蒋艰和盛敏君还协助做了大量整理、修改、抄写和描图工作。

在本书撰写过程中,科学院学部委员管惟炎、洪朝生及韩朔、陈运铎、马元骥、赵忠贤、曹效文、齐贵德、徐绍绩、李长惠、李传仪、暴永兰、张永、周仲毅、蒋佐群、胡顺生、陈允恺、林理和、邵仲和孙芝芳等同志都提供了不同形式的指导和帮助,在此,向他们表示深深的谢意。

由于水平所限,书中不妥之处在所难免,恳请同志们指正。

舒泉声

1983年于杭州求是村

1987年修改于美国

国立费米高能加速器实验室

# 目 录

代序

前言

第一章 超导电性 ..... 1

一、基本实验现象 ..... 1

二、超导体的唯象理论 ..... 6

三、超导微观理论 ..... 17

四、第Ⅰ类超导体 ..... 23

五、硬超导体 ..... 25

参考文献 ..... 34

第二章 超导材料 ..... 35

一、引言 ..... 35

二、超导材料的性能 ..... 35

三、超导材料的不稳定性 ..... 38

四、稳定化技术 ..... 44

五、实用超导线材 ..... 51

六、超导材料研究的新突破 ..... 56

参考文献 ..... 56

第三章 实验室用超导磁体 ..... 57

一、引言 ..... 57

二、导体的选择 ..... 58

三、磁体设计 ..... 60

四、电感、磁能和电磁力 ..... 67

五、磁体的制作 ..... 69

六、超导磁体举例 ..... 71

参考文献 ..... 75

第四章 超导磁体的受力和冷却 ..... 76

一、应用超导磁体的一些问题 ..... 76

二、超导磁体中的电磁力和机械应力 ..... 77

三、超导磁体的冷却 ..... 85

参考文献 ..... 97

第五章 超导磁体的供电和保护 ..... 98

一、引言 ..... 98

二、超导磁体的供电电源 ..... 98

三、超导开关的结构和工作原理 ..... 103

四、电流引线的结构设计 ..... 104

五、超导磁体保护装置 ..... 106

六、磁通泵 ..... 109

参考文献 ..... 109

第六章 超导在高能物理中的应用 ..... 111

一、探测器用磁体 ..... 111

二、输运超导磁体 ..... 124

三、加速器磁体 ..... 132

参考文献 ..... 142

第七章 超导受控热核(核聚变)反应

装置 ..... 145

一、受控热核反应与超导技术 ..... 145

二、托卡马克装置 ..... 152

三、超导磁镜系统 ..... 169

四、其它磁约束装置 ..... 176

五、受控热核反应堆中的制冷和真空系统 ..... 176

第八章 超导磁流体(MHD)发电装置 ..... 179

一、磁流体(MHD)发电原理 ..... 179

二、在MHD发电装置中采用超导磁体 ..... 186

三、典型的MHD超导磁体 ..... 194

四、MHD 超导磁体的低温系统 ..... 204

参考文献 ..... 208

第九章 超导同步发电机 ..... 210

一、前言 ..... 210

二、超导同步发电机的技术先进性和发展

现状 ..... 211

三、超导同步发电机研制发展中的关键

技术 ..... 217

参考文献 ..... 236

第十章 超导电缆 ..... 237

一、电缆发展概况 ..... 237

二、超导电缆芯 ..... 240

三、超导电缆的冷却和电绝缘 ..... 244

四、超导电缆结构 ..... 250

五、超导电缆的联接与终端 ..... 254

六、超导电缆试验装置 ..... 257

七、经济性的展望 ..... 261

参考文献 ..... 262

|                               |                             |
|-------------------------------|-----------------------------|
| 第十一章 超导磁分离技术.....263          | 第十七章 低温温度的测量.....419        |
| 一、磁分离原理 .....263              | 一、温标 .....419               |
| 二、超导磁分离装置及应用 .....268         | 二、实用低温温度计及使用方法 .....420     |
| 三、超导磁分离的前景 .....283           | 三、低温恒温器和温度计的分度 .....439     |
| 参考文献 .....283                 | 参考文献 .....441               |
| 第十二章 超导的其它应用.....285          | 第十八章 液面测量.....442           |
| 一、超导磁体贮能装置 .....285           | 一、热阻法 .....442              |
| 二、超导磁悬浮车 .....292             | 二、电容法 .....447              |
| 参考文献 .....311                 | 三、超导法 .....455              |
| 第十三章 约瑟夫逊效应及其应用.....312       | 四、压差法 .....458              |
| 一、超导的约瑟夫逊效应 .....312          | 五、测定液化气体液面诸方法的比较 .....460   |
| 二、超导量子干涉器 .....317            | 六、液面控制系统 .....461           |
| 三、超导量子干涉器的应用 .....327         | 参考文献 .....463               |
| 四、微波检测 .....330               | 第十九章 实验型液氮杜瓦.....465        |
| 五、约瑟夫逊超导计算机器件 .....333        | 一、玻璃实验杜瓦 .....466           |
