

超 导 电 性

物 理 基 础

管惟炎 李宏成 著
蔡建华 吴杭生

科 学 出 版 社

内 容 简 介

本书介绍超导电性物理基础,与《超导电性——第二类超导体和弱连接超导体》一书是姐妹篇,为学习该书提供物理基础知识。本书内容包括超导电现象,超导相变的热力学分析,唯象理论,超导体的电动力学——伦敦方程,中间态与界面能,皮帕方程,微观理论的基本概念,单电子隧道效应,金兹伯-兰道方程,类磁通量量子化等十章。

本书可供从事超导电性应用和实验工作的科技工作者和大专院校物理系有关师生参考。

超 导 电 性

物 理 基 础

管惟炎 李宏成 著
蔡建华 吴杭生

*

科 学 出 版 社 出 版

北京朝阳门内大街137号

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1981年10月第 一 版 开本: 850×1168 1/32

1981年10月第一次印刷 印张: 6 1/4

印数: 0001—5,130 字数: 160,000

统一书号: 13031·1668

本社书号: 2291·13—3

定价: 0.95 元

序 言

六十年代以来,我国在超导电性研究和应用方面已经有了很大的发展.从事和关心这方面工作的同志日益增多,迫切需要一本介绍超导电性基础知识的入门书.本书以从事超导电性实验和应用,并具有一定物理基础知识的读者为对象,介绍超导电性的基本知识和原理,希望读者阅读后能建立起关于超导电性的正确图象,并掌握较系统的超导电性知识.此外,本书还介绍了一些较重要应用的原理,至于低温工程、材料加工工艺和实验技术等方面的问题,不属于本书范围,一律从略.

本书材料的选择偏重于实用方面,叙述次序不拘泥于本学科的历史发展过程,主要以读者是否易于接受为考虑的出发点.

为了使本书能够为尽可能多的读者服务,使读者可以根据自己的情况阅读本书的全部或一部分,本书把一些辅助性的数学计算和少量较深的内容都写在各章的附录中,可以把它们全部略去不读,并不影响理解各章的内容;书中还有个别带星号的章节与用小号字排印的部分,它们是一些较难的内容,也可以略去不读.除此以外,每章中还加了一些注解,以帮助读者阅读和理解.

本书与科学出版社出版的吴杭生等著的《超导电性——第二类超导体和弱连接超导体》一书为姐妹篇,与该书既互相联系,又保持相对的独立性.本书内容主要包括超导电现象,超导相变的热力学分析,唯象模型,超导体的电动力学——伦敦方程,中间态与界面能,皮帕方程,微观理论的基本概念,单电子隧道效应,金兹伯-兰道方程,类磁通量量子化等十章,对超导电性的物理基础作了扼要介绍.

除有特殊说明者外,本书都采用 CGS 高斯单位制.本书采用的主要符号均保持前后一致.外国人名一律译成中文.为了便于

查阅,书后列出了主要符号表和外国人名中英对照表.

由于著者水平有限,错误和材料取舍不当之处必然很多,欢迎读者批评指正.

目 录

第一章 超导电现象	1
1.1 超导电性的发现	1
1.2 超导电现象的实验观察	3
1.3 临界磁场	5
1.4 超导元素	8
1.5* 超导合金和化合物	13
1.6 迈斯纳效应	16
1.7 迈斯纳效应的实验观察	19
参考文献	22
第二章 超导相变的热力学分析	23
2.1 状态方程和磁化功	23
2.2 超导相变	25
2.3 和实验的比较	29
2.4 压力效应	31
参考文献	34
第三章 唯象模型	35
3.1 超导态的电子比热	35
3.2 正常金属电阻的起源	38
3.3 二流体模型	40
参考文献	43
第四章 超导体的电动力学——伦敦理论	44
4.1 两种描写方式	44
4.2 伦敦方程	47
4.3 超导体中的磁场及表面穿透效应	48
4.4 超导体中的电流	51

