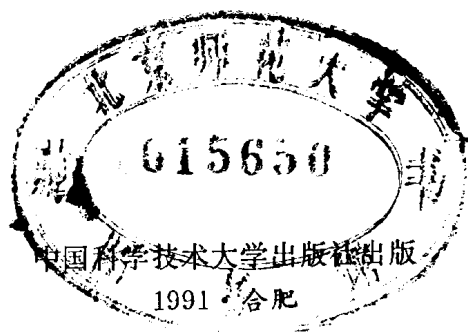


超 导 物 理

张裕恒 李玉芝 著



内 容 简 介

本书是在给中国科学技术大学研究生授课讲义的基础上写成的。讲义曾为 1978 年后十多届研究生使用,部分内容并授课予本科低温专业大学生。本书着重于超导电性的基本原理、概念。对超导宏观理论做了详细地阐述、讨论和比较;对超导微观理论建立的实验基础,形成超导的机制,物理图象也作了系统介绍;对超导隧道效应的各种重要实验现象,理论处理给出仔细的描述。全书共十四章。

本书可供大学低温、超导专业学生,研究生作为教材,亦可供从事超导研究的科学工作者参考。

超 导 物 理

张裕恒 李玉芝 著

*

中国科学技术大学出版社出版

(安徽省合肥市金寨路 96 号;230026)

中国科学技术大学印刷厂印刷

安徽省新华书店发行

*

开本:850×1168/32 印张:17.75 字数:460 千

1992 年 2 月第 1 版 1992 年 2 月第 1 次印刷

印数: 1—2500

ISBN 7-312-00307-9/O·100

[皖]第 08 号 定价:5.70 元

1911/35/05

序 言

自从 1911 年 Onnes 首先发现 Hg 在 4.2K 附近电阻突然消失以来,开拓了一个新的超导物理领域。直到 50 年代,超导只是作为探索自然界存在的现象和规律在研究,1957 年 BCS 理论的建立揭示了漫长时期不清楚的超导起因。1954 年 Matthias 发现新型的 A-15 型超导化合物 Nb_3Sn ,1961 年 Kunzler 将 Nb_3Sn 制成高场磁体,开辟了超导在强电中的应用,特别是 1962 年 Josephson 效应的出现,将超导应用推广到一个崭新的领域。到 70 年代超导在电力工业和微弱信号检测应用方面的进展显示了它无比的优越性,例如用超导线材成功地获得了 17.5T 高磁场,从而在电能输送、磁流体发电、超导磁悬浮列车等方面的研究、试制不断推进;用 Josephson 效应做出的超导量子干涉器(简称 SQUID)可分辨 10^{-15}T 磁场,它立即应用到国防、探矿、地震预报、生物磁学等方面,交流 Josephson 器件用到射电天文、电压基准监视等领域,显示出其它器件与之不可比拟的性能。但超导应用由于其临界温度低,必须使用液氮,大大地限制了它的优越性。从 70 年代人们注意力转向寻找高临界温度 T_c (液氮温区)超导体,在周期表上排列、组合成各种二元、三元合金或化合物,但一直进展不大,人们又去找四元化合物,仍无成效,1973 年找到的最高 T_c 是 23.2K 的 Nb_3Ge 薄膜,此后到 1985 年这个记录一直不变。

1986 年 4 月 Bednorz 和 Müller 开创了超导新纪元,它们发现了 La-Ba-Cu 氧化物超导体,其 T_c 超过 30K,随后朱经武等和赵忠贤等得到 T_c 高于 90K 的 Y-Ba-Cu 氧化物超导体,掀起了全世界的超导热,迄今我国高温超导研究方兴未艾。为了发展我国的超导事业,我们将在中国科学技术大学多次修改使用的讲义著成此书,以奉献给我国的超导事业。

本书着重于超导基础知识,基本原理,概念和物理模型,以使读

者对超导有系统、深入地了解。对于其实际应用方面的问题,如 j_c 与显微结构的关系,磁通跳跃、退化和稳定,超导磁体,交流损耗等方面内容请读吴杭生、管惟炎、李宏成著《超导电性》;关于超导电子学应用方面内容请读章立源、张金龙、崔广霁著《超导物理》,崔广霁、孟小凡译《Josephson 效应的原理和应用》,或其它外国专著。