| 参考文献 .....347                 | 二、玻璃钢实验杜瓦 .....472          |
| 第十四章 生命科学中的超导技术.....350       | 三、有液氮保护的液氮金属实验杜瓦 .....473   |
| 一、超导磁导管术——崭新的肿瘤               | 四、无液氮保护的液氮金属实验杜瓦 .....476   |
| 外科方法 .....350                 | 五、连续流动液氮实验杜瓦 .....478       |
| 二、超导 $\pi$ 介子发生器治疗癌症 .....352 | 第二十章 低温下结构材料的性质.....483     |
| 三、用SQUID研究生物磁性 .....356       | 一、机械性质 .....483             |
| 参考文献 .....374                 | 二、热物理性能 .....494            |
| 第十五章 超导在仪器仪表上的应用.....375      | 三、电学性质 .....512             |
| 一、超导磁体核磁共振波谱仪 .....375        | 参考文献 .....519               |
| 二、超导磁体天文电子照相机 .....383        | 第二十一章 氮和氮的性质.....520        |
| 三、超导检流计 .....385              | 一、氮 .....520                |
| 四、超导开关和放大器 .....386           | 二、氮 .....526                |
| 五、超导测辐射热计 .....392            | 参考文献 .....552               |
| 六、超导重力仪 .....397              | 附录.....553                  |
| 七、超导陀螺仪 .....399              | 附录 I 超导重要术语 .....553        |
| 八、超导谐振腔 .....402              | 一、超导态和超导材料类 .....553        |
| 参考文献 .....404                 | 二、临界参量类 .....555            |
| 第十六章 超导材料特性的测量.....405        | 三、磁通和磁通运动类 .....557         |
| 一、 $T_c$ 的测定方法 .....405       | 四、稳定化类 .....559             |
| 二、 $J_c-H$ 特性曲线的测定方法 .....408 | 五、交流损耗类 .....560            |
| 三、 $H_{c2}$ 的测定方法 .....410    | 六、超导理论类 .....560            |
| 四、交流损耗的测定方法 .....411          | 七、约瑟夫逊效应和超导隧道结类 .....562    |
| 五、磁场强度的测定方法 .....413          | 八、其它类 .....566              |
| 参考文献 .....418                 | 附录 II 常用法定计量单位及其换算 .....567 |

# 第一章 超 导 电 性

## 一、基本实验现象

### (一) 零电阻现象和临界参量

#### 1. 零电阻现象

1911年翁纳斯 (Kamerlingh Onnes) 在液氮温度下研究几种纯金属的电阻与温度的关系时发现, 当温度下降到约 4.2K 时, 水银的电阻从  $0.125\Omega$  突然下降到零, 见图 1-1。金属的这种奇异现象就称为超导电性。

出现超导电性的温度称为超导转变温度或临界温度, 用  $T_c$  表示。一般取转变曲线的中点所对应的温度为  $T_c$  值。

这样, 金属在  $T_c$  以下就进入了一种新的状态, 我们称它为金属的超导态, 而把  $T_c$  以上的状态叫金属的正常态。

金属从正常态到超导态的过渡是在一定的温度间隔内完成的, 此温度间隔  $\Delta T_c$  称为转变宽度, 如在图 1-1 中, 水银的  $\Delta T_c = 0.02\text{K}$ 。在  $\Delta T_c$  内, 金属的电阻从一个有限值急剧变化到零。这正是超导辐射热测量计的应用原理。

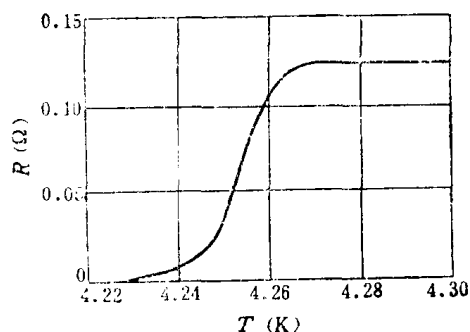


图1-1 水银电阻随温度变化的曲线

到目前为止已发现元素周期表中有 27 种金属元素是超导的。  $T_c$  最低的是 铊 ( $0.01\text{K}$ ), 最高为 铌 ( $9.15\text{K}$ )。还有一些元素在一般情况下不超导, 而在高压或低温下制成薄膜就变成了超导体。如 锗在  $100\text{kbar}$  压力下变成超导体,  $T_c = 5.4\text{K}$ , 而 铋在低于  $10\text{K}$  时制成的薄膜, 其  $T_c = 6\text{K}$ 。元素周期表中超导体的分布见表 1-1。

后来还发现有近万种合金和化合物都是超导体。目前  $T_c$  最高的是金属间化合物  $\text{Nb}_3\text{Ge}$  薄膜, 其  $T_c = 23.2\text{K}$ 。几种常见的合金和化合物的  $T_c$  值列于表 1-2。

超导体在  $T_c$  以下电阻消失的现象, 一般称为零电阻现象, 它是超导体的基本特性之一。由于受测量方法和仪器精度的限制, 所以在实验上验证它时, 只能确定一个上限。根据超导重力仪的观测表明,  $\rho < 10^{-25}\Omega\cdot\text{cm}$ 。

#### 2. 临界磁场

当超导体处于外磁场中, 实验上发现存在一个临界值  $H_c$ , 在  $H_c$  以上超导体出现了电阻, 恢复到正常态。一些金属元素的临界磁场  $H_c$  值列于表 1-3 中。