4.5	表面穿透效应的实验观察	52
4.6	关于穿透深度的研究	55
4.7	小样品的临界磁场	57
4.8	类磁通量守恒	59
4.9	用矢量势表示的伦敦方程	63
	参考文献	65
第五章	中间态与界面能	66
5.1	磁场中的超导椭球	66
5.2	中间态热力学	70
5.3	中间态的实验观察	73
5.4	界面能	77
5.5	界面能的确定	84
	参考文献	86
第六章	皮帕方程	87
6.1	非局域效应与相干长度	87
6.2	反常集肤效应	90
6.3	皮帕方程	95
6.4	界面能的起源	100
6.5	再论薄膜的临界场	102
	参考文献	104
第七章	微观理论的基本概念	105
7.1	金属中的简并电子气体	105
7.2	电子-声子相互作用	112
7.3	电子对与能隙	116
7.4	临界温度	120
7.5	临界场和比热	125
7.6	超声吸收	128
7.7	其它问题	129
	参考文献	132
第八章	单电子隧道效应	133

8.1 隧道效应	133
8.2 隧道特性曲线	138
8.3 测量方法	143
8.4 一些主要的实验结果	147
参考文献	150
第九章 金兹伯-兰道方程	151
9.1 引言	151
9.2 G-L 方程	151
9.3 两类超导体; $\xi(T)$ 和 κ	159
9.4 表面超导层	163
9.5 $\kappa < 1/\sqrt{2}$ 超导膜的临界磁场	170
9.6 结束语	177
参考文献	177
第十章 类磁通量量子化	178
10.1 现象和理论	178
10.2 中空圆柱体的冻结磁通量	179
10.3 很薄的中空圆柱形超导体的临界温度	180
10.4 电子干涉实验	183
参考文献	187
附表	188
物理常数表	188
单位符号表	188
主要符号表	189
外国人名中英对照表	190

第一章 超导电现象

1.1 超导电性的发现

按照导电性能的优劣,可以把固体分为三类:导体、半导体和绝缘体。但是,即使像铜、银这样的良导体,仍然有一定大小的电阻,在通过电流时会发生焦耳热损耗。

导体的电阻或电阻率的大小与温度有关。在通常温度下,电阻率与温度成线性关系,随着温度下降而减小。在低温下电阻率下降变快,与绝对温度的五次方成线性关系。然而,外推到绝对零度,任何金属总还有一个不等于零的剩余电阻率。材料的纯度愈高,它的晶体完整性愈好,剩余电阻率也愈小。但是,不可能有绝对纯的材料,也不可能绝对完整的理想晶体,所以剩余电阻率也总是存在的。

1908年荷兰卡·翁纳斯(K. Onnes)将最后一种“永久气体”——氦液化成功,从而达到了4.2K的低温。

在这个新的温度范围内,人们首先感兴趣的就是观察纯金属的电阻,当时能获得的最纯金属是汞。1911年在测定低温下汞的电阻时,翁纳斯^[1]发现,它在4.2K附近突然跳跃式下降到仪器已无法觉察出的一个小值。图1.1的曲线表示当时他观察到的汞的电阻在4.2K附近的变化(所用温标不完全正确)。突变前后,电阻值变化超过 10^4 倍。§1.2将列举更充分的实验根据,使我们可以认为,在4.2K以下,汞确实是进入了一个电阻完全消失的状态。

这种在低温下发生的零电阻现象,被称为物质的超导电性,具有超导电性的材料称为超导体。电阻突然消失的温度叫做超导体的临界温度,用 T_c 表示。 T_c 是物质常数,同一种材料在相同条件下有严格确定的值。例如,汞的 $T_c = 4.15\text{K}$,铅的 $T_c = 7.201\text{K}$,等

