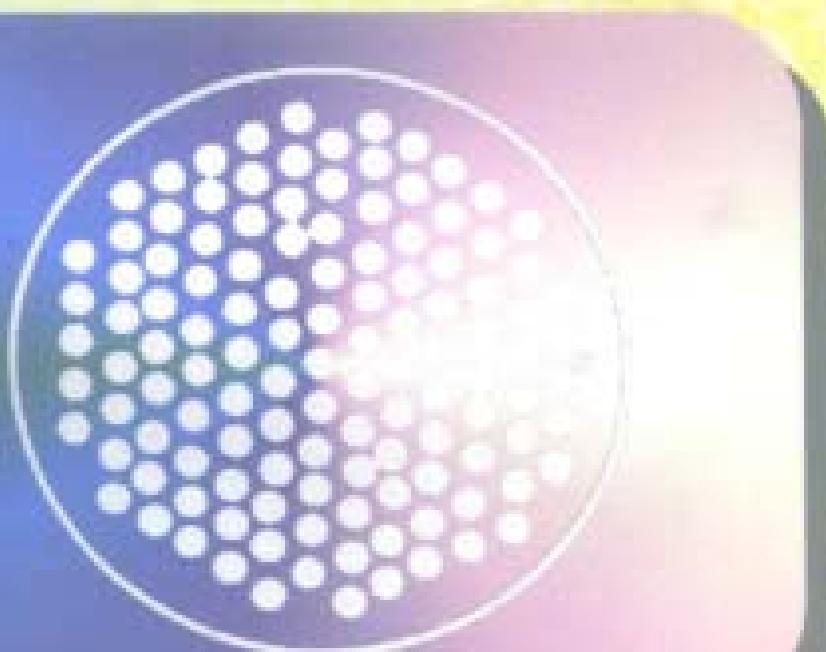


凝聚态物理学丛书

# 金属物理学

第四卷 超导电性和磁性

冯 端 等著



科学出版社

TG111

F45

4

412750

凝聚态物理学丛书

# 金 属 物 理 学

第四卷 超导电性和磁性

冯 端 等著

该书的出版得到南京大学固体  
微结构物理国家重点实验室资助



科 学 出 版 社

1 9 9 8

DW26/62

## 内 容 简 介

《金属物理学》分四卷出版，本书为第四卷，分两编：第十三编论述超导电性，主要介绍超导电性基础知识，晶体缺陷与超导电性，高温超导电性；第十四编论述磁性，主要介绍金属磁性分类及原子磁矩，无磁序金属磁性，金属中的磁有序，强磁金属的内禀磁性，金属中的磁有序，强磁物质中的磁畴与磁化，固体缺陷与技术磁化性能，特殊状态下的金属磁性等。

本书可作为高等院校本科生和研究生《金属物理学》一课的教学参考书，也可供从事固体物理学、冶金学或材料科学有关的科技人员参考。

## 图书在版编目(CIP) 数据

金属物理学 第四卷 超导电性和磁性/冯 端等著 -北京：科学出版社，1998  
(凝聚态物理学丛书)

ISBN 7-03-005970-0

I. 金… II. 冯… III. ①金属学：物理学②金属-磁性③金属-超导电性 IV. TG111

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (97) 第 05085 号

科 学 出 版 社 出 版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码：100717

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

\*

1998 年 6 月第 一 版 开本：850×1168 1/32

1998 年 6 月第一次印刷 印张：20 1/4

印数：1--2 500 字数：530 000

定 价：45.00 元

## 《凝聚态物理学丛书》出版说明

以固体物理学为主干的凝聚态物理学，通过半个世纪以来的迅速发展，已经成为当今物理学中内容最丰富、应用最广泛、集中人力最多的分支学科。从历史的发展来看，凝聚态物理学无非是固体物理学的向外延拓。由于近年来固体物理学的基本概念和实验技术在许多非固体材料中的应用也卓有成效，所以人们乐于采用范围更加广泛的“凝聚态物理学”这一名称。

凝聚态物理学是研究凝聚态物质的微观结构、运动状态、物理性质及其相互关系的科学。诸如晶体学、金属物理学、半导体物理学、磁学、电介质物理学、低温物理学、高压物理学、发光学以及近期发展起来的表面物理学、非晶态物理学、液晶物理学、高分子物理学及低维固体物理学等都是属于它的分支学科，而且新的分支尚在不断进发，还有，凝聚态物理学的概念、方法和技术还在向相邻的学科渗透，有力地促进了材料科学、化学物理学、生物物理学和地球物理学等有关学科的发展。

研究凝聚态物质本身的性质和它在各种外界条件（如力、热、光、气、电、磁、各种微观粒子束的辐照乃至处于各种极端条件）下发生的变化，常常可以发现多种多样的物理现象和效应，揭示出新的规律，形成新的概念，彼此层出不穷，内容丰富多彩，这些既体现了多粒子体系的复杂性，又反映了物质结构概念上的统一性。所有这一切不仅对人们的智力提出了强有力地挑战，更重要的是，这些规律往往和生产实践有着密切的联系，在应用、开发上富有潜力，有可能开辟出新的技术领域，为新材料、元件、器件的研制和发展，提供牢固的物理基础。凝聚态物理学的发展，导致了一系列重要的技术突破和变革，对社会和科学技术的发展将发生深远的影响。

为了适应世界正在兴起的新技术革命的需要，促进凝聚态物理学的发展，并为这一领域的科技人员提供必要的参考书，我们特组织了这套《凝聚态物理学丛书》，希望它的出版将有助于推动我国凝聚态物理学的发展，为我国的四化建设做出贡献。

主 编：葛庭燧

副主编：冯 端

# 目 录

## 《凝聚态物理学丛书》出版说明

葛庭燧 冯 端

## 第 四 卷

### 第十三编 超导电性

丁世英

引 言.....	1
<b>第三十一章 超导电性基础 .....</b>	<b>4</b>
I 基本性质 .....	4
§ 31.1 理想导电性 .....	4
§ 31.2 完全逆磁性.....	10
§ 31.3 热力学性质.....	16
§ 31.4 力学效应.....	20
§ 31.5 超导电性的 BCS 微观图象 .....	23
I 金兹堡-朗道唯象理论 .....	26
§ 31.6 引言 .....	26
§ 31.7 超导体的自由能和 GL 方程 .....	27
§ 31.8 相干长度和穿透深度 .....	29

§ 31.9	界面能	32
§ 31.10	磁通量子化	34
<b>II</b>	<b>超导体的磁性质</b>	<b>36</b>
§ 31.11	超导电性的成核场	37
§ 31.12	阿布里考索夫磁通线阵态	41
§ 31.13	$H \leq H_{c2}$ 的磁化曲线	45
§ 31.14	磁通线的结构和能量	47
§ 31.15	下临界磁场 $H_{c1}$	53
§ 31.16	磁通线间的相互作用	54
§ 31.17	$H \geq H_{c1}$ 附近的磁化曲线	56
§ 31.18	混合态	58
§ 31.19	第一类超导体的中间态	63
<b>IV</b>	<b>磁通线阵</b>	<b>67</b>
§ 31.20	混合态中的磁通线阵	67
§ 31.21	磁通线阵的强度	71
§ 31.22	磁通线阵的缺陷	74
§ 31.23	磁通线阵的压强和洛伦兹力	77
<b>V</b>	<b>临界电流</b>	<b>80</b>
§ 31.24	薄膜的临界电流	81
§ 31.25	迈斯纳态的临界电流	82
§ 31.26	混合态的临界电流	86
<b>第三十二章 晶体缺陷与超导电性</b>		<b>93</b>
<b>I</b>	<b>实验观测</b>	<b>93</b>
§ 32.1	磁化曲线	94
§ 32.2	临界电流和临界洛伦兹力	100
§ 32.3	钉扎力的若干实验规律	112
<b>II</b>	<b>宏观描述</b>	<b>115</b>
§ 32.4	临界态和比恩模型	115
§ 32.5	磁化强度	121
§ 32.6	磁通蠕变	124
§ 32.7	磁通流动	127
§ 32.8	钉扎耗散	130

§ 32.9 磁通跳跃和不稳定性	134
<b>III 元钉扎力</b>	139
§ 32.10 微扰法近似	139
§ 32.11 孤立磁通线近似	141
§ 32.12 芯钉扎力	142
§ 32.13 磁钉扎力	143
§ 32.14 弹性钉扎力	145
§ 32.15 电子散射钉扎力	147
§ 32.16 各向异性钉扎力	150
<b>IV 元钉扎力的求和</b>	151
§ 32.17 极限情况的求和	151
§ 32.18 磁通线阵的弹性不稳定	152
§ 32.19 几种求和理论	155
<b>第三十三章 高温超导电性</b>	158
<b>I 序论</b>	158
§ 33.1 高温超导体的探索	158
§ 33.2 氧化物高温超导体的种类	165
§ 33.3 氧化物高温超导体的特征	167
<b>I 晶体结构</b>	169
§ 33.4 214 结构	169
§ 33.5 123 结构	172
§ 33.6 复杂结构	181
§ 33.7 晶体的微结构与高温超导电性	186
<b>II 正常态性质</b>	196
§ 33.8 铜氧化物的相图	196
§ 33.9 正常态输运性质	197
§ 33.10 正常态磁性质	201
§ 33.11 电子结构和费米面	202
<b>IV 超导态性质</b>	204
§ 33.12 超导态的概况	204
§ 33.13 能隙	205
§ 33.14 配对机制	208

V	静态磁性质 .....	209
	§ 33.15 三维各向异性磁性质 .....	209
	§ 33.16 层状结构材料的磁性质 .....	213
	§ 33.17 磁通点阵 .....	215
	§ 33.18 磁化曲线 .....	220
	§ 33.19 下临界场 .....	223
	§ 33.20 上临界场 .....	227
VI	磁通动力学 .....	231
	§ 33.21 不可逆线 .....	231
	§ 33.22 巨磁通蠕动 .....	235
	§ 33.23 交流磁化率损耗峰的移动 .....	238
	§ 33.24 直流磁化曲线的特征：蝴蝶形 .....	240
	§ 33.25 力学法研究结果：磁通融化与脱钉 .....	241
	§ 33.26 磁阻曲线的反常展宽 .....	245
	§ 33.27 <i>I-V</i> 特性曲线 .....	248
	§ 33.28 热磁效应 .....	251
	§ 33.29 经典磁通蠕动模型 .....	253
	§ 33.30 磁通融化与磁通玻璃 .....	259
	§ 33.31 混合态相图 .....	263
VII	临界电流 .....	264
	§ 33.32 晶体临界电流与磁通钉扎 .....	264
	§ 33.33 微桥的临界电流 .....	273
	§ 33.34 多晶的临界电流 .....	275
<b>第十三编 参考文献</b>	.....	289

## 第十四编 金属磁性

翟宏如

<b>引言</b> .....	301
<b>第三十四章 金属磁性分类及原子磁矩</b> .....	304

§ 34.1 物质磁性概论 .....	304
§ 34.2 原子磁矩 .....	307
<b>第三十五章 无磁序金属磁性 .....</b>	<b>314</b>
§ 35.1 局域电子抗磁性及顺磁性 .....	314
§ 35.2 传导电子抗磁性及顺磁性 .....	331
§ 35.3 无磁序金属(顺磁体及抗磁体) .....	341
<b>第三十六章 金属中的磁有序 .....</b>	<b>351</b>
§ 36.1 铁磁性 .....	351
§ 36.2 反铁磁性和亚铁磁性 .....	385
<b>第三十七章 强磁金属的内禀磁性 .....</b>	<b>409</b>
§ 37.1 交换作用 .....	409
§ 37.2 饱和磁化强度与居里温度 .....	430
§ 37.3 饱和磁化强度对温度的依赖关系 .....	441
<b>第三十八章 强磁物质中的磁畴与磁化 .....</b>	<b>453</b>
§ 38.1 强磁物质的技术磁化性能 .....	453
§ 38.2 影响磁畴结构的能量 .....	458
§ 38.3 畴壁与磁畴 .....	492
§ 38.4 磁化过程和磁化曲线 .....	518
<b>第三十九章 固体缺陷与技术磁化性能 .....</b>	<b>545</b>
§ 39.1 早期的模型、内应力和掺杂理论 .....	546
§ 39.2 位错应力场与磁化的相互作用 .....	553
§ 39.3 点缺陷和面缺陷与磁化的短程相互作用 .....	560
§ 39.4 窄畴壁与内禀矫顽力 .....	566
§ 39.5 缺陷与反磁化成核场 .....	570
<b>第四十章 特殊状态下的金属磁性 .....</b>	<b>577</b>
§ 40.1 超细微粒磁性 .....	577
§ 40.2 磁性薄膜与多层膜磁性 .....	589
<b>第十四编 参考文献 .....</b>	<b>618</b>
<b>人名索引 .....</b>	<b>627</b>
<b>内容索引 .....</b>	<b>629</b>

# 第一卷

主要参考书目（附有按语）

绪论

## 第一编 金属的结构及其理论

冯 端

第一章 金属的结构

第二章 金属结构的理论

## 第二编 合金的结构及其理论

冯 端

第三章 合金的热力学

第四章 合金的结构

第五章 微观的合金理论

## 第三编 晶体的缺陷

冯 端

第六章 点缺陷

第七章 位错

## 第四编 表面与界面

冯 端

第八章 表面

第九章 界面

## 第五编 原子的迁移

丘 第 荣

第十章 金属中的扩散

第十一章 几个和扩散有关的实际问题

## 第二卷

序言

## 第六编 相变导论

冯 端

第十二章 相变的基本类型

第十三章 朗道理论及其应用

## 第七编 相变动力学

刘治国

第十四章 非匀相转变动力学

第十五章 匀相转变动力学

## 第八编 界面稳定性与形态的演变

冯端

第十六章 界面形态的稳定性

第十七章 界面形态的演变

## 第九编 相变的微观理论

杨正举 金国钧

第十八章 统计模型与临界现象

第十九章 软模理论与结构相变

第二十章 电子-晶格耦合系统

## 第三卷

序言

## 第十编 内耗与超声衰减

王业宁 沈惠敏

- 第二十一章 内耗的唯象理论
- 第二十二章 点缺陷引起的内耗
- 第二十三章 位错与晶界内耗
- 第二十四章 相变与共格晶面的内耗与超声衰减
- 第二十五章 与热、磁、电性质有关的内耗

## 第十一编 晶体的范性

冯 端

- 第二十六章 范性形变的几何学与晶体学
- 第二十七章 范性形变的物理本质
- 第二十八章 合金强化

## 第十二编 断裂和高温力学性质

吴希俊 孔庆平

- 第二十九章 断裂
- 第三十章 高温力学性质

## 第十三编 超导电性

丁世英

### 引言

金属超导电性的发现归功于翁纳斯(H. K. Onnes), 因为他在 1911 年第一个揭示了物质在超导态的基本特征之一: 理想导电性<sup>[1]</sup>. 在随后的研究中, 迈斯纳(W. Meissner)和欧欣菲尔德(R. Ochsenfeld)于 1933 年又发现了超导态物质的另一个基本特征: 完全逆磁性<sup>[2]</sup>. 金兹堡(V. L. Ginzburg)和朗道(L. D. Landau)在 1950 年发表了非常有效的描述超导电性的唯象理论, 即 GL 理论<sup>[3]</sup>. 巴丁(J. Bardeen)、库伯(L. N. Cooper)和施里弗(J. R. Schrieffer)在 1957 年提出的微观理论, 即 BCS 理论, 使得对超导电性物理机制的理解相当清楚<sup>[4]</sup>.

但是在超导电性被发现后的半个世纪内, 人们的研究主要还是限于现在称做“Ⅰ类超导体”的性质. 实际存在的另一类超导体就是“Ⅱ类超导体”. Ⅱ类超导体又分为“理想Ⅱ类超导体”和“非理想Ⅱ类超导体”(又叫“硬超导体”). 前者具有完美的晶体结构, 而后者则存在着各种晶体缺陷. 第一个关于理想Ⅱ类超导体的实验结果是苏伯尼柯夫(L. V. Shubnikov)等在 1937 年发表的, 不过在长时间内没有被重视<sup>[5]</sup>. 1957 年, 阿布里考索夫(A. A. Abrikosov)指出, GL 参数  $K > (1/\sqrt{2})$  的超导体是Ⅱ类超导体, Ⅰ类超导体中磁通量子线排成规则阵列, 其余的 [ $K < (1/\sqrt{2})$ ] 是Ⅰ类超导体<sup>[6]</sup>. 1960 年代的中子衍射实验, 特别是缀饰技术清楚地证实了

阿布里考索夫磁通线阵态确实存在。1961年，孔兹勒(J. E. Kunzler)等发现  $\text{Nb}_3\text{Sn}$  在 8.8T 的磁场中还能有  $4.5 \times 10^3 \text{ A/m}^2$  的载流能力<sup>[7]</sup>。后来逐步认识到， $\text{Nb}_3\text{Sn}$  等的这些特性与它们属于 I 类超导体密切相关。很高的临界磁场联系它们的大  $K$  值，而大的载流能力则是因为含有很多的晶体缺陷。由于技术上应用的超导电材料要求有在强磁场中无电阻地传输大电流的能力，因而孔兹勒等的发现展示了超导电性技术应用的广阔前景。紧接着关于硬超导体的实验和理论研究就蓬勃地开展起来了。

1962 年，伦敦(H. London)、比恩(C. P. Bean)等提出了“临界态”的概念来描述硬超导体的特性，并把硬超导体的各种不可逆特性简化为单一的结构敏感的性质<sup>[8]</sup>。造成不可逆性的物理原因是晶体缺陷对超导体中的磁通线阵的“钉扎效应”。定量描述钉扎强度的物理量是单位体积的钉扎力，即钉扎力密度。首先从微观上解释钉扎效应的是戈特尔(C. J. Gorter)和安德森(P. W. Anderson)等<sup>[9]</sup>。他们指出，超导体自由能的空间不均匀性导致了钉扎力的产生。从 1962 年起就计算了磁通线与一些特殊类型的单个钉扎中心的互作用力，即元钉扎力。不过，简单地把单位体积中所有的元钉扎力求和有时给出比实验发现的体钉扎力密度大得多的数值。1966 年，拉伯希(Labusch, R.)提出有一定弹性强度的磁通线阵就不能使每个钉扎中心都最有效地钉扎。差不多同时，山藤馨(K. Yamafuji)等也独立地得出结论，硬超导体的交流损耗也要求磁通线阵的弹性不稳定性<sup>[10]</sup>。到 1969 年，拉伯希发表了他的统计求和理论<sup>[11]</sup>。钉扎理论研究的这两个主要问题到现在仍很活跃，虽然求和问题尚很不成熟。

与钉扎机理研究活跃的同时，对与超导电材料的实际应用有关的各项研究在冶金学家、物理学家及工程师们的共同努力下，也积极开展起来了。由于工艺的进展及热磁不稳定性等问题的克服，现在技术应用的超导材料已是“本征稳定”的了。也出现了像“超导电金属学”等这样的分支学科。应用研究规模也逐渐从实验室向工业化转变。能产生直到十几特斯拉磁场的各种磁体已经是商品化。

I类超导体材料目前仍是合金和金属化合物为主,主要用于制造各种磁体。由于零电阻性,超导磁体不输入功率,产生稳恒磁场(不输出功率)的超导磁体是“零功率热机”。它还具有轻便、经济等突出优点。除了高能物理应用的巨型磁体外,成千上万的是中小型磁体。电力工业、交通、矿业、环境保护等也是应用发展的积极领域。最近,在医学上的应用(如磁共振成像仪)发展有后来居上之势。从长远来看,超导体材料也是诱人的。在理论上超导电材料是最彻底的节能材料,而受控热核反应则是永不枯竭的能源。但受控热核反应的“磁炉”又需用大型超导磁体。因此,实现受控热核反应和寻找高性能的超导体材料都属当今世界最富吸引力的物理课题之列。

与超导电性有关的问题范围较广。本编前面两章主要涉及与金属与合金的缺陷直接有关的性质。作为基础,前一章概要介绍金属与合金的超导电性质。后一章则重点处理晶体缺陷与磁通线阵相互作用导致的超导体“硬化”的物理问题。篇末列出这方面的若干专著及评述文章,作为有志深入钻研本领域问题的读者参考。这些文献的一部分<sup>[12-18]</sup>是深浅不同地论述超导电物理的,而另外一些是有关超导电性和不可逆性质的优秀评述<sup>[19-21]</sup>。

本编最后一章介绍高温超导电性。因为含铜氧化物高温超导体表现了金属性,高温超导体的发现和研究既是常规(金属与合金)的超导电性探索的继续,又展示出许多新的特征,大大丰富了超导物理学和超导材料学的内容。高温超导电性的技术应用前景以及其物理内容具有极大吸引力。例如,技术应用高温超导材料的开发及高温超导机制的研究仍具有很强的挑战性。在目前,高温超导仍是研究的热点,并在迅速发展,内容不断在丰富。本章着重介绍其基本性质,它们都和晶体结构和缺陷密切相关。

# 第三十一章 超导电性基础

## I 基本性质

本章讨论超导体在超导态的电学性质(理想导电性)、磁学性质(完全逆磁性)、热力学性质(热力学量变化)和力学性质(模量等变化)等。此外,还讨论了平衡热力学理论及超导电性的微观图象。这些都是针对块状超导体而论的,而小尺寸的超导体性质基本不包括在此讨论的范围内。

### § 31.1 理想导电性

1908 年,翁纳斯在荷兰莱登大学将最后一种“永久气体”氦气液化了,使得能在氦沸点的温区(4.2K 附近)进行实验物理研究工作。他当时最感兴趣的问题之一是在温度逐渐降低而趋近绝对零度时金属的电阻率如何变化。当然这些问题对现在攻读固体物理专业的大学生来说已属常识。

翁纳斯发现<sup>[1]</sup>,铂,一种到现在还未发现超导电性的金属,其电阻先是随温度降低单调地下降,到温度足够低时又几乎不变,参见图 31.1。这个与温度无关的部分就是剩余电阻,它主要是由杂质贡献的。对于汞,一种当时能得到最高纯度的金属,他发现,参见图 31.2,从某一“临界温度” $T_c$  开始,其电阻突然消失(精确地说应是小到测不出来)。他把汞的这种低温电学性质从  $T \leq T_c$  开始反常的状态称作“超导态”。这里,汞样品的  $T_c$  约为 4.2K。后来,人们用最精确的测量电阻的方法证明,处于超导态的金属,其电阻率即使不是零,也小于  $10^{-25} \Omega m$ 。作为比较,纯铜的电阻率在室温时为  $10^{-8} \Omega m$ ,在液氦温度是  $10^{-14} \Omega m$ 。现代实验室中测得的最小正常态电阻率为  $10^{-16} \Omega m$ ,比超导态的电阻率大 100 亿倍以上。习惯上

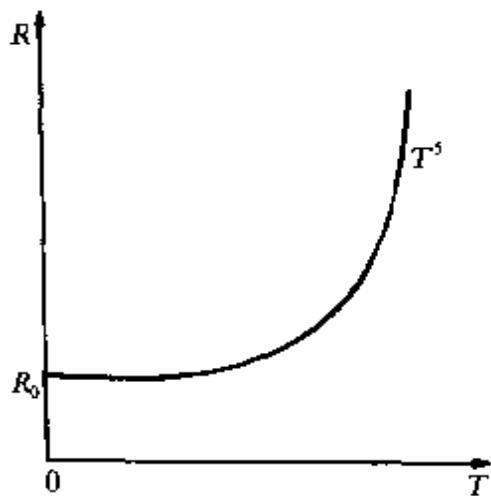


图 31.1 在低温下，正常金属电阻  $R$  与温度  $T$  的关系， $R_0$  为剩余电阻。

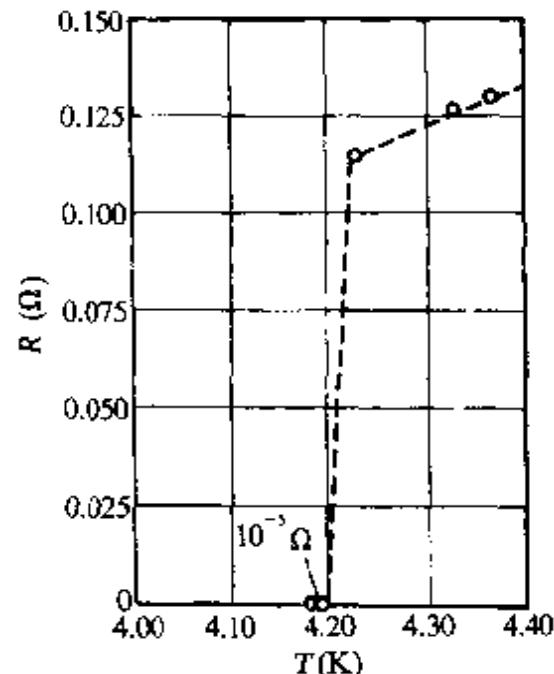


图 31.2 翁纳斯测量的水银样品电阻  $R$  与温度  $T$  的关系。

也就把超导态的这一特性称为“零电阻性”或“理想导电性”，而把已发现的能在一定条件下（例如低温）能出现超导态的物体称作“超导体”。临界温度  $T_c$  因为表示了正常态和超导态间的转变，也称为“转变温度”。

实际上，超导体的电阻由正常态的值  $R_n$  转变为超导态的值零是在一定的温度间隔  $\Delta T_c$  内完成的。 $\Delta T_c$  的大小取决于样品的均匀程度、应力状态和完整性等等。像高纯的、无应力的单晶这样的理想样品， $\Delta T_c \leq 10^{-3}$  K。有时把使样品电阻降为  $R_n$ （在接近  $T_c$  时的值）的  $1/2$  的温度定义为  $T_{\text{c},1}$ ，叫中点转变温度。还有起始转变温度，零电阻转变温度等。测量样品的电阻是确定该样品是否进入超导态及其临界温度  $T_c$  的常用方法之一。这种方法常简称为“电阻法”或“四引线法”<sup>①</sup>。

<sup>①</sup> 测量样品电阻时，原则上应有四个触点：两个电流的和两个电压的。只有被测样品的电阻远超过引线接触电阻时才可以将触点减为两个。用电阻法测量  $T_c$  时样品中电流密度应足够小，其理由可参阅本章临界电流一节。

继汞之后，又发现的超导体数以千计，其中包括元素、固溶体、金属化合物甚至有机物。到现在，超导体的数目仍在增加。图 31.3 是周期表中金属元素超导体的位置及它们的生成条件。由图可见，铁磁的、反铁磁的及某些一价金属都不是超导体。超导元素中铌的  $T_c$  最高，为 9.26K，镁的最低，为 0.0002K<sup>①</sup>。表 31.1 列出了超导金属元素及其临界温度，零 K 临界场和晶体结构。

超导态存在与否及其  $T_c$  的大小不仅因物质种类而变，而且与压力及晶体结构有关。有些元素在常压下不出现超导态，但在高压下会出现。例如铯在 75kbar 下， $T_c \approx 1.6\text{K}$ ，镨在 120kbar 附近， $T_c = 5.4\text{K}$ ，虽然它们在常压下不是超导体。在常压下的  $\beta$ -La 结构是面心立方， $T_c = 5.98\text{K}$ ，在 150kbar 时形成新相 La I 相， $T_c = 12\text{K}$ ，是迄今知道的元素超导体的最高的临界温度值。这一情况突出说明了压力不仅直接影响  $T_c$  值，还通过使样品发生结构相变而改变  $T_c$  的大小。

晶体结构对  $T_c$  的影响在金属化合物超导体中表现最为突出。现在知道，最有利出现高  $T_c$  的是 A15 结构的金属化合物，其次是 B1 结构（氯化钠结构）的化合物。A15 结构的 Nb<sub>3</sub>Ge 的  $T_c$  是 23.2K，是现代高温超导体发现之前（高温超导体的  $T_c$  超过 100K，参见第三十三章）的最高  $T_c$  值<sup>[22]</sup>。其它这种结构的化合物的  $T_c$  也很高，参见表 31.2。图 31.4 示出了 A15 结构的一个晶胞，其空间点阵是体心立方的。在立方体的角顶和体心是一类原子（A），即处于  $0\ 0\ 0$ ,  $\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}$ ，而每个  $\{1\ 0\ 0\}$  型面上有两个另一类原子（B），这类原子在晶体中的  $\langle 1\ 0\ 0 \rangle$  方向上形成三条正交的原子链。在有机超导体中，也已发现了  $T_c$  超过 10K 的超导相<sup>②[22]</sup>。

① 超导体的  $T_c$  与样品杂质含量有关。例如高纯铌膜的  $T_c$  在 9.2K 左右，少量的杂质可使铌膜  $T_c$  显著降低，甚至不超导。

② 到 1991 年，碳 60 的碱金属（K 等）化合物的  $T_c$  已超过 30K。

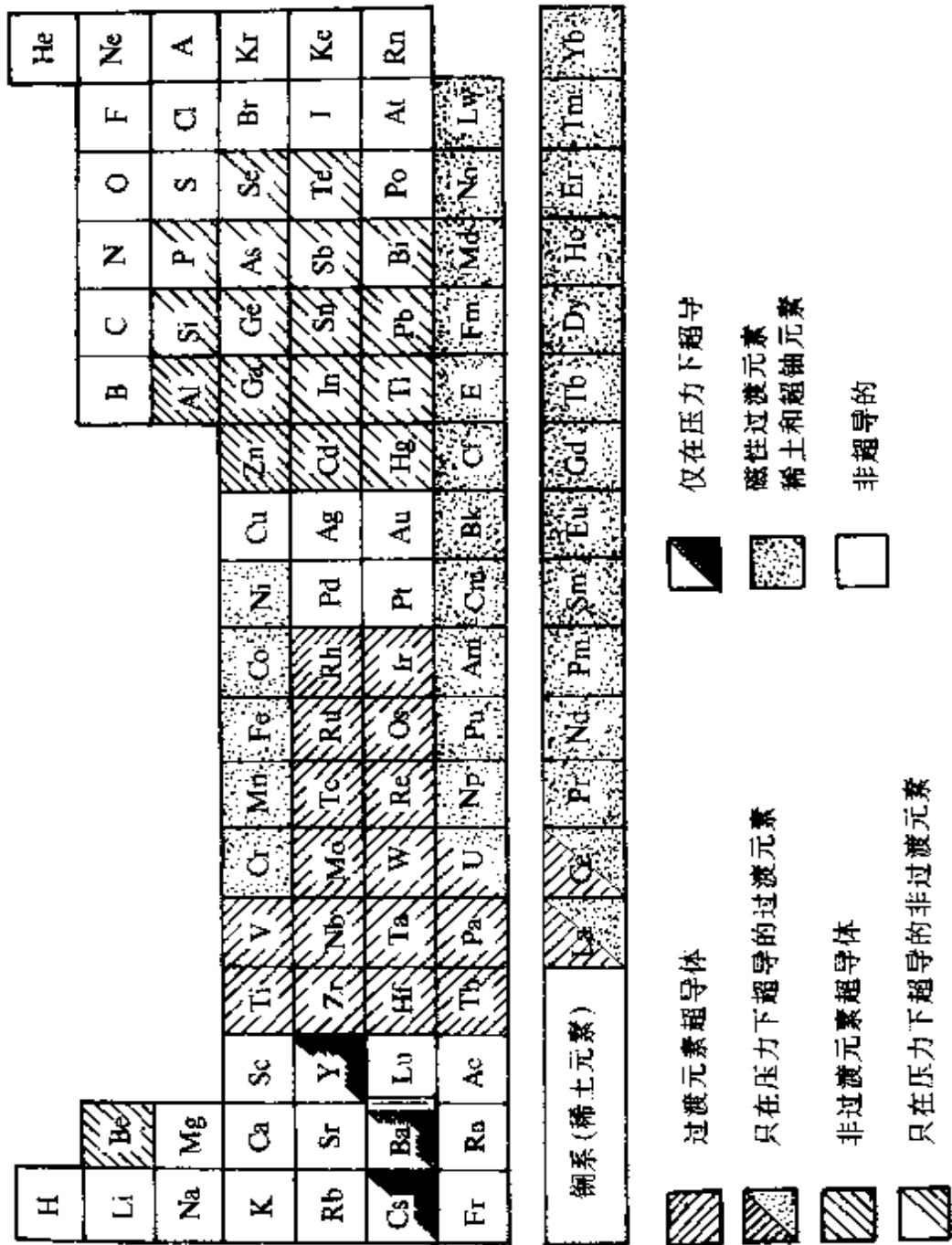


图 31.3 元素周期表中的金属超导体.