$H_c$  值与温度有关, 它遵从抛物线方程:

$$H_c(T) = H_0 \left[ 1 - \left( \frac{T}{T_c} \right)^2 \right] \quad (1-1)$$

式中,  $H_0$  是  $0\text{K}$  时的  $H_c$  值。



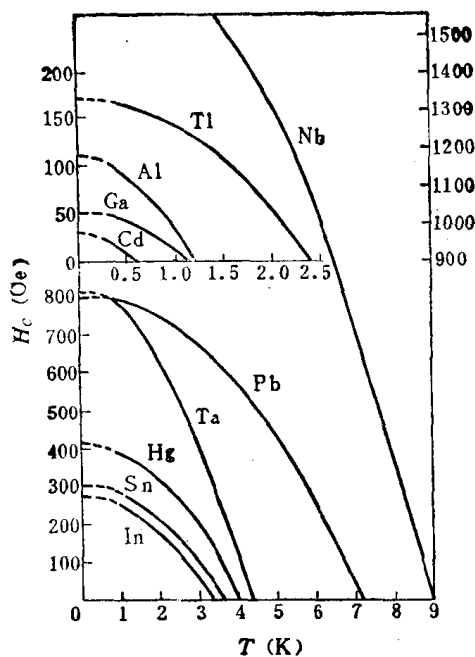


图1-2 一些超导体的 $H_c-T$ 曲线

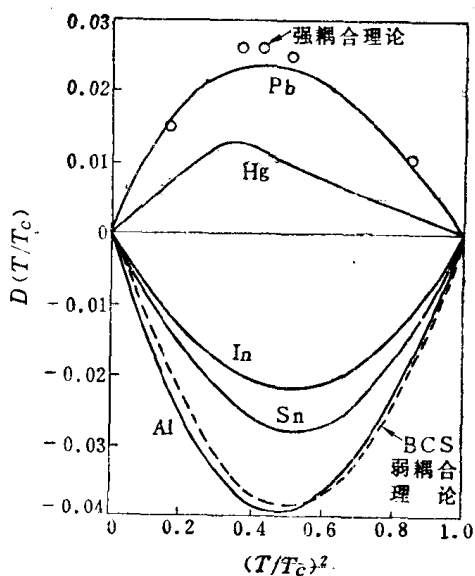


图1-3  $H_c-T$  实验值和理论值的比较

值和此关系的比较。图中曲线以差值给出。 $D(t) = h'(t) - h(t)$ ,  $h'(t)$  为实验值。

$H_c-T$  曲线把  $H-T$  平面分成两个区域, 如图 1-4 所示, 曲线下面金属处于超导态, 曲线上面处于正常态。因此常把  $H_c-T$  曲线称为相变曲线, 正常态和超导态又分别用正常相  $N$  和超导相  $S$  表示。

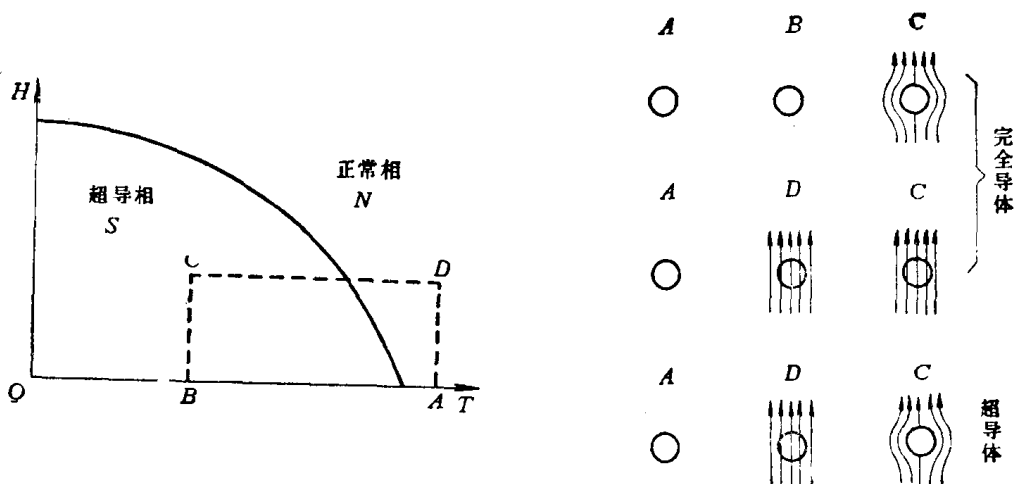


图1-4 完全导体和超导体在磁场中的区别

### 3. 临界电流

当超导体通一电流时, 也会引起超导的破坏, 此电流称为临界电流  $I_c$ 。西尔斯比(Silsbee)指出, 电流破坏超导的本质是由于电流在样品表面所产生的磁场引起的。如対一根半径为  $r$  的超导线, 可得  $I_c$  和  $H_c$  的关系为  $I_c = 2\pi r H_c$ , 这个关系通常称为西尔斯比法则。 $I_c$  和

温度的关系也遵从抛物线方程。

## (二) 迈斯纳效应

从零电阻现象发现以后,人们长期认为超导体就是一个完全导体,它的磁性质应由零电阻现象和麦克斯韦方程得到。

我们从图 1-4 中的  $A$  点出发,先降温后加磁场 ( $A \rightarrow B \rightarrow C$ ) 和先加磁场后降温 ( $A \rightarrow D \rightarrow C$ ),两条途径达到同一个终点  $C$ 。终点状态随途径不同而不同。也就是说,把超导体纯粹当作电阻为零的完全导体,那末它在磁场中的行为是不可逆的。