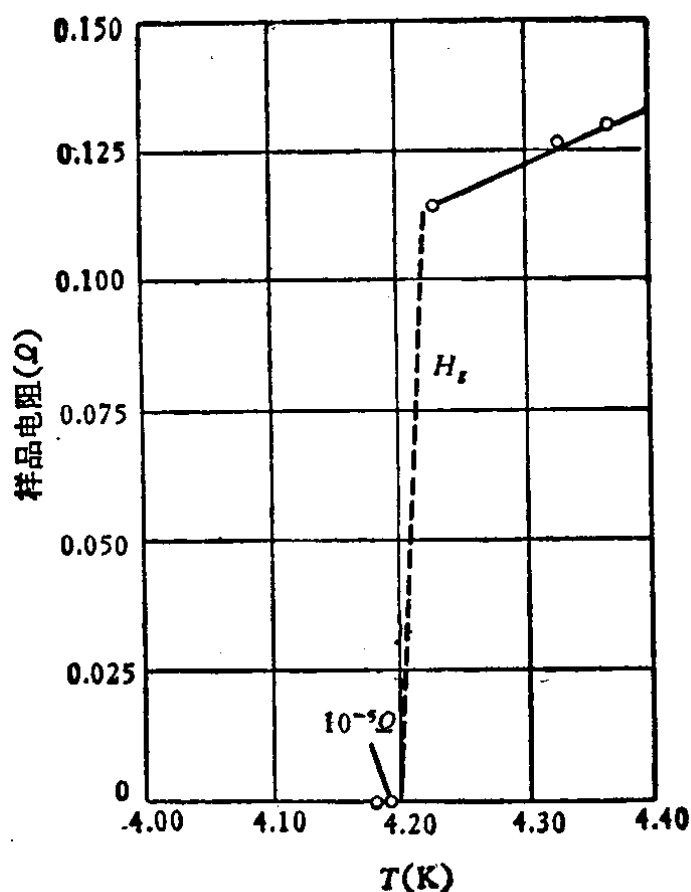


图 1.1

等(见§ 1.4, 1.5). 在 T_c 以上的温度, 超导体和正常金属一样, 具有有限的电阻值, 这时超导体处于正常态. 在 T_c 以下的温度, 超导体进入零电阻状态——超导态.

实际上, 由正常态到超导态的过渡, 也就是电阻下降到零, 是在一个有限的温度间隔内完成的. 温度间隔或转变宽度 ΔT_c 的大小取决于材料的纯度、晶体的完整性和样品内部的应力状态等因素. “理想的”样品(高纯、单晶、无应力)的 $\Delta T_c \leq 10^{-3} \text{K}$. 通常以样品电阻降至 $\frac{1}{2} R_n$ 时的温度定义为它的 T_c , R_n 是正常-超导态转变开始发生之前样品的正常态电阻值.

必须指出, 测量电阻变化时, 通过样品的电流大小对正常-超导态电阻转变曲线有强烈影响(详见§ 1.3), 因此确定 T_c 值时应使测量电流趋于零. 除了观察电阻变化的电测法之外, 利用下面将要讲到的超导体的另一个基本特性, 通过磁性测量也可以确定 T_c .

(详见§ 1.7).

1.2 超导电现象的实验观察

任何测量仪器的灵敏度都是有限制的,因此,实验只能确定超导态电阻率的上限,而不能严格地直接证实它等于零. 翁纳斯当时的实验条件只能确定他所用的汞样品超导态电阻的上限值,它等于 $10^{-5}\Omega$ (见图 1.1). 改进实验方法,可以将超导态电阻率的上限值逐步向零逼近.

一种常用的方法是所谓“持续电流法”,是将超导体作成一個闭合环或其它形式的闭合迴路. 假定此迴路的电阻为 $\mathcal{R}$, 迴路的电感为 $\mathcal{L}$. 一旦在迴路中发生电流后,它随时间的变化按下列公式指数地衰减:

$$I(t) = I(0)\exp(-\mathcal{R}t/\mathcal{L}),$$

其中 $I(0)$ 是初始电流, $I(t)$ 是在 $t(>0)$ 时的电流.

由上式可见,在检测电流变化的灵敏度相同的条件下,延长观察时间 t ,或减小迴路的电感 $\mathcal{L}$,都可以使 $\mathcal{R}$ 的上限向较低值推移.

1914 年翁纳斯^[2]用这种方法确定了超导铅的电阻率上限为 $10^{-16}\Omega\text{-cm}$.

1957 年有人在铅环中激发了几百安培的电流,在持续两年半的时间内没有发现有可观察到的电流变化,从而将超导态电阻率的上限改进到 $10^{-21}\Omega\text{-cm}$.

1962 年,又有人^[3]用铅膜做成电感极小的圆筒 ($\mathcal{L} = 1.4 \times 10^{-13}\text{H}$),只用了 7 个小时的观察时间,得到电阻率的上限为 $3.6 \times 10^{-23}\Omega\text{-cm}$.

