

图31.51 磁通线运动产生电场.

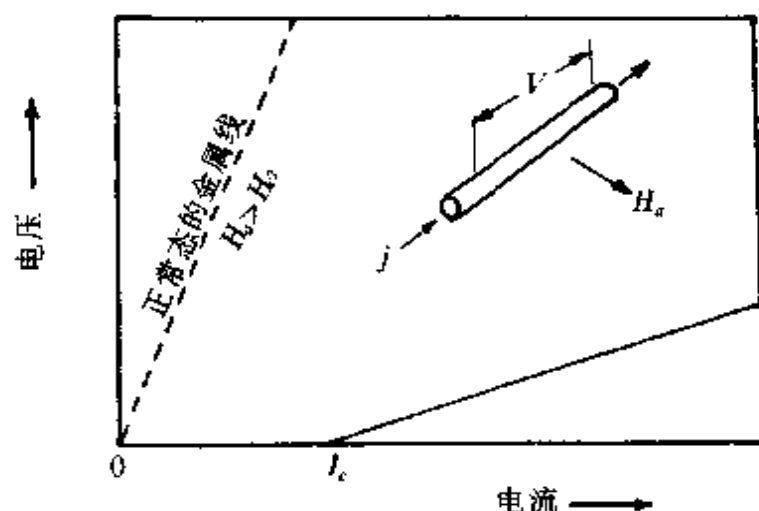


图31.52 横场下Ⅱ类超导体的电压-电流特性曲线.

阻,下章还要提及,不过流阻率是理想Ⅱ类超导体的特征,与钉扎力无关.

既然理想Ⅱ类超导体在样品中电流密度 J 达到 J_c' 后开始有流阻,所以其临界电流密度就是 J_c' ,因此非常小,并且仅在样品表面流动.

在硬超导体中,传输电流密度 J 超过 J_c' 后, $J - J_c'$ 也在样品

内部流动,产生洛伦兹力 $F_L = (J - J')B$, 在钉扎力 $F_p > (J - J')B$ 时磁通线仍未流动,再增加电流,当 $F_p = (J - J')B$ 时,流动经无限小扰动就会开始,流阻就要出现. 当 $F_p < (J - J')B$ 时就是有电阻态. 所以在

$$F_p = F_L = (J - J')B \quad (31.172)$$

是“临界态”,表示了非理想的 I 类超导体从无电阻态向有电阻态转变的临界情况. 通常叫这时的洛伦兹力 F_L 为“临界洛伦兹力 F_c ”,即

$$F_c \equiv (J - J')B = F_p. \quad (31.173)$$

临界态时传输电流密度(即样品的总电流密度) J 就是“临界电流密度 J_c ”. 按(31.172)和(31.173)两式,硬超导体的临界电流密度 J_c 为

$$J_c = J_c' + \frac{F_p}{B}, \quad (31.174)$$

式中等号右边第一项是分布在样品表面 λ 厚的区域,而第二项

$$J_{cb} \equiv \frac{F_p}{B}, \quad (31.175)$$

在样品内部流动. 它是由钉扎力决定的,叫“钉扎决定的临界电流密度”,或简单地称为“钉扎电流密度”,也称作为“体临界电流密度”. 利用式(31.175)可以把式(31.174)写为

$$J_c = J_c' + J_{cb}, \quad (31.176)$$

此式更直观表示,硬超导体块样品的临界电流密度 J_c 由两部分组成:表面区域的 J_c' 和体内部分的 J_{cb} . J_c' 决定于理想 II 类超导体的参数如 $H_{c1}(T)$ 等及样品的几何因子,而 J_{cb} 决定于样品中的钉扎力以及其它参数,如 $H_{c2}(T)$, K 等. 利用(31.154a)和(31.172)两式,并考虑一维情况,(如图31.47所示),代入式(31.175)后,容易得到

$$J_{cb} = -\frac{dH}{dx}. \quad (31.177)$$

由磁化强度和表面磁化电流密度的关系 $J' = \frac{dM}{d\chi}$, 应用到临界态

情况,并注意 $B = \mu_0(M + H)$ 后有

$$J_{cb} - J_c' = -\frac{dH}{dx} - \frac{dM}{dx} = -\frac{1}{\mu_0} \frac{dB}{dx}, \quad (31.178a)$$

或写成

$$J_c = -\frac{1}{\mu_0} \frac{dB}{dx}. \quad (31.178b)$$

式(31.178)就是麦克斯韦方程. 式(31.177)说明, 磁场 H 的梯度和由钉扎力决定的电流密度相联系. 式(31.178)说明, 磁通密度梯度实际上和总的电流密度相联系. 在实际情况中, 除 $H \geq H_{c1}$ 以外, $M \ll H$, $\frac{dM}{dx} \ll \frac{dH}{dx}$, 所以 $\frac{dB}{\mu_0 dx} = \frac{dH}{dx} + \frac{dM}{dx} \approx \frac{dH}{dx}$, 即

$$J_c \approx J_{cb}. \quad (31.179)$$

所以在与钉扎力有关的各种硬超导体的讨论中, 往往忽略 J_c' , 而把实验测量的 J_c 当作 J_{cb} , 不过今后一般也将忽略 J_c 与 J_{cb} 的区别 (除非特别申明).

在图31.52中, 我们也示出了临界电流 I_c . 在图31.53中示出临界电流是随着混合态时的钉扎力强度增加而增加的. 和图31.52一样, 电压-电流曲线斜率和流阻有关, 而临界电流决定于开始测到电压的电流强度. 顺便提及, 在实验测量中, 仪器对电压或电阻的探测精度是有限的, 不能探测到无限小的电压或电阻. 所以, 常把被测样品中出现恒定电场 E_0 时的电流定义为临界电流. 这时电压大小为

$$V_0 = lE_0. \quad (31.180)$$

V 是电压, 引线接点间距离是 l , E_0 的大小一般为 0.1 mV/m , 被称为实验临界电流的电场判据, 而 V_0 称为电压判据.

如果外场 H 和电流方向成 θ 角, 则式(31.175)应写为

$$F_P = J_c B \sin \theta. \quad (31.181)$$

图31.54示出的情况确是如此, 这是对混合态临界电流概念的一个有力支持.

也有证据表明, 磁通线阵位错对临界电流有影响^[63]. 在图31.55所示的实验结果中, 条状样品被嵌在能产生小磁通密度 ΔB

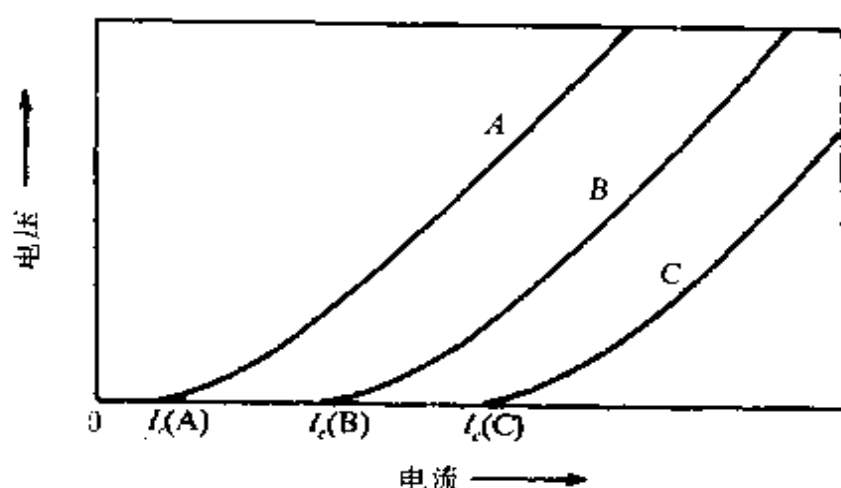


图31.53 在同一横场中同一种材料做成的3个有不同钉扎强度样品电压-电流特性曲线, A, B, C 表示钉扎力逐步增加的次序。

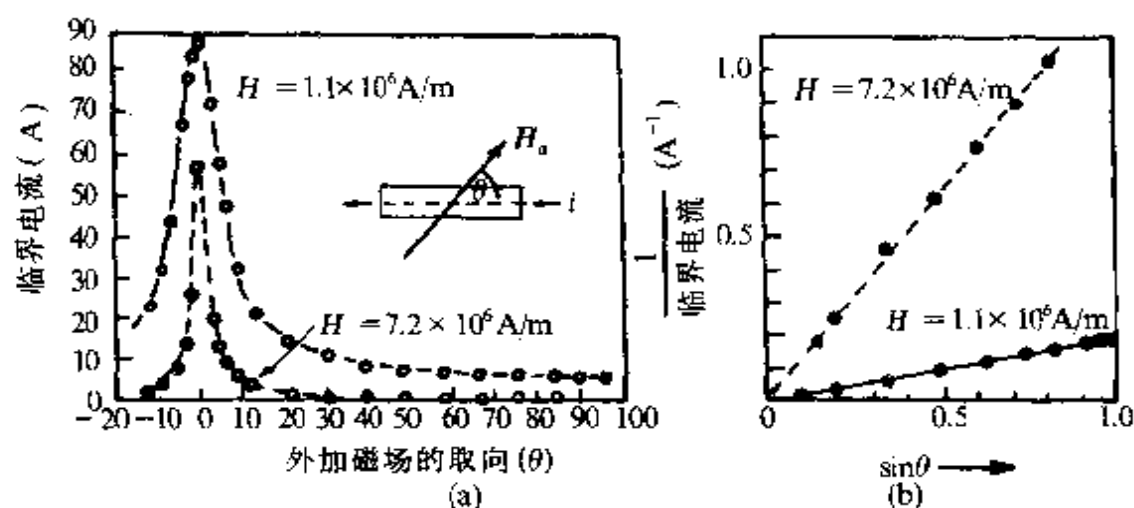


图31.54 Nb_3Sn 带材临界电流随外场取向的变化^[56]。

的开口螺绕环中, ΔB 和背景静磁场 B_0 平行, 样品中磁通线阵便产生许多位错, 参见图31.55(a, b). 样品的 $U-I$ 曲线表明, ΔB 不同 (i 不同) 相当于位错密度不同, 这样导致临界电流密度至少变化3倍, 而且完全“退化”的电流密度的减低量大体上正比于在测 $U-I$ 曲线前产生的位错密度, 后来也发现了钉扎力与测量的历史有关的事实。

图31.56示出的超导样品的 $U-I$ 曲线和金属样品的 $\sigma-\epsilon$ (应力-

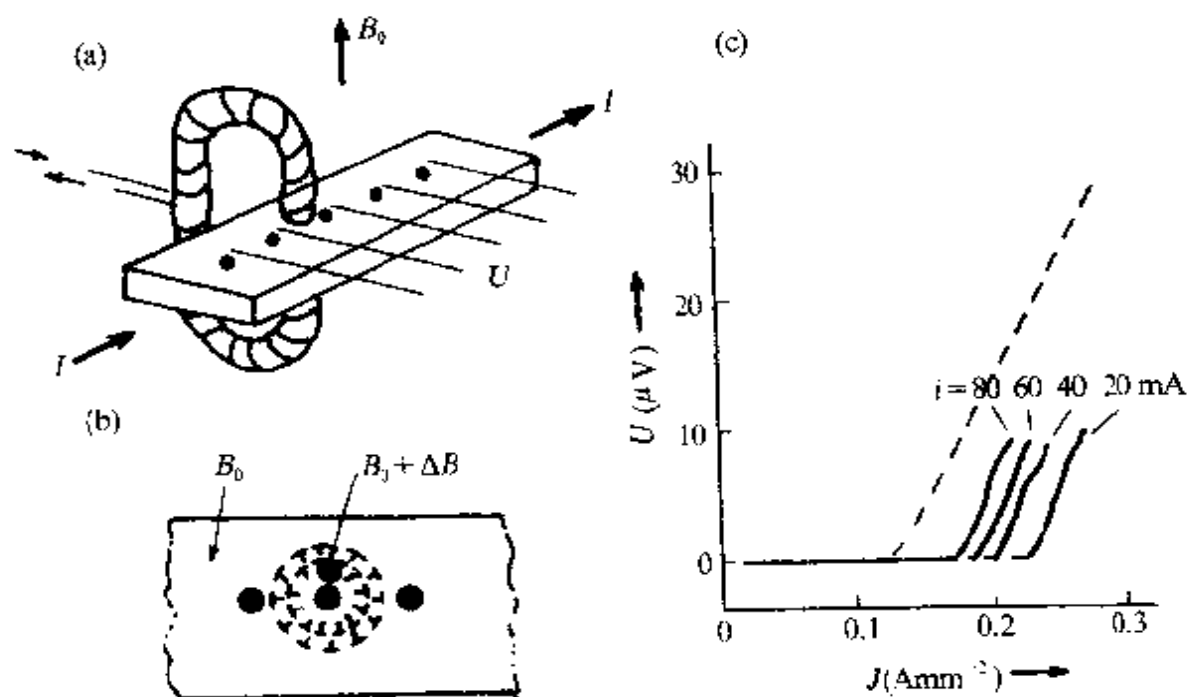


图31.55 研究磁通线阵缺陷对钉扎力影响的实验示意。

(a)装置；(b)位错分布；(c) J_c 与 i 的关系^[18]。

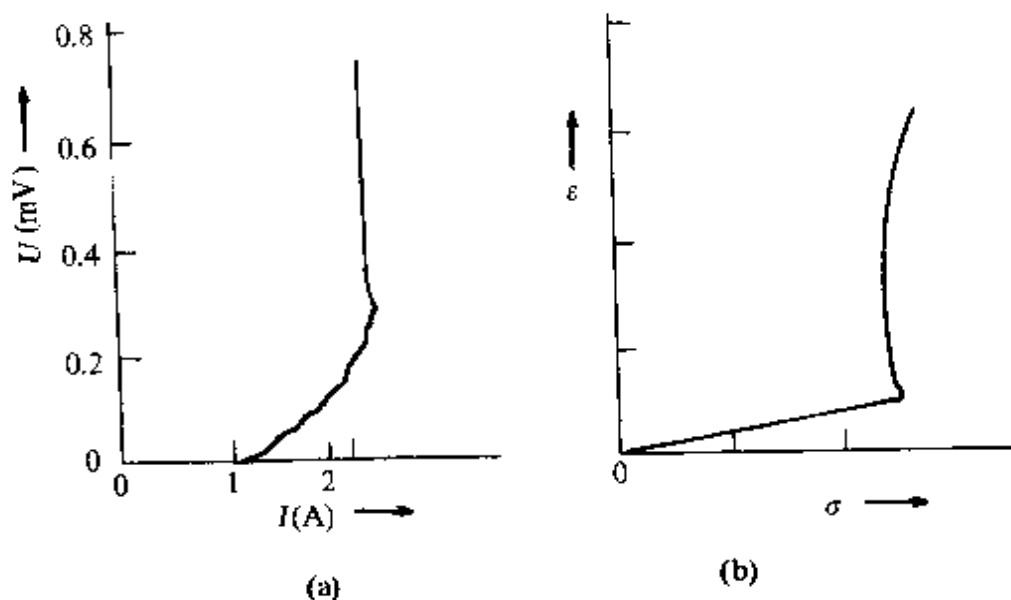


图31.56 (a)硬超导体的电压-电流曲线($U-I$ 曲线)；

(b)金属材料的应变-应力曲线($\epsilon-\sigma$)曲线^[11]。

应变)曲线的相似性^[71]. 在金属的屈服中,位错的作用是熟知的. 这样的相似性引起了关于线阵位错的存在与受钉扎是决定硬超导体“硬度”的猜测^[72,73].

磁通线阵缺陷对临界电流的确切影响尚待进一步探索. 线阵中的位错对线阵的力学性质的影响,可能会进一步产生对钉扎效应的影响^[74].

第三十二章 晶体缺陷与超导电性

I 实验观测

这一节讨论有关结构敏感超导电性的一些实验结果. 当然, 许多超导电性质都或多或少地与晶体缺陷有关, 即对晶体结构具有不同程度的敏感性. 从上一章中我们知道, I 类超导体因一定退磁因子而产生中间态磁结构, II 类超导体磁通线阵的类型及其中的缺陷, 混合态的临界电流等都和晶体缺陷密切相关.

超导体样品的某些性质, 例如临界温度、临界磁场等对于样品中的局部改变是不敏感的, 即是这些局部变化非常剧烈也是如此. 它们主要决定于样品其它广大的高性能区域的性质, 因此, 晶体缺陷所在区域的临界温度和临界磁场即是有很大变化也不明显影响到整体上这些量的值. 举例来说, 任何超导体中的空洞、绝缘体夹杂物等都是完全正常区 ($T_c = 0, H_c = 0$). 而像 PbBi 合金中的脱溶的 Bi 粒子, NbTi 合金中脱溶的 α Ti 粒子, 它们虽然可能具有超导态, 但临界温度和临界场比起母相合金来说是减低到了可忽略的小. 然而, 实验测量到的是母相的 T_c 和 H_c , 而且母相的 T_c 和 H_c 等不因这些缺陷存在而有明显变化, 所以样品的这些参数就显得对晶体缺陷“不敏感”.

另外一些量, 例如临界电流、磁化强度、交流损耗等却对晶体缺陷非常敏感. 正是晶体缺陷微观不均匀性控制了它们的大小. 由晶体缺陷造成了局域变化的超导参数包括临界温度、临界磁场、GL 相干长度 ξ 、GL 参数 K 等. 实际晶体中对临界电流等影响最大的晶体缺陷则主要是位错、脱溶相、晶界等. 它们被称为钉扎中心. 本节描述这些钉扎中心怎样使超导体的磁化曲线出现磁滞回线.

临界电流密度提高几个量级,以及一些相关的经验规律.

§ 32.1 磁化曲线

上章中我们讨论过的是热力学平衡态的磁化曲线 $B=B(H)$. 磁通密度 B 只决定于系统自由能极小的需要,这就自然地假设了磁通密度的变化不受其它因素制约. 在迈斯纳态, $B=0$. 这假设当然没关系. 在混合态,磁通密度的变化表现为磁通量子线的增加和减少. 因此,平衡磁通密度的实现就必需在外磁场变化时,磁通线能自由地进或出样品. 在理想 I 类超导体中,不存在钉扎磁通线的晶体缺陷,这条件是可以满足的. 确实,完美样品测得了如图 31.26 所示的可逆磁化曲线. 在非理想 I 类超导体中,钉扎中心阻碍磁通密度的增加或减少,这就是说,磁化曲线将形成“磁滞回线”,简称滞回. 这样,我们就可以预料晶体缺陷及其性质(包括种类、数量、形态、分布等)对混合态的磁化曲线有显著影响. 因此我们也容易理解,实际中要测到完全无滞回的可逆磁化曲线是非常困难的,下面讨论一些缺陷对磁化曲线影响的实验.

(a)位错 将 I 类超导体铌做成平板形样品^[75]. 经过高温、长时间退火,样品中已几乎没有位错. 测量磁化曲线得到图 36.1 中的曲线 A,已接近可逆的形状,只在 H_{c1} 附近有很小的滞回. 然后将样品进行冷加工. 曲线 B 到曲线 F 是冷加工量逐渐增加后的测量结果. 冷加工量 $n\%$ 定义为样品厚度缩减了 $n\%$. 此图说明,随着冷加工量的逐渐加大,曲线的滞回也逐渐增大.

我们知道,冷加工量的增加将使样品的位错密度增加和分布改变. 图 32.2 所示的是上述样品在冷加工量增加时位错密度及其形态分布变化的透射电镜照片. 此图有力地说明位错数量及形态分布(例如均匀的还是形成位错胞结构)对磁化曲线的重大影响.

磁性质的不可逆程度还可以用剩余磁矩来衡量. 用 m 来表示用 H_{c2} 归一化的剩余磁矩 M_0 ,即

$$m = \frac{M_0}{H_{c2}},$$

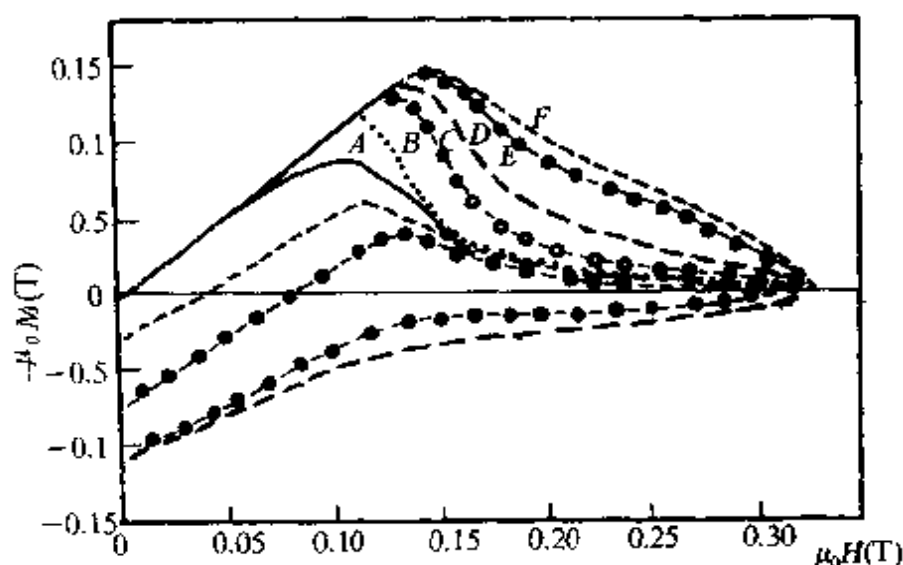
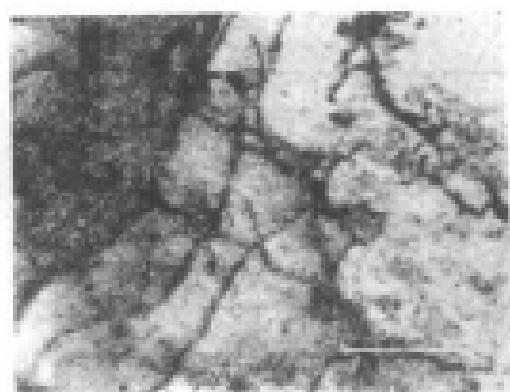


图 32.1 铌的磁滞回线与样品冷加工的关系. A: 高温退火; B: $n=2.5$; C: $n=5$; D: $n=15$; E: $n=25$; F: $n=35$.

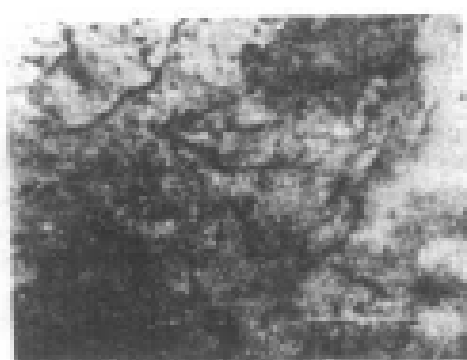
$m=0$ 表示完全无滞回的理想样品, 而 $m=1$ 则是完全不可逆的情况. 图 32.3 示出剩磁与形变量的关系. 它说明形变量在大约 3% 以下, 主要是位错密度增加, 使 m 随加工量变化. 而更大的形变量即从 3% 到 10%, 位错由均匀分布到形成胞结构, m 随加工量有更迅速的增加, 到 10% 形成胞结构以后, m 又较缓地增加. 因此, 我们可以推论, 不均匀的位错(胞结构)比均匀时有更大的影响.

我们知道, 引起位错数量和分布的改变, 除了用上述冷加工方法外, 还可以通过热处理来得到. 85%—90% 冷加工量的 Nb-50at%Ta 合金样品的滞回面积与热处理的关系见于图 32.4. 大冷加工量使位错密度增加, 形成滞回. 两小时热处理不会使位错密度增加(一般要减小), 但会使原来较均匀分布的位错形成不均匀的胞结构, 参见图 32.5(a). 进一步冷加工(平板样品的厚度再减少 14%)使滞回继续增加, 相应于胞结构内的位错进一步移至胞壁, 参见图 32.5(b).

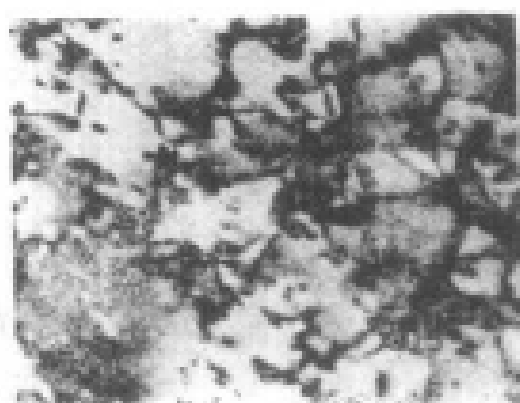
结论是, 位错的数量, 尤其不均匀的高密度位错(例如胞结构)产生磁滞. 冷加工和热处理能够改变位错的数量和分布, 故能改变



(a)



(b)



(c)



(d)



(e)

图 32.2 (a)1%形变,长位错;(b)2%形变,有位错环;(c)3%形变,有位错网集;
(d)5%形变,位错圈逐渐形成;(e)10%形变,完全的位错网结构.

磁滞的程度.

(b)相界 相界对超导样品的磁化曲线也有重要影响.这种影响就是滞回.在相界两侧超导性质有了不同程度的改变,相界可由超导态一侧和真空、或绝缘体、或正常态金属、或超导性不同的金

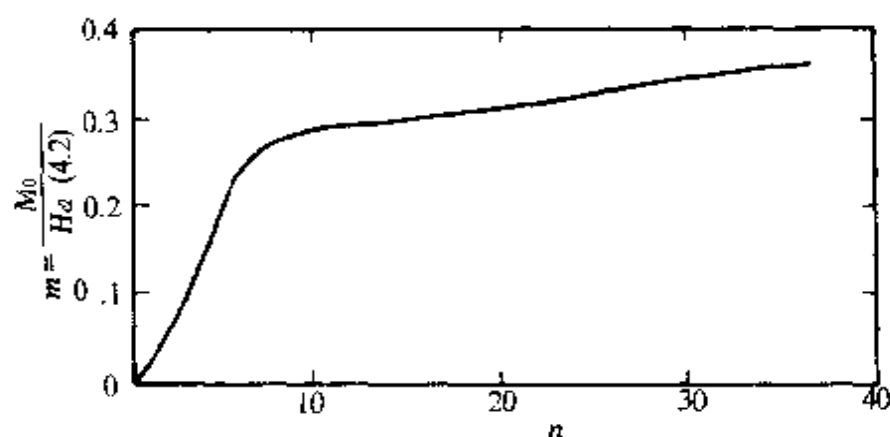


图 32.3 剩余磁矩(m)与形变(n)的关系.

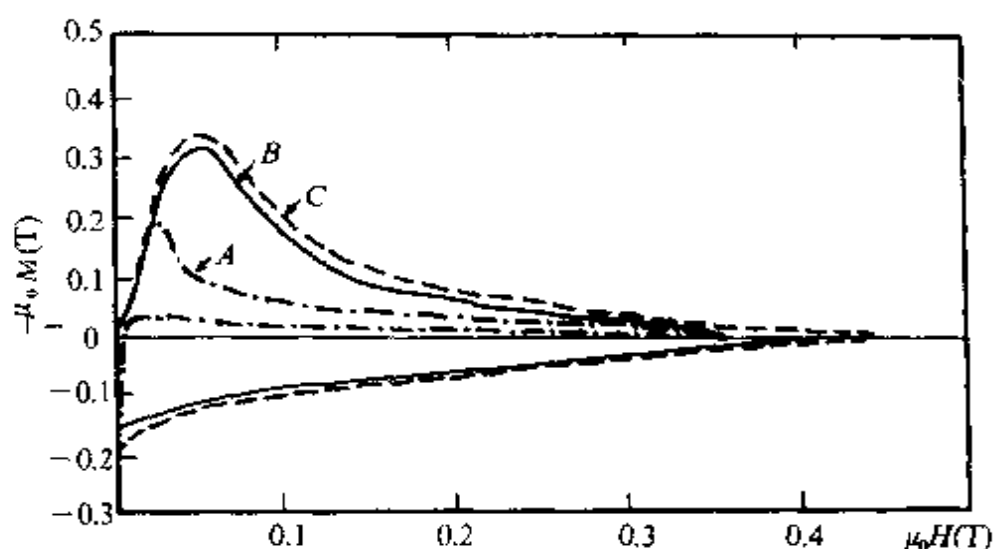


图 32.4 NbTa 合金的磁滞与热处理的关系. A. 冷加工未退火; B. 约 90% 冷加工后退火 2h; C. 冷加工—退火—再冷加工.

属等的另一侧构成. 下面是超导态的母相样品中脱溶出大量正常相粒子形成的 $N-S$ 相界对磁化曲线影响的例子. Pb-56at%Bi 合金是共晶结构, 参见相图 32.6. 在共晶温度 125°C 以上的均匀合金液体淬火至低温, 它将分解成 ϵ 相 PbBi 母相和 Bi. Bi 粒子的数量决定于老化温度. 当老化温度从室温增至 125°C, Bi 的平衡成分从 33% 增至 42%, ϵ 相在 4.2K 时是超导态, Bi 是正常态, 弥散分布在母相中, 从而形成了大量的相界作为钉扎中心. 图 32.7 示出的是 $T=118^\circ\text{C}$ 老化时间不同的 PbBi 共晶体的显微结构照片^[76]. 由于老化温度相同, 所以 Bi 的体积比是一样的. 但 Bi 的平均尺寸随

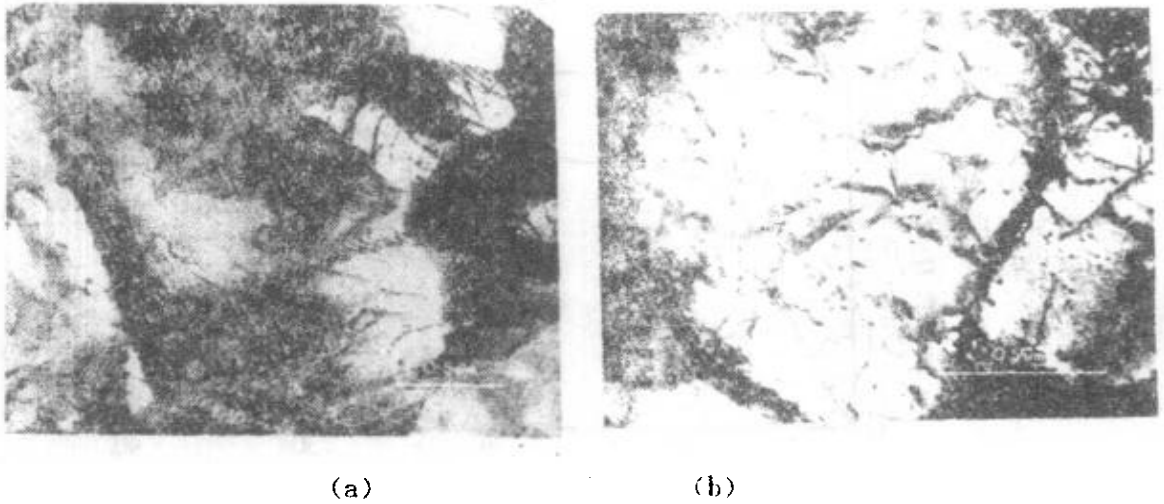


图 32.5 (a)冷加工 2h 热处理样品中的位错结构;(b)冷加工—中间热处理—再冷加工样品的位错胞壁.

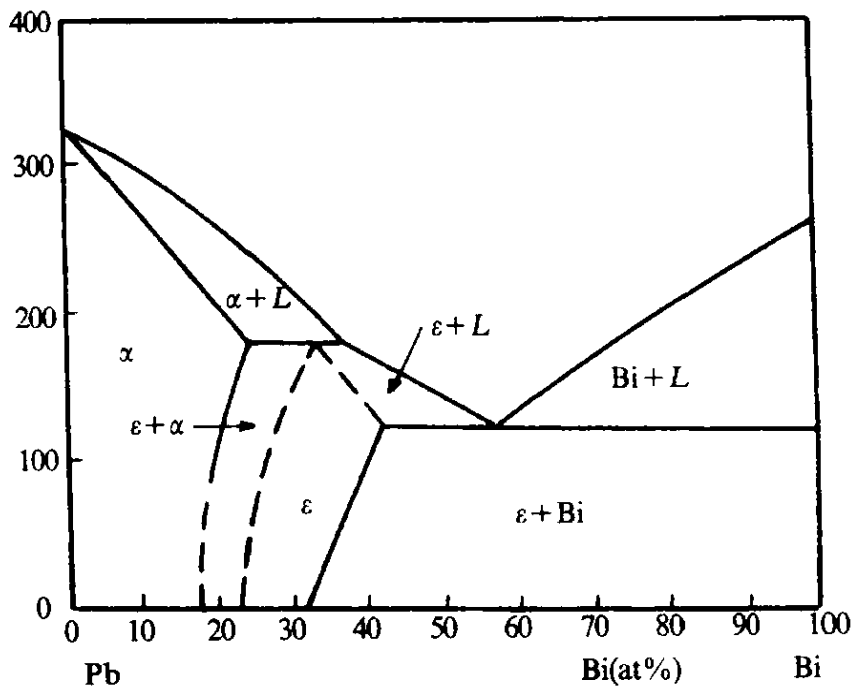


图 32.6 Pb-Bi 合金相图.

老化时间增加而增大,Bi 的个数则同时相应减少.图 32.7 说明情况确是这样.在图 32.8 中给出了 4 个 PbBi 共晶合金样品在 4.2K 时的磁化曲线.样品是圆柱形.样品条件列于表 32.1.图中的曲线 A 的滞回最大,曲线 C 最小,此时样品尺寸是相同的,直径都是 2mm.只是在 20°C 老化 1h,脱溶的 Bi 粒子小相界面面积大,而在 114°C 老化 1h20min,显然脱溶的 Bi 的总体积比减少了,且 Bi 粒子

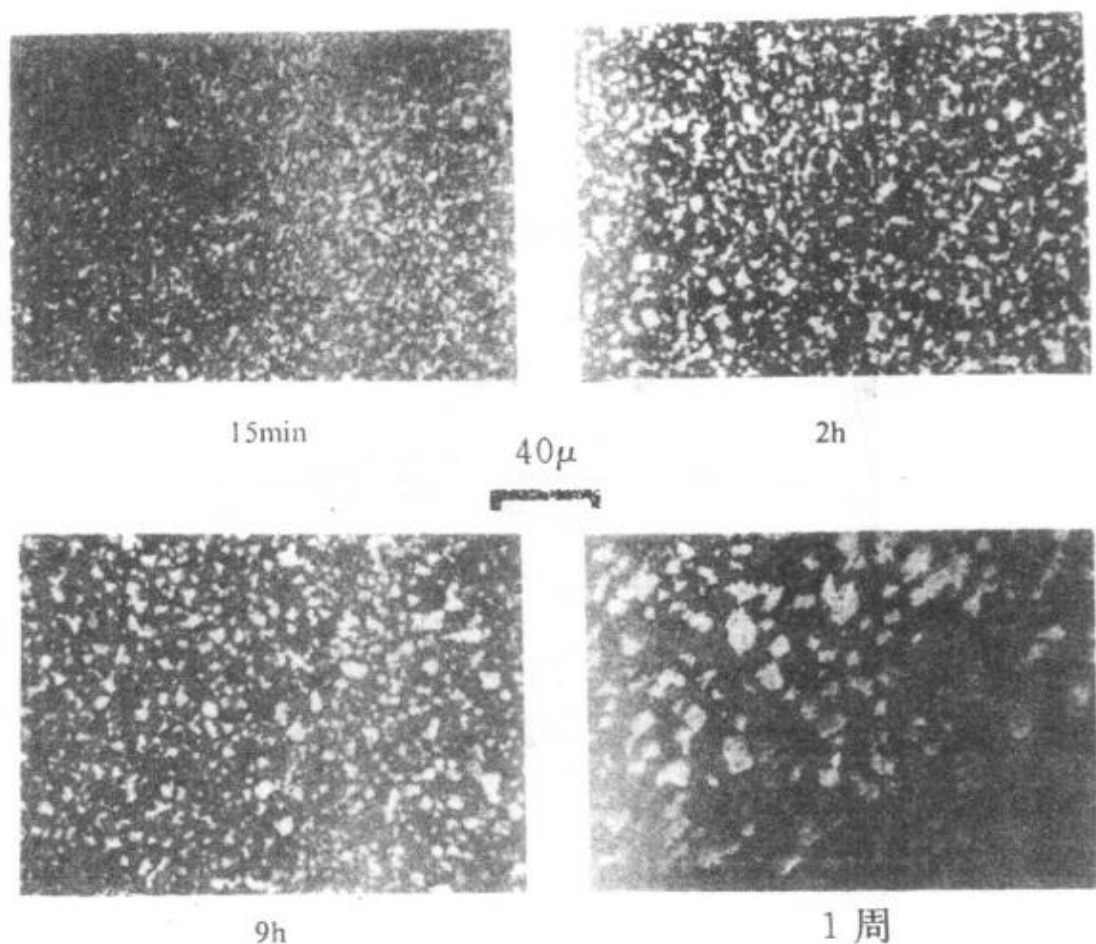


图 32.7 Pb-Bi 合金的显微照片,母相 PbBi 深色,脱溶 Bi 浅色.