1933 年迈斯纳 (Meissner) 做了一个实验,样品用锡单晶做成球状,在  $T > T_c$  时加一个磁场 (从  $A \rightarrow D$ ),这时在样品内感应一个电流,但由于存在电阻,电流很快消失,磁力线穿透到样品体内。然后把温度降到  $T_c$  以下 ( $D \rightarrow C$ ),用探测线圈小心测量球样品周围的磁场变化。结果发现当样品通过转变点时,磁通就从样品内排出,这就说明超导体的这种完全排磁通行为是独立于零电阻现象的另一重要特性。通常就称为迈斯纳效应。这样超导体在磁场中的行为就是可逆的了,热力学理论就马上可用到超导体上去。

由迈斯纳效应和超导体内部  $B = 0$ ,从  $B = \mu H$  ( $\mu = \mu_0(1 + \chi)$ ) 得  $\mu = 0$ ,  $\chi = -1$ 。所以可以把超导体看成是磁化率等于  $-1$  的完全逆磁体。其磁化强度  $M = \chi H = -H$ 。对外磁场平行于轴的无限长圆柱样品,其磁化曲线表示在图 1-5 中。

根据超导体在磁场中的行为不同,可以把超导体分成两大类。一类是  $H_c$  以下呈现零电阻现象和具有完全的迈斯纳效应,它的磁化曲线如图 1-5 所示。它只有一个临界磁场  $H_c$ 。这一类超导体称为第 I 类超导体,属于第 I 类超导体的有除 Nb、V 以外的所有超导金属元素和少数稀合金。

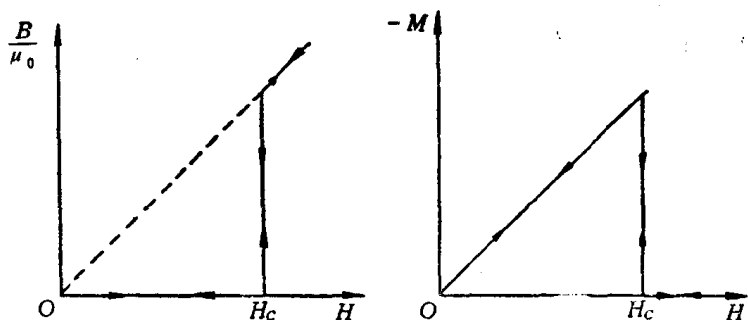


图 1-5 无限长圆柱样品的磁化曲线 ( $H$  平行于轴方向)

另一类超导体在实验上发现有两个临界磁场  $H_{c1}$  和  $H_{c2}$ 。对退磁因子为零的样品,其磁化曲线示于图 1-6 中。在  $H_{c1}$  以下,它的行为和第 I 类超导体相同,呈现完全的迈斯纳效应。磁场超过  $H_{c1}$ ,磁通开始穿透超导体,呈现不完全的迈斯纳效应,但此时电阻仍等于零。到  $H_{c2}$ ,电阻恢复,变成正常态。所以  $H_{c1}$  是磁场开始穿透的临界磁场,称下临界磁场或第一临界磁场,  $H_{c2}$  是电阻恢复的临界磁场,称上临界磁场或第二临界磁场。  $H_{c1}$  和  $H_{c2}$  与温度的关系也遵守抛物线方程。此类超导体称为第 II 类超导体。

在第 II 类超导体中存在三个态,  $H_{c1}$  以下称迈斯纳态,  $H_{c2}$  以上为正常态,  $H_{c1}$  和  $H_{c2}$  之间叫混合态。

在第 II 类超导体中,如果磁化曲线是可逆的,叫理想的第 II 类超导体;若磁化曲线不可逆,称为非理想的第 II 类超导体或硬超导体。

属于第 II 类超导体的有元素中的 Nb、V 和绝大多数合金及化合物。

## (三) 经验规律

### 1. 元素

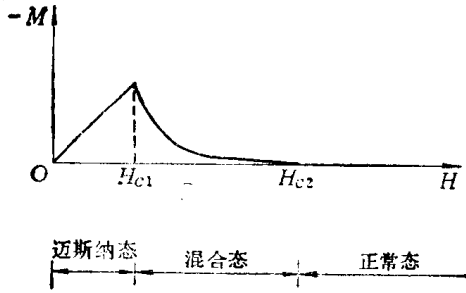
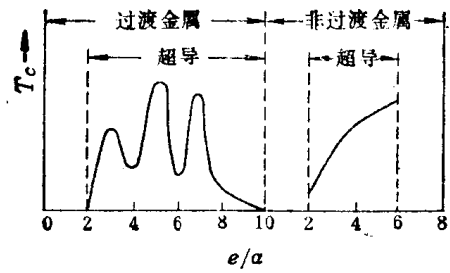


图1-6 第I类超导体的磁化曲线(退磁因子为零)

图1-7  $T_c$ 和平均价电子数  $e/a$  的关系

假如我们把表 1-1 中各元素的  $T_c$  值和每个原子的价电子数  $e/a$  整理出来,则得图 1-7,这称为马梯亚斯 (Matthias) 法则。过渡金属的  $e/a$  在 3、5、7 处,  $T_c$  出现极大值。非过渡金属的  $e/a$  从 2 增加到 6,  $T_c$  单调增加。