迄今能达到的最低的正常金属低温电阻率为 $\rho \approx 10^{-12} - 10^{-13}\Omega\text{-cm}$. 与此相比,可以认为,超导态的电阻确实是零. 超导体中可以通过不发生焦耳热损耗而维持不衰减的“持续电流”这一特性,曾被理解为超导体具有“理想导电性”. 然而,必须指出,单纯

作这样的理解是片面而不正确的(见§ 1.6)。但正是超导体的这一特性,近年来已获得重要的技术应用。

还应当指出,所谓“理想导电性”只在超导体通过恒定电流(即直流)的情况下才存在。在通过交变电流或在高频电磁场作用下,超导体内会发生一定的热损耗。但是,这种热损耗的物理起因,与正常导体中造成焦耳热损耗的电阻有所不同(详见§ 4.7,和§ 7.6)。下面介绍两种在超导闭合回路中激发电流的方法。

一种方法是在高于临界值 T_c 的温度下,使超导环处于外磁场中,以使磁力线或磁通量穿过环孔。保持这种情况,降低温度到 T_c 以下,使超导环由正常态转变到超导态。这时撤去外磁场,在环中即感生出一个持续电流。

另一种方法如图 1.2 所示。在超导回路的一小段上缠上加热线,构成热开关,同时把外电源 E 并联在超导回路上。超导回路处在 T_c 以下的低温。先闭合 K_2 , 加热,使超导回路的上臂局部升温,转变到正常态。这时闭合 K_1 , 使电源 E 对超导回路的下臂供

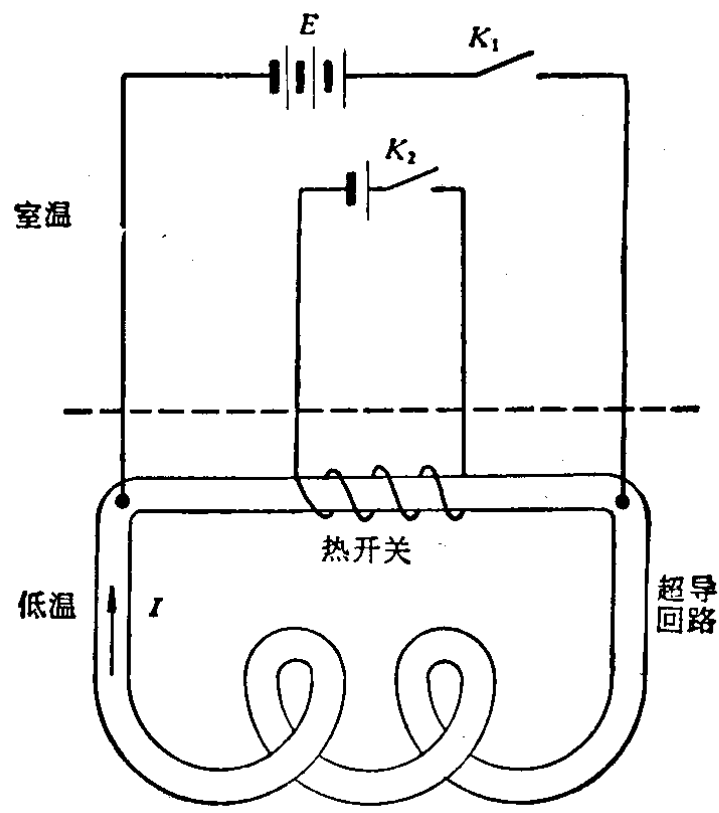


图 1.2

电,产生电流 I 。然后,打开 K_2 ,使迴路的上臂恢复超导,再打开 K_1 ,于是在超导迴路中即造成了持续电流。图 1.2 中的加热丝,也可以用局部加磁场方法代替(见下节)。

1.3 临界磁场

超导电性可以被足够强的磁场所破坏。为简单起见,讨论细长圆柱形样品处于与圆柱轴平行的均匀磁场中的情形(样品有其它形状,或者磁场不均匀时,发生较复杂情况,将在第五章中讨论)。实验表明,在一定温度 $T < T_c$,当磁场加大到某一确定值时,样品回复到正常态。这个破坏样品超导电性所需要的最小磁场,叫做临界磁场,记为 H_c 。