又长大了,因而相界面积减少了.这说明,样品的磁滞回线面积主要是随相界面积的增加而增加.自然我们应当注意到,Bi 粒子的尺寸是微米的量级,比 ϵ 相 PbBi 的 ξ 和 λ 都要大得多.

表 32.1 在图 32.7 中 PbBi 合金样品的条件

曲 线	老化温度 (C)	老化时间 (h)	样品的直径 (mm)
A	20	1h	2
B	114	1/2h	2
C	114	1h20min	2
D	114	9h	0.3

对含杂质氧的 Nb-65at%Ti 研究表明,适当的冷加工和热处理使样品中有脱溶的 α -Ti 和 TiO,即是高温长时间退火虽然使许

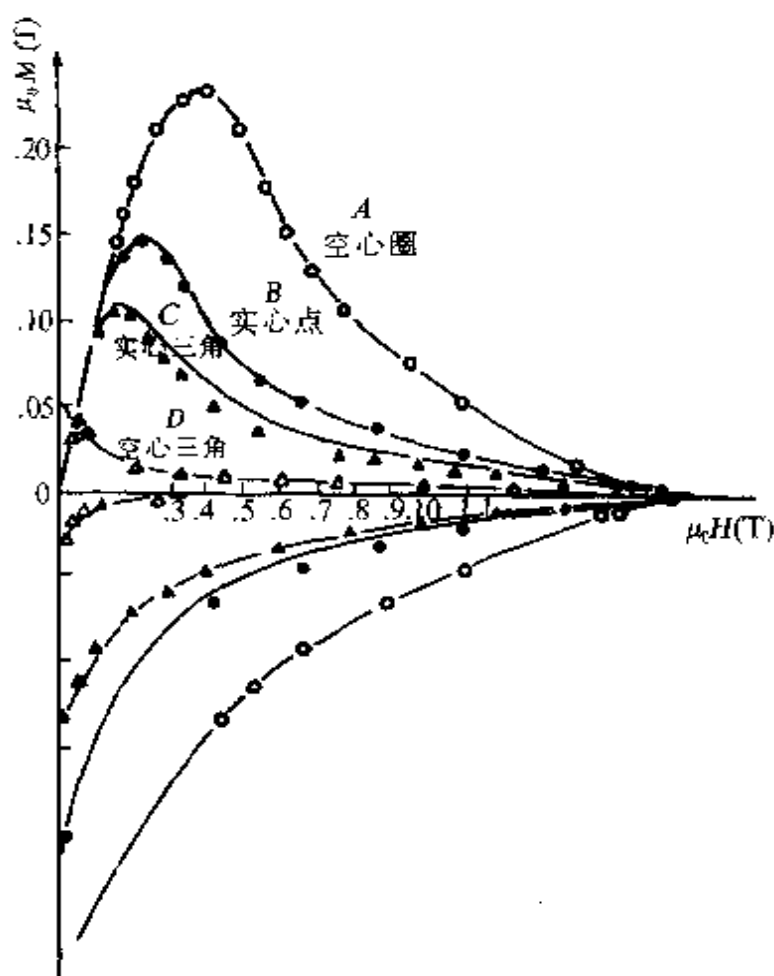


图 32.8 PbBi 合金的磁化曲线, $T = 4.2\text{K}$.

多位错回复,但脱溶的 $\alpha\text{-Ti-TiO}$ 仍使 $\beta\text{-NbTi}$ 磁化强度的滞回相当显著地增加^[78].

可以合理地推断,界面之所以增加磁滞是由于在界面两侧超导性质有差别.最剧烈的变化自然是超导-绝缘体界面.所以外表面(超导-真空界面)也是界面.晶粒界面、马氏体相界等同样也有增加磁滞的作用.当晶界两侧晶粒取向改变,对各向异性超导体来说就意味着晶界两侧的超导性质的不同.实际发现,晶界比马氏体相界在对磁滞的贡献上更重要.下面还要讨论晶界的作用问题.

§ 32.2 临界电流和临界洛伦兹力

上章已阐明,混合态的临界电流密度决定于晶体缺陷的钉扎力大小.现在要进一步给出一些重要晶体缺陷影响临界电流的实

验证据. 由于钉扎力 F_p (或临界洛伦兹力 F_c) 是更基本的量, 因此经常直接使用 F_c 来反映样品的临界电流特性.

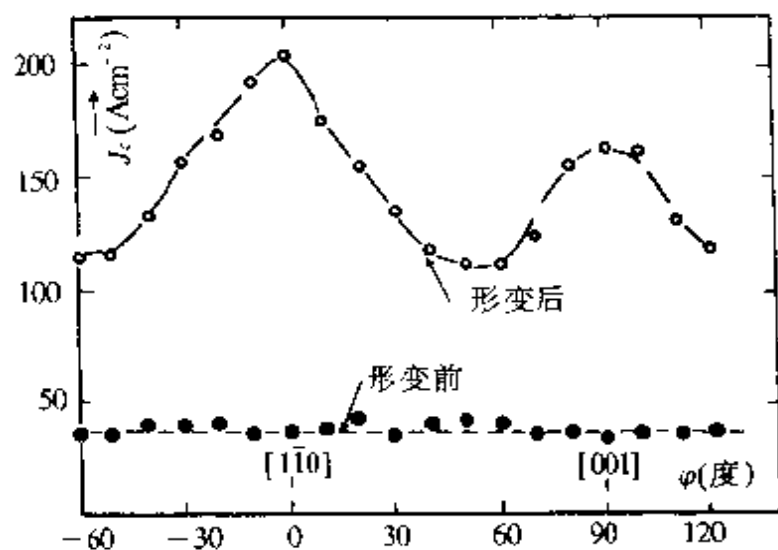


图 32.9 外场 $\mu_0 H = 0.257 \text{ T}$ 时 Nb 单晶在形变前后 J_c 与 ϕ 的关系, ϕ 是磁通线与位错的夹角.

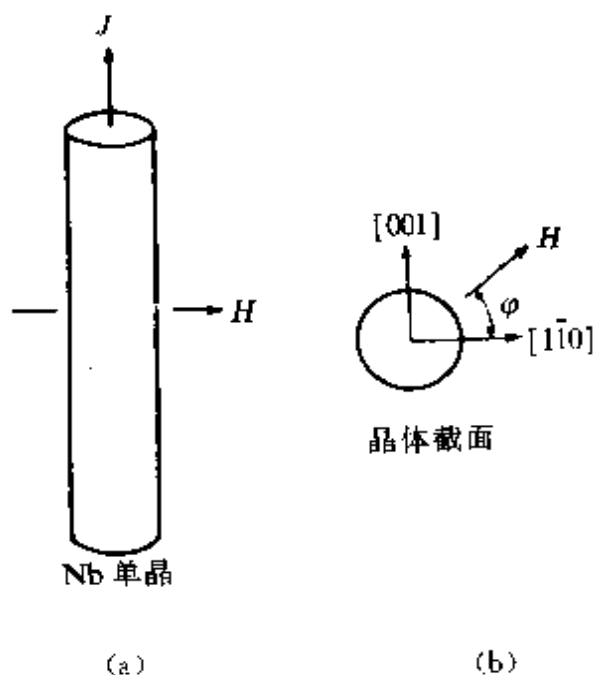


图 32.10 磁场、电流和晶轴的相对取向. (a) Nb 单晶晶轴 $[110]$; (b) 晶体截面.

(a) 位错 位错对临界电流的影响受到了广泛的研究, 被认为是韧性合金超导材料中对临界电流特别重要的缺陷. 早期的研究证实了这一点^[79-81]. 例如顾德 (J. A. Good) 等仔细测量了 Nb 单晶在拉伸前后的临界电流与位错的关系, 参见图 32.9^[79]. 他们的样

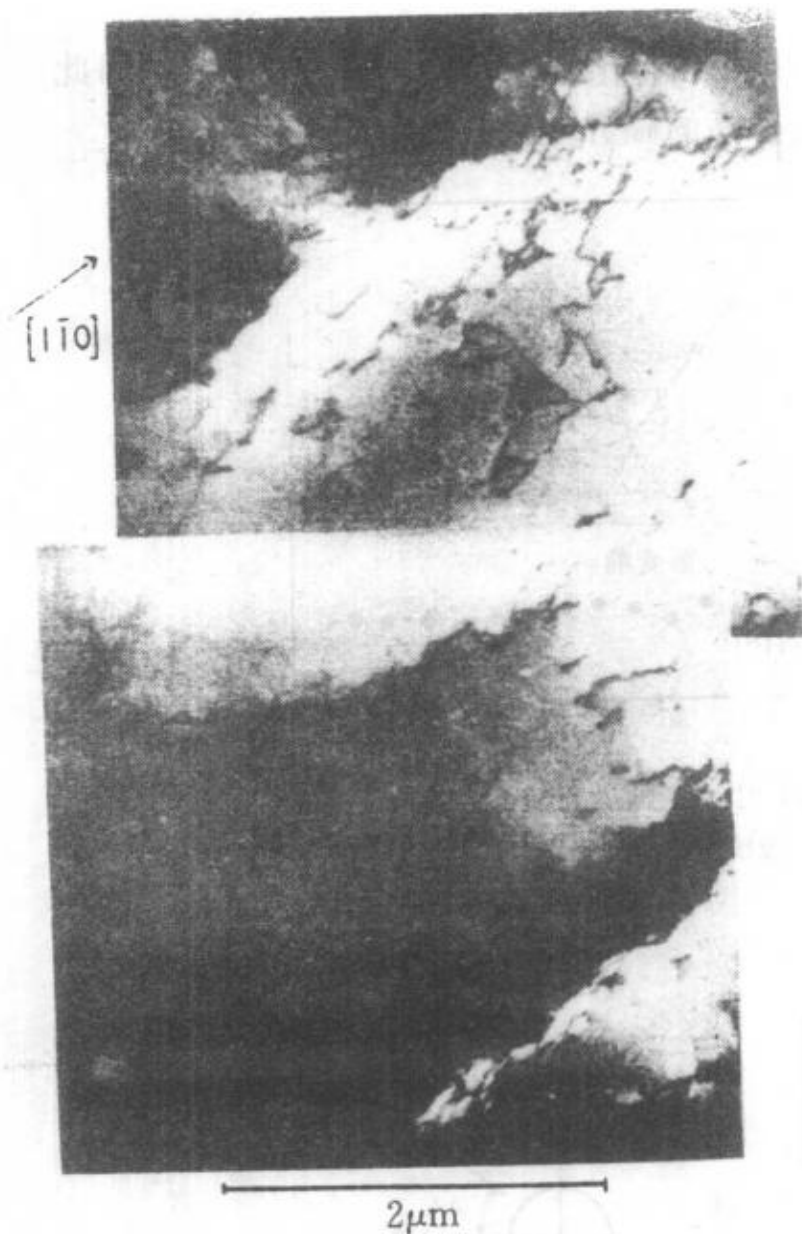


图 32.11 拉伸后的 Nb 单晶在(110)平面内的透射电镜照片. 位错瓣在 $[1\bar{1}0]$ 方向.

平行 $[1\bar{1}0]$, 而 J_c 极大也不是很尖锐. 在图 32.10 中, $\varphi=90^\circ$, 即磁场和 $[001]$ 方向平行时 $J_c(\varphi)$ 也出现了一个较小的极大, 但它随样品表面条件的改变(例如将样品化学抛光)而变化, 因而被认为是表面而不是内部位错引起的.

上述样品中位错密度是很低的, 而且还属于较均匀分布的情况.

库特等(R. I. Coote)测量了有均匀分布的位错的样品 Nb-50Ta%的临界洛伦兹力与磁场、温度的关系^[80]. 图 32.12 示出

品是柱状铌单晶(高纯), 置于和轴垂直的外场中, 单晶 $[110]$ 轴和柱轴一致. 电流和磁场始终垂直, 参见图 32.10. 施拉伸形变后样品中出现了辫状刃型位错. 平行 $[1\bar{1}0]$ 方向并和柱轴垂直, 参见图 32.11. 这个实验可以使我们看到: 拉伸形变前单晶体的 J_c 和磁通线与 $[1\bar{1}0]$ 间夹角 φ 无关, 数值也很低(约 $4 \times 10^5 \text{ A/m}^2$). 形变后的样品中低密度的位错瓣出现在 $[1\bar{1}0]$ 方向后, J_c 显著增加. 当位错和磁通线平行时, J_c 增加到极大. 当然, 位错不是完美地

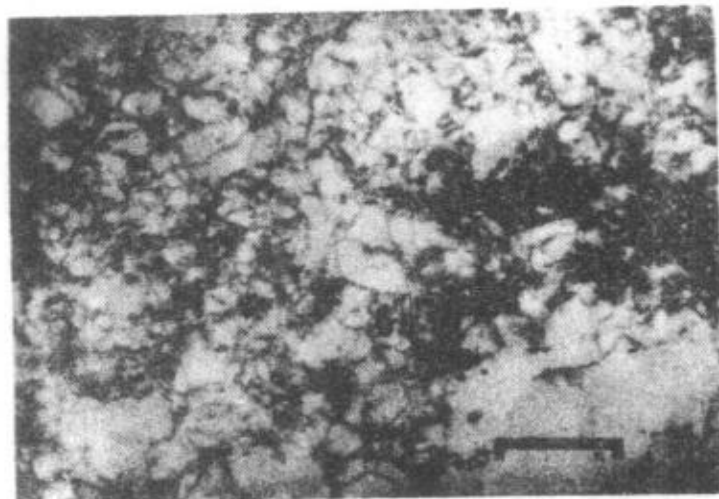


图 32.12 轻度形变后 Nb-50Ta% 的透射电镜照片. 标志长 $0.25\mu\text{m}$.

Nb-50Ta% 样品在受到 15% 拉伸形变后的透射电镜照片, 位错结构相当均匀. 图 32.13 和图 32.14 是测量的结果. 注意到 F_c 的大小在 10^3 — 10^6N/m^3 间, 是相当小的. 我们可以从这些实验得到如下概念: 相当均匀的低密度位错能导致超导体一定的 J_c 和 F_c , 但是绝对值仍不十分大. 这和位错对磁滞回线影响定性一致. J_c 和 F_c 是磁场和温度的函数.

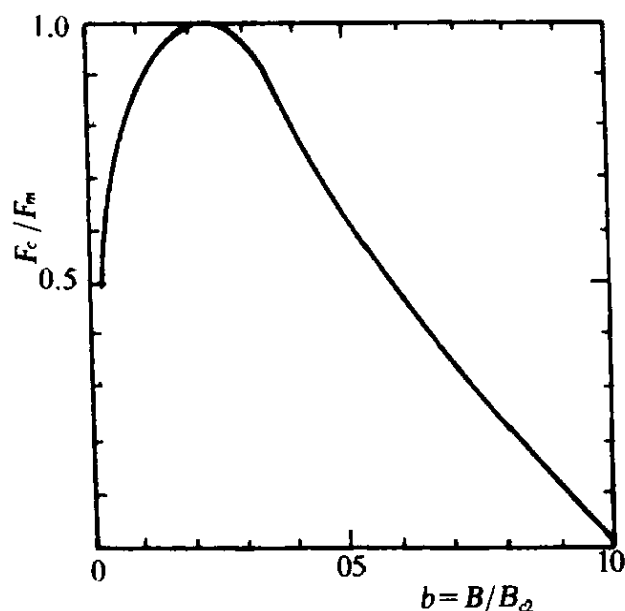


图 32.13 轻度形变的 Nb-50Ta% 的临界洛伦兹力 F_c 与约化磁感 b 的关系.

F_m 是 F_c 的最大值.

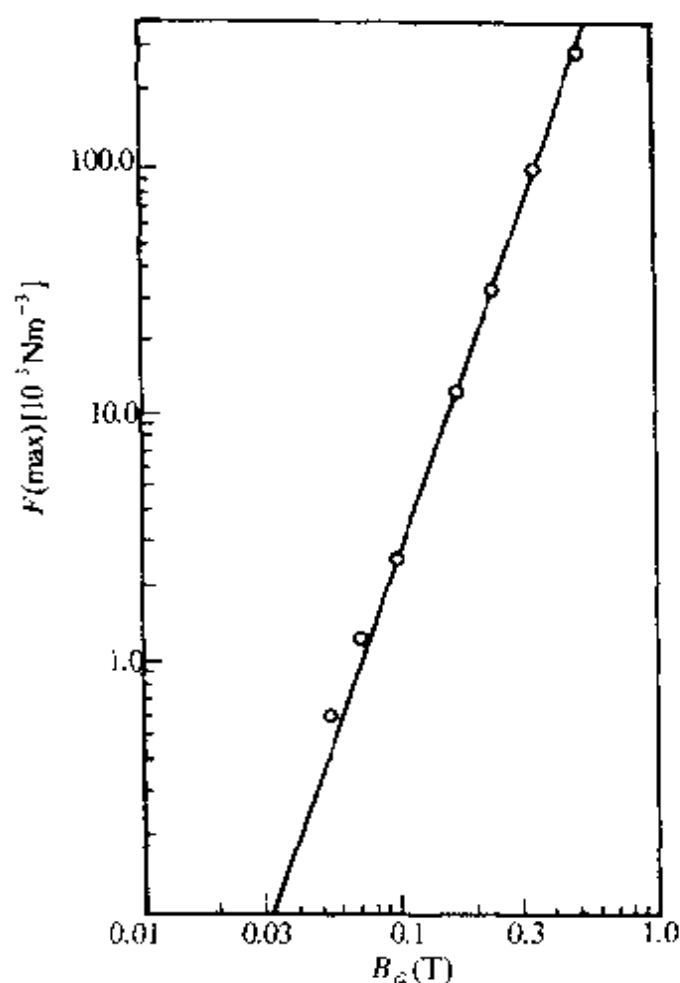


图 32.14 轻度形变的 Nb-50Ta% 的最大临界洛伦兹力 F_m 与温度 T 的关系, 它以 $F_m(B_c(T))$ 的隐函出现的。

当样品形变量逐渐增加时位错密度及不均匀程度也增加, 出现较密的非均匀位错, 当形变量增大到一定程度后就形成位错胞结构 (对 Nb 单晶, 形变 3%~5% 即出现不均匀位错结构, 而 Nb-Ta 合金到 20% 以前位错还相当均匀分布着, 形变量 70% 以前还不能得到很好的胞结构)。图 32.15 示出 Nb-50Ta% 合金在重形变后的透射电镜照片, 注意到胞内的位错密度已经很小, 有的甚至为零。形变量增加使 J_c 及 F_c 也增加, 一般增加达几个量级, J_c 和 F_c (对磁场) 的极值位置也随形变量而变, 参见图 32.16。

前已提及, 位错密度及不均匀程度不仅与形变量相关, 同时与热处理也相联系。适当的退火温度会使部分位错回复和迁移, 有利于位错胞结构的形成。但是退火的影响还不止于此。例如退火有利



图 32.15 重形变的 Nb-50Ta% 的透射电镜照片. 标志长 $0.25\mu\text{m}$, 胞结构明显.

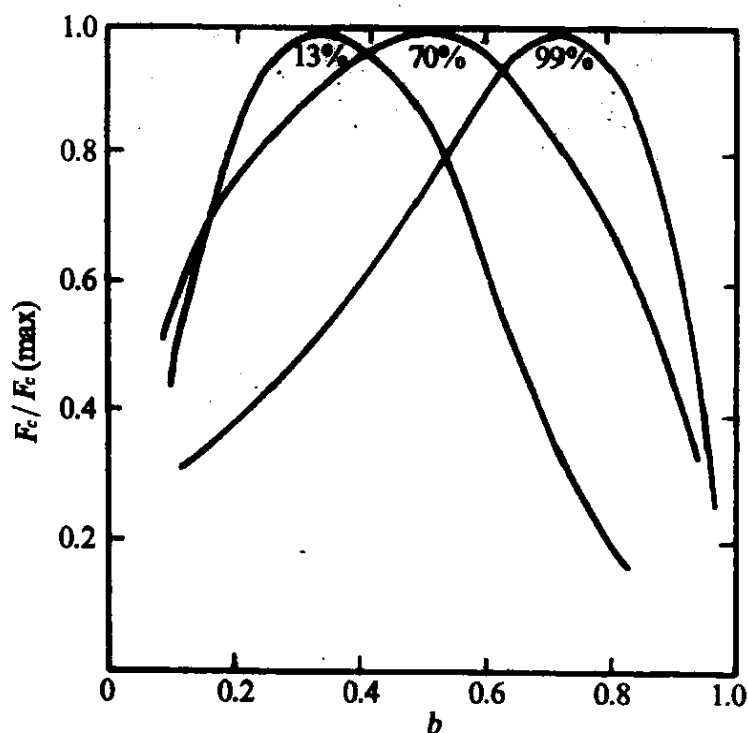


图 32.16 Nb-50Ta% 的 F_c 极值位置随形变量改变.

于原子迁移,使杂质集聚或析出,脱溶出新相等.因此,退火处理对样品的影响不一定能仅归结为某一种缺陷的作用.具体情况需仔细鉴别.

尼尔(D. F. Neal)等研究了不同程度的重冷加工和各种热处理条件(退火温度、时间等)对 Nb-44Ti% 的 J_c 及 F_c 的影响^[82]. 样

品由工业原料的 Nb、Ti 及高纯 Cu 制备. 熔好的 Nb-44Ti% 棒清洁处理后套上铜管. 不同程度的重冷加工(横截面积在冷拉后缩小直到 10^5 倍), 再给以不同温度的 1h 退火处理. 最后得到的线材样品中形成了不同尺寸的位错胞结构, 参见图 32.17—图 32.21 的电镜照片. 这些照片显示长线样品的横截面情况, 纵剖面(平行于拉拔轴)的照片如图 32.19. 可见, 位错胞形状类似铅笔. 图 32.22 是临界洛伦兹力与胞尺寸倒数的关系, 说明 F_c 几乎和胞尺寸成反比. 图 32.17 到图 32.21 说明了位错及其不均匀分布的形成及它们对 J_c 和 F_c 的影响.

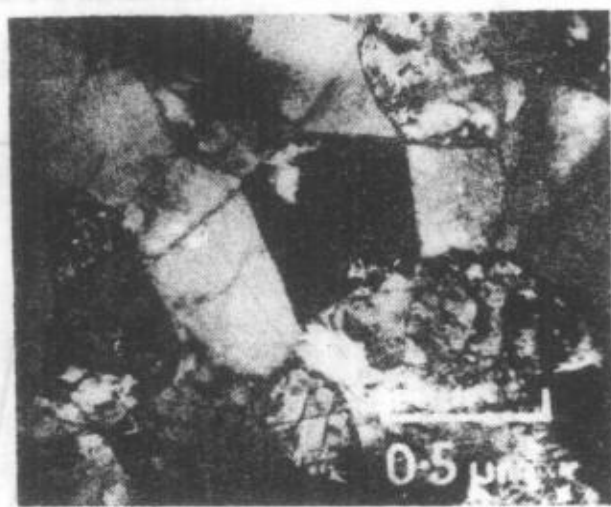


图 32.17 面积缩减率: $5 \times 10^4 : 1$, 退火: 1h/600°C.

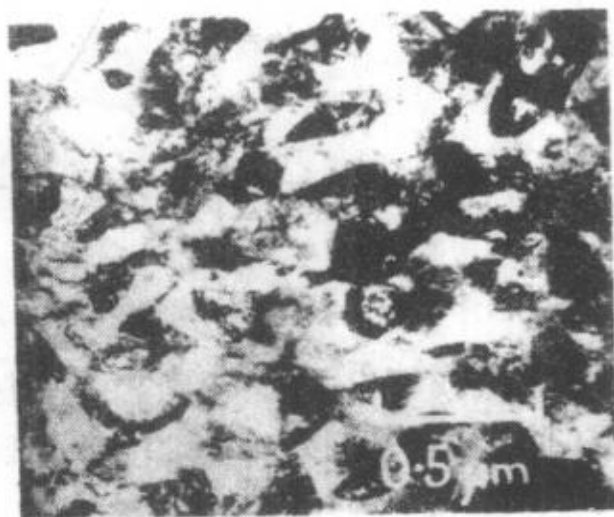


图 32.18 面积缩减率: 2 : 1, 退火: 1h/385°C,
胞尺寸: 123.0nm. 横切面.

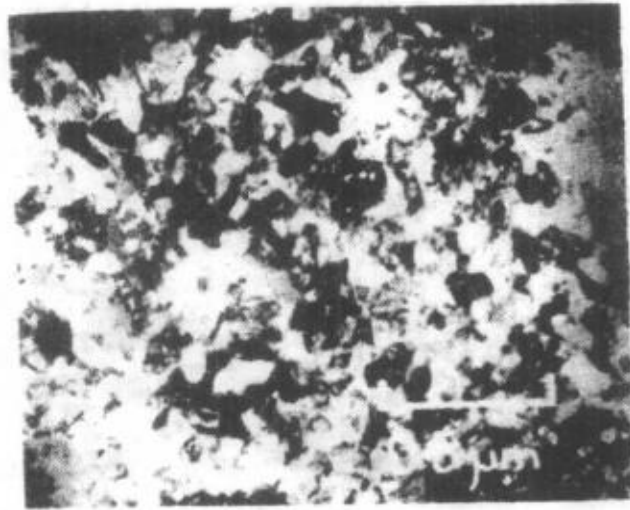


图 32.19 面积缩减率 $10^3 : 1$, 退火: 1h/385 C, 胞尺寸: 57.2nm. 横切面.



图 32.20 面积缩减率: $5 \times 10^4 : 1$, 退火: 1h/500 C, 胞尺寸: 83.0nm. 横切面.

(b)脱溶相 超导体中的异相粒子对 J_c 和 F_c 的影响也是很大的. 异相粒子可以是脱溶出来的, 例如 PbBi 合金中的 Bi 粒子, NbTi 合金基体中脱溶的 α 相或 ω 相 Ti 粒子等, 或是利用粉末状的超导体和细微氧化物粒子混合后加工而成的. 当然, 还有其它方法. 在稀分布的大颗粒第二相粒子的情况下(稀分布指粒子间距超过几个磁通线阵参数, 大粒子指粒子直径大于 ξ)凯贝尔等测量了 PbBi 合金中 Bi 粒子的影响, 发现临界洛伦兹力和单位体积的相界面积(即 Bi 粒子的面积)成正比^[83], 参见图 32.23. 相界面积和样品中任一直线的交截数 α_P 成正比, 所以 F_c 也和这种交截数成正比. 图 32.23 中示出样品的典型显微结构参见图 32.5. 安特斯

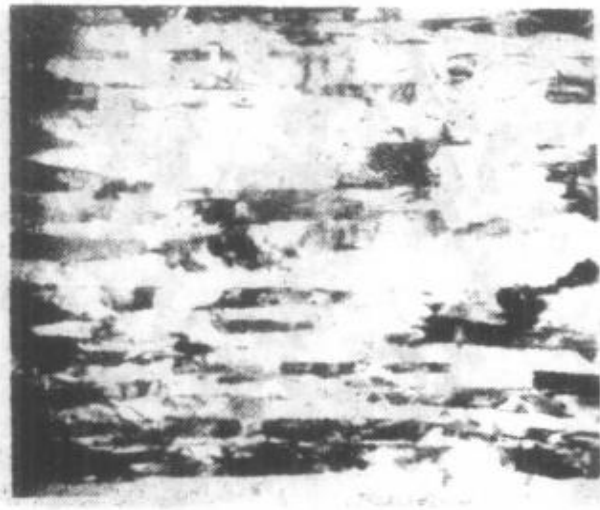


图 32.21 面积缩减率: $5 \times 10^4 : 1$, 退火: 1h/420°C, 胞尺寸: 61.8nm, 纵切面.

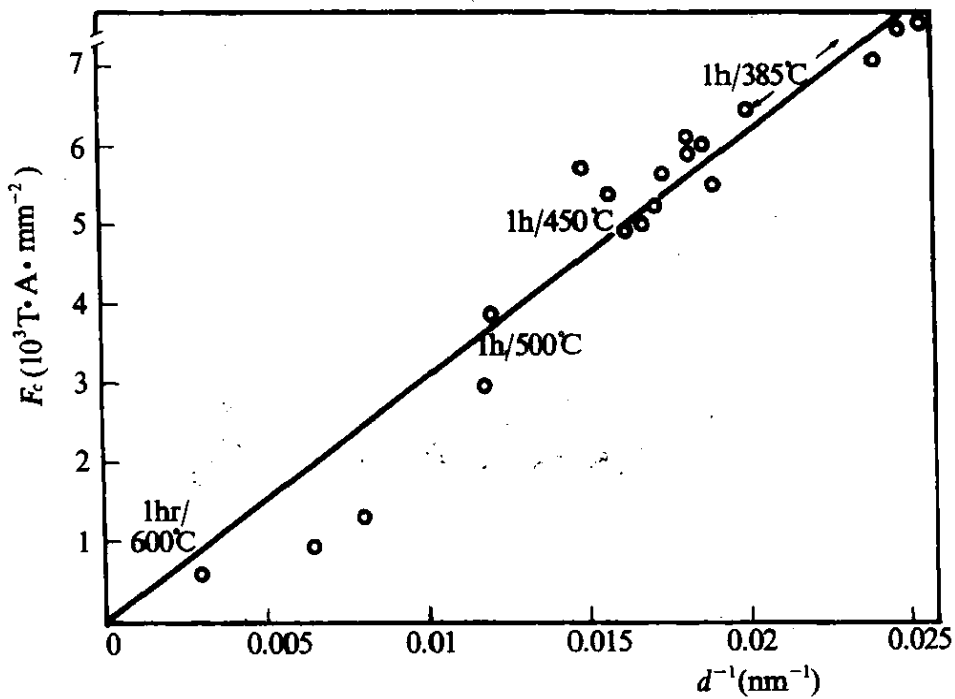


图 32.22 $\mu_0 H = 5\text{T}$ 时临界洛伦兹力 F_c 与胞尺寸 d 的关系.

伯格 (G. Antesberger) 等的研究也清楚显示出这点, 参见图 32.24^[84]. 他们测量了 Nb 单晶中含有碟状 Nb_2N 脱溶粒子样品的临界电流和临界洛伦兹力. 证明了 F_c 与脱溶粒子的取向有关. 脱溶的碟状粒子 NbN_2 的直径 $d \approx 550\text{nm}$, 厚度 $t \approx 55\text{nm}$, 碟面总是平行体心立方 Nb 单晶的 $\{100\}$ 型平面. 两个在同样冶金条件制得的单晶圆柱样品, 一个柱轴平行 $\langle 100 \rangle$ 方向, 另一个平行 $\langle 111 \rangle$

方向, 磁场(因而磁通线)平行柱轴, 临界洛伦兹力 F_c 垂直柱轴方向(在径向), 两个样品虽然脱溶粒子密度相同, 但相界面积在 F_c 方向投影不同. 利用纯粹几何学的论证, 他们证明了相界在 F_c 方向投影面积大的样品, 其 F_c 也大, 即 $\langle 100 \rangle$ 方向平行柱轴时, F_c 大.

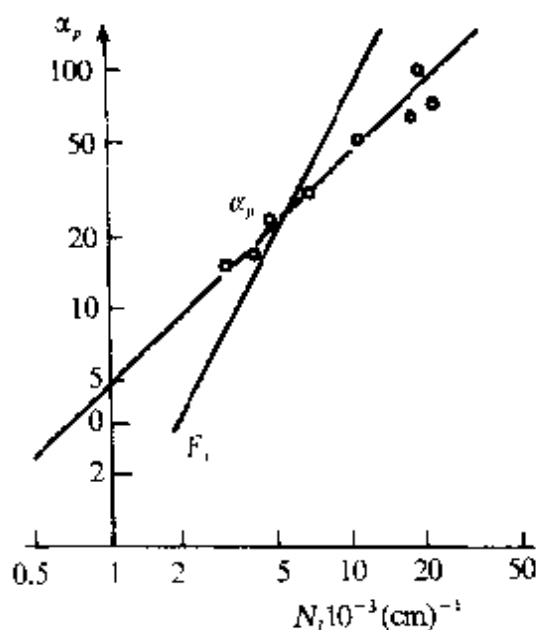


图 32.23 临界洛伦兹力随脱溶粒子的直线交截数的变化.

(c) 晶界 晶界对临界电流的影响很早就被观察到了. 达斯格普达 (A. Das Gupta) 等直接测量了晶界对临界电流的具体定量影响^[55]. 圆柱形样品之一是 Nb 孪晶, 其中唯一的晶界是对称倾侧晶界, 倾侧轴是 $\langle 111 \rangle$, 失配角 16° , 剩余电阻比 97. 透射电镜没有观测到晶界上有 Nb 的氧化物沉淀. 电镜分辨率是 30nm. 测量时电流沿晶界面方向流动, 而磁场垂直于柱样品轴, 可以和晶界成任意角 ϕ , 参见图 32.25. 样品表面经过仔细抛光后测得的典型 $I_c(\phi)$ 曲线参见图 32.26. $\phi=0^\circ$ 时相当于磁通线和晶界平行, 尖锐的 I_c 极大说明晶界的贡献十分明显. 这个实验可以测得在晶界和磁通线平行的情况下单位长的磁通线受到的临界洛伦兹力为

$$f_c \approx 7 \times 10^{-6} \text{ N/m}, \quad b = 0.67.$$

玻弗 (Pulver) 测量了单晶 V_3Si 的临界电流^[86]. 得到单晶体 V_3Si 的 J_c 约 10^4 A/m^2 ($T \approx 0.9T_c$), 在相应的温度下 ($T \approx 0.9T_c$),

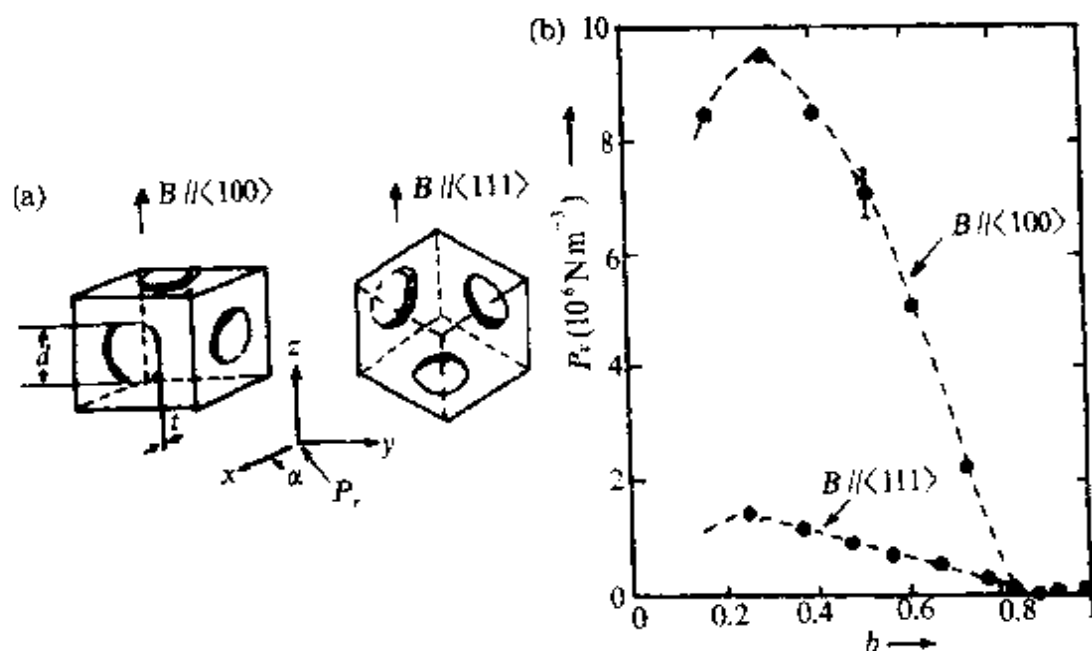


图 32.24 (a)Nb 单晶中厚为 t , 直径为 d 的脱溶 NbN_x 在两个样品中的取向;
(b) $N-S$ 相界在 B 方向投影面积大的 J_c 也大, $J_{c \parallel \langle 100 \rangle} > J_{c \parallel \langle 111 \rangle}$.