本书主要参考书为:D. Shoenberg,《*Superconductivity*》;F. London,《*Superfluids*》;D. Saint-James, E. J. Thomas, G. Sarma,《*Type I Superconductivity*》;E. A. Lynton,《*Superconductivity*》;L. Solymar,《*Superconductive Tunneling and Application*》及姚希贤 1979 年 11 月在西安的“超导隧道效应基本原理与应用”讲稿。

由于高温超导尚处于蓬勃发展阶段,超导机制无论从理论还是实验都无定论,所以本书内容未去更多地涉及它。但目前国际上总的看法是没有超出 BCS 框架,与 GL 理论也无原则上矛盾,因此本书着重介绍了 GL 理论和 BCS 理论以及许多过去肯定的实验,例如仔细讨论了以超导环为例的复连通超导体的磁性等,这对高温超导研究肯定是有帮助的。本书还写进了一些除高温超导体外的国内外关于研究超导电性的进展。

我校十五系的学生龚波为此书的计算机排版做了大量的工作,在此谨表示感谢!

著者水平有限,难免有误,请读者批评指正。

1991 年春节于中国科学技术大学

目 录

第一章 超导电性现象	(1)
1.1 零电阻现象	(1)
1.2 超导电性现象的实验观察	(3)
1.3 临界温度 T_c	(6)
1.4 临界磁场 H_c	(13)
1.5 理想导体的磁性	(15)
1.6 超导体的磁性	(23)
1.7 描述超导磁性的两种方法	(31)
第二章 超导体的电动力学	(34)
2.1 在超导体中的电磁基本规律	(34)
2.2 二流体模型	(35)
2.3 零电阻的结果	(36)
2.4 London 方程	(38)
2.5 London 方程的应用	(42)
2.6 穿透深度的测量	(52)
第三章 超导相变热力学	(59)
3.1 超导体的自由能和磁化功	(60)
3.2 超导态的熵	(62)
3.3 潜热和比热	(64)
3.4 热力学理论得出的 $H_c(T)$ 、 $\lambda(T)$ 关系和 ΔC	(70)
3.5 力学效应热力学	(75)
3.6 热导	(79)
3.7 温差电效应	(83)
第四章 中间态与界面能	(85)
4.1 在均匀磁场中超导椭球的磁性	(85)
4.2 超导环	(89)
4.3 Landau 的中间态分层模型	(97)

4.4	中间态热力学	(100)
4.5	中间态的实验现象	(104)
4.6	界面能	(114)
4.7	横向磁场中超导线电阻的恢复	(122)
4.8	中间态的磁矩	(124)
4.9	过冷	(130)
4.10	电流对超导电性的破坏	(135)
第五章	Pippard 方程与界面能的起源	(142)
5.1	相干(相关)长度	(143)
5.2	反常趋肤效应	(147)
5.3	Pippard 非局域关系	(151)
5.4	界面能的起源	(157)
第六章	Ginzberg- Landau 唯象理论	(161)
6.1	自由能和 GL 方程	(162)
6.2	在弱磁场中 GL 方程的解	(166)
6.3	特征长度 $\lambda(T, H_c)$, $\xi(T)$ 和 GL 参量 κ	(171)
6.4	界面能	(173)
6.5	GL 理论的适用范围	(182)
第七章	宏观量子化	(184)
7.1	类磁通量守恒	(185)
7.2	宏观量子化	(188)
7.3	实验测量	(189)
第八章	小样品的超导电性	(192)
8.1	小样品的磁矩	(192)
8.2	$\kappa < 1/\sqrt{2}$ 的超导膜 GL 方程的解	(196)
8.3	GL 理论的小样品的磁矩	(198)
8.4	London 理论的超导膜临界磁场	(200)
8.5	GL 理论的超导膜临界磁场	(202)
8.6	超导薄膜的非线性非局域效应	(213)
8.7	GL 理论对超导薄膜的适用性	(228)
8.8	垂直磁场中超导薄膜的电阻转变	(236)

