



# 关于 $\beta$ -钨结构超导化合物的高临界温度问题

尹道乐

(北京大学物理系)

提高超导体的临界温度 ( $T_c$ ) 对现代技术是一个很重要的问题。如果  $T_c$  能够提高到液氮温度甚至室温, 无疑将引起十分广泛深刻的技术革命。即使只能得到在液氮温度下工作的超导体, 或使现在绝大多数是在液氮温度下工作的超导体可靠地在绝对温度十几度的范围工作, 也将大大降低制冷功率和费用, 使超导现象得到更普遍的应用, 从而使现代工业技术的某些部门发生重大的结构变化。为什么不同超导材料的  $T_c$  有高低? 能不能找到更高  $T_c$  的材料? 怎样去找? 这些都是和超导电性机理的微观理论直接相关的问题。对于固体量子理论的发展也有很大意义。

目前找寻高  $T_c$  超导材料的研究方向大致有三。一个是试图通过超高压获得金属态的氢, 初步理论估计其  $T_c$  有可能达到室温以上<sup>[1]</sup>。但是存在不少问题, 除了获得超高压的技术困难而外, 即使得到了金属氢, 这种亚稳状态在压力去除后是否仍能保持没有把握。第二个方向是利用金属-半导体或金属-绝缘体界面的电子-激子相互作用机制来产生二维的超导性, 有一些理论估计  $T_c$  可望达到室温<sup>[2]</sup>, 但是到目前实验上还有很多问题。也有人从理论上提出了否定的看法, 认为在这种界面上由于共价不稳定性而出现表面态, 将使电子-激子机制不可能导致高  $T_c$ <sup>[3]</sup>。上述两个方向值得进行认真的理论和实验探讨, 但目前离实际应用的可能性还较远。第三个方向是在冶金技术所及的合金和化合物材料范围内研究提高  $T_c$ 。目前的理论分析预言在这方面潜力不是很大, 但也有进一步提高  $T_c$  的可能性, 有利的是一旦发现了更高  $T_c$  的材料, 离实际应用比较接近, 而且新的高  $T_c$  材料的研究与目前超导材料性能的改进也结合得较紧, 因此大量的研究工作现在还是在这方面。

在现有材料中,  $\beta$ -钨结构的超导化合物 (主要是铌基和钒基的化学式为  $A_3B$  的化合物) 引起了很大的重视。因为一些有最高临界温度  $T_c$ 、最高临界磁场强度  $H_{c2}$ , 以及高磁场下高临界电流密度  $J_c(H)$  的材料都属于这一类 (见表 1)。现在已成功地使用在十万高斯以上的磁体的实际材料也是它们。因此深入研究不但是理论的需要, 更有技术发展的迫切实际要求。

下面分别就有关的几个问题, 对近年发展的一些情况作一个介绍和讨论。

表1 几种  $\beta$ -钨化合物的  $T_c$ ,  $H_{c2}$  和  $J_c$

材 料	$T_c$ , (K)	$H_{c2}(0)$ , 千高斯	强磁场下 $J_c$ , 安/厘米 <sup>2</sup>
钒 三 镓 (V <sub>3</sub> Ga)	16.5	240	4.2K, 160 千高斯下: $1 \times 10^9$
钒 三 硅 (V <sub>3</sub> Si)	17	235	—
铌 三 锡 (Nb <sub>3</sub> Sn)	18	245	4.2K, 100 千高斯下: $4.5 \times 10^9$
铌 三 铝 (Nb <sub>3</sub> Al)	18.7	300	—
铌三(铝, 钨) [Nb <sub>3</sub> (Al, Ge)]	21	420	13K, 120 千高斯下: $1 \times 10^9$
铌 三 镓 (Nb <sub>3</sub> Ga)	20.3	340	
铌 三 锗 (Nb <sub>3</sub> Ge)	23.2	370	

## 一、关于 $\beta$ -钨结构化合物临界温度的理论分析

由巴尔登 (Bardeen), 库普尔 (Cooper), 和薛里弗尔 (Schrieffler) 提出的基于电子-声子相互作用的超导理论 (BCS 理论)<sup>[4]</sup>, 所给出的超导临界温度  $T_c$  的公式是

$$T_c \propto \Theta_D \exp(1/N(\epsilon_F)V), \quad (1.1)$$

这里  $\Theta_D$  是德拜温度,  $N(\epsilon_F)$  是费米能量附近的电子态密度,  $V$  是电子-声子相互作用引起的使电子成对的势。这个公式很好的定性解释了许多非过渡金属的实验规律。例如它考虑同位素时,  $N(\epsilon_F)V$  是一常数, 因此