表 31.1 超导金属

元素	$T_c$ (K)	$H_c(0)$ (G) <sup>①</sup>	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
$\alpha$ -Hf	0.165		六角密堆
$\alpha$ -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
$\alpha$ -U	0.68		正交晶系
$\alpha$ -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
$\alpha$ -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
$\beta$ -Sn	3.72	309	四角晶系
$\alpha$ -Hg	4.15	412	菱方晶系
Ta	4.48	830	体心立方
V	5.3	1020	体心立方
$\beta$ -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

①G(高斯)为非许用单位,1G $\approx 10^{-4}$ T.

表 31·2 一些高临界参数的化合物超导体

化合物	$T_c$ (K)	$H_{c2}(4.2\text{K})$ (kG)	晶体结构
V <sub>3</sub> Si	17.0		A15
V <sub>3</sub> Ga	16.8	240	A15
Nb <sub>3</sub> Al	18.8	300	A15
Nb <sub>3</sub> Sn	18.1	245	A15
Nb <sub>3</sub> (Al <sub>0.75</sub> Ge <sub>0.25</sub> )	21.0	420	A15
Nb <sub>3</sub> Ge	23.2		A15
NbN	17	140	B1
NbC	9		B1
TaC	10.2		B1
MoC	14		B1
PbMo <sub>6</sub> S <sub>8</sub>	14.7	600 <sup>①</sup>	

①外推到  $T=0\text{K}$  的  $H_{c2}$  值.

表 31·3 若干合金超导体

合 金 <sup>①</sup>	$T_c$ (K)	$H_{c2}(\text{kG})$ <sup>②</sup>
Mo-33Re	10.8	~28
Mo-50Re	12.6	27
Nb-15Hf	9.85	
Nb-25Ti	9.8	73
Nb-35Ti	10.02	
Nb-60Ti	9.3	115(4.2K)
Nb-60Ti-4Ta	9.9	124(4.2K)
Nb-70Ti-5Ta	9.8	128
Nb-25Zr	11	91
Nb-75Zr	10.8	>87
Pb-35Bi	8.7	~26
Pb-50Bi	8.4	~30
Pb-In	3.39 7.26	
Pb-40Tl	~5.8	6

①原子百分比.

②未注明的是外推到  $T=0\text{K}$  的  $H_{c2}$  值.

合金超导体也具有较高的  $T_c$ , 参见表 31.3, 如 Nb 基代位式固溶体 Nb-Ti 的  $T_c$  在 10K 上下。Nb-Ti 等合金超导体是目前技术应用的主要超导材料。

零电阻性使超导材料具有可作为最彻底的节能材料的可能性, 可是在 1986 年以前, 超导体的临界温度都很低, 而高  $T_c$  值意味着在高温下即可有理想导电性, 液氮温度的获得在现代

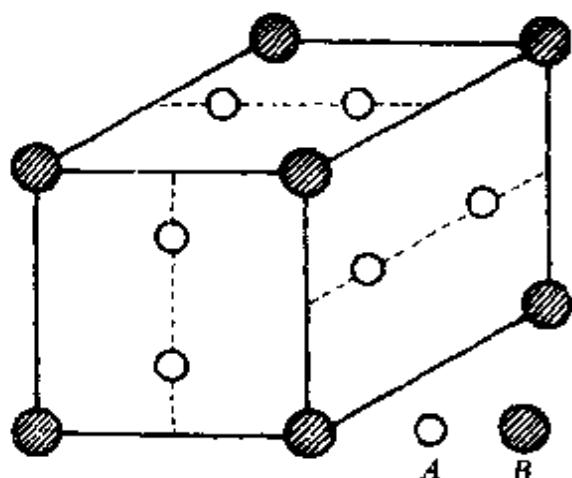


图 31.4 A15 结构一个晶胞。

虽然已是普通的低温技术, 但费用很高, 让超导体保持超导态不仅需制冷费用, 而且还需要耗费能量, 所以寻找高  $T_c$  超导体具有物理和实用上的双重意义。此外, 超导体的其它性能也和  $T_c$  密切相关, 因而,  $T_c$  作为超导体的一个重要的临界参数, 一直是人们研究的一个重要课题。

## § 31.2 完全逆磁性

翁纳斯是在零磁场中通过不同温度下金属的电导率的测量发现正常-超导(以下记作 N-S)相变的。众所周知, 物质的电磁性质密切相关。在发现超导态以后 22 年的 1933 年, 迈斯纳和欧欣弗尔德通过测量样品在不同磁场中的磁导率发现, 处于超导态( $T < T_c$ )的金属, 其磁导率为零(但是只是外磁场较小时才如此)。当外磁场  $H$  增加到某一“临界磁场” $H_c$  时, 样品的磁导率恢复到正常值(超导体的磁导率在正常态时基本上是真空磁导率  $\mu_0$ ), 电阻当然也恢复了<sup>[2]</sup>。当时, 他们把长 13cm, 直径 1cm 的锡单晶柱状样品置于垂直于柱轴线的磁场中, 测量样品外的磁通密度  $B$ , 参见图 31.5。柱的旁侧(例如图 31.5 中的  $P$  点)的  $B$  显著增加。这是超导体排斥体内磁通的结果。 $P$  点  $B$  值的大小反映排斥磁通的程度。磁导率  $\mu=0$  就是完全排斥磁通。这样, 迈斯纳和欧欣弗尔德发现

了超导体的另一个基本特征：完全排斥磁通，通常就称为“迈斯纳效应”。这种完全排斥磁通的态也称为“迈斯纳态”。迈斯纳态在  $H < H_c$  时才存在，每种超导体的  $H_c$  值都不相同。迈斯纳效应说明，在迈斯纳态的超导体是这样一种特殊的磁介质：其磁导率  $\mu = 0$ 。由于  $\mu < \mu_0$  的磁介质称为逆磁体或抗磁体，任何超导体，不管其正常态磁性质如何，在迈斯纳态时就是“完全抗磁体”，因为它们有“完全抗磁性”。

和其它磁介质一样，超导体的磁性质也可以用磁化曲线来描述。按以上所述

$$\left. \begin{array}{ll} B=0, & H \leq H_c, \\ B=\mu_0 H, & H > H_c, \end{array} \right\} \quad (31.1a)$$

参见图 31.6(a)。注意在图 31.6 中，已设  $\mu_s = \mu_0$ ，以后也一直用  $\mu_0$  代替  $\mu_s$ 。用热力学术语，式(31.1)就是超导体的状态方程。利用磁化强度矢量  $M$  满足的普遍关系式  $B = \mu_0(H + M)$  和  $M = \chi H$ ， $\chi$  是磁化率，式(31.1)可写成等价形式

$$\left. \begin{array}{ll} M = -H, & H \leq H_c, \\ M = 0, & H > H_c, \end{array} \right\} \quad (31.1b)$$

所以图 31.6(b)也是和图 31.1(a)等价的。磁化强度在正常态到迈斯纳态的变化被用作探测超导态及其临界参数（如  $T_c$ 、 $H_c$  等）的实验原理。这些实验通常被称作超导电性的“磁测法”。

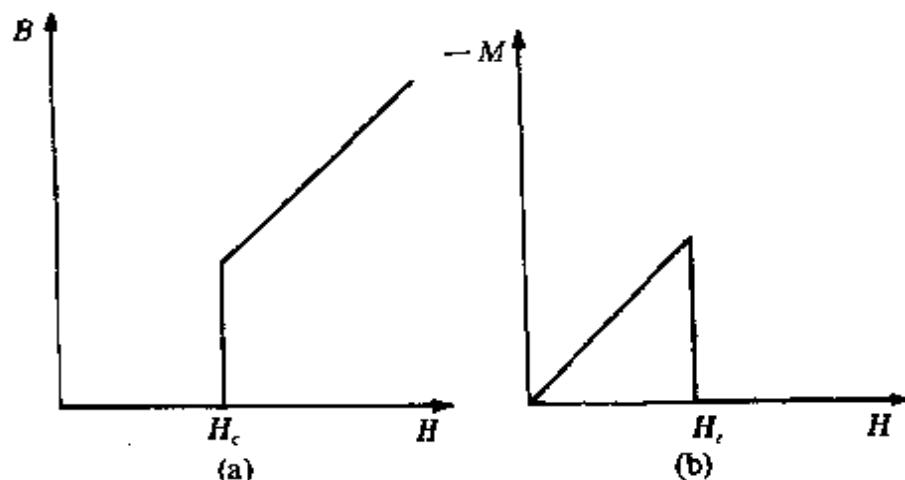


图 31.6 磁化曲线。

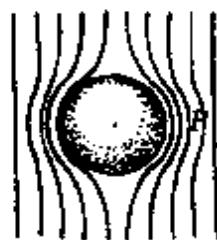


图 31.5 迈斯纳效应示意。

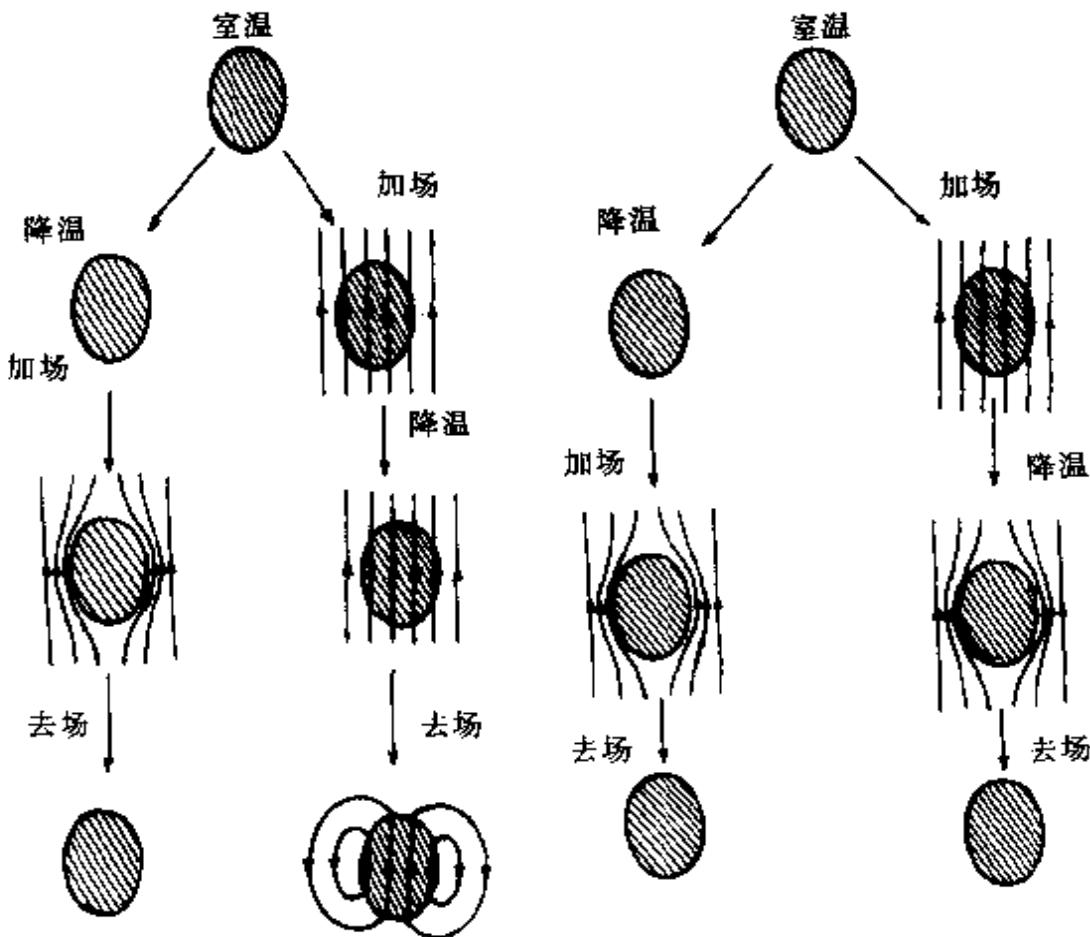


图 31.7 磁场中的理想导体.

图 31.8 磁场中的超导体.

应当强调指出的是,理想导电性和完全逆磁性是超导态物质的两个独立的基本特性.一个理想导体,在冷到某温度  $T_c$  之下后,其电阻消失,这个理想导体中的磁通量就保持其初始值( $T \leq T_c$  时为初始时刻).因此,初始值  $B$  如果不是 0,理想导体样品就不完全排斥磁通,参见图 31.7. 超导体因迈斯纳效应,只要  $T < T_c, H < H_c, B = 0$ ,与初始值无关,参见图 31.8. 这样,理想导体仅能保持其中的磁通密度不变,而超导体中( $H < H_c, T < T_c$ )的磁通密度恒为 0. 所以理想导体不是超导体.

同样,理想导电性也是独立的. 完全逆磁性条件  $B = 0$  只保证不存在感应电场( $\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} = -\nabla \times \mathbf{E} = 0$ ),不能保证  $E = 0$ . 根据欧姆定律,稳恒情形下的理想导电性要求超导态中

$$E=0. \quad (31.2)$$

所以式(31.2)也是独立的,它也是超导体的状态方程.

临界磁场  $H_c$  因物质而异. 对特定物质而言,  $H_c$  又是温度的函数. 图 31.9 示出几种金属的  $H_c(T)$  关系. 实验发现, 它们可以在很好的近似程度上用以下关系描述:

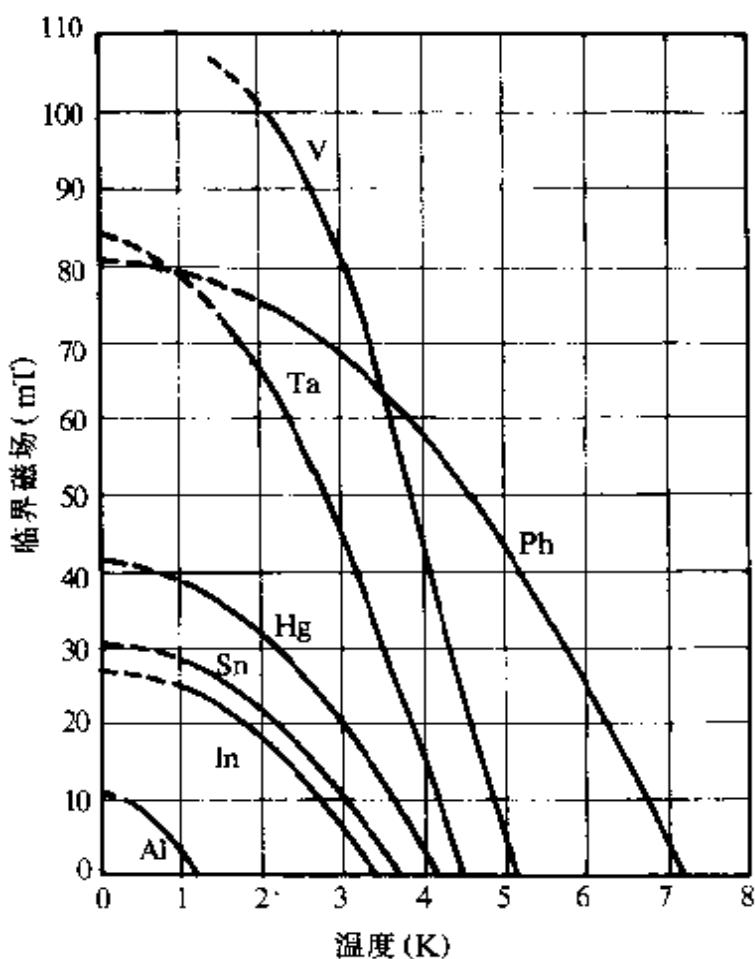


图 31.9 部分超导金属临界场与温度的关系.

$$H_c(T) = H_c(0) \left[ 1 - \left( \frac{T}{T_c} \right)^2 \right], \quad (31.3a)$$

$H_c(0)$  是由这个抛物线关系外推到  $T=0\text{K}$  时的临界磁场。采用自然单位, 即  $h=H/H_c(0)$ ,  $t=T/T_c$ ,  $h$  和  $t$  分别称为约化磁场和约

化温度,式(31.3a)变为

$$h_c(t) = 1 - t^2, \quad (31.3b)$$

它是对各超导体都适用的临界磁场与温度的关系式,式中  $h_c$  是约化临界场。习惯上把  $H_c$  称为“热力学临界场”。这里先指出,I类超导体只有一个热力学临界场  $H_c$ ,而 II类超导体除了  $H_c$  外,还有第一临界场  $H_{c1}$ ,第二临界场  $H_{c2}$ 。有关超导体的分类及各种临界场下面还将详细提到。一些材料的  $H_c$  及  $H_{c2}$  值已列在表 31.1 至表 31.3 之中。

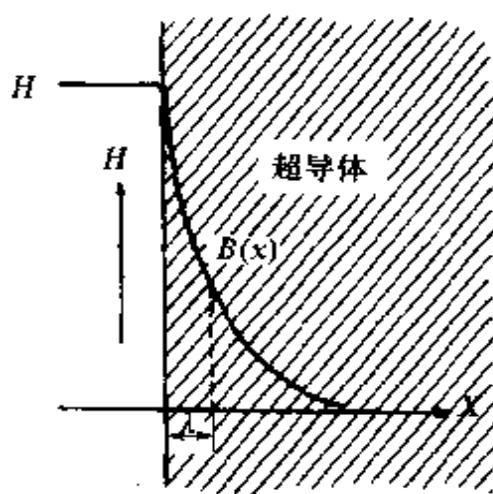


图 31.10 磁场在超导体表面的穿透。  
数方式趋向零

$$B(x) = \mu_0 H e^{-|x|/\lambda}, \quad (31.4)$$

常数  $\lambda$  称为磁场的“穿透深度”,  $\lambda$  的值与材料的种类、温度、杂质含量等有关。普通金属(I类超导体)的  $\lambda$  为  $10^{-7}$  到  $10^{-8}$  m 量级。对块样品(宏观尺寸样品),这是一个很小值。例如,对尺寸为 1cm 的样品,磁场仅透  $\lambda 10^{-5}$  cm,是完全可以忽略的。然而,对小样品(指垂直磁场方向厚度小到和  $\lambda$  可比拟的样品),情况就很不相同。例如厚为 100nm 的薄膜,在平行于膜面的磁场中穿透效应将十分显著,参见图 31.11。图 31.11(a) 和 (b) 分别说明在块样品和小样品中磁通密度分布。因此,小样品已不是“完全抗磁性”的了,虽然它们仍是超导态。小样品的磁性质将和同样材料的块样品有重要

关于超导体的磁学性质的进一步研究证明,置于外磁场  $H$  中的超导体,并非经过表面无限薄到体内就突然有  $B = 0$ ,参见图 31.10,而是从表面开始逐步降到内部的零。图 31.10 示出一种简单的几何情形: $x > 0$  的右半空间是超导体,而  $x < 0$  处则是真空,外磁场  $H$  平行于表面。在超导体中( $x > 0$ ),磁通密度以指

区别,不过我们将不讨论它们.

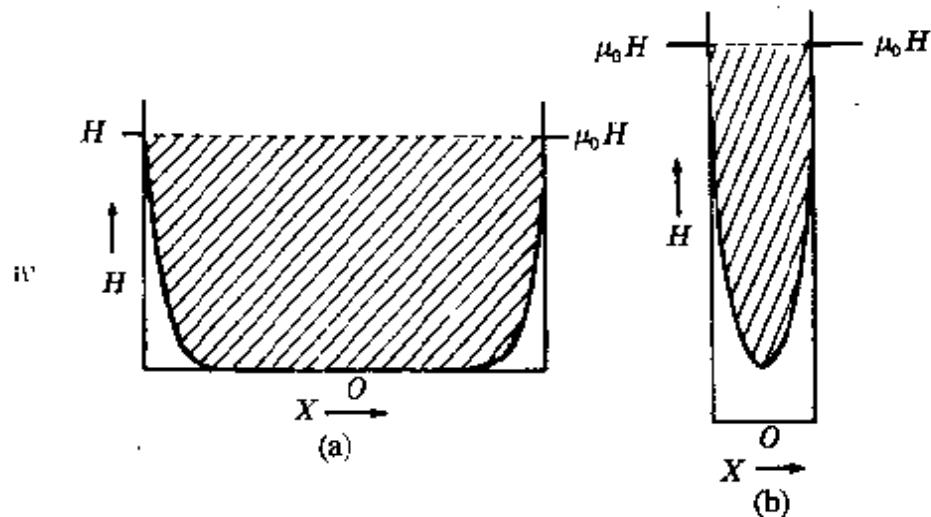


图 31.11 (a)块样品中的磁通密度分布;(b)小样品中的磁通密度分布.

按麦克斯韦方程,磁场与电流密度  $J$  的关系为  $\nabla \times \mathbf{B} = \mu_0 \mathbf{J}$ , 在图 31.10 中的情形为  $J_y = -\frac{1}{\mu_0} \frac{dB}{dx}$ , 使磁通密度  $B$  变化的电流  $J_y$  在  $y$  方向流动(垂直图面向里),其大小为

$$J_y = -\frac{1}{\mu_0} \frac{dB}{dx} = \frac{H}{\lambda} e^{-x/\lambda}, \quad (31.5)$$

此式表示电流也只存在于样品表面附近约  $\lambda$  厚的一层内. 正是这层表面电流屏蔽了外场,在超导体内  $B$  降为零,故也叫它“屏蔽电流”. 按电磁学,超导态的逆磁矩  $M (= -H)$  也是它引起的,故又称为“磁化电流”. 图 31.12 是长圆柱超导样品在平行于轴线的匀强磁场中屏蔽电流的示意. 顺便指出,逆磁矩和屏蔽电流仅是描述同一逆磁性的两种方法,具体问题究竟采用哪种方法视需要而定.

一个样品放进匀强磁场中,因排

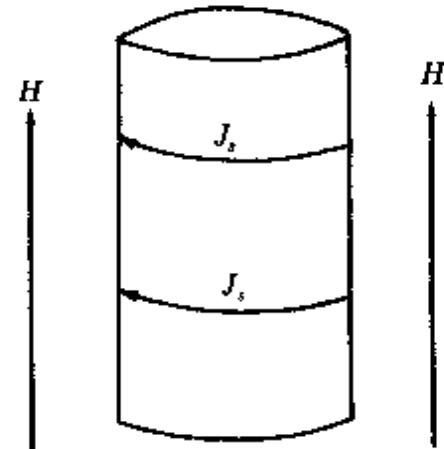


图 31.12 柱超导体表面的  
屏蔽电流.

斥磁通，其周围的磁场也要变化。具体讲就是“极地”减弱，“赤道”附近增强，参见图 31.5。只有如图 31.12 中所示的细长圆柱样品才可以忽略样品排斥磁通对周围磁通密度的影响。排斥磁通的结果，将使周围磁场变化的同时，磁介质内的磁场也发生变化。这种改变纯粹是样品形状引起的。样品的几何性质的影响在电磁学中用“退磁因子”来描述。细长柱在平行轴线的磁场中退磁因子为 0，在垂直轴线的磁场中为 1/2。球的退磁因子为 1/3 等等。如不指明，我们叙述的样品一般是指退磁因子为零，例如前面给出的临界场值都是对零退磁因子而言的。

### § 31.3 热力学性质

上节说明，超导体的状态只决定于外参量  $T$  和  $H$ ，与过程的历史无关。所以超导体是一个平衡热力学系统。系统相图即图 31.9。相界曲线即式(31.3)，而状态方程是式(31.1)，由此完全可以导出超导体的热力学性质。

热力学告诉我们，系统在稳定态时能量最低。外参量是  $T$ 、 $H$  和  $P$  ( $P$  是压强) 时这个能量就是系统的吉布斯自由能。对单位体积，当外参量有无限小变化时吉布斯自由能密度的增量是

$$dG = -SdT + VdP - \mu_0 M dH, \quad (31.6)$$

式中  $S$  和  $V$  是系统的熵和体积<sup>①</sup>。

作为第一步，现在先考虑这样的问题：在一定温度、压强和磁场中 ( $T < T_c$ ,  $H < H_c$ )，样品从正常态变为超导态时放出多少能量？我们首先看在超导态仅因磁场从  $H_1$  升到  $H_2$  而  $T, P$  不变时的自由能增加。由式(31.6)，且注意  $dT = 0, dP = 0$ ，积分得

$$G_s(T, P, H_2) - G_s(T, P, H_1) = \frac{1}{2} \mu_0 (H_2^2 - H_1^2) \quad (31.7)$$

<sup>①</sup> 式(31.6)也写成  $dG = -SdT + VdP - BdH$ ，这里多了一项  $\mu_0 H dH$ ，它相当于计及真空的磁能。鉴于这两种写法不造成实质性差别，我们将视方便和习惯采用任何一种形式。

积分时已利用迈斯纳态的状态方程  $M_s = -H$ , 因为  $H = H_c$  时相变, 所以  $G_n(T, P, H_c) = G_s(T, P, H_c)$ , 也就是在相变点两相自由能相等. 脚码  $s$  和  $n$  分别表示属于超导和正常相的值. 于是, 令  $H_2 = H_c$ , 及  $H_1 = H$  后, 由式(31.7)得

$$G_n(T, P, H_c) - G_s(T, P, H) = \frac{1}{2} \mu_0 (H_c^2 - H^2). \quad (31.8)$$

再看正常态的情况. 利用状态方程  $M_n = 0$ , 代入式(31.6), 并运用和获得式(31.8)相同的方法后, 有

$$G_n(T, P, H) = G_n(T, P, 0),$$

我们将它代入式(31.8)后得到以上问题的答案

$$G_n(T, P, H) - G_s(T, P, H) = \frac{1}{2} \mu_0 (H_c^2 - H^2), \quad (31.9a)$$

$$G_n(T, P, 0) - G_s(T, P, 0) = \frac{1}{2} \mu_0 H_c^2. \quad (31.9b)$$

图 31.13 示出超导体在  $n$  态及  $s$  态自由能与磁场的这种关系. 量  $\frac{1}{2} \mu_0 H_c^2(T)$  叫凝聚能, 表示在一定温度和压力下正常态比超导态高出的自由能密度.

第二步考虑相变过程中熵的变化及潜热  $L$ . 由式(31.6)和式(31.9b), 可得熵差及潜热分别为

$$S_n - S_s = - \left[ \left( \frac{\partial G_n}{\partial T} \right)_{H, P} - \left( \frac{\partial G_s}{\partial T} \right)_{H, P} \right] = - \mu_0 H_c \left( \frac{\partial H_c}{\partial T} \right)_P \quad (31.10)$$

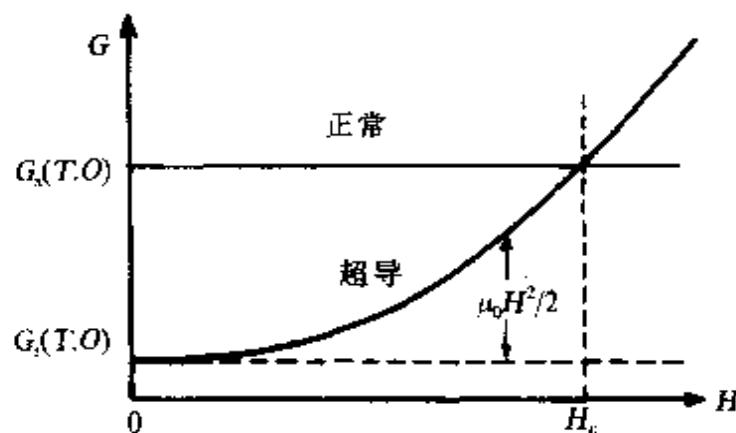


图 31.13 自由能  $G$  与磁场的关系.

$$L = T(S_n - S_s) = -\mu_0 T H_c \left[ \frac{\partial H_c}{\partial T} \right]_P \quad (31.11)$$

由相界曲线  $H_c(T) = H_c(0)[1 - (T/T_c)^c]$  可知  $\frac{\partial H_c}{\partial T} < 0$ , 故  $S_n > S_s$ . 按熵的意义, 超导态比正常态更有序, 由正常态转变为超导态是一种“凝聚”过程. 所以超导态是一种凝聚态. 式(31.11)证明了在磁场存在情况下, 凝聚伴有潜热放出, 相变属一级. 但是无磁场存在的凝聚( $T = T_c$ ), 因  $H_c(T_c) = 0$ , 故  $S_n = S_s$ , 潜热  $L$  也是零, 相变属高级. 在  $T = 0$  时, 因  $\frac{\partial H_c}{\partial T} = 0$ , 所以  $S_n - S_s = 0, L = 0$ , 这和能斯脱定理是一致的. 图 31.14 示出锡在正常态和超导态的熵.

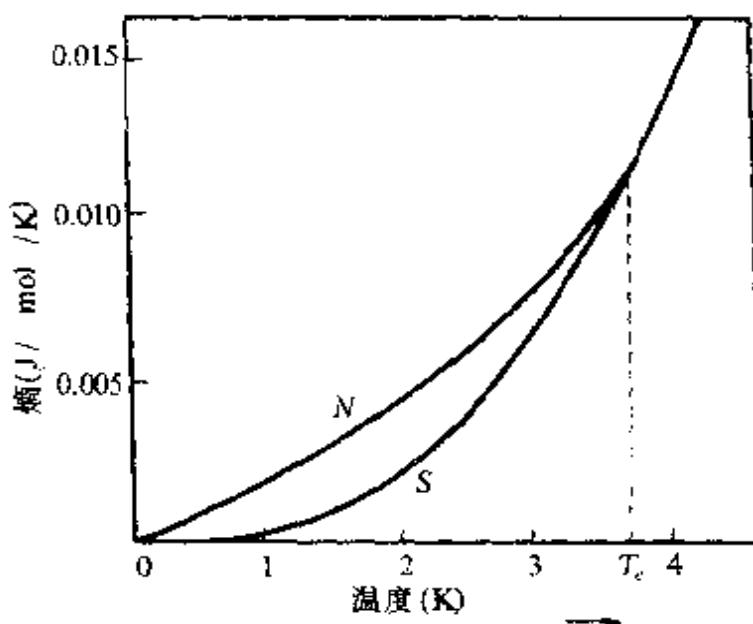


图 31.14 锡的正常态与超导态的熵.

