

高温超导电性问题

〔苏〕B. Л. 金兹堡 Л. А. 基尔日尼茨 著

张其瑞 朱震刚 宋胜年 译
管惟炎 校

科学出版社

1987

内 容 简 介

高温超导电性问题是—个在理论和应用两方面都有重大意义的课题。由苏联的国际著名学者金兹堡等合写的这本专著,第一次以提高超导体临界温度为出发点,对已经发现和可能存在的各种超导机制和具体的实施方案,从理论和实验上作了系统的论述。本书内容主要包括高温超导电性概论,超导电性的基本理论,三维准各向同性金属的超导临界温度的计算和点阵不稳定性,准二维、一维和准—维体系的超导电性,以及非平衡超导电性等。

本书可供从事低温超导和固体理论研究的科技工作者、大学教师、研究生、大学生,以及对探索高临界温度超导体感兴趣的其它学科(如化学、材料科学等)的有关人员参考。

В. Л. Гинзбурга и Д. А. Киржница
ПРОБЛЕМА ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ
СВЕРХПРОВОДИМОСТИ

Издательство «Наука» Москва, 1977

高温超导电性问题

【苏】В. Л. 金兹堡 Д. А. 基尔日尼茨 著

张其瑞 朱震刚 宋胜年 译

管惟炎 校

责任编辑 王昌泰

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

*

1987 年 4 月第 一 版 开本: 787×1092 1/32

1987 年 4 月第一次印刷 印张: 12 5/8

印数: 0001—2,300 字数: 283,000

统一书号: 13031·3486

本社书号: 5014·13—3

定价: 3.00 元

前 言

高温超导电性是最有意义的物理课题之一,从其技术应用的角度来看,它也是一个重大的课题。虽然这一领域的研究工作已经进行了近十年左右的时间,但发展较为缓慢,迄今也还没有能取得什么显著的成效。然而,这方面的工作无疑已有一些进展,并且研究工作的规模也总是在不断地扩大着。可以预期,如果得不到很大的进展,特别是如果不能使超导体的临界温度比已知的再提高几十度的话,那末目前的这种状况在近几年内还将会继续保持下去。

在这种状况下,没有必要为阐明高温超导电性的现状而出版本书作解释。本书作者均系苏联科学院物理研究所塔姆理论物理部从事超导电性理论研究的核心组成员。就我们小组的工作而言,虽然不只限于研究超导体的临界温度及其提高的途径,但这一课题却恰恰是我们注意的中心问题。所以,本书的编写也是我们所做工作的有机组成部分。

当前,着手研究高温超导电性问题,及对此感兴趣的人已越来越多,而且这些人并不都是造诣很深的物理学家。针对这种状况,在本书第一章中金兹堡介绍了高温超导电性问题的提法和概论,同时依据已取得的一些成果,对这方面的特点作一般评述。在其它章节中,我们还将对这些成果作一些详细的介绍。

第二章,基尔日尼茨利用人们所广泛采用的形式(介电形式)阐述了超导电性的基本理论,因为正是在这种阐述方式下,临界温度才以特别明显的形式与金属参量相联系起来。

第三章, 马克西莫夫和霍姆斯基讨论了金属中的电子和声子系统的描述问题, 以及晶格稳定性问题。

在第四章中, 马克西莫夫和霍姆斯基叙述了根据正常态金属的特征参量计算三维准各向同性金属的临界温度 T_c 这一问题的现状。

第五章, 科帕耶夫阐述了晶格稳定性问题, 其中首先叙述了有关电子相变以及它与临界温度的关系。

第六章, 布拉耶夫斯基叙述了一些准二维的和层状的化合物。在第七章中他又介绍了某些一维的和准一维的系统。第八章, 扎尔科夫介绍由电介质-金属-电介质所组成的“夹层”。第六和第八两章讨论的问题相互间有密切的关联。第九章, 科帕耶夫讨论了例如在激光照射下可能发生的非平衡超导电性。