8.9	超导薄膜的临界电流	(245)
第九章	第 I 类超导体	(252)
9.1	第 I 类超导体的磁性 上、下临界磁场 H_{c1} 和 H_{c2}	(252)
9.2	第 I 类超导体的热学性质	(254)
9.3	Meissner 态与理想第 I 类超导体的载流能力	(258)
9.4	H_{c1} 孤立磁通涡旋线	(261)
9.5	混合态结构 涡磁通旋线	(274)
9.6	H_{c2}	(278)
9.7	接近 H_{c2} 的磁通涡旋线结构 Abrikosov 理论	(283)
9.8	在 $H_{c1} < H < H_{c2}$ 中间区的磁化曲线	(291)
9.9	涡旋结构的实验观测	(293)
9.10	$\kappa = 1/\sqrt{2}$ 的特殊情况	(296)
9.11	表面超导电性	(298)
第十章	非理想第 I 类超导体	(306)
10.1	磁通的俘获和不可逆的磁化	(306)
10.2	作用在涡旋线上的力	(314)
10.3	钉扎力和钉扎中心	(315)
10.4	Bean 模型和临界态 ($T = 0K$)	(323)
10.5	Kim-Anderson 模型	(328)
10.6	一般情况的磁化曲线	(332)
10.7	有限温度时的磁通蠕动 临界态	(334)
10.8	磁通流动和磁流阻	(339)
10.9	临界电流	(343)
第十一章	微观理论导论	(347)
11.1	晶格结构在超导相变前后不变	(347)
11.2	能隙	(348)
11.3	电-声子相互作用	(350)
11.4	Cooper 对	(357)
11.5	BCS 基态能隙方程	(360)
11.6	BCS T_c 公式	(368)

11.7 临界磁场和比热	(373)
11.8 BCS 非局域非线性关系	(377)
11.9 BCS 理论的局限性	(377)
第十二章 正常电子隧道	(380)
12.1 正常金属隧道	(380)
12.2 超导隧道	(384)
12.3 超导体之间的隧道	(387)
12.4 唯象理论	(392)
12.5 Adkins 模型	(398)
12.6 非理想的行为	(400)
12.7 双粒子隧道	(402)
12.8 光子参与的隧道	(406)
12.9 正常电子隧道效应的应用	(414)
第十三章 超导电子隧道效应	(427)
13.1 Josephson 方程	(428)
13.2 弱连接超导体	(434)
13.3 d. c. Josephson 效应	(440)
13.4 a. c. Josephson 效应	(466)
13.5 磁场和电压共同作用下的 Josephson 电流	(475)
13.6 Josephson 效应的等效电路	(499)
第十四章 超导量子干涉	(517)
14.1 双结超导量子干涉	(517)
14.2 恒流源的 I - V 和 V - H_c 关系	(522)
14.3 双结量子干涉的实验结果	(528)
14.4 单结超导环	(532)
14.5 单结超导环 Josephson 电流在一个磁通 量子 Φ_0 内的多次振荡	(539)
14.6 单结超导环量子干涉的实验结果	(545)
14.7 超导隧道效应的应用	(548)

第一章 超导电性现象

1.1 零电阻现象

几乎所有的晶态金属和合金,当它们被冷却时,其电阻率都减小,这是为什么呢?要了解这一点,首先要弄清楚产生电阻的原因是什么。我们知道金属中导电的载荷者是电子,如果电子在材料中能无阻地运动,它们就没有电阻。从微观上看,金属中运动的电子可以用平面波来描述。金属具有晶格结构,假如其结构是完整的周期性晶格的排列,那么平面波可以通过这种周期性结构而不受到散射,电子的运动将是无阻的。但假如晶格的周期性出现任何破坏,它就会散射电子波从而产生一定的电阻。显然,存在两种因素能破坏晶格完整的周期性。一种是晶格的不完整性,例如位错、缺陷、杂质、应力等等外加因素;另一种是晶格的热振动。如果只考虑后者,在某种近似基础上,可以从 Bloch 理论推出一个包括全部温度范围的电阻率 $\rho_L(T)$ 关系^①

$$\rho_L(T) = \frac{AT^5}{M\theta^6} \int_0^{\theta/T} \frac{x^5 dx}{(e^x - 1)(1 - e^{-x})} \quad (1.1.1)$$