为判别无磁场中相变的级数, 可进一步计算两相的比热差, 按比热定义和式(31.10)有

$$\begin{aligned} C_n - C_s &= T \frac{\partial S_n}{\partial T} - T \frac{\partial S_s}{\partial T} \\ &= -\mu_0 T \left[ \left( \frac{\partial H_c}{\partial T} \right)^2 + H_c \frac{\partial^2 H_c}{\partial T^2} \right]. \end{aligned} \quad (31.12)$$

将相界曲线  $H_c(T)$  代入上式后, 再注意  $H_c(T_c) = 0$ , 有

$$(C_n - C_s)_{T=T_c} = -\mu_0 T_c \left( \frac{\partial H_c}{\partial T} \right)_{T=T_c}^2, \quad (31.13)$$

这里  $T = T_c$  是无磁场相变条件，而  $C_s < C_n$  表示比热有跃变，所以属二级相变。图 31.15 示出锡在两种状态的比热与温度关系曲线，其中  $T < T_c$  的正常态比热可将样品放在高于  $H_c$  的磁场中测得。

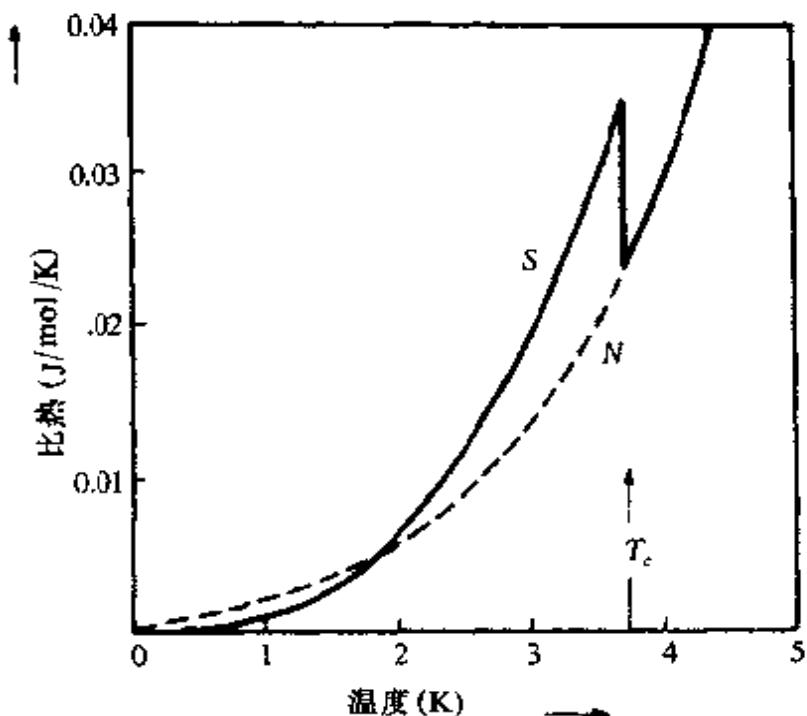


图 31.15 锡的正常态和超导态的比热。

金属的低温比热有两部分组成：点阵部分贡献的  $A\left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3$  ( $A$  为常数,  $\theta_D$  是德拜温度)，以及电子部分贡献的  $\gamma T$  ( $\gamma$  是索末菲常数)。于是正常态比热为

$$C_n = \left(\frac{A}{\theta_D^3}\right) T^3 + \gamma T = C_{n\text{点阵}} + C_{n\text{电子}} \quad (31.14)$$

这表示在实验测量的  $C_n/T$  和  $T$  关系的曲线上，斜率联系  $C_{n\text{点阵}}$ ，而截距就是  $\gamma$ 。因此，比热的实验曲线使我们容易得到点阵和电子比热。 $X$  光实验证明，超导金属的点阵在超导态和正常态没有什么差别。另外的实验又说明，点阵的振动性质 ( $\theta_D$  等) 也没有什么变化。这样，可以设  $C_n - C_s = C_{n\text{电子}} - C_{s\text{电子}}$ ，而且，我们从超导态的总比热中减去  $C_{n\text{点阵}}$  就能得到电子贡献  $C_{s\text{电子}}$ 。精确测量表明，超导态

电子比热为

$$C_{\text{电子}} = ae^{-b/kT}, \quad (31.15)$$

式中  $k$  是玻耳兹曼常量, 而  $a, b$  分别是与材料有关的常数. 其中  $b \approx 1.7kT_c$ . 例如对于钒,  $b = 1.5kT_c$ . 按统计物理学, (31.15) 式的指数律表示电子能谱的基态与激发态存在一个有限大小的能量差, 或者说有一个“能隙”. 超导电子能谱存在能隙及这能隙的大小还被其它的实验方式所证实, 如隧道效应实验等等.

#### § 31.4 力学效应

实验上观测到加压力对  $H_c$  及  $T_c$  有一定影响. 有关这些内容, 前面讨论已经提及. 例如图 31.3 就含有这方面的信息. 相变时体积、压缩率及热膨胀系数也有变化. 对于正常态和超导态之间相变的弹性性质的变化, 现在我们由平衡热力学来讨论它们. 先考虑沿相界曲线相变时体积的改变与  $H_c$  的压力效应的关系.

显然, 现在应当考虑一定体积  $V$  的系统来代替单位体积. 此时系统的广延量, 如自由能密度  $G$ 、熵密度  $S$ 、磁矩密度(磁化强度  $M$ )等应乘以  $V$ , 而强度量(如  $T, P, H$  等)则不变. 按上一节的结果, 系统体积为  $V$  时吉布斯自由能  $g$  ( $g = GV$ ) 为[参见式(31.9)]

$$g_c(T, P, H) - g_c(T, P, 0) = \frac{1}{2} \mu_0 H^2 \cdot V_s, \quad (31.16a)$$

$$g_c(T, P, H_c) - g_c(T, P, 0) = \frac{1}{2} \mu_0 H_c^2 \cdot V_s. \quad (31.16b)$$

利用关系  $V = \left. \left( \frac{\partial g}{\partial P} \right) \right|_{T, H}$  及式(31.16a)可得最大的超导态的磁致伸缩为

$$V_s(T, P, H_c) - V_s(T, P, 0) = \frac{1}{2} \mu_0 H_c^2 \left( \left. \frac{\partial V_s}{\partial P} \right|_{T, H} \right). \quad (31.17a)$$

再由式(31.16b)得

$$\begin{aligned} V_s(T, P, H_c) - V_s(T, P, 0) \\ = \frac{1}{2} \mu_0 H_c^2 \left( \left. \frac{\partial V_s}{\partial P} \right|_T + \mu_0 H_c \left( \left. \frac{\partial H_c}{\partial P} \right|_T \right) \cdot V_s \right), \end{aligned} \quad (31.17b)$$

将式(31.17a)减去式(31.17b),即得

$$V_n(T, P, H_c) - V_s(T, P, H_c) = \mu_0 H_c \cdot \left( \frac{\partial H_c}{\partial P} \right)_T \cdot V_s, \quad (31.18)$$

式(31.18)正是沿相界曲线相变时体积的改变  $\Delta V = V_n - V_s$ , 一般  $\left( \frac{\partial H_c}{\partial P} \right)_T \approx 10^{-5} - 10^{-6}$  (A · m/N), 因而  $\Delta V/V \approx 10^{-6} - 10^{-7}$  (假设  $H_c \approx 10^5$  A/m). 图 31.16 是

将测量到的  $\left( \frac{\partial H_c}{\partial P} \right)_T$  值代入式(31.18)算得的  $\Delta V/V \sim T$  曲线与不同温度  $T$  时测得的  $\Delta V/V$  (圆圈)的比较,

符合是满意的. 由于  $\left( \frac{\partial H_c}{\partial P} \right)_T < 0$ , 所以  $V_n < V_s (T < T_c)$ . 这一点微小差值将使超导体内同时存在超导-正常混合状态时有弹性畸变产生.

当  $T = T_c$  时,  $H_c = 0$ ,  $\Delta V = 0$ , 这是二级相变的特征, 而  $T < T_c$ ,  $\Delta V \neq 0$ , 则是一级相变的必然结果.

在  $T = T_c$  时, 二级相变将发生热膨胀系数  $\alpha \left( = \frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial T} \right)$  及体弹性模量  $K \left( = -V \frac{\partial P}{\partial V} \right)$  等的跃变. 注意  $T = T_c$  时,  $H_c = 0$ , 由式(31.18)求导可得到

$$\alpha_n(T_c) - \alpha_s(T_c) = \mu_0 \left( \frac{\partial H_c}{\partial T} \right)_P \cdot \left( \frac{\partial H_c}{\partial P} \right)_T, \quad (31.19)$$

$$k_n(T_c) - k_s(T_c) = k_s^2(T_c) \cdot \mu_0 \left( \frac{\partial H_c}{\partial P} \right)_T^2, \quad (31.20)$$

$\Delta\alpha$  和  $\Delta k$  都很小, 不容易测量. 对锡和铅,  $\Delta\alpha$  的测量结果与计算值相符. 一般说,  $\Delta\alpha$  约为  $10^{-7} k^{-1}$ , 而体弹性模量的相对变化约为  $10^{-5}$ .

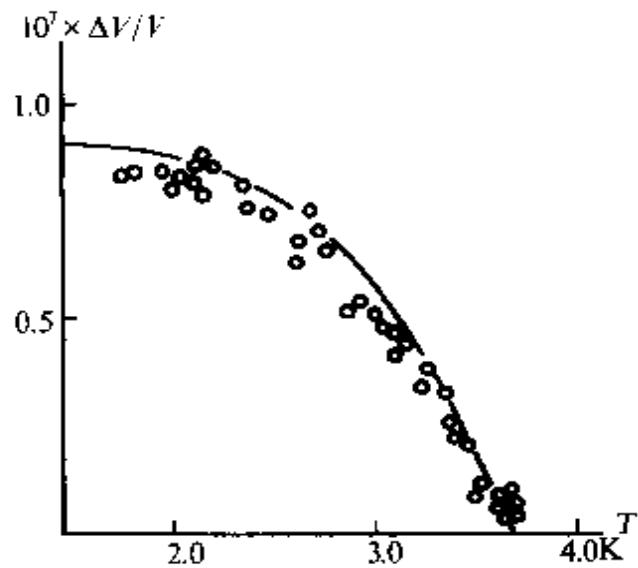


图 31.16 超导体的压力效应.

超导相变对金属的范性也有影响. 在沸腾液氮温度下进行的Ⅰ类超导体铌和Ⅰ类超导体铅的恒定速率应变拉伸试验证明, 用施加磁场(强度超过临界场)使样品由超导态转变为正常态时, 流变应力 $\sigma$ 增加, 增量相当小, 铌单晶约为6%, 很纯的铅多晶约为2.9%, 参见图31.17(a). 但是比同样转变时的弹性常量的增量大数千倍. 类似的结果也在铅单晶实验中发现了.

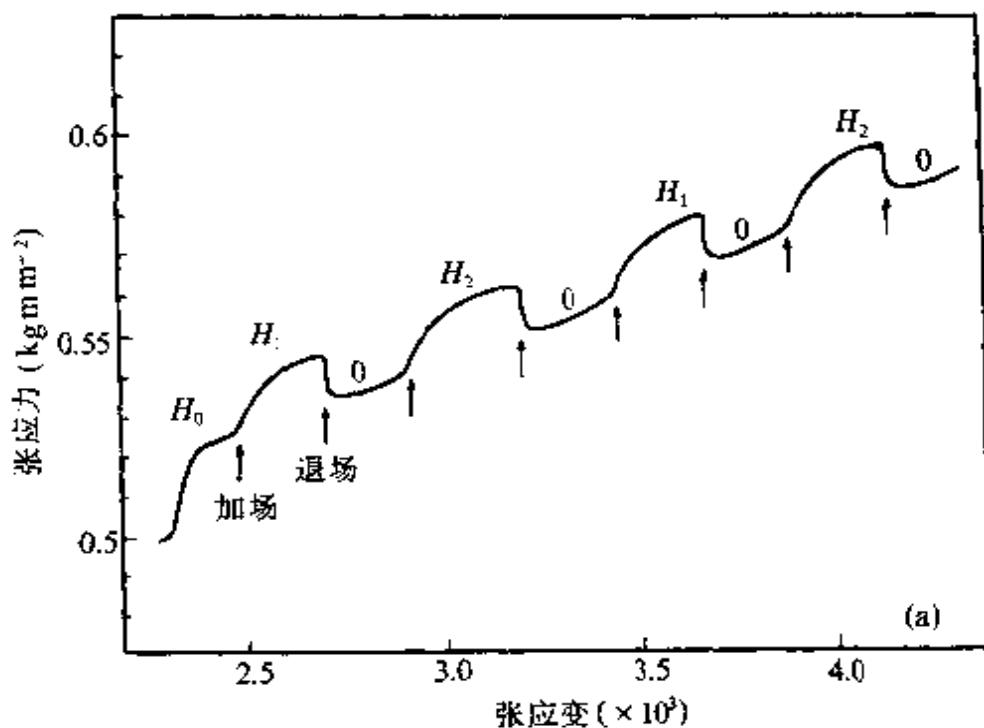


图31.17(a) 铅多晶在超导态( $H=0$ )和正常态( $H=H_1$ 或 $H_2$ ,  $H_1$ 和 $H_2$ 大于 $H_c$ )流变应力的变化.

对Ⅰ类超导体, 当 $H_c \leq H \leq H_s$ 时, 样品处在混合态, 这一点后面将详细讨论. 这类样品中当磁场使超导态转变到正常态或混合态时流变应力的改变和磁化曲线 $B(H)$ 有一定关联, 参见图31.17(b). 范性性质当然不能用平衡热力学理论来解释. 一般认为是运动位错在各种状态中受的电子阻尼不同产生的. 详细讨论可参见文献[23].

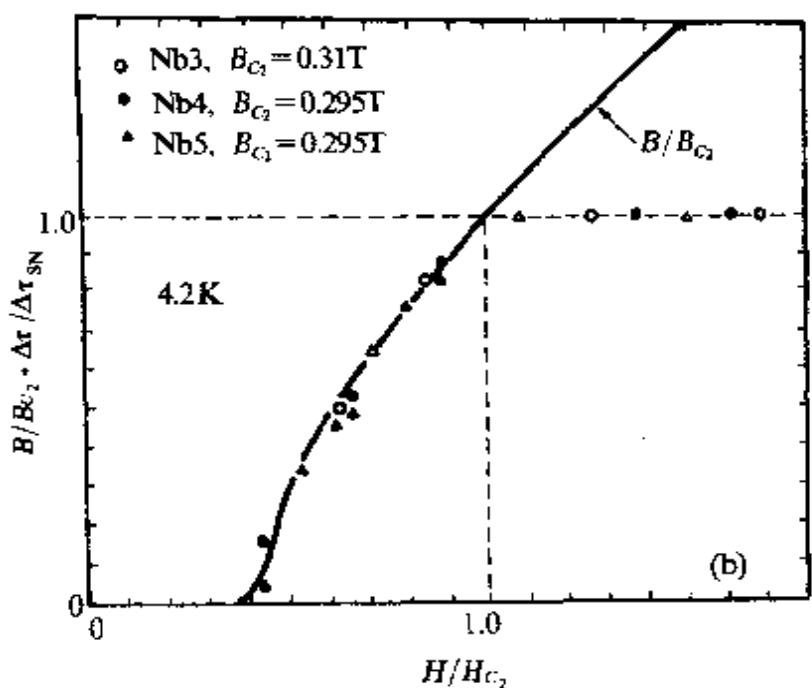


图 31.17(b) 超导体的约化流变应力  $\frac{\Delta\tau}{\Delta\tau_m}$

和约化磁通密度  $\frac{B}{B_{c2}}$  和约化磁场  $H/H_{c2}$  的关系.

### § 31.5 超导电性的 BCS 微观图象

超导电性的全部微观理论很复杂, 详细地讨论它们既需要某些专门知识(例如高等量子力学), 这已超出了本书的范围. 本节只作物理机制方面的概要介绍, 有兴趣的读者可以参阅原始文献或篇末列出的专著.

超导电性的微观机制是什么? 这个问题困扰了物理学家达半个世纪之久. 1957 年, 巴丁、库伯和施瑞弗发表了超导电性的微观理论, 成功地回答了这个问题. 现在通称这个理论为“BCS 理论”.

在 BCS 理论出现之前, 对超导电的实验和唯象理论研究已取得很大成绩. 无疑, 这些研究使 BCS 的成功成为可能.

如前面所述, N-S 相变时晶体结构和晶格振动没有显著变化, 故不属结构相变. 然而实验发现了“同位素效应”

$$T_c \sim M^{-1/2}, \quad (31.21)$$

式中  $M$  为同位素原子量. 同位素效应显示晶体离子虽不是载流子, 但对超导电性有重要作用, 因为固体声子的频率也和  $M^{-1/2}$  成正比, 这就暗示了超导电性和声子之间的密切联系.

热力学的研究已说明, 超导态比正常态更有序, 是一种凝聚态. 它不是原子的有序. 早期提出的一种唯象理论叫“二流体理论”, 这个理论把超导体中的电子分为超流电子和正常电子. 超导态的出现是正常态中的一部分电子凝聚成超流电子. 温度降到  $T_c$  时这种凝聚开始发生, 温度继续降低就有更多的电子发生凝聚. 这一模型在解释超导体的热力学性质时取得了成绩.

包括比热测量在内的多项研究证明, 在凝聚的和激发的电子态之间存在着能隙, 能隙的量级为  $kT_c$ . 按  $T_c = 4\text{K}$ , 能隙约为  $3 \times 10^{-4}\text{eV}$ , 它远小于典型金属的费米能  $E_f$  ( $E_f \approx 5\text{eV}$ ). 我们知道, 晶体电子能谱的能隙(禁带)是由离子的规则势场作用引起的. 那么超导体中的能隙是否和离子的规则振动(声子)作用有联系呢? 同位素效应已暗示了这种联系, 不过声子能量很小, 声子的影响也不会有静库仑势那样大.

1950 年, 弗罗列希 (H. Fröhlich) 在超导微观机制研究方面迈出了重要的一步. 他指出, 电子经过与声子相互作用能在电子之间产生新的相互作用. 在一定条件下, 电子之间的这种作用可以是吸引的, 虽然很微弱. 以这种作用作为超导电性的基本作用, 弗罗列希的理论能够预言同位素效应. 那么电子间怎样经过声子作用而吸引呢? 真空中的电子之间有库仑斥力. 金属中的传导电子在许多情形下都可以当作遵从泡利原理的“自由电子”, 对任一电子来说, 其它电子和所有离子的作用合起来后就可以忽略. 自由电子论的成就表明离子的影响非常重要, 以致电子间的库仑斥力可以忽略(至少很弱). 超导体中情况也应相同. 但是超导体电子-离子间的作用比较地强一点, 电子周围的晶格因为库仑作用被扭曲, 晶格的扭曲将传播, 即电子激起格波, 或说电子发射了声子. 声子有一定动量和能量. 当声子在传播过程中被第二个电子吸收后第二个电

子就获得了动量和能量. 按动量和能量守恒定律, 第一个电子损失了相同的动量和能量. 这种电子通过声子交换动量和能量就是电子间的一种新的相互作用. 按照量子理论, 费米面附近的任意两个电子, 如果其能量分别为  $\epsilon_1$  和  $\epsilon_2$ , 动量大小相等而方向相反, 自旋相反, 且满足  $|\epsilon_1 - \epsilon_2| < k\theta_D$  时他们是吸引的, 否则就相互排斥.

库伯证明了正常态费米面上的两个电子 1 和 2, 只要有吸引互作用, 不管多弱, 就要形成束缚态, 使两个电子的总能量  $\epsilon_1 + \epsilon_2 < 2E_F$ , 正常态变成绝对不稳定. 这样一对能量和费米能相近, 动量相等相反, 自旋相反, 由声子传递的吸引力而相互束缚在一起的电子叫“库伯对电子”. 利用量子力学的不确定关系就能证明, 库伯对电子间的距离, 或库伯对的尺寸  $\xi_0$  是相当大的.  $\xi_0$  实际上就是凝聚成对的电子互作用距离.  $\xi_0$  就叫“BCS 相干长度”. BCS 相干长度随超导体而异, 一般在  $10^3$  nm 的量级.

当然, 金属的费米面附近有大量电子而不只是两个, 三个或更多的电子间的互作用如何? BCS 理论证明, 库伯的简单结果可以推广到许多相互作用着的电子系统, 他们假设与超导态相关的相互作用就是上述使任意两个电子形成库伯对的电声子相互作用, 所有其它电子的存在对某个库伯对的影响仅仅是, 这个库伯对电子被散射后要遵守泡利原理而只能占据那些尚未被其它电子占据的态.

绝对零度下的正常自由电子气, 使费米球内的态全被占据, 球外的态全空着. 如果电声子相互吸引作用, 使费米面上一对电子形成库伯对并降低总能量, 则将有更多的费米面下的电子到费米面上去形成库伯对, 以降低总能量. 这个过程直到平衡为止. 绝对零度时, 费米面附近电子全部凝聚成库伯对. 大量库伯对电子的出现就是超导态的形成. 超导态中电子凝聚成库伯对, 就使它比正常态更有序.

当温度不是绝对零度时, 一部分库伯对就要被拆散, 即出现一部分正常电子(严格说, 是激发一部分准粒子). BCS 理论中拆散一对电子所需能量的最小值是  $2\Delta$ , 也就是超导体电子能谱中有一

个大小为  $2\Delta$  的能隙,  $2\Delta$  是温度的函数。在  $T=T_c$  时,  $2\Delta=0$ , 随着温度降低,  $2\Delta$  增加, 在  $T=0K$  时,  $2\Delta=3.5kT_c$ 。温度升高时, 更多的准粒子被激发, 凝聚的电子减少。到临界温度时不再有库伯对, 全部电子都被激发, 样品发生  $N-S$  相变。

正常金属有电阻, 是因为载流子会受到散射而改变动量。散射中心就是声子、缺陷、杂质原子等。在超导态情况下, 组成库伯对的电子不断地相互散射, 但这种不断地散射不影响库伯对质心动量。所以有电流通过超导体时库伯对的定向运动不受阻碍, 没有电阻。呈现电阻的散射应是改变库伯对质心动量的散射, 这种散射是一种折散电子对的散射。然而这种折对过程需要的最小能量为  $2\Delta$ , 所以只有这种能量有供给来源时这种散射才会发生。在低电流密度下无法给折对提供能量, 因此能改变库伯对总动量的散射事件完全被制止了, 所以没有电阻。

## II 金兹堡-朗道唯象理论

本节将扼要讨论描述超导电性的唯象理论。最成功的唯象理论就是金兹堡-朗道理论。先扼要提及 GL 理论与朗道的一般二级相变理论的关系, 然后介绍 GL 理论的核心部分自由能及 GL 方程。由 GL 理论将自然导出一些表示超导电特征的物理参量, 如  $\xi$ ,  $\lambda$ ,  $\kappa$  及界面能参量  $\sigma$  和磁通量量子  $\Phi_0$  等。对早期发展的唯象理论(如二流体理论), 伦敦理论等不作介绍或只在简化处理时提及。

### § 31.6 引言

基于朗道的二级相变理论, 金兹堡-朗道在 50 年代初发展了超导电性的一种唯象理论<sup>[3]</sup>。GL 理论在处理不均匀超导体, 特别是 I 类超导体时尤为合适。在朗道二级相变理论中引进了“序参量”来描述相变<sup>[24]</sup>。此概念最初是用来处理结构相变的, 结果非常成功。后来在许多相变系统中序参量也非常有用。在不同的物理系统中, 序参量有不同的维数。在有序-无序相变系统中, 序参量是标

量. 在铁磁和铁电相变系统中, 序参量是矢量, 也就是磁化强度和极化强度. 在 N-S 相变系统中, 序参量是超导电子密度(对波函数)或能隙参数. 近来, 序参量的概念还被推广到了非平衡相变中<sup>[25]</sup>. 在原始 GL 理论中, 序参量是复数, 即赝波函数  $\varphi(\mathbf{r})$ . 其绝对值  $|\varphi(\mathbf{r})|$  与超导电子的局部密度  $n_s(\mathbf{r})$  相联系:  $|\varphi(\mathbf{r})|^2 = n_s(\mathbf{r})$ .  $\varphi(\mathbf{r})$  的位相是描述超导电流(超流)所必须的. 自由能密度作为序参量的函数, 并被展开为  $|\varphi|^2$  和  $|\nabla \varphi|^2$  的幂级数(当  $\varphi$  和  $\nabla \varphi$  很小时), 由自由能极小决定的稳定态中,  $\varphi(\mathbf{r})$  和磁场矢量势  $\mathbf{A}(\mathbf{r})$  由一对相互耦合的非线性微分方程, 即 GL 方程来确定. GL 理论是一种唯象理论, 但是高爾柯夫(L. P. Gorkov)证明, 在纯极限和脏极限情况下, GL 理论可以在  $T$  接近  $T_c$  时由 BCS 理论导出, 不过序参量和磁场的空间变化不能太剧烈<sup>[26]</sup>.

### § 31.7 超导体的自由能和 GL 方程<sup>[3]</sup>

(a) 均匀超导体的自由能 先考虑无外磁场这种简单情况. 记温度为  $T$ , 磁通密度为零的时候超导体的亥姆霍兹自由能密度为  $F(T, 0)$ . 在  $T \rightarrow T_c$  时,  $\varphi$  是小量,  $F$  可以展开成如下形式的级数(保留到  $|\varphi|^4$  项):

$$F_c(T, 0) = F_c(T, 0) + \alpha |\varphi|^2 + \frac{1}{2} \beta |\varphi|^4. \quad (31.22)$$

系统的稳定性要求在相变点(此时  $\varphi = 0$ )  $F_c$  取极小值, 因此式(31.22)右边只出现偶次幂. 改写式(31.22)为  $F_c(T, 0) = F_c(T, 0) - \frac{\alpha^2}{2\beta} + \frac{\beta}{2} \left( |\varphi|^2 + \frac{\alpha}{\beta} \right)^2$  的形式后立刻可知, 要使  $\varphi$  不为 0 时  $F_c$  有极小值,  $\beta$  必须大于 0, 而且  $F_c$  取极小时的序参量  $\varphi_0$  是

$$|\varphi_0|^2 = -\frac{\alpha}{\beta}. \quad (31.23)$$

由于  $T < T_c$  时  $|\varphi_0|^2 > 0$ , 必须有  $\alpha|_T < 0$  和  $|\varphi_0|_{T_c} = 0$ , 故  $\alpha|_{T_c} = 0$ . 在  $T_c$  附近展开  $\alpha(T)$  和  $\beta(T)$  后可以得到(注意  $\beta$  是  $|\varphi|^4$  的系数)

$$\left. \begin{aligned} \alpha(T) &= \alpha(T_c) + \frac{\partial \alpha}{\partial T}|_{T_c} \cdot (T - T_c), \\ \beta(T) &\approx \beta(T_c), \end{aligned} \right\} \quad (31.24)$$

式中  $\frac{\partial \alpha}{\partial T} \Big|_{T_c}$  在  $T < T_c$  时取正值. 联合(31.22)到(31.24)有

$$F_s - F_n = \frac{1}{2} \frac{\alpha^2}{\beta} - F_n - \frac{(T - T_c)^2}{2\beta} \cdot (\frac{\partial \alpha}{\partial T} \Big|_{T_c})^2. \quad (31.25)$$

由式(31.25)我们就能判断在  $T = T_c$  时的  $N-S$  相变至少是二级相变, 因为  $\frac{\partial}{\partial T} (F_s - F_n) \Big|_{T_c} = 0$ .

由热力学我们知道

$$G(T, H) = F(T, H) - BH. \quad (31.26)$$

根据式(31.26)、式(31.25)和式(31.9)我们可以立刻得出

$$G_s(T, 0) - G_n(T, 0) = F_s(T, 0) - F_n(T, 0), \quad (31.27)$$

$$H_c^2 = \frac{\alpha^2}{\mu_0 \beta}. \quad (31.28)$$

显然, 以式(31.24)代入式(31.28)有

$$H_c \Big|_{T \rightarrow T_c} \propto (T_c - T), \quad (31.29)$$

因为经验关系式(31.3)说明, 在  $T \rightarrow T_c$  时有

$$H_c(T) = H_c(0) \left(1 - \frac{T^2}{T_c^2}\right) \Big|_{T \rightarrow T_c} \propto (T_c - T),$$

所以自由能式(31.22)的确得出了和实验相同的结论.

(b) 不均匀超导体的自由能 现在考虑有磁场存在、序参量在空间不均匀的超导体. 此情况下自由能密度的增量由以下三部分组成: (1) 磁场能: 设体内局域磁通密度为  $\mathbf{h}(\mathbf{r})$ , 相应的矢量势  $\mathbf{A}(\mathbf{r})$  的定义是  $\nabla \times \mathbf{A} = \mathbf{h}$ , 而平均磁通密度或磁感强度  $\mathbf{B}$  由

$$\mathbf{B} = \frac{1}{V} \int_V \mathbf{h}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \equiv \mathbf{h}(\mathbf{r}) \quad (31.30)$$

决定. 因系统内  $\mathbf{h}(\mathbf{r})$  的存在增加的磁能密度为  $\frac{1}{2} \cdot \frac{\mathbf{h}^2}{\mu_0}$ . (2) 超流动能: 理想导电性和迈斯纳效应说明磁场中的超导体有永久超电流. 微观理论和其它实验证明, 载流子是库伯电子对, 其密度  $n_s^* = \frac{1}{2} n_s$ , 质量  $m^* = 2m$ , 电荷  $e^* = 2e$ .  $n_s, m, e$  分别是电子的密度、质量和电荷的大小. 假设库伯对速度为  $v_s$ , 则动能密度是  $\frac{1}{2} m^* n_s^* v_s^2$ , 力

学动量  $m^* v_s$  和正则动量  $\mathbf{P}_s$  及矢势  $\mathbf{A}$  的关系是

$$m^* v_s = \mathbf{P}_s + e^* \mathbf{A}. \quad (31.31)$$

(3)序参量的空间变化也使系统能量增加. 但将此项能量的增量用  $\varphi$  的梯度的级数展开表示时, 应从二次项开始, 因为零磁场中  $\varphi$  是常量. (2)和(3)两方面合起来写为

$$\frac{1}{2m^*} \left| \left( \frac{\hbar}{i} \nabla + e^* \mathbf{A} \right) \varphi \right|^2. \quad (31.32)$$

最后得到非均匀超导体亥姆霍兹自由能密度为

$$F_s(T, H) = F_n(T, H) + \alpha |\varphi|^2 + \frac{1}{2} \beta |\varphi|^4 + \frac{1}{2m^*} \left| \left( \frac{\hbar}{i} \nabla + e^* \mathbf{A} \right) \varphi \right|^2 + \frac{1}{2} \mu_0^{-1} h^2, \quad (31.33)$$

这里  $\hbar$  是量子力学常数, 等于普朗克常量除以  $2\pi$ .

(c) GL 方程 稳定状态的  $\varphi(\mathbf{r})$  和  $\mathbf{A}(\mathbf{r})$  将使自由能极小, 将  $F_s$  对  $\varphi, \varphi^*$  和  $\mathbf{A}$  求极值后得到如下 GL 方程:

$$\alpha \varphi + \beta |\varphi|^2 \varphi + \frac{1}{2m^*} \left( \frac{\hbar}{i} \nabla + e^* \mathbf{A} \right)^2 \varphi = 0 \quad (31.34a)$$

$$\mathbf{J}_s = \frac{e^* \hbar}{2m^* i} (\varphi^* \nabla \varphi - \varphi \nabla \varphi^*) - \frac{e^{*2}}{m^*} \varphi \varphi^* \mathbf{A}, \quad (31.34b)$$

形式上, GL 第一方程和薛定格方程相似, 可以决定序参量, GL 第二方程是量子力学电流方程的形式, 可以决定磁场. 但是实际上, 求  $\varphi$  时要先知道  $\mathbf{A}$ , 求  $\mathbf{A}$  时又要先知道  $\varphi$ , 所以这是一对耦合的非线性微分方程, 解起来比较麻烦.

得到 GL 在方程(31.34)已应用了边界条件

$$\left. \left( \frac{\hbar}{i} \nabla - e^* \mathbf{A} \right) \right|_n \varphi = 0, \quad (31.35)$$

脚标  $n$  表示沿界面法向的导数. 实际上, 对超导-真空或超导-绝缘体界面, 式(31.35)是正确的. 对超导-正常金属界面, 此边界条件由于“邻近效应”应当修改.