H_c 是温度 T 的函数,温度降低时临界磁场升高。对于所有的超导体,实验表明, H_c 与 T 的关系可以近似地用抛物线公式表示:

$$h_c = 1 - t^2, \quad (1.3.1)$$

式中 $h_c = H_c(T)/H_c(0)$ 是约化临界场, $t = T/T_c$ 是约化温度。和 T_c 一样, $H_c(0)$ 也是物质常数[关于 $H_c(0)$ 和 T_c 的数值见 §§1.4, 1.5 中的表]。对于每一种实际的超导体,可将 h_c 与 t 的关系更精确地用 t 的多项式表出,但 t^2 项的系数与 1 至多只有百分之几的偏离。

图 1.3 给出了某些纯金属的 $H_c(T)$ 曲线。利用近似关系 (1.3.1) 外推,可以确定它们的 $H_c(0)$ 的近似值。精密的测量表明,对元素 Pb、Hg、In、Sn、Al 而言,偏离 (1.3.1) 式的误差不超过百分之四(图 1.4)。由实验来精确地测定 H_c ,除了上述几何条件的要求(样品形状及其与磁场的相对取向)外,与测定 T_c 相似,还要求样品纯度高,无内应力,通过样品的测量电流很小等。否则,超导-正常态转变将在很宽的磁场范围内完成。

图 1.3 中每一条 $H_c(T)$ 曲线把 H - T 平面划分成两部份,它们分别对应于该曲线所代表的材料的超导态和正常态区域。当代表磁场和温度数值的一点位于 $H_c(T)$ 曲线右上方区域时,样品处在