式中, A 为金属的特征常数, θ 为 Deybe 温度, M 是金属原子的质量。在 $T \gg \theta$ 情况下,积分近似等于 $(\theta/T)^4/4$,故在这个范围的 ρ_L 正比于 T ,与实验一致;而当 $T \ll \theta$ 时,就得到著名的 T^5 规律。图 1.1 中的曲线 a 正是(1.1.1)式的理论曲线,这条曲线很好地符合 $T > 20\text{K}$ 以上的实验数据。

温度继续降低, $\rho_L(T)$ 按(1.1.1)式给出的规律趋于 0,但这种预言只是晶格热振动随温度降低而减小,当 $T \rightarrow 0\text{K}$ 时,晶格的振动趋

① 谢希德,方俊鑫,固体物理(上),上海科技出版社。

于停止而致。显然,这只是一种十分理想的状况,如果金属不纯,例如存在缺陷等,它们对电子的散射即使在 0K 下也存在。对于这些物质,在 0K 还会出现一个电阻,我们称这个电阻为剩余电阻。在低温下,这个电阻与温度关系不大,这种推论将得到如图 1.1 中的曲线 b。除了上述推论外,我们还可以有一种预测,即在低温下,导电电子可能被“冻结”在晶格上,以致自由电子数很快减少,随着温度的降低,电阻率反而迅速升高,见图 1.1 中的曲线 c。

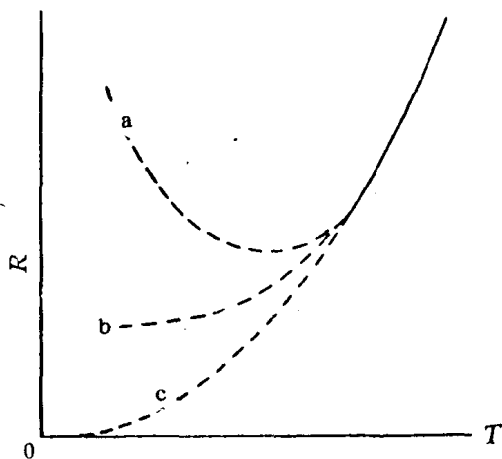


图 1.1 低温下,电阻随温度变化的可能形式

1908 年,Onnes 将最后一个气体氦液化成功,得到了 4.2K 新的温区,随后他就研究在这个温区中电阻率的行为。由于 Hg 易于纯化,所以他首先测量了 Hg 在 4.2K 温区的电阻,于 1911 年发现了一个非同寻常的现象:在 4.2K 附近 Hg 的电阻突然跳跃式下降到仪器测不到的最小值,见图 1.2。突变前后,电阻变化值超过 10^4 倍。Onnes 声称他发现了物质的一个新态,他称之为超导体。^①

① H. K. Onnes, *Leiden Comm.*, (1911), 122b, 122c.

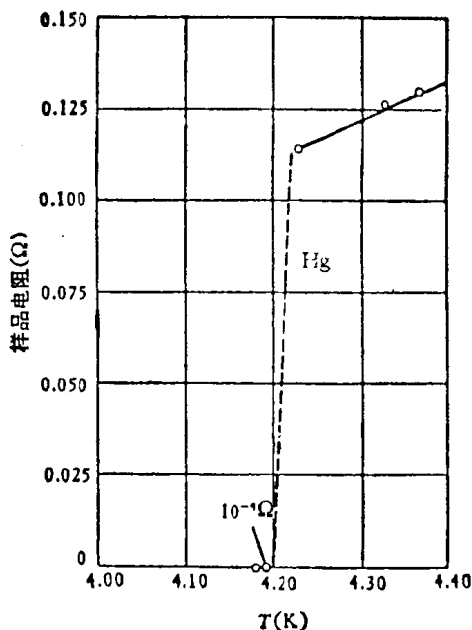


图 1.2 Onnes 观测到的 Hg 的电阻随着温度的变化

Onnes 确认这个物质的新态是零电阻态。因为任何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的上限,而不能严格地直接证明它等于零。Onnes 当时的实验条件确定超导体 Hg 的上限是 $10^{-5}\Omega$ 。