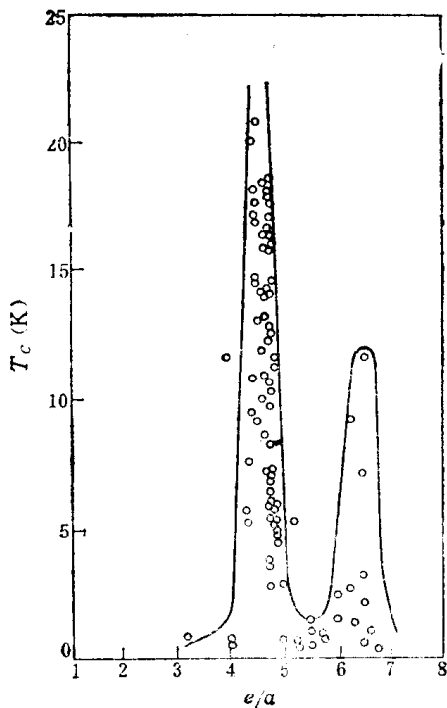
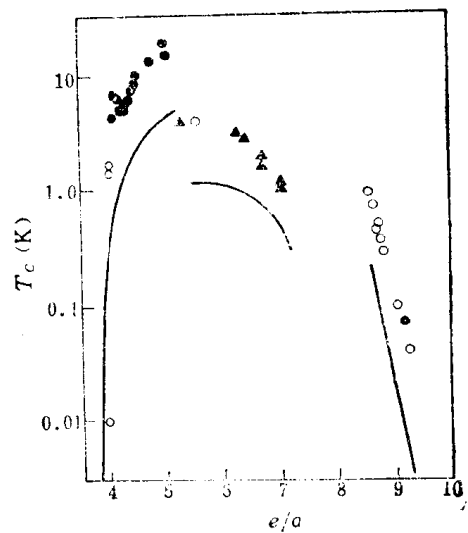
## 2. 合金

合金材料大致可分为两种组合:一种是IV<sub>a</sub>、V<sub>a</sub>、VI<sub>a</sub>、VII<sub>a</sub>族的过渡元素的组合,另一种是II<sub>b</sub>、III<sub>b</sub>、IV<sub>b</sub>、V<sub>b</sub>族非过渡元素的组合。过渡元素组成的合金,其  $T_c$  最大值出现在  $e/a$  为 4.6 和 4.8 之间(如Nb-Zr, Nb-Ti),以及 6.4 和 6.7 之间(如Mo-Tc)。其中常用的是 Nb-Ti、Nb-Zr 和 Nb-Zr-Ti 合金材料。

非过渡金属系合金,如 Pb、In、Sn 等组成的合金,极易熔解和加工,但其临界磁场一般太低,不能作为实用超导材料。

## 3. 金属间化合物

金属间化合物属于超导的数量很大,它们可以是金属与金属之间,也可以是金属与非金

图1-8  $\beta$ -W化合物的  $T_c$  与  $e/a$  之间的关系图1-9 面心立方结构中  $T_c$  与  $e/a$  的关系

○—元素和合金    ●—双元素和类双元素碳化物    ▲—三元系碳化物

属之间形成的化合物。晶体结构也是多样的,但  $T_c$  高的仅集中在几个晶体结构中,绝大多数又是立方的。这些结构类型包括 A-15、NaCl、 $\sigma$  相、 $\alpha$ -Mn、C-15(Laves 相)、 $\text{Pu}_2\text{C}_3$  等。而  $T_c$  与电子浓度的关系也随晶体结构而异。

在 A-15 结构中集中了  $T_c$  最高的一些化合物,  $T_c$  和  $e/a$  的关系在 4-5 之间和 6-7 之间存在两个极大,见图 1-8。

在面心立方的 NaCl 结构中,  $e/a$  在 5 附近只出现一个极大,见图 1-9。如 NbN ( $T_c = 16\text{K}$ ,  $e/a = 5$ )、MoC ( $T_c = 14\text{K}$ ,  $e/a = 5$ )、NbC ( $T_c = 9\text{K}$ ,  $e/a = 4.5$ )。

在  $\text{Pu}_2\text{C}_3$  结构中  $e/a$  在稍低于 4 处出现一个极大。如  $\text{Y}_2\text{C}_3$  ( $T_c = 14\text{K}$ ,  $e/a = 3.6$ )。

在其它结构中也有类似的关系,仅  $e/a$  值不同而已。如 C-15 型的  $\text{V}_2\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}$  ( $T_c = 10.1\text{K}$ ,  $e/a = 4.67$ );  $\sigma$  相的  $\text{Mo}_{0.3}\text{Tc}_{0.7}$  ( $T_c = 12\text{K}$ ,  $e/a = 6.7$ );  $\alpha$ -Mn 结构的 NbTc ( $T_c = 10.5\text{K}$ ,  $e/a = 6.5$ )。