$$T_c \propto M^{-\alpha}, \quad \alpha = \frac{1}{2}, \quad (1.2)$$

$M$  为原子量, 这就是实验上观察到的所谓同位素效应。但是许多过渡金属及其化合物却不遵守这个公式。例如, 对铌三锡 (Nb<sub>3</sub>Sn),  $T_c \propto M^{-0.08}$ <sup>[5]</sup>。这就引起了疑问, BCS 理论对于过渡金属及其化合物是否仍适用, 多数作者认为, 作为 BCS 理论基础的电子-声子相互作用对过渡金属及其化合物中超导电子时的形成仍然起主导作用。问题出在 BCS 具体推导公式时作了许多严重的简化假设。如利用自由电子近似; 假设  $N(\epsilon_F)V \ll 1$ , 即所谓弱耦合条件; 而且不考虑成对势  $V$  与声子频率的关系等。这些假设对于高  $T_c$  的过渡金属和化合

物未必正确。因此问题不在于根本抛弃电子-声子交互作用机制,而是要具体考虑材料的特点修改这些辅助假设,得出适用于强耦合的过渡金属和化合物的理论。

### 1. 准一维链模型

维格(Wege),拉贝(Labbe),弗里德耳(Friedel)等<sup>[6-10]</sup>主要从进一步具体考虑电子能带结构的途径来改进BCS理论。他们分析 $\beta$ -钨结构化合物A<sub>3</sub>B晶格的特点,提出了准一维链模型。试以铌三锡为例,其晶胞结构如图1。其晶格常数在5.289—5.280 Å之间。每个铌原子有两个铌最近邻,铌-铌最近邻距离为2.645 Å,比铌原子直径2.94 Å小得多。但是次近邻距离则为3.25 Å。所以从晶体几何的观点可以把铌三锡看成是一个由互相垂直交错的三个方向铌原子链组成的格子,它沉浸在体心立方的锡原子点阵之中。不同链上的铌原子之间的距离比原子直径大得多。因此作为粗略近似考虑,可以认为A<sub>3</sub>B中的过渡金属A的d电子的能带是近似于单原子链的准一维能带。

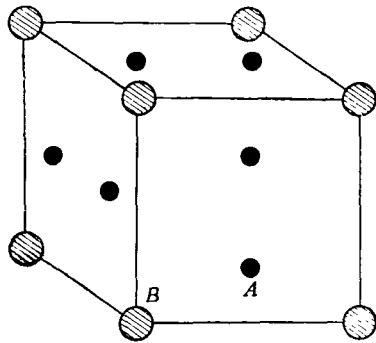


图1.  $\beta$ -钨结构化合物A<sub>3</sub>B的晶胞

如果用紧束缚近似法来处理这模型,可以得出d带电子的能量 $\varepsilon(k)$ 与波数k的关系

$$\varepsilon(k) \approx \varepsilon_0 + 2\nu \cos ka, \quad (1.3)$$

其中 $\nu$ 是原子链上相邻原子d电子波函数的能量重迭积分。显然,电子态密度

$$N(\varepsilon) \propto (\varepsilon - \varepsilon_0 + \varepsilon_m)^{-1/2} (\varepsilon_0 + \varepsilon_m - \varepsilon)^{-1/2}. \quad (1.4)$$

在能带的底和顶有 $N(\varepsilon)$ 趋于 $\infty$ 的奇点。如果取 $\varepsilon_0$ 为零点,在能带底 $\varepsilon_m$ 的附近:

$$N(\varepsilon) = B(\varepsilon - \varepsilon_m)^{-1/2}, \quad (1.5)$$

其中B是一个常数,与 $\varepsilon_m^{-1/2}$ 成正比。考虑到A原子的五个d波函数按其对应的重迭积分 $\nu$ 值的不同可分为三组。拉贝等作出了A<sub>3</sub>B各能带的电子态密度的近似图式(图2)<sup>[7]</sup>。对应于各个d带的底和顶有一些 $N(\varepsilon)$ 很大的尖峰,其宽度为 $5 \times 10^{-3}$ 电子伏特的数量级,比频率最大的声子能景( $\sim 2 \times 10^{-2}$ 电子伏特)还小得多。以后对钒三硅(V<sub>3</sub>Si)和钒三镓(V<sub>3</sub>Ga)的能带的