目前最好的常规测量直流电压的灵敏度是 10^{-9}V ,所以用测直流电压法去测量超导体电阻的上限总是不理想的。

1.2 超导电性现象的实验观察

为了能更精确地确定超导体电阻的上限,通常采用一种常用的方法,即所谓持续电流法。它是将超导体做成一个闭合环或其它形式的闭合回路。假设此回路的电阻是 R ,电感为 L ,如图 1.3(a)所示,在一个均匀磁通密度 B 的外磁场中冷却,使金属环超导,如果这个环

所包围的面积为 $\mathcal{A}$, 则穿过环的磁通量 $\Phi = \mathcal{A} B_a$ 。

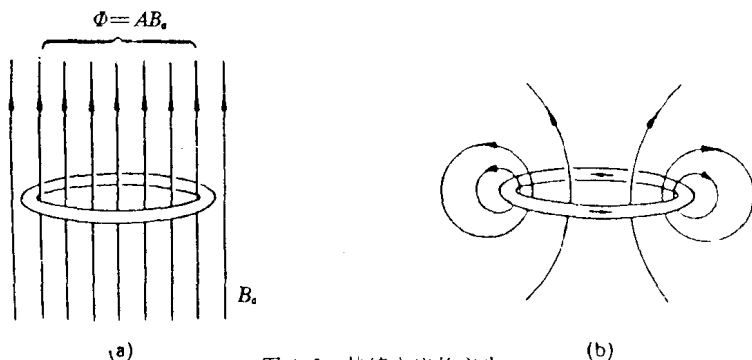


图 1.3 持续电流的产生

现在假设外磁场变化到一个新值, 根据 Lenz's 定律, 当磁场变化时, 环内要产生感生电流, 这个感生电流在环内产生一个磁通以趋于抵消外加磁场变化而引起的磁通变化。磁场变化时产生的感生电动势为 $-\mathcal{A} \frac{dB_a}{dt}$, 所以感生电流 I 为

$$\mathcal{A} \frac{dB_a}{dt} = RI + L \frac{dI}{dt} \quad (1.2.1)$$

当外磁场停止变化时有

$$RI + L \frac{dI}{dt} = 0$$

所以有

$$I(t) = I(0) \exp(-Rt/L) \quad (1.2.2)$$

其中 $I(0)$ 是初始电流, $I(t)$ 是在 $t(>0)$ 时刻的电流。显然, 如果 $R \neq 0$, 则电流 $I(t)$ 是随时间指数衰减的。

如果 $R=0$, 则 (1.2.1) 式变为

$$\mathcal{A} \frac{dB_a}{dt} = L \frac{dI}{dt} \quad (1.2.3)$$

所以有

$$LI + \mathcal{A} B_a = \text{const.} \quad (1.2.4)$$

而 $LI + \mathcal{A} B_a$ 是穿过回路的总磁通量, 于是我们证明了穿过一无阻

回路的总磁通量不变。当外磁场改变时就产生一个感生电流,这个电流 I 产生的磁通正好补偿外磁通的变化,因为 $R=0$,所以感生电流将持续流动下去。即使外磁通等于零,如图 1.3(b),环内磁通仍由感生的环形电流维持。

需注意的是,于是我们证明了穿过一无阻回路内包含的总磁通量不变,但由于回路中磁通量的重新分布,任一点的磁通密度 B 有可能改变。比较图 1.3(a)和 1.3(b),在图 1.3(a)中磁场是均匀分布的,而图 1.3(b)中离超导线近处的磁场变得较强,在环的中心磁场较弱。然而在两种情况中,总磁通量 ($\Phi = \iint_{\mathcal{A}} \mathbf{B} \cdot d\mathbf{A}$) 相同。

上述讨论给出了一个精确测量超导体电阻的方法。即在检测电流变化的灵敏度相同的条件下,延长观察时间 t 或减小回路的电感 L ,由(1.2.1)式测电流的变化都可以使 R 的上限向较低值推移。