这些经验规律为寻找更高  $T_c$  的超导材料提供一个方向,一般认为 A-15 结构的化合物可能性较大,但要注意精确的化学配比和结构的稳定性。

## 二、超导体的唯象理论

为了解释超导体的奇异特性,从 1933 年至 1950 年发展了几个宏观理论,比较成功地解释了超导现象,并为超导微观理论的建立打下了基础,下面我们作一简要叙述。

### (一) 热力学理论

#### 1. 相变热力学

这是由戈特 (Gorter) 等人建立的,基本出发点是两相平衡时吉布斯自由能相等。

处于磁场中的超导体,吉布斯自由能可写成:

$$G = U - TS + PV - \mu_0 HM \quad (1-3)$$

在等温等压条件下:

$$dG = -\mu_0 M dH \quad (1-4)$$

设无外磁场时超导相的吉布斯自由能为  $G_s(0)$ , 有外磁场时为  $G_s(H)$ , 对体积为  $V$  的超导体由式 (1-4) 积分可得:

$$G_s(H) = G_s(0) - \int_0^V dV \int_0^{H_c} \mu_0 M dH \quad (1-5)$$

对外磁场平行其轴的无限长圆柱体样品:

$$\int_0^{H_c} \mu_0 M dH = -\frac{1}{2} \mu_0 H_c^2 \quad (1-6)$$

实际上,可以不管样品的形状,只要磁化曲线是可逆的,式 (1-6) 对任何形状的样品均成立。它代表磁化曲线下面所包围的面积。

先假定体积  $V$  是常数,则式 (1-5) 可写成

$$G_s(H) = G_s(0) + \frac{1}{2} \mu_0 H_c^2 V \quad (1-7)$$

对正常态时存在外磁场的吉布斯自由能  $G_n(H)$ , 由于金属的顺磁很弱,可忽略不计,所以

$$G_n(H_c) = G_n(0) \quad (1-8)$$

当外磁场  $H_e = H_c$  时, 两相处于平衡, 则:

$$G_s(H_c) = G_n(H_c) \quad (1-9)$$

把式 (1-7) 和 (1-8) 中的  $H_e$  换成  $H_c$ , 得

$$G_n(0) - G_s(0) = \frac{1}{2} \mu_0 H_c^2 V \quad (1-10)$$

从热力学关系:  $S = -\frac{\partial G}{\partial T}$  和  $C = T \frac{\partial S}{\partial T}$ , 不难求得

$$\text{两相熵差:} \quad \Delta S = S_n - S_s = -\mu_0 V H_c \frac{dH_c}{dT} \quad (1-11)$$

$$\text{潜热:} \quad \Delta Q = T \Delta S = -\mu_0 V T H_c \frac{dH_c}{dT} \quad (1-12)$$

$$\text{比热差:} \quad \Delta C = C_s - C_n = \mu_0 V T \left[ H_c \frac{d^2 H_c}{dT^2} + \left( \frac{dH_c}{dT} \right)^2 \right] \quad (1-13)$$

从式 (1-12) 和式 (1-13) 可知: 超导体在无磁场情况下的相变是二级相变, 而在有磁场存在时发生的相变是一级相变。

从式 (1-11) 知, 在  $T < T_c$  时,  $S_n > S_s$ 。这说明超导相的熵要比正常相的熵小, 即超导相比正常相更为有序, 超导相的电子处于凝聚状态。这对我们理解超导性本质是一个重要启示。

关于  $\Delta C$  的理论值和实验值的比较列在表 1-4 中。

表1-4  $\Delta C$ 的理论值和实验值的比较

| 金 属 | $T_c(K)$ | $V(\text{cm}^3/\text{克原子})$ | $\left( \frac{dH_c}{dT} \right)_{T=T_c}$ | $\Delta C \times 10^3 (\text{cal/K})$ |      |
|-----|----------|-----------------------------|------------------------------------------|---------------------------------------|------|
|     |          |                             |                                          | 计算值                                   | 实验值  |
| Pb  | 7.22     | 17.8                        | 200                                      | 10                                    | 12.6 |
| Sn  | 3.73     | 16.1                        | 150                                      | 2.61                                  | 2.9  |
| In  | 3.37     | 15.2                        | 146                                      | 2.08                                  | 2.3  |
| Tl  | 2.38     | 16.8                        | 139                                      | 1.47                                  | 1.48 |

对于相变时的力学性质可从  $V$  为磁场的函数求出。由于效应很小, 这里不再计算了。

## 2. 二流体模型

二流体模型是1934年戈特和卡西米尔 (Gorter-Casimir) 提出的。这个模型是根据某些合理的假定, 推出一些结果, 然后去和实验比较, 所以称为唯象理论。这些假定是无法证明的, 它们的合理性只有和实验作比较时才能判别。不过二流体模型对超导相电子给出了形象化的描述, 包含着超导的一些基本特征, 并对半定量地了解超导现象有很大帮助。

大家知道, 正常金属中的共有化电子可以看成是一个理想气体, 这就是所谓自由电子模型。那末超导相的电子怎样来描述呢? 二流体模型假定, 超导相中的自由电子可以分成两类, 一类是正常电子, 一类是凝聚的超导电子, 它们在同一体积中各自独立地运动。正常电子受晶格散射, 并具有熵, 对比热有贡献; 超导电子则不受晶格散射, 不携带熵, 对比热无贡献。

设单位体积中有  $N$  个电子, 其中  $n_s$  个为超导电子,  $n_n$  个为正常电子,  $n_s + n_n = N$ 。当  $T \geq T_c$  时, 超导体处于正常态,  $n_s = 0$ ,  $n_n = N$ , 即全部电子是正常电子。当  $T = 0\text{K}$  时,  $n_s = N$ ,  $n_n = 0$ , 全部电子为超导电子。在  $0 < T < T_c$  之间,  $n_s$ ,  $n_n$  均为温度的函数。也就是说, 当温度下降到  $T_c$  以下时, 就有部分正常电子凝聚成超导电子, 温度越低, 超导电子越多。