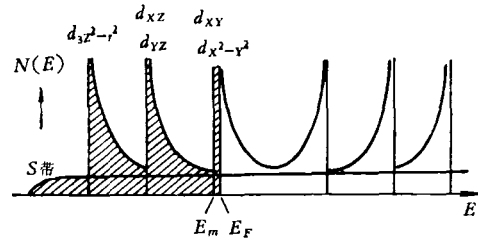


图2. 准一维链模型给出的 $\beta$ -钨结构化合物A<sub>3</sub>B各能带的电子态密度的近似图式<sup>[7]</sup>

详细数值计算结果,肯定了这个图式的定性特点<sup>[9,10]</sup>。

拉贝等指出,如果费米能级 $\varepsilon_F$ 坐落在这些尖峰里( $\varepsilon_F \geq \varepsilon_m$ ,如图2所示),则由于有大量电子可以通过电子-声子交互作用形成超导电子对,将得到很高的 $T_c$ ,如钒三硅,铌三锡的情形。但因这时费米能级附近电子态密度急剧变化,BCS从自由电子近似推得的公式(1.1)已不再适用,而应代之以下列公式<sup>[8]</sup>:

$$2k_B T_c = B^2 V^2 L^2 \quad (1.5)$$

其中 $k_B$ 是波耳兹曼常数,而

$$L = \int_0^\infty \frac{\tanh(x^2 + \eta')}{x^2 + \eta'} dx, \quad \eta' = \frac{\varepsilon_m - \varepsilon_F}{2k_B T_c}. \quad (1.6)$$

他们作出了L随 $\eta'$ 变化的数值表,指出当 $\varepsilon_F - \varepsilon_m \approx 1.8k_B T_c$ 时,L的数值最大, $L_{max} \approx 4.4$ 。在这附近,L随 $\eta'$ 的变化相当缓慢。例如,对钒三硅,实验测定 $T_c \approx 17K$ ,从理论估计: $B \approx 0.2$ 原子<sup>-1</sup>自旋<sup>-1</sup>电子伏特<sup>-1/2</sup>, $V \approx 0.15$ 电子伏特, $\varepsilon_F - \varepsilon_m \approx 1.3k_B T_c$ ,这已接近最佳值了。因为从公式(1.5)可见,最高的 $T_c$ 不可能超过 $2.2 B^2 V^2 k_B^{-1}$ ,所以这理论预言这类化合物的 $T_c$ 可能再稍有提高,但大幅度数量级的提高是不可能的。

这个理论提出以后解释了 $\beta$ -钨结构化合物许多奇特的实验事实:如高 $T_c$ 材料几乎没有同位素效应<sup>[8]</sup>;低温下的马氏体相变<sup>[7,11]</sup>;弹性模量随温度而降低(所谓“低温软化”)<sup>[12]</sup>;正常态顺磁磁化率随温度变化<sup>[7]</sup>;核磁共振的奈特(Knight)位移的变化规律<sup>[7]</sup>等等。因而受到普遍的重视。但也还有不少的问题。例如铌三铝(Nb<sub>3</sub>Al)就是它不能解释的一个实例。它的 $T_c$ 不高于铌三锡,但电子比热的温度系数( $\gamma_e = \frac{\pi^2}{3} N(\varepsilon_F) k_B^2$ )却只有铌三锡的一半。而且其顺磁化率和奈特位移随温度的变化都很小<sup>[13]</sup>,这就和上面讲到的 $N(\varepsilon)$ 图式相矛盾。目前阶段的准一维链模型着重考虑了A原子链的d电子,但对于B原子的贡献,s电子与d电子之间的交互作用还没有深入的分析。事实上B原子的不同往往引起超导性质数量级上的变化。

### 2. 关于声子谱起决定作用的理论

麦克米伦(McMillan)<sup>[14]</sup>用计算机作数值计算,来解电子-声子强耦合超导理论所得出的能隙方程。对

于声子频谱类似于铌的超导体的 $T_c$ , 得出了代替(1.1)的公式:

$$T_c = \frac{\Theta_D}{1.45} \exp \left[ - \frac{1.04(1 + \lambda)}{\lambda - \mu^*(1 + 0.62\lambda)} \right], \quad (1.7)$$

其中 $\mu^*$ 是电子间屏蔽库仑作用的赝势, 其数值在0与0.2之间; 而 $\lambda$ 则是相当于(1.1)中的 $N(\epsilon_F)V$ 的电子-声子耦合常数:

$$\lambda = 2 \int_0^{\omega_0} \alpha^2(\omega_q) F(\omega_q) \frac{d\omega_q}{\omega_q} = \frac{N(\epsilon_F) \langle I^2 \rangle}{M \langle \omega^2 \rangle}, \quad (1.8)$$