鲁西诺夫和乌斯片斯基对第五和第八章的编写工作给予了极大的帮助。

金兹堡和基尔日尼茨对本书做了最后的统编工作, 当然其他几位著者也参与了其中的工作, 特别是布拉耶夫斯基在本书手稿交付出版前作了大量的工作。

因此, 本书虽然在许多方面无疑会带有论文集的特点, 但实际上是一部集体著作。我们不强求什么都一致, 也不计较会出现一些重复, 因为在某种意义上说, 这对问题的理解并不是无益的。

应该指出, 本书的结构在很大程度上与高温超导电性课题的本身现状有关。无需多说, 所研究的超导物质的范围极其宽广, 现时还不能明确地指出究竟哪个是寻找高温超导体最有希望的方向。

作者们清楚地知道, 书中肯定会存在有许多不足之处, 也可能会很快就落后于超导电性的研究发展。但是, 我们深信,

高温超导性是一个重要的课题，开展该领域的研究是完全必要的。因此，我们希望，我们的努力不会是徒劳的，本书的出版也是适时的。

最后，作者在此向所有对修改手稿提出过意见的人们（特别是书评家库利克）表示感谢。

主 要 符 号 表

符号	名称
T_c	临界温度 ¹
T_v	结构转变温度
v_F	费密速度
p_F	费密动量
q_F, k_F	费密波数
Δ	能隙
E_F	费密能
$\varepsilon(\omega, q)$	介电函数
Θ_D	德拜温度
ω, Ω	频率
$N(0)$	态密度
V	电子相互作用
Π	极化算符
κ	德拜屏蔽波数
G	电子格林函数
D	声子格林函数
Σ	电子自能
λ	无量纲的电声子相互作用常数
$f(E)$	电子分布函数
$N(\omega)$	声子分布函数
E	能量
N	电子密度
F	自由能
σ	电导率

1) 在本书某些章节中,取 $\hbar = 1, k_B = 1$, 即温度用能量单位来度量 k_B 为玻耳兹曼常数。

目 录

前言	vii
第一章 高温超导电性问题(综述)	1
§ 1.1 引言	1
§ 1.2 超导电性的本质及其机制,高温超导电性(问题的提法)	5
§ 1.3 计算临界温度的几种模型	14
§ 1.4 超导电性的激子机制(推广的“凝胶”模型,基本概念)	24
§ 1.5 制取高温超导体的方法(一些可能性和设想)	32
1.5.1 三维系统	32
1.5.2 一维和二维超导体,涨落作用与高温超导电性问题的关系	36
1.5.3 一维和准一维系统	40
1.5.4 二维和准二维系统(电介质-金属-电介质夹层和层状化合物)	41
§ 1.6 结语	45
第二章 超导系统的临界温度	47
§ 2.1 引言	47
§ 2.2 电子间的相互作用和介电函数	51
2.2.1 介电函数	51
2.2.2 色散关系	54
2.2.3 系统的稳定性	56
2.2.4 电子间相互作用和介电函数的关系	60
2.2.5 一些最简单的模型	63

§ 2.3 临界温度方程式	67
2.3.1 基本方程	67
2.3.2 方程的简化	71
2.3.3 与 BCS 方程以及厄立希伯格方程的关系	73
2.3.4 二级微扰理论	76
§ 2.4 临界温度	82
2.4.1 T_c 的一般表式	82
2.4.2 T_c 的渐近公式	8
2.4.3 在弱耦合近似下 T_c 的完整公式	90
2.4.4 最简单模型中的临界温度	94
§ 2.5 关于高温超导电性问题的附录, 一般的结论	97
2.5.1 临界温度的最佳化	97
2.5.2 总结	101
第三章 金属中的电子-声子相互作用和点阵稳定性问题	104
§ 3.1 引言	104
§ 3.2 弗洛里赫模型	108
§ 3.3 绝热近似	114
§ 3.4 等离子体模型	118
§ 3.5 金属的电子-声子系统的自治描述	130
第四章 三维准各向同性系统的超导电性	151
§ 4.1 引言	151
§ 4.2 准各向同性三维系统超导态的描述	154
§ 4.3 强耦合超导体的临界温度	162
§ 4.4 金属中电子-声子耦合常数的计算	173
§ 4.5 临界温度与金属正常态性质的关系	181
§ 4.6 超导电性和点阵不稳定性	192
§ 4.7 三维系统中存在非声子超导机制的可能性	195