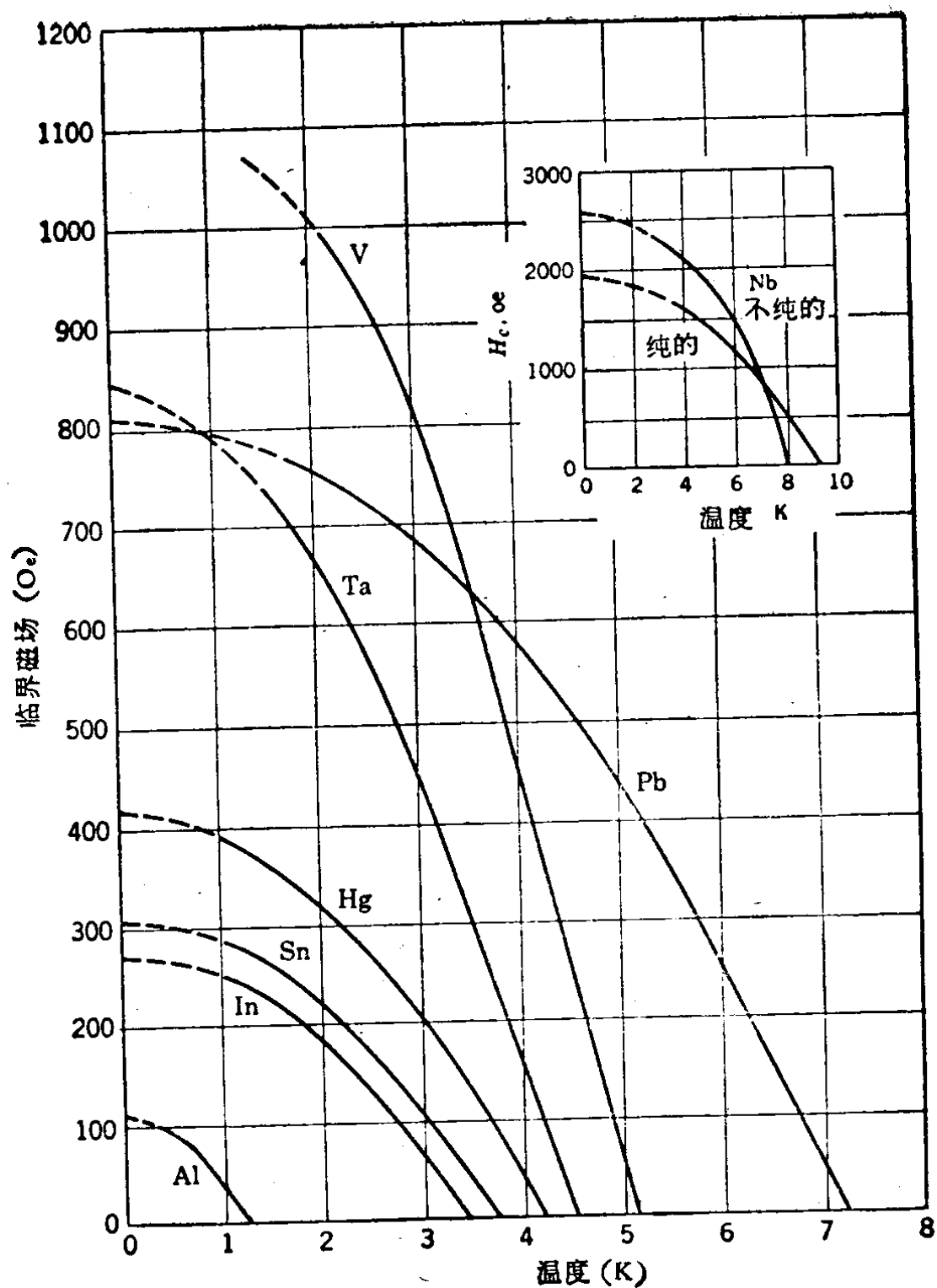


图 1.3

正常态；当这一点位于左下方区域时样品处在超导态。因此，图 1.3 与一般相图有相似意义。注意在 $T = 0$ 处， $H_c(T)$ 曲线的斜率 $\left. \frac{dH_c}{dT} \right|_{T=0} = 0$ ，而在 $T = T_c$ 处， $H_c(T_c) = 0$ ，同时 $\left. \frac{dH_c}{dT} \right|_{T=T_c}$ 取有限值（不是 ∞ ）。这些特征将在第二章中讨论。

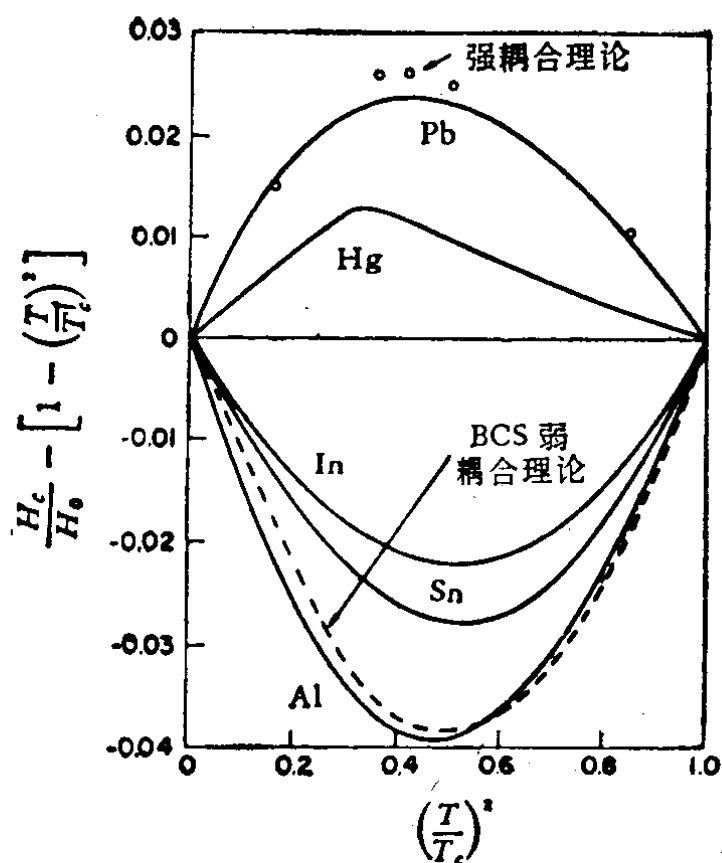


图 1.4

如果在不加磁场时使超导体通过电流，那么当电流超过一定大小后，样品也会恢复电阻态(正常态)。这个破坏超导态的最小电流值叫做临界电流 I_c 。

西尔斯比^[4](Silsbee, F. B.) 假定，超导样品之所以有一个临界电流，是存在临界磁场的后果。当通过样品的电流在样品表面产生的磁场达到 H_c 时，超导电性就被破坏。这个电流的大小就是样品的临界电流。

根据安培定律，通过半径为 r 的圆导线的电流 I ，在导线表面上产生的磁场是

$$H = \frac{2I}{cr},$$

c 是光速。因而按西尔斯比假定，样品的临界电流为

$$I_c = \frac{cr}{2} H_c. \quad (1.3.2)$$

(1.3.2) 式只是对于“理想的”样品近似地得到了验证。实际上，电

流破坏超导态的过程,即使对于圆柱导体这种简单的几何条件,也是极为复杂的.