### § 31.8 相干长度和穿透深度

GL 方程既然可以决定序参量和磁场, 自然就可以确定它们

的值能够有显著变化的空间尺度。现在，我们从最简单的情况着手来找出这两个特征长度。假设磁场和电流都是零，在一维情形，GL 方程变成

$$-\frac{\hbar^2}{2m^*} \frac{d^2\varphi}{dx^2} + \alpha\varphi + \beta|\varphi|^2\varphi = 0, \quad (31.36)$$

这个方程的最明显的解是：(a)  $\varphi=0$ ，这描述正常态；(b)  $\varphi=\text{常量}$   $\left(|\varphi|^2 = |\varphi_0|^2 = -\frac{\alpha}{\beta}\right)$ ，这描述零磁场中的超导态。在一般情况下， $\varphi$  可以随位置而变。为了方便，我们引入“约化序参量” $f$

$$f = \varphi/\varphi_0, \quad (31.37)$$

$\varphi_0$  是同样温度下的零场序参量： $|\varphi_0|^2 = -\alpha/\beta$ 。于是式(31.36)变成

$$\frac{\hbar^2}{2m^*|\alpha|} \cdot \frac{d^2f}{dx^2} + f - f^3 = 0. \quad (31.38a)$$

引入约化变量  $y=x/\xi$ ,  $\xi$  就是  $x$  的长度单位，定义为

$$\xi^2 = \frac{\hbar^2}{2m^*|\alpha|} \sim (1-t)^{-1}. \quad (31.39)$$

引入  $\xi$  后，式(31.38a)进一步变为

$$\frac{d^2f}{dy^2} + f - f^3 = 0, \quad (31.38b)$$

注意长度单位  $\xi$  随超导体性质和温度而变化。它也是序参量  $\varphi$  在空间有显著变化的尺度，叫“温度有关的相干长度”，或“GL 相干长度”。微观理论证明

$$\xi(t) = 0.74\xi_0(1-t)^{-1/2} \quad (\text{纯极限}, L \gg \xi_0), \quad (31.40a)$$

$$\xi(t) = 0.85(\xi_0 L)^{1/2}(1-t)^{-1/2} \quad (\text{脏极限}, L \ll \xi_0). \quad (31.40b)$$

式(31.40)中  $L$  是电子平均自由程。

为了看出磁场或电流在空间有显著变化的尺度，我们考虑弱外场以代替零场。同时，作为近似，以零场中的平衡序参量  $\varphi_0$  代替弱场的  $\varphi$ ，GL 方程中的电流方程变为

$$\mathbf{J}_s = -\frac{e^2}{m^*} |\varphi_0|^2 \mathbf{A}. \quad (31.41)$$

引  $\lambda$  参量

$$\lambda = \left( \frac{m^*}{\mu_0 e^{*2} |\varphi_0|^2} \right)^{-1/2} = \left( \frac{m^*}{\mu_0 e^{*2} n_s} \right)^{-1/2} \propto (1-t)^{-1/2}. \quad (31.42)$$

式(31.41)就变成

$$\mu_0 \mathbf{J}_s = -\frac{1}{\lambda^2} \mathbf{A}, \quad (31.43)$$

利用麦克斯韦方程  $\nabla \times \mathbf{h} = \mu_0 \mathbf{J}_s$ , 及  $\nabla \cdot \mathbf{h} = 0$ , 和  $\mathbf{h} = \nabla \times \mathbf{A}$ , 对式(31.43)取旋度后为  $\nabla \times \nabla \times \mathbf{h} = -\frac{1}{\lambda^2} \mathbf{h}$ . 在图 31.10 示出的简单情形下得出

$$h(x) = \mu_0 H e^{-x/\lambda}, \quad (31.44)$$

$$J_s(x) = J_s(0) e^{-x/\lambda} \quad (J_s(0) = \frac{H}{\lambda}), \quad (31.45)$$

$\lambda$  就是穿透深度, 和经验式(31.4)一致.  $\lambda$  随超导体和温度而变化, 是超导体另一个特征长度.

式(31.43)类型的方程是伦敦兄弟(F. London 和 H. London)在 1935 年提出的唯象理论方程<sup>[27]</sup>, 通常称为“伦敦方程”, 原来是用以解释迈斯纳效应的, 对弱场情况是很成功的. 温度也不限于  $T_c$  附近. 当时把  $n_s^* = n_s/2$ ,  $m^* = m$ ,  $e^* = e$ , 而  $\lambda$  也不同于伦敦穿透深度  $\lambda_l$

$$\begin{aligned} \lambda_l &= \left( \frac{2m}{\mu_0 e^2 n_s} \right)^{-1/2} = \sqrt{2} \lambda, \\ \lambda_l &= \lambda_l(0) (1-t)^{-1/2}. \end{aligned}$$

由上面看到, 在  $T$  附近, 伦敦方程是可由 GL 方程在弱场下序参量为常量( $\varphi = \varphi_0$ )的近似条件而得到. 这也是 GL 理论比伦敦理论更好的一个例证. 以上近似通常称为波函数  $\varphi$  的“刚性近似”. 不过伦敦当时只是在唯象理论中隐含了刚性近似的假定, 也没有把伦敦方程限于  $T \rightarrow T_c$  的范围.

在  $T \rightarrow T_c$  附近, 微观理论指出

$$\begin{aligned} \lambda(T) &= \lambda_l(0) \cdot (1-t)^{-1/2} / \sqrt{2} \\ &\quad (\text{纯极限, } L \gg \xi_0). \end{aligned} \quad (31.42a)$$

$$\lambda(T) = \lambda_l(0) \cdot (\xi_0/1.33l)^{1/2} \cdot (1-t)^{-1/2} / \sqrt{2}$$

(脏极限,  $l \ll \xi_0$ ), (31.42b)

式(31.42b)中的  $l$  是电子平均自由程.

GL 还引入了一个很有用的参数  $K$ , 现在叫 GL 参数, 它的作用将会逐步被看出, 其定义是

$$K = \frac{\lambda(T)}{\xi(T)} = \frac{m}{\hbar e} \cdot \sqrt{2\beta/\mu_0}. \quad (31.46)$$

把上面关于纯极限和脏极限情况的  $\xi$  和  $\lambda$  代入后有

$$K = 0.96 \frac{\lambda_l(0)}{\xi_l} \quad (\text{纯极限}, l \gg \xi_0), \quad (31.47a)$$

$$K = 0.72 \lambda_l(0)/l \quad (\text{脏极限}, l \ll \xi_0). \quad (31.47b)$$

### § 31.9 界面能

GL 理论中两个特征长度  $\xi$  和  $\lambda$  的存在使我们很容易推测“界面能”的存在. 界面能是指每单位  $N-S$  相界面积的能量增加, 也称表面能. 而用 GL 理论便能计算界面能.

先看如何从  $\xi$  和  $\lambda$  的存在引起界面能. 在一定的温度和外场下, 超导体处于热力学平衡态时, 它的吉布斯自由能密度  $G$  极小. 正常和超导态自由能密度之差  $G_n - G_s$  主要由两部分决定: 第一部分是电子凝聚成库伯对, 使单位体积能量降低凝聚能  $\frac{1}{2}\mu_0 H_c^2(T)$ ; 第二部分是排斥磁通引起的能量增加  $\frac{1}{2}\mu_0 H^2$ . 没有界面存在,  $H = H_c$  时超导相的自由能和正常相的相等,  $N-S$  相变发生. 如果界面存在, 情况就不同, 参见图 31.18. 假设  $x > 0$  的无限空间是  $S$  态,  $x < 0$  的为  $N$  态. 一定的  $\lambda$  相当于界面存在伴随着磁通的穿透, 从而减少排斥磁通, 降低  $S$  态的能量. 一定的  $\xi$  又相当于界面导致附近库伯对的拆散, 凝聚电子的减少, 增加了  $S$  态的能量. 这两种贡献的总和是增加还是减少能量, 决定于  $\lambda$  和  $\xi$  的相对大小. 在图 31.18 中分别示出两种情况下的  $\varphi(x)$  和  $h(x)$ .

GL 理论可用来定量计算界面能  $\sigma_{ss}$ . 在图 31.18 所示的简单

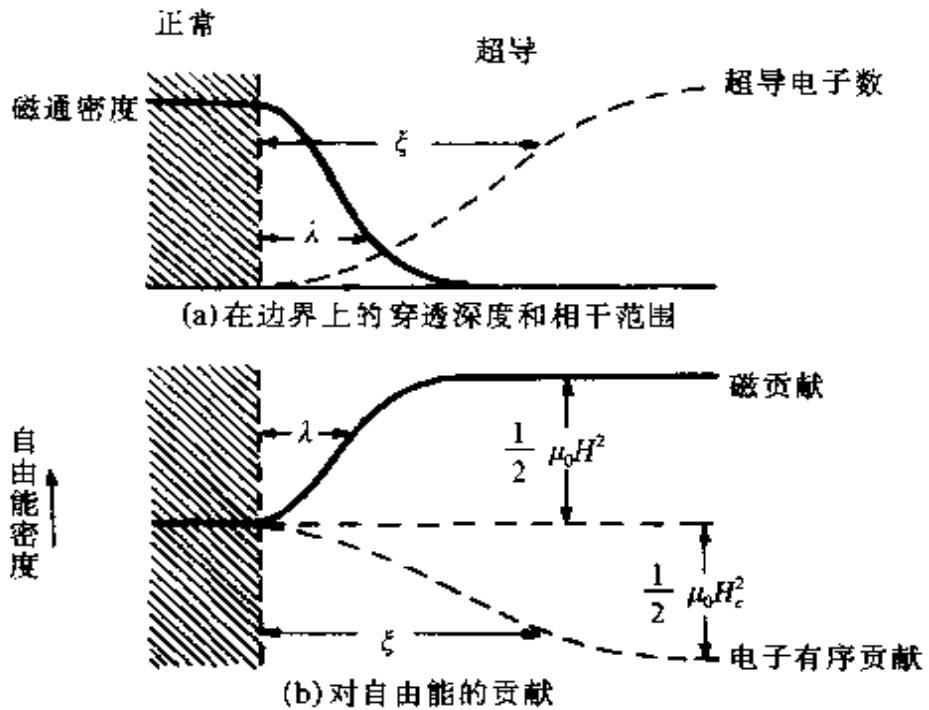


图 31.18 界面能起源示意图.

情况下, 可设有界面时磁场  $h(x)$  及序参量  $\varphi(x)$  分别为

$$h(x) = H_c, \varphi(x) = 0; \quad x \geq 0, \quad (31.48a)$$

$$h(x) = 0, \varphi(x) = \varphi_0, \quad x = +\infty. \quad (31.48b)$$

在  $0 \leq x \leq +\infty$  区域,  $h(x)$  和  $\varphi(x)$  一般应由 GL 方程 (31.34) 解出. 因为超导体的吉布斯自由能  $G_s$  为

$$G_s = F_s - BH_s. \quad (31.49)$$

$F_s$  则由式 (31.33) 表示, 注意一维情况及无界面存在时的  $G_s - G_i = \frac{1}{2} \mu_0 H_c^2$ , 界面能为

$$\begin{aligned} \sigma_m &= \int_0^\infty (\Delta G_s - \frac{1}{2} \mu_0 H_c^2) dx \\ &= \int_0^\infty (\Delta F_s - \mu_0 M H_c - \frac{1}{2} \mu_0 H_c^2) dx \\ &= \int_0^\infty (\alpha \varphi^2 + \frac{1}{2} \beta \varphi' + \frac{1}{2m} \left| \left( \frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx} - e^* A \right) \varphi \right|^2 \\ &\quad + \frac{1}{2\mu_0} h^2 - \mu_0 M H_c - \frac{1}{2} \mu_0 H_c^2) dx. \end{aligned} \quad (31.50)$$

式中  $\Delta G$  和  $\Delta F$ , 分别表示  $G_s - G_n$  和  $F_s - F_n$ . 在一些特殊情况下, 式(31.50)很容易算出<sup>(36)</sup>, 我们给出如下几个情况的结果:

$$\sigma_m = 0 \quad \text{当 } K = \frac{1}{\sqrt{2}} \text{ 时}, \quad (31.51a)$$

$$\sigma_m = 1.89\xi \cdot \frac{1}{2} \mu_0 H_c^2 \quad \text{当 } K \ll 1 \text{ 时}, \quad (31.51b)$$

$$\sigma_m = -\lambda \cdot \frac{1}{2} \mu_0 H_c^2 \quad \text{当 } K \gg 1 \text{ 时}, \quad (31.51c)$$

在一般情况下, 有

$$\sigma_m < 0 \quad \text{当 } K > \frac{1}{\sqrt{2}} \text{ 时}, \quad (31.51d)$$

$$\sigma_m > 0 \quad \text{当 } K < \frac{1}{\sqrt{2}} \text{ 时}. \quad (31.51e)$$

表面能  $\sigma_m > 0$  使超导体内出现 N-S 界面时在能量上不利, 而负表面能情况正好相反. 表面能的正负对超导体的性质有重要影响. 阿勃里柯索夫理论(下面将讨论)更简明地说明了这一点.

在历史上, 伦敦首先引入了表面能的概念. 他首先注意到, 由于迈斯纳态完全排斥磁通, 使块超导体在外场  $H$  中能量密度升高了  $\frac{1}{2} \mu_0 H^2$ , 因而完全排斥磁通在能量上不处于最低态, 除非正的界面能的存在. 可以预料, 对适当形状的超导体, 在一定的外场中内部产生一定形状的正常区(正常区和超导区同时存在即形成了 N-S 界面)或反过来, 对  $\sigma_m < 0$  的超导体在能量上是有利的, 是一种平衡态. 阿布里考索夫理论的成功是 GL 理论应用的最突出的例子.

## § 31.10 磁通量子化

我们现在进一步考虑, 超导态的金属内出现正常区域(或者超导环, 环内是真空或绝缘体)后, 磁场将穿透正常区; 环绕正常区的面积的总磁通量是多少?

参看图 31.19, 处在磁场中的块超导体, 体内出现正常区, 即有“ $\times$ ”号区, 相界是  $c$ . “ $\times$ ”也表示外磁场垂直纸面向内. 由于 N-

$S$  界面上磁场透  $\lambda$ ,  $S$  区内距  $c$  约  $\lambda$  范围内也有磁通量. 当然, 这部分磁通量已在相界  $c$  以外.

现在利用 GL 电流方程(31.34b)来看一下, 在深入超导体内部的周界  $L$  内的磁通的值, 按磁通定义

$$\Phi_L = \iint_{L \text{ 内}} \mathbf{h} \cdot d\mathbf{s} = \oint_L \mathbf{A} \cdot d\mathbf{l}, \quad (31.52)$$

$\Phi_L$  是超导体内任意周界内的磁通, 等式右边的回路积分沿周界  $L$ . 将式(31.34b)代入式(31.52), 得到

$$\Phi_L = \oint_L \left[ -\mu_0 \lambda^2 \mathbf{J}_s + \frac{e^* \hbar}{2m^* i} (\phi^* \nabla \phi^*) \lambda^2 \right] \cdot d\mathbf{l}, \quad (31.53)$$

式中  $\lambda$  是式(31.42)定义的穿透深度. 设

$$\phi = |\psi| e^{i\gamma}, \quad (31.54)$$

式中  $\phi$  和相位  $\gamma$  都是位置的函数. 用式(31.54)代入式(31.53)后

$$\begin{aligned} \Phi_L &= \oint_L \left[ -\lambda^2 \mu_0 \mathbf{J}_s + \frac{e^* \hbar n_s}{m^*} \lambda^2 \nabla \gamma \right] d\mathbf{l} \\ &= \oint_L \left[ \frac{\hbar}{e^*} \nabla \gamma - \mu_0 \lambda^2 \mathbf{J}_s \right] \cdot d\mathbf{l}. \end{aligned} \quad (31.55)$$

$\phi$  的单值性要求

$$\frac{\hbar}{e^*} \oint_L \nabla \gamma \cdot d\mathbf{l} = 2N\pi \frac{\hbar}{e} = N\phi_0 \quad N = 0, 1, 2, \dots, \quad (31.56)$$

所以(注意  $2\pi\hbar = h$ )

$$\Phi_L = N\phi_0 = \mu_0 \lambda^2 \oint_L \mathbf{J}_s \cdot d\mathbf{l} \quad N = 1, 2, 3, \dots. \quad (31.57)$$

如果回路  $L$  深入超导体内部, 则迈斯纳效应要求  $\mathbf{J}_s = 0$ . 于是

$$\Phi_L = N \cdot \phi_0 \quad N = 0, 1, 2, 3, \dots, \quad (31.58)$$

式中

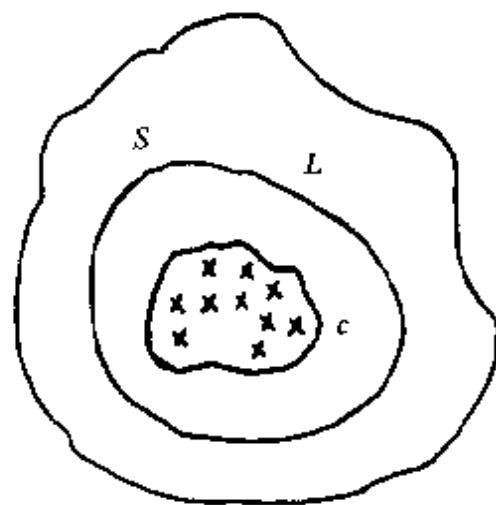


图 31.19 超导体中的一块正常区.  
 $S$  是相界,  $L$  是积分回路.

$$\phi_0 = \frac{h}{e} = 2.07 \times 10^{-15} (\text{Wb}), \quad (31.59)$$

$e^* = 2e$  为库伯对的电量. 伦敦首先得到这个结果, 并称  $N\phi_0$  为“全磁通”,  $\phi_0$  为“磁通量子”<sup>[29]</sup>. 式(31.56)说明超导体内的全磁通量是量子化的. 迄今已知, 除超导体外, 液氮也具有这种量子化现象. 在这里, 微观现象在宏观尺度内表现出来了, 又常被称为“宏观量子效应”.

实验已观测到磁通量子化现象, 并测得  $\phi_0$  确为式(31.59)的值, 这是库伯对存在并导致超导电现象的有力证据<sup>[30, 31]</sup>.

我们要注意, 一般说, 全磁通  $N\phi_0$  并非相界  $c$  所包的正常区的磁通量  $\phi_0$ . 如果  $L$  是  $c$ , 则在  $N-S$  界面上,  $J_s \neq 0$ . 但是  $\lambda$  和宏观尺度比是很小的, 当  $L$  离开  $c$  稍微深入超导区时,  $J_s \approx 0$ , 因而全磁通和  $N$  区内的磁通量相差甚小. 一般就认为超导环(由上面可知环不一定是圆环)中的磁通是量子化的.

我们也很容易证明, 因为零电阻性要求超导体在稳定态  $J=0$ , 所以

$$\frac{d}{dt}(N\phi_0) = 0 \quad N\phi_0 = \text{常数}, \quad (31.60)$$

这个性质叫全磁通量守恒.

## II 超导体的磁性质

本节主要由 GLAG 理论来讨论超导体的磁性质. 在高约化磁场, 阿布里考索夫由线性化的 GL 方程成功地预言了混合态中磁通线阵列的存在以及其它的性质. 在低约化磁场, 伦敦模型可以得到很好的结果. 在这两种理论处理的基础上再综述整个混合态磁场范围内的性质. 以上性质是  $K > \frac{1}{\sqrt{2}}$  的超导体, 即 I 类超导体

的特征, 它们与其负界面能有关. 对  $K < -\frac{1}{\sqrt{2}}$  的超导体, 即 II 类超导体, 其界面能为正值, 也不出现混合态, 但是样品的几何因子也

会产生另一种超导和正常两相共存的态，即中间态。对中间态只作简单的叙述。近年来对  $K = \frac{1}{\sqrt{2}}$  的超导体也作了许多研究工作<sup>[32]</sup>，我们不予讨论。

### § 31.11 超导电性的成核场

(a) 块样品中的成核场  $H_{c2}$ <sup>[6]</sup> 先考虑块样品内部的超导电成核磁场，内部可以忽略表面的影响。设磁场是空间均匀并不随时间变化的。在足够强的磁场中，样品处于正常态。现在逐步减小磁场强度，当小到某一值时，正常态变成绝对不稳定，微小扰动就会导致超导态在样品内成核。下面讨论“这一磁场值多大？是否就是热力学场  $H_c$ ？”这个问题。

我们从 GL 方程出发。在超导电性刚成核时序参量  $\varphi$  很小，故 GL 方程中有关  $\varphi$  的高次项可略去，使 GL 方程线性化。此时磁通密度  $\mathbf{h} = \nabla \times \mathbf{A}$  和外场  $\mu_0 H$  相同。方程(31.34a)和边界条件可写成

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{2m^*} \left( \frac{\hbar}{i} \nabla + e^* \mathbf{A} \right)^2 \varphi = -\alpha \varphi, \\ \varphi|_\infty = 0 \end{array} \right. \quad (31.61a)$$

$$(31.61b)$$

约定磁场方向为 Z 轴方向，取规范  $\mathbf{A} = (0, \mu_0 H x, 0)$ 。这个问题形式上和一个质量为  $m^*$ 、电荷为  $-e^*$  的粒子在磁场  $H$  中的本征值问题相同，只须把  $-\alpha$  和能量本征值  $E$  等同。所以这就是有名的朗道能级问题。展开后，式(31.61a)变为

$$-\frac{\hbar^2}{2m^*} \frac{d^2 \varphi}{dx^2} + \frac{1}{2} m^* \omega^2 (x - x_k)^2 \varphi = -\alpha \varphi, \quad (31.62)$$

式中

$$\varphi(x, y) = \phi(\chi) e^{iky}, \quad (31.63)$$

$$\omega = \frac{\mu_0 H e^*}{m^*}, \quad (31.64)$$

$$x_k = \frac{\hbar k}{\mu_0 e^* H}, \quad (31.65)$$

$$k = \text{任意常数} . \quad (31.66)$$

式(31.62)是线性谐振子的本征方程形式. 本征值为

$$-\alpha = (n + \frac{1}{2})\hbar\omega \quad n=0,1,2,\dots, \quad (31.67)$$

$\alpha$  是决定于样品的常数, 所以  $\omega$  的最大值相当于上式  $n=0$ , 即  $\varphi \neq 0$  允许的最大的  $\omega$  为  $-\frac{2\alpha}{\hbar}$ . 此时的外场就是允许的最大值, 它具体为

$$H = \frac{-\alpha m}{\mu_0 e \hbar} = \sqrt{2} K H_c = \frac{\phi_0}{2\pi\mu_0 \xi^2} \equiv H_{c2}. \quad (31.68)$$

上式中的变换用了(31.28, 39, 42, 46)诸式和  $e^* = 2e$ ,  $m^* = 2m$ .  $H_{c2}$  是超导体内部超导态区域开始出现(成核)的外磁场, 叫“第二临界磁场”或“上临界磁场”. 也叫“块样品的超导电成核磁场”. 以上讨论对有任意  $K$  值的样品都是成立的, 首先由阿布里考索夫提出. 由式(31.68), 对不同的  $K$  值就有如下三种情况:

(1)  $K < \frac{1}{\sqrt{2}}$ . 此时  $H_{c2} < H_c$ . 超导电性在样品内成核要到外场小于  $H_c$  时才开始. 在  $H_{c2} < H < H_c$  的范围, 样品是处于“超冷”的正常相. 鉴于  $H < H_c$  后  $G_n < G_s$ , 这种正常相是亚稳相.  $K < \frac{1}{\sqrt{2}}$  的超导体叫“Ⅰ类超导体”, 绝大部分元素超导体, 如已提到的水银、铅等都是Ⅰ类超导体.

(2)  $K = \frac{1}{\sqrt{2}}$ .  $H_{c2} = H_c$ . 这种超导体有些特殊的性质<sup>[32]</sup>.

(3)  $K > \frac{1}{\sqrt{2}}$ .  $H_{c2} > H_c$ . 成核场  $H_{c2}$  比  $H_c$  高. 这样的超导体叫

“Ⅱ类超导体”. 当  $K \gg \frac{1}{\sqrt{2}}$  时,  $H_{c2} \gg H_c$ . 这表明, 高  $K$  值超导体可能具有很高的上临界场. 在元素超导体中, 只有 Nb 和 V(铌和钒)是Ⅱ类超导体. 它们的  $K$  值也在 1 附近. 但是现在发现有多种  $H_{c2}$  很高的超导体, 例如铌基固溶体, A15 化合物等. 除高温超导体外,  $H_{c2}$  最高的超导体是夏夫累(chavrel)相化合物. 如  $\text{PbMo}_6\text{S}_8$ , 其  $\mu_0 H_{c2}(0\text{K}) \approx 60\text{T}$ .  $\text{Pb}_{0.7}\text{Eu}_{0.3}\text{Gd}_{0.2}(\text{Mo}_6\text{S}_8)$  的  $\mu_0 H_{c2}(0) \approx 70\text{T}$ (都是

外推值).  $K$  值不仅与材料种类有关,而且与平均自由程有关<sup>[33,34]</sup>. 这由式(31.47)可以看出. 合金元素、杂质和各种缺陷等除了对材料的其它影响外,还影响  $K$  值. 原来  $K < \frac{1}{2}$  的 I 类超导体,通过合金化或引入缺陷(这些都能使平均自由程减小)后可以转变为  $K > \frac{1}{2}$  的 I 类超导体. 若干已有实际应用、或研究方便、或有实用潜力的材料的  $H_c$  值列于表 31.2 和表 31.3.

I 类超导体平衡性质的实验研究结果第一个由苏伯尼柯夫等在 1937 年报道<sup>[5]</sup>. 可能是由于战争,也可能由于他们的工作发表于苏联,未引起人们的重视. 直到 1952 年,阿布里考索夫根据 GL 理论已得出本节和下面将要讨论的磁通线阵列等内容,但还是没有被人们所理解,他的论文被推迟到 1957 年才发表. 因为在那时以及以前,大量研究的是 I 类超导体的性质. 在阿布里考索夫的工作以后,特别是关于阿布里考索夫磁通线阵理论被中子衍射和缓饰实验所证实后,许多关于 II 类超导体的研究才广泛开展起来. 这些研究使得 II 类超导体作为一种新兴的材料,一种潜力难以估量的节能材料的理想(最早有这种理想并企图付诸实施的可能就是翁纳斯. 因为他第一个试图制作超导磁体)逐步变为现实.

(b) 表面附近的成核场  $H_{c3}$  上面的讨论没有计及表面的影响,相当于考虑无限大的样品. 为了考虑表面对成核场的影响,可以讨论一个半无限大的超导体中表面附近的成核场.

设超导体占据  $x \geq 0$  的半无限空间,其表面与  $x = 0$  的平面(YZ 平面)重合,  $x < 0$  的区域为真空或绝缘体,外磁场方向是 Z 轴方向. 这时  $\varphi$  的方程仍和上面的式(31.61a)相同,在  $x \geq 0$  时成立. 表面的影响表现为下式中的新的边界条件:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{2m} \left[ \frac{\hbar}{i} \nabla + e^* A \right]^2 \varphi = -\alpha \varphi \quad 0 \leq x \leq \infty, \\ \left. \frac{d\varphi}{dx} \right|_0 = 0 \quad \varphi|_{x=0} = 0. \end{array} \right. \quad (31.69b)$$

现在需要知道新的边界条件(31.69b)对方程(31.69a)的本征值的

影响，我们仍寻求如下形式的解：

$$\left\{ \begin{array}{l} \varphi = \phi_k(x) \exp(iky), \\ \phi_k(x) = \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{x-x_k}{\xi}\right)^2\right], \\ x_k = \frac{\hbar k}{\mu_0 e^* H}, \\ k = \text{任意常数}. \end{array} \right. \quad (31.70)$$

$H$  仍是外场强度，由于  $k$  是任意常数，一个能级（一个  $\omega$ ）有许多  $x_k$ （许多  $\phi_k$ ）， $\varphi(x, y)$  的解是高度简并的。无限大超导体中任何有限的  $x_k$  值都满足  $\varphi_{x=\infty}=0$  的边界条件，但在界面附近，除  $x_k=0$  时仍满足  $\frac{d\varphi}{dx}|_{x=0}=0$  的边界条件外，在  $x_0 \gtrsim \xi$  时，(31.69b) 的条件不能满足。精确的解方程后得到下列的成核最低本征值<sup>[35]</sup>：

$$|\alpha| = 0.59 \frac{e\hbar}{2m} \mu_0 H. \quad (31.71)$$

对一定  $|\alpha|, H$  满足此式，则在表面附近超导电成核。记这个磁场  $H$  为  $H_{c3}$ ，叫“第三临界场”或“表面成核场”。按此定义并利用式 (31.71)，我们得到  $H_{c3}$  的大小为

$$H_{c3} = \frac{1}{0.59} H_{c2} = 1.695 H_{c2} = 2.4 K H_c. \quad (31.72)$$

顺便指出，理论与实验都证实，表面成核场的大小与表面和磁场间的夹角有关。式 (31.72) 是样品表面和磁场平行的情况。在表面和磁场垂直时， $H_{c3} = H_{c2}$ 。在一般角度下，表面成核场  $H_{c3}$  值在  $1.695 H_{c2}$  与  $H_{c2}$  之间。

鉴于  $H_{c3} = 2.4 K H_c$  这个结论与  $K$  大小无关，在 I 类超导体的表面，成核场也提高。按上面结果，当  $K > 0.417$  时， $H_{c3} > H_c$ ，样品表面在外场高于  $H_c$  时出现超导电性。

正常金属和超导金属的界面不能用边界条件 (31.69b)，而应改成下式：

$$\left. \frac{d\varphi}{dx} \right|_{x=0} = \frac{\varphi}{b}, \quad (31.73)$$

$b$  的大小约为数十纳米, 因而也不能得到本节的  $H_{c2}$  结果. 边界条件式(31.73)实际是不利于超导成核. 所以表面超导电性为镀在上面的正常导体所“抑制”. 因为超导电流的法向分量和  $\frac{d\varphi}{dx}|_{x=0}$  成比例, 条件(31.73)表示有超电流“漏入”正常金属. 库伯对电子漏入的结果, 使和超导体接触的正常导体在界面附近数纳米厚的一层也在一定条件下变成超导的, 这种 N-S 界面两侧互相影响的情况叫“邻近效应”. 人们对邻近效应在理论上和实验上都进行了大量的研究<sup>[21,35]</sup>.

### § 31.12 阿布里考索夫磁通线阵态

现在回到块 I 类超导体内性质的讨论. 我们经常讨论一个无限大的超导体, 但实际样品总是有限的. 考虑一个细长圆柱样品, 置于匀强磁场中, 场  $H$  的方向作为  $Z$  方向, 并和柱轴平行. 当柱长远大于其直径时就是“细长”的含义, 此时退磁因子近乎零. 当直径远大于  $\lambda$  和  $\xi$  时, 表面影响可以忽略, 这时样品可当作无限大.