为了描述超导相的行为, 可以引进一个有序参数  $\omega = n_s/N$ 。显然,  $T = 0\text{K}$  时,  $\omega = 1$ ;  $T = T_c$  时,  $\omega = 0$ ; 在  $0\text{K}$  和  $T_c$  之间,  $\omega$  随温度变化。

现在计算超导相的吉布斯自由能。由于晶格对自由能的贡献在两相中是一样的, 所以只要计算电子的自由能就行了。它应由正常电子和超导电子两部分贡献组成。

每一个正常电子的自由能  $g_n(T)$  可以从正常电子比热  $C_n = \gamma T$  和热力学关系  $C = T \frac{\partial S}{\partial T}$  和  $S = -\frac{\partial G}{\partial T}$  很容易得到,

$$g_n(T) = -\frac{1}{2N} \gamma T^2 \quad (1-14)$$

对于每一个超导电子的自由能可从下面的考虑求出。在  $T = 0\text{K}$  时, 全部电子为超导电子, 从式 (1-10) 可得体积为  $V$  的两相吉布斯自由能之差:

$$G_s(0) - G_n(0) = \frac{1}{2} \mu_0 H_0^2 V$$

每一个电子在  $T = 0\text{K}$  时的自由能之差为

$$g_s(0) - g_n(0) = \frac{1}{2N} \mu_0 H_0^2$$

由式 (1-14) 知,  $T = 0\text{K}$ ,  $g_n(0) = 0$ , 所以

$$g_s(0) = -\frac{1}{2N} \mu_0 H_0^2 \quad (1-15)$$

此式表明, 当所有电子是超导电子时, 每一个超导电子的自由能是  $-\frac{1}{2N} \mu_0 H_0^2$ , 那末完全有理由认为在  $0 < T < T_c$  之间的任何温度时, 每个超导电子的自由能也应是这么多, 只不过此时的超导电子的数目有所减少而已。因此把  $-\frac{1}{2N} \mu_0 H_0^2$  称为每一个电子的凝聚能。所以

$$g_s(T) = -\frac{1}{2N} \mu_0 H_0^2 \quad (1-16)$$

这样, 单位体积超导态的自由能可以写成如下形式:

$$G_s = N[f_n(1 - \omega)g_n(T) + f_s(\omega)g_s(T)] \quad (1-17)$$

式中,  $f_n$ ,  $f_s$  是待定的  $\omega$  的函数。戈特和卡西米尔选择如下形式:

$$f_n(1 - \omega) = (1 - \omega)^{\frac{1}{2}} \quad f_s(\omega) = \omega \quad (1-18)$$

把此式代入式 (1-17), 得

$$G_s = -\frac{1}{2} \gamma T^2 (1 - \omega)^{\frac{1}{2}} - \frac{1}{2} \omega \mu_0 H_0^2 \quad (1-19)$$

利用热力学系统的平衡条件  $\partial G_s / \partial \omega = 0$ , 可得  $\omega$  的表达式:

$$\omega = 1 - \left( \frac{T}{T_c} \right)^4 = 1 - t^4 \quad (1-20)$$

超导态电子的熵和比热利用  $S = -\frac{\partial G}{\partial T}$  和  $C = T \frac{\partial S}{\partial T}$ , 得

$$S_n = \gamma T_c t^3 \quad (1-21)$$

$$C_n = 3\gamma T_c t^3 \quad (1-22)$$

从二流体模型得到的超导电子比热和温度的三次方关系与实验符合较好。当然超导电子比热的精确关系应是指数关系, 这要由BCS理论给出。图 1-10 给出了理论和实验的比较。

另外, 二流体模型还可得到  $H_c$  和  $T$  的抛物线方程。因  $C_n - C_n = C_{nn} - C_{nn}$  (晶格对比热的贡献两相相同), 所以  $C_n - C_n = 3\gamma T_c t^3 - \gamma T$ , 用  $S = \int \frac{C}{T} dT$  得  $S_n - S_n$ , 再从  $S_n - S_n = -\mu_0 V H_c \frac{dH_c}{dT}$  求得  $H_c$  的微分方程, 并用分离变量法积分, 可得

$$H_c = H_0 \left[ 1 - \left( \frac{T}{T_c} \right)^2 \right]$$

二流体模型对热导、超声吸收、两相熵差、比热差等均能给予定性解释, 这里不一一详述。

## (二) 伦敦理论 磁通量子化

伦敦理论是对超导体的电磁性质作统一描述的唯一理论。

### 1. 伦敦理论和穿透深度

伦敦 (London) 理论是根据零电阻现象和迈斯纳效应两个基本实验事实, 给出两个方程来描述超导体的电磁性质。我们引入两个方程作为基本假设, 并说明它的依据, 再从实验上来证明其正确性。