1914年 Onnes^①用这种方法确定了超导 Pb 电阻率的上限为 $10^{-16} \Omega \cdot \text{cm}$ 。

1957年 Qullins 在 Pb 环中激发起几百安培的电流,在持续两年半时间内没有发现有可观察到的电流变化,从而将超导 Pb 电阻率的上限改进到 $10^{-21} \Omega \cdot \text{cm}$ 。

1962年 Quinn^②用 Pb 膜做成电感极小 ($L=1.4 \times 10^{-13} \text{H}$) 的圆筒,只用了7个小时的观察时间,得到电阻率的上限为 $3.6 \times 10^{-23} \Omega \cdot \text{cm}$ 。

近年,用超导重力仪的观测表明: $\rho < 10^{-26} \Omega \cdot \text{cm}$ 。

迄今能达到的最低的正常金属低温电阻率 $\rho = 10^{-12} \sim 10^{-13} \Omega \cdot \text{cm}$,与此相比,可以认为超导态的电阻率确实是零。

应用上述原理,另一种测量方法如图 1.4 所示。在一个超导回路的一小段上缠上一个加热丝,构成热开关,同时把外电源并联在超导

① H. K. Onnes, *Leiden Comm.*, 1914, 140b, 140c.

② D. J. Quinn, *J. Appl. Phys.*, 33(1962), 748.

回路上,使超导回路处于低温下。先闭合 K_2 ,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电,产生电流 I 。然后打开 K_2 ,使回路上臂恢复超导,再打开 K_1 ,于是在超导回路中造成了持续电流。

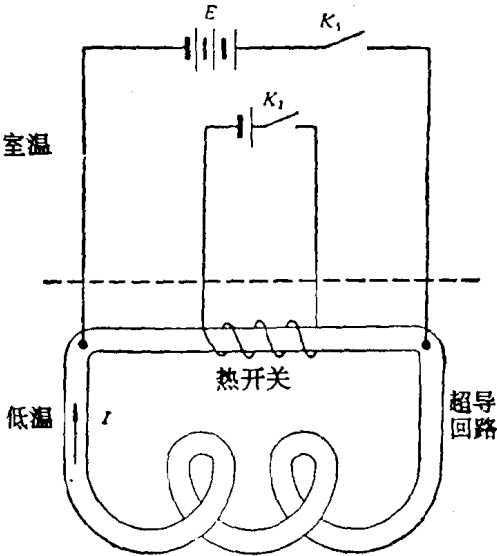


图1.4 用超导螺旋管产生持续电流示意图

1.3 临界温度 T_c

如前所述,Hg 在 4.2K 附近(现在精确的测试结果是 4.15K),突然消失其电阻。实验发现它不是 Hg 独有的特性,许多元素和化合物在各自特有的温度下都具有这个超导电性的性质。我们把这个电阻突然消失的温度叫做临界温度 T_c 。 T_c 是物质常数,同一种材料在相同的条件下有严格的确定值。到目前为止,人们发现周期表中相当一部分元素在各种条件下出现超导电性,见表 1.1—表 1.4。超导体种类繁多,对于金属或其化合物,临界温度最高的是 Ge_3Nb 薄膜,它的 T_c

$= 23.2\text{K}$ 。近年发现一些半金属、半导体在特殊条件下也具有超导电性。

关于如何提高材料 T_c ，以及寻求新的高 T_c 材料问题自从超导电性被发现以来，一直是科学家们的研究课题。

表1.1 超导元素

元素	$T_c(\text{K})$	$H_c(0)(\times 10^{-4}\text{T})$	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
$\alpha\text{-Hf}$	0.165		六角密堆
$\alpha\text{-Ti}$	0.49	56	六角密堆
Ru	0.49	66	六角密堆
Cd	0.515	30	六角密堆
Os	0.65	65	六角密堆
$\alpha\text{-U}$	0.68		正交晶系
$\alpha\text{-Zr}$	0.73	47	六角密堆
Zn	0.844	52	六角密堆
Mo	0.92	98	体心立方
Ga	1.1	59	正交晶系
Al	1.174	99	面心立方
$\alpha\text{-Th}$	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
$\beta\text{-Sn}$	3.72	309	四角晶系
$\alpha\text{-Hg}$	4.15	412	菱方晶系
Ta	4.48	830	体心立方
V	5.3	1020	体心立方
$\beta\text{-La}$	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