第五章 在发生结构相变条件下通过改变电子能谱提高 临界温度的可能性	199
§ 5.1 引言	199
§ 5.2 电子-空穴对和电子-电子对共存时的半金属 基态	203
§ 5.3 在电子和空穴的费密面形状、尺度一致时超 导对和介电对的不相容性	208
§ 5.4 掺杂半金属中介电对和超导对的共存	212
§ 5.5 结论	226
第六章 层状晶体的电子性质和超导性质	234
§ 6.1 引言	234
§ 6.2 层状金属的结构和物理性质	236
6.2.1 过渡金属二硫属化合物	236
6.2.2 插层化合物	239
§ 6.3 层状超导体的临界温度	242
6.3.1 压力对临界温度的影响	242
6.3.2 临界温度和结构相变	243
6.3.3 插层化合物的临界温度	245
§ 6.4 插层化和高温超导电性问题	246
6.4.1 超导体的临界温度和激子机制	246
6.4.2 插入分子的层状系统中激子机制的有效性	247
6.4.3 金属层和半导体层相间出现的系统	253
§ 6.5 二维和准二维系统中的涨落	254
6.5.1 二维和一维系统中不存在长程超导序参量	254
6.5.2 准二维系统中的涨落	255
§ 6.6 层间呈约瑟夫森作用的层状晶体超导性质的 特点	257
6.6.1 实现层间约瑟夫森相互作用的条件	257
6.6.2 准二维超导体中的约瑟夫森效应	260

6.6.3 上临界磁场	261
6.6.4 层状系统中的超导涨落	262
§ 6.7 结论	263
第七章 一维各向异性系统的结构和超导特性	265
§ 7.1 引言	265
§ 7.2 平面-正方结构络合物中的派尔斯相变	269
7.2.1 KCP 的结构及其各向异性	269
7.2.2 分子场近似下一维系统中的派尔斯相变	272
7.2.3 涨落的作用和三维效应的影响	276
7.2.4 铂络合物晶体中派尔斯相变的实验数据	278
§ 7.3 含有非对称阳离子的 TCNQ 盐	284
7.3.1 良导体 TCNQ 盐的结构和电子性质	284
7.3.2 基态的电介质特征和金属-电介质相变	289
§ 7.4 含对称分布阳离子的 TCNQ 盐中的派尔斯相变	294
7.4.1 结构特点	294
7.4.2 电子性质	295
7.4.3 派尔斯相变	298
7.4.4 关于电导率在相变点附近出现峰值的解释	300
§ 7.5 不含金属原子的金属系统	301
§ 7.6 准一维晶体和有机晶体中的超导电性	305
第八章 夹层型超导系统	311
§ 8.1 引言	311
§ 8.2 在几种模型下对“夹层” T_c 的估算	317
8.2.1 极化机制	318
8.2.2 隧道机制	325
§ 8.3 层状结构中的表面效应	339
第九章 非平衡条件下的超导电性	344
§ 9.1 引言	344

§ 9.2 在外场作用下提高 T_c 的可能性·····	346
§ 9.3 电子间为排斥相互作用时非平衡条件下的超 导电性·····	354
§ 9.4 具有反转分布的超导体的某些性质·····	366
§ 9.5 非平衡超导体中的反常顺磁性·····	368
§ 9.6 结论·····	369
参考文献·····	372

第一章 高温超导电性问题(综述)¹⁾

§1.1 引言

超导电性是在六十多年前(1911年)发现的,这一现象的研究历史可以划分为三个阶段(当然,这样的划分和其它相类似的情况一样,完全是人为的)。第一阶段(从1911年起到1941—1945年止)的特点是研究范围比较狭窄,并且没有什么实际应用。由于研究超导电性的工作必须使用液氮,因而显得特别困难。到第二次世界大战前,全世界总共只不过有十来个实验室(苏联只有两个)能获得液氮。更何况从当时所知道的一些材料来看,超导体本身的一些参量(临界温度 T_c , 临界磁场 H_c 和临界电流 i_c) 根本不允许用来制作高场磁体或具有实用意义的其它仪器。再说,有关超导电性的前后连贯的宏观理论,特别是微观理论还没有得到很好的发展。因此,在当时超导电性依然是一种令人迷惑不解的现象。