在外磁场低于  $H_{c2}$  后样品中的序参量  $\varphi$  就不为零, 超导体中磁通密度的局域值或称微观场  $h(r)$  也不与外场  $H$  同, 因为有逆磁的屏蔽电流了. 因而一般情况要从一对耦合的非线性的完整的 GL 方程出发来求解, 这非常困难. 阿布里考索夫讨论  $H \leq H_{c2}$  的情况<sup>[36]</sup>. 此时完整的 GL 方程的解  $\varphi$  必然和线性化解  $\varphi_L$  有密切的相似性.  $\varphi_L$  满足如下方程:

$$\frac{1}{2m^*} \left( \frac{\hbar}{i} \nabla + e^* \mathbf{A}_0 \right)^2 \varphi_L = -\alpha \varphi_L, \quad (31.74a)$$

$$\nabla \times \mathbf{A}_0 = (0, 0, \mu_0 H_{c2}). \quad (31.74b)$$

前面已经看到, 在  $\mathbf{A}_0 = (0, \mu_0 H_{c2}x, 0)$  的情况, 此方程的一个解是

$$\begin{aligned} \varphi_L &= e^{ikx} \exp \left[ -\frac{1}{2} \left( \frac{x - x_k}{\xi} \right)^2 \right], \\ x_k &= \frac{\hbar k}{2e\mu_0 H_{c2}}, \end{aligned} \quad (31.75)$$

其中  $k$  是任意常数. 这说明超导电性可以在样品中任意地方

$x=x_*(k)$  处成核，能级是高度简并的，通解应是  $\varphi_L$  的叠加

$$\varphi_L = \sum_k C_k e^{ikx} \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{x-x_*}{\xi}\right)^2\right]. \quad (31.76)$$

实际晶体总是有一定尺寸的，把  $\varphi_L$  理解成超导电子对的波函数，波矢  $k$  也应是量子化的。我们还期待在  $X$  和  $Y$  方向的周期性解。 $Y$  方向周期性的解可让  $k$  量子化为  $k=nk_0$ ，这里  $n$  为整数。 $\varphi_L$  写成

$$\left( \text{注意}, x_* = n \frac{\hbar k_0}{2e\mu_0 H_{c2}} = nx_0 \right)$$

$$\varphi_L = \sum_{n=-\infty}^{\infty} C_n \cdot e^{inx/y} \cdot \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{x-nx_0}{\xi}\right)^2\right]. \quad (31.77)$$

$\varphi_L$  在  $Y$  方向是周期性的，周期是

$$\lambda_y = \frac{2\pi}{k_0}, \quad (31.78)$$

因  $\varphi_L(x, y+\lambda_y) = \varphi_L(x, y)$ 。 $X$  方向的周期性需要作某些假设。阿布里考索夫设  $C_{n+p} = C_n$ ， $p$  是某些整数。此时  $\varphi_L$  在  $X$  方向是准周期的，周期为

$$\lambda_x = p \cdot x_0 = p \cdot \frac{2\pi\hbar}{2e\mu_0 H_{c2}} \cdot \frac{1}{\lambda_y}. \quad (31.79)$$

因  $\varphi_L(x+\lambda_x, y) = \varphi_L(x, y) \cdot e^{ipk_0y}$ ， $|\varphi_L(x+\lambda_x, y)|^2 = |\varphi_L(x, y)|^2$ ，所以说  $\varphi_L$  在  $X$  方向是准周期性的。按照 GL 电流方程 (31.34b)，并以  $\varphi_L$  代入电流方程，可得到超导序参量  $\varphi_L$  引起的逆磁场是

$$\mathbf{h}_L = -\frac{\mu_0 e \hbar}{2m} |\varphi_L|^2 \hat{z}, \quad (31.80)$$

$\hat{z}$  是  $Z$  方向的单位矢量。因此，也可以得到相应的平均磁感强度  $\mathbf{B} = \int_V d\mathbf{r} [\mathbf{h}(\mathbf{r})] = \int_V d\mathbf{r} [\mathbf{h}_L(\mathbf{r}) + \mu_0 \mathbf{H}]$ ， $V$  是样品体积。记

$$h = \frac{1}{V} \int_V d\mathbf{r} \mathbf{h}, \text{ 则}$$

$$\mathbf{B} = \mathbf{h}_L(\mathbf{r}) + \mu_0 \mathbf{H}. \quad (31.81)$$

这样，我们从式 (31.80) 知道，逆磁场  $h_L$  和  $|\varphi_L|^2$  成正比，等磁场线就是  $\varphi_L$  的等值线。由麦克斯韦方程  $\nabla \times \mathbf{h}_L = \mu_0 \mathbf{J}_L$  ( $\mathbf{J}_L$  是局域屏蔽

电流密度), 可得到

$$J_{Lx} = -\frac{eh}{2m\partial y} |\varphi_L|^2, J_{Ly} = \frac{eh}{2m\partial x} |\varphi_L|^2, \quad (31.82)$$

这表示  $J_L$  电流线和  $|\varphi_L| = \text{常量}$  的线重合.

要完全确定样品内  $\varphi_L$  和  $h$  的具体值就要确定式(31.77)中的  $(p+1)$  个叠加系数, 例如如  $c_0, \dots, c_{p-1}$  和  $x_0$  (即  $k_0$ ), 这可如下确定. 把  $\varphi_L$  和  $n$  代入自由能  $F$ , 然后由  $F$  的极小值条件

$$\frac{\partial F}{\partial x_0} = 0, \quad (31.83a)$$

$$\frac{\partial F}{\partial c_n} = 0, |n| = 0, 1, \dots, p-1 \quad (31.83b)$$

决定  $(p+1)$  个常数  $x_0, c_0, c_1, \dots, c_{p-1}$ . 已研究过的只限于  $p=1$  和  $p=2$  两种情况<sup>[37]</sup>. 具体计算得到  $p=1$  时,  $x_0 = \sqrt{2\pi}\xi(T)$ . 这时  $|\varphi_L|$  在  $X$  和  $Y$  方向都是周期性的, 周期  $\lambda_x = \lambda_y = x_0$ . 因此,  $n_s(x, y) = |\varphi_L(x, y)|^2$  具有正四角形格子对称, 格子参数是  $x_0$ . 相应,  $h(x, y)$  和  $J_L(x, y)$  也具有同样对称性. 在图 31.20 中示出了这三个量中的  $|\varphi_L|^2$  在空间的相对变化曲线, 也就是令最大的  $\varphi_L$  ( $h$  和  $J_L$ ) 为 1, 此时就不必计算  $c_0$ . 由图 31.20 可以看出, 每一个单位胞内的磁通应为  $\phi = \mu_0 H_{c2} \cdot \lambda_x \cdot \lambda_y$ , 用(31.78)和(31.79)两式得

$$\phi = \phi_0 = \frac{2\pi\hbar}{2e} = \frac{h}{2e} = \mu_0 H_{c2} \cdot 2\pi\xi^2. \quad (31.84)$$

这样,  $\varphi$  参量分布阵列的每个单位胞中的磁通量等于一个磁通量子. 磁通量子线在样品内排列成阵, 叫“磁通量子线阵列”, 简单地就称“磁通线阵”. 在图 31.21 中是  $p=2$  的计算结果. 此时  $x_0 = 2\sqrt{\frac{\pi}{\sqrt{3}}}$ , 相应的磁通线阵有六次轴的对称性. 每个最小单位胞是三角形, 通常叫“三角格子”, 后来的实验观测证实三角格子和正方格子的磁通线排列都是存在的, 参见图 31.38 和图 31.39.

I 类超导体在外场  $H$  小于  $H_{c2}$  时体内出现量子化的磁通线阵列, 这是阿布里考索夫运用 GL 理论预言的, 对 II 类超导体的研

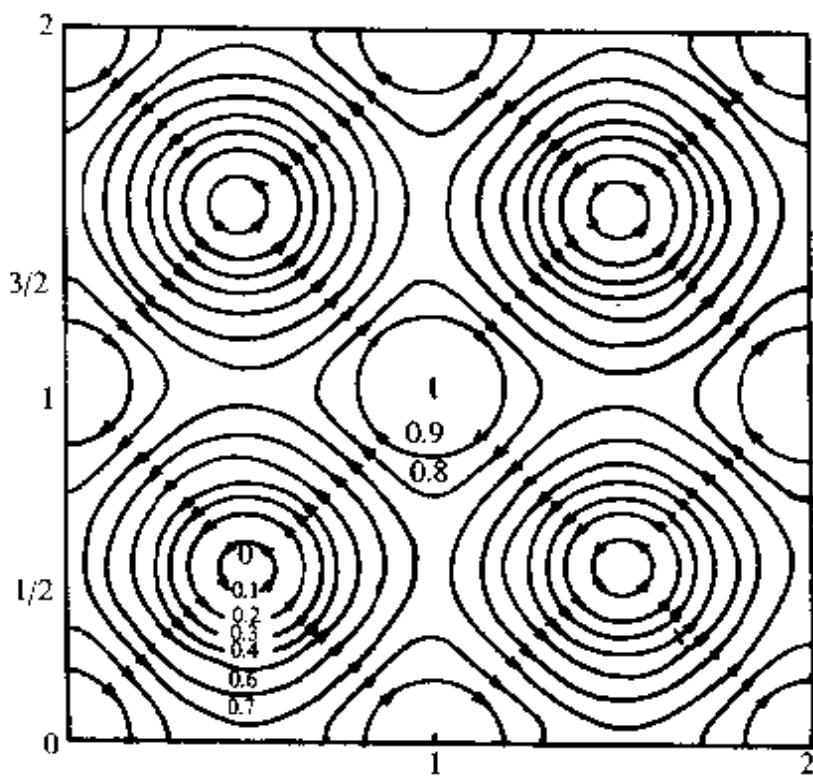


图31.20 正方格子序参量等值线,最大序参量的数值为1.

长度单位是  $\sqrt{2\pi}\xi$ ,  $H \approx H_{c2}$ .

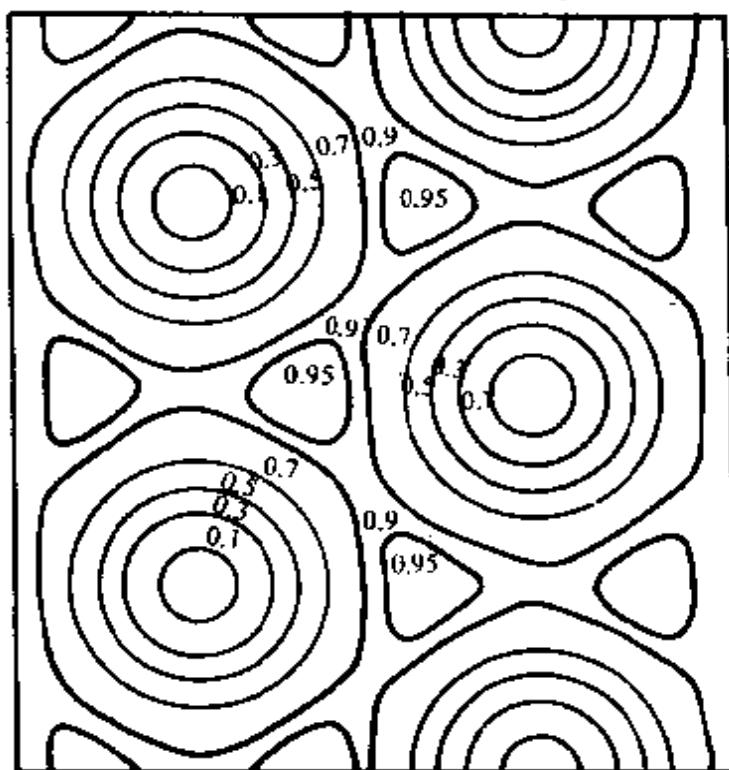


图31.21 三角格子序参量等值线,序参量最大值为1.

最近两根线中心相距  $2\sqrt{\frac{\pi}{\sqrt{3}}}\xi$ ,  $H \approx H_{c2}$ .

究起了极大的推动作用,故称“阿布里考索夫磁通线阵态”.每一个磁通线为一个涡旋(vortex)所环绕,故也称为“阿布里考索夫涡旋线阵态”简称涡旋线阵态.有时也称为磁通点阵,涡旋点阵.

### § 31.13 $H \leq H_{c2}$ 的磁化曲线

决定高场性质的关键参量是  $\varphi_L(\mathbf{r})$ , 但用它求得其它量不是易事. 不过, 在只要求知道空间平均值的情况下, 例如磁化强度  $M$ 、磁通密度  $B$  或其它平衡热力学量, 可以使用下述简单方法<sup>[12]</sup>.

因为  $F = F(x_0, c_n)$ , 所以

$$\delta F = \sum_{i=0}^{p-1} \frac{\partial F}{\partial C_i} \delta C_i + \frac{\partial F}{\partial x_0} \delta x_0.$$

按式(31.83), 有

$$\delta F = 0.$$

今把  $F$  视为  $\varphi_L$  的函数,  $F = F(\varphi_L)$ . 设  $\epsilon$  是一小常量, 当  $\varphi_L$  增加到  $(1+\epsilon)\varphi_L$  时, 仍有  $\delta F = 0$ . 在精确到  $\epsilon$  的一次幂时, 由条件  $\delta F = 0$ , 得到

$$\int_V d\mathbf{r} \left[ \alpha |\varphi_L|^2 + \beta |\varphi_L|^4 + \frac{1}{2m^*} \left| \left( \frac{\hbar}{i} \nabla - e^* \mathbf{A} \right) \varphi_L \right|^2 \right] = 0, \quad (31.85a)$$

式中  $V$  是样品体积. 此式按平均号可写成

$$\overline{\alpha |\varphi_L|^2} + \overline{\beta |\varphi_L|^4} + \frac{1}{2m^*} \overline{\left| \left( \frac{\hbar}{i} \nabla - e^* \mathbf{A} \right) \varphi_L \right|^2} = 0, \quad (31.85b)$$

式中的矢量势  $A$  和局域场  $h$  的关系为  $\nabla \times A(\mathbf{r}) = h(\mathbf{r})$ . 把磁通密度  $h$  和矢量势  $A$  改写成以下两项:

$$h = \mu_0 H_{c2} + h_1, \quad (31.86)$$

$$A = A_0 + A_1, \quad (31.87)$$

这里

$$h_1 = \mu_0 H - \mu_0 H_{c2} + h_1, \quad h_1 = \nabla \times A_1$$

是磁通密度和矢量势与  $H_{c2}$  时的偏离. 它们来源于两方面: 一是外场略小于  $H_{c2}$ , 二是超导屏蔽电流产生的逆磁场. 故  $h_1$  是小量. 利

用  $\varphi_L$  的方程(31.74), 展开式(31.85b), 当保留到  $A_1$  的一次幂时, 式(31.85)简化为

$$\overline{\beta |\varphi_L|^4} - \overline{A_1 \cdot J_L} = 0. \quad (31.88)$$

此式左边第二项经分部积分后有

$$\overline{\beta |\varphi_L|^4} - \frac{1}{\mu_0} \overline{\mathbf{h}_1 \cdot \mathbf{h}_L} = 0. \quad (31.89)$$

由  $\mathbf{h}_1 = \mu_0 \mathbf{H} - \mu_0 \mathbf{H}_{c2} + \mathbf{h}_L$  和式(31.80)代入后得

$$\overline{\beta |\varphi_L|^4} + \frac{e\hbar}{2m} |\varphi_L|^2 \left( \mu_0 \mathbf{H} - \mu_0 \mathbf{H}_{c2} - \frac{\mu_0 e\hbar}{2m} |\varphi_L|^2 \right) = 0. \quad (31.90)$$

再用式(31.46)和式(31.56)代入后有

$$\overline{|\varphi_L|} \left( 1 - \frac{1}{2K^2} \right) - |\varphi_L|^2 \overline{|\varphi_L|^2} \left( 1 - \frac{H}{H_{c2}} \right) = 0. \quad (31.91)$$

此式很重要, 因为它和  $\varphi_L$  的详细情况无关, 即与磁通线格子的类型无关. 假定我们确定了磁通线阵的具体类型, 我们能明确地算出相应于此种类型的参数  $\beta_A, \beta_A$  的定义是<sup>[37]</sup>

$$\beta_A = \overline{|\varphi_L|^4} / (\overline{|\varphi_L|^2})^2. \quad (31.92)$$

知道  $\beta_A$  后就可用式(31.91)求出  $\overline{|\varphi_L|^4}$  和  $\overline{|\varphi_L|^2}$ . 将  $\overline{|\varphi_L|^2}$  代入式(31.80)和式(31.81), 便求得了磁通密度. 简单的运算得到

$$B = \mu_0 \left( H - \frac{H_{c2} - H}{(2K^2 - 1)\beta_A} \right), \quad (31.93)$$

$$M = - \frac{H_{c2} - H}{(2K^2 - 1)\beta_A}. \quad (31.94)$$

系统的吉布斯自由能密度是

$$G_s(T, H) = G_n + \int -\mu_0 M dH = G_n - \frac{\mu_0 (H_{c2} - H)^2}{2(2K^2 - 1)\beta_A}. \quad (31.95)$$

系统的自由能密度也不难求获

$$F_s(T, B) = \frac{B^2}{2\mu_0} - \frac{(\mu_0 H_{c2} - B)}{\mu_0 [1 + (2K^2 - 1)\beta_A]} + F_n. \quad (31.96)$$

由  $G_s$  可以看出,  $\beta_A$  越小, 系统的  $G_s$  越小, 此磁通线阵就越稳定. 具

体计算得出,三角线阵的  $\beta_A = 1.16^{[38]}$ , 正方线阵的  $\beta_A = 1.18^{[37]}$ , 所以三角线阵比正方线阵更稳定些。实验观测说明,三角格子是更经常地出现的。实验有时也观测到样品中有正方线阵,一般认为这是由于样品有晶体缺陷,这些缺陷和磁通线的相互作用在一定情况下会导致正方线阵的形成。从式(31.95)还可以看出,只有  $K > \frac{1}{\sqrt{2}}$  的样品,即 I 类超导体中才可能出现磁通线阵。

阿布里考索夫的 II 类超导体理论是以 GL 发展的唯象概念为基础的。但是,高柯夫指出,在电子平均自由程为任意值的情况下,当序参量很小,序参量和磁场在空间变化缓慢,则金兹堡-朗道-阿布里考索夫理论可由温度接近  $T_c$  时的超导微观理论推出<sup>[26]</sup>。在高柯夫的理论中,  $\varphi(r)$  和能隙参量  $\Delta(r)$  相联系。这种建立在金兹堡、朗道、阿布里考索夫和高柯夫工作基础上的理论体系通常叫“GLAG”理论。后来,许多人将 GLAG 理论在不同方面作了推广<sup>[46]</sup>。

阿布里考索夫预言的磁通线阵态首先由克来别尔(D. Cribier)等在1964年用中子衍射的方法从实验上证实,后来又由缓饰技术的实验直接观测到,参见图31.38和图31.39。磁化强度实验证明,在  $H \lesssim H_c$  时,式(31.94)的线性关系确实成立,这是 GLAG 理论成功的证据。

## § 31.14 磁通线的结构和能量

(a) 磁通线的结构 从上节的讨论我们知道,外场很高( $H \lesssim H_c$ )时超导体内的序参量、超电流和磁通密度在空间的分布形成密度很高的阵列。或者说高场时磁通线密度大,线阵的格子参数  $\lambda_x$  和  $\lambda_y$  与  $\xi$  为同一量级大小,每一根磁通线受其它线的影响很大。在外场减小时,系统中的磁通密度  $B$  将随着减小。根据磁通密度和磁通线密度  $n$  间的关系

$$B = n\phi_0,$$

$n$  也将随着减小(这里的  $n$  就是单位体积中磁通线的总长度),因

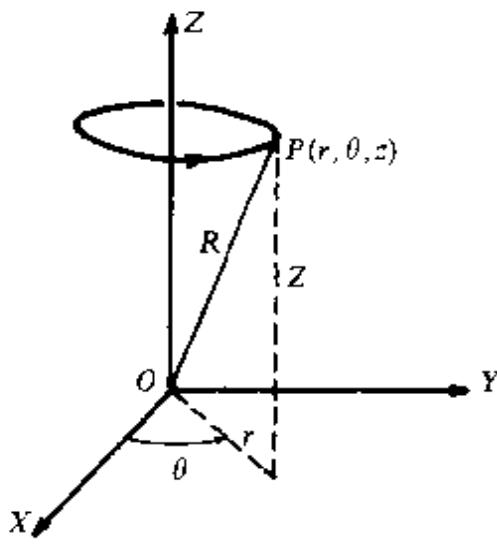


图31.22 原点在磁通线

中心处的柱坐标( $r, \theta, z$ )。

而相邻磁通线之间的距离增加。在外场足够低时, 相邻两磁通线的间距会远超过  $\xi$ , 每根线受其它磁通线的影响在此时便可以忽略, 成为“准孤立磁通线”。很自然, 准孤立磁通线的性质和高场时的“拥挤的磁通线”将有所不同。为了简单, 我们以下讨论  $K \gg 1$  的样品中的一根孤立磁通线。

取柱坐标( $r, \theta, z$ ), 原点在磁通线的中心, 磁场平行  $Z$  轴, 参见

图31.22. 由于  $\varphi(r, \theta)$  的变化距离为  $\xi(T)$ , 在  $r > \xi$  后,  $\varphi$  已基本上和零场中的序参量  $\varphi_0$  相同, 所以作为一个很好的近似, 我们取

$$\varphi(r, \theta) = |\varphi_0| e^{i\theta} \quad r > \xi. \quad (31.97)$$

将此式代入 GL 第二方程(31.34b)就得到

$$\lambda^2 \nabla \times \nabla \times \mathbf{A} + \mathbf{A} = \frac{\phi_0}{2\pi r} \hat{\theta} \quad r > \xi, \quad (31.98a)$$

式中  $\hat{\theta}$  是  $\theta$  增加方向的单位矢量,  $\lambda$  是穿透深度。考虑到一根磁通线的磁通量是  $\phi_0$  和  $\xi \ll \lambda$ , 上式可写成(两边取旋度)

$$\lambda^2 \nabla \times \nabla \times \mathbf{h} + \mathbf{h} = \delta(r) \phi_0 \hat{z} \quad \xi \rightarrow 0, \quad (31.98b)$$

式中  $\hat{z}$  是磁场方向的单位矢量,  $\delta(r)$  是二维  $\delta$  函数。如果我们将在上式对半径  $r \gg \lambda$  的面积  $S$  积分, 就得到

$$\int \mathbf{h} \cdot d\mathbf{s} + \lambda^2 \oint \nabla \times \mathbf{h} \cdot d\mathbf{l} = \phi_0.$$

此处线积分沿面积  $S$  的周界进行, 因为  $r \gg \lambda$  时,  $\nabla \times \mathbf{h} = \mu_0 \mathbf{J}_s = 0$ , 因此上式进一步得到

$$\int \mathbf{h} \cdot d\mathbf{s} = \phi_0.$$

这一结果使我们容易理解式(31.98b)右边出现的项。利用麦克斯韦方程  $\nabla \cdot \mathbf{h} = 0$ , 我们从式(31.98b)得到

$$\lambda^2 \nabla^2 \mathbf{h} \cdot \mathbf{h} = -\phi_0 \delta(r) \quad (31.98c)$$

方程(31.98c)有如下精确解:

$$\mathbf{h}(r) = \frac{\phi_0}{2\pi\lambda^2} K_0\left(\frac{r}{\lambda}\right) \hat{z}, \quad (31.99)$$

$K_0$ 是零阶虚宗量贝塞尔函数. 相应的超电流是

$$\mu_0 \mathbf{J}_s = \nabla \times \mathbf{h} = \frac{\phi_0}{2\pi\lambda^3} K_1\left(\frac{r}{\lambda}\right) \hat{\theta}, \quad (31.100)$$

$K_1$ 是一阶虚宗量贝塞尔函数. 中子衍射实验证明, 在  $r \gg \lambda$  时式(31.99)确实和实验结果符合得很好, 参见图31.23(b)<sup>[39]</sup>.

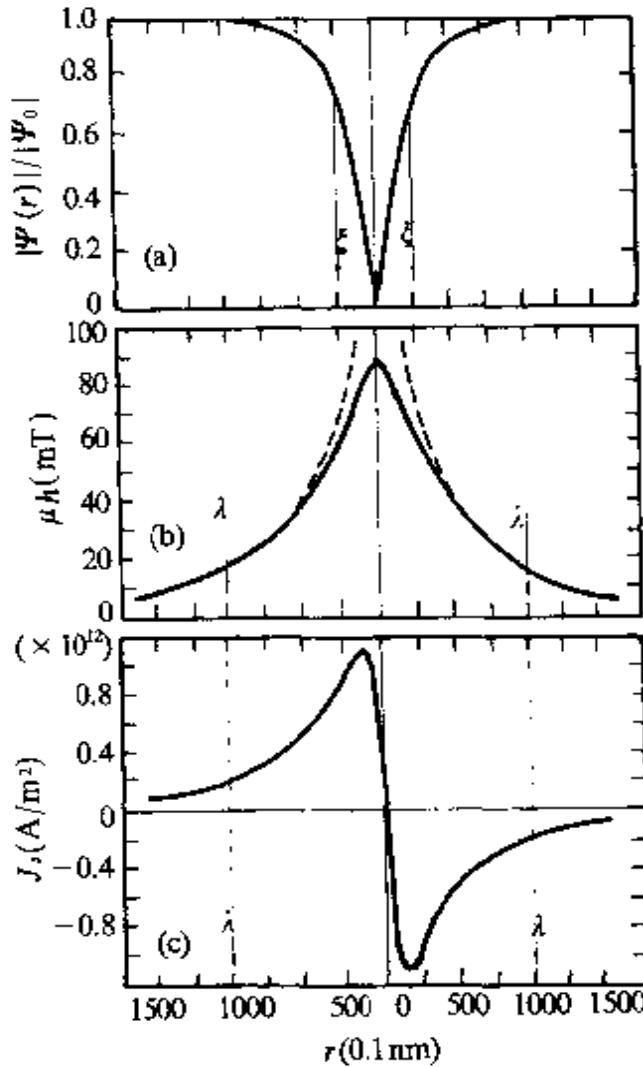


图31.23 Nb<sub>33</sub>Ta<sub>27</sub>合金中的一根磁通线的三个参量的数值计算值(虚线)和测量值(实线). (a)序参量; (b)磁通密度; (c)电流密度,  $T=4.2\text{K}$ ,  $K=4$ .

根据  $K_0$  的渐近式, 我们有

$$h(r) \approx \frac{\phi_0}{2\pi\lambda^2} \ln\left(\frac{\lambda}{r}\right) \quad \xi \ll r \ll \lambda, \quad (31.101a)$$

$$h(r) \approx \frac{\phi_0}{2\pi\lambda^2} \left( \frac{\pi\lambda}{2r} \right)^{\frac{1}{2}} e^{-r/\lambda} \quad r \gg \lambda. \quad (31.101b)$$

式(31.101b)说明在离磁通线中心较远处,磁场仍和以前那样[参见式(31.4)],主要以指数形式衰减.

前已指出,伦敦方程式(31.98)早于GL方程,也不限于 $T_c$ 附近才适用.现在我们又看到,它又给我们提供了描述一根磁通线附近的场和电流的唯象方法.然而,上述结果不适用于芯区(即 $r < \xi$ 的区域).对于一般超导体中磁通线的芯区的 $\varphi, h$ 和 $j_s$ 须由对GL方程的数值解求得.图31.23所示出的就是这种解所得的结果.近年来,一些其它的方法也被提出来了.

(b) 磁通线结构的简化模型 上节提出了在磁通线芯区外 $r \gg \xi$ 的近似 $\varphi(r), h(r)$ 和 $J_s(r)$ 的解析式,芯区的上述各量须由数值计算求得.但对高 $K$ 超导体, $\xi$ 很小,因而芯区也很小,图31.23说明,在芯区 $\varphi(r)$ 和 $J_s(r)$ 都很小,而 $h(r)$ 很大.在实用上,尤其是在研究磁通线与样品中的晶体缺陷的相互作用时,常采用如下的近似模型:

$$\varphi(r) = \begin{cases} 0 & r \leq \xi, \\ \phi_0 & r > \xi, \end{cases} \quad (31.102a)$$

$$h(r) = \begin{cases} \frac{\phi_0}{2\pi\lambda^2} K_0\left(\frac{\xi}{\lambda}\right) & r \leq \xi, \\ \frac{\phi_0}{2\pi\lambda^2} K_0\left(\frac{r}{\lambda}\right) & r > \xi, \end{cases} \quad (31.102b)$$

$$J_s(r) = \begin{cases} 0 & r \leq \xi, \\ \frac{\phi_0}{2\pi\mu_0\lambda^3} K_1\left(\frac{r}{\lambda}\right) & r > \xi, \end{cases} \quad (31.102c)$$

这一模型通常称为“磁通线的简化模型”.这一简化模型保留了磁通线结构的主要性质,使用时又使运算大大简化.按此模型,磁通线相当于在超导样品中出现一根半径为 $\xi$ 的正常圆柱体区域(正常态的芯区),芯区磁场是常量,数值最大.芯区的超电流为零,参见图31.24.我们应注意简化模型和实际情形是有误差的,但是在

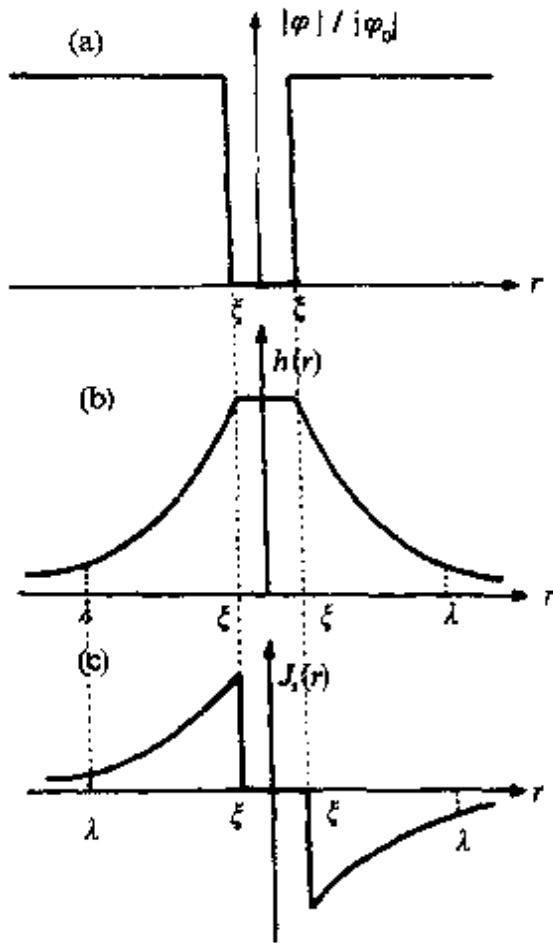


图31.24 磁通线的简化模型. (a)序参量; (b)磁通密度; (c)电流密度.

条件  $H_{c2} \gg H$  和  $K \gg 1$  时, 误差是可忽略的. 在此条件不满足时, 定性讨论仍是可用的.

(c) 磁通线的能量 单位长磁通线的自由能  $\Delta F_1$  定义为样品中有这段磁通线后自由能的增加量, 即

$$F_s^{(1)} = F_s^{(0)} + \Delta F_1 \quad (31.103)$$

这里  $F_s^{(1)}$  和  $F_s^{(0)}$  分别是有和没有这段磁通线的自由能密度. 用 GL 自由能公式(31.33)后可写成

$$\begin{aligned} F_s^{(1)} = & F_s^{(0)} + \int dr \left[ \frac{1}{2m} (h \nabla \theta + e^* A)^2 |\phi_0|^2 \right. \\ & \left. + \frac{1}{2\mu_0} h^2 \right] + \text{芯能}, \end{aligned} \quad (31.104)$$

式中积分号  $\int$  表示积分在芯区外进行, 芯能一项表示芯区内的贡献,  $\phi(r, \theta)$  已使用了式(31.97). 积分号内第一项就是超流电子的

动能

$$\frac{1}{2m} \cdot (\hbar \nabla \theta + e^* \mathbf{A})^2 |\phi_0|^2 = \frac{1}{2} m^* v_s^2 n_s^* = \frac{\mu_0}{2} \lambda^2 J_s^2, \quad (31.105)$$

这里  $m^*$ ,  $n^*$  和  $v_s$  是库伯对的质量、密度和速度,  $J_s = n^* e^* v_s$ . 利用  $\nabla \times \mathbf{h} = \mu_0 \mathbf{j}$  后,  $\Delta F_1$  又写成

$$\Delta F_1 = \frac{1}{2\mu_0} \int d\mathbf{r} [\mathbf{h}^2 + \lambda^2 (\nabla \times \mathbf{h})^2] + \text{芯能}. \quad (31.106)$$

注意  $\mathbf{h}(r)$  的圆柱对称性, 分部积分后有

$$\begin{aligned} \Delta F_1 &= \frac{1}{2\mu_0} \int d\mathbf{r} [\mathbf{h} + \lambda^2 \nabla \times \nabla \times \mathbf{h}] \cdot \mathbf{h} + \frac{\lambda^2}{2\mu_0} \\ &\quad + \frac{\lambda^2}{2\mu_0} \oint ds \cdot [\mathbf{h} \times \nabla \times \mathbf{h}] + \text{芯能}. \end{aligned} \quad (31.107)$$

上式右边第一项用式(31.98)代入后为零, 第二项面积分仅在  $r = \xi$  的界面上有贡献

$$\Delta F_1 = \frac{\lambda^2}{2\mu_0} \cdot 2\pi r h \left. \frac{dh}{dr} \right|_{r=\xi} + \text{芯能}, \quad (31.108)$$

这里已假定在磁场方向积分区界为一个单位. 将式(31.101a)代入后得

$$\Delta F_1 = \frac{\phi_0^2}{4\pi\mu_0\lambda^2} \ln \frac{\lambda}{\xi} + \text{芯能}. \quad (31.109)$$

用式(31.68)及  $K = \lambda/\xi$ , 上式也写成

$$\Delta F_1 = 2\pi\xi^2 \cdot \mu_0 H_c^2 \ln K + \text{芯能}, \quad (31.110a)$$

由此式知道, 单位长磁通线的自由能仅是相干长度的对数函数, 故对  $\xi$  的近似不会产生重要误差.  $\Delta F_1$  与  $\phi_0^2$  成正比, 即和每根磁通线的磁通量的平方成正比, 这说明每根磁通线的磁通量为一个磁通量子  $\phi_0$  在能量上是最有利的.