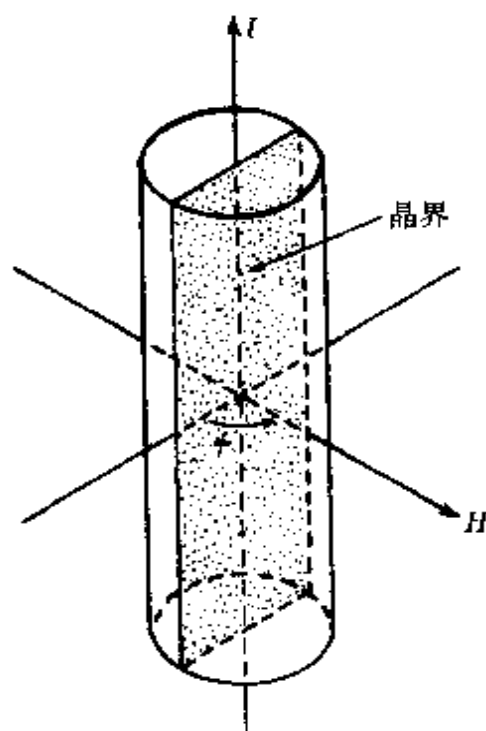


图 32.25 实验装置示意图, ϕ 是晶界面和磁通线(外磁场)的夹角.

多晶 V_3Si 的 J_c 可达 10^8 A/m^2 .

在技术应用的 A15 结构的超导体中, 比较重要的缺陷主要是

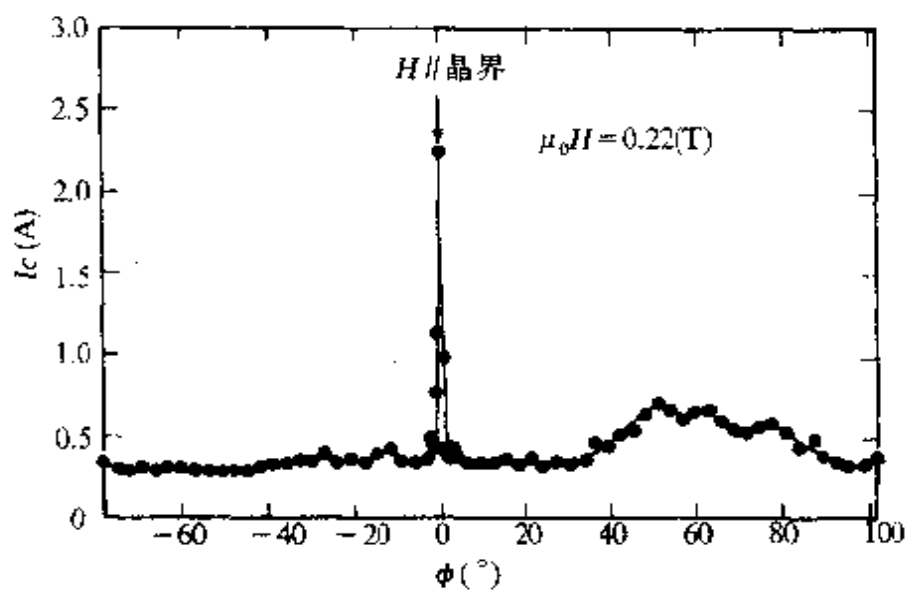


图 32.26 外场 $\mu_0 H = 0.22$ T 时, $I_c(\phi)$ 的关系. 在 H 平行晶界时有尖锐的 I_c 峰.

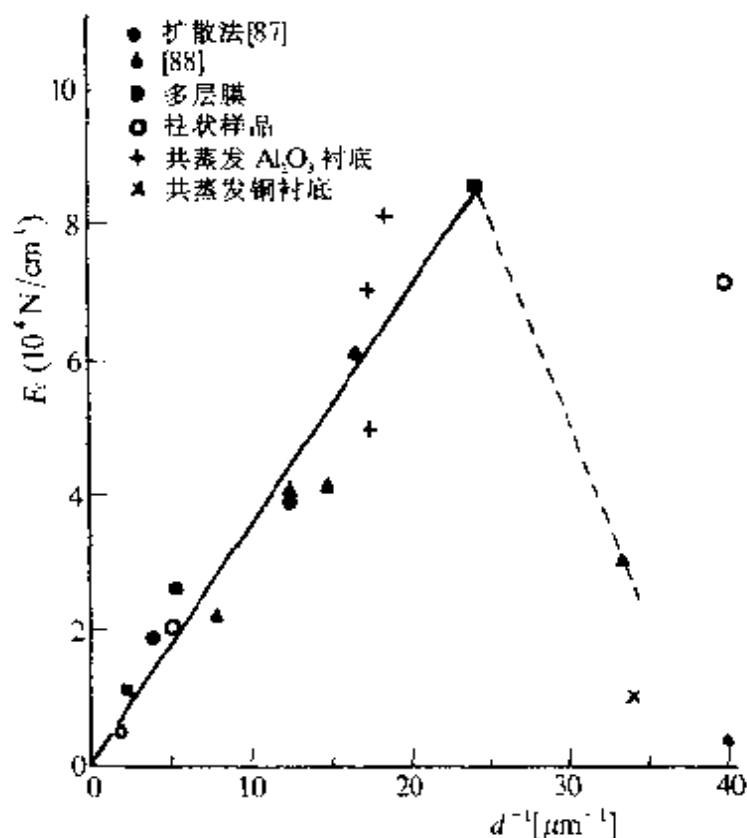


图 32.27 Nb-Sn 中 F_c 与 d 的关系.

晶界,或是在晶界上沉淀下来的氧化物粒子.由于 A15 化合物的脆性,这种材料的样品不能被冷加工,位错密度很低,所以位错不是主要起作用的缺陷.其它较小的缺陷例如填隙杂质、空穴等起的



图 32.28 Nb_3Sn 样品的透射电镜照片, 晶粒是柱状的.

作用由达斯格普达和玻弗的实验来看, 肯定不如晶界. 但是晶界的作用究竟和脱溶在晶界上的第二相粒子的关系如何? 斯开兰(R. M. Scanlan)等为解决这个疑问, 研究了固态扩散反应生成的 Nb_3Sn 中的情况^[87]. 他们的研究结论是, Nb_3Sn 临界电流由样品中的晶粒度控制, 与晶界上的第二相脱溶粒子没有明显的关系. 进一步的研究表明, 临界洛伦兹力与晶粒尺寸 d 成反比, 参见图 32.27. 虽然直到 $\frac{1}{d} \approx 25 \mu\text{m}^{-1}$, 即 $d \approx 40 \text{nm}$, 显示了 F_c 与 d^{-1} 成正比的迹象. 在更小的晶粒情况下, F_c 与 d 的关系如何尚不清楚, 有人认为 $d \approx 40 \text{nm}$ 是钉扎效应最佳的晶粒尺寸. 图 32.28 示出电子束蒸镀的 Nb_3Sn 膜的晶粒照片^[88,89].

§ 32.3 钉扎力的若干实验规律

(a) 钉扎作用的直接观测 晶体缺陷和磁通线的相互作用导致超导性质的变化, 对于这方面的研究, 虽然有了大量实验, 但人们还是希望直接看到缺陷与磁通线的互作用. 荷林(C. P. Herring)将 Nb 箔在低温下先由铁磁微粒缀饰磁通线在箔面的露头处, 然后在电子显微镜下直接观测涡旋线与晶体缺陷的相互作用. 图 32.29 示出晶体位错和磁通线阵, 表示位错和磁通线在低磁通密

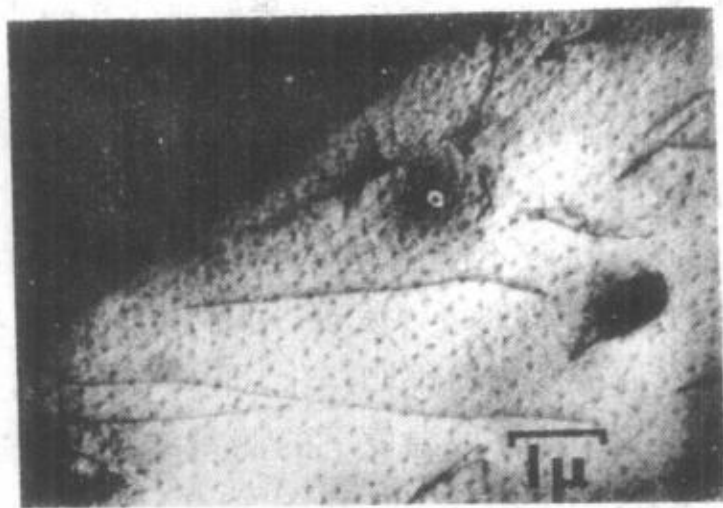


图 32.29 在混合态被缀饰过的 Nb 箔的透射电镜图, 示出位错与磁通线间有吸引作用.

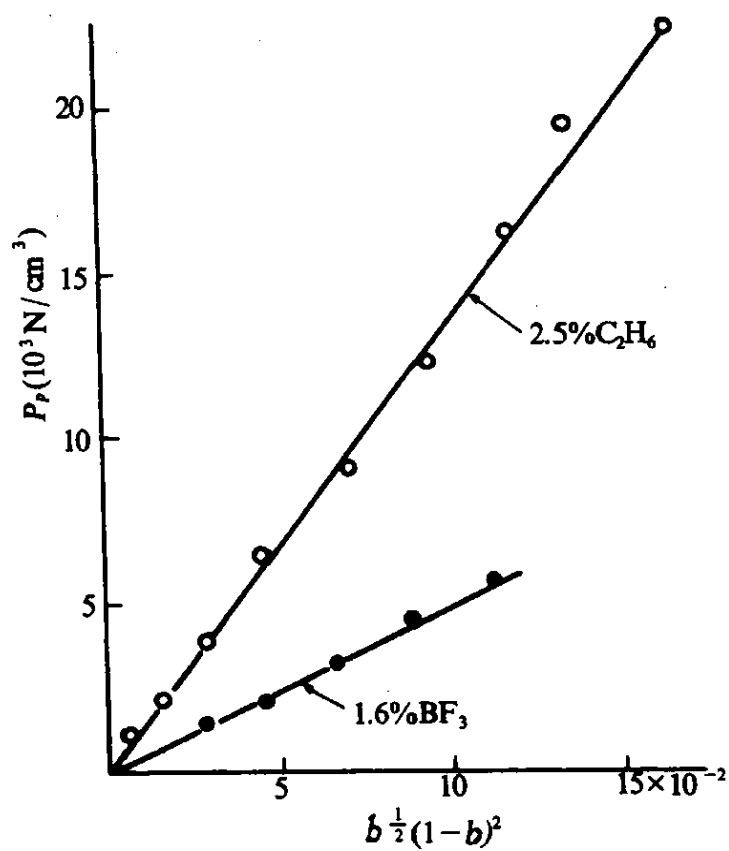


图 32.30 掺杂质和未掺杂的汽相沉积 Nb_3Sn 的 J_c 的克莱默关系式.

度时($\sim 0.04\text{T}$)有吸引相互作用^[90].

在块样品内部和薄膜表面,许多性质一般不同,可惜电子显微镜这一类工具不能直接观测在块样品内部晶体缺陷和涡旋线的行为,现在还只能间接了解内部情况.如果磁通线和晶体缺陷间的作用较明显,将导致磁通线弯曲.中子退极化(neutron depolarization)实验能够测定磁通线因和晶体缺陷相互作用而偏离磁场方向的程度.在不可逆的铌样品中,偏离大到 40° ^[91].

(b)标度定律 比较不同温度下测得的块样品的临界洛伦兹力与磁通密度的关系,我们可以发现,对不同样品,这些曲线有惊人的类似性.将磁通密度和力都归一化,即 $b=B/\mu_0 H_{c2}$, F_c 也以 F_{cm} 的最大值 F_{cm} 作单位,则各种温度下的测量结果在许多情况下都落在单一的曲线上,参见图 32.13 和图 32.14. 这样一些结果使人们猜测到临界洛伦兹力密度有以下形式:

$$F_c = D \cdot \frac{B_{c2}^n(T)}{K^m} \cdot f(b), \quad (32.1)$$

式中 D , n 和 m 是材料常数,而 $f(b)$ 仅是约化磁通密度 b 的函数.

和式(32.1)相似的标度律,首先由范兹(W. A. Fietz)等采用,以唯象地描述 Nb 基合金的冷加工实验结果^[92]. 然而后来证明,大量硬超导体,从 PbIn 合金这类专为研究用的“模型”样品到技术应用的 NbTi, Nb₃Sn 等材料,钉扎力都遵从如式(32.1)的标度定律^[93-95].

标度律至少有两个重要作用.在实用上,人们只要测量一个温度下的 F_c 和 $f(b)$,就可以简单地以 $B_{c2}^n(T)/K^m$ 直接线性外推到任何其它温度.物理机制研究中,标度定律能够帮助人们探索钉扎效应的机制.例如 $F_c(T, b)/F_{cm}$ 将只与磁场 b 有关,而与温度无关,而任何理论模型导致的钉扎力密度应当有标度定律的形式.其参数 m , n 和 $f(b)$ 可以由实验结果来检查.我们以后还将讨论这个问题.

和上述 F_c 的温度标度定律相似的应变标度律也被提出来了^[26]. 例如对 Nb₃Sn 在 4K 时有

$$F = [B_{c2}(\epsilon)]^n f(b), \quad (32.2)$$

式中 ϵ 是应变, 因而临界洛伦兹力或临界电流随温度及应变(应力)的变化可以仅测量 B_c 随 T 及 ϵ 的变化即可.

(c) 克莱默 (E. J. Kramer) 关系式 克莱默提出, 许多材料的钉扎力密度和磁场关系在高约化场 ($b \rightarrow 1$) 满足

$$F_p(T, b) = K_p(T) b^{\frac{1}{2}} (1-b)^2. \quad (32.3)$$

图 32.30 所示的是 Nb_3Sn 的例子.

大量 A15 化合物材料的临界电流测量证明, 它们的 F_p 确实能用上述克莱默关系很好地描述^[95-99]. 自然, 克莱默关系式是符合标度定律的.

I 宏观描述

上一节叙述了晶体缺陷对 I 类超导体若干性质影响的事实及规律. 晶体缺陷的各种影响是它们对磁通线阵的钉扎效应引起的. 钉扎力密度 F_p 就是描述钉扎效应强度的物理量. 本节假设 $F_p(r, T, B)$ 已知时描述钉扎引起的各种不可逆性质的唯象理论, 这些性质包括临界电流、磁化强度、磁通蠕动、钉扎损耗、磁通跳跃和不稳定性等. 使这种统一描述大为简化的是比恩等引入的“临界态”概念.

§ 32.4 临界态和比恩模型

临界态是指硬超导体中任何地方钉扎力和临界洛伦兹力平衡^[100, 101], 略去表面电流 J_s , 式 (31.173) 的一般形式为

$$F_p = -J_c \times B. \quad (32.4)$$

绝对零度下的临界态是静态, 在低温下也近似为静态. 在液氮沸点温区有时热激活已很重要 (如对磁通跳跃、蠕变等). 式 (32.4) 就叫临界态方程. 对直磁通线系统有时可作一维处理, 如式 (31.173) 那样. 由临界态方程就直接得到磁通梯度的方程. 对高 K 材料, 除了 $H \geq H_{c1}$ 外 $J_c = \frac{dH}{dx} = \frac{dH}{dB} \cdot \frac{dB}{dx} \approx \frac{dB}{\mu_0 dx} \cdot \frac{dH}{dB}$ 是可逆值. 所以 (在 H

$\geq H_{c1}$ 处面电流屏蔽效应显著,不能略去, $\frac{dH}{dB}$ 与1偏离较大)

$$B \cdot \frac{dB}{dx} = \pm F_p, \quad (32.5)$$

式中正负号的出现是由于钉扎力的方向总是企图阻止磁通线运动,或者说总是企图阻止磁通密度的变化.所以 F_p 的方向因 F_L 的方向不同而不同.例如样品中磁通密度低于外面时,一般就阻止磁场的进入.相反的情况就阻止磁通的流出.这就是说,样品中的磁通密度不是外场的单值函数,还决定于样品的“磁历史”.以上讨论可看出,临界态虽然是静态,但不是热力学平衡态,这和理想Ⅰ类超导体是不同的.我们熟悉摩擦力方向和物体运动的趋向有关.摩擦力的功不是态函数,而是和过程(路径)有关,由钉扎力决定的磁通密度,交流钉扎损耗等也都是与过程有关的量.

一般要确切知道 $F_p(x)$ 的大小,无论是从实验还是理论上都是困难的.唯象理论是先假定 $F_p(x)$,然后由 F_p 推出的结果和实验比较来检验假定的正确性.这正是早期研究钉扎力的途径之一.最简单的假设就是

$$F_p = B\alpha_c(T), \text{ 或 } J_c = \alpha_c(T), \quad (32.6)$$

$\alpha_c(T)$ 仅是温度的函数,表示样品中各处的 J_c 都相同.式(32.6)叫“比恩模型”.但是这个模型过于简单,不能反映 J_c 与磁场有明显关系这类实验结果.许多人提出了不同的临界态模型,以图符合钉扎力测量的实验数据.比较用得多的有“金(Y. B. Kim)模型”

$$F_p = \frac{B\alpha_c(T)}{B+B_0}, \text{ 或 } J_c(T, B) = \frac{\alpha_c(T)}{B+B_0}, \quad (32.7)$$

式中 B_0 是材料常数.经验上, $B_0 < 1\text{T}$, $\alpha_c(T)$ 和比恩模型一样是决定样品钉扎强度的量.

比恩模型非常简单.在薄或细小的样品中能较好的说明实验结果.对大的块样,又可作为其它复杂模型的初级近似,定性反映样品钉扎特性,因而使用广泛.以下我们将用比恩模型来说明硬超导体的性质.

(a)只有外场的情况 为了简单,考虑厚为 $2d$ 宽为 ω 的长超

导扁带, 参见图 32.31(a). 设 $\lambda \ll d \ll \omega$, 可以忽略 λ 和退磁因子. 外场从零开始, 沿 Z 方向逐渐增强. 直到 $H = H_{c1}$, 样品处于迈斯纳态, 只有表面屏蔽电流 I' . 内部的 B 和 J_c 都是零, 参见图 32.31(b). 以下为简明令 $H_{c1} = 0$, 并忽略表面钉扎对磁通及电流分布的影响, 这对我们定性了解体内情况是没有显著影响的.

当外场增加, 磁通线进入样品后, 由于钉扎力的阻挡, 形成磁通线分布梯度(磁通密度梯度), 相应地出现了电流密度, 参见图 32.31(c). 按临界态的比恩模型,

$$\left. \begin{aligned} J_y &= \alpha_c & 0 \leq x \leq \frac{H}{\alpha_c}, \\ J_y &= -\alpha_c & 2d \geq x \geq 2d - \frac{H}{\alpha_c}, \\ J_y &= 0 & \frac{H}{\alpha_c} \leq x \leq 2d - \frac{H}{\alpha_c}. \end{aligned} \right\} \quad (32.8)$$

将此式代入临界态方程(32.5), 并积分, 注意边界条件“ $x=0, 2d$, $B=\mu_0 H$ ”得到临界态方程的解为

$$\left. \begin{aligned} B &= \mu_0 H - \mu_0 \alpha_c x & 0 \leq x \leq \frac{H}{\alpha_c}, \\ B &= \mu_0 H - \mu_0 \alpha_c (2d - x) & 2d \geq x \geq 2d - \frac{H}{\alpha_c}, \\ B &= 0 & \frac{H}{\alpha_c} \leq x \leq 2d - \frac{H}{\alpha_c}. \end{aligned} \right\} \quad (32.9)$$

这些方程适用于且仅适用于 H 从 0 增加到 $H = \alpha_c d$ 的情况, 即图 32.31(c,d). 定义长度

$$\delta = \frac{H}{\alpha_c} \quad H \leq \alpha_c d. \quad (32.10)$$

它是磁通密度的“宏观穿透深度”, 不同于以前所述的 λ . 扁带状样品的最大宏观穿透深度是 d . δ 在 $H < H_p = \alpha_c d$ 时与外场 H 及 J_c 有关, 和 λ 的性质显著不同. H_p 叫宏观穿透磁场.

磁场继续增加, 到 $H = H_{c2}$ 的样品变为 N 态参见图 32.31(e). 随后如 H 反向, 在 $H = H_{c2}$ 降到 $-H_{c2}$ 再升到 $H = 0$, 这阶段的几种

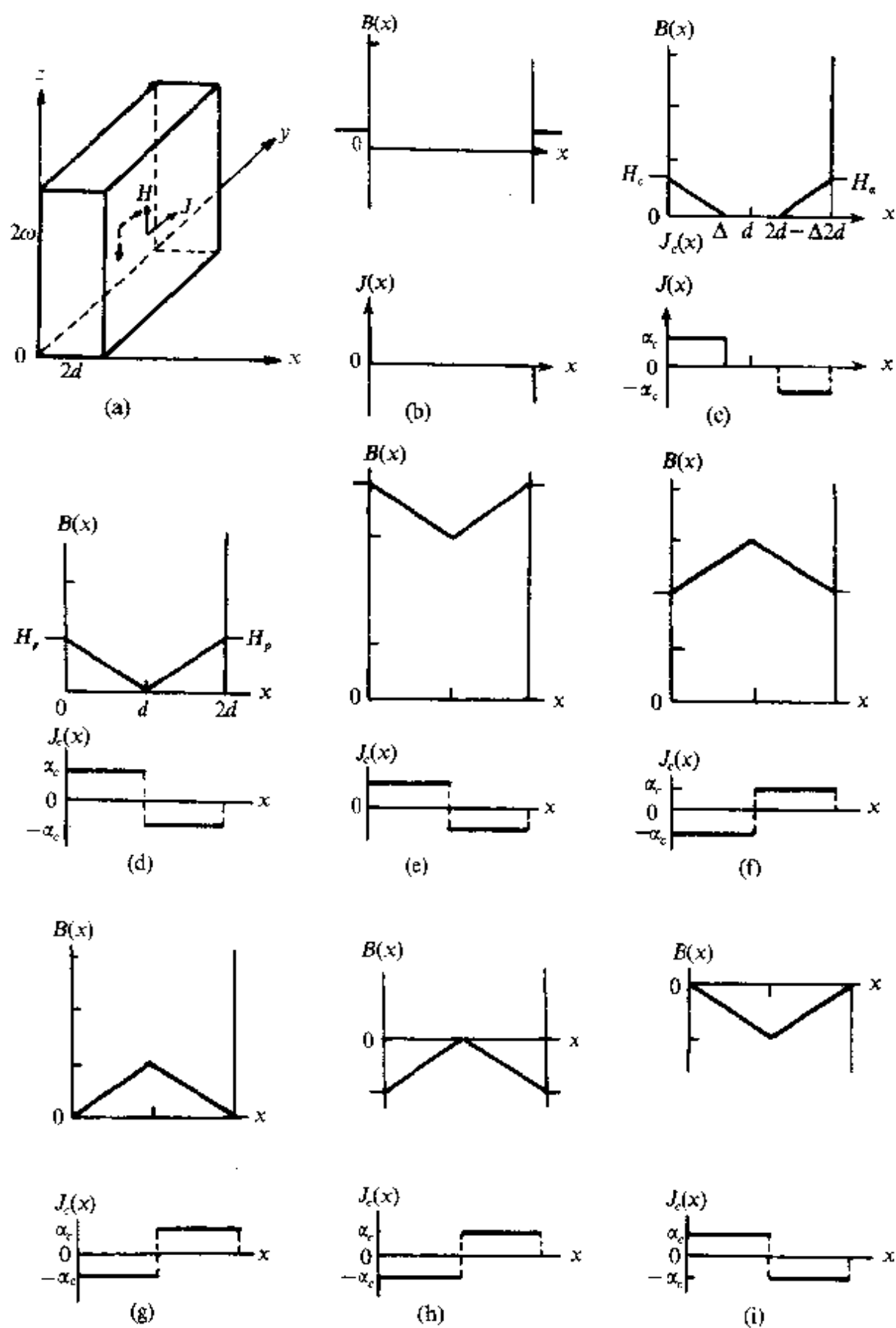


图 32.31 不同外场时样品中的磁通密度和电流密度。

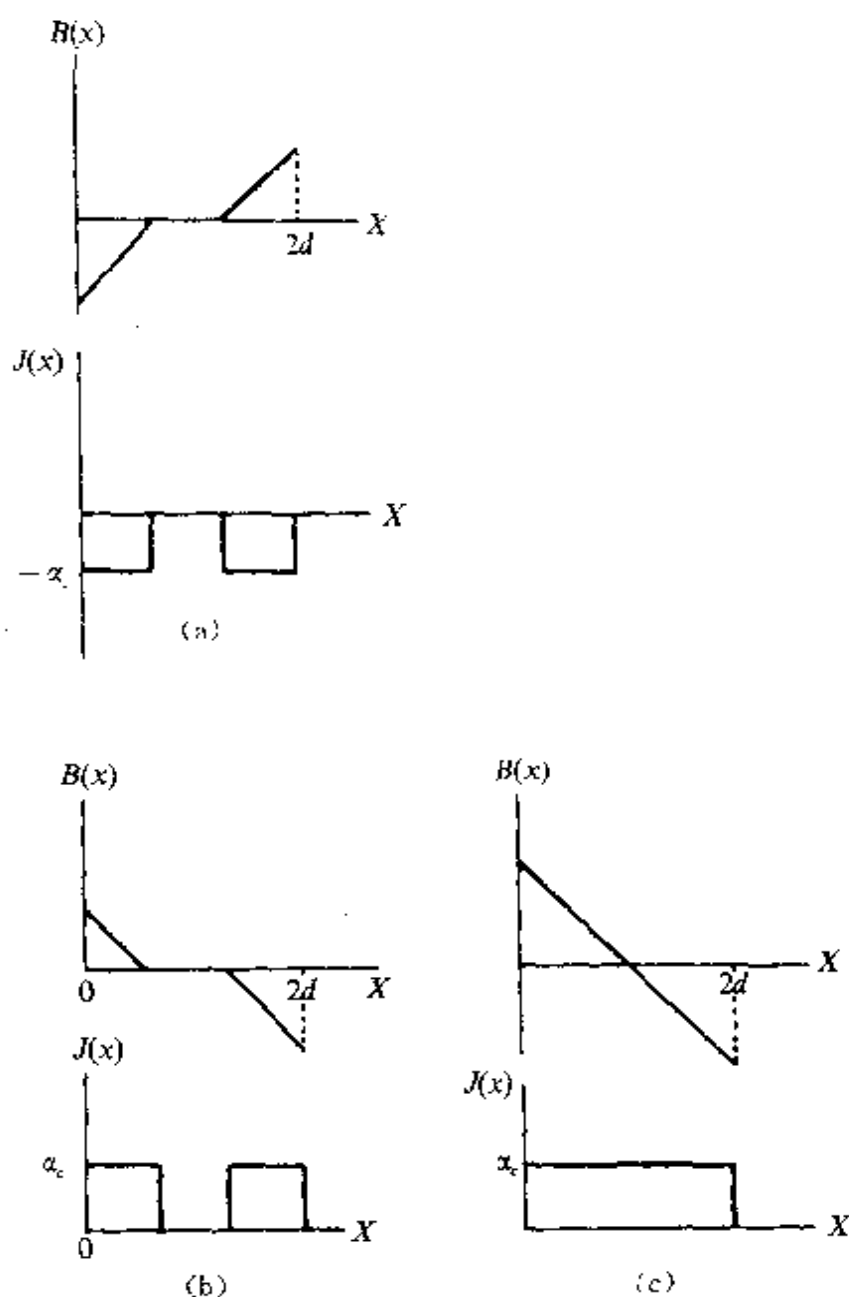


图 32.32 只有电流时的几种 B 和 J 的分布.

B 和 J 的分布参见图 32.31(f-i). 对应各个图的 $B_z(x)$ 和 $J_y(x)$ 容易按临界态方程得出, 故不再列出. 容易验证, 对各种分布, 总传输电流 I_t 为 0

$$I_t = \int_0^{2d} J_y(x) dx = 0.$$

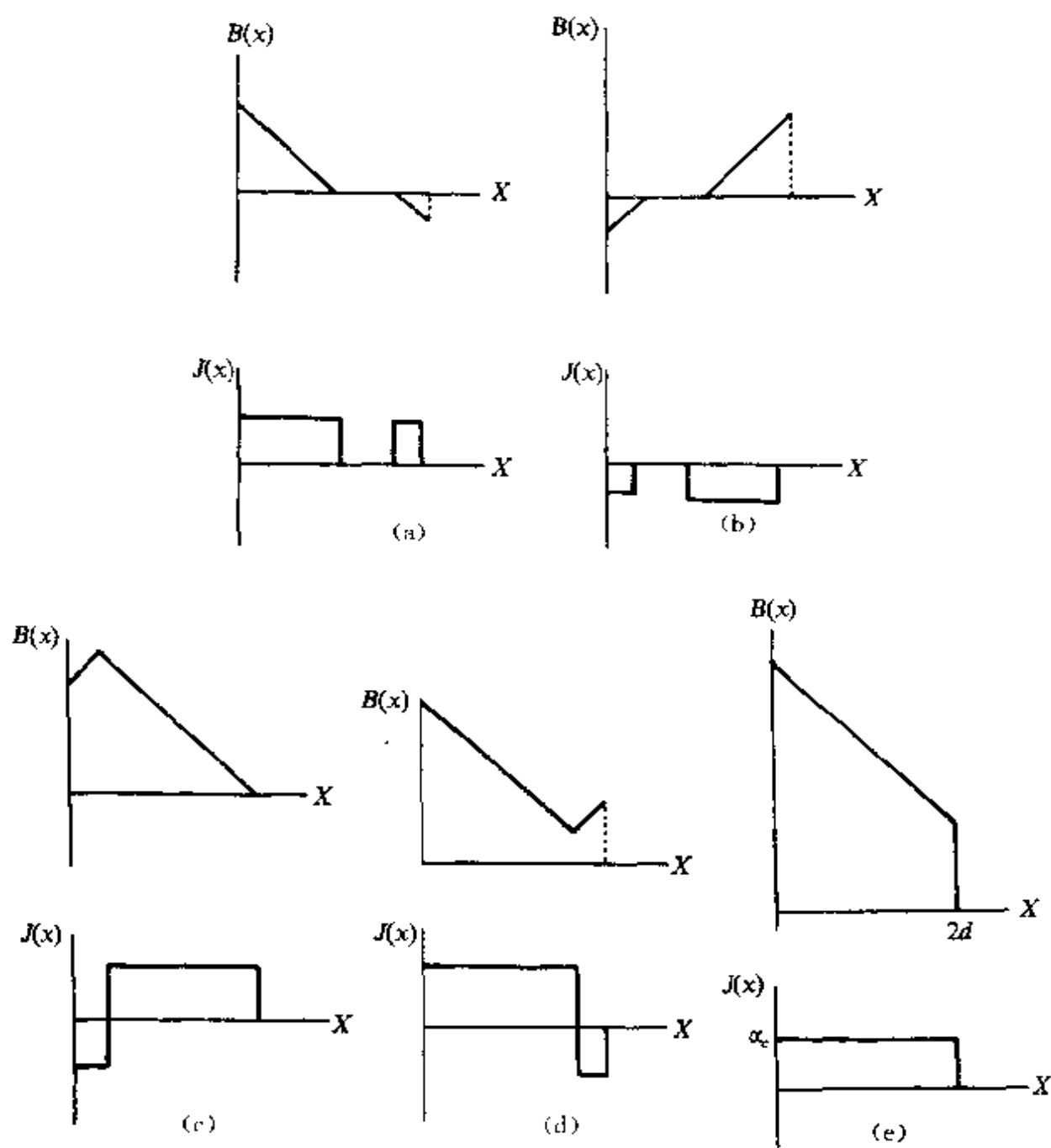


图 32.33 传输电流和外场同时存在时的几种 B 和 J 的分布。

(b) 传输电流 如果无背景场而只有传输电流, 样品中磁通密度和电流密度的分布视传输电流的大小和方向以及变化的次序而定。按无限大薄板近似, 扁带中电流强度为 I_c 时, 在样品表面的最大磁场值 H_m 为

$$H_m = \pm 2d\alpha_c = \pm I_c/W. \quad (32.11)$$

在图 32.32(a—c)示出了几种无外加场时临界态的 B 和 J 的分布. 样品的总电流 I_t 仍为

$$I_t = \int_0^{2d} J_y(x) dx.$$

(c) 外场和传输电流同时存在 一般情况可以看作是(a)和(b)的叠加, 在图 32.33 中, 我们列出 H 和 I_t 同时不为零时的几种分布情况. 我们再次强调, 从图 32.31 至图 32.33 所示出的临界态特征是: 外场 H 和传输电流 I_t 一定时, 样品中的磁通密度 B 和电流密度 J_c 的分布要涉及具体过程才能确定, 这正是磁滞现象的起源, 下一节就讨论它们.

§ 32.5 磁化强度

硬超导体磁化曲线的滞回可由临界态概念来说明. 钉扎效应导致磁滞回线的产生并决定滞回的面积.

图 32.34(a)示出 II 类超导体磁化曲线的典型形状. 点线是理想样品的 $-M(H)$ 可逆曲线, 它仅决定于样品的可逆性质. 实线是同种样品的 $-M(H)$ 不可逆曲线, 假设有钉扎效应.

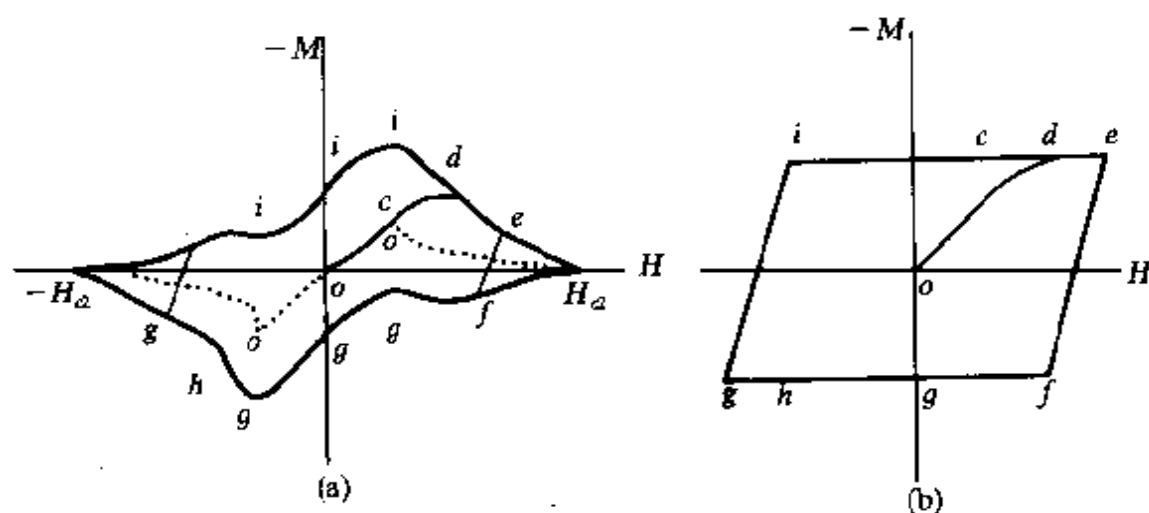


图 32.34 (a)磁化曲线的一般形状;(b)比恩模型下的磁化曲线.

现在我们参照图 32.31 来说明对磁通线的钉扎怎样产生滞回.

在图 32.31 中示出了几种外场 H 值的 B , 我们容易按 $B = \mu_0(H + M)$ 或

$$-M = H - B/\mu_0,$$

由 H, B 求得 $-M$. 另外, 在图 32.31 中假设了 $H_{c1} = 0$ 及 $M_{\text{可逆}} = 0$. 如果按图 32.31, 在图 32.34(a) 中的点线应该和横轴重合. 在图 32.34(a) 中赋予并画出了 H_{c1} 及 $M_{\text{可逆}}$ 的大小. 按理说要把图 32.31 对应的 $-M_{\text{不可逆}}$ 加到图 32.34(a) 的点线上.