表1.2 高压下的超导元素

元 素	压 强 (kbar)	T_c (K)
Cs IV	75	1.6
Ba I	55	1.3
II	96	3.1
IV	100	5
Y	150	2.5
Ce I	50	1.7
Si I	120	7.1
Ge I	120	5.4
P I	170	5.8
II	200	5.4
As I	100	0.2
II	130	0.5
Sb I	85	3.6
Bi I	25	3.91
II	27	7.1
IV	80	8.3
Sc I	130	6.8
Te I	56	3.3
Lu	100	0.5

表1.3 超导元素的高压相

元 素	压 强 (kbar)	T_c (K)
La I	150	12
ω -Zr	50—60	1.1
Th I	35	1.45
Ga I	35	6.4
Tl I	45	3.3
Sn II	113	5.3
Pb I	160	3.55

表1.4 冷底板薄膜的临界温度

元 素	Bi	W	Be	Ga	Al	In	Sn
冷底板膜的 T_c (K)	6.0	4.1	9.3	8.4	3.3	4.25	4.7
大块材料的 T_c (K)	—	0.012	0.026	1.1	1.174	3.416	3.72

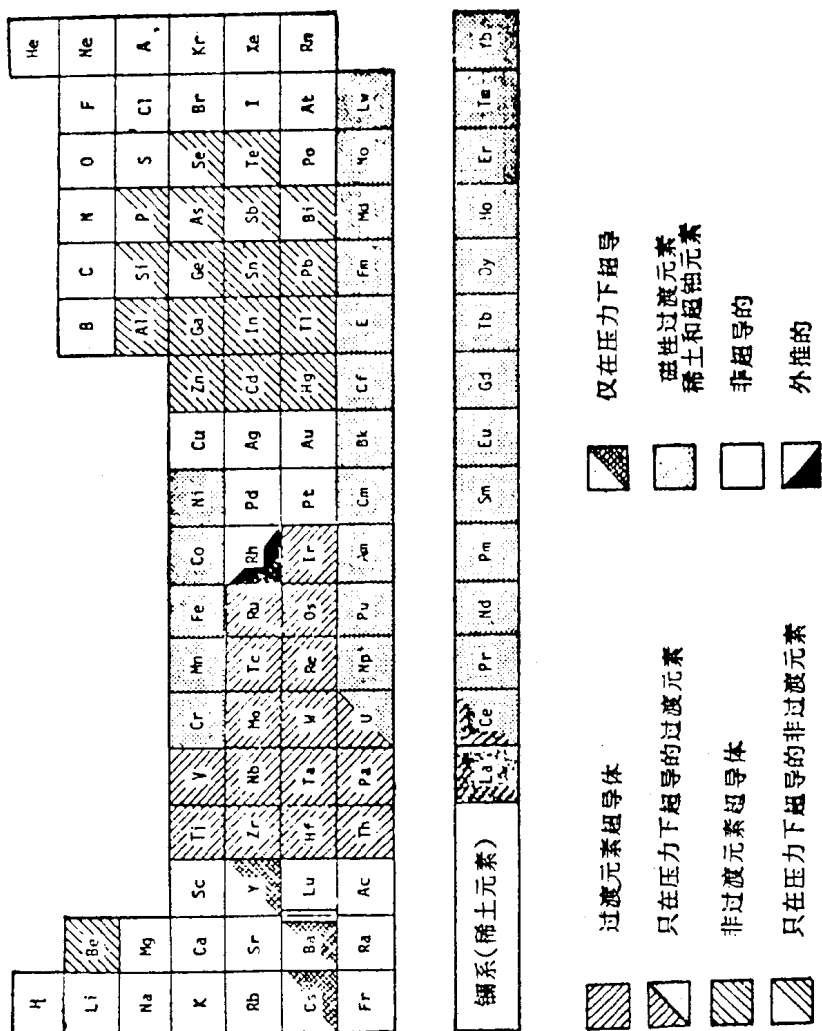


图1.5 周期表中的超导元素