结合(1.3.1)和西尔斯比规则(1.3.2)可见, I_c 与温度的关系也是抛物线关系:

$$\frac{I_c(T)}{I_c(0)} \approx 1 - t^2, \quad (1.3.3)$$

式中 $I_c(0)$ 是 $T = 0$ 时的临界电流. 自然, (1.3.3) 式也只是近似的. 和 T_c 及 $H_c(0)$ 不一样, $I_c(0)$ 不单纯是物质常数, 而与样品的形状及尺寸也有关系.

1.4 超 导 元 素

低温技术的进展,使人们能够获得比氦沸点 (4.2K) 更低得多的温度. 在低温下检验大量金属的结果表明, 超导电性是相当普遍存在的. 到目前为止,人们发现,在正常压力下,有超导转变的元素共计有 28 种. 由图 1.5 可见,它们在周期表中所占的位置,除个别例外,明显地分为过渡金属及非过渡金属两个集团.

表 1.1 中列出了所有超导元素的临界温度 T_c 和 0 K 时的临界磁场 $H_c(0)$ 以及晶体结构. 实验证明,其余大多数金属元素,在常压下温度低达 0.05K 时仍不是超导元素. 由于绝对零度只能接近而不能达到,不排除这些非超导元素在更低温度下会发生超导转变的可能性. 超导元素中临界温度最高的是铌 (9.26K), 最低的是铍 (0.0002K). 由图 1.5 可见,钠、钾、铜、银、金等一价金属及铬、锰、铁、钴、镍、钒、镓、铟等磁性(铁磁或反铁磁)元素,都不是超导元素.

随着温度或压强的改变,固态金属点阵类型往往发生变化(结构相变). 这种同素异构相变提供了发现超导电性的更多可能性. 迄今所知,有 13 个元素在常压下未发现超导电性,在高压下发生结构相变后呈现超导电性(图 1.5). 它们的临界温度及对应的压强在表 1.2 中列出.

表 1.1 超导元素

元 素	$T_c(K)^{1)}$	$H_c(0)(G)$	晶 体 结 构
Rh	0.0002(外推值)		面心立方
W	0.012		体心立方
Be	0.026		六角密堆
Ir	0.14	19	面心立方
α -Hf	0.165		六角密堆
α -Ti	0.49	56	六角密堆
Ru	0.49	66	六角密堆
Cd	0.515	30	六角密堆 ²⁾
Os	0.65	65	六角密堆
α -U	0.68		正交晶系
α -Zr	0.73	47	六角密堆
Zn	0.844	52	六角密堆 ²⁾
Mo	0.92	98	体心立方
Ga	1.1	59	正交晶系
Al	1.174	99	面心立方
α -Th	1.37	162	面心立方
Pa	1.4		四角晶系
Re	1.7	193	六角密堆
Tl	2.39	171	面心立方
In	3.416	293	四角晶系
β -Sn	3.72	309	四角晶系
α -Hg	4.15	412	菱方晶系
Ta	4.48	830	体心立方
V	5.3	1020	体心立方
β -La	5.98	1600	面心立方
Pb	7.201	803	面心立方
Tc	8.22	1410	六角密堆
Nb	9.26	1950	体心立方

1) 按自然同位素丰度组分所确定的 T_c (参看 §9.2).

2) Cd 和 Zn 的结构接近六角密堆, 但 c/a 值为 1.9, 和标准值有较大的差异.

原来曾认为一价金属都是非超导体, 但铯在高压 (75 kbar) 下的超导转变 ($T_c = 1.6K$) 的发现打破了这个概念. 锗、硅等典型半导体在常压下不是超导体, 但在低温、高压条件下, 它们由半导体转化成金属, 并且有超导电性. 在大约 120 kbar 下, 测得锗的