在 H 从 0 增加到 H_{c1} , 是迈斯纳态, 即有

$$-M = H \quad 0 \leq H \leq H_{c1}.$$

状态到达 b 点. 为了叙述方便, 对应图 32.31 中某一个图, 例如第 f 图, 量 H, B 及 M 都分别标为 H_f, B_f 和 M_f , 相应地在图 32.34 中标为 f 点. 当 H 增加到 $H = H_c$ 时, 因为钉扎中心对磁通线的阻挡, 只有少量磁通线进入样品, $B_{\text{不可逆}}$ 很小 [B 和 $B(x)$ 曲线下的面积成正比], 按 $-M = H - \frac{B}{\mu_0}$, $-M_{\text{不可逆}}$ 接近 H , 所以在 c 点, $-M_{\text{不可逆}} > -M_{\text{可逆}}$, 实线位于点线的上方. 其它各点, 即 d, e, f, g, h, i 都以按同样的方法判定 $M_{\text{可逆}}$ 和 $M_{\text{不可逆}}$ 间的关系. 如果 H_f 是最大外场, 且 $H_f < H_{c2}$, $H > H_f$ 一段曲线就没有. 硬超导体中钉扎中心的突出影响在于, 除外场的极值附近 (H_f 和 H_c 附近), 在外场升高时 $B_{\text{不可逆}} < B_{\text{可逆}}$, 故 $-M_{\text{不可逆}} > -M_{\text{可逆}}$. 在降低外场时情况正好相反. 这是形成磁滞回线的根本原因. 另外, 钉扎越强, 即 α_c 越大, 滞后越大, 参见图 32.35. 图中 AOB 是钉扎较弱的情况, $AO'B$ 是钉扎较强的情况, 因而前者 $B_{\text{不可逆}}$ 超过后者, 前者 $-M_{\text{不可逆}}$ 小于后者. 这样, 钉扎越强, 磁滞回线的面积越大, 这正是实验观测到的结果. 图 32.34(b) 是严格按比恩模型画的, 图 32.34(a, b) 两图形差别是比恩近似的结果.

现在讨论由磁化强度求钉扎力. 实际过程不是已知钉扎力 F_p (H, T, r) = $J_c \cdot B$ 后求磁化强度 M , 往往是反过来通过测量磁化强度来求钉扎力. 比起其它钉扎力的测量方法来, 测量 $M(H)$ 方法有它的特点. 另一种主要测量方法是测量 $I_c(H)$. 但对横截面较

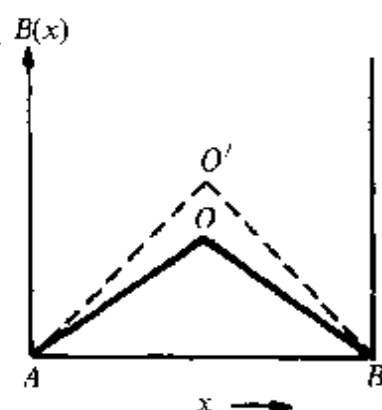


图 32.35 钉扎强度不同时 B 分布的变化.

大的样品, $I_c(H)$ 法要将大电流通过低温容器(如直径 1mm 的 NbTi 线, $I_c \approx 10^3 \text{A}$), 这在电流、接头发热、安全等方面产生了困难. 尤其是基础研究中, $M(H)$ 测量一直是获得钉扎力及交流损耗(见下一节)的重要方法.

以半径为 R 的圆柱样品为例. 外场 H 平行于样品轴线. 在一定温度下, 钉扎力是位置函数, $F_p = F_p(r)$. 磁通密度也是位置函数, $B = B(r)$, 参见图 32.36. 我们测得的是样品的平均磁化强度 $\langle M \rangle$

$$\begin{aligned} \langle M \rangle &= \frac{1}{\mu_0} \langle B \rangle - H \\ &= \frac{1}{\mu_0 \pi R^2} \int_0^R B(r) 2\pi r dr - H. \end{aligned} \quad (32.12)$$

上式含有所待测的量 $F_p = B \cdot (dH/dB) \cdot (dB/dr)$, 但以积分形式出现. 因而从磁化曲线获得 F_p 非常困难和费时. 通常是先由猜测假设试探的 $F_p(B)$. 试探的 $F_p(B)$ 含有 $B_{\text{可逆}}(H)$ 的知识和可调

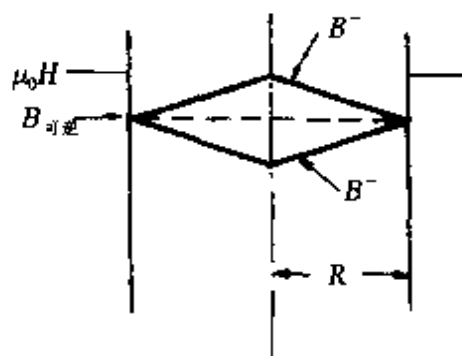


图 32.36 纵向磁场中小的柱样中的 $B(H)$.

参数, 然后由 $F_p(B)$ 得出磁通密度的分布 $B(r)$, 再将 $B(r)$ 和 H 代入式(32.12)中得到 $\langle M(H) \rangle$ 的理论式, 调节理论式中的可调参数, 使 $\langle M(H) \rangle$ 的理论值和实验结果尽可能地一致, 有人已提出了反复迭代的具体方法.

如果磁滞回线面积较小(样品直径小, 或 F_p 小或者两者都小)则情况可以大为简化. 此时样品中 B 的最大值和最小值的相对差别较小, 我们可以采用比恩模型, 设 $\frac{dB}{dr}$ 为常量. 对圆柱样品有

$$F_p = \frac{3\mu_0 B}{2R} \left(\frac{dH}{dB} \right)_{\text{可逆}} [\langle M^+(H) \rangle - \langle M^-(H) \rangle], \quad (32.13)$$

式中 $\langle M^+(H) \rangle$ 和 $\langle M^-(H) \rangle$ 分别表示增大的和减小的外磁场 H 的磁化强度平均值. 斜率 $\left(\frac{dH}{dB} \right)_{\text{可逆}}$ 可由函数 $B_{\text{可逆}}(H)$ 求得. $B_{\text{可逆}}(H)$ 是

$$B_{\text{可逆}}(H) = \frac{1}{2} [\langle M^+(H) \rangle + \langle M^-(H) \rangle]. \quad (32.14)$$

在实际研究中, 测量磁化曲线和由所测的结果得出钉扎力还必须仔细, 因情况还要复杂, 但以上分析清楚说明了 $M_{\text{不可逆}}$ 和 F_p 的关系, 在式(32.13)的情形下, F_p 和 M 的滞后值成正比. 由 32.37 示出有钉扎效应的和近乎无钉扎效应的 II 类超导体测量的磁化曲线和 I_c-H 曲线^[102].

§ 32.6 磁通蠕变

到此为止, 我们只考虑了洛伦兹力和钉扎力是决定临界态的因素. 实际上假定了 $T=0K$. 在一定温度下, 热激活将帮助洛伦兹力克服钉扎力, 使严格的临界态遭到破坏, 出现磁通线蠕变. 由于磁通线间的相互耦合, 一次受热激活的磁通线跳动可能包含着多根线. 根据安德森理论, 这种“磁通线束”跳过钉扎势垒 U_c 跃迁率 v_c ^[103] 是

$$v_c = v_0 e^{-U_c/KT}, \quad (32.15)$$

式中 v_0 是试图跳过的频率, U_c 是有效激活能, 参见图 32.38. 当洛伦兹力 F_L 接近钉扎力 F_p 时, U_c 就远小于 U_0 , 这种跃迁就变得相

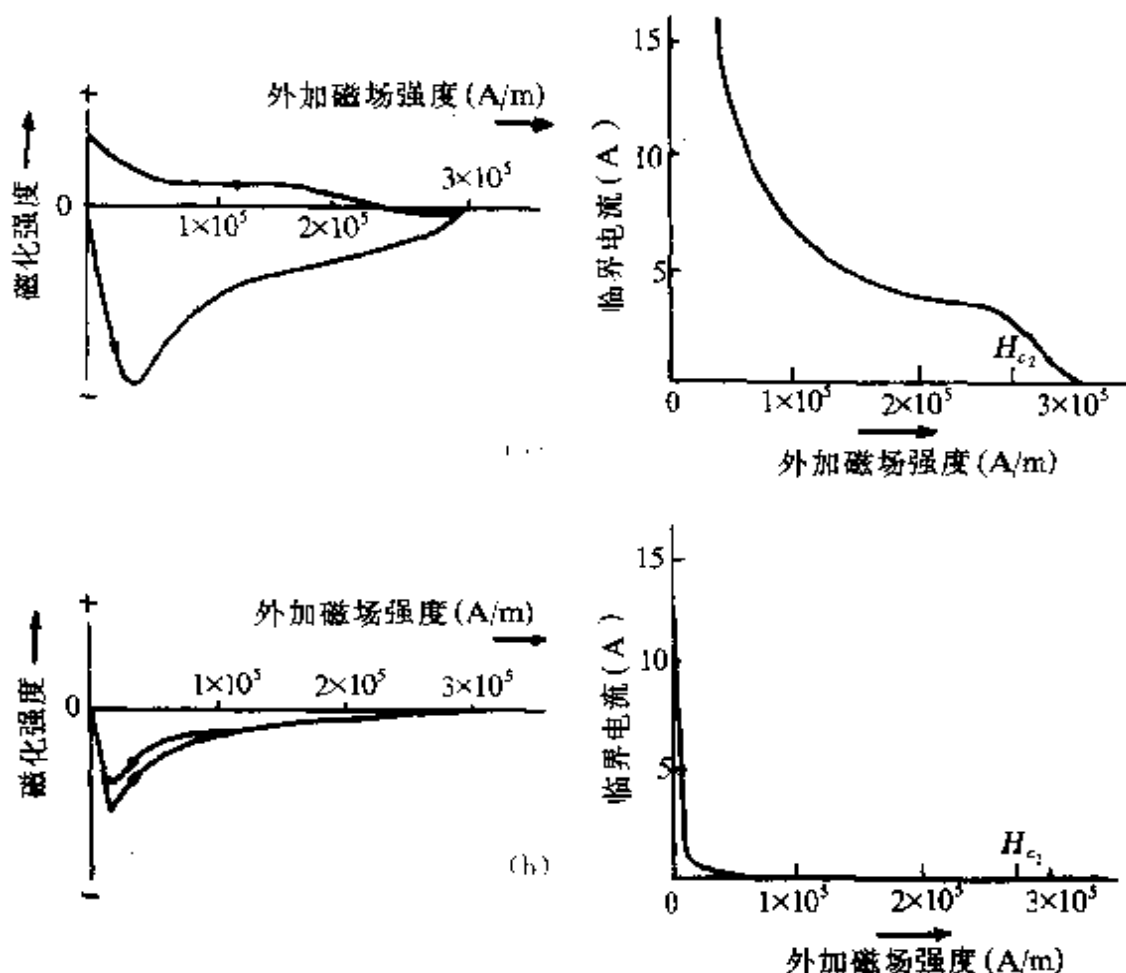


图 32.37 非理想的(a)和近似于理想的(b)Ⅱ类超导体的磁化曲线和临界电流.

当重要,因为洛伦兹力能有力地帮助磁通线越过钉扎势垒.作为保持物理特征的最简单的形式,安德森和金使用线性关系^[104]

$$U_c = U_0 - F_p V_E X, \quad (32.16)$$

式中 V_E 是激活体积(或束的体积)而 X 是势垒宽度.为了分析磁通蠕变实验就必须计算某个具体宏观样品中跃迁率 v_i 产生的磁通线输运.这个问题和解扩散方程相当类似.扩散方程也遇到扩散系数是势垒梯度的函数.贝时来(M. R. Beasley)等处理了在纵场中的圆柱样品得到柱中时刻 t 的总磁通量为^[105]

$$\Phi(t) = \Phi(t_0) \pm \frac{\pi k T R^3}{3} \left(\frac{\partial U_c}{\partial |\nabla B|} \right)^{-1} (1 \pm \delta) \ln \left(\frac{t}{t_0} \right), \quad (32.17)$$

式中 t_0 为初始时刻. R 是柱半径, $\frac{\partial U_c}{\partial |\nabla B|}$ 是激活能随磁通量密度梯度不同的改变(或随洛伦兹力 $|\nabla B| B / \mu_0$ 的改变). + 或 - 是表

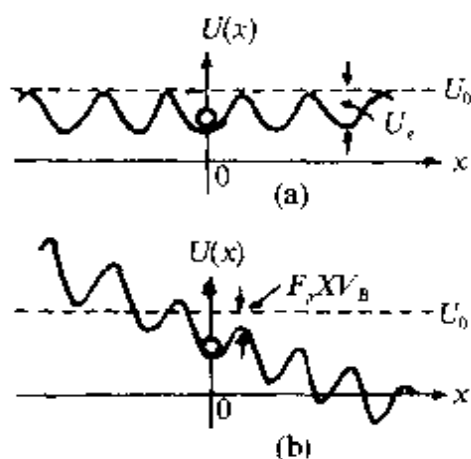


图 32.38 (a)钉扎势垒; (b)洛伦兹力作用下的有效势垒。

示 $\frac{\partial B}{\partial r}$ 的正或负. 修正因子 δ 是考虑到 $|\nabla B|$ 和 $\frac{\partial U_e}{\partial |\nabla B|}$ 随位置而变, 与磁场是增加还是减少有关. 一般说 δ 和 1 比是小量. 图 32.39 说明, 式(32.17)和实验符合得非常好^[105].

按式(36.16)的近似可得到

$$\frac{\partial U_e}{\partial |\nabla B|} = \frac{BXV_B}{\mu_0}. \quad (32.18)$$

在 $F_L \approx F_p$ 时, 可进一步得到 $XV_B = U_0/F_p$, 故

$$\frac{\partial U_e}{\partial |\nabla B|} = \frac{U_0 B}{\mu_0 F_p}. \quad (32.19)$$

磁通蠕变率 R_c 定义为

$$R_c \equiv \frac{d\Phi(t)}{d \ln t}. \quad (32.20)$$

由以上各量可得

$$\begin{aligned} R_c &= \frac{\pi}{3} k T R^3 \frac{\mu_0}{B V_B X} (1 \pm \delta) \\ &= \frac{\pi}{3} k T R^3 \frac{\mu_0 F_p}{B U_0} (1 \pm \delta). \end{aligned} \quad (32.21)$$

对图 32.39 中所示出的管状样品, 式(32.19)稍有不同. 钉扎力实验测量能得到关于 $U_0/(V_B X)$ 的知识, 它和蠕变率 R_c 的测量一起便能进一步得到对材料结构敏感的 U_e 和 $V_B X$. 图 32.40 是两个 NbTa_x 合金 $x=8$ 和 $x=18$ 的测量结果^[106]. U_0 和 $V_B X$ 是由实验

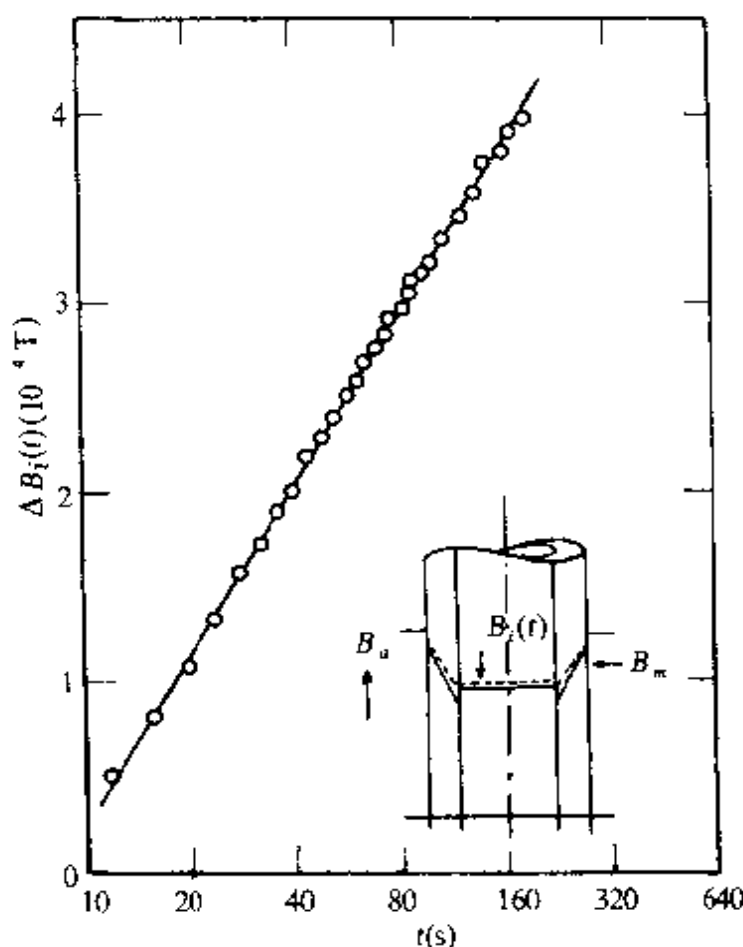


图 32.39 NbTa 圆筒中磁通密度 B_i 与时间 t 的关系. 插图是样品示意图.

测量的 F_c 和 R_c 代入式 (32.21) 求得的. 圈和点分别代表两个有不同钉扎中心密度的样品.

从式 (32.21) 看到, $T=0$ 时, $R_c=0$, 所以满足严格的临界态概念. 在低温下, R_c 的大小可如下估计: 设 $T=4\text{K}$ 、 $J_c=10^8\text{A/m}^2$ 、 $R=1\text{mm}$ 、 $U_0=0.1\text{eV}$. 将玻耳兹曼常量 k 和 π 值一起代入式 (32.21), 并令 $\delta \approx 0$, 得 $R_c \approx 4 \times 10^{-3} \ll 1$. 因此, 实际问题中, R_c 是可以忽略的, 稳定的临界态概念近似成立.

§ 32.7 磁通流动

当通过 II 类超导体 (理想的和非理想的) 混合态的电流超过临界电流, 沿单位长度的样品两端就出现电压 $V_f = E_f$. 这里 E_f 是磁通线流动的电场

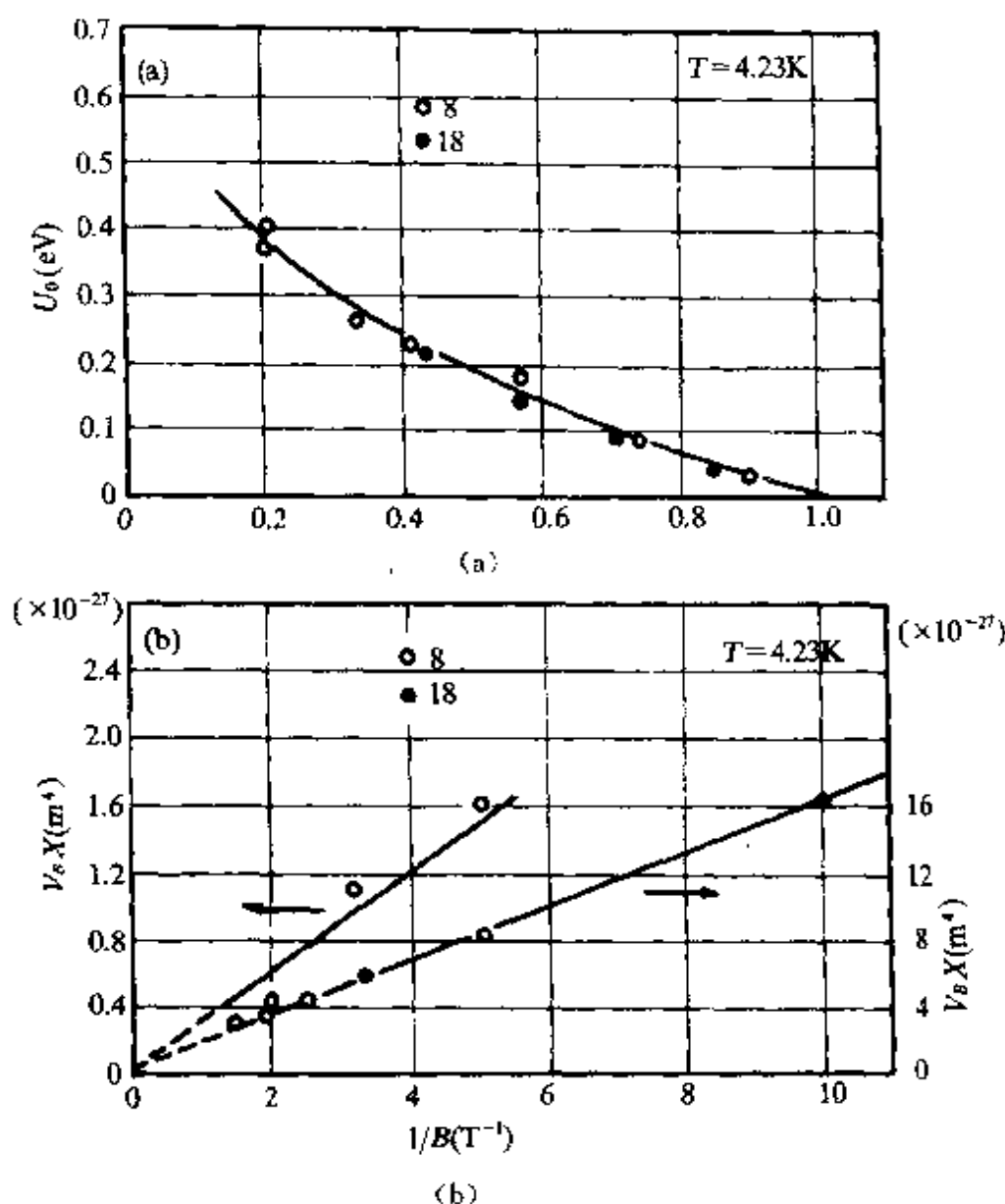


图 32.40 (a)钉扎中心密度不同时 U_0 - b 关系; (b) $v_L X$ - B^{-1} 关系.

$$\mathbf{E}_f = \mathbf{B} \times \mathbf{v}_L, \quad (31.170)$$

v_L 是磁通线运动的平均速度. 金等首先把 E_f 的产生归因于磁通线的运动^[107]. 这一解释的正确性引起了多年的争论, 然而实验证据确实表明, 磁通线是以式 (31.170) 中的 v_L 在运动的.

研究还证明了在各种不同材料中磁通流动有以下共同特征: 电压 V_f 随差 $(I - I_c)$ 总是线性地变化, 与 I_c 无关, 而与磁场 H 有关, 参见图 32.41. 为了描述这种性质, 金使用以下唯象解释. 他假设磁通线流动速度由三个力的平衡所决定: 洛伦兹力 F_L , 钉扎力

F_p , 以及“粘滞力” $n\eta v_L = \frac{B}{\phi_0} \eta v_L$, 即

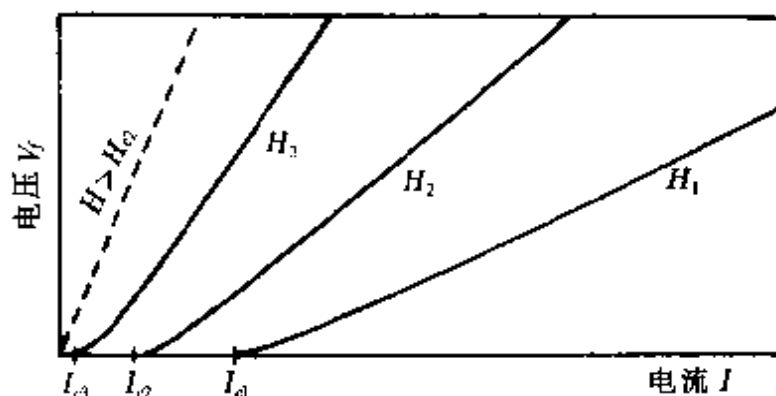


图 32.41 不同材料的 V_f - I 特性曲线, 曲线斜率与 I_c 无关, 但与 H 有关.

图中 $H_{c1} < H_1 < H_2 < H_3 < H_{c2}$.

$$F_L = F_p + \frac{B}{\phi_0} \eta v_L, \quad (32.22)$$

式中 $\eta(B, T)$ 是(所有的)超导体的“粘滞系数”. 按照式(31.170), 磁通流动感生的电场为

$$E_f = \frac{\phi_0}{\eta} (F_L - F_p) = \frac{\phi_0 B}{\eta} (J - J_c). \quad (32.23)$$

此式非常好地和实验结果相符合, 参见图 32.41.

式(32.23)和欧姆定律很相似, 这表示可以引入“磁通线流动电阻率”, 简称“流阻” ρ_f , 其定义为

$$\rho_f = \frac{dE_f}{dJ} = \frac{\phi_0 B}{\eta}. \quad (31.171b)$$

图 32.42 所示出的是 ρ_f 与磁场及温度关系的一个例子. 自然, 唯象方程(32.23)不能提供耗散(能量)机制的信息, 因为式(32.22)经过假设 η 为自由参数后决定 v_L . 为了澄清磁通运动的耗散机制, 一些作者在推广的伦敦方程的基础上从理论上得到^[109,110]

$$\rho_f = \rho_n \frac{B}{B_{c2}}. \quad (32.24)$$

式(32.24)至少在低约化温度下与实验符合是好的, 参见图 32.42. 但是, 所考虑的耗散机制仅仅是磁通线芯的正常电子的焦耳热. 廷汉姆(M. Tinkham)建议, 应当考虑超导电子有一定弛豫

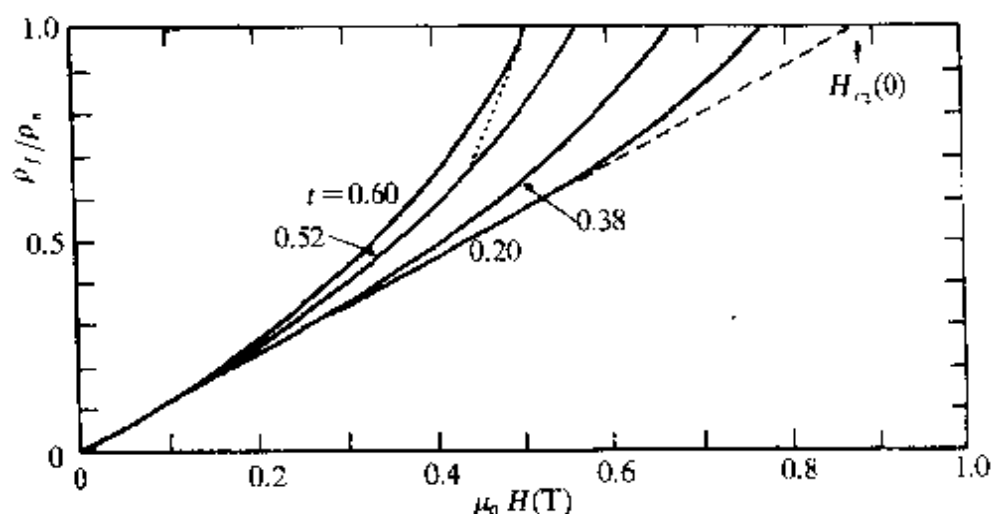


图 32.42 NbTa 合金的 ρ_f [101], --- 式(31.171a), 式(32.25), ——— 实验值.

时间而导致的耗散^[111]. 也有其它耗散机制的理论. 施密特 (Schmid) 以含时的 GL 方程得 $t \rightarrow 1$ 时的 ρ_f 满足^[112]

$$\frac{d\rho_f}{dB} = 2 \cdot 5 \rho_n / B_{c2} \quad (B \rightarrow B_{c2}, 1 \lesssim t), \quad (32.25)$$

图 32.42 支持这个结论.

现在对于耗散机制还不能完全了解清楚. 但是这些为粘滞系数描述的耗散仅与理想 I 类超导体的参数即“基本”的参数(如 ρ_n , B_{c2} 等)有关, 与钉扎力无关. 钉扎力 F_p , 因而 J_c , 仅决定这种磁通流动的开始, 这就是广泛使用的测量临界电流的电测法原理. 探测到一定的 ρ_f 或 E_f 就决定了 J_c . 但钉扎力的确产生了另一种大得多的耗散过程. 下节将讨论这个问题.

§ 32.8 钉扎耗散

在硬超导体中, 由于钉扎非常强, 耗散或损耗的主要部分不是上一节所述的粘滞损耗, 而是“钉扎耗散”. 按照欧姆定律, 总焦耳热, 即磁通线流动时硬超导体总耗散功率密度 W 为

$$W = E_f \cdot J, \quad (32.26)$$

将式(32.22)代入, 容易得到

$$W = F_L \cdot v_L = F_p \cdot v_L + \frac{B}{\phi_0} \eta v_L^2, \quad (32.27)$$

式中右边第一项就是钉扎耗散,或叫“钉扎损耗”,因为它是由钉扎中心的存在产生的.钉扎中心随机地分布在磁通线阵中,在磁通线运动时它们的阻滞引起的磁通线阵的局部形变势能将转化为磁通线(阵)的振动能,而这动能最终还是消耗在粘滞介质中.这种钉扎损耗首先为山藤馨等所讨论,并且是他们提出的计算钉扎力的动力学方法的基础^{[1][3]}.在这种图象中,钉扎损耗项 $F_p v_L$ 由 $\frac{B}{\phi_0} \eta [(\overline{v_L^2}) - (\bar{v}_L)^2]$ 所给出,即钉扎损耗是局域速度 v_L 相对平均速度 \bar{v}_L 的涨落的阻尼衰减引起的.如果不存在钉扎中心,所有磁通线将以恒定的速度 $\bar{v}_L = v_L$ 运动,式(32.27)中的第二项就是代表这样的运动引起的损耗.

实用中遇到的磁通线流动的速度 v_L 很小,相应的粘滞损耗 $W_\eta = E_f \cdot (J - J_c)$ 也远小于钉扎损耗 $F_p v_L$. 临界电流的判据或磁体失超的判据一般定义作 $E_f = 1 \mu\text{V}/\text{cm} = 10^{-4} \text{V/m}$. 磁通流动超过这个速度时便认为不再是超导态而受到自动保护.如 $B = 0.1 \text{T}$. 则 $v_L = (E_f/B) = 10^{-3} \text{ms}^{-1}$. 若材料属中等钉扎强度, $J_c = 10^8 \text{Am}^{-2}$, $\rho_f \approx \rho_n \approx 1 \mu\Omega \cdot \text{cm}$, 则粘带损耗和钉扎损耗之比为

$$\frac{W_\eta}{W_p} = \frac{E_f(J - J_c)}{E_f J_c} = \frac{E_f \rho_f^{-1}}{J_c} \approx \frac{E_f}{\rho_n \cdot J_c} = 10^{-4}, \quad (32.28)$$

式中 $W_p = F_p \cdot v_L$ 是钉扎损耗功率密度. 这就表示,磁通线在阻尼介质中运动时(按技术应用标准)的损耗产生于振动中,其平均速度损耗能可以忽略. 即 $W \approx W_p = F_p \cdot \bar{v}_L$.

鉴于钉扎损耗项不显含粘滞系数,在交变磁场或电流中硬超导体的钉扎损耗仅需知道 $F_p(r, B)$ 就可算出. 把功率损耗密度相对体积 V 和时间 t 积分就得到

$$Q = \int_0^T dt \int_0^V dV \cdot F_p \cdot v_L, \quad (32.29)$$

式中 Q 是样品经过 T 时间的总损耗能, T 是时间间隔. 很容易证明,如果磁场或是电流是随时间周期性变化的,一周内的钉扎损耗就等于钉扎导致的磁滞回线的面积

$$Q = \mu_0 V \oint (-M) dH, \quad (32.30)$$

由于这个原因,钉扎损耗也叫“磁滞损耗”.在交变磁场和电流中的磁滞损耗也叫“交流损耗”(在正常-超导复合体中还包括涡流损耗).事实上,磁化强度测量是用来测量硬超导体的交流损耗的方法之一.

到现在已对交流损耗进行了理论和实验上的大量的分析与测量.实验表明,磁滞损耗对样品极为敏感.样品表面情况、内部结构、超导参数、外场和电流等都有很大影响,以致几乎所公布的测量结果还没有是完全重复的.以下用最简单的分析来说明磁滞损耗的特征.

在迈斯纳态,理论上没有磁滞损耗.然而,表面情况(例如杂质、不平整等)可以使情况变得复杂.退磁因子及杂质的影响可以大大降低表面的 H_d 值,使表面比内部先从迈斯纳态进入临界态,产生表面磁滞损耗.表面损耗实质上是磁滞损耗.但表面磁滞损耗非常复杂,因此我们下面将假设表面是理想的.扁带样品,磁场平行宽面.外场是大的静场 H_0 上叠加一交变小振幅 h_0 的场,参见图 32.43. 由于 $\oint (-M)dH = \oint (H - \frac{B}{\mu_0})dH$, 所以也可以由下式计算样品中每周损耗:

$$Q = -V \oint B dH. \quad (32.31)$$

实际计算中必须考虑临界态概念在交变场中是否仍旧适用? 回答是在低频交变场下临界态概念仍是足够精确的.虽然磁场在金属中是变化的,但可以证明,对 $d=1\text{mm}$ 的扁带,磁扩散的弛豫时间约 10^{-6}s . 因而交变频率在 10^4Hz 之下(即低频区)时完全可以作准静态处理,临界态成立.用比恩模型,每周样品的损耗为

$$Q = \frac{4\mu_0}{3} \frac{V}{2d} \frac{H_0}{F_p} h_0^3 \quad (h_0 < J_c d), \quad (32.32a)$$

$$Q = 2d \cdot V \cdot F_p h_0 / H_0 \quad (h_0 \gg J_c d), \quad (32.32b)$$

式中 V 是样品体积、 $2d$ 是样品厚度、 $F_p \approx H_0 J_c$ 是钉扎力.上面关系是对最简单的几何关系导出的,但是与 F_p 及 h_0 的关系对比较复杂的几何形状仍旧成立.例如圆导线在横向交变场中的损耗和

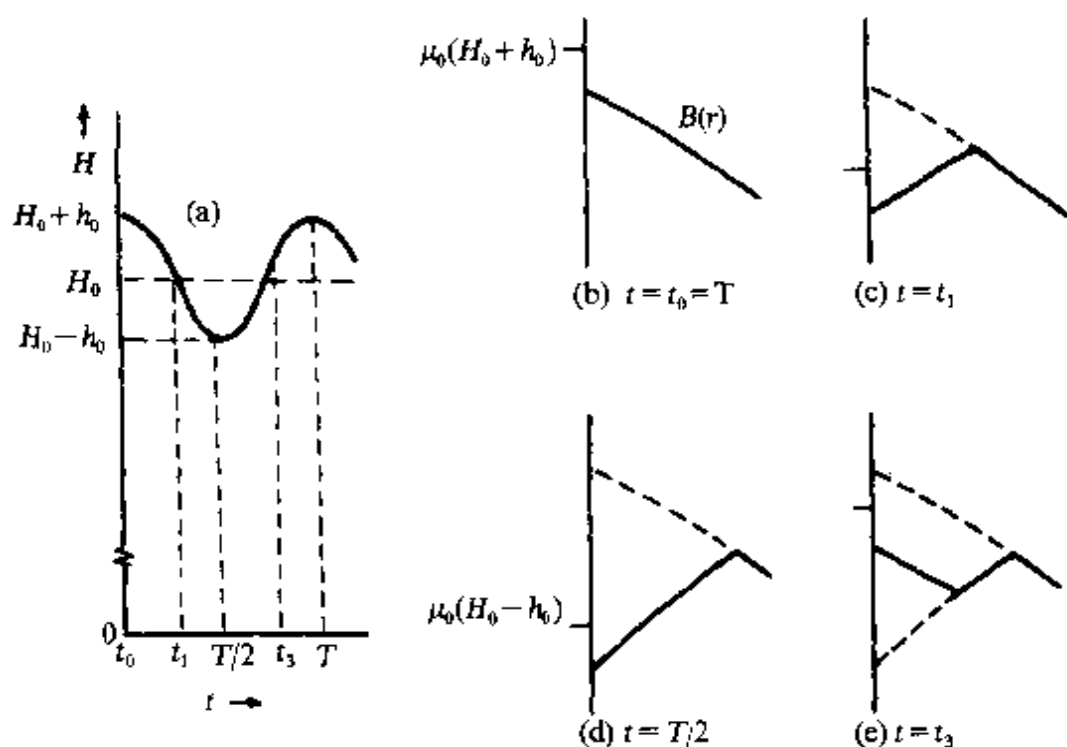


图 32.43 (a) 外场随时间的变化; (b—e) 时刻 $t, t_1, T/2$ 和 t_3 时的磁通密度.