第二阶段开始于二次大战后,到不久以前才结束,这时的状况已发生了根本的变化。假如不考虑液氮的价格以及众所周知的它的资源的稀缺,获得液氮这一使研究和利用超导体成为可能的必不可少的条件,已不再成为问题了。这时已揭示了超导电性的本质,而且与其相应的理论在很多方面都比固体物理学中其它一些分支发展得好。同时,已找到了临界温度 T_c 达 18K, 在磁场 H_c 达 10—20 万高斯或更高的情

1) 本章中作者引用了自己早期评论文章[1]中的有关内容。

况下仍保持其超导电性,并且具有相当高的临界电流 i_c 的超导合金。在此基础上,终于制成了场强达 10 万高斯的超导磁体和一系列别的超导仪器和装置。

研究超导电性的第三阶段是在约十年以前(指出确切日期是不可能的)开始的。其特点有:第一,想得到具有更高 T_c 值(目前所知道的材料中 Nb_3Ge 的 T_c 值最高,约等于 23K)和更高临界磁场 $H_c \geq 60$ 万高斯材料^[35]。第二,按我们的观点来说,在物理学或材料科学中最为重要的问题是能否控制和改变超导参量,并搞清楚决定这些参量的因素,其中,最为突出的是关于临界温度 T_c 的问题。

迄今为止,超导材料的 H_c 和 i_c 值,随着超导电性研究史的发展已提高了上百倍。例如第一个被发展的超导体——汞,即使在绝对零度时也不过有 $H_c \approx 400$ 高斯,而现在所知道的许多合金,都具有 $H_c \approx 10-20$ 万高斯。因此,阻碍超导体广泛应用的“磁-电壁垒”可以说已被冲破。但是,同样是在这 1960—1965 年间, T_c 值只不过才提高了 4—5 倍(表 1.1);此外,对超导体的应用还存在着一个主要的问题,就是仍然需要用液氦来进行冷却。确切地说(正如从表 1.1 和 1.2 中可看到的),原则上可以用液氢进行冷却,但除了用于 Nb_3Ge 合金外,实际上是不能实现的,而且使用液氢时还需要减压(在大气压下,液氢的沸点 T_b 为 20.3K,熔点 $T_m = 14\text{K}$)。此外,超导体在其临界温度 T_c 附近温区使用也是不方便的,有时由于 H_c 和 i_c 值的降低,甚至于无法使用(我们知道,当 $T \rightarrow T_c$ 时,参量 $H_c \rightarrow 0$, $i_c \rightarrow 0$)。

现在,广泛应用超导电性的主要障碍是“温度壁垒”的存在,因为在已知材料中,最高临界温度 $T_c \leq 23\text{K}$ 。因此,搞清楚难于获得 $T_c > 20-23\text{K}$ 材料的原因所在,以及克服这些困难的尝试显然就成了注意的中心。当然,若从整个课题来

看,其范围要宽广得多,因为这要牵涉到“超导材料学”总的发展。下面,我们将以尽可能明了的方式对临界温度¹⁾问题进行探讨。

表 1.1

材 料	T_c , K	发现超导电性的年代
Hg	4.1	1911
Pb	7.2	1913
Nb	9.2	1930
Nb ₃ Sn	18.1	1954
Nb ₃ (Al _{0.75} Ge _{0.25})	20—21	1966
Nb ₃ Ga	20.3	1971
Nb ₃ Ge	23.2	1973

表 1.2

物 质	He	H ₂	Ne	N ₂	O ₂	H ₂ O
T_b , K:	4.2	20.3	27	77.4	90	373.46

这里可以提出两个课题和两条途径供考虑。第一,用传统方法制备、加工新合金,设法使临界温度达到 $T_c \approx 25\text{K}$, 甚至于 30K 。如果真能获得这种超导体,并能在应用技术上取得成功,那么同时也就可能广泛地利用液氢来对超导系统进行冷却。这就开创了“液氢的”或称“中间温度的”超导电性阶段。这一阶段的目标之一是建立用液氢冷却的场强为几十万