磁通线的芯能原则上包括两部分: 第一部分是磁场穿透能和超流电子动能, 超流在芯区是可忽略的小, 而场能因  $\lambda \gg \xi$ , 远小于芯外部分的贡献, 因而这部分也可以略去; 第二部分是芯区变为正常态后凝聚能的损失, 采用简化模型. 这种凝聚能的损失量可写为

$$\pi\xi^2 \cdot 1 \cdot \frac{1}{2} \mu_0 H_c^2 = \text{芯能},$$

$\pi\zeta^2 \cdot 1$ 是单位长磁通线芯区的体积,  $\frac{1}{2}\mu_0 H_c^2$ 是凝聚能密度. 这样  $\Delta F_1$  可合起来表示为

$$\Delta F_1 = 2\pi\zeta^2 H_c^2 \mu_0 (\ln K + 0.25). \quad (31.110b)$$

### § 31.15 下临界磁场 $H_{c1}$

知道了磁通线自由能  $\Delta F_1$  后, 我们可以考虑磁通线之间的相互作用以及“在多大外磁场中样品中开始有第一根磁通线”的问题, 这个磁场一般叫超导体的“第一临界场”或“下临界场”, 用  $H_{c1}$  表示.

设想外场稍微增加后样品中磁通线密度增加到  $n$ . 由热力学关系

$$G_i = F_i - \mu_0 H(M + H), \quad (31.111)$$

样品的吉布斯自由能密度现在为(记单位体积中磁通线数为  $n$  的吉布斯自由能为  $G_i^{(n)}$ )

$$G_i^{(n)} = n \cdot \Delta F_1 + \sum_{ij} U_{ij} - \mu_0 H(M + H). \quad (31.112)$$

上式右边第一项是  $n$  根单位长孤立磁通线的自由能, 第二项是这  $n$  根线之间的互作用能, 求和号上的“ $i$ ”表示求和时不包括  $i=j$ ,  $U_{ij}$  是第  $i$  和第  $j$  两根线的互作用能. 设磁通线密度  $n$  仍然很低, 因而任何两根线间的相互作用都可以忽略. 则式(31.112)简化为

$$G_i^{(n)} = n\Delta F_1 - \mu_0 H(M + H). \quad (31.113)$$

利用  $B = n\phi_0 = \mu_0(M + H)$ , 上式可改为

$$G_i^{(n)} = n\Delta F_1 - n\phi_0 H = n(\Delta F_1 - \phi_0 H), \quad (31.114)$$

此式说明, 如

$$H < \frac{\Delta F_1}{\phi_0},$$

则  $G \geq 0$ , 当  $n=0$  时,  $G=0$ , 取极小, 这说明样品应处于迈斯纳态 ( $n=0$ ), 但如果

$$H > \frac{\Delta F_1}{\phi_0},$$

则  $G \leq 0$ , 当  $n = 0$  时,  $G = 0$ , 取极大, 这说明样品中有磁通线 ( $n > 0$ ). 显然,  $\phi_0 H = \Delta F_1$  决定的外场  $H$  是磁通线出现的条件, 按定义, 此  $H$  就是样品的下临界场, 故

$$\begin{aligned} H_{\text{cl}} &= \frac{\Delta F_1}{\phi_0} = \frac{\phi_0}{4\pi\mu_0\lambda^2} (\ln K + 0.25) \\ &= \frac{H_c}{\sqrt{2K}} (\ln K + 0.25). \end{aligned} \quad (31.115\text{a})$$

在样品中出现磁通线后, 它就由迈斯纳态转变为苏伯尼柯夫态, 习惯称为混合态. 精确的计算结果略小于简化模型结果<sup>[6]</sup>

$$H_{\text{cl}} = \frac{H_c}{\sqrt{2K}} (\ln K + 0.08). \quad (31.115\text{b})$$

### § 31.16 磁通线间的相互作用

因为高  $K$  超导体中磁通线的磁场和涡旋电流延伸到芯区以外  $r \gg \xi$  的区域, 而序参量的变化只在芯区 ( $r \leq \xi$ ). 所以磁通线之间的互作用主要决定于它们的磁场与电流之间的互作用. 由磁通线的能量与  $\phi_0^2$  成正比可以推断, 磁通线平行时相斥, 反平行时吸引. 定量计算就要从磁场和超流入手. 先考虑两根平行磁通线的互作用.

设两根磁通线(1和2)的中心位置分别为  $\mathbf{r}_1$  和  $\mathbf{r}_2$ , 在  $\mathbf{r}$  处它们各自的磁场分别为  $\mathbf{h}_1(|\mathbf{r}-\mathbf{r}_1|)$  和  $\mathbf{h}_2(|\mathbf{r}-\mathbf{r}_2|)$ , 按迭加原理,  $\mathbf{r}$  处因两根磁通线引起的总磁场  $\mathbf{h}$  为

$$\mathbf{h}(\mathbf{r}) = \mathbf{h}_1(|\mathbf{r}-\mathbf{r}_1|) + \mathbf{h}_2(|\mathbf{r}-\mathbf{r}_2|), \quad (31.116)$$

式中的  $\mathbf{h}_1$  和  $\mathbf{h}_2$  都可由式(31.99)得到. 忽略芯能, 这两根线的总能量  $\Delta F_2$  为

$$\Delta F_2 = \frac{1}{2\mu_0} \int d\mathbf{r} [\mathbf{h}^2 + \lambda^2 (\nabla \times \mathbf{h})^2]. \quad (31.117)$$

将式(31.116)代入式(31.117)并用上节求  $\Delta F_1$  的方法得

$$\begin{aligned} \Delta F_2 &= 2\Delta F_1 + \frac{\lambda^2}{2\mu_0} \left[ \oint (\mathbf{h}_1 \times \nabla \times \mathbf{h}_2) \cdot d\mathbf{s}_2 \right. \\ &\quad \left. + \oint (\mathbf{h}_2 \times \nabla \times \mathbf{h}_1) \cdot d\mathbf{s}_1 \right]. \end{aligned} \quad (31.118)$$

显然,上式右边第二项就是相互作用能  $U_{12}$ . 注意到对称性及

$$|\nabla \times \mathbf{h}_2| = \frac{\phi_0}{2\pi\lambda^2} \cdot \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_2|} \quad |\mathbf{r} - \mathbf{r}_2| \ll \lambda,$$

就得到

$$U_{12} = \frac{\phi_0}{\mu_0} h_{12}, \quad (31.119)$$

其中

$$h_{12} = h_{21} = \frac{\phi_0}{2\pi\lambda^2} K_0 \left( \frac{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}{\lambda} \right).$$

按照  $K_0$  的渐近式, 相互作用能随距离增加近于指数衰减

$$U_{12} = \text{常数} \cdot \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|^{\frac{1}{2}}} \cdot \exp(-|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|/\lambda),$$

$$|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2| \gg \lambda. \quad (31.120)$$

因此, 在低磁通密度时 ( $|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2| \gg \lambda$ ), 孤立磁通线近似是允许的.

有了相互作用能就容易求出相互作用力. 为确定起见, 现在求磁通线1受到2的作用力  $\mathbf{f}_1$ . 将原点取在线2的中心则有  $\mathbf{r}_2 = 0, \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2 = \mathbf{r}_1 \equiv \mathbf{r}$ , 参见图31.25. 由矢量公式

$$\mathbf{f}_1 = -\nabla U_{12} = -\hat{r} \frac{\partial U_{12}}{\partial r} - \hat{\theta} \frac{1}{r} \frac{\partial U_{12}}{\partial \theta} \text{ 及式(31.119)即得到}$$

$$\mathbf{f}_1 = -\hat{r} \frac{\phi_0}{\mu_0} \frac{\partial h_{12}}{\partial r}, \quad (31.121)$$

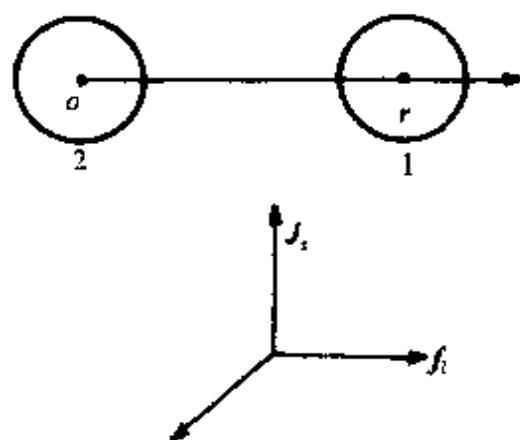


图31.25 磁通线间的作用力.

$\hat{r}$  和  $\hat{\theta}$  是径向和切向的单位矢量. 按麦克斯韦方程  $\mu_0 \mathbf{J}_s = \nabla \times \mathbf{h}$  及  $\mathbf{h} = h\hat{z}$  可算得

$$\mu_0 \mathbf{J}_s = -\hat{\theta} \frac{\partial h_{12}(r)}{\partial r}, \quad (31.122)$$

$r$  处的超流是磁通线2的涡旋电流. 用  $\hat{r} = \hat{\theta} \times \hat{z}$ , 式(31.122)还可写成

$$\mathbf{f}_1 = -\left(\hat{\theta} \frac{\partial h_{12}}{\partial r}\right) \times (\phi_0 \hat{z} / \mu_0). \quad (31.123)$$

将式(31.122)代入即有

$$\mathbf{f}_1 = \mathbf{J}_s \times \phi_0 \hat{z}. \quad (31.124)$$

式(31.124)是磁通线1受到电流密度  $\mathbf{J}_s$  的作用力, 实际上就是任意单位长磁通线的受到作用力的公式.  $\mathbf{J}_s$  也不限于磁通线2产生的, 它可以写成更一般的下列形式:

$$\mathbf{f}_1 = \mathbf{J} \times \phi_0 \hat{z}, \quad (31.125)$$

$\mathbf{f}_1$  叫单位长磁通线受到的“洛伦兹力”. 注意, 这里洛伦兹力是电流作用在磁通线上的力, 不应和电磁学中带电粒子在磁场中受到的洛伦兹力混同, 虽然它们有同一名称.

### § 31.17 $H \geq H_{c1}$ 附近的磁化曲线

为了研究  $H \geq H_{c1}$  时样品的磁性质, 我们仍旧利用系统的吉布斯函数式(31.112). 不过, 其中的  $\sum_{ij}' U_{ij}$  一项不能忽略. 如果  $H$  只比  $H_{c1}$  大一点, 样品中只有少量的磁通线, 可以只考虑最近邻的磁通线的相互作用. 设磁通线的配位数为  $z$ , 正方格子  $z=4$ , 三角格子  $z=6$ , 间距为  $a$  ( $a$  就是磁通线阵参数). 式(31.112)现在可写成

$$\begin{aligned} G_s^{(n)} &= n\Delta F_1 - \mu_0 M H + n \cdot \frac{z}{2\mu_0} \frac{\phi_0^2}{2\pi\lambda^2} K_0(a/\lambda) \\ &= \mu_0 M [H_{c1} - H] + \mu_0 H H_{c1} + G_{int}, \end{aligned} \quad (31.126)$$

其中

$$G_{int} = n\phi_0 \frac{z}{2\mu_0} \cdot \frac{\phi_0}{2\pi\lambda^2} K_0(a/\lambda)$$

表示与相互作用有关那部分的  $\Delta G$ . 平衡时,

$$\frac{\partial G_s^{(n)}}{\partial M} \Big|_H = 0,$$

即

$$\mu_0(H_a - H) + \frac{\partial G_{\text{int}}}{\partial M} \Big|_H = 0, \quad (31.127)$$

这就是磁化曲线  $M(H)$ , 因为  $B = n\phi_0 = \mu_0 H + \mu_0 M$ , 和  $B = \frac{\phi_0}{S}$ ,  $S$  是每一根磁通线在线阵中的面积 [ $S = a^2 \cdot \sin\left(\frac{2\pi}{z}\right)$ ], 通过式 (31.127) 求得  $M(H)$  是清楚的. 为了得到简明的解析式, 我们假设  $a > \lambda$ , 即

$$G_{\text{int}} = \frac{n\phi_0}{\mu_0} \cdot \frac{\phi_0}{2\pi\lambda^2} \left( \frac{\pi\lambda}{2a} \right)^{\frac{1}{2}} e^{-a/\lambda}, \quad (31.128)$$

并只考虑  $G_{\text{int}}$  中的随  $a/\lambda$  变化的主导部分(指数部分), 就能得到

$$H_a - H + \frac{Z\phi_0}{\pi\mu_0\lambda^2} \left( \frac{\pi a}{2\lambda} \right)^{\frac{1}{2}} e^{-a/\lambda} = 0. \quad (31.129)$$

经过化简, 最后可得(三角格子,  $z=6$  的近似式)

$$\mu_0 M = \frac{2\phi_0}{\sqrt{3}\lambda^2} \left\{ \ln \left[ \frac{3\phi_0}{4\mu_0\lambda^2(H - H_{c1})\pi} \right] \right\}^{-\frac{1}{2}} - \mu_0 H. \quad (31.130)$$

由此可见, 磁化曲线  $\frac{\partial M}{\partial H} \Big|_{H=H_{c1}+} = +\infty$ , 而  $H = H_{c1}+$  表示右极限, 我们已知  $\frac{\partial M}{\partial H} \Big|_{H=H_{c1}-} = -1$ . 因此, 在  $H = H_{c1}$ , 磁化曲线是不连续的. 当  $H$  略大于  $H_{c1}$  时, 较多磁通线在样品中突然出现, 造成  $M$  的突然增加(绝对值突然减小), 这是因为此时磁通线之间的排斥力很小, 当外场再增加时, 磁通线数量逐渐增加, 排斥能也越来越大,  $M$  随  $H$  只会连续地变化了.

在  $H_a < H < H_{c2}$  的广大中间区域, 计算磁化曲线时要考虑次近邻甚至更远的磁通线间的相互作用. 对  $K \gg 1$  的样品, 伦敦模型仍是适用的. 当  $H \leq H_{c2}$  时以直接解 GL 方程更合适, 就像我们已介绍过的阿布里考索夫理论那样.

以上所述不适用于  $K = \frac{1}{\sqrt{2}}$  的超导体, 对  $K \approx \frac{1}{\sqrt{2}}$  的超导体的情况可以参见文献[32].

对较小的 GL 参数  $K$ , 用同样方法计算得到结果是<sup>[40]</sup>

$$H = \frac{B}{\mu_0} + H_{c1} \frac{\ln(0.23a/\xi)}{\ln \lambda/\xi}. \quad (31.131)$$

图31.26示出的是理论计算的磁化曲线(虚线)与实验的比较.

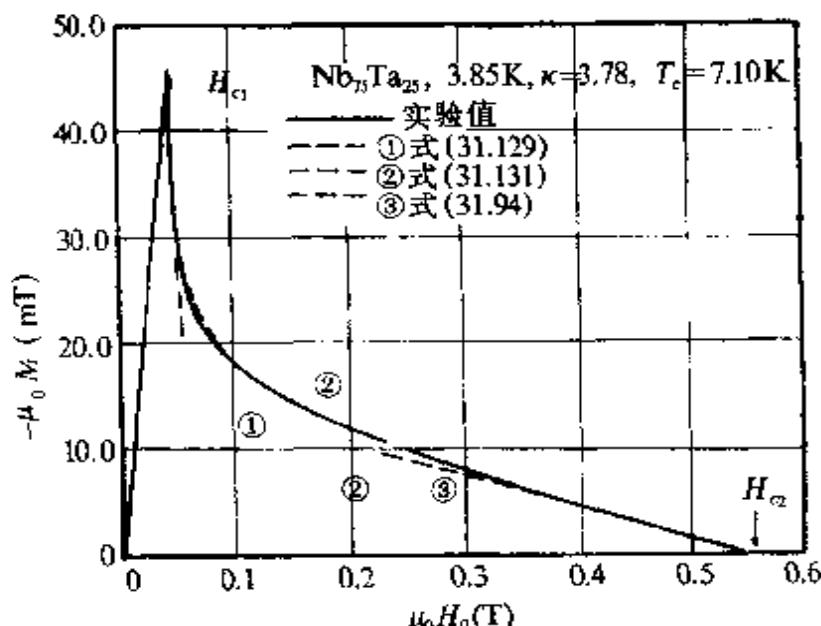


图31.26 NbTa 合金的磁化曲线.

### § 31.18 混合态

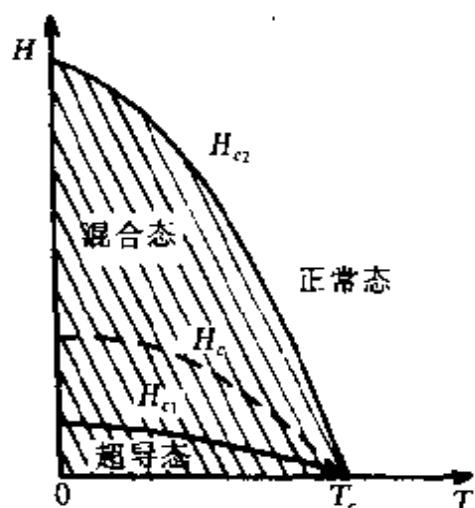


图31.27 I类超导体的相图.

GLAG 唯象理论在描述 I 类超导体的性质上是很成功的. 现在我们把已经从理论获得的混合态的定性物理图象综合一下.

(a) 相图 理想 I 类超导体的混合态是热力学平衡态. 它的相图可以用图31.27来定性代表. 分开正常态和混合态的相界是曲线  $H_{c2}(T)$ ; 分开超导态和混合态的相

界是曲线  $H_{c1}(T)$ . 由于一般温度下 GL 方程原则上已不适用, 而且后来所发展的理论也相当复杂, 因此临界场与温度的关系主要还是由实验来测定. 在临界温度附近,  $H_{c2}(T)$  可以由 GLAG 理论决定, 即

$$\mu_0 H_{c2}(T) = \left( \frac{m}{e\hbar} \right) (-\alpha) = \frac{\phi_0}{2\pi\zeta^2} \sim (1-t). \quad (31.68)$$

$H_{c1}(T)$  可以由伦敦方程求得

$$\mu_0 H_{c1}(T) = \frac{H_c}{\sqrt{2K}} \ln K = \frac{\phi_0 \ln K}{4\pi\lambda^2} \sim (1-t). \quad (31.115)$$

和 I 类超导体不同,  $H_c$  不是 I 类超导体的真实相界曲线, 它是由零磁场中自由能的差定义的一个量

$$\mu_0 H_c(T) = \sqrt{2\mu_0(G_s - G_i)}. \quad (31.9b)$$

(b) 磁性质 在  $H_{c2}$  附近, 混合态的局域磁通密度  $h(r)$  为

$$h(r) = \mu_0 (H - \frac{e\hbar}{2m} |\varphi_L|^2) \quad (H \approx H_{c2}, K \gg 1), \quad (31.80)$$

$|\varphi_L|^2$  是很小的量, 并且在空间是周期性变化的. GLAG 理论求得了磁通密度的平均值  $B$  和磁化强度的平均值  $M$ ,  $M$  的大小为

$$M = -\frac{H_{c2} - H}{(2K^2 - 1)\beta_A} \quad (H \approx H_{c2}, K \gg 1). \quad (31.94)$$

在  $H_{c1}$  附近, 伦敦理论可以得到一根磁通附近的局域磁通密度, 其大小为

$$h(r) = \frac{\phi_0}{2\pi\lambda^2} K_0 \left( \frac{r}{\lambda} \right) \quad (H = H_{c1}, K \gg 1). \quad (31.99)$$

低磁通密度时的平均磁化强度是

$$M = \frac{2\phi_0}{\mu_0 \sqrt{3\lambda^2}} \left\{ \ln \left[ \frac{3\phi_0}{4\mu_0\lambda^2(H - H_{c1})\pi} \right] \right\}^{-\frac{1}{2}} - H \quad (H > H_{c1}, K \gg 1). \quad (31.130)$$

在图 31.28 中, 分别给出两种情况下的磁通密度局域值的空间变化示意图. 图 31.29 示出磁化强度平均值与外场的关系. 按照 I 类超导体热力学临界场  $H_c$  的定义, 不难证明图中两块阴影部分的面

积应相等。这样，对理想 I 类超导体样品磁化曲线的仔细测量就给出求  $H_c(T)$  的一个实验方法。

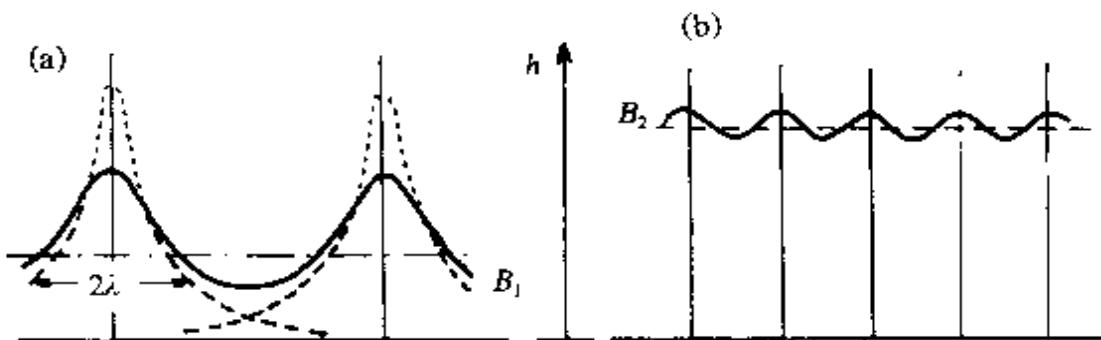


图31.28 混合态在不同磁场时的磁通密度,虚线是孤立磁通线值,锁线是平均值,实线是局部值。(a)低场( $B_1=\bar{h}_1$ );(b)高场( $B_2=\bar{h}_2$ )。

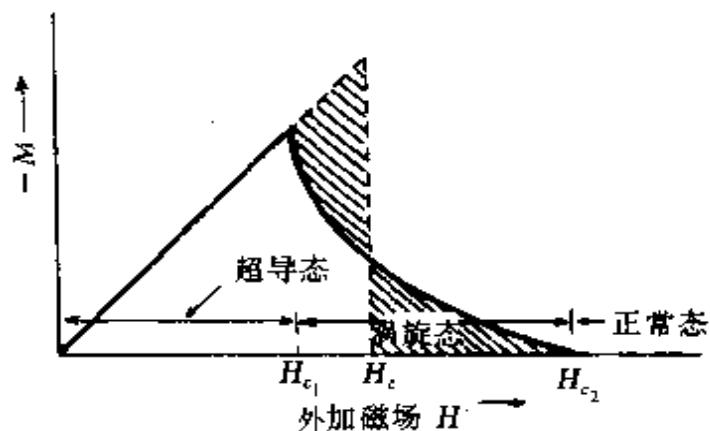


图31.29 一定温度下 I 类超导体的磁化曲线。

(c) 自由能 图31.30示出一定温度下自由能  $G$  与磁场  $H$  的关系。在吉布斯自由能与磁场关系方面,我们已知在临界场附近分别为

$$G_s(H) = G_s - \frac{\mu_0(H_{c2} - H)^2}{2(2K^2 - 1)\beta_A} \quad (H \leq H_{c2}, K \gg 1), \quad (31.95)$$

$$G_s(H) = G_s(H_{c1}) - B(H - H_{c1}) + G_{\text{int}} \quad (H \geq H_{c1}, K \gg 1), \quad (31.126)$$

其中  $G_s(H_{c1})$  是  $H = H_{c1}$  时的  $G_s$  值,  $G_{\text{int}}$  是随  $H$  增加而增加的。在混合态,自由能  $G_s$  既小于同样磁场下迈斯纳态的自由能,也小于

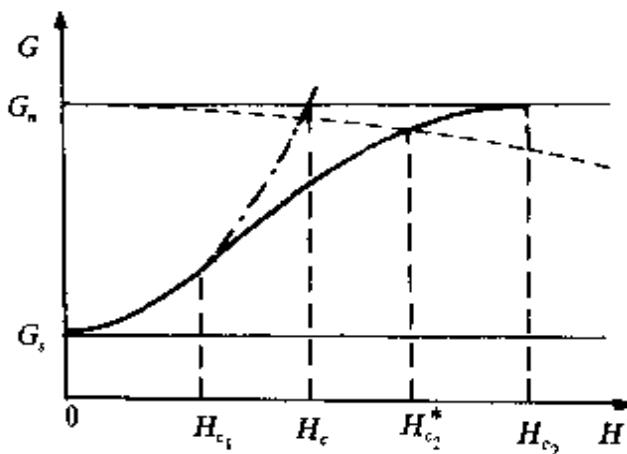


图31.30 I类超导体的吉布斯自由能与磁场的关系的示意图.虚线是有顺磁的正常态的,实线是迈斯纳态的,水平实线分别是零场正常态和超导态的.

正常态的自由能,这与负的表面能有密切关系.

我们还要注意,到此为止我们都假设了超导体的正常态是无磁性的,即磁化率 $\chi_n=0$ . $\chi_n$ 虽然不为零,但实际上很小,所以这种假设对低磁场来说,是足够精确的.然而,高K的I类超导体的上临界场 $H_{c2}$ 可能很高.例如V<sub>3</sub>Ga的 $H_{c2}$ 在低温下就超过20T.克劳斯顿(A. M. Clogston)首先指出,高场下很小的顺磁性的 $\chi_n$ 也可能显著地降低N态的自由能<sup>[42]</sup>.用 $G_n^+$ 表示有顺磁性的正常态的自由能,这将可能使外磁场 $H$ 在未高到 $H_{c2}$ 之前的某一值 $H_{c2}^*$ 出现 $G_n > G_n^+$ 的情况.这样,顺磁性就限制 $H_{c2}$ 取任意高的值,通常称这种情况为“顺磁限”.有顺磁限的超导体的上临界场叫顺磁限临界场,是 $H_{c2}^*$ .在图31.30中也定性地示出了顺磁性对 $G_n$ 的影响.实际发现,有些超导体,如V<sub>3</sub>Ga等要考虑顺磁限,而另一些如Nb<sub>3</sub>Sn等顺磁限不明显.

(d)比热 I类超导体有两个临界场: $H_c$ 和 $H_{c2}$ ,在恒定磁场 $H$ 中加热样品,由相图31.27可知,样品先从 $H_{c1}(T_1)=H$ 决定的 $T_1$ 处由超导态进入混合态.用GLAG理论可以证明,这时S(熵)是连续的,无潜热,但是比热有“λ型反常”,相变是二级的.图31.31中示出的比热在 $T_1$ 处的尖峰和λ型比热反常相一致.如

继续升温到  $H_{c2}(T_2) = H$  决定的  $T_2$  处时，样品由混合态转为正常态。同样，用 GLAG 理论可以证明，在  $T_2$  处熵也是连续的，比热有突然变化，相变仍是二级的。在图中的  $T_2$  处观测到了比热的突然下降，和理论预期的相同。

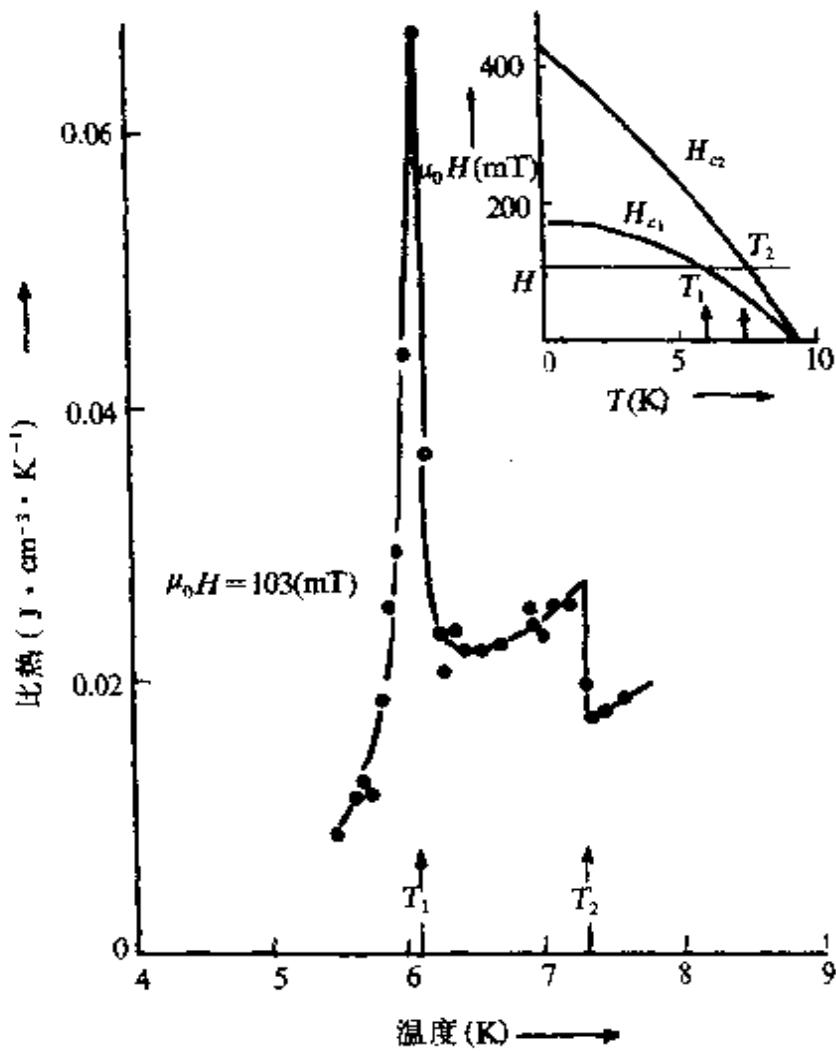


图31.31 在恒定磁场中铌的比热<sup>[43]</sup>。

(e) 序参量 要求一般磁场中的混合态序参量当然比较困难。在  $H_{c2}$  附近，线性化的 GL 方程得到的序参量是  $\varphi_L(r)$ ，它的平均值  $\overline{|\varphi_L|^2}$  可由式(31.91)直接得到

$$\overline{|\varphi_L|^2} = \overline{|\varphi_0|^2} \left(1 - \frac{B}{\mu_0 H_{c2}}\right) = |\varphi_0|^2 (1 - b), \quad (31.132)$$

式中  $b = \frac{B}{\mu_0 H_{c2}}$  是约化磁通密度. 在  $H \geq H_c$  的低磁场, 孤立磁通线的序参量可以用下式近似地表示:

$$\varphi(r) = \varphi_0^2 (1 - e^{-r^2/(2\xi^2)}). \quad (31.133)$$

图31.32分别示出了低场和高场的  $|\varphi(r)|$  值. 关于混合态性质的理论探讨, 这里我们仅简要列出了结果. 比本节更详细的情况可以参阅文献[44—46].

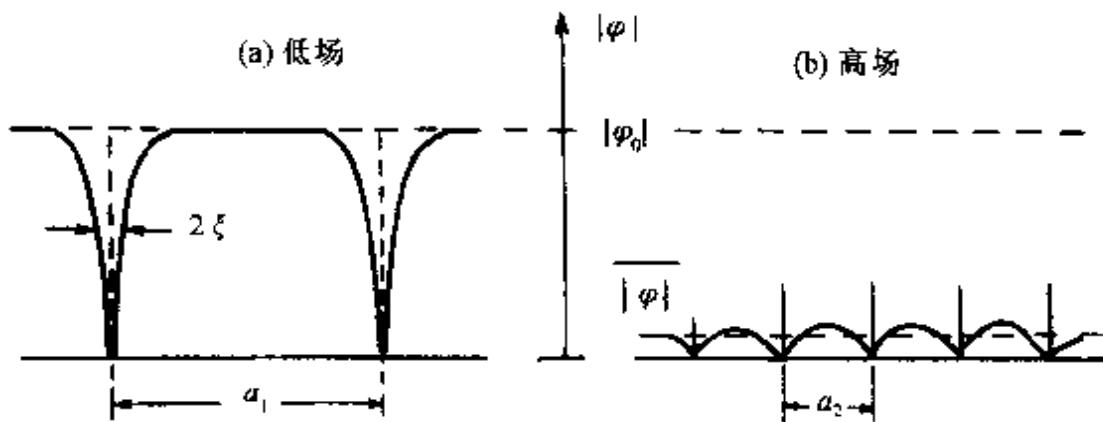


图31.32 混合态序参量的空间分布示意.  $a_1$  和  $a_2$  分别是低场和高场的磁通线阵参数.