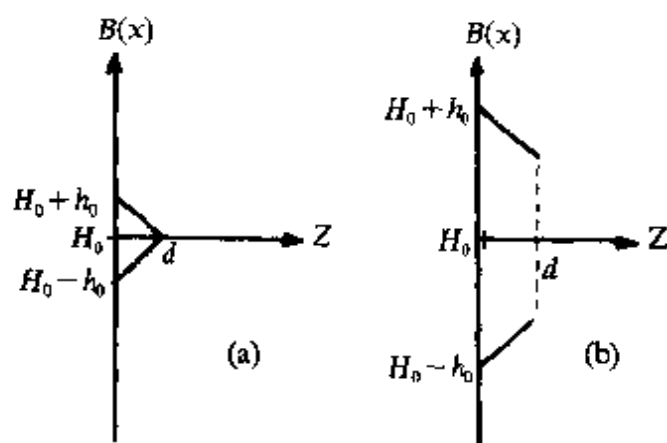


图 32.44 (a) $h_0 < H_p$; (b) $h_0 > H_p$.

式(32.32)只差数量级为 1 的几何因子. 式(32.32)表示的几个共同特征是: (1) 功率损耗率与频率成正比; (2) 在比恩模型近似下, 损耗率与交变场振幅 h_0 的 n 次方成比例, 对小 $h_0 (< dJ_c)$, $n=3$, 对大 $h_0 (> J_c d)$, $n=1$, 其物理原因可以参见图 32.44; (3) 在 $h_0 < H_p$ 时, $H_p = dJ_c$ 通常称为穿透场, 损耗与 F_p 成反比; 而在 $h_0 > H_p$ 时, 损耗与 F_p 成正比; (4) 在 $h_0 < H_p$ 时, 损耗与 $(V/2d)$ (等于和磁场平行的样品的表面面积) 成正比, 而与样品的厚度 (样品和磁场

垂直方向的尺度)无关. 在 $h_0 > H_p$ 时和样品的厚度成正比, 尺寸越小单位体积的损耗越低. 线径非常小(现在可以做到超导线径达 $1\mu\text{m}$ 之小)的材料在降低交损方面是非常有益的. 为了达到如此小的线尺寸, 而又保证每根线电性独立及加工容易, 发展了所谓“多芯复合扭绞”的超导材料. 这种复合线是由多根(典型地为 10^3 根)超导细丝构成, 丝之间由高阻抗的基体(如 Cu-Ni 合金)材料隔开, 或将复合线以铜作基体加上绕轴向扭绞.

一般地讲, 超导体的交流损耗要小于同样的外磁场和电流条件下的正常良导体的交流损耗值. 为了看一下数量级, 我们设 $\mu_0 H_0 = 1\text{T}$, $F_p = 10^9 \text{Nm}^{-2}$ ($J_c = 10^9 \text{Am}^{-2}$), $f = 50\text{Hz}$ 及 $\mu_0 h_0 = 10^{-2} \text{T}$ (这些数值对实际材料是有代表性的), 代入式 (32.32), 得 $\frac{2dQ}{V} = 10^{-2} \text{W} \cdot \text{m}^{-2}$.

§ 32.9 磁通跳跃和不稳定性

从超导电性的 BCS 机制中可以知道, 电子-晶格振动作用弱的金属良导体不是超导体, 或者是 T_c 极低的超导体. 技术应用要求的所谓“高临界参数超导体”都是电热的不良导体. 我们可以证明, 超导体中磁场的运动速度大大高于热量的扩散速度. 因为在导体中磁扩散系数 D_m 和热扩散系数 D_h 分别为

$$D_m = \frac{\rho}{\mu}, \quad (32.33)$$

$$D_h = \frac{K}{s}, \quad (32.34)$$

式中 ρ 是电阻率、 K 是热导率、 s 是热容(单位体积物质温度升高 1°C 吸收的热量, 等于比热和密度的乘积). 表 32.2 说明, 良导体 $D_m \ll D_h$, 而不良导体则相反. 在低频交变场中, 超导体中磁通运动的速度远小于可达到的值, 临界态概念是成立的. 然而, 磁运动有一定的发热率(即损耗功率), 热散逸出(超导体)率很小, 便使超导体温度升高. 钉扎力(或 J_c)随温度升高而减小, 并使磁通进一步运动. 这便形成一个反馈过程. 在一定条件下, 反馈过程是“正反

馈”。温度升高到 $T > T_c$ 后, 超导体转变为正常态. 这就是硬超导体的不稳定性. 磁通运动的正反馈过程如果发生, 短时间内就发生大量磁通流动, 使超导态被破坏, 通常就叫“磁通跳跃”. 由于硬超导体的 J_c 很大, 在应用中发生磁通跳跃会造成很大的破坏性, 材料烧毁或仪器损坏. 防止磁通跳跃发生而产生的不稳定性是硬超导材料应用研究的基本课题之一. 下面我们仅简要地讨论磁通跳跃机制及稳定原理. 进一步讨论请参考文献[114, 115].

表 32.2 良导体 $D_n \ll D_h$, 而不良导体则相反

材 料	$s(\text{J} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{K})$	$\kappa(\text{W}/\text{n}^{-1} \cdot \text{K})$	$\rho(\Omega \cdot \text{m})$	$D_h(\text{m}^2 \cdot \text{s})$	$D_n(\text{m}^2 \cdot \text{s})$
良导体(Cu, Al 等)	10^3	$10^2 \sim 10^3$	10^{-10}	$10^{-1} \sim 10^0$	10^{-4}
合金(NbTi, Nb ₃ Sn, CuNi 等)	$10^3 \sim 10^4$	$10^{-1} \sim 10^0$	$10^{-7} \sim 10^{-6}$	10^{-4}	$10^{-1} \sim 10^0$

(a) 磁通跳跃 图 32.45 示出的是背景磁场中的超导扁带, 情况和以前讨论过的相同, 样品处于临界态(用比恩模型). 外场为 H 时, 宏观穿透深度 $\delta = \frac{H}{J_c}$, δ 的最大值是样品的半厚度 d . 设某种原因(偶然的热激活、电磁干扰和力学干扰、或交变的电磁场、电流等)引起的磁通流动使超导体从一个临界态(实线)转变到另一个临界态(虚线). 鉴于 $D_n \gg D_h$, 过程可以看作是绝热的. 过程的步骤如下:

甲: 在 x 处, 单位长度样品流入超导体的磁通量是

$$\Delta\Phi_1(x), \quad (32.35a)$$

乙: 钉扎损耗热量密度是

$$\Delta Q_1(x) = \Delta\Phi_1(x) J_c, \quad (32.35b)$$

丙: 绝热近似下, 局部温度升高为

$$\Delta T_1 = \frac{\Delta Q_1(x)}{S}, \quad (32.35c)$$

丁: J_c 的增量是

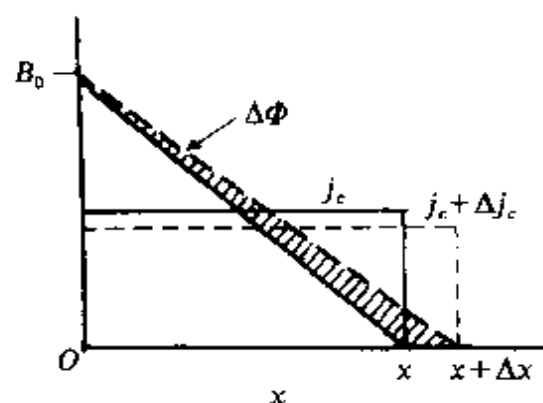


图 32.45 背景磁场中的超导扁带.

$$\Delta J_c = \frac{dJ_c}{dT} \cdot \Delta T_1 < 0. \quad (32.35d)$$

因为 J_c 随温度升高而降低 (参见图 32.46), 故 $\frac{dJ_c}{dT} < 0$, $\Delta J_c < 0$, 这样使 $J_c > J_c + \Delta J_c$. 磁通进一步流动, 设流量为 $\Delta\Phi_2(x)$, 则

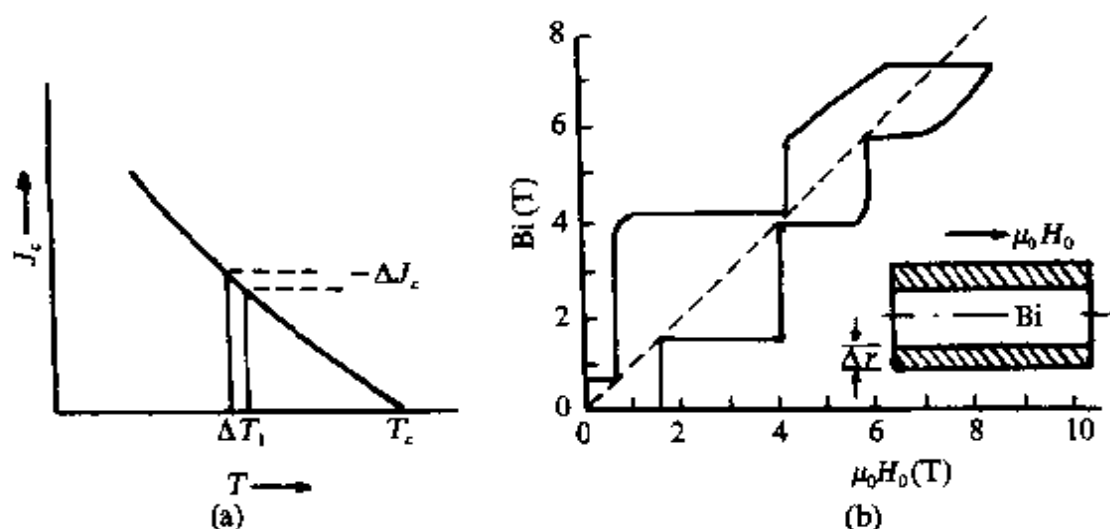


图 32.46 管样品中的磁通跳跃. (a) $J_c(T)$ 示意图; (b) Nb_3Sn .

$$\Delta\Phi_2(x) = \int_x^{\delta+\Delta x} \Delta B(x) dx \approx -\frac{1}{2} \mu_0 \Delta J_c (\delta^2 - x^2). \quad (32.36)$$

因为磁通流量与 x 有关, 我们取 $x = \frac{\delta}{2}$ 近似代表样品 $\Delta\Phi_2(\frac{\delta}{2}) (= -\frac{3}{8} \mu_0 \Delta J_c \delta^2)$. 要使过程为正反馈, 发生磁通跳跃的条件是磁通流动量逐步增大

$$\Delta\Phi_1 < \Delta\Phi_2. \quad (32.37)$$

将反馈过程各量代入,得

$$\delta J_c > \sqrt{\frac{8ST_0}{3\mu_0}} \equiv H_f. \quad (32.38)$$

或者等价地,由于 $\mu_0 H - B(\delta) = \delta J_c$, 而得到

$$H - \frac{B(\delta)}{\mu_0} > H_f, \quad (32.39)$$

式中 $T_0 = -J_c / (\frac{dJ_c}{dT})$ 是材料的参数. 一般可近似地把 T_0 用 $T_c(H)$ 代替. H_f 称为磁通跳跃场, 表示在静磁场中开始磁通跳跃时样品表面和内部磁场的最大差值. H_f 的量级是, 纯 Nb_3Sn 约为 0.5T, NbTi 约为 0.1T. 图 32.46(b) 示出烧结的 Nb_3Sn 管状样品的磁化曲线, 明显地表现出磁通跳跃过程. H_f 约为 2T. 试验表明烧结样品内有许多孔隙, 液氮能经过这些孔隙进入 Nb_3Sn 体内. 液氮的比热(s)比 Nb_3Sn 的大两个量级以上. 液氮的渗入使 Nb_3Sn 的有效热容 s 显著增加. 这就使图 32.46(b) 中 Nb_3Sn 的 H_f 显著增加.

式(32.39)还说明, H_f 与 T_0 有关, T_0 与 $J_c / (\frac{dJ_c}{dT})$ 有关, 所以 H_f 也与样品的钉扎相互作用有关. 实验也发现, Nb_3Zr 线的 H_f 与热处理有关.

由式(32.38)知道, 载流导线的磁通跳跃决定于样品厚度和 J_c . 对 NbTi , 使短样品的临界电流达到 $J_c = 3 \times 10^9 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ 并不困难. 但对厚 2mm 的样品, 当 $J_c \geq 5 \times 10^7 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ 时即开始不稳定. 这就大大降低了超导材料的优点, 并限制了技术的发展. 现在已经发展有效的稳定技术, 简述如下.

(b) 稳定技术 (1) 绝热稳定. 克服不稳定性的基本原理是防止磁通跳跃, 要做到这一点可以通过限制磁通流量, 从而限制总的发热量和温度的升高. 因 δ 的最大值 δ_{max} 只能是样品半厚度, 即 $\delta_{\text{max}} = d$, 所以样品半厚度若满足条件

$$d < \frac{H_f}{J_c} = \sqrt{\frac{8ST_0}{3\mu_0}} / J_c \equiv dc \quad (32.40)$$

就能将磁通流量 $\Delta\Phi_2$ 限制到足够小, 使反馈过程是负的, 不能发生

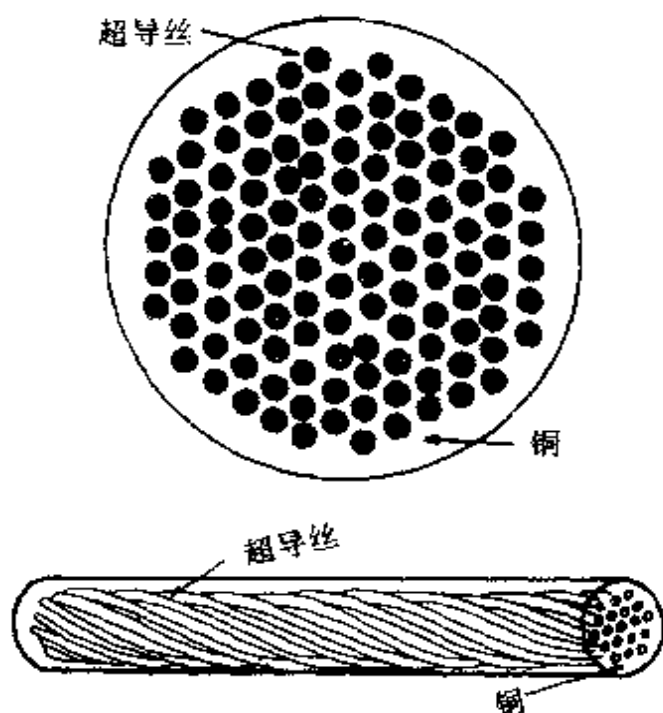


图32.47 多芯复合扭绞的 NbTi 线.

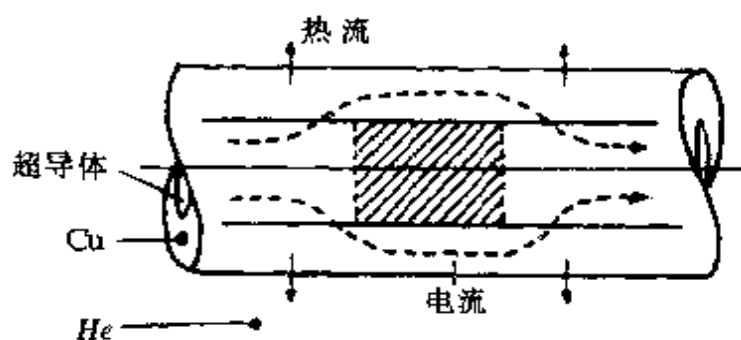


图32.48 单芯低温稳定的复合超导线.

磁通跳跃. 对 NbTi, 如设 $J_c = 3 \times 10^9 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$, 得 $d_c \approx 40 \mu\text{m}$. 式 (32.40) 叫做“绝热稳定条件”, 因为假定过程是绝热的.

虽然早在1964年就知道绝热稳定条件, 但是要求超导材料尺寸(例如导线半径)小到 $10 \mu\text{m}$ 量级, 在当时工艺上是难以实现的. 从1967年多芯复合线工艺开始出现并逐渐成熟, 每一个超导芯的直径可以小到微米的量级, 数量约 $10^1 - 10^4$ 根芯嵌在良导铜的基体中, 总外径在毫米的量级, 参见

图32.47. 不过, 如不作绕导线轴的扭绞, 则芯间的耦合使整个线中的芯都耦合在一起, 像一根粗单芯超导线那样^[114]仍达不到绝热稳定条件. 在理论上扭节距(绕导线轴扭转 2π 的轴的距离)越短越好. 实际上, 在通常的励磁场(或加电流)速率下, 扭节距约为10cm即可; (2) 低温稳定. 为了安全, 在大型超导磁体中的超导材料往往把铜超比(即线材的铜横截面积与超导体横截面积之比)取得很

大,例如从 10^0 到 10^2 ,因为大型磁体的储能极大,这样大的截面的超纯铜导线和超导材料并联,能给大电流(10^3A 或更多)提供一个低阻分路,即使超导体发生磁通跳跃,也没有大量的焦耳热发生,因此也不必要满足绝热稳定条件.设计时将铜超比设计得足够大,以致大电流在复合超导线中的超导部分失超时完全由铜部分运输,也能使铜的温度保持低于超导体的 T_c 值,因而超导体仍将会恢复超导态,磁体能始终稳定运行.图32.48所示的是单芯低温稳定的超导复合线的示意图.在一段超导体失超后(有斜线部分),电流将“绕道”前进.

III 元钉扎力

前面我们已讨论了由晶体缺陷的钉扎效应引起的超导电性质及描述它们的唯象方法.本节讨论单个晶体缺陷的钉扎机制以及由此而产生的钉扎力,叫“元钉扎力”(elementary pinning force).钉扎力就是晶体缺陷(钉扎中心)和磁通线(阵)的相互作用力.相互作用导致超导体自由能局域地改变,其改变量用“钉扎势” U 来描述. U 是钉扎中心与磁通线阵相对位置的函数: $U=U(\mathbf{r})$.有了 $U(\mathbf{r})$,元钉扎力就由 $-\nabla U(\mathbf{r})$ 的极大值(绝对值)求得.下面首先讨论计算方法,然后估算各种钉扎机制的元钉扎力的大小.计算方法中,微扰法的优点是能适合各种磁场,尤其在高场时计算会简化.孤立磁通线近似法虽然只适用于低场,但能够处理非微扰情形,而且使钉扎作用的物理图象非常清晰.磁通线阵的缺陷和钉扎中心的相互作用也曾作为钉扎机制,但计算结果说明,其元钉力与孤立磁通线的元钉扎力大小为同一量级.由于磁通线的密度大大超过磁通线阵缺陷的密度,所以实际上不必考虑这两种缺陷的直接相互作用力.

§ 32.10 微扰法近似

从原则上说,只要温度接近 T_c ,钉扎势可由GL理论求得.具

体方法决定于局域性质偏离基体性质的大小. 如果不均匀性可以看作微扰, 像应力场等引起的电子平均自由程改变那样, 可以用微扰近似法. 对于超导电性质小的变化, 一级相互作用能可以用零级序参量和磁通密度(未受微扰的 φ 及 h) 代入微扰后的自由能表示式而求得. 那就是说, 在原来的 GL 自由能中使用微扰后的参量 K 和 H_{c2} . 下面我们按凯贝尔等的方法导出微扰公式^[116].

假设自由能由 GL 公式(31.33)表示, 并对缺陷处积分

$$F(\varphi, h) = \int (F_s - F_n) dv.$$

如果 φ_e 和 h_e 分别表示未受微扰系统的序参量和磁通密度的平衡值. 那么有

$$\left. \frac{\partial F}{\partial \varphi} \right|_{\varphi_e} = 0,$$

$$\left. \frac{\partial F}{\partial h} \right|_{h_e} = 0.$$

当 F 中的参量 α 和 β 因钉扎中心的微扰而有小的改变 $\delta\alpha$ 和 $\delta\beta$ 时, F 也要改变到新的值 $F(\varphi, h)$

$$\delta F = F(\varphi, h) - F(\varphi_e, h_e)$$

就是改变量, φ 和 h 是改变后的新的平衡值. 到一级近似为止, 上式的展开式为

$$\begin{aligned} \delta F &= \left(\frac{\partial F}{\partial \varphi} \frac{\partial \varphi}{\partial \alpha} + \frac{\partial F}{\partial h} \frac{\partial h}{\partial \alpha} + \frac{\partial F}{\partial \alpha} \right) \Big|_{\varphi_e, h_e} \\ &\quad \times \delta\alpha + \left(\frac{\partial F}{\partial \varphi} \frac{\partial \varphi}{\partial \beta} + \frac{\partial F}{\partial h} \frac{\partial h}{\partial \beta} + \frac{\partial F}{\partial \beta} \right) \Big|_{\varphi_e, h_e} \cdot \delta\beta \\ &= \frac{\partial F}{\partial \alpha} \Big|_{\varphi_e, h_e} \cdot \delta\alpha + \frac{\partial F}{\partial \beta} \Big|_{\varphi_e, h_e} \cdot \delta\beta \\ &= \int (\delta\alpha |\varphi_e|^2 + \frac{1}{2} \delta\beta |\varphi_e|^4) dv. \end{aligned} \quad (32.41)$$

上式已利用了式(31.33), 再利用

$$\alpha = -\mu_0 \left(\frac{eh}{m} \right) H_{c2}, \quad (31.68)$$

$$\beta = 2\mu_0 \left(\frac{eh}{m}\right)^2 K^2, \quad (31.46)$$

$$|\varphi_0|^2 = \left(\frac{m}{eh}\right) \frac{H_{c2}}{2K^2}. \quad (31.23)$$

可以将式(32.41)写成

$$U \equiv \delta F = \int \mu_0 H_{c2} \left(-\frac{\delta H_{c2}}{H_{c2}} |\varphi|^2 + \frac{1}{2} \frac{\delta K^2}{K^2} |\varphi|^4 \right) dv, \quad (32.42)$$

式中

$$\varphi = \frac{\varphi_r}{\varphi_0}$$

是约化序参量. 有了钉扎势 U , 我们可由 $\nabla U(r)$ 的极大值求得元钉扎力 f_p . 因而, 元钉扎力便依赖于材料的 H_{c2} 和 K 的变化量 δH_{c2} 和 δK . δH_{c2} 和 δK 是晶体缺陷引起的.

如果超导性质的不均匀性是应力场引起的, 式(32.42)需要修改. 因为应力场本身的能量也对自由能有贡献, 这一贡献是 $\frac{1}{2} c \epsilon^2$, 它应加进自由能中去. c 是材料弹性常数, ϵ 是应变. 为了简单, 这里没有用张量符号来表示. 因而钉势在有应力场时为

$$U = \int \epsilon' \left[\epsilon' - \mu_0 H_{c2} \left(\frac{1}{H_{c2}} \frac{\partial H_{c2}}{\partial \epsilon} |\varphi|^2 - \frac{1}{2} \frac{1}{K^2} \frac{\partial K^2}{\partial \epsilon} |\varphi|^4 \right) \right] dv, \quad (32.43)$$

式中 ϵ' 是钉扎中心的应变场, ϵ' 是磁通线阵导致的应变场, 与钉扎中心的存在与否无直接关系. 其来源可参阅 § 31.4 及 § 32.14.

§ 32.11 孤立磁通线近似

有些钉扎中心产生的超导性质改变较大(例如空洞, 绝缘夹杂物, 大的正常态脱溶粒子等), 此时再用微扰法近似就不合适, 原则上需要解适当边界条件下的 GL 方程. 一般说非常困难, 尚未见这方面工作的报道.

在 $H > H_{c1}$ 的低场区, 磁通线之间相距较远, 每根磁通线可近似当作孤立的处理, 这就叫“低场近似”. 利用孤立磁通线的自由能

受钉扎中心的影响,能直接求得单根磁通线受的元钉扎力.

已经知道,单位磁通线的磁能 $\Delta F_{1\text{磁}}$ 由式(31.108)所示,而芯能 $\Delta F_{1\text{芯}}$ 和磁 $\Delta F_{1\text{磁}}$ 之和是式(31.110).再考虑磁通线单位长的弹性能 $\Delta F_{1\text{弹}}$ 后,单位长磁通线的总自由能 ΔF_1 可写成

$$\Delta F_1 = \Delta F_{1\text{芯}} + \Delta F_{1\text{磁}} + \Delta F_{1\text{弹}}. \quad (32.44)$$

现在,假设一个钉扎中心出现在距离此磁通线中心 r 处,那这根磁通线的自由能将要改变.按钉扎势 $U(r)$ 的定义,应该有

$$\begin{aligned} U(r) &= \Delta F_1(\text{钉扎中心存在}) - \Delta F_1(\text{钉扎中心不存在}) \\ &= U_{\text{芯}}(r) + U_{\text{磁}}(r) + U_{\text{弹}}(r). \end{aligned} \quad (32.45)$$

用 P 表示单位长磁通线与钉扎中心的互作用力,则

$$\begin{aligned} P(r) &= -\nabla U_{\text{芯}}(r) - \nabla U_{\text{磁}}(r) - \nabla U_{\text{弹}}(r) \\ &= P_{\text{芯}}(r) + P_{\text{磁}}(r) + P_{\text{弹}}(r), \end{aligned} \quad (32.46)$$

P 的最大值就是元钉扎力 f_p ,所以最后有

$$f_p = f_{p\text{芯}} + f_{p\text{磁}} + f_{p\text{弹}}. \quad (32.47)$$

上式等号右边的三项依次分别叫芯钉扎力、磁钉扎力和弹性钉扎力.而 $U_{\text{芯}}$ 、 $U_{\text{磁}}$ 和 $U_{\text{弹}}$ 也分别叫芯钉扎势、磁钉扎势和弹性钉扎势.

§ 32.12 芯钉扎力

根据磁通线结构的简化模型,在超导态时单位长磁通线芯区凝聚能损失是 $\frac{1}{2}\mu_0 H_c^2 \cdot \pi \xi^2$. 如果磁通线位于已经是正常态的区域(例如空洞、绝缘夹杂物、大的正常脱溶粒子等),则磁通线的芯能就不再损失.为确定,假设钉扎中心引起正常区的有效体积是 V_c ,那么磁通线从超导区移动到和这 V_c 重合后自由能的改变(降低)量就是 $\frac{1}{2}\mu_0 H_c^2 \cdot V_c$. 产生这么多改变的移动距离 Δx 约为 ξ ,因而钉扎力为

$$f_{p\text{芯}} = \left| \frac{dU}{dx} \right| \approx \left| \frac{\Delta U}{\Delta x} \right| = \frac{\mu_0 H_c^2 V_c}{2\xi}. \quad (32.48)$$

对有效体积 V_c 的大小,目前尚有不同看法.对尺寸大于 ξ 的钉扎中心, V_c 一般取作 $\pi \xi^2 \cdot L_c$, L_c 是钉扎中心在磁场方向的尺寸.在钉

扎中心的尺寸小于 ξ 时, 原来认为 V_c 和钉扎中心尺寸相同, 但最近提出了不同看法^[115, 118], 但总的说, 芯钉扎机制的结果还是受到实验支持的^[120, 121]. 按上面所述, 对大的钉扎中心, 单位长磁通线的受力是

$$f_{p\vec{c}} = \frac{1}{2} \mu_0 H_{c1}^2 \pi \xi.$$

将 H_{c1} 和 ξ 用 H_{c2} 和 K 等能用实验直接测量的量表示后, 得到

$$f_{p\vec{c}} = \frac{(2\pi\mu_0\phi_0)^{1/2}}{8} \cdot \frac{H_{c2}^{3/2}}{K^2}. \quad (32.49)$$

由于邻近效应, 较小的正常态脱溶相的芯钉力可能严重减小^[122].

§ 32.13 磁钉扎力

磁钉扎力的出现在于钉扎中心靠近磁通线时改变了磁通线的超导涡电流的动能和磁场能量. 对于几何形状简单的钉扎中心, 磁钉扎力不难直接求得.

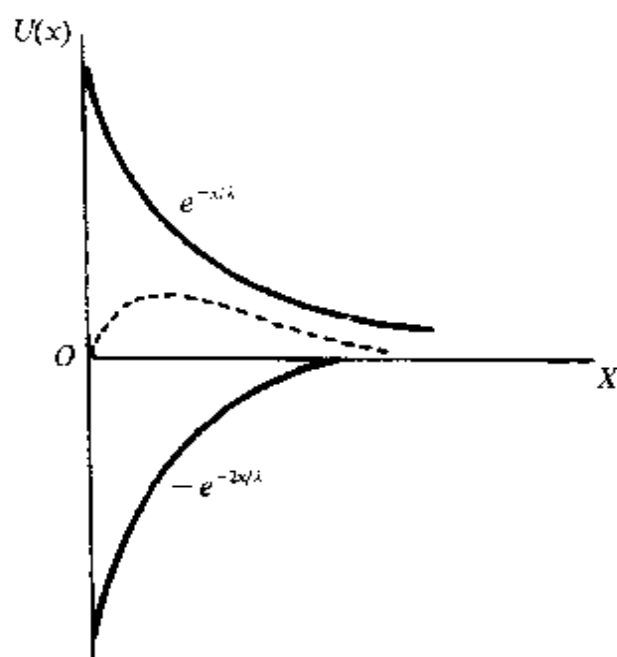


图32.49 超导-绝缘界面($x=0$)附近一根磁通线的势能, $e^{-x/\lambda}$ 和 $e^{-2x/\lambda}$ 分别是屏蔽电流和镜象电流贡献, 点线是它们的合成.

假设磁通线位于一和它平行的无限大的超导-绝缘的平整的界面附近, 参见图32.49, 它将受到两个力作用. 第一是界面超导...

侧厚约为 λ 的一层中的屏蔽电流 j_s 的作用力, 此 j_s 和界面两侧的可逆磁化强度差别相对应

$$J_s = \frac{\mu_0 H - B}{\mu_0 \lambda} = \frac{M_{\text{可逆}}}{\lambda} e^{-x/\lambda}, \quad (32.50)$$

x 是线中心到界面的距离, 参见图 32.49, 它产生排斥力, 并可由下式表示:

$$\phi_0 J_s = \frac{\phi_0 M_{\text{可逆}}}{\lambda} e^{-x/\lambda}. \quad (32.51)$$

第二是涡旋电流在界面附近被畸变, 产生的作用力相当于一个反向的以界面作对称面的镜象涡旋的作用力, 是吸引力, 大小为 $ce^{-2x/\lambda}$, c 是待定常数. 因为把涡旋从 $x=0$ 移到 $x=+\infty$ 时做的总功应当为零, 所以可由下式:

$$\int_0^{\infty} \left(\frac{\phi_0 M_{\text{可逆}}}{\lambda} e^{-x/\lambda} e - ce^{-2x/\lambda} \right) dx = 0$$

得到 $c = (2\phi_0 M_{\text{可逆}})/\lambda^{[123]}$. 磁钉扎力(单位长)为

$$f_{p\text{磁}} = -(\phi_0 M_{\text{可逆}})/\lambda, \quad (32.52)$$

代换成可直接测量的量后为

$$f_{p\text{磁}} \approx -(\phi_0 H_{c1})/\lambda = (\pi\mu_0\phi_0/2)^{1/2} K^{-3} H_{c2}^{3/2} \ln K. \quad (32.53)$$

一个钉扎中心可能同时产生这两种机制的钉扎力, 其相对大小可作如下比较. 由 (32.49) 和 (32.53) 两式可得

$$\frac{f_{p\text{芯}}}{f_{p\text{磁}}} = \frac{K}{4 \ln K}. \quad (32.54)$$

式 (32.54) 表示, 对高 K 超导体, 芯钉扎将比磁钉扎更有效. 而对低 K 超导体, 则反过来. 这种变化可从不同钉扎机制的作用距离变化来理解. 随着 $K = \frac{\lambda}{\xi}$ 的增加, 磁钉扎作用距离 λ 和芯钉扎作用距离 ξ 的比值增加, 而钉扎势的比值基本不变.

现在以和实际应用的铌钛合金性能相近的参数来估算一下元钉扎力的数量级. 设 $\mu_0 H_{c2} = 12\text{T}$, $K = 50$, $\xi = 50\text{nm}$, 分别代入 f_p 的表示式中得到, $f_{p\text{芯}} = 2 \cdot 10^{-4} \text{N} \cdot \text{m}^{-1}$, $f_{p\text{磁}} = 3 \cdot 10^{-5} \text{N} \cdot \text{m}^{-1}$.

尺寸大于 λ 和 ξ 的正常相脱溶粒子的磁元钉扎力也可以用式

(32.53)来计算,但尺寸小于 λ 时不会有显著钉扎效应,对两种超导体的相界,情况类似,但 $M_{\text{可逆}}$ 应该用相界两侧可逆磁化强度的差 $\Delta M_{\text{可逆}}$ 代替。

磁性的颗粒夹杂物有很强的钉扎效应,甚至尺寸很小也是如此^[154]。

§ 32.14 弹性钉扎力

弹性相互作用是基于这一事实,金属的比容和弹性响应在超导态时比正常态略大些,相对改变的典型值是:体膨胀系数 $\epsilon_{\text{vol}} \approx 10^{-5}$,弹性响应 $\frac{\Delta s}{s} \approx 10^{-3}$,这意味着金属点阵在一根磁通线的正常态芯区将比超导态的周围区要致密和坚硬些,这导致两种相互作用机制:一种和应力场成线性关系,叫“一级弹性互作用”或“体积效应”,另一种和应力场的平方成正比,叫“二级弹性互作用”或“模量效应”。

在孤立磁通线近似中,一级相互作用是芯外围的应变场与缺陷应力场相互作用引起的,克莱默等巧妙地避开了微扰法计算中遇到的复杂的张量困难^[125],他们假设,芯区的膨胀率随超导电子密度线性地改变,孤立磁通线的序参量设为 $|\varphi|^2 = |\varphi_0|^2 [1 - e \times \rho (-r^2/\xi^2)]$,因而克莱默等假设

$$\epsilon_{\text{vol}} = \epsilon_{\text{vol}} (1 - e \times r^2/\xi^2), \quad (32.55)$$

ϵ_{vol} 是迈斯纳态($\varphi = \varphi_0$)相对正常态($\varphi = 0$)的膨胀率,利用式(32.55),应力张量 σ 的各分量作为距离 r 的函数就容易算出,因而位错和磁通线的相互作用力可按皮奇-柯勒(peach-koeher)公式算得

$$f_{\text{PK}} = t \times (\sigma_{ij} \cdot b_j), \quad (32.56)$$

式中 b_0 和 t 分别是位错的柏氏矢量和单位方向矢量,对于和磁通线平行的一根刃型位错($t \parallel B$),克莱默等得到单位长磁通线受钉扎力为

$$f_{\text{PK}} = \frac{\epsilon_{\text{vol}} (1 + \nu)}{3s_{11} (1 - \nu)} \cdot \frac{b_0}{4}. \quad (32.57a)$$

此式适用于柏氏矢量 b_0 垂直于位错和磁通线所在的平面. 假如 b_0 位于此平面内 (即 B, b_0, t 共面) 则钉扎力为零. 上式中的 ν 是泊松比, 而 s_{44} 是切变弹性常数. 设 $\epsilon_{\infty} = 2 \cdot 10^{-7}$, $s_{44} = 3 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{N}^{-1}$, $\nu = \frac{1}{2}$, $b_0 = 3 \cdot 10^{-10} \text{ m}$, 代入式 (32.57) 后, 得到单位长度磁通线受到平行于它的刃型位错的最大作用力约为 $5 \cdot 10^{-1} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$.

按计算结果, 刃型位错和磁通线垂直时若 b_0 和 B 平行, 则钉扎力非常小, 如 b_0 和 B 垂直, 则 $\sigma \cdot b_0 = 0$, $f_p = 0$. 对螺型位错, 则 ΔV 效应的作用是没有的.

二级相互作用力的来源可以如下理解: 晶体缺陷的弹性自能与金属的弹性常数有关. 在“硬”介质 (芯区) 中一个钉扎中心的弹性能将大于在“软”介质 (芯外超导区) 中. 这样, 磁通线将和缺陷相互排斥. 韦伯 (W. W. Webb) 对螺型位错作了计算^[126]. 螺型位错的应力场是纯切应力的, 因而只涉及磁通线阵的切应变场. 韦伯的简化假设是, 在芯区切应变常数改变 Δs_{44} , 在芯外, $\Delta s_{44} = 0$. 所得到的平行螺位错对单位长磁通线的作用力是

$$f_{p\parallel} = \left(\frac{b_0}{2\pi s_{44}} \right)^2 \frac{\pi}{\xi} \Delta s_{44}. \quad (32.57b)$$

设 $\Delta s_{44} = 4 \cdot 10^{-15} \text{ m}^2 \cdot \text{N}^{-1}$, 得 $f_{p\parallel} \approx 5 \cdot 10^{-6} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$. 这比平行刃型位错的一级作用力约高一个量级.