- 1) 理论和经验数据都表明,在 $T=0$ 时超导电性被破坏的临界磁场 $H_{c,\max}$,一般都随 T_c 的增高而增大(例如作为简单的近似,用下面的公式就可看出这一点:

$$H_{c,\max} = \frac{1.76\sqrt{2} k_B T_c}{g\mu_B} \approx 18500 T_c \text{ 千高斯,}$$

式中 T_c 是以绝对温度 K 来度量的)。因此,在制备高 T_c 值的超导体时,没有必要为参量 H_c 和 I_c 的下降而担心。

高斯的超导磁体。假如能取得这样的成果，那末将对建立受控热核反应装置的磁体系统等具有决定性的意义。

第二，必须搞清楚从根本上提高超导材料或其它新型系统的 T_c 的可能性。具体地说，这里指的是允许用液空（或液氮）冷却的 $T_c \geq 90\text{K}$ 的“高温超导体”，甚至临界温度 $T_c \geq 300\text{K}$ 的室温超导体。

高温超导电性问题作为“幻想”早就被人们提出来过，但作为现实的物理课题，或者是作为在各种场合被广泛讨论的问题，据我们所知，那还是 1964 年的事。这里指的是关于研究长链有机分子的超导电性^[2] 和金属-电介质交界面附近的超导电性^[3] 的建议。主要是以电子（激子）机制取代在通常超导体中占优势的、保证费密面附近的传导电子间相互吸引的声子机制（有关这一问题更详细的讨论，请参见[4]和下面的部分）。

从以往的十多年来看，在高温超导电性问题的研究方面所取得的成就，并没有给人们留下深刻的印象。确实，在一系列理论问题上我们已得到了较好的成效，但在决定性的方面——实验方面——仅仅才积累了某些经验和刚刚迈开了第一步。在我们看来，面对这样的状况，无论如何也不应该气馁，但考虑到任务的艰巨性，必须认识到问题的解决非要我们作出极大的努力不可。正如在解决某些重大的疑难问题时一样，由于受到条件的限制，通常要经过许多年的研究后才能取得突破。高温超导电性的研究也正是这样。这一问题无疑是存在的，并且是属于现代物理学和材料科学中最重要、最有意义的问题之一。

本章概括地阐述高温超导电性问题，以及它在各种文献资料中的现状，其详细情况将在下面各章中阐述。因此，我们这里的介绍力求简单，对与超导电性的本质和机制有关的一

些基本特性也只作简短的评述。无疑,这些评述对于彻底了解超导电性的理论显然是不够的,而且还往往不很确切和完整。但是,尽管如此,我们坚信,这里所采用的叙述形式,对于大多数读者来说还是合适的,即使是对超导电性理论非常熟悉的人,也可以方便地从中获得有益的资料(无论是本章还是以下各章节)。

§ 1.2 超导电性的本质及其机制, 高温超导电性(问题的提法)

由于电子气体模型用于处于正常态(非超导)的金属时取得了很大的成功,因此长期以来超导电现象看起来特别难以理解。事实上,对金属中的电子能较好地应用电子气体模型,倒也不是什么奇怪的事情。何况在金属中电子的动能和它们之间相互作用的势能(库仑能)是同数量级的,因此与其说它们构成气体,倒不如说是构成了液体。

费密液体理论、赝势概念以及与之有关的研究工作,使人们懂得了正常态金属的特性。尤其是搞清楚了电子之间虽然存在着相斥作用,但从定性上说,这并没有破坏气体模型的适用性。相反,如果在费密面附近的传导电子是相互吸引的,那末表征金属正常态的粒子(准粒子)的费密分布就成为不稳定的了。

问题在于,如果费密面附近的准粒子间存在着吸引作用,则它们相配成对较为有利。这些电子对具有整数的自旋,并且会发生与玻色-爱因斯坦凝聚相类似的情况。不过,由于电子对的尺寸与他们间的距离相比要大得多,因此这与玻色-爱因斯坦凝聚的关系就不能完全按照字面上来理解了。由于形成电子对,而且电子对又发生“凝聚”,这就在系统的能谱中产生