### § 31.19 第一类超导体的中间态

GL 理论已指明,  $K < \frac{1}{\sqrt{2}}$  的超导体有正的表面能. 我们也已知道, 一定形状的样品具有一定的退磁因子. 这两个因素使 I 类超导体在一定外场中出现中间态.

现在, 我们假定样品的退磁因子  $D$  已知. 关于退磁因子与样品形状的联系, 标准电磁理论已经给出. 表31.4列出若干形状的  $D$  值. 在外场  $H$  中, 样品的内场  $H_i$  是

$$H_i = \frac{H}{1-D}.$$

当  $H_i = H_c$  时, 外场就相当于考虑退磁效应后样品的临界磁场  $H'_c$ .

表31.4 几种形状样品的退磁因子

薄板,垂直于外场	$D=1$
薄板,平行于外场	$D=0$
细圆柱,轴垂直于外场	$D=\frac{1}{2}$
细圆柱,轴平行于外场	$D=0$
球	$D=\frac{1}{3}$

由上式可得

$$H'_c = (1 - D) H_c, \quad (31.134)$$

只有样品的  $D=0$  时,  $H'_c = H_c$ . 一般情况,  $H'_c < H_c$ . 这一结果将导致外场  $H = H'_c < H_c$  时样品 ( $D > 0$ ) 开始转变为正常态.

但是,  $H = H'_c$  时, 样品虽然达到临界场, 但不会全部转变为正常态, 否则样品将在  $H < H_c$  时就转变为正常态. 那么样品会怎样呢? 合理的结果是样品将部分地转变为正常态, 参见图31.33. 此时  $S$  区变成为和  $N$  区相间的平行于外场的一条条薄板, 其间由一条条  $N$  区薄板隔开. 在  $N$  区  $B_n = \mu_0 H$ , 在  $S$  区  $B_s = 0$ . 这种  $S$  态和  $N$  态共存的态叫“中间态”(intermediate state). 显然, 出现中间态的外场  $H$  为

$$H'_c < H < H_c, \quad (31.135)$$

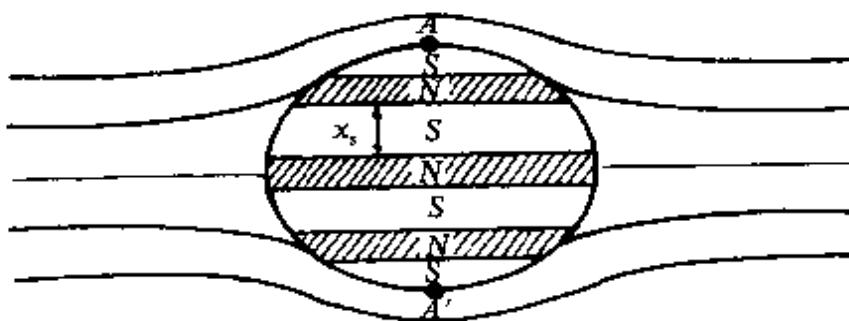


图31.33 磁场中的超导椭球,  $H > H'_c$  时形成中间态的郎道畴结构.

在和外场垂直的方向( $X$  方向)单位长  $N$  区的成数就是  $N$  区体积的成数  $\eta$

$$\eta = \frac{\chi_n}{\chi_n + \chi_s}, \quad (31.136)$$

这个  $\eta$  成的  $N$  区出现, 使中间态的内场由  $H_c = \frac{H}{1-D}$  减小为

$$H'_c = \frac{H}{[1+D(\eta-1)]} = H_c \quad H'_c < H < H_c, \quad (31.137)$$

而中间态的平均磁化强度为

$$-M = \frac{H_c - H}{D} \quad H'_c < H < H_c. \quad (31.138)$$

中间态的吉布斯函数  $G$  为

$$G(H) = G(H'_c) - \frac{1}{2} \mu_0 \cdot \frac{(H - H'_c)^2}{D}, \\ H'_c < H < H_c, \quad (31.139)$$

因而在中间态  $G$  是降低了, 这当然是磁通从  $N$  区穿过, 使样品少排斥磁通的结果. 图31.34示出的是中间态的磁化曲线与自由能曲线.

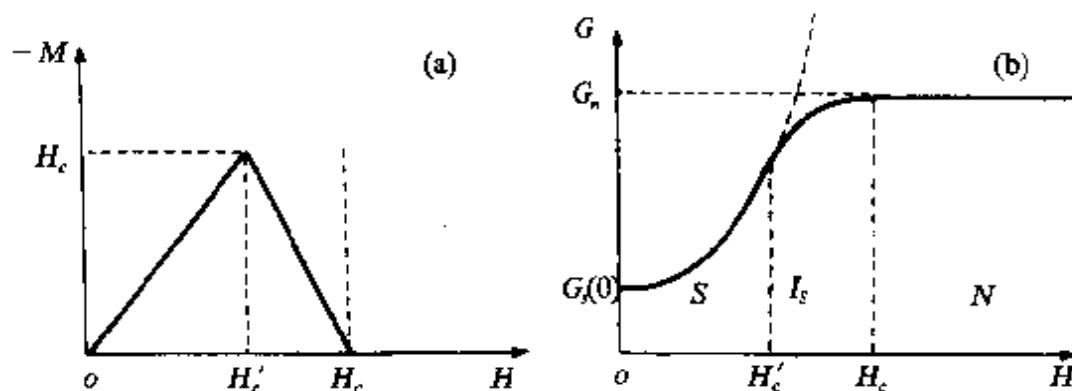


图31.34 (a) 磁化曲线; (b) 自由能曲线.

以上简单考虑能够说明中间态中  $N$  区的比例与外场的关系, 不能告诉我们这些区域尺寸的绝对值 ( $\chi_n$ ). 能够确定  $\chi_n$  和  $\chi_s$  绝对值的因素就是界面能. 因为 I 类超导体的界面能为正,  $N-S$  界面的形成将使  $G$  函数值增加. 此增量与单位体积界面的面积成正比, 或与  $(\chi_n + \chi_s)^{-1}$  成正比, 自然也与表面能成正比. 因而容易了解到, 表面能越大, 则  $(\chi_n + \chi_s)^{-1}$  越小, 即界面数越小. 对中间态的畴

结构作精确分析是一个较复杂的理论问题,我们不予详细讨论。有兴趣的读者可以参考文献[47]。图31.35和图31.36示出缀饰技术获得的中间态照片。超导体中间态理论首先由朗道发展的,因而中间态结构也叫“朗道畴结构”<sup>[48]</sup>。

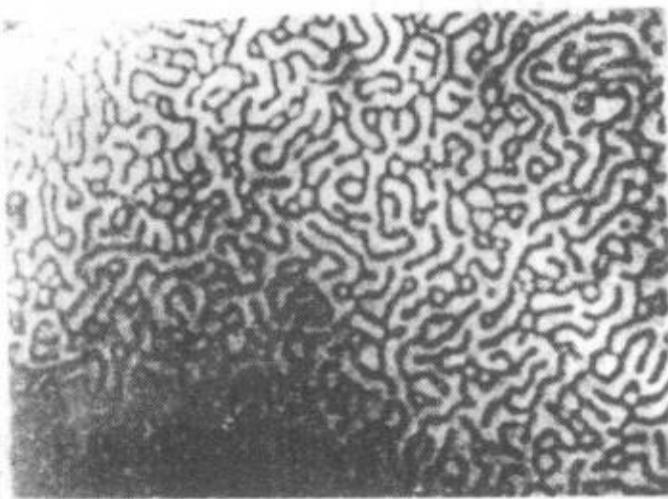


图31.35 多晶铅膜的中间态。 $\mu_0 H = 0.348 \text{ T}$ ,  $H$  垂直于膜面,  
超导区是黑色,  $T = 4.2 \text{ K}$ <sup>[50]</sup>.

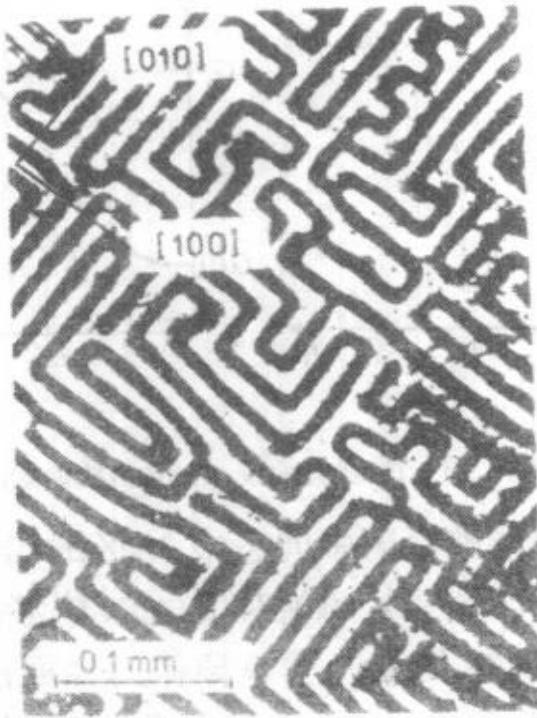


图31.36 单晶 Sn 箔的中间态。厚  $29 \mu\text{m}$ ,  $H = 0.61 H_c$ , 垂直膜面,  
黑色是超导区,  $T = 1.2 \text{ K}$ <sup>[51]</sup>.

图31.35和图31.36说明中间态畴结构与超导体冶金微结构的密切关系。图31.35是多晶样品，N-S相界就不像图31.36的单晶样品那样平行于一定的结晶学方向。近年来还发展一种磁光技术，成为观察磁结构的有用工具<sup>[49]</sup>。

实验中还注意到中间态结构与到达的路径有关，因而是亚稳态。

中间态的观测结果能够用朗道畴理论及其推广来解释。而且，由实验定出的界面能与理论相一致。

#### IV 磁通线阵

GLAG理论的一大成就在于预言了混合态中有三角对称的磁通线阵列。因为与晶体缺陷相关的超导电性质是和磁通线阵及其与晶体缺陷的相互作用联系在一起的，对磁通线阵的实验及理论的深入研究自然是十分必要的。

在已发展的直接观测磁通线阵的方法中，特劳伯尔(H. Trauble)和埃斯曼(U. Essmann)等的缀饰法[或叫毕特(图案)技术]最成功<sup>[52]</sup>。而中子衍射是最先出现并且还活跃<sup>[53]</sup>。观测到的磁通线阵除三角格子外还有正方格子及其它的形状。线阵还往往带有各种缺陷，并且磁通线也不一定是直线，故线阵是形变的。所有这些和样品是否各向同性及晶体缺陷有关。

了解磁通线阵的强度及其缺陷是很重要的，它们对超导体的载流能力有重要影响。平行磁通线间的相互排斥力导致磁通线系统有一定的磁压强。此压强随磁通密度增加而增加、因而磁通密度大的地方磁压也大，使密度不均匀磁通线系统产生推动磁通线运动的力，叫洛伦兹力。本节将对以上各点进行讨论。

#### § 31.20 混合态中的磁通线阵

特劳伯尔和埃斯曼用来直接观测磁通线的原理就是用铁磁性小颗粒来缀饰磁通线在样品表面的露头处。图31.37(a)是样品中

的磁通线阵某部分的示意。样品上方某处的蒸发源供给的铁磁性原子在适当的气氛中经碰撞减速并形成约 $10\text{nm}$ 大小的颗粒，再经磁场的作用，沉积在样品表面磁通线的露头处，参见图31.37(b)。把已沉积好的样品移回室温，现在已直接用扫描电镜观察，早期是经碳膜复型在电镜下观察。图31.38示出用缀饰法得到的典型照片，黑点是磁通线位置，这很清楚显示出三角的磁通线格子。

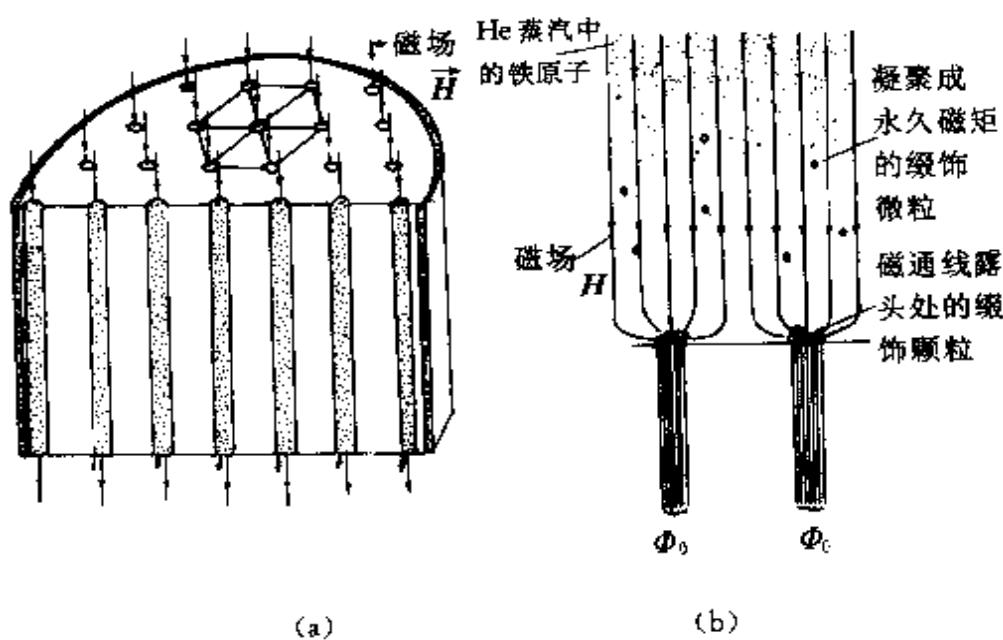


图31.37 (a) I类超导体中的磁通线阵；(b)磁通线的缀饰技术示意。

实验发现，在单晶体低  $K$  的 I 类超导体中，磁通线阵的类型与晶体的取向有密切关系。磁通线阵和晶体点阵在同一方向上的对称性倾向于一致。如果磁场平行于晶体的4次轴，涡旋形成正方格子，如果磁场平行于3次轴，则观测到三角形涡旋阵列。磁场方向沿着2次轴时出现形变了的三角磁通线格子：等腰三角形的元胞，底边可以比腰长，也可能比腰短。

当  $K$  值逐渐增加时晶体各向异性对磁通线格子类型的影响也逐渐减小。许多实验都证明， $K$  的增加使得高度各向异性的磁通线阵向 GLAG 理论预言的各向同性超导体中的三角格子逐步转变。

图31.39示出的是用缀饰法得到的 Pb-1.6%Tl 样品中的正方

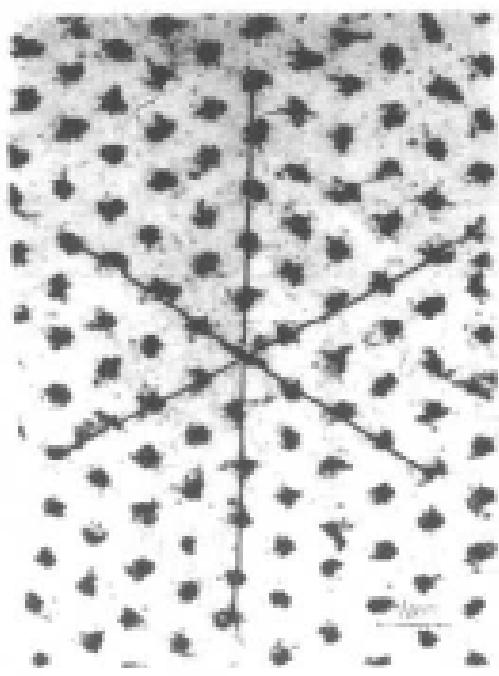


图31.38 Nb 圆盘的三角线阵, 盘厚0.5mm, 直径4mm. 磁场垂直盘面,  
强度0.0985T, 温度1.2K<sup>(54)</sup>.

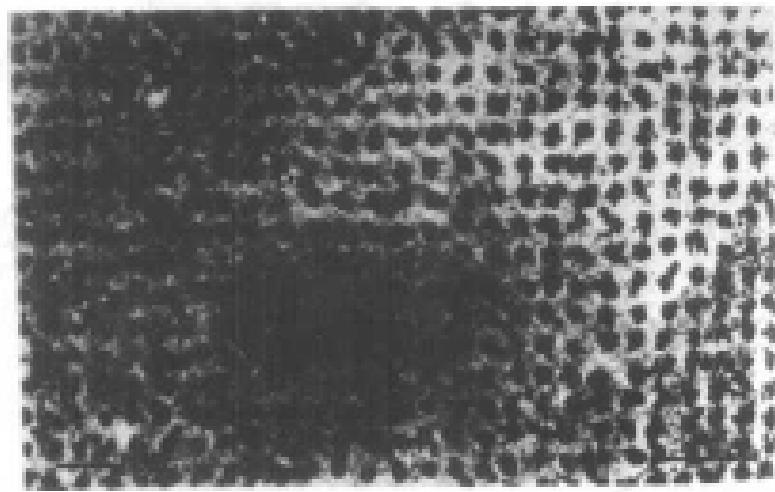
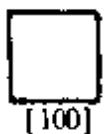
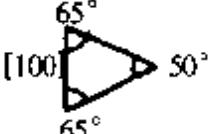
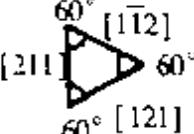
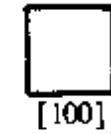
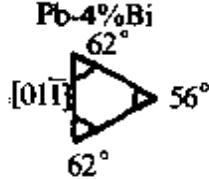
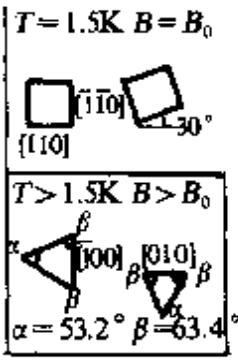
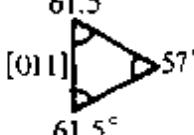
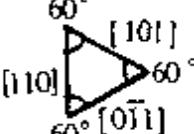
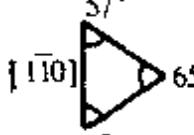
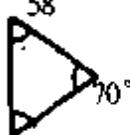
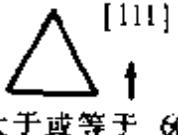
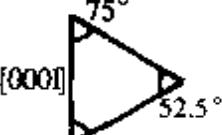


图31.39 Pb-Tl 单晶中的正方磁通格子,  $K \approx 0.72$ ,  $T = 1.2K$ ,  
 $\mu_0 H = 0.0365T$ <sup>(55)</sup>.

磁通线格子、外场平行于[001]方向的4次对称轴，表31.5列出涡旋阵列类型随外场相对晶轴取向不同而变化的若干例子。

表31.5 外场取向不同时单晶样品涡旋线阵的形貌<sup>[54]</sup>

磁场方向	[001]	[011]	[111]
Pb-1.6%Ti	 [010] [100]	 [100] 65° 65° 50° [011]	 [211] 60° 60° [121] [111] 60° [1-12]
Pb-Bi	 [010] [100]	 [011] 62° 62° 56° [101]	
Nb	$T = 1.5\text{K}$ $B = B_0$  $\alpha = 53.2^\circ$ $\beta = 63.4^\circ$	 [011] 61.5° 61.5° 57° [101]	 [110] 60° 60° [011] [111] 60° [101]
	[112]	[205]	[111]
Nb	 [1-10] 57° 57° 65° [112]	 58° 55° 70° [205]	 [111] ↑ 大于或等于 60° [111]
	上[0001]		
Ta	 [0001] 75° 52.5° [0001]		

实验观测到,  $K < 1.7$  的超导体中的“中间混合态”参见图 31.40, 它由苏伯尼柯夫相(图中黑色区)和迈斯纳相(图中白色区)相间组成, 迈斯纳相还会形成“超晶格”, 就是迈斯态区有规则地分布在苏伯尼柯夫态中。超晶格参数是宏观量级。图 31.40 说明了中间混合态中的涡旋阵也有各向异性性质<sup>[57]</sup>。中间混合态的出现被认为是涡旋线间的吸引的结果。

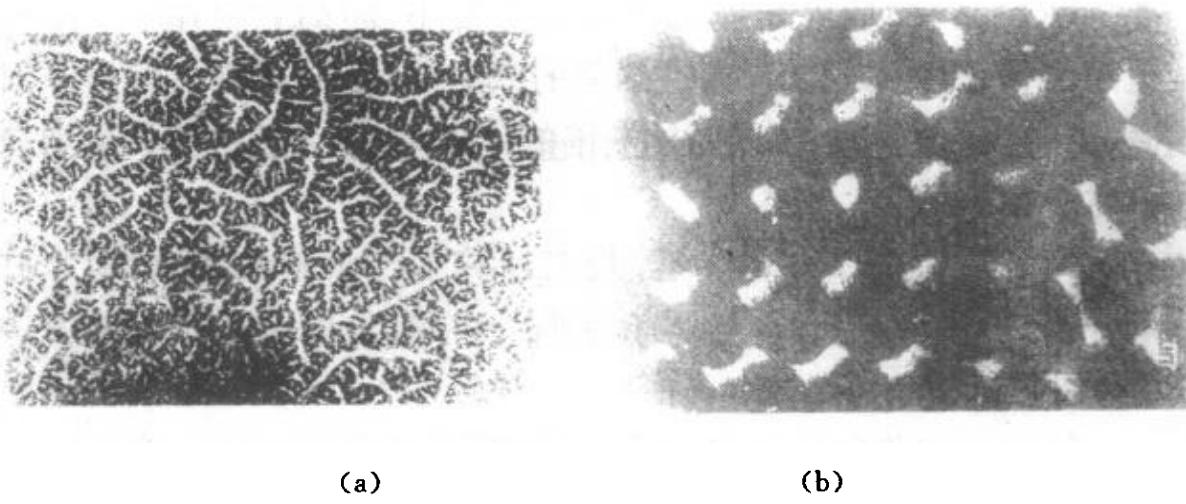


图 31.40  $\text{PbTl}$  合金 ( $K \approx 0.72$ ,  $T = 1.21\text{K}$ ,  $\mu_0 H : 0 \rightarrow 21\text{mT}$ ) 的中间混合态。  
(a) 多晶; (b) 单晶。

缀饰技术和透射电镜技术结合起来可以直接观测到薄膜中晶体缺陷和磁通线的相互作用。现在则直接用扫描电镜技术就可以观测缀饰图案了, 下面我们还要谈这个问题。

### § 31.21 磁通线阵的强度

磁通线之间相互作用力的存在意味着它有一定的强度。这和原子或分子间的相互作用表现为晶体有一定强度相似。我们同样可以用一套弹性常数来描述线阵的弹性性质。对一个理想的线阵, 问题只涉及到两个坐标(二维问题), 因而弹性常数较少。假设  $Z$  轴平行于磁通线, 这意味在各向同性的超导体中, 三角格子在  $X-Y$  平面内是各向同性的<sup>[58]</sup>。由于磁通线在平行于自身方向上的位移不受二维排列的影响, 作用力也与应变  $\epsilon_{zz} = \epsilon_3$  无关, 即  $c_{ij}$  的第三行和第三列的元素都是零。我们写出来就是

$$\begin{bmatrix} \sigma_{xx} \\ \sigma_{yy} \\ \sigma_{yz} \\ \sigma_{xz} \\ \sigma_{xy} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} c_{11} & c_{12} & 0 & 0 & 0 \\ c_{12} & c_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & c_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & c_{66} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} \epsilon_{xx} \\ \epsilon_{yy} \\ \epsilon_{yz} \\ \epsilon_{xz} \\ \epsilon_{xy} \end{bmatrix}, \quad (31.140)$$

式中  $c_{66} = \frac{1}{2}(c_{11} - c_{12})$ .  $c_{ij}$  是弹性常数,  $\sigma_{ij}$  和  $\epsilon_{ij}$  则分别是应力和应变. 式(31.140)适用于应力和应变都很小, 即胡克定律  $\sigma_i = c_{ij} \cdot \epsilon_j$  适用的情况. 事实上, 各磁通线间的偶合非常强. 在许多情形下对磁通线阵的作用力(例如晶体缺陷的作用力)产生的位移比磁通线阵的参数小得多.

马特里康(J. Matricon)等最先计算了若干弹性常数<sup>[59,60]</sup>. 后来, 拉伯希又重新计算了所有的弹性常数, 并用可逆磁化曲线  $B(H)$  来表示弹性常数<sup>[61]</sup>.

仅改变线阵单位胞的大小, 不改变其形状的体积压缩模量  $c_L$  为

$$c_L = \frac{1}{2}(c_{11} + c_{12}) = c_{11} - c_{66} = B^2 \frac{dH}{dB}. \quad (31.141)$$

由于  $c_{66}$  总是远小于  $c_L$  [参见图31.41, 式(31.143)和式(31.144)], 我们就得到

$$c_{11} \approx c_{12} \approx B^2 \frac{dH}{dB} \quad (31.142 \sim 143)$$

使一束磁通线的方向偏离  $Z$  方向而  $X$ - $Y$  平面内的横截面不变的形变则由倾侧模量  $c_{44}$  描述

$$c_{44} = B \cdot H. \quad (31.144)$$

以上3式在混合态的整个区域  $B_{c1} \leq B \leq B_{c2} = \mu_0 H_{c2}$  成立. 然而, 切变模量  $c_{66}$  在低场和高场应由不同式子表示

$$c_{66} = \frac{\mu_0}{2} \int_0^B (B')^2 \frac{d^2 H(B')}{d(B')^2} dB' \quad B \ll B_{c2}, \quad (31.145)$$

$$c'_{66} = 0.48 \frac{\mu_0 H_c^2 K^2 (2k^2 - 1)}{[1 + \beta_A (2k^2 - 1)]^2} \left(1 - \frac{B}{B_{c2}}\right)^2,$$

$$B \ll B_{c2} \quad (31.146)$$

图31.41和图31.42分别示出了NbTa合金的以上各量与磁场及温度的关系(NbTa;  $T_c = 7.2\text{K}$ ,  $K = 3, 4$ ).

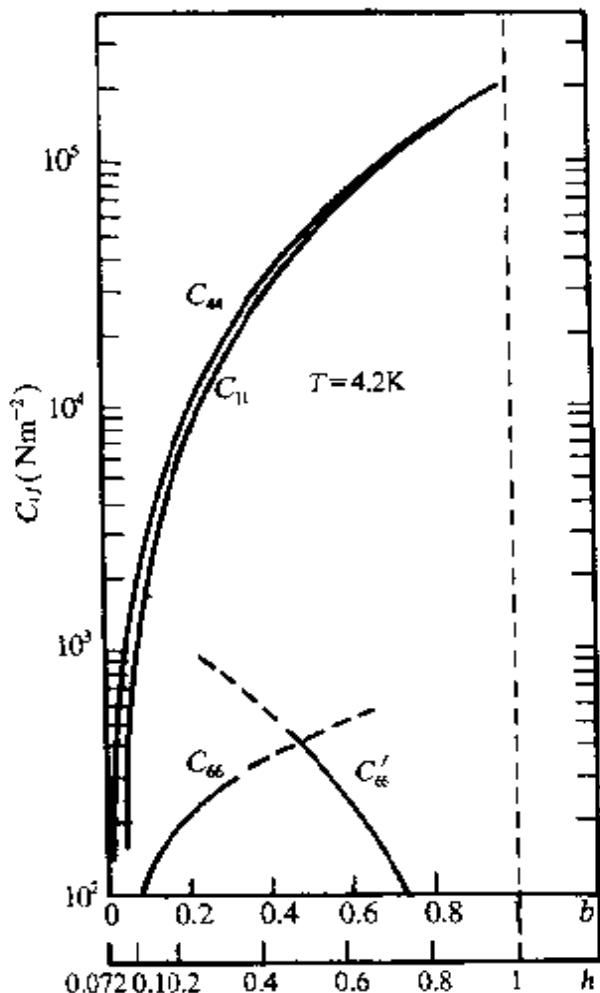


图31.41 NbTa合金弹性常数与磁场的关系.

对于高  $K$  材料, 如磁场不太接近  $H_{c2}$ , 各  $c_{ij}$  可近似地被表成如下形式:

$$c_{11} \approx c_{12} \approx c_{44} = \mu_0 H_{c2}^2 b^2, \quad (31.147)$$

$$c'_{66} \approx \frac{0.13}{K^2} \mu_0 H_{c2}^2 (1-b)^2, \quad (31.148)$$

式中  $b = B/B_{c2}$ , 是约化磁感强度.

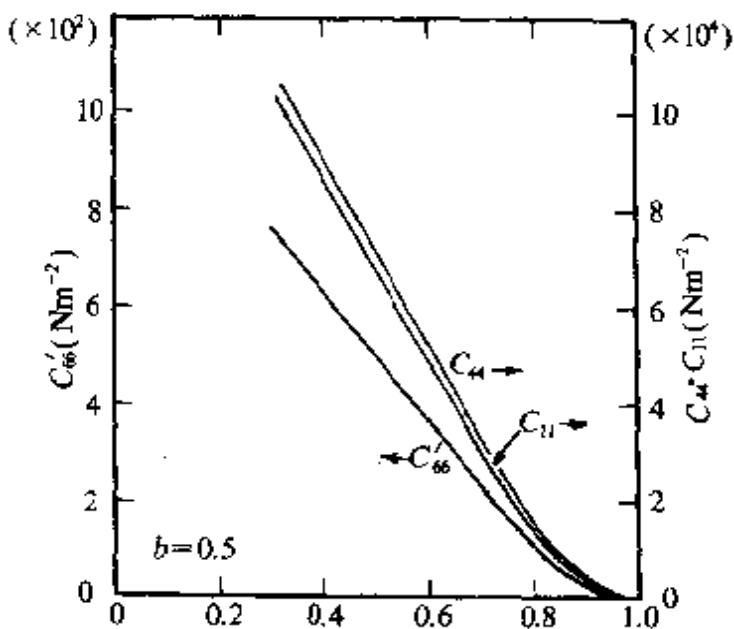


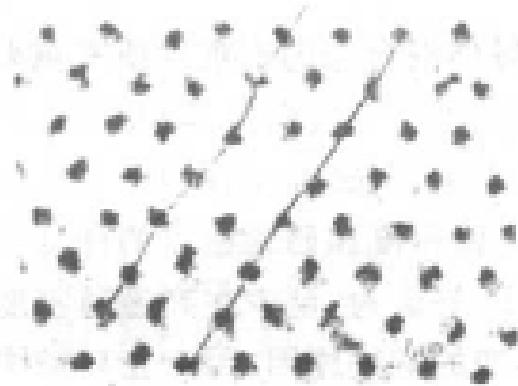
图31.42 NbTa合金弹性常数与温度的关系.