对于和磁通线垂直的螺位错, 结果是

$$f_{p\perp} = \left(\frac{b_0}{s_{44}} \right)^2 \frac{3\Delta s_{44}}{4}. \quad (32.58)$$

和磁通线平行的刃型位错的二级弹性钉扎也曾由克莱默等估算过^[125], 其大小和一级相互作用同一量级.

其它缺陷 (如球状夹杂物, 空洞等) 的弹性相互作用也作过讨论^[127].

夫累哈特 (H. C. Freyhardt) 曾对空穴的三种钉扎力 f_{pE} , $f_{p\sigma}$ 和 $f_{p\parallel}$ 作过比较. 结果是小的空穴或绝缘物, f_{pE} 占主导作用.

§ 32.15 电子散射钉扎力

电子受晶体缺陷的散射,从而导致电子平均自由程 L 的减小,进而使超导样品的性质(剩余阻率 ρ_0 , K , H_{c2} 等)局域地受缺陷影响而变化. 这种钉扎机制从定性上很早就提出来了. 为了定量的估算这一机制产生的元钉扎力,周威克(G. Zerweck)对一个无限大的理想平面晶界(厚度为零,在晶界上电子散射概率为1)作了计

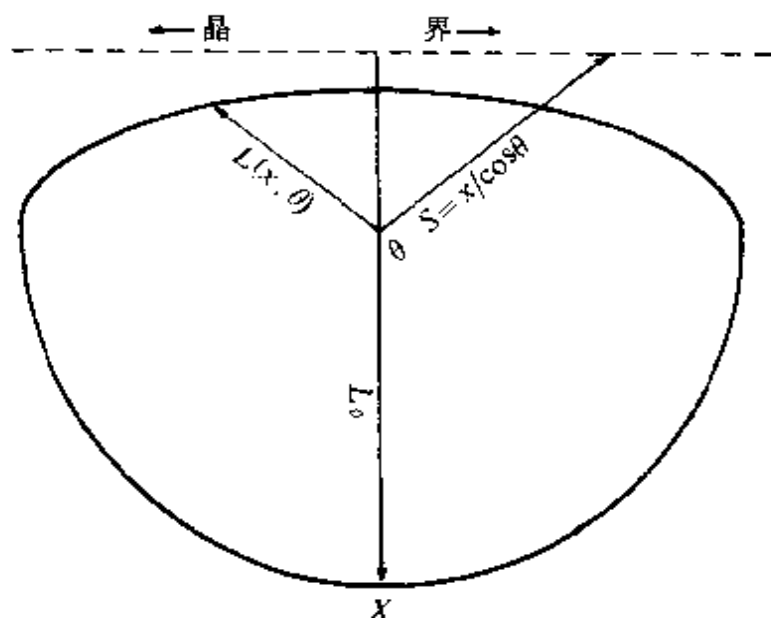


图32.50 理想晶界附近电子平均自由程随方向的变化.

算^[128], 参见图32.50. 也特(Yetter)等又发展了这种计算^[129]. 设 X 轴沿晶界平面法向, YZ 平面和界面重合. 考虑在 x 处的一个刚被散射过的电子, 正沿和 X 轴成 θ 角的方向运动. 它的平均自由程 $L(x, \theta)$ 是

$$L(x, \theta) = \frac{\int_0^\infty P_r(r, \theta) r dr}{\int_0^\infty P_r(r, \theta) dr}, \quad (32.59)$$

式中 θ 是 X 轴与电子运动方向的夹角, r 是沿此方向运动的路程,

而 $P_r(r)$ 是走了路程 r 后电子仍未被下一次散射的概率. 在无界面的介质中, 电子的平均自由程若为 L_0 , 则

$$P_r(r) = \exp(-r/L_0). \quad (32.60)$$

假设界面的散射概率为 β_s (对理想晶界 $\beta_s = 1$), 则

$$\begin{cases} P_r(r, \theta) = \exp(-r/L_0) & \theta \leq \frac{\pi}{2}, 0 \leq r < \infty, \\ P_r(r, \theta) = \exp(-r/L_0) & \theta \geq \frac{\pi}{2}, 0 \leq r < s, \\ P_r(r, \theta) = \delta(r-s)L_0\beta_s \exp(-r/L_0), & \theta \geq \frac{\pi}{2}, r = s, \\ P_r(r, \theta) = (1-\beta_s)\exp(-r/L_0) & \theta \geq \frac{\pi}{2}, r > s, \end{cases} \quad (32.61)$$

式中的 s 是电子沿 θ 方向运动到界面需走的路程, $s = -x/\cos\theta$. 积分式 (32.59), 得到

$$\begin{cases} L(x, \theta) = L_0 & \theta \leq \frac{\pi}{2}, \\ L(x, \theta) = L_0[1 - \beta_s \exp(\frac{x}{L_0 \cos\theta})] & \theta \geq \frac{\pi}{2}. \end{cases} \quad (32.62)$$

图 32.50 示出了 $L(x, \theta)$. 在立体角 4π 内求平均,

$$\begin{aligned} L(x) &= \frac{1}{2} \int_0^\pi L(x, \theta) \sin\theta d\theta \\ &= L_0 - \beta_s [(L_0/2) \exp(-x/L_0) - \frac{\pi}{2} E_1(x/L_0)], \end{aligned} \quad (32.63)$$

晶界电阻率的测量说明, β_s 很大, 所以以后为简单起见, 设 $\beta_s = 1$. 上式中 E_1 是指数积分, 可以查表得到^[136].

为了利用微扰公式 (32.42), 现在需要把对 L 的扰动与对 K 和 H_{c2} 的扰动联系起来. 由于 $H_{c2} = \sqrt{2} K H_c$, 并且如克莱默等所证明, 对嵌在超导体中的一块薄金属板, 其 H_c 因临近效应在 ξ_0 的距离内不能迅速变化, 对于很薄的晶界, 其 H_c 实际可视为不变^[122], 我们可有

$$\frac{\delta K}{K} = \frac{\delta H_{c2}}{H_{c2}}. \quad (32.64)$$

又因 $H_{c2} = \phi_0 / (2\pi\mu_0\xi^2)$, 于是有

$$\frac{\delta H_{c2}}{H_{c2}} = \frac{\xi^2(L_0)}{\xi^2(L)} - 1. \quad (32.65)$$

GLAG 理论给出了纯极限和脏极限下 ξ 和 L_0 的关系式(32.40). 但是在一般情况下, ξ 如何随 L_0 变化尚无解析的结果. 为解决这个空白, 顾德曼(Goodman)曾提出一个内插公式, 但顾德曼的联系相干长度 ξ 和电子平均自由程的公式在纯极限附近失效. 也特等和丁世英等曾提出不同的经验公式, 而韦尔希(Welch)则将顾德曼公式进行了修正^[132]. 总之, 一旦联系 ξ 与 L_0 的公式获得, 便知道 $\frac{\delta K}{K}$ 和 $\frac{\delta H_{c2}}{H_{c2}}$, 再设 $\frac{\delta K}{K} \ll 1$, 有 $\frac{1}{2} \frac{\delta K^2}{K} = \frac{\delta K}{K}$. 代入式(32.42)后就得到钉扎势为

$$U(\mathbf{r}) = \mu_0 H_{c2}^2 \int [-\varphi^2(\mathbf{r}-\mathbf{r}') + \varphi^4(\mathbf{r}-\mathbf{r}')] \frac{\delta K}{K}(\mathbf{x}) d\mathbf{r}'. \quad (32.66)$$

通常, 也用“杂质参数” α 来联系平均自由程 L_0

$$\alpha = \frac{0.882\xi_0}{L_0}. \quad (32.67)$$

在低场 φ 可用下式作为近似:

$$|\varphi|^2(\mathbf{r}) = 1 - \exp\left(-\frac{r^2}{2\xi^2}\right). \quad (32.68)$$

不过勃蓝特(E. H. Brandt)已经用傅里叶级数解法求得了 $|\varphi(\mathbf{r})|^2$ 在任意约化磁场 b 及任意 K 值时的解(设 \mathbf{g} 是磁通线阵的例格矢)

$$|\varphi(\mathbf{r})|^2 = \sum_{\mathbf{v} \neq 0} a_{\mathbf{v}} [1 - \cos(\mathbf{g}_{\mathbf{v}} \cdot \mathbf{r})], \quad (32.69)$$

a_1 到 a_5 的数值也已给出^[131]. 在高约化场, $\varphi^2(\mathbf{r}) \gg \varphi^4(\mathbf{r})$, 可以略去 $|\varphi(\mathbf{r})|^4$ 项, U 可由式(32.66)简化为

$$U = -\mu_0 H_{c2}^2 \int |\varphi(\mathbf{r}-\mathbf{r}')|^2 \cdot \frac{\delta K}{K}(\mathbf{x}) d\mathbf{r}' \quad (32.70)$$

$|\varphi(\mathbf{r})|^2$ 也只在 $\nu=1$ 时较重要, 此时为

$$|\varphi(\mathbf{r})|^2 = (1-b) \left[1 - \frac{1}{3} \left\{ \cos\left(x - \frac{y}{\sqrt{3}}\right) \frac{2\pi}{a_0} \right\} \right]$$

$$+\cos(\frac{2y}{\sqrt{3}})\frac{2\pi}{a_0}+\cos(x+\frac{y}{\sqrt{3}})\frac{2\pi}{a_0}\}], \quad (32.71)$$

式中 a_0 是三角磁通线格子的参数.

考虑到式(32.67), 并将有关式子代入式(32.65), 可知 $U=U(x, a)$, 因而可以算出此情况下的元钉扎力, 值得注意的是, 元钉扎力是杂质参数 a 的函数, 因而可以求出在某杂质含量, 相当于 $a=a_0$ 时元钉扎力极大, 晶界钉扎最有效.

藤纳伯格(E. V. Thuneberg)认为, 以上微扰公式(32.66)未考虑电子的动能, 而动能有关项可能有更重要的贡献^[132-135]. 鉴于实验上尚未得出一致结论, 定量结果尚待获得.

§ 32.16 各向异性钉扎力

凯贝尔等曾提出各向异性超导电性产生晶界钉扎的机制^[136]. 在晶界两侧晶粒取向一般不同, 当超导体参量(如 H_{c2} , K 等)与结晶学方向有关时, 跨过晶界就有 δH_{c2} , δK 等存在, 把这些变化当作微扰就可以直接代入微扰公式(32.42). 为了估计这种机制钉扎力的大小, 考虑高约化场($b \rightarrow 1$)的情况: $\phi \approx 0$, $\phi^2 \approx \bar{\phi}^2 = 1 - b$, 故可得到

$$\Delta U = -\mu_0 H_c^2 (1-b) V_c \frac{\delta H_{c2}}{H_{c2}}, \quad (32.72)$$

V_c 是有效体积, 约为 $\frac{a_0}{2}$, 变化的距离 Δx 也近于 $a_0/2$, a_0 是线阵参数, 于是得到

$$f_p \approx \frac{\Delta U}{\Delta X} = \mu_0 H_c^2 (1-b) \frac{\delta H_{c2}}{H_{c2}}. \quad (32.73)$$

对 Nb_3Sn , 取 $\mu_0 H_c = 0.5\text{T}$, $\delta H_{c2} = 0.05 H_{c2}$, 如 $b = 0.9$, 则有 $f_p \approx 10^3 \text{N} \cdot \text{m}^{-2}$.

若干超导材料(如 Nb , Nb_3Sn 等), 确实测量到 H_{c2} 的各向异性. 然而, 钉扎力的测量证明, 晶界的各向异性钉扎机制可能不是占主导地位的机制, 至少不是唯一的钉扎机制.

IV 元钉扎力的求和

为了把每个钉扎中心的元钉扎力和宏观的临界洛伦兹力联系起来,就需要对所有的元钉扎力求和. 鉴于晶体缺陷的密度非常高(例如晶粒度为100nm时晶界密度就是 $10^{21}/\text{m}^3$),缺陷的形状、尺寸、种类、分布等又极其复杂,在一般样品中求和问题就变得非常困难. 尤其要强调的是,磁通线阵有一定的弹性,如何考虑这种弹性性质对求和的影响,从拉伯希提出这个问题起到现在还没有完全解决. 本节定性介绍理解求和方法的物理基础及某些钉扎系统的求和结果,但它们还不能完全解释实验结果.

§ 32.17 极限情况的求和

在临界态,临界洛伦兹力 F_L 和钉扎力 F_p 平衡

$$F_p + F_L = 0.$$

宏观钉扎力密度 F_p 代表大数量钉扎中心对磁通线阵互作用力 p 的联合效果

$$F_p = \sum_i p_i. \quad (32.74)$$

式中 p_i 是第 i 个钉扎中心的钉扎磁通线阵的力. 为了突出求和问题,考虑这样的“模型系统”:密度为 ρ 、元钉扎力全同的点钉扎中心,随机地分布在样品中. 由于磁通线之间的耦合;每根磁通线并不一定能使自己调整到受最佳钉扎的位置,故第 i 个钉扎中心的作用力 p_i 不一定是元钉扎力 f_p . 实际上,可设它们在和洛伦兹力相反的方向上有一个分布. 以 $\rho(p)dp$ 表示作用力在 p 到 $p+dp$ 之间的钉扎中心数目, F_p 可以写为

$$F_p = \sum_{i=1}^N p_i = \int_{-f_p}^{f_p} \rho(p) \cdot p dp, \quad (32.75)$$

分布函数 $\rho(p)$ 一般地说是很复杂的. 它与钉扎中心强度与磁通线阵强度的相对大小有特别重要的关系,并且成为求和理论的中心

问题. 即使在这种简单的模型系统中, 也只有以下两种极限情形可以简单地得到 $\rho(p)$ 和求和结果.

(a) 完全刚性的磁通线阵 这意味 $c_{ij} \rightarrow \infty$, 磁通线阵像刚体 (磁通线阵中任何两根磁通线之间不能有相对位移), 表示它的强度远远超过钉扎强度. 由于随机分布, 作用在刚体上的力应当对称, 参见图 32.49(a), 于是

$$\left. \begin{aligned} \rho(p) &= \rho(-p) \quad c_{ij} \rightarrow \infty, \\ F_p &= \int_{-f_p}^{f_p} p \rho(p) dp = 0. \end{aligned} \right\} \quad (32.76)$$

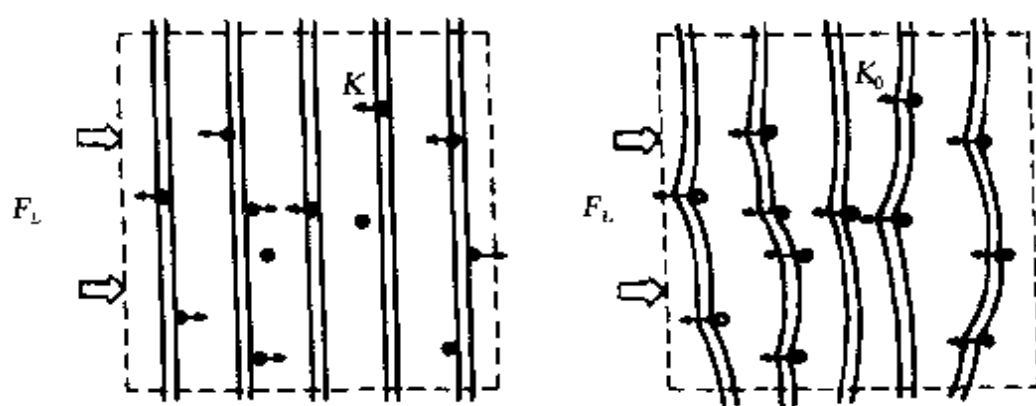


图 32.51 极限情况下受钉扎的磁通线阵. (a) 完全刚性的; (b) 完全软的.

(b) 完全柔软的磁通线阵 对于这样的磁通线阵, 其弹性强度可以完全忽略, $c_{ij} \rightarrow 0$. 在洛伦兹力作用后, 每一个钉扎中心都能发挥最佳的钉扎作用, 参见图 32.49(b). 因而容易得到

$$\left. \begin{aligned} \rho(p) &= \rho \delta(p - f_p) \quad c_{ij} \rightarrow 0, \\ F_p &= \int_{-f_p}^{f_p} p \rho(p) dp = \rho f_p. \end{aligned} \right\} \quad (32.77)$$

然而, 从一个既非完全“硬”也非完全“软”的线阵出发来求和更切合实际. 不过以上简单讨论使我们看到磁通线阵的相对强度在求和方法上的重要影响. 而且对高 K 强钉扎材料, 经常采用式 (32.77) 所代表的完全软的磁通线阵近似^[137].

§ 32.18 磁通线阵的弹性不稳定

实际的磁通线阵当然不一定是完全刚性的, 或完全软的. 然而

拉伯希认为,钉扎强度若不足够大(等价地说成磁通线阵若不足够软)到使磁通线阵发生“弹性不稳定”,则不必完全刚性的磁通线阵 F_p 就是零^[1]. 现在看一下一个独立钉扎中心要产生弹性不稳定的条件.

设由以下钉扎势代表这个钉扎中心的作用:

$$\begin{cases} U_0(1 - \cos \frac{2\pi}{d}x) & |x| \leq \frac{d}{2}, \\ U_0 & |x| \geq \frac{d}{2}, \end{cases} \quad (32.78)$$

d 为势宽度,参见图32.52. 原来位于 x_0 的磁通线在受到钉扎作用力 $p = -\frac{dU}{dx}$ 后产生位移 $u_0(x_0)$ 及恢复力 $-cu_0(x_0)$, c 是适当的弹性常数,力平衡条件为

$$-cu_0(x_0) + p_{x_0, u_0} = 0.$$

如用胡克定律则 $u_0 = x - x_0$, 将式(32.78)代入后,得

$$-c(x - x_0) - \frac{2\pi U_0}{d} \sin \frac{2\pi}{d}x = 0, \quad (32.79)$$

式中的 $\frac{2\pi U_0}{d} = f_p$. 我们可由图解法得到解. 参见图32.52(a). 当 $\frac{d}{2\pi}c > f_p$ 时,对任何 x_0 都有反对称解,即

$$p(-x_0) = -p(x_0) \quad \text{当 } \frac{d}{2\pi}c > f_p, \quad (32.80)$$

所以

$$f_p = \sum p_i = \sum p(x_{0i}) = 0 \quad (32.81)$$

如果 $\frac{d}{2\pi}c < f_p$, 情况就十分不同,参见图32.52(b), 这时

$$\begin{cases} p(-x_0) = -p(x_0) & \text{当 } \frac{d}{2\pi}c < f_p, |x_0| < \frac{d}{2}, \\ p(x_0) < 0 & \text{当 } \frac{d}{2\pi}c < f_p, \frac{d}{2} \leq x_0 < D, \\ p(x_0) = 0 & \text{当 } \frac{d}{2\pi}c < f_p, \text{任何其它 } x_0, \end{cases} \quad (32.82)$$

所以

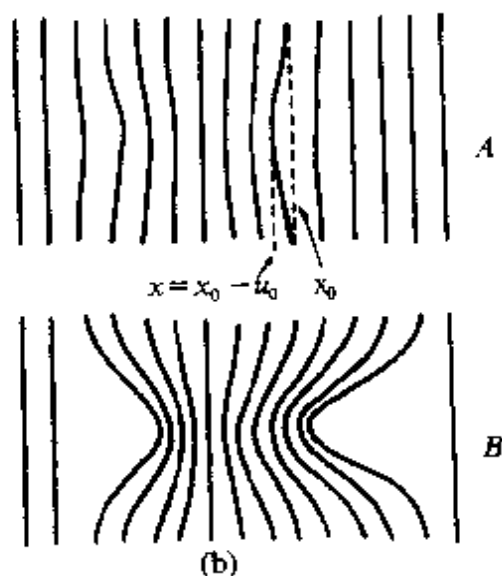
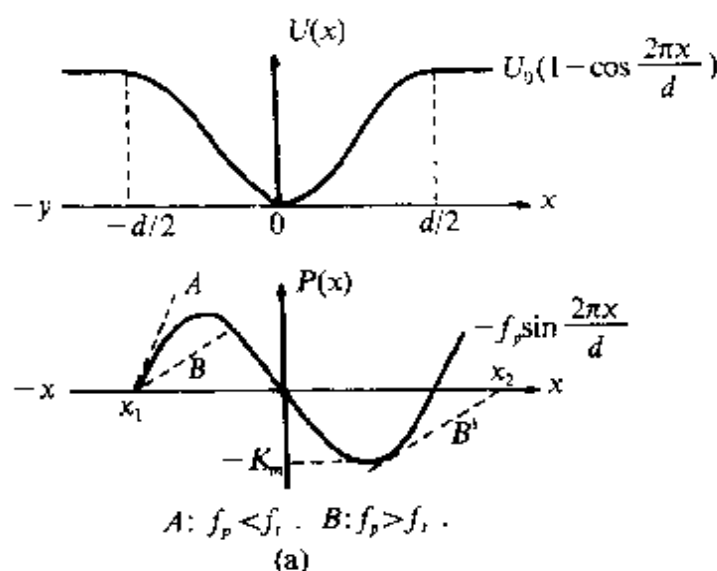


图32.52 (a)钉扎中心附近的势能和力；(b)稳定的 A 和不稳定的 B 磁通线线阵。

$$f_p = \sum p_i = \sum p(c_{0i}) < 0. \quad (32.83)$$

可见量 $\frac{d}{2\pi} \cdot c$ 与 f_p 的关系对一个钉扎中心是否能有效十分重要。定义

$$f_i \equiv \frac{dc}{2\pi}, \quad (32.84)$$

叫做元钉扎力的“阈值”。因而 f_p 小于阈值时磁通线阵是稳定的，反之则不稳定。

实际中，一般认为 $c \approx (c_{44}c_{66})^{1/2}$ ，对小的钉扎中心 $d \approx \xi$ 而对大

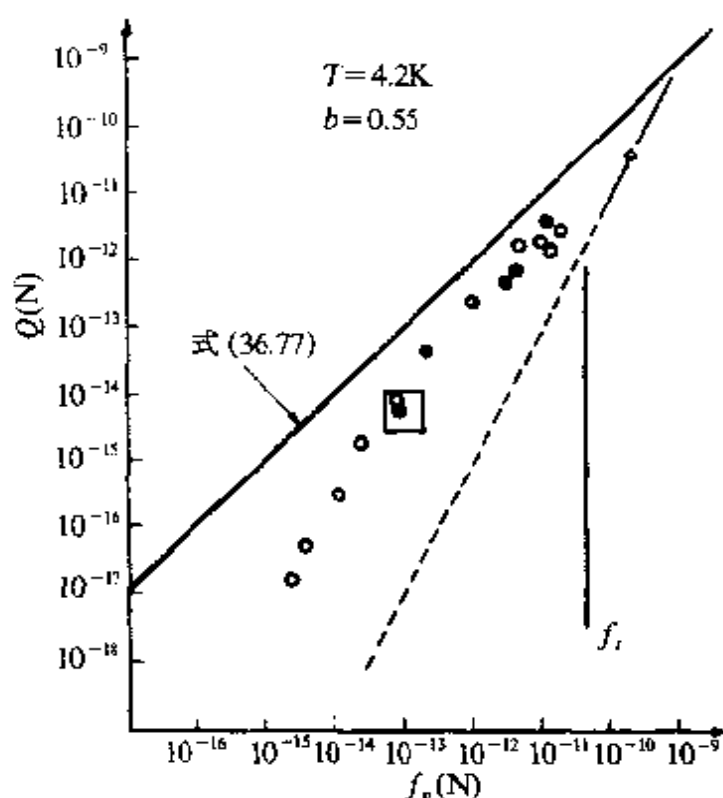


图32.53 钉扎力的实验平均值 $Q(=F_p/\rho)$ 和理论计算值 f_p 的关系。□——位错环，○——空洞，由高温中子辐照产生，○·——空洞，高温 Ni^+ 轰击产生，△——Nb 中 NbN_2 脱溶相，◇——NbT₆ 中 NbN_2 脱溶相，□·——垂直磁通线阵的直位错线。铅直实线是式(32.84)^[74]。

的钉扎中心 $d \approx a_0$ 。如以 $b=0.5, K=40, B_{c2}=12T$ ，代入 f_l 中得 $f_l \approx 10^{-3}N$ ，这个值非常大，而实验发现，甚至比 f_l 小4个量级的弱钉扎中仍有钉扎效应^[74]，参见图32.53。这就是在钉扎理论中相当长时间存在的“阈值困难”。不过，我们要注意本节已假定每个钉扎中心“独立”地起作用。为了使这种假设成立，拉伯希提出钉扎中心相距足够远，这就是所谓“稀极限”^[10]。这样，磁通线阵不稳定条件 $f_p > f_l$ 是稀极限判据。由藤馨等独立地指出，硬超导体的磁滞损耗也要求“弹性不稳定”条件^[10]。稀极限的阈值困难从事实角度说明了稀极限假设不成立。

§ 32.19 几种求和理论

(a) 直接求和 对于强钉扎中心，可以忽略磁通线阵的弹性。

因而

$$F_p = \rho f_p, \quad (32.85)$$

F_p 是 f_p 的算术和, 通常叫“直接求和”. 虽然 F_p 与 f_p 的线性关系经常被实验观测到, 但是 $(F_p/\rho) < f_p$ 也会出现. 对于技术应用的高 K 强钉扎材料, 有些作者就采用直接求和方法来联系元钉扎力和实验结果.

(b) 统计求和 拉伯希最先提出了“稀极限统计求和”理论, 这个求和理论要求的“弹性不稳定”在耗散效应理论中也是必需的. 曾受到广泛的注意, 在求和理论中有过很大影响, 但钉扎中心独立起作用的稀极限与实验不符合. 因而我们不再进一步讨论它. 在克服“稀极限”理论元钉扎力阈值过高的困难方面, 拉金(Larkin)和奥夫钦尼科夫(Ovchinnikov)提出的“合作钉扎”理论取得了成功^[336]. 他们指出, 存在一定大小的相关体积 V_c , 在 V_c 内的钉扎中心都是相关的, 而在 V_c 以外的则和 V_c 内的无关. 因而相关体积内的钉扎中心“合作钉扎”磁通线阵, 犹如一个大钉扎中心. 这大钉扎中心的总钉扎力由其中的元钉扎力按随机涨落决定, 大小为 $(\rho V_c f_p^2)^{1/2}$, ρV_c 为 V_c 中的钉扎中心个数. 设所有元钉扎力 f_p 都相等, 则有

$$F_p = \frac{(\rho V_c f_p^2)^{1/2}}{V_c} = \left(\frac{\rho}{V_c}\right)^{1/2} f_p, \quad (32.86)$$

V_c 本身随 ρ 和 f_p 的增大而减小, 随 C_{ij} 的增大而增大. 因而对弱的或稀的钉扎中心, 或是大 C_{ij} 的磁通线阵(硬的磁通线阵), 只是 V_c 变大, 不存在阈值问题. 这方面的理论正在发展中^[139].

(c) 范性切变理论 因为磁通线阵作为弹性体有一定的切变强度, 并随温度和磁场而改变. 克赖默提出, 在非均匀分布的强钉扎系统中, 在磁通线脱离强钉扎中心之前, 那些未受强钉扎的部分即发生了范性切变, 因而临界洛伦兹力主要决定于 c_{66} ^[93]. 这个理论的自然推论是 N - S 转变的 I - V 曲线应和弹性体的应力-应变屈服曲线相似, 范性切变的结论及其推广被用来解释许多实验结果, 包括钉扎中心复杂的技术材料的数据^[74].

在钉扎理论中,还有一些实验观测到的现象,如弱钉扎系统中的“峰效应”(peak effect),它是指临界电流在 H_{c2} 附近出现了峰. 以及“匹配效应”(match effect),即钉扎中心和磁通线阵参数之间有一定匹配时体钉扎力 F_p 出现极大,但是由于对它们还没有统一的想法,虽然它们也肯定牵涉到求和问题,我们将不讨论这方面的问题. 读者可以参阅文献[16,19,20].

第三十三章 高温超导电性

I 序 论

本节简要概述探索高温超导体和高温超导电性的过程,从中可以看出,从铜氧化物中发现高温超导电性的偶然性及必然性,也可以看到它们和其它超导体的联系与差别.此外,还介绍了铜氧化物超导体的主要体系和特征^[140,141].

§ 33.1 高温超导体的探索

本编引言中曾提到,寻找高性能的超导材料是世界上最富吸引力的课题之一.高的超导转变温度就是一个最重要的性能.在过去的80年中,超导电性研究大大的丰富了基础科学内容,包括凝聚态物理学和材料科学等,也使超导技术从实验室走向了工业界.但无论是从科学还是从技术角度来看,人们都还不满足.一个重要方面是在1986年以前只发现了在液氮温区超导的“低温超导体”.液氮的生产和贮存困难,价格高,设备多,效率低等缺点大大限制了超导电的研究与应用.人们希望能找到高 T_c 的超导体,现在称为“高温超导体”,以充分发挥超导电性的优越性.例如,如果实现液氮冷却的超导技术,情况将大为改观.仅就经济角度来讲,使用液氮就好比消耗最昂贵的饮料(例如茅台酒),而液氮只相当于普通饮料(例如汽水或牛奶).发现室温超导体就更诱人了,所以科学研究人员一直从多方面来寻找高温超导体.

BCS 理论成功以后,人们探索高 T_c 才有了公共的理论参考.工作大体可分为两个方面.一是在电声子机制框架内探索和提高 T_c ;另一是研究是否存在新的机制,以便提供更强耦合电子的能

力,从而大幅度提高 T_c ,当然人们记得,已有的超导材料的发现都是与掌握经验规律分不开的.

BCS 理论的 T_c 公式是

$$T_c = 1.14 \Theta_D \exp[-1/(N_0 V)],$$

式中 Θ_D 是德拜温度, N_0 是费米面的电子态密度, V 反应电声子耦合强度(库伯对耦合强度). 虽然 V 是一个不能直接测量,也不能从任何已知物理参数推算的参数,因而人们从这一公式来推测任何材料的 T_c 是带有任意性的,但它仍然能给人们许多启示.

因为 T_c 与 Θ_D 成比例,人们推测 Θ_D 大的材料有利于高 T_c . Θ_D 和原子量的平方根成反比. 人们估计金属氢如能合成的话,其 T_c 一定很高,所以一些人致力于金属氢的制备及其性质的研究,但是迄今还没有成功的报道.

因为高 N_0 有利于高 T_c ,而且实际上, T_c 最高的低温超导体是 A15 金属化合物,它们的 N_0 很高,来源于 d 带和 f 带电子的高态密度,理论和实验的定性吻合,使探索高 T_c 队伍中相当大的一部分从具有 A15 结构的物质中寻找高 T_c 材料,研究过渡金属(由它们构成 A15 化合物)的超导电性,这是 70 年代召开国际高温超导学术会议(即 d 带和 f 带金属的超导电性国际会议)的基础. 这一会议可以看成是现在的国际高温超导会议(即 M^2 会议)的前身. 但是这一努力并没有在 A15 材料中找到比 Nb_3Ge 的 23.2K 更高的 T_c .

如上所述, V 大,则 T_c 高,但人们不知道具体材料的 V 值. 实验上又发现,BCS 理论是弱耦合理论,它只是对强耦合超导体的一种简化描述. 人们希望发展强耦合理论,并希望这种理论虽然在电声子相互作用框架内,但仍能给人们以启示. 以埃列希伯格(G. M. Eliashberg)为代表,在 1960 年代发展了强耦合理论. 1967 年,麦克米兰(McMillan, W. L.)^[112] 以强耦合理论为基础导出了新的 T_c 公式,并得到了两个结论:材料弹性软化及电声子平均耦合强度 λ 适当(不是越强越好而是 $\lambda=2$ 最好)时, T_c 最佳,并且指出,电声子机制的 T_c 上限约为 40K. 这虽有争议但却是许多文献广为引用的值. 到 1975 年,艾伦(P. B. Allen)和达因斯(R. C. Dynes)^[113] 得到的

结论却是高 T_c 材料应不发生弹性软化, 并有尽可能大的 λ . 但这些结果也未直接导致新高 T_c 材料的出现.

电声子机制以外的强耦合机制以李特尔(W. A. Little)^[144]在1963年提出的有机导体激子机制最早. 他提出长链导体中, 主链上电子配对引力, 由这些电子与侧链上电子的元激发互作用而产生. 据李特尔估算, 这种机制可导致2200K 的 T_c . 此后金兹堡^[145]曾提出了二维激子超导机制的介质, 即金属三明治式结构, 而阿伦德(D. Allender)、巴丁和布拉格(J. Brag)^[146]则提出了金属和半导体密合导致激子的机制(ABB 模型). 所有这些激子机制虽然还未被证实, 但却导致和促进了有机超导体的研究和发展. 1975年, 在链状聚合物(SN)_x 中发现了超导电性($T_c = 0.25\text{K}$). 1980年发现了第一个有机超导体. 现在有机超导体的 T_c 已超过30K(掺卤碱金属的 C_{60}). 其研究与发展是很值得注意的, 甚至可以设想是下一代高温超导体, 虽然激子机制也未直接导致高 T_c 的出现^[147].

在超导电性实验研究中还发现了一些从 BCS 框架看是“奇异”的超导体. “重费米子超导体”就是一例. 第一个重费米子超导体 CeCuSi_2 是斯泰列奇(F. Steiglich)^[148]等于1979年发现的, 其 T_c 约为0.5K, 电子的有效质量特别大(重费米子), 约为电子质量的20倍, 态密度 N_0 也很大. 异常大的态密度对应如此低的 T_c 就是其奇异性, 从 BCS 框架是难以理解的. 这种奇异性使重费米子超导体成为新的研究热点, 它与探索高 T_c 机制密切相关.

另一种 T_c “奇异”的是氧化物超导体. 几十年前人们就发现了氧化物超导体, T_c 都比较低. 1973年, 约翰斯通(D. C. Johnston)^[149]等发现 $\text{Li}_{1-x}\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$ 的 T_c 达13.7K. 1975年, 斯赖特(A. W. Sleight)^[150]等发现 $\text{B}_2\text{Pb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ 的 T_c 是13K. 这些金属氧化物在当时已算“高 T_c ”的超导体了. 它们的奇异之处在于, 它们的态密度等不大, 而 T_c 却这么高, 按 BCS 框架是难理解的. 这里正好和重费米子超导体相反.

对金属氧化物, 研究的重点在当时并不是它们的超导电性. 作为一种陶瓷材料, 因技术应用的重要性而受到了广泛的研究. 例如

米歇尔(C. Michel)等和甘古里(P. Ganguly)等都已就金属氧化物 LaBaCuO 系的电磁性质和晶体结构等方面分别报道了他们的研究结果. 不过, 他们都没有研究 80K 以下的导电性质和磁性质.

过渡金属的某些种类的化合物(A15化合物和过渡金属氧化物等)未发现高温超导体, 上述的 Li-Ti-O 和 Ba-Pb-Bi-O 等的 T_c 也不高, 使一些人研究强极化的金属氧化物的超导电问题. 缪勒(K. A. Müller)等研究的是有杨-特勒(Jahn-Teller)效应的氧化物超导体(杨-特勒效应见本书第二卷第二十章). 缪勒和柏诺兹(J. G. Bednorz)对含镍的金属氧化物研究两年而未发现高温超导后, 转而研究含铜的金属氧化物. 1986年4月(第一篇论文收稿时间), 柏诺兹和缪勒报道说, 在 $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ 中观察到了“可能的高温超导电性”^[151]. 图 33. 1 示出 $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ 的高温超导的历史性实验结果: 他们先报道电阻测量的结果[图 33. 1(a)], 后来又获得图 33. 1(b)示出的抗磁性结果. 由于多年来关于发现高温超导电性的每次报道总是不能由他人证实, 最后不了了之, 因而他们的工作并未引起大部人的重视. 然而, 东京大学、休斯顿大学、中国科学院等的超导研究组是属于少数相信之列的. 他们在得知氧化物中可能的高温超导电性报道后立即着手核实这方面的工作.

1986年底, 田中昭二(S. Tanaka)领导的, 由应用物理, 化学和陶瓷专家和他们学生们组成的东京大学小组得到 LaBaCuO 的 30K 以上的抗磁转变和 23K 以上的零电阻转变[图 33. 1(b, c)]^[152], 并证明, 高温超导相是 K_2NiF_4 结构的 $(\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x)_2\text{CuO}_4$, 且是体的(bulk)、而不是表面的超导电性, 因为样品的迈斯纳比达到 30%, 从而证实了柏诺兹等的发现, 并由此引发了世界性的“高温超导热”, 或被缪勒称之为科学“淘金热(the gold rush)”. 随后, 贝尔电话电报公司(AT&T)将 La_2CuO_4 的掺杂物由 Ba^{2+} 改为 Sr^{2+} , 将转变温度提高到 38K.