这两个方程是:

$$\frac{d\mathbf{j}_s}{dt} = \frac{1}{\mu_0 \lambda_L^2} \mathbf{E} \quad (1-23)$$

$$\nabla \times \mathbf{j}_s = -\frac{1}{\lambda_L^2} \mathbf{H} \quad (1-24)$$

把式 (1-24) 写成分量形式:

$$\begin{cases} \frac{\partial j_{sz}}{\partial y} - \frac{\partial j_{sy}}{\partial z} = -\frac{1}{\lambda_L^2} H_x \\ \frac{\partial j_{sx}}{\partial z} - \frac{\partial j_{sz}}{\partial x} = -\frac{1}{\lambda_L^2} H_y \\ \frac{\partial j_{sy}}{\partial x} - \frac{\partial j_{sx}}{\partial y} = -\frac{1}{\lambda_L^2} H_z \end{cases}$$

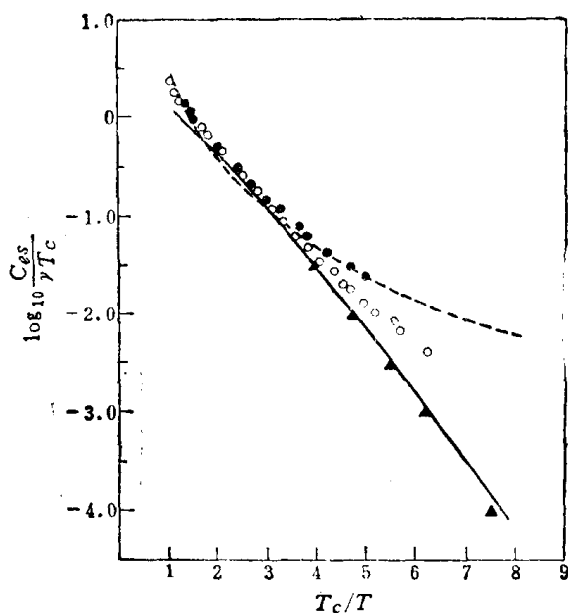


图1-10 超导电子比热和温度的关系

○ Al ● Zn ▲ V-BCS ---  $3(T_c/T)^3$

式中

$$\lambda_L = \left( \frac{m}{\mu_0 n_s e^2} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (1-25)$$

$m$ 、 $e$  分别表示电子的质量和电荷。 $j_s$  是超导电子形成的电流，正常电子形成的电流用  $j_n$  表示，它遵守欧姆定律：

$$j_n = \sigma E \quad (1-26)$$

伦敦的第一个方程式 (1-23) 反映了零电阻特性。假定超导电子形成一个稳定电流  $j_s$ ，那末根据此式  $E = 0$ ，再从式 (1-26) 可知，此时  $j_n = 0$ ，这时超导体中只存在无损耗的超流。

第二个方程式 (1-24) 反映了超导电流和磁场的关系。在超导体中维持电流的不是电场而是磁场，电场只起到加速超导电子的作用，(看第一方程)，而且从下面的推导中还可看出第二个方程实际上反映了迈斯纳效应。

假如我们考虑一个如图1-11所示的一个半无限大平板的超导体，外场  $H$  平行于表面并取  $+y$  方向，则式 (1-24) 可化成一维的形式 ( $j_s$  取  $-z$  方向)：

$$\frac{dj_s}{dx} = -\frac{1}{\lambda_L^2} H$$

用麦氏方程： $\frac{dH}{dx} = -j_s$  得

$$\frac{d^2 H}{dx^2} = \frac{H}{\lambda_L^2}$$

此微分方程的解为

$$H(x) = H_0 e^{-x/\lambda_L} \quad (1-27)$$

这方程表示磁场在超导体中是按指数衰减的，当  $x = \lambda_L$  时，磁场衰减到  $H_0$  的  $1/e$  ( $= 0.37$ )。 $\lambda_L$  称为穿透深度，对纯金属，它的典型值为  $5 \times 10^{-6} \text{cm}$ ，这是超导体中一个很重要的物理量。当  $x \gg \lambda_L$  时，在大样品的内部，磁场  $H = 0$ ，这就是迈斯纳效应。

从伦敦理论推导出来的结果使我们能更深入地了解完全排磁通现象。它不象我们原来认为的那样，磁场从超导体中全部排出了，而是磁场还进入样品很薄的一表层，到样品的内部磁场才真正是零。这个理论马上就为实验所证实，并且也反过来说明伦敦的假设是正确的。表 1-5 给出了  $\lambda_L|_{T=0\text{K}} = \lambda_0$  的实验测量值。

表1-5 几种元素的  $\lambda_0$  值 ( $\text{cm} \times 10^6$ )

| In  | Sn  | Hg      | Pb  | Tl  | Cd   | Al  |
|-----|-----|---------|-----|-----|------|-----|
| 6.4 | 5.1 | 3.8~4.5 | 3.9 | 9.2 | 13.0 | 5.0 |

穿透深度  $\lambda_L$  与温度有关，这可从联合二流体模型得到。因

$$\frac{n_s}{N} = \omega = 1 - t^4$$

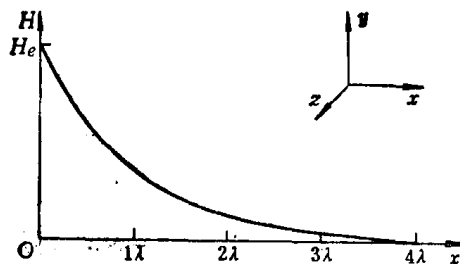


图1-11 磁场在平板中的穿透