## § 31.22 磁通线阵的缺陷

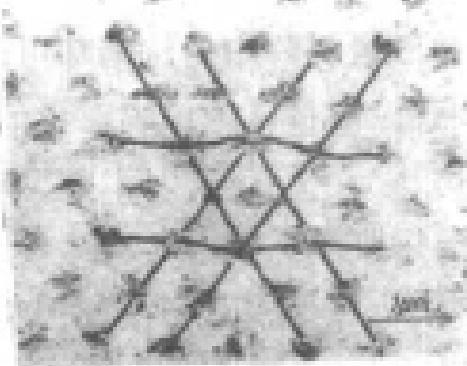
在磁通线阵这样的有序结构中出现缺陷是比较自然的。1966年拉伯希预言磁通线阵中应有位错<sup>[62]</sup>。稍后由特劳伯尔和埃斯曼利用毕特技术将铁磁微粒沉积在样品表面磁通线的露头处，从而能观测磁通线后，证实了磁通线阵中有“晶界”、“位错”、“填隙”、“空穴”等，并且还有“旋错”，参见图31.43。

空穴、填隙以及它们的凝集形态仅在很低的磁通密度下被观测到。对 Pb-6.3In% 合金(1.2K)，磁场在3mT 到5mT，在更低的磁场下，线阵就变成流体状的。所发现的“点缺陷”的密度约为每根磁通线  $10^{-4}$ 。这比热力学平衡的数字要大几个数量级，所以是亚稳态，这和晶体中的点缺陷不同。

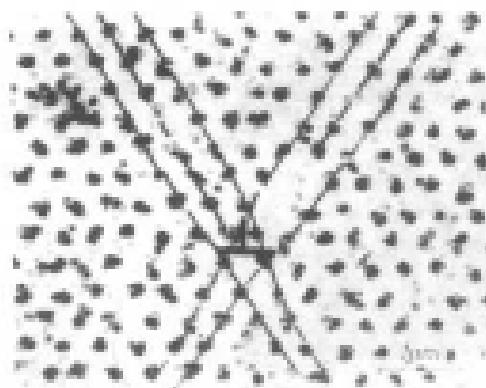
点缺陷的能量和其它性质也用 GL 理论进行了研究，其处理方法与研究混合态的性质相似。低场时用伦敦近似，而高场时直接用 GL 理论。总的来说，点缺陷的形成能较高，对超导体宏观性质



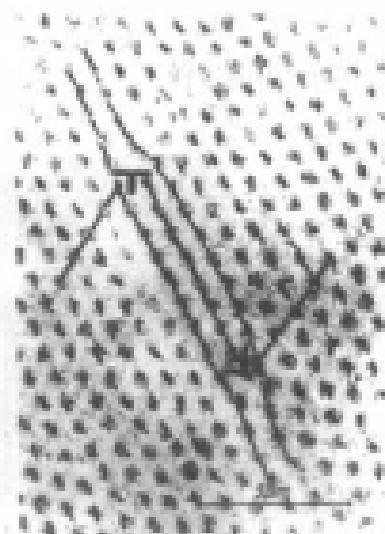
(a)



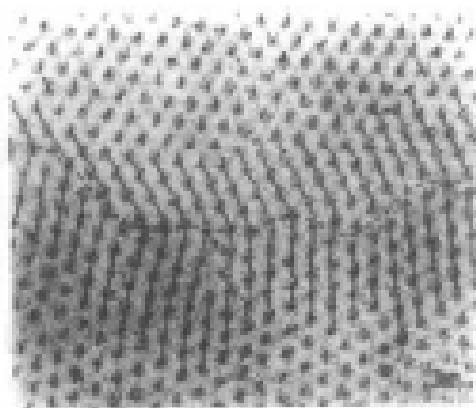
(b)



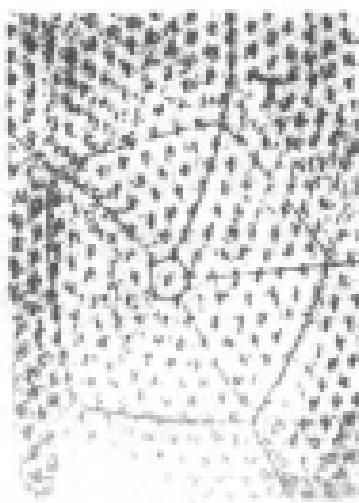
(c)



(d)



(e)



(f)

图31.43 磁通线阵中的缺陷(a-f). (a)空穴; (b)填隙; (c)刃型位错;  
(d)有层错的扩展位错; (e)晶界; (f)旋错.

影响较小。

磁通线阵中的位错却可能对超导体混合态的宏观性质有重要影响。拉伯希认为位错能形成磁通线梯度<sup>[62]</sup>。埃斯曼等观测到，磁通密度低时确实可以用位错密度来解释磁通线梯度<sup>[63]</sup>，见图31.44，而麦克斯韦方程就表明传输电流密度和磁通密度的梯度相联系的。然而，凯贝尔(A. M. Campbell)等认为，至少在高磁通密度的情况下，线阵位错不是产生线阵形变的唯一原因。因为在高场线阵位错浓度(每根磁通线平均具有的位错数)，小于晶体缺陷的浓度，后者和磁通线的相互作用也导致磁通线阵的形变(参见下章)<sup>[64]</sup>，因而可以认为在高场，位错在这方面作用将减小。

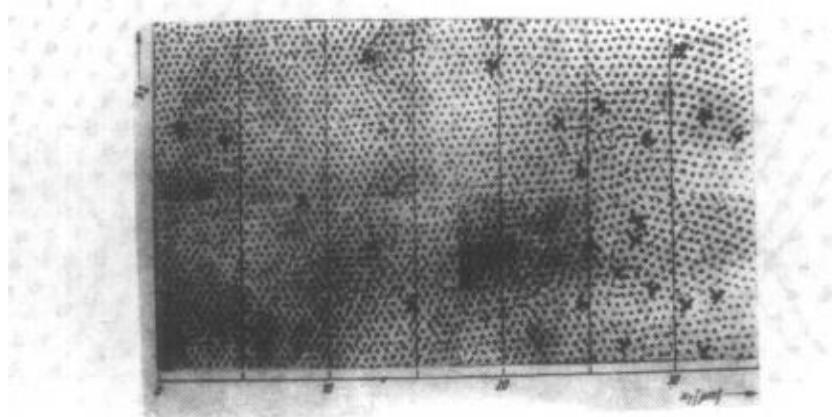


图31.44 磁通线阵中的位错和密度梯度。

线阵参数由左向右增加<sup>[65]</sup>。

在利用 GLAG 理论研究位错方面发表了许多工作。经计算，一根刃型位错的能量近似为一根磁通线的能量， $\Delta F_1 = \phi_0 H_{c1}$ 。

位错对线阵的强度有重要影响。位错还可以直接和晶体缺陷相互作用。关于位错的这些影响和晶体缺陷的联系我们将在下一章再讨论。

“单晶体”磁通线阵实际是少见的，一般是有小晶块组成的“多晶”磁通线阵，甚至在大范围都是流体样的。层错、位错、晶界的形成非常可能与晶体缺陷与磁通线的相互作用有密切关系。在图31.43(d)中可见到层错条处形成四方格子，而周围全是三角格子，这显然是亚稳态。

旋错在较长时间内只是文献上讨论的缺陷,因为这种五重对称性的缺陷形成能较高.和晶体相比,磁通线阵当然较容易产生较高能量的缺陷,可以说磁通线阵是首先观测到旋错的系统.

### § 31.23 磁通线阵的压强和洛伦兹力

(a) 磁通线阵中的磁压强 先考虑局域磁通密度均匀的磁通线系统,参见图31.45(a). 设所有磁通线都是平行Z轴的直线,X-Y平面内单位面积含n根磁通线. 我们已经知道,任何两根平行线相排斥,斥力随相互距离增加而减小. 这磁排斥力势必导致磁通线系统中磁压强的出现. 对均匀分布的系统中的任何磁通线,由对称性考虑,受到这种磁压强导致的合力应该是零. 现在我们用平衡热力学方法求出磁压强.

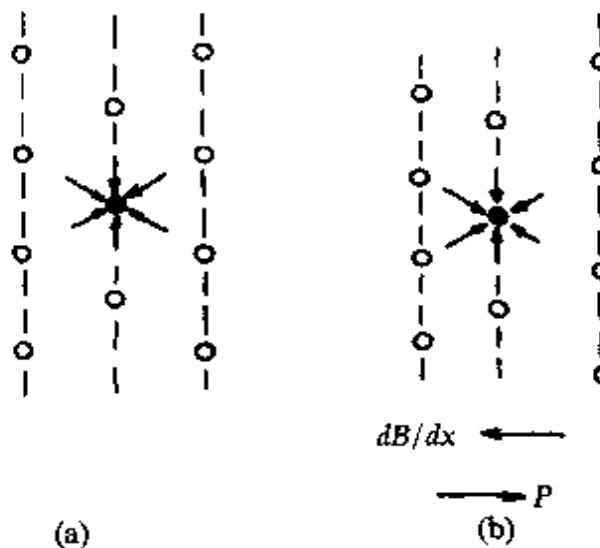


图31.45 (a)均匀磁通线系统;(b)不均匀磁通线系统.

考虑一个体积为  $V$  的立方体,其3个棱分别平行坐标轴,但平行Z轴的棱的长度为单位长,其它两个棱长分别为  $\Delta x$  和  $\Delta y$ ,参见图31.46. 设系统的自由能密度为  $F$ ,则体积为  $V$  时的自由能  $f$  是

$$f = V \cdot F. \quad (31.149)$$

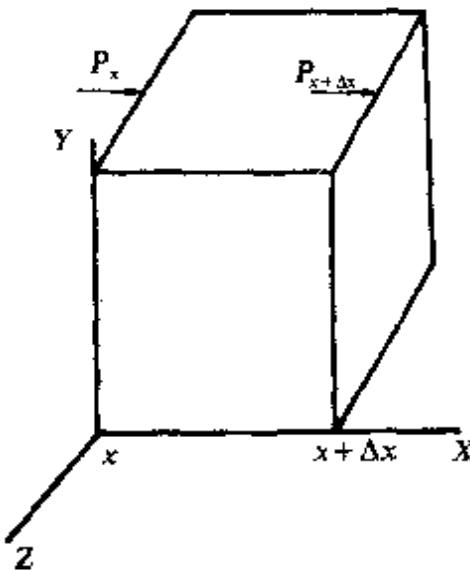


图 31.46 磁通线系统的压力.

按热力学公式有

$$\begin{cases} P = -\left(\frac{\partial f}{\partial V}\right)_{T,B} = -F - V \cdot \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,B}, \\ H = \left(\frac{\partial F}{\partial B}\right)_{T,V}, \end{cases} \quad (31.150)$$

式中的  $P, H, T$  分别是磁压强, 磁场强度和温度. 如果保持体积  $V$  中磁通线的总长度  $L$  不变

$$L = V \cdot n = V \cdot \frac{B}{\phi_0}, \quad (31.151a)$$

则有关系

$$dV B + V dB = 0. \quad (31.151b)$$

它表示体积的改变将使磁通密度也要改变. 将式(31.151b)代入式(31.150)中的压强  $P$  中就得到

$$P = -F + B \cdot \left(\frac{\partial F}{\partial B}\right)_{T,V} = -F + BH, \quad (31.152)$$

这就是外场为  $H$ 、磁通密度为  $B$  的磁通线系统的磁压强. 为了看一下  $P$  和  $B$  大小的关系, 我们用  $B \leq B_{c2}$  ( $B_{c2} = \mu_0 H_{c2}$ ) 的区域的情形作为特例. 此情形下,  $F$  由式(31.96)表示. 将式(31.96)代入式(31.152)后容易得到

$$P = \left( H - \frac{B}{2\mu_0} \right) \cdot B + \frac{(B_{c2} - B)^2}{\mu_0 (1 + (2K^2 - 1)\beta_A)}.$$

因为混合态中  $B < \mu_0 H$ , 所以  $P$  总是随  $B$  增加而增加. 虽然这是一个特例, 但结论是定性适用于一般情况的. 显然, 在温度和磁通密度均匀的系统中, 磁压强处处相等, 因而任何磁通线受到的合力为零.

(b) 洛伦兹力 现在考虑磁通密度不均匀的系统, 例如, 在  $X$  方向有磁通密度梯度的情况, 参见图31.45(b). 此时任意磁通线受的力已经不再是对称的, 因此, 可以预料作用于磁通线的合力将不为零, 并且力的方向将从密的区域指向稀的区域.

参见图31.46, 体积  $V (= \Delta x \cdot \Delta y)$  在  $X$  方向的合力是

$$F' = \Delta y \cdot (P_{x=0} - P_{x=\Delta x}).$$

当  $\Delta x$  足够小时, 利用式(31.152)和式(31.150)后得到

$$\begin{aligned} F' &= \Delta x \cdot \Delta y \cdot \left( -\frac{\partial P}{\partial x} \right) \\ &= \Delta x \cdot \Delta y \left( -\frac{\partial P}{\partial B} \cdot \frac{\partial B}{\partial x} \right) \\ &= \Delta x \cdot \Delta y \cdot B \cdot \left( -\frac{\partial H}{\partial B} \frac{\partial B}{\partial x} \right). \end{aligned} \quad (31.153)$$

令单位体积磁通线受到的作用力为  $F_L$ ,  $F_L = \frac{F'}{\Delta x \cdot \Delta y}$ . 有

$$F_L = -B \frac{\partial H}{\partial B} \frac{\partial B}{\partial x} = -B \frac{\partial H}{\partial x}. \quad (31.154a)$$

由麦克斯韦方程  $\nabla \times \mathbf{j} = \mathbf{H}$ , 对图31.47的情形为

$$J_y = -\frac{\partial H}{\partial x}. \quad (31.155)$$

将式(31.155)代入式(31.154)得到

$$F_L = B J_y, \quad (31.154b)$$

$J_y$  表示自由传输电流密度的  $Y$  分量. 在三维的一般情况, 式(31.154b)可表示为

$$\mathbf{F}_L = \mathbf{J} \times \mathbf{B} \quad (31.154c)$$

$\mathbf{F}_L$  称为洛伦兹力, 这是磁通线的不均匀分布产生的推动磁通线的

力,  $\mathbf{F}_L$  和电磁学中磁场对电流作用力形式相似, 但这里  $\mathbf{F}_L$  是作用在磁通线(阵)上的力。对单根磁通线受的力  $f_L$ , 可由  $B = n\phi_0$  得到

$$\mathbf{f}_L = \frac{1}{n} \cdot \mathbf{F}_L = \mathbf{J} \times \phi_0, \quad (31.154d)$$

$\mathbf{f}_L$  的形式在两根磁通线相互作用时已得到过, 即式(31.125), 这里是更普遍的形式。

传输的自由电流  $J_y$  及其垂直方向的磁场梯度由麦克斯韦方程(31.155)规定, 我们可以把  $J_y$  看成涡旋电流的合成, 参见图 31.47。

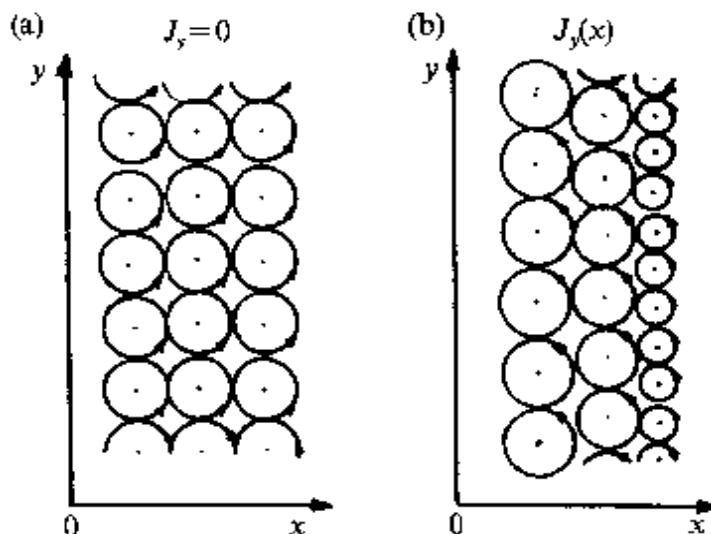


图31.47 涡旋密度梯度和电流密度  $J$  的关系。

$$(a) \frac{dH}{dx} = 0; (b) \frac{dH}{dx} = -J_y.$$

## V 临界电流

超导体的临界电流定义为在一定外磁场中样品可以无电阻地通过的最大电流, 故当电流超过临界值时, 样品即失去零电阻性。电阻的出现可以是超导态完全转变为正常态, 如薄膜或细丝样品

的情形,也可以是部分地由超导态转变为正常态,如块样在中间态和混合态那样,或者磁通线受到的洛伦兹力超过了临界值,如硬超导体那样。在实际应用中,高临界电流密度材料具有极大的重要性,这很像高强度金属材料的情况。事实上,超导材料的临界电流和金属材料的强度在现象和机制上都非常类似。本节主要讨论各种材料的临界电流的大小和性质,几何因子引起的中间态电流将不涉及,对高临界电流机制的理解本节是不可缺少的,但细节将在下章中讨论。

### § 31.24 薄膜的临界电流

本节讨论小样品的临界电流。小样品是指样品至少在一个方向上的尺寸  $d$  很小,满足条件  $d \ll \lambda$  和  $d \ll \xi$ ,例如细丝和薄膜。 $d \ll \lambda$  保证了磁场在样品中是常量,而  $d \ll \xi$  保证了  $|\varphi|$  也是常量。

令  $\varphi = |\varphi| e^{i\theta}$  并代入 GL 电流方程(31.34b),注意  $|\varphi|$  是常量,得到

$$J_s = \frac{e^*}{m^*} |\varphi|^2 (\hbar \nabla \theta - e^* \mathbf{A}) = 2e |\varphi|^2 v_s, \quad (31.155)$$

式中  $v_s$  是超流电子速度,由式(31.31)定义。GL 自由能为

$$F_s = F_n + |\varphi|^2 (\alpha + \frac{1}{2} \beta |\varphi|^2 + \frac{1}{2} m^* v_s^2) + \frac{\hbar^2}{2\mu_0}. \quad (31.156)$$

但磁能项  $\frac{\hbar^2}{2\mu_0}$  比动能项  $\frac{1}{2} m^* |\varphi|^2 v_s^2$  小,前者与后者之比约为  $s/\lambda^2$ ,  $s$  是样品(如细丝)的截面积,故可以忽略磁能。 $F$  对  $|\varphi|$  求极小得到

$$\alpha + \beta |\varphi|^2 + \frac{1}{2} m^* v_s^2 = 0. \quad (31.157)$$

由  $|\varphi_0|^2 = -\alpha/\beta$  代入后,得到

$$v_s^2 = \frac{2|\alpha|}{m^*} \left(1 - \frac{|\varphi_0|^2}{|\varphi|^2}\right). \quad (31.158)$$

联合  $J_s$  和  $v_s$  就解得

$$J_s = 2e \left(\frac{2|\alpha|}{m^*}\right)^{\frac{1}{2}} |\varphi|^2 \left(1 - \frac{|\varphi|^2}{|\varphi_0|^2}\right)^{\frac{1}{2}}$$

$$= -\frac{2ae}{\beta} \left(\frac{2|\alpha|}{m}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{\varphi^2}{\varphi_0^2} \left(1 - \frac{\varphi^2}{\varphi_0^2}\right). \quad (31.159)$$

容易得到,  $\varphi^2 = \frac{2}{3}\varphi_0^2$  时,  $J_c$  极大. 按定义, 临界电流密度就是  $J_c$  的极大. 用  $J_c$  表示样品的临界电流密度后有

$$J_c = \frac{4}{3\sqrt{3}} e \varphi_0^2 \frac{\hbar}{m \cdot \xi}, \quad (31.160)$$

式中已利用了关系  $\xi^2 = \frac{\hbar^2}{2m \cdot |\alpha|}$ . 式(31.160)就是 GL 理论框架下的最大电流密度, 用(31.23, 28, 38, 42)等诸式代入式(31.160)后, 可将  $J_c$  用实验上易测量的量来表示. 具体运算结果是

$$J_c = \frac{4}{3\sqrt{6}} \frac{H_c}{\lambda}. \quad (31.161)$$

假设某样品的参数为  $\mu_0 H_c = 0.1 \text{ T}$ ,  $\lambda = 10 \text{ nm}$ , 得  $J_c = 10^{13} \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ , 这是很高的. 现在实际样品的  $J_c$  还远小于它.

在  $T_c$  附近

$$H_c(t) \sim 1-t, \lambda \sim (1-t)^{-\frac{1}{2}},$$

所以

$$J_c(t) \sim (1-t)^{3/2} \quad t \rightarrow 1. \quad (31.162)$$

小样品的  $J_c$  在  $T_c$  附近的  $(1-t)^{3/2}$  关系已多次由实验观测到, 而且式(31.161)还和实验合理地符合. 微观理论得出的结果表示, 由 GL 理论得到的  $J_c$  在  $T_c$  附近是和微观理论的  $J_c$  一致的.

### § 31.25 迈斯纳态的临界电流

现在开始讨论块样品的临界电流. 块样品的尺寸比  $\lambda$  和  $\xi$  的任何一个都大几个量级. 我们已知道, 在迈斯纳态时样品内部深处的磁场和电流都是可忽略地小. 因此, 电流分布在  $N-S$  界面(包括表面)附近  $\lambda$  宽的区域中. 以图31.48所示的扁带样品为例, 按对称性有

$$h(x) = -h(-x), \text{ 和 } j(x) = j(-x). \quad (31.163)$$

$j(x)$  是局部电流密度, 扁带的半厚度  $a \gg \lambda$ , 此时 GL 方程因为是弱

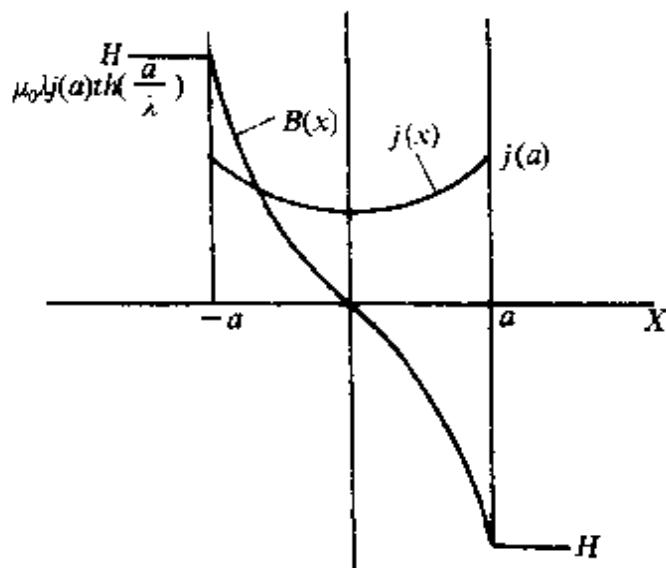


图31.48 扁带样品的临界电流.

场(迈斯纳态),简化为伦敦方程(31.43).由对称边界条件式(31.163)得到

$$j(x) = j(a) \frac{\cosh(x/\lambda)}{\cosh(a/\lambda)}. \quad (31.164)$$

样品的平均电流

$$J = \frac{1}{2a} \int_{-a}^a j(x) dx = \frac{\lambda}{a} j(a) \tanh(a/\lambda). \quad (31.165)$$

由麦克斯韦方程,或者直接由伦敦方程  $\mathbf{B} + \mu_0 \lambda^2 \nabla \times \mathbf{j} = 0$ ; 可得  $h(a) = -\mu_0 \lambda^2 \frac{\partial j(x)}{\partial x}|_{x=a} = -\mu_0 \lambda j(a) \tanh(a/\lambda)$ . 临界电流定义为电流产生的磁场在表面的值达到临界值  $H_c$  时的电流,因而由  $h(a) = \mu_0 H_c$  便得到

$$J'_c = \frac{H_c}{a}, \quad (31.166a)$$

这里  $J'_c$  是表面屏蔽电流的贡献,与样品的厚度成反比是显而易见的. 1cm 宽,1mm 厚的铅板条,当  $\mu_0 H_c = 0.055$ T 时,  $J'_c = 4.4 \times 10^7$ A·m<sup>-2</sup>,  $J_c = 440$ A.

对圆导线我们假设半径为  $a$ , 我们由麦克斯韦方程,并用长直

导线的近似，易得到

$$J_c' = \frac{2}{a} H_c. \quad (31.166b)$$

当  $a=1\text{mm}$  时，铅线的  $J_c'=8.8 \times 10^7 \text{A}\cdot\text{m}^{-2}$ ,  $J_c=280\text{A}$ . 虽然临界电流的值相当高，但是主要是  $H_c$  太低，没有多大实用价值（用这种导线制成的磁体不能产生高于其本身的  $H_c$  的磁场）。

历史上西尔斯比(F. B. Silsbee)首先指出了  $J_c'$  和  $H_c$  之间上述的密切联系，因此，把“导体临界电流就是使导体表面上磁场达到临界磁场的电流”，这一联系迈斯纳态的两个临界参量的关系称作西尔斯比规则<sup>[69]</sup>。

西尔斯比规则告诉我们，外磁场将使临界电流减小，并与磁场的相对取向有关，这是显而易见的。

考虑置于外磁场中的圆导线。设外场  $H < H_c$ ，并平行于导线（纵场）。假如电流强度  $I$  流过导线，它产生一个环绕导线的磁场，在导线表面上该场的强度为  $H(a) = \frac{I}{2\pi a}$ ,  $a$  是导线半径。这个场和外场叠加，而且互相垂直，在表面的合成场  $H_{\text{总}}$  可由下式求出：

$$H_{\text{总}}^2 = H^2 + (I/2\pi a)^2. \quad (31.167)$$

当  $H_{\text{总}} = H_c$  时便达到临界电流强度  $I_c(H)$

$$H_c^2 = H^2 + \frac{I_c^2(H)}{4\pi^2 a^2} \quad (31.168a)$$

临界场  $H_c$  和半径  $a$  是材料常数，所以这是一个椭圆方程。 $I_c(H)$  曲线是椭圆的一部分，参见图31.49(a,b)。

当外场垂直于导线轴时（横场），就出现另外一种情况，参见图31.50(a,b)。在这种情形下，样品表面的磁场不象纵场情形是各处均匀的，而是一侧大，另一侧小。考虑退磁因子( $D=\frac{1}{2}$ )后，表面场的最大值为外场、退磁场及电流产生的磁场相加

$$H_{\text{总}} = 2H + \frac{I}{2\pi a}. \quad (31.168b)$$

根据西尔斯比规则，导线表面任何一处的总磁场强度等于  $H_c$  时，电阻就首先出现，电流达到了临界值。因而横场的临界电流强度  $I_c$

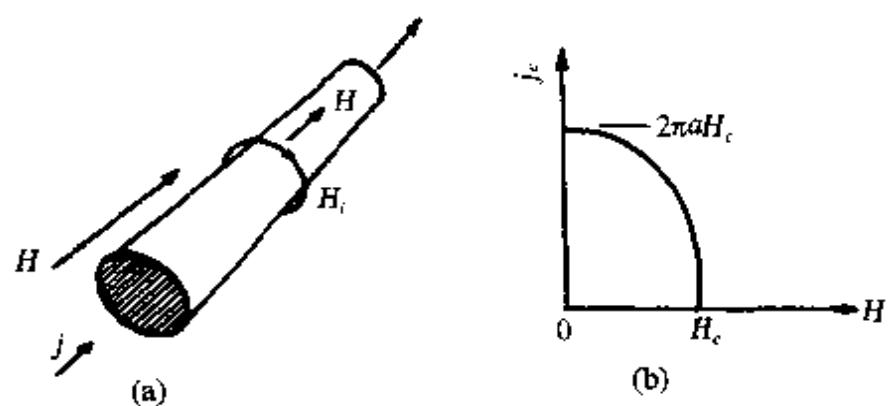


图31.49 圆导在纵场中的临界电流.(a)纵场;(b) $j_c(H)$ .

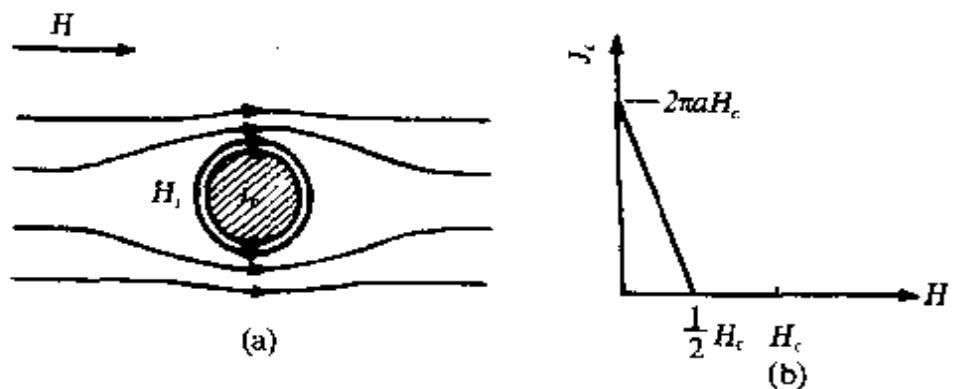


图31.50 圆导线在横场中的临界电流.(a)横场;(b) $I_c(H)$ .

为

$$I_c(H) = 2\pi a(H_c - 2H), \quad (31.168c)$$

显然,临界电流的平均密度  $J'_c = \frac{2}{a}(H_c - 2H)$ , 它和临界电流强度  $I_c$  一样, 随着外磁场  $H$  增加而线性下降, 在  $H = \frac{1}{2}H_c$  时  $I_c = J'_c = 0$ , 参见图31.50.

用完全相同的方法可以得到:在外磁场平行于图31.48所示的薄板(扁带)宽面、并垂直于电流时,临界电流密度为

$$J'_c = \frac{1}{a}(H_c - H). \quad (31.168d)$$

它也随外场增加而线性下降,在  $H = H_c$  时,  $J'_c = 0$ .

对于Ⅰ类超导体(扁带,圆导、线)只需将以上讨论中的  $H_c$  改

为  $H_{c1}$ . 因为  $H_{c1} < H_c$ , 所以 I 类超导体的  $H_c$  如和 I 类超导体相同, 其临界电流小于 I 类超导体.

### § 31.26 混合态的临界电流

外场加传输电流  $I$  产生的磁场在样品表面的值超过  $H_a$  时, 样品进入混合态. 相当地说,  $I \geq I'_c$  时样品是混合态.  $I'_c$  在样品表面而  $I - I'_c$  将在样品体内流动. 或许会想, 内部在各磁通线之间有超导通路, 故电流  $I - I'_c$  不会产生电压. 实际情况却不是这样.

我们已知道, 体内的传输电流将作用一个力在磁通线上, 这就是洛伦兹力  $\mathbf{F}_L$ , 其大小就是式(31.154). 磁通线在  $\mathbf{F}_L$  的作用下将运动, 除非晶体内有其它的力作用于磁通线上以抵抗  $\mathbf{F}_L$ , 使合力为零. 这样的力在有晶体缺陷的样品中确实是存在的, 称为“钉扎力”. 设单位体积的钉扎力为  $F_p$ . 习惯上把无晶体缺陷或  $F_p = 0$  的 I 类超导体叫“理想 I 类超导体”, 而  $F_p \neq 0$  的即有晶体缺陷的超导体叫“非理想 I 类超导体”, 或者“硬超导体”. 下章将讨论硬超导体. 现在看,  $F_p = 0$  的理想 I 类超导体混合态为什么有电阻.

当传输电流密度  $J$  超过  $J'_c$  (即  $I > I'_c$ ) 时, 体内的电流密度是  $J - J'_c$ , 产生的洛伦兹力[按式(31.154)]为

$$\mathbf{F}_L = (J - J'_c) \times \mathbf{B}, \quad (31.169)$$

这  $\mathbf{F}_L$  作用在磁通线上后, 就使磁通线在同时垂直于电流和磁场的方向上运动, 参见图 31.51. 因磁力线切割导体, 按电磁感应定律, 沿电流方向的电场  $E_f$  为

$$E_f = -v_f \times \mathbf{B}, \quad (31.170)$$

$v_f$  是磁通的平均漂移速度. 相应的功率消耗(变为焦耳热)的密度是  $E_f \cdot (J - J'_c)$ . 这说明是有电阻的(其电阻率记为  $\rho_f$ ), 它是磁通线流动产生的, 叫流阻(率), 以区别于正常态金属(超导体和非超导体)的电阻(率).  $\rho_f$  的大小为

$$\rho_f = \frac{E_f}{J - J'_c}. \quad (31.171)$$

实验上确是观测到  $E_f$  和  $\rho_f$  的, 参见图 31.52. 关于磁通流动和流