1987年初, 朱经武(休斯敦大学)领导的小组, 由于发现高压(使晶格畸变)能提高 LaSrCuO 系的转变温度 T_c , 他和吴茂昆(M. K. Wu)等将较小的稀土元素原子钇(Y)替代较大的钡(Ba), 获得

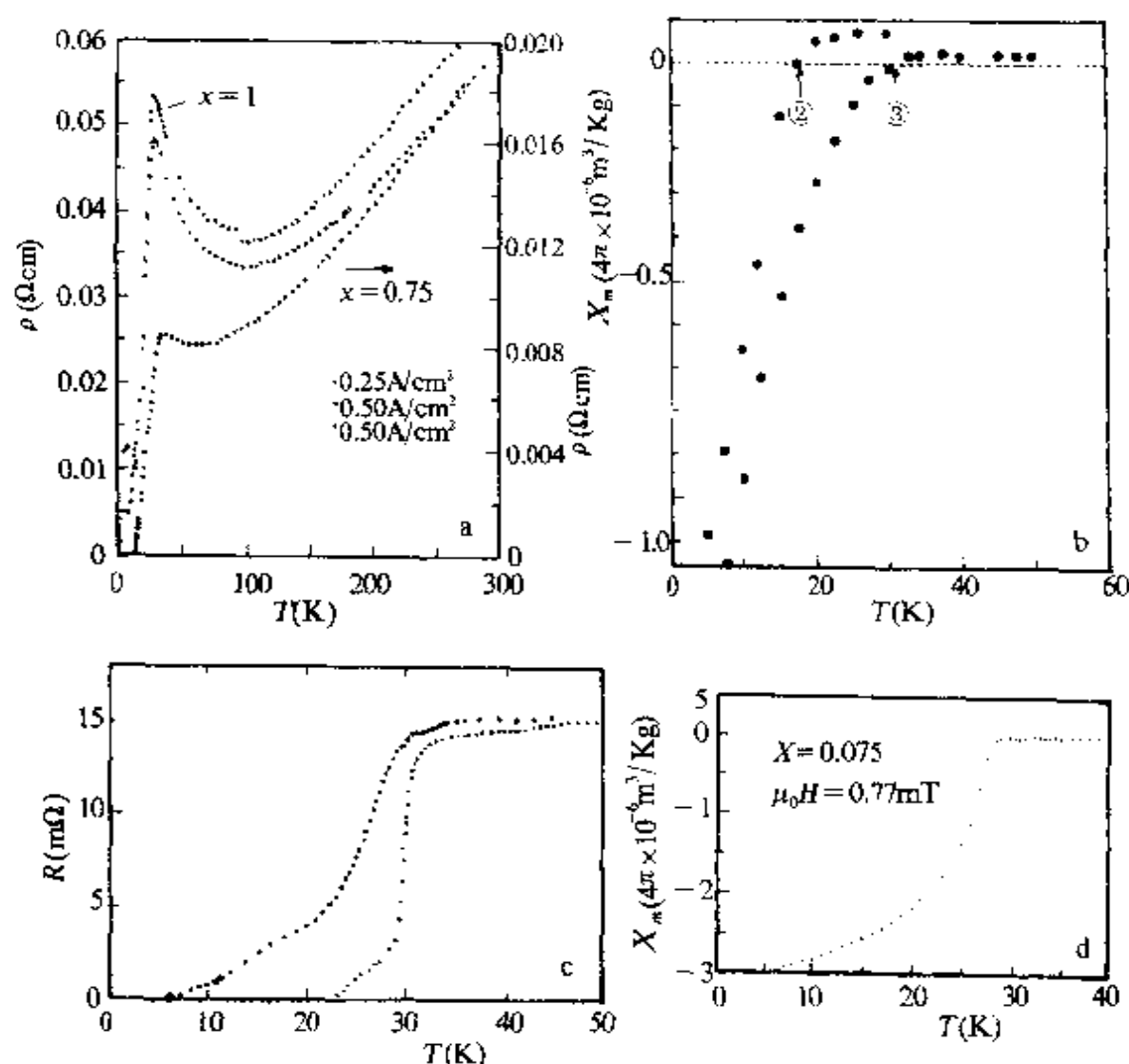


图33.1 $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ 样品的超导转变.

(a,b)是柏诺兹等的发现;(c,d)是田中昭二小组的核实工作结果.

新的含铜氧化物陶瓷 YBaCuO , 其起始转变温度约为 100K ^[153]. 大约同时, 中国科学院赵忠贤小组也独立地发现了 YBaCuO 高温超导体^[154]. AT&T 组证明, 其高温超导相是 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$, $x \approx 1$, 具有畸变的钙钛矿 (CaTiO_3) 结构. 由于 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ 的零电阻转变温度超过 90K , 可用廉价、高效、安全的液氮 (沸点 77.3K) 作冷剂, 实现了人们向往已久的“液氮温区的超导电性”, 真正把高温超导热变成了世界性的了.

1987年春, 南京大学已成功地观察到 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 桥中的约瑟

夫森(Josephson)效应^[154]. 通过夏皮罗(Shapiro)台阶的观测,特别是缀饰技术和磁通量子化实验,证明准粒子的电荷为 $2e$,因而证明库伯对的存在. 研究肯定高温超导电的相干长度很短,约为 1nm ,最短到 0.1nm . 能隙很大,相当于 $2\Delta/k_B T_c$ 约为6到8. 薄膜研究表明, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 的临界电流密度超过 $10^3\text{A}/\text{cm}^2$ (77K , 0T), 并为单晶体的磁测量所证实. 理论物理学家除了用已知的准粒子——费米子(Fermion)和玻色子(Boson), 还提出新的准粒子——空穴子(holon)和自旋子(spinon)来分析高温超导机制.

1988年一开始,就传来了前田(H. Maeda)^[155]等发现不含稀土元素的铜氧化物高温超导体 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ ($T_{c0}=110\text{K}$, T_{c0} 是零电阻转变温度)和盛正直(Z. Z. Sheng)等^[156]发现 $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$. 后来证明, $T_{c0}=125\text{K}$, 创造了超导转变温度的新世界记录. 这个 125K 的记录一直保持至今. 人们从上述Bi系和Tl系氧化物超导体的结构研究中还知道, 这些物质的 T_c 随着 CuO_2 层(单位胞中)从1层(如 $\text{Tl}_2\text{201}$)的 80K 增至2层(如 $\text{Tl}_2\text{212}$)的 110K , 再增至3层(如 $\text{Tl}_2\text{223}$)的 125K , 而且Bi系和Tl系都没有 $\text{Cu}-\text{O}$ 链, 所以 CuO_2 对高温超导电的贡献是至关重要的, 而 $\text{Cu}-\text{O}$ 链却不具有 CuO_2 面的这种重要性. 不过后来证明, 更多的(单位胞中)的 CuO_2 层对提高 T_c 不见得有益. 这一年还发现, 所发现的含铜氧化物超导体的载流子是氧空穴, 而且载流子的浓度很低, 典型的为 10^{21}cm^{-3} , 比起典型的金属超导体(如铌) 10^{22}cm^{-3} 到 10^{23}cm^{-3} 低很多. 因此, 低的载流子浓度是氧化物高温超导体的一个重要特点.

1989年, 高温超导研究继续取得新的重大进展. 其中, CuO_2 面中的性质研究使人们认识到磁相互作用机制对高温超导的重大作用, 而 CuO_2 间的嵌入层(或叫贮电层)的性质中位于正四面体尖顶原子(氧)的重要性也很大. 另一项重大发现是, 远藏(Y. Tokura)等^[156]发现的由 Nd_2CuO_4 掺 Ce 而得到的 NdCeCuO , 虽然这种氧化物的 T_c 不算高(30K), 略低于 LaBaCuO , 但载流子是电子, 所以称为“电子型”或“ n 型”氧化物超导体. 而 YBaCuO 等所有以空穴为

载流子的超导体的被称作“空穴型”或“ p 型”超导体。 n 型高温超导体的发现使人们认识到,贮电层不仅能吸收电子(如2-的Ba原子),使相邻的 CuO_2 层中出现空穴,变成导电层,从而形成高 T_c 的 p 型氧化物超导体,而且能贡献电子(如4+的Ce原子),使 CuO_2 层变为电子导电层,导致 n 型高温超导体的出现. 远藏和前田因为他们在高温超导材料上的以上贡献获得了第一届马梯阿斯(Matthias)奖.

高温超导体块样品如用普通烧结法制备,则其临界电流密度低,并对磁场敏感(在低弱的磁场中便迅速降低),这种“弱连接”存在而引起的低 J_c ,使人们对其作为大电流强磁场应用持悲观态度. 1988年,发明了一种叫熔融织构生长(melt textured growth MTG)的方法,使块样品临界电流密度有大幅度的提高. 后来,又对银套 BiSrCaCuO 带材进行试验,得到高场下(低温4.2K)的大电流密度,使高温超导材料作为强电技术应用材料前景光明起来了. 但是人们更相信,高温超导的弱电应用将会更早和在更大范围(比强电应用)内实现. 例如到1991年,使用薄膜做的晶界约瑟夫森结的斯逵得(超导量子干涉器件,superconducting quantum interference devices,简称SQUID)的若干指标如白噪声等已达 10^{-30}J/Hz ,这和4.2K工作的商品的金属斯逵得的灵敏度已相当了.

由高温超导薄膜制得超晶格,如 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7/\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$,调制 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 和 $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 的厚度,对于研究高温超导机制,涨落效应,体系的“维数”(一维,二维,三维)效应,各向异性,钉扎效应等都是很有效的人工模型样品系统.

有机高温超导材料的研究在1991年取得了重大突破. 由AT&T小组发现的掺铷 R_6 的 C_{60} , C_{60}R_6 的 T_c 达到了18K,后来又用K(钾)等其它碱金属掺杂 C_{60} ,得到高于30K的 T_c [156]. 有机超导体不仅是理论家预言的优秀体系,它可能成为下一代高温超导体,而且因为近代“分子工程”应用于有机物工艺的成就,使得它们在技术应用上也有很好的远景.

作为探索高温超导体历史的小结,图33.2示出超导转变温度

随年代的提高,可以看出,氧化物高温超导体的发现是提高 T_c 的真正飞跃.

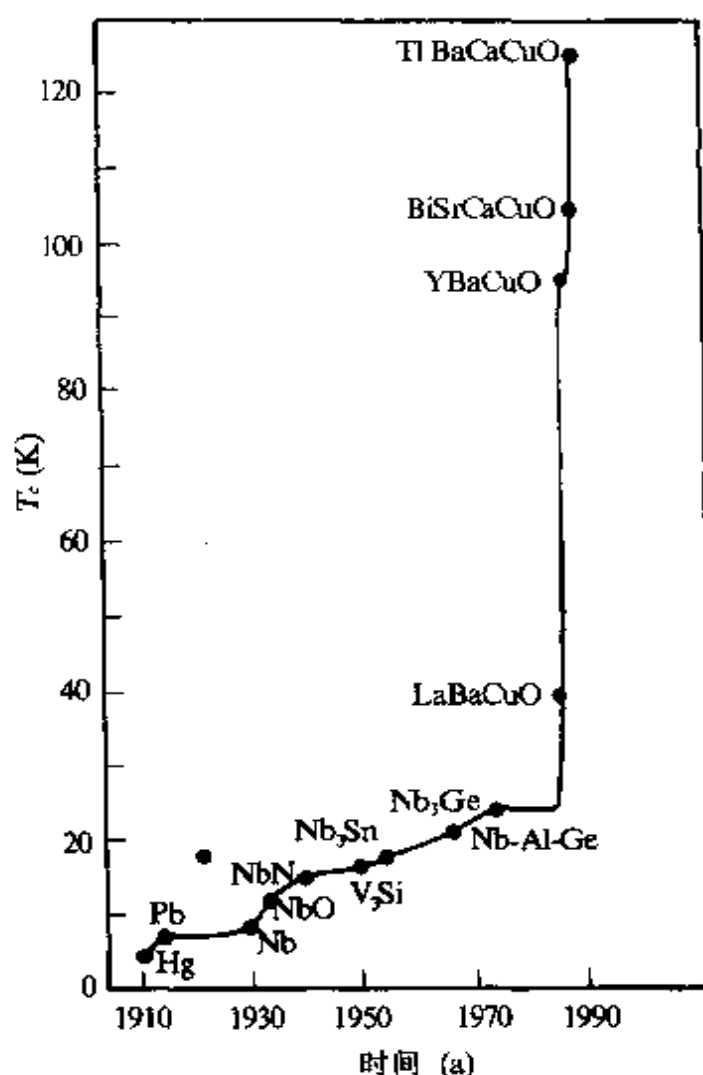


图33-2 超导转变温度的提高

§ 33.2 氧化物高温超导体的种类

现在发现的氧化物超导体种类已很多,斯赖特最近曾列出了 T_c 在15K 以下的23种^[140], T_c 在15K 以上的可分为铜氧化物和无铜氧化物两类. 无铜的氧化物中, BaKBiO 的 T_c 近30K^[16], 因其不含铜和 T_c 高而引起很大兴趣. 但研究证明, 除在 T_c 高, 载流子浓度低, 都属陶瓷类等方面和铜氧化物高温超导体的特征相同外, 其它性质没有表现出“奇异”而和低温超导体(也叫经典超导体)相

似,因此它可能属“低温超导体”.我们将主要论述铜氧化物超导体.表33.1列出了这些超导体以及它们的晶体结构.

表33.1 铜氧化物高温超导体及其结构

编号	成 分	空间群	结构号	最高 T_c
1a	La_2CuO_4	$14/mmm$	214-T	40
1b		$P4_2/ncm$		
1c		$Bmab$	214-O	
1d		$Fmmm$		
2	Nd_2CuO_4	$14/mmm$	214-T	25
3	$(\text{Nd}, \text{Ce}, \text{Sr})_2\text{CuO}_4$	$P4/mmm$	214-T	
4a	$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$	$P4/mmm$	123-T	0
4b	$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$	$Pmmm$	123-O	90
5	$\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$	$Amnm$	124	80
6	$\text{Y}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_7\text{O}_{15}$	$Ammm$	247	40
7	$(\text{Ba}, \text{Nd})_2(\text{Nd}, \text{Ce})_2\text{Cu}_3\text{O}_8$	$14/mmm$	223	40
8a	$\text{Pb}_7\text{YSr}_2\text{Cu}_3\text{O}_8$	$P4/mmm$	2123	70
8b		$Cmmm$		
9a	$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$	Amu	Bi-2201	10
9b		$A2/a$		
9c		$C2$		
10a	$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$	$Fmmm$	Bi-2212	95
10b		Amu		
11	$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$	$14/mmm$	Bi-2223	110
12a	$\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CuO}_5$	$14/mmm$	Tl-2201	
12b		$Fmmm$		
13	$\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$	$14/mmm$	Tl-2212	115
14	$\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$	$14/mmm$	Tl-2223	125
15	$\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_{12}$	$14/mmm$	Tl-2234	
16	$\text{TlBa}_2\text{CuO}_5$	$P4/mmm$	Tl-1201	
17	$\text{TlBa}_2\text{CaCu}_2\text{O}_7$	$P4/mmm$	Tl-1212	
18	$\text{TlBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_9$	$P4/mmm$	Tl-1223	
19	$\text{TlBa}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_{11}$	$P4/mmm$	Tl-1234	

表中 La_2CuO_4 代表以它为母体的一系列掺杂(替代)化合物: $(\text{La}_{1-x}\text{M}_x)_2\text{CuO}_4$, 式中的杂质元素 $\text{M} = \text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}, \dots, x = 0.075$ 时, T_c 最高, 接近 40K, 也叫 40K 超导体. 但 La_2CuO_4 本身是绝缘体. 柏诺兹和缪勒正是因为因为在 LaBaCuO 中首先观测到高 T_c 而获得诺贝尔物理奖的. $(\text{La}_{1-x}\text{M}_x)_2\text{CuO}_4$ 的 T_c 不仅随杂质含量 x 而变, 而且也随氧含量而变, 例如 La_2CuO_4 是绝缘体, 但 $\text{La}_2\text{CuO}_{4.08}$ 的 T_c 却几乎和 $\text{La}_{1.85}\text{Ba}_{0.15}\text{CuO}_4$ 中的一样, 因而氧化物超导体的 T_c 是结构敏感的, 这和低温超导体有很大的不同. 这个问题后面将有专节讨论. 由于这种 T_c 对成分(替代元素和氧含量)的敏感性, 也由于大量的元素可以代换各种稀土元素和其它元素, 表 33.1 中只列出了母系铜氧化物. 简单的元素代换可以获得难以数计的材料. 其 T_c 也是可变的. 例如 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$, $x = 0.5$ 时 $T_c = 0$, 随 x 增加而增加, 在 $x = 1$ 时最高约 93K, 表中给出的 T_c 是这同类氧化物的最高值.

§ 33.3 氧化物高温超导体的特征

新发现的铜氧化物超导体有许多特征. 首先是它们的高临界温度 T_c . 高 T_c 材料的出现将在技术基础和基础科学等多方面产生重大影响. 有人估计, 到 1990 年的 4 年左右的时间中, 高 T_c 方面论文已发表 18000 多篇. 除其它因素外, 这足以说明研究高温超导所要求的物质设备和经费已大大地放宽了, 从而能使大量的研究人员以惊人的速度从事这方面研究工作. 所以一旦应用, 可想其经济社会效益之大了.

从固体化学角度来看, 高温超导体是不稳定或是亚稳定的. 和这种亚稳定相关联的一个事实是, 高温超导体中晶体缺陷的浓度一般很高. 例如 Bi 系 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{4+2n}$ 材料的主要成分为 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$, 记作 $\text{Bi}2212 (n=2)$, 它和 $\text{Bi}2234 (n=4)$ 交生 (intergrowth), 就出现了层错、位错等缺陷^[157]. 缺陷在高温时可能由于熵的贡献大而属于热力学稳定的, 而在低温是不稳定的. 缺陷的大量存在对于说明高临界温度超导材料的成分是连续变化[即实际

样品成分不是表33.1所列的化学配比(stoichiometry)成分]是必要. 晶格的不稳定性与 T_c 高密切相关. 实际上, T_c 越高, 原子晶格就越有不稳定倾向. 例如, $T_c = 110\text{K}$ 的 Bi2223 ($n=3$) 只有掺一定量的 Pb 才容易制备出来. $T_c = 125\text{K}$ 的 $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ (Tl2223) 相在普通条件的制备过程中一面形成, 一面就分解, 非常难合成. 到现在, 有足够做一般实验的尺寸的 Bi2223 和 Tl2223 单晶都还未长成, 这些事实都和亚稳特点相关. 高温超导体的亚稳态给制备样品或合成工艺带来了许多新特点.

铜氧化物的第三个重要特征是它们的正常态性质“不正常”. 例如它们的霍耳系数随温度降低而单调地降低, 它们的电阻率 ρ_n 随温度降低而线性地降低, 呈现“金属性”(指和 CuO_2 平面平行方向的电阻率), ρ_n 在垂直于 CuO_2 平面方向, 则可能有不同的行为. $\rho_n(T)$ 的金属性是人们把这类物质在超导电性方面可视为“金属”一类. 各种正常态性质的异常引起了研究人员的极大注意, 因为这在理解高温超导机制等多方面都很重要.

第四个特征是铜氧化物高温超导体的超导态性质表现为高 K

流损耗等才是对微结构最敏感的量,而像临界温度等性质是属于结构不敏感的.然而,高温超导体的临界温度却对微量杂质等极为敏感.例如 La_2CuO_4 是绝缘体 ($T_c = 0$),而 $\text{La}_{2-x}\text{CuO}_{4-x}$ 却具 30K 以上的 T_c (见 § 33.7). 这种 T_c 的结构敏感性可能对从基本的高温超导机制到技术应用的许多方面都有重大影响.

II 晶体结构

高温超导体原子结构的研究在阐明这种新材料的特征方面有重大作用. 结晶学的研究在理解超导电性机制,在预言和合成(发现)新的化合物方面,在将材料加工成线材、薄膜及其它有用的形状等方面都是至关重要的. 但仅知道理想结构,平均结构还不够,因为许多超导性质,例如 J_c 和 T_c 等,还决定于晶体缺陷.

测定理想晶体结构的方法主要是 X 射线、中子及电子衍射. 观察晶体缺陷的主要工具是高分辨电镜. 晶体结构的数据已很多,也比较成熟. 和小相干长度有关的若干性质(如造成弱连接和钉扎中心的微区性质差别)要求在原子尺度上知道缺陷的细节,这是很困难的.

本节将简要和有侧重地介绍晶体结构与微结构对超导性质的影响. J_c 问题将在后面的小节中讨论.

§ 33.4 214结构^[158]

表33.2列出了已知的三种214结构. 它们的共同特点是,每个晶胞含2个 CuO_2 平面,并由两层金属-氧离子平面分开(例如 LaO 平面),形成 $\text{CuO}_2 \cdot \text{LaO} \cdot \text{LaO} \cdots$ 这样的周期堆积. 所有214结构的正离子排列都相同,差别仅在于 CuO_2 原子面上面和下面的氧原子的位置. 214结构也称为 K_2NiF_4 结构.

图33.3示出 $(\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x)_2\text{CuO}_4$ 的四方结构的晶胞. 这一结构简称为 214- T (K_2NiF_4) 结构,这里 T 指四方. 其晶胞参数 (a, b, c), 原子位置 (x, y, z), 对称性, 配位数 Z 和空间群都列于表33.2之中.

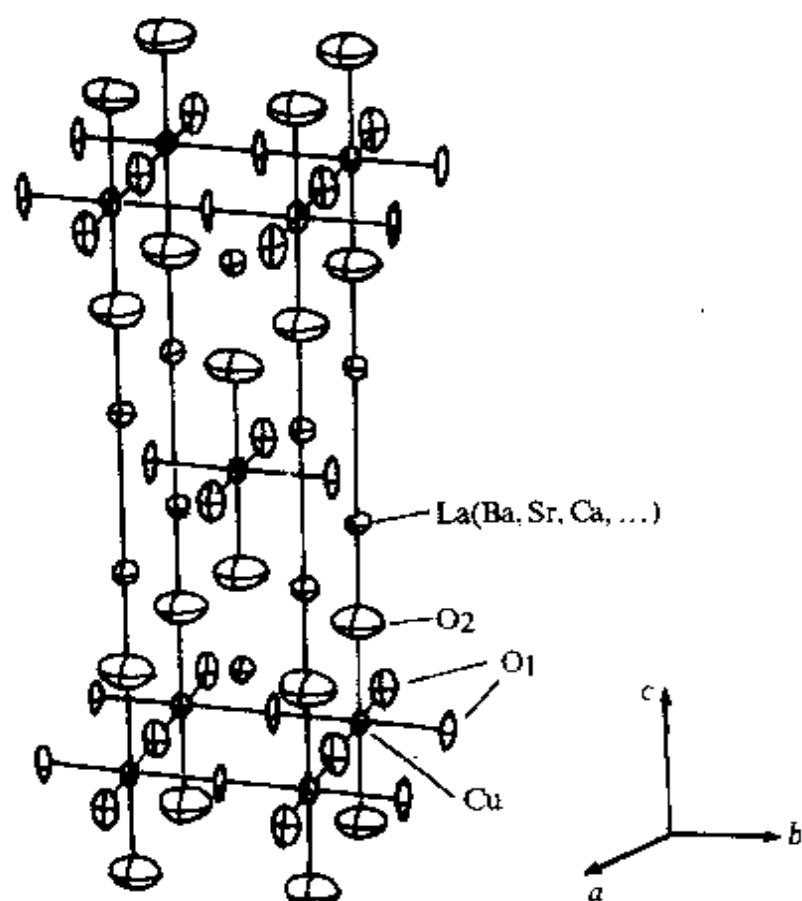


图33.3 $(\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x)_2\text{CuO}_4$ (214-T)的结晶学原胞.

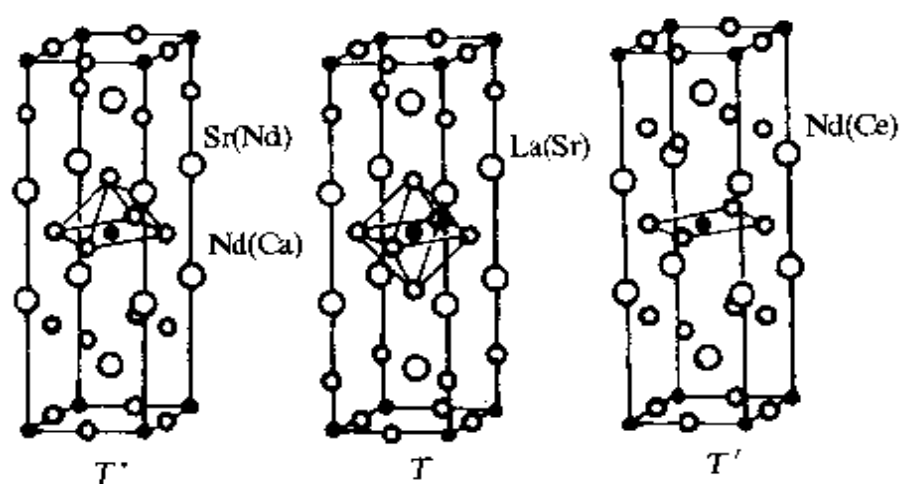


图33.4 $(\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x)_2\text{CuO}_4$ (214-T), $(\text{Nd}_{1-x}\text{Ce}_x)_2\text{CuO}_4$ (214-T')和 $(\text{NdCeSr})_2\text{CuO}_4$ (214-T*)的结构比较.

纯 La_2CuO_4 在 500K 以上是 214-T 结构. 用 Ba, Sr 等代换部分 La

在500K 以下温度也可形成此结构. 但是500K 以下的温度中还发现另外三种结构变形, 包括两种正交结构(214-O). 这些结构的情况也列于表33. 2.

三种214结构中氧原子位置的差别示于图33. 4. Nd_2CuO_4 形成的叫 T'' 结构, 用 Ce 等 4⁺ 价元素部分替代 Nd, 可使绝缘的 Nd_2CuO_4 变成 20K 超导体, 并且是电子型的. T' 结构和 T 结构的差别仅在氧的位置. T' 结构是用 Sr, Ce 等同时替代 Nd_2CuO_4 中的 Nd 形成的. 其特点是上半晶胞中的氧位置和 T 结构相同, 下半晶胞中的氧位置和 T' 结构相同. T' 和 T'' 结构的具体情况分别列于表33. 3和表33. 4.

表33. 2 K_2NiF_4 结构

1A 四方 $14/mmm(D^{17}4h)$						1B 四方 $P4_2/ncm(D^{18}4h)$					
$a \approx b \cong 3.8 \times 0.1 \text{ nm}$						$a = b \cong 5.4 \times 0.1 \text{ nm}$					
$c \cong 13.2 \times 0.1 \text{ nm} \quad Z=2$						$c \cong 13.2 \times 0.1 \text{ nm} \quad Z=4$					
原子	位置	对称性	x	y	z	原子	位置	对称性	x	y	z
La	4e	4mm	0	0	0.36	La	8i	m	0.004	-x	0.36
Cu	2a	4/mmm	0	0	0	Cu	4d	2/m	0	0	0
O1	4c	mmm	0	1/2	0	O1	4e	mm	1/4	1/4	0.01
O2	4e	4mm	0	0	0.18	O1'	4a	222	3/4	1/4	0
						O2	8i	m	-0.02	mx	0.18

1C 正交 $Bmab(D^{18}2h)$						1D 正交 $Fmmm(D^{23}2h)$					
$a \cong b \cong 5.4 \times 0.1 \text{ nm}$						$a \cong b \cong 5.4 \times 0.1 \text{ nm}$					
$c \cong 13.2 \times 0.1 \text{ nm} \quad Z=4$						$c \cong 13.2 \times 0.1 \text{ nm} \quad Z=4$					
原子	位置	对称性	x	y	z	原子	位置	对称性	x	y	z
La	8f	m	0	0.01	0.36	La	8i	mm	0	0	0.36
Cu	4a	2/m	0	0	0	Cu	4a	mmm	0	0	0
O1	8e	2	1/4	1/4	0	O1	8e	2/m	1/4	1/4	0
O2	8f	m	0	0.03	0.18	O2	8i	mm	0	0	0.18

表33.3 $\text{Nd}_2\text{CuO}_4(T^*)$ 结构四方 $14/mmm(D_{17}4h)$ $Z=2$

$$a=b\approx 3.9\times 0.1\text{nm}$$

$$c\approx 12.2\times 0.1\text{nm}$$

原子	位置	对称性	x	y	z
Ln	$4e$	$4mm$	0	0	0.35
Cu	$2a$	$4/mmm$	0	0	0
O1	$4c$	mmm	0	1/2	0
O2	$4d$	$\bar{4}m2$	0	1/2	1/4

表33.4 $(\text{NdSr})_2\text{CuO}_4(T^*)$ 结构四方 $P4/mmm(D^2_24h)$ $Z=2$

$$a=b\approx 3.9\times 0.1\text{nm}$$

$$c\approx 12.5\times 0.1\text{nm}$$

$$Z=2$$

原子	位置	对称性	x	y	z
(Sr, Ln)	$2c$	$4mm$	1/4	1/4	0.39
(Nd, Sm)	$2c$	$4mm$	1/4	1/4	0.10
Cu	$2c$	$4mm$	3/4	3/4	0.25
O1	$4f$	mm	3/4	1/4	0.24
O2	$2c$	$4mm$	3/4	3/4	0.43
O3	$2a$	$\bar{4}2m$	3/4	1/4	0

§ 33.5 123结构^[158]

(a) 123结构 123及其相关的结构,包括表33.1中序号4到8的各种化合物. $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (Y123)的超导转变温度最高,它是正交结构123-O. 其晶胞示于图33.5,相应的参数列于表33.5. 其基本特征是两个 CuO_2 平面中央一有层 Y 原子面,居于晶胞中央. 两侧是 BaO 原子面. 上下底是含 Cu-O 链的 Cu-O 平面(图33.5右). Cu-O 链沿 b 轴, $b>a$. 链上失去部分 O 原子,则超导 T_c 下降, b 轴也缩短,直到成分接近 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$ 时, $a\approx b$, 变成四方结构123- T (图33.5左,表33.5). 晶胞底上 Cu-O 链平面的氧原子位置是部分占有的,而且是沿 a 和 b 轴的占有率相等. 在约600℃以上123- T 结构是平衡相. 在600℃以下氧含量才逐渐增加,并且沿 Cu-O 链

(b 轴)有序化,发生 $T-O$ 相变, 123- T 是不超导的,所以高温烧结的 YBaCuO 样品要在 O_2 气氛中缓慢炉冷或经 600°C 以下氧气氛退火才会有高的 T_c . 在氧含量增加时也就是处理温度降低时, b 轴上 O1 位置占有率增加,铜氧链逐渐形成, b 轴加长,正交结构明显化. 但是温度降低时,氧原子的扩散速度迅速减小,氧达

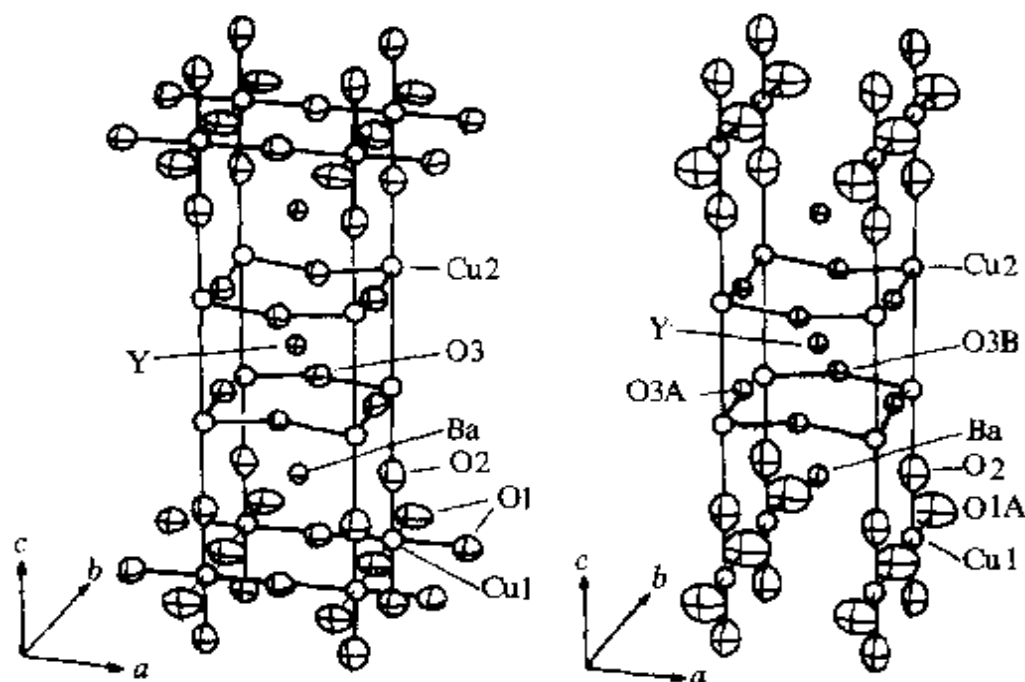


图33.5 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6-x}$ 的四方结构原胞(左), 正交结构原胞(右). 注意四方结构的 O1 位置占有率只有 0.2 左右, 参见图 33.7.

表33.5 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6-x}$ (1-2-3) 结构

A. 四方 $P4/mmm(D^*4h)$

$a = b \cong 3.9 \times 0.1 \text{ nm}$ $c \cong 11.8 \times 0.1 \text{ nm}$ $Z = 1$

原子	位置	对称性	x	y	z
Y	1d	$4/mmm$	1/2	1/2	1/2
Ba	2h	$4mm$	1/2	1/2	0.19
Cu1	1a	$4/mmm$	0	0	0
Cu2	2g	$4mm$	0	0	0.36
O1*	2f	mmm	0	1/2	0
O2	2g	$4mm$		0	0.15
O3	4i	mm	0	1/2	0.38

* 占有率 $\text{O1} \ll 1.0$

B. 正交 $Pmmm(D^24h)$

$$a \cong b \cong 3.9 \times 0.1 \text{ nm} \quad c \cong 11.8 \times 0.1 \text{ nm} \quad Z=1$$

原子	位置	对称性	x	y	z
Y	1h	mmm	1/2	1/2	1/2
Ba	2i	mm	1/2	1/2	0.19
Cu1	1a	mmm	0	0	0
Cu2	2q	mm	0	0	0.36
O1A+	1b	mmm	1/2	0	0
O1B-	1c	mmm	0	1/2	0
O2	2q	mm	0	0	0.16
O3A	2r	mm	0	1/2	0.38
O3B	2s	mm	1/2	0	0.38

↑占有率 $O1A \gg O1B \ll 1.0$

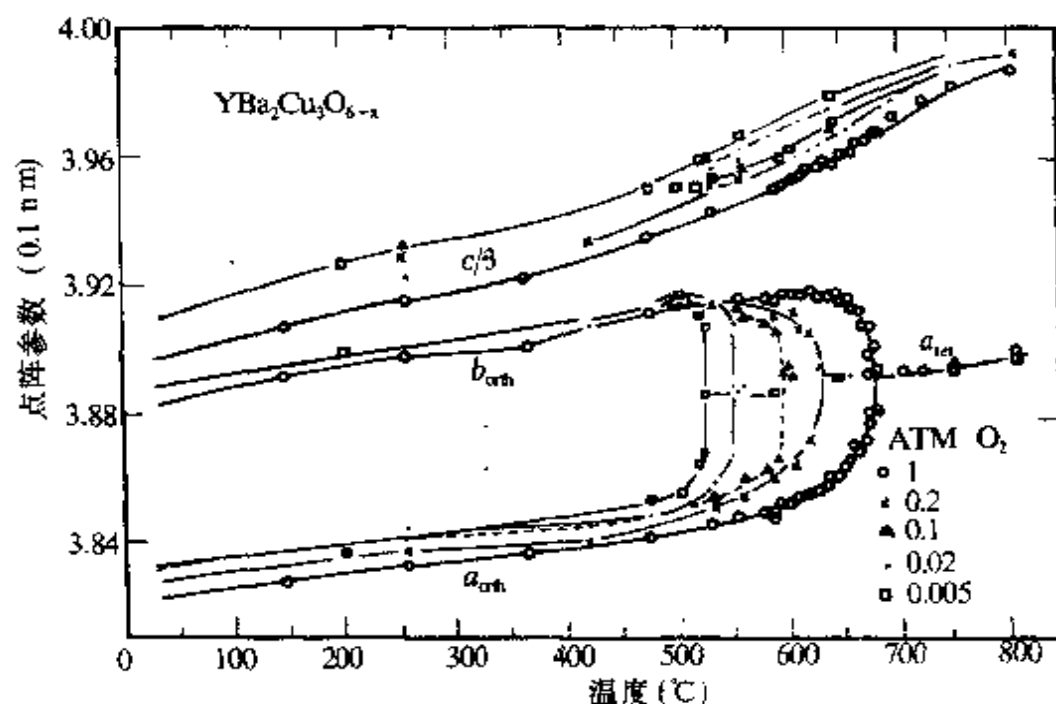


图33.6 $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ 的123-O和123-T结构的形成温度,氧分压和晶格参数三者的关系,图中脚标 orth 和 tet 表示 O 结构和 T 结构。

不到平衡浓度,缺氧的结果使超导性能不好,在图33.6、图33.7和图33.8中详细地示出了上述各种关系,图33.9示出123-T和123-O结构的形成与温度和氧分压的相图。

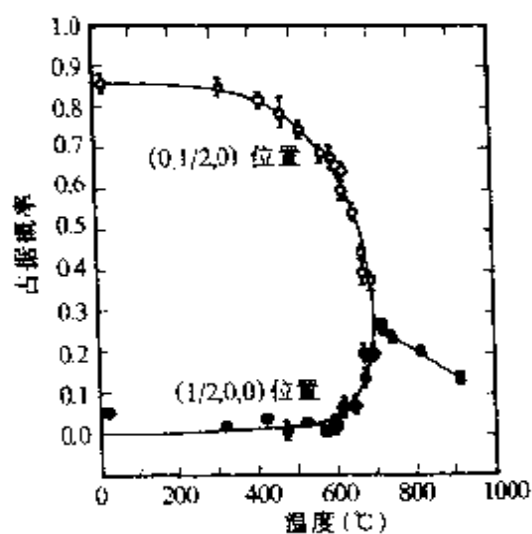


图33.7 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.1}$ 的 O1 位置的占据率与温度的关系.

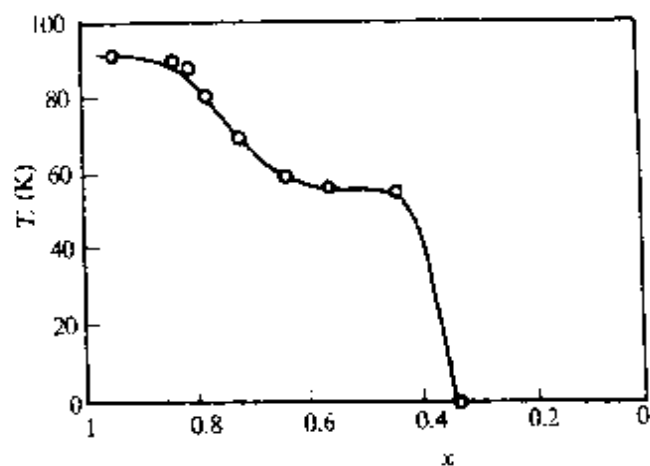


图33.8 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ 的 T_c 与 x 的关系.

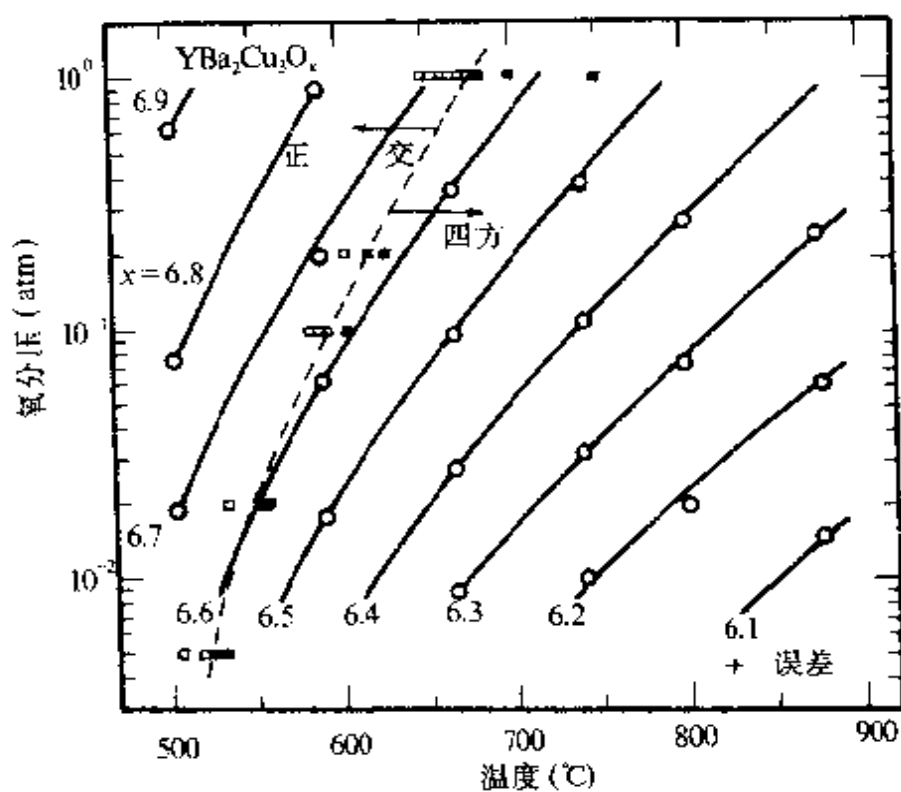


图33.9 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ 的 123-T 和 123-O 结构在温度和氧分压平面上的相图.

(YBa₂)Cu₃O₆可以看成3个钙钛石原胞 ABCO₃沿 *c* 轴堆成,不过缺了3个 O 原子. Y 和 Ba 占据 *A* 位置, Cu 占据 *B* 位置. 所以有人也称 YBaCuO 为类钙钛石结构.

发现 YBa₂Cu₃O₇以后,进行了大量的元素代换研究. 对 *B* 位 (Cu)的替代可以得到 *O* 结构,也可以得到 *T'* 结构,但是少量的替代不管得到哪种结构都是超导的,可是 *T_c* 却因少量的替代而迅速下降. 替代 Cu 的元素包括 Fe, Co, Ni, Zn, Ga, Mg, Al 以及其它.

各种稀土元素用来代换 *A* 位置的 Y, 并且是完全的替代, 仍形成123结构. 除 Pr 外对 *T_c* 的影响很小. 限于篇幅, 各种代换的详细情况可以参阅有关的总结文章或研究报告^[159].

(b)124结构和247结构 如果把123结构看成由两个 CuO₂层夹一层 Y 和两个 BaO 层夹一层 CuO_{*x*+1} ($0 \leq x \leq 1$) 构成, 则在两个 BaO 层中加一层 CuO_{*x*-1} 就形 YBa₂Cu₄O₈ 或124结构. 将123和124两种基元混合周期性地沿 *c* 轴堆积, 则形成新的 Y₂Ba₄Cu₇O₁₅ (247结构). 图33.10示出这三种结构的构成、原胞和原子面堆积的比较. 表33.6列出了结构的细节.

表33.6 YBa₂Cu₄O₈ (1-2-4)结构

正交 $Ammn(D_{2h}^{14})$ $Z=2$

$a = b = 3.9 (\times 0.1 \text{ nm})$ $c = 27.2$

原子	位置	对称性	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
Y	2 <i>c</i>	<i>mmm</i>	1/2	1/2	0
Ba	4 <i>j</i>	<i>mm</i>	1/2	1/2	0.13
Cu1	4 <i>i</i>	<i>mm</i>	0	0	0.21
Cu2	4 <i>i</i>	<i>mm</i>	0	0	0.06
O1	4 <i>i</i>	<i>mm</i>	0	0	0.15
O2	4 <i>j</i>	<i>mm</i>	1/2	0	0.05
O3	4 <i>i</i>	<i>mm</i>	0	1/2	0.05
O4	4 <i>i</i>	<i>mm</i>	0	1/2	0.22

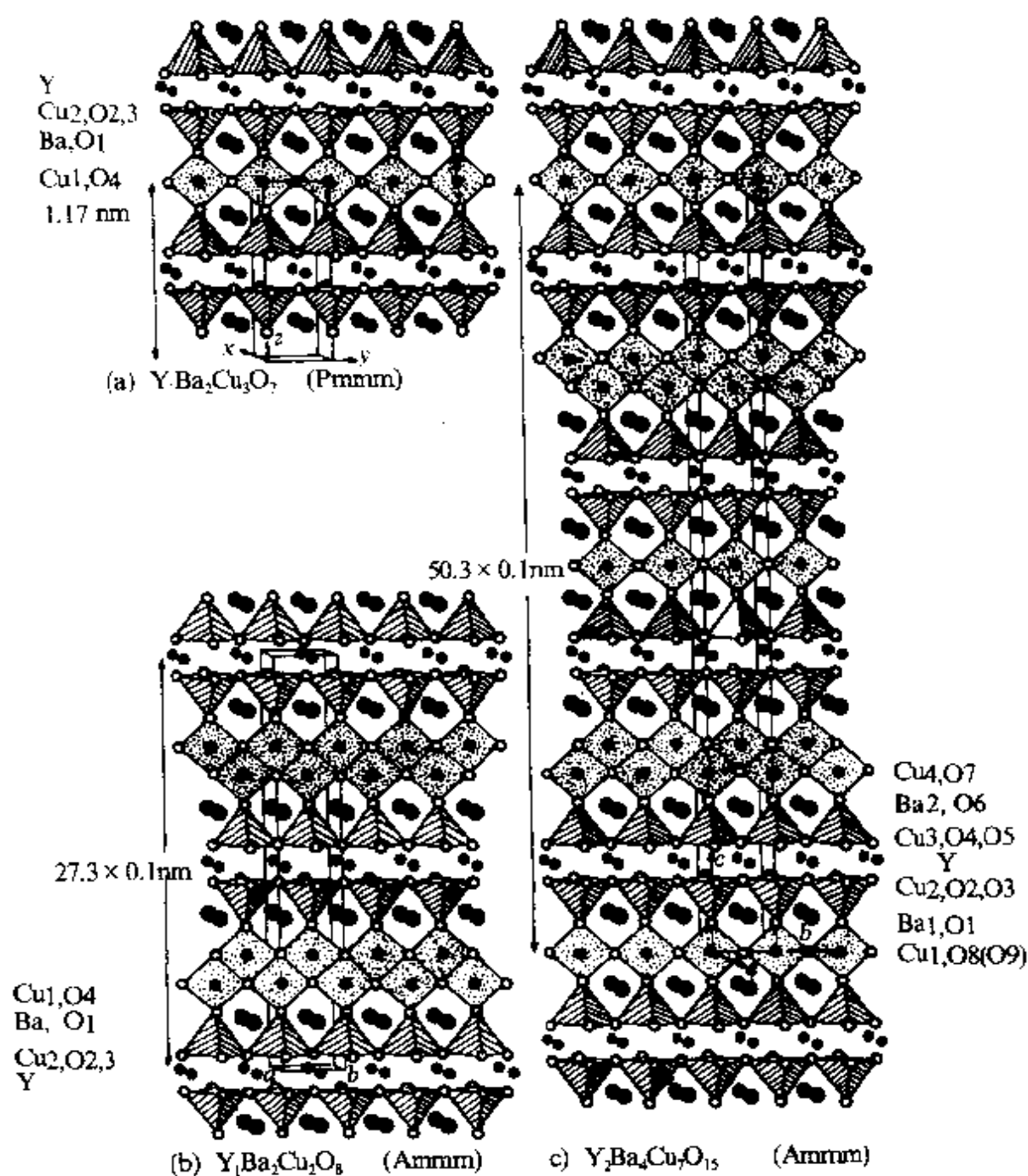


图33.10 123结构。(a)124结构；(b)和247结构；(c)的比较。

124结构的 $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ 的 T_c 仅约80K,但是没有 Cu—O 链,也没有孪晶,这是和 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 不同的. 这种化合物的发现澄清了, Cu—O 链不是高温超导电的关键, YBaCuO 系的(实际上也是整个铜氧化物的)关键单元是 CuO_2 平面. 同时孪晶在高温超导电性方

面的作用也不是关键的.

表33.7 $\text{Y}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_7\text{O}_{15}$ (2-4-7) 结构

正交 $Pmmm(D_{2h}^{14})$

$a=3.851(1)\times 0.1\text{nm}$ $b=3.869(1)\times 0.1\text{nm}$ $c=50.29(2)\times 0.1\text{nm}$ $Z=2$

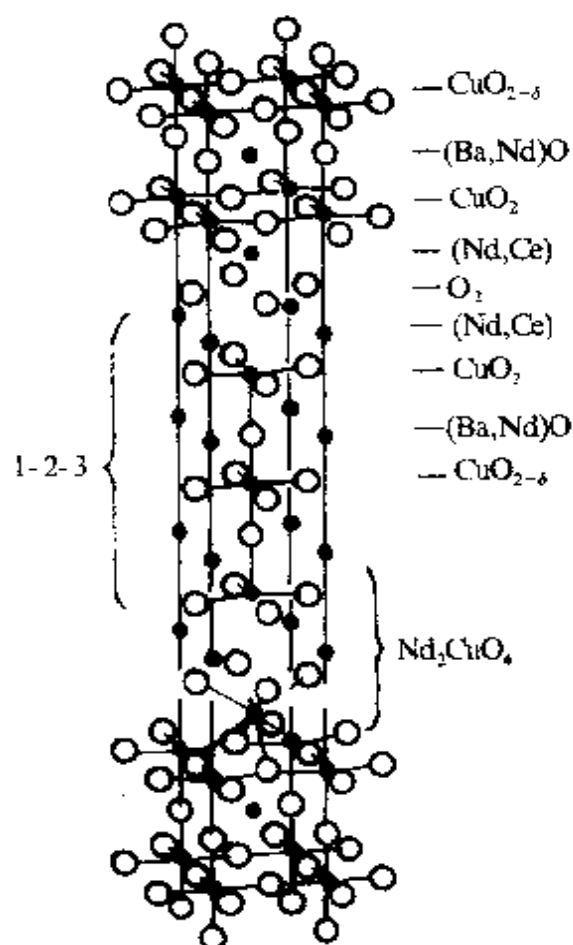


图33.11 $(\text{Ba}, \text{Nd})_2(\text{Nd}, \text{Ce})_2\text{Cu}_3\text{O}_8$ 的晶胞

表33.8 $(\text{Ba}, \text{Nd})_2(\text{Nd}, \text{Ce})_2\text{Cu}_3\text{O}_{8-\delta}$ (2-2-3)结构

四方 $14/mmm(Fm\bar{3}m)$

$a = 3.8747(4) \times 0.1 \text{ nm}$

$b = 3.8747(4) \times 0.1 \text{ nm}$

$Z=2$

原子	位置	对称性	x	y	z	占有率
(Ba, Nd)	4c	4mm	0	0	0.4244(2)	1
(Nd, Ce)	4c	4mm	0	0	0.2956(1)	1
Cu1	8h	mm	0.073(2)	$\pm x$	0	1/4
Cu2	4e	4mm	0	0	0.1418(1)	1
O1	16i	m	0.066(7)	0.449(8)	0	0.114(5)
O2	16m	m	0.054(5)	$\pm x$	0.0639(2)	1/4
O3	8g	mm	0	1/2	0.3525(1)	1
O4	4d	$\bar{4}m2$	0	1/2	1/4	1

还有一种70K 超导体 $\text{Pb}_2\text{ASr}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8-\delta}$ ($\text{A} = \text{Y}, \text{稀土}, \text{Ca}, \text{Sr}$), 其结构为2123,也和123相关. 用 A 和 Sr 分别代换 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ 中的 Y 和 Ba,再插入两 Pb 层就形成2123结构. 其晶胞和结构细节分别参见图33.12和表33.9.

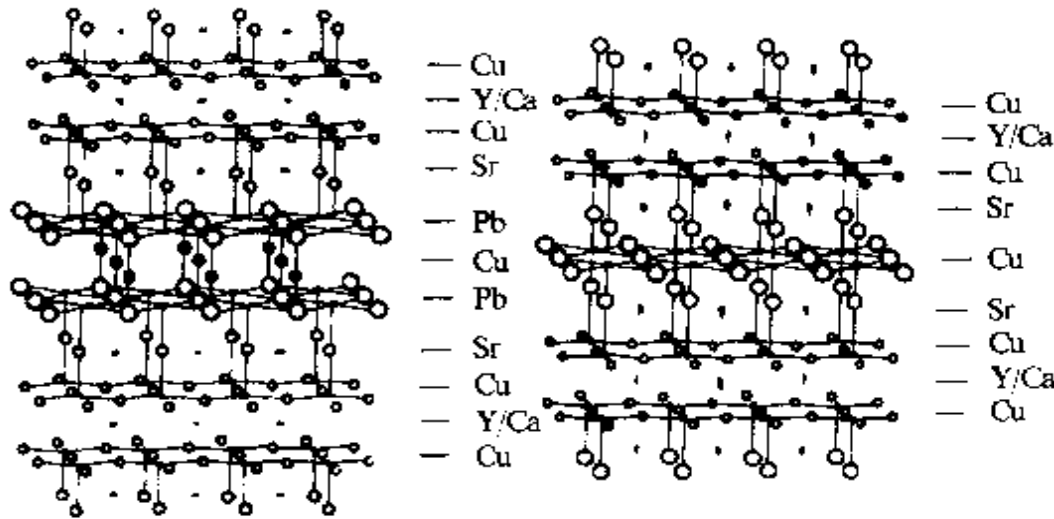


图33.12 2123结构的 $\text{Pb}_2(\text{Y},\text{Ca})\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_8$ 和123结构的比较.
左图是2123结构.

表33.9 $\text{Pb}_2\text{YSr}_2\text{Cu}_3\text{O}_8$ (2-1-2-3)结构

A. 四方 $P4/mmm(D_{4h})$

$a=b=3.8\times 0.1\text{nm}$ $c=15.8\times 0.1\text{nm}$ $Z=2$

原子	位置	对称性	x	y	z
Pb	$2h$	$4mm$	$1/2$	$1/2$	0.39
Sr	$2g$	$4mm$	0	0	0.22
Y	$1a$	$4/mmm$	0	0	0
Cu1	$2k$	$4mm$	$1/2$	$1/2$	0.11
Cu2	$1b$	$4/mmm$	0	0	$1/2$
O1	$4i$	mm	0	$1/2$	0.10
O2	$2h$	$4mm$	$1/2$	$1/2$	0.25
O3*	$2g$	$4mm$	0	0	0.38

B. 正交 $Cmmm(D_{2h}^8)$

$$a=b=5.4 \times 0.1 \text{ nm} \quad c=15.7 \times 0.1 \text{ nm} \quad Z=2$$

原子	位置	对称性	x	y	z
Pb	$4l$	mm	$1/2$	0	0.39
Sr	$4k$	mm	0	0	0.22
Y	$2a$	mmm	0	0	0
Cu1	$4l$	mm	$1/2$	0	0.11
Cu2	$2d$	mmm	0	0	$1/2$
O1	$8m$	m	$1/4$	$1/4$	0.10
O2	$4l$	mm	$1/2$	0	0.25
O3	$4k''$	mm	0	0	0.38

§ 33.6 复杂结构

复杂结构指 Bi 系和 Tl 系材料. 根据现在已知结果, $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+1}$ 和 $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+1}$ ($n=1, 2, 3, 4$) 的结构相似. 但 Bi 系, $n \neq 4$. 在图 33.13 中以 Tl 系为代表示出这些化合物的

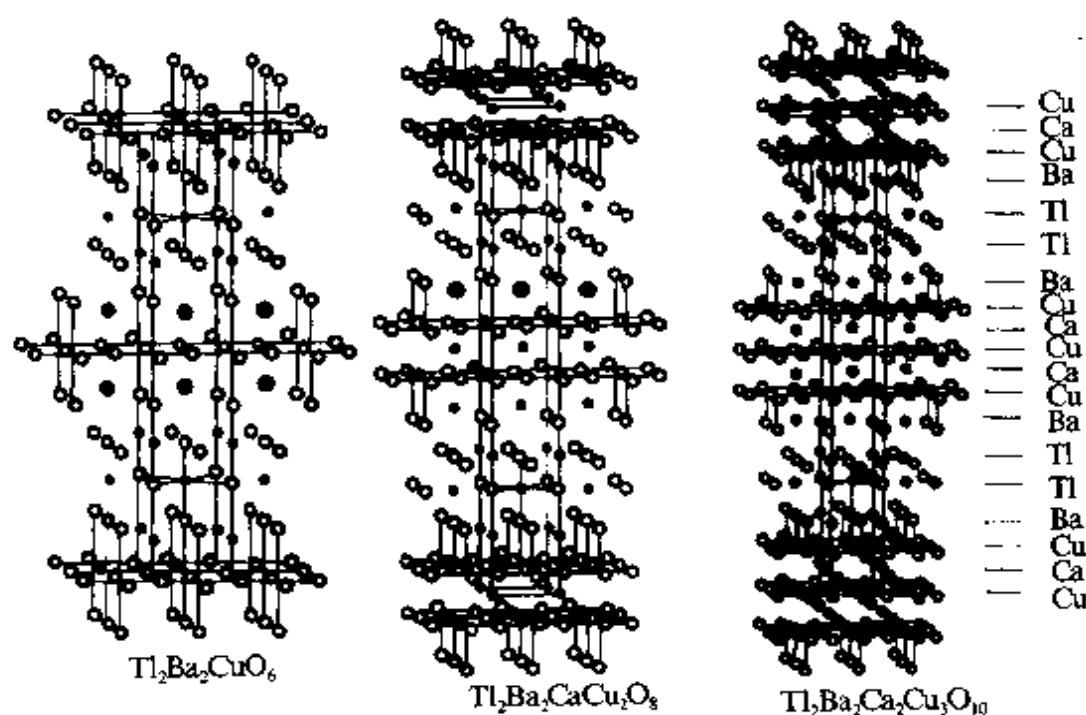


图 33.13 $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+1}$ ($n=1, 2, 3$) 的晶体结构.

晶体结构. 分子式中的 n 代表 CuO_2 原子面在一个晶胞中的层数. 如有两层 CuO_2 面则有一层 Ca 原子面夹于其中, 和123结构中的三层 CuO_2 平面中间夹一层 Y 原子面相似. 从图33. 15中可更直观地看出这一点. $\text{TlBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+3}$ ($n=1, 2, 3, 4$) 和上述结构的差别在于少一层 Tl-O 原子面. 这两种结构的比较示于图33. 14. 各结构的细节列于表33. 10到表33. 15.

虽然 Bi 系和 Tl 系的原胞都比较大, 每个晶胞的原子数也比较多, 但就理想结构来看还是简单的, 并不算“复杂结构”. 使结构复杂化的是在实际样品中常出现各种缺陷. 例如, Bi 系中容易或总是出现无公度调制, 氧含量偏离化学配比式 (nonstoichiometry), 阳离子无序, 堆垛层错 (不同 n 结构的交替就是层错) 以及其它的非周期行为. 图33. 15示出 Bi2201的情况.

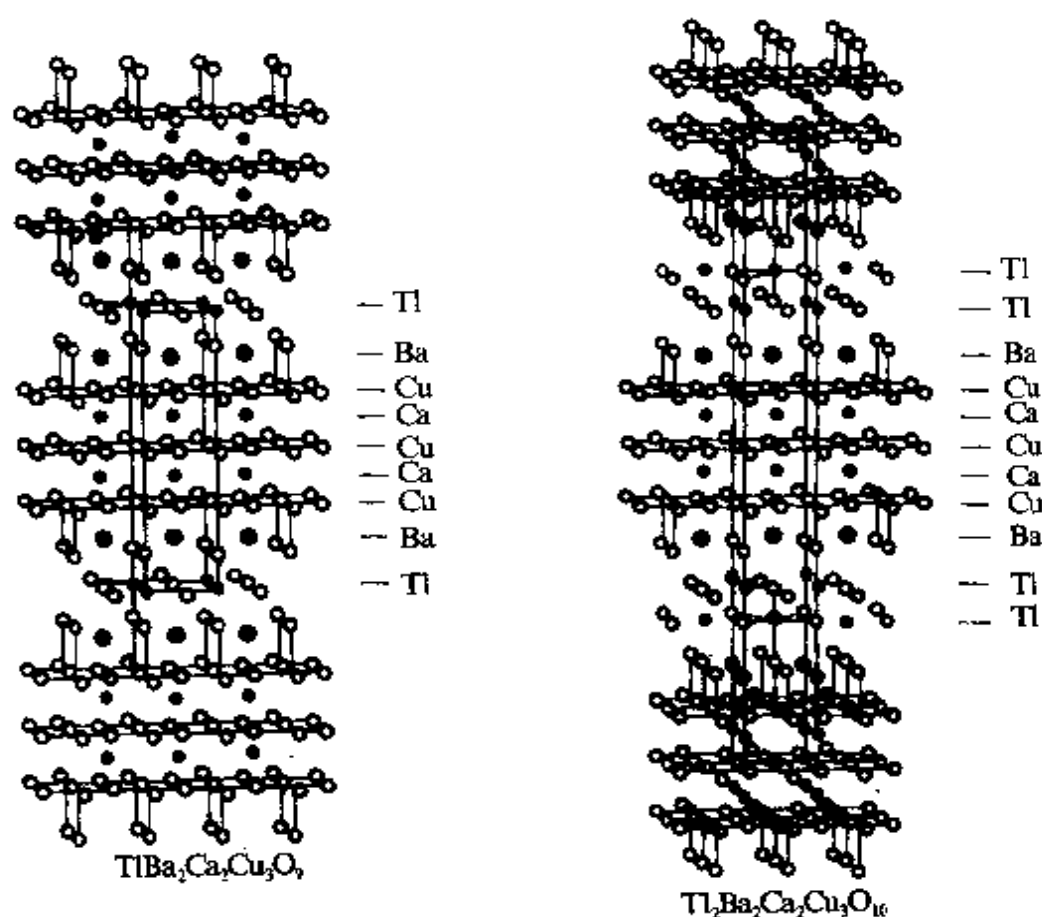


图33. 14 两种 Tl 系结构的差别. 注意 Tl-O 原子面.

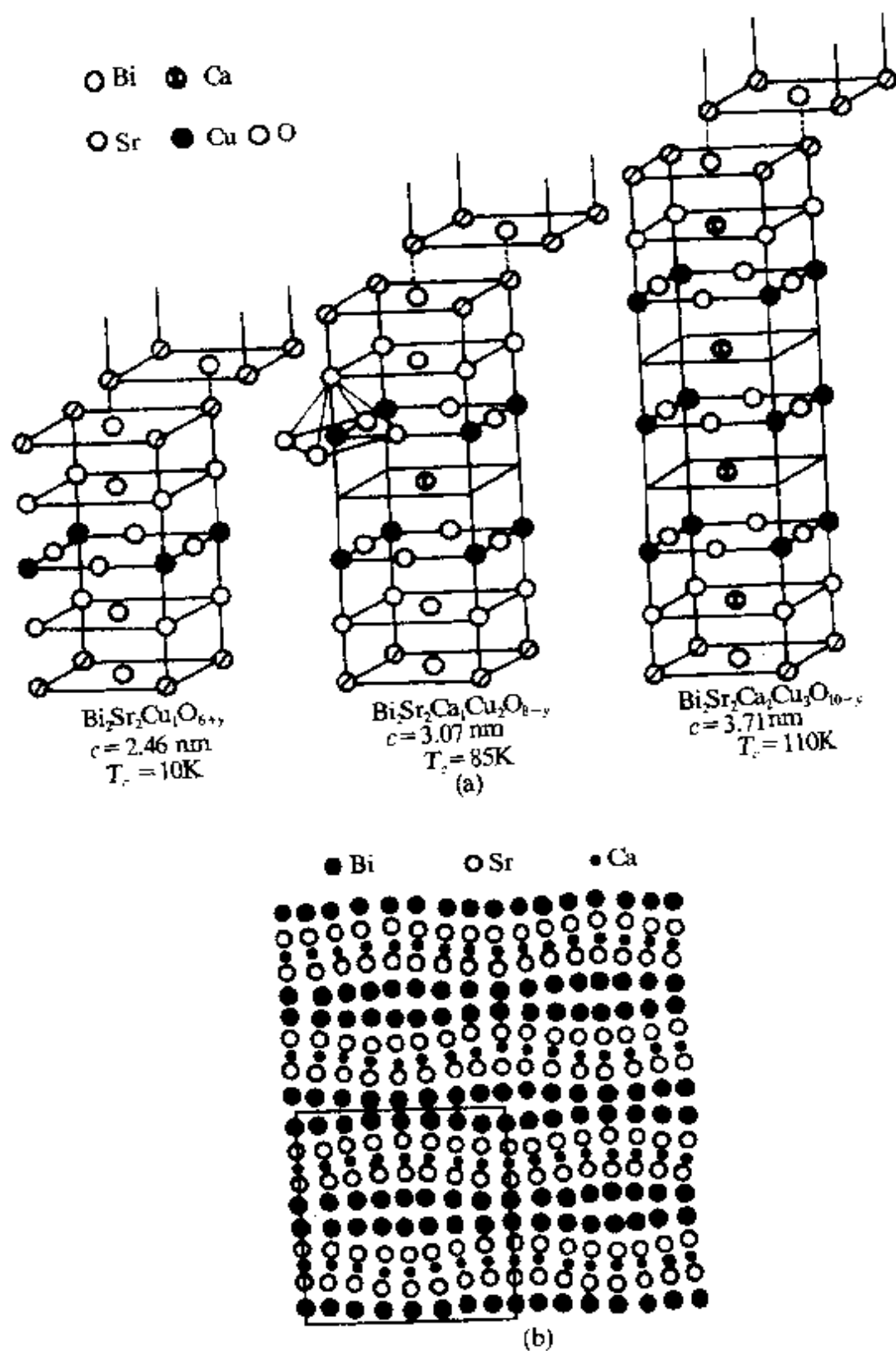


图33.15 (a) $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2}$ 的结构; (b) $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_8$ 的调制图面为(010)面.

表33.10 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$ (2-2-0-1) 结构A. 正交 $Cmmm(D_{2h}^{14})$

$$a=b=5.4 \times 0.1 \text{ nm} \quad c=24.4 \times 0.1 \text{ nm} \quad Z=4$$

原子	位置	对称性	x	y	z	x	y	z
Bi	8l	m	0	.2758(5)	.0660(2)	0	.2745(6)	.0671(2)
Sr	8l	m	1/2	.2479(9)	.1790(4)	1/2	.2467(12)	.1810(4)
Cu	4c	$2/m$	1/2	3/4	1/4	1/2	3/4	1/4
O1	8g	2	3/4	1/2	.246(2)	3/4	1/2	.242(2)
O2	8l	m	0	.226(12)	.145(4)	0	.194	.145
O3	8l	m	1/2	.334(15)	.064(5)	1/2	.250	.022

B. 单斜 $A2/a(C_{2h}^2)$

$$a=b=5.4 \times 0.1 \text{ nm} \quad c=24.3 \times 0.1 \text{ nm} \quad Z=4$$

$$\beta=90^\circ$$

原子	位置	对称性	x	y	z
Bi	8f	1	.0027(10)	.2726(4)	.0668(2)
Sr, Ca	8f	1	.4991(15)	.2455(9)	.1805(4)
Cu	4c	$\bar{1}$	0	1/4	1/4
O1	8f	1	.756(12)	.499(7)	.241(2)
O2	8f	1	.521(12)	.788(11)	.148(4)
O3	8f	1	.615(14)	.313(16)	.094(3)

表33.11 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ (2-2-1-2) 结构A. 正交 $Fmmm(D_{2h}^{22})$

$$a=b=5.4 \times 0.1 \text{ nm} \quad c=30.9 \times 0.1 \text{ nm} \quad Z=4$$

原子	位置	对称性	x	y	z
Bi	8i	mm	0	0	0.20
Sr	8i	mm	0	1/2	0.11
Ca	4b	mmm	0	1/2	0
Cu	8i	mm	0	0	0.05
O1	16j	2	1/4	1/4	0.05
O2	8i	mm	0	1/2	0.20
O3	8i	mm	0	0	0.13

B. 正交 $Amaa(C_{2h}^2)$

$$a=b=5.4 \times 0.1 \text{ nm} \quad c=30.9 \times 0.1 \text{ nm} \quad Z=4$$

原子	位置	对称性	x	y	z
Bi	$8l^*$	m	$1/2$	0.23	0.05
Sr	$8l$	m	0	0.25	0.14
Ca	$4e$	$2/m$	0	$1/4$	$1/4$
Cu	$8l$	m	$1/2$	0.25	0.20
O1	$8h$	2	$1/4$	0	0.19
O2	$8h$	2	$1/4$	$1/2$	0.20
O3	$8l^*$	m	$1/2$	0.31	0.12
O4	$8l^*$	m	0	0.20	0.05

表33.12 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ (2-2-2-3) 结构四方 $14/mmm(D_{4h}^{17})$

$$a=b=3.8 \times 0.1 \text{ nm} \quad c=37.1 \times 0.1 \text{ nm} \quad Z=2$$

原子	位置	对称性	x	y	z
Bi	$4e$	$4mm$	0	0	0.21
Sr	$4e$	$4mm$	$1/2$	$1/2$	0.16
Ca	$4e$	$4mm$	$1/2$	$1/2$	0.05
Cu1	$2a$	$4/mmm$	0	0	0
Cu2	$4e$	$4mm$	0	0	0.11
O1	$4c$	mmm	0	$1/2$	0
O2	$8g$	mm	0	$1/2$	0.11
O3	$4e$	$4mm$	0	0	0.16
O4	$4e$	$4mm$	$1/2$	$1/2$	0.21

表33.13 $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CaCu}_2\text{O}_9$ (2-2-1-2) 结构四方 $14/mmm(D_{4h}^{17})$

$$a=b=3.9 \times 0.1 \text{ nm} \quad c=29.4 \times 0.1 \text{ nm} \quad Z=2$$

原子	位置	对称性	x	y	z
Tl	$4e$	$4mm$	$1/2$	$1/2$	0.21
Ba	$4e$	$4mm$	0	0	0.12
Ca	$2a$	$4/mmm$	0	0	0
Cu	$4e$	$4mm$	$1/2$	$1/2$	0.05
O1	$8g$	mm	0	$1/2$	0.05
O2	$4e$	$4mm$	$1/2$	$1/2$	0.15
O3*	$4e$	$4mm$	$1/2$	$1/2$	0.28

表33. 14 $\text{Ti}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ (2-2-2-3)结构四方 $14/mmm(D_{4h}^{19})$ $a=b=3.9\times 0.1\text{nm}$ $c=3.6\times 0.1\text{nm}$ $Z=2$

原子	位置	对称性	x	y	z
Tl	4e	4mm	1/2	1/2	0.22
Ba	4c	4mm	0	0	0.14
Ca	4e	4mm	0	0	0.05
Cu	2b	4/mmm	1/2	1/2	0
Cu2	4e	4mm	1/2	1/2	0.09
O1	4c	mmm	1/2	0	0
O2	8g	mm	1/2	0	0.09
O3	4e	4mm	1/2	1/2	0.17
O4*	4e	4mm	1/2	1/2	0.28

表33. 15 $\text{Ti}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_{12+\delta}$ (2-2-3-4)结构四方 $14/mmm(D_{4h}^{19})$ $a=b=3.9\times 0.1\text{nm}$ $c=4.2\times 0.1\text{nm}$ $Z=2$

原子	位置	对称性	x	y	z
Tl	4e	4mm	1/2	1/2	0.236
Ba	4c	4mm	0	0	0.160
Ca1	2a	4/mmm	0	0	0
Ca2	4e	4mm	0	0	0.076
Cu1	4e	4mm	1/2	1/2	0.038
Cu2	4e	4mm	1/2	1/2	0.114
O1	8g	mm	1/2	0	0.038
O2	8g	mm	1/2	0	0.114
O3	4e	4mm	1/2	1/2	0.162
O4	4e	4mm	1/2	1/2	0.280

§ 33.7 晶体的微结构与高温超导电性^[160]

很少超导材料具有铜氧化物那样的复杂结构, 这些结构是由各种金属-氧组成的原子面堆积而成, 这类复杂堆积本身当然有趣