这里 $F(\omega_q)$ 是声子的态密度,  $\omega_0$ 是声子的最大频率。 $\langle I^2 \rangle$ 是一个对于费米面平均的电子-晶格作用参量, 而 $\langle \omega^2 \rangle$ 则是声子频率的方均值。麦克米伦根据中子散射实验和电子隧道效应实验测定的声子谱, 从电子比热实验测定的 $N(\epsilon_F)$ , 再加上 $T_c$ ,  $\Theta_D$ 和同位素效应 $\alpha$ 值的实验值, 就可以利用上述公式推得 $\lambda$ 和 $\langle I^2 \rangle$ 的经验值。他对八种金属和钒三硅得出了结果。

有一个很有意思的现象: 对体心立方的过渡金属钒、铌、钽、钼、钨, 虽然其 $N(\epsilon_F)$ 和 $\langle I^2 \rangle$ 的数值分别可以相差几乎十倍, 但 $N(\epsilon_F) \langle I^2 \rangle$ 则差不多都在7的附近。而对于面心立方的非过渡金属铝、铜、铅,  $N(\epsilon_F) \langle I^2 \rangle$ 差不多都等于2。钒三硅的 $N(\epsilon_F) \langle I^2 \rangle$ 比上述两类金属都高, 等于11.3。于是麦克米伦就提出一个经验规律, 认为决定 $T_c$ 的电子-声子耦合常数 $\lambda$ 可以表示为

$$\lambda \approx C/M \langle \omega^2 \rangle, \quad (1.9)$$

$C = N(\epsilon_F) \langle I^2 \rangle$ 是一个对每类材料为固定值的常数。他对于可以应用赝势理论的简单金属从理论上论证了这个近似公式, 但对过渡金属没有论证。

以后, 霍普菲耳德 (Hopfield)<sup>[15]</sup> 尝试对过渡金属中的经验公式(1.9)作理论推导。他用对电子波函数进行角动量分解的方法导出:

$$N(\epsilon_F) \langle I^2 \rangle \approx \left( \frac{dU}{dz} \right)^2 N_p(\epsilon_F), \quad (1.10)$$

式中 $N_p(\epsilon_F)$ 是 $N(\epsilon_F)$ 中的 $p$ 带成分。他假设在 $\beta$ -钨结构化合物钒三X( $V_3X$ )中 $N(\epsilon_F) \langle I^2 \rangle$ 值为元素钒的1.77倍, 这样用公式(1.7)计算出来的四种化合物的 $T_c$ 理论值与观测值基本相符(表2)。对于铌三锡, 如果也认为其 $N(\epsilon_F) \langle I^2 \rangle$ 为纯铌的1.77倍, 则计算的 $T_c$ 为21K。

总之, 从公式(1.9)可以看出, 决定 $T_c$ 的关键是 $\langle \omega^2 \rangle$ 亦即声子谱的性质。材料愈软,  $\langle \omega^2 \rangle$ 愈低则 $\lambda$ 也就愈大。对于每一类材料, 由公式(1.7)可见, 当 $\lambda \approx 2$ 时即得到最高的 $T_c$ 。这样, 麦克米伦将对于四类材料粗略估计的 $T_c$ 最高可能值 $T_c^{\max}$ 列于表3。

但是, 最近在表面扩散铌三锡层上用隧道效应测定声子谱, 发现铌三锡的声子谱(a)与铌的(b)特征很不相同(图3)。因此麦克米伦得出的 $T_c$ 公式和 $T_c^{\max}$ 的估计对于 $\beta$ -钨结构化合物应加适当修正<sup>[17]</sup>。

表2 化合物钒三X的参量和从参量计算出来的 $T_c$ 值与实验值的比较

化合物	$\Theta_D$ (K)	$\langle \theta^2 \rangle^{1/2} = \frac{\hbar}{k_B} \langle \omega^2 \rangle^{1/2}$ 设为 1.04 $\Theta_D$ (K)	$\lambda$ 计算值	$T_c$ (K)		$N(\epsilon_F)$ 根据 <sup>[16]</sup>
				计算值	观测值	
钒三硅	330	343	0.845	17.6	17.1	2.09
钒三锗	405	421	0.451	2.1	6.0	1.06
钒三镓	310	322	0.776	13.5	16.5	2.84
钒三金	350	364	0.390	0.7	0.7	1.40

表3. 四类材料估计的 $T_c^{\max}$

材料类别	$T_c$ (K)	$\lambda$	估计 $T_c^{\max}$ (K)	实验观测最高值	
				$T_c$ (K)	材料
铅	7.2	1.3	9.2	8.8	铅-铋
铌	9.2	0.82	22	10.8	铋-铌
钒三硅	17	0.82	40	17	钒三硅
铌三锡	18		28	23.2	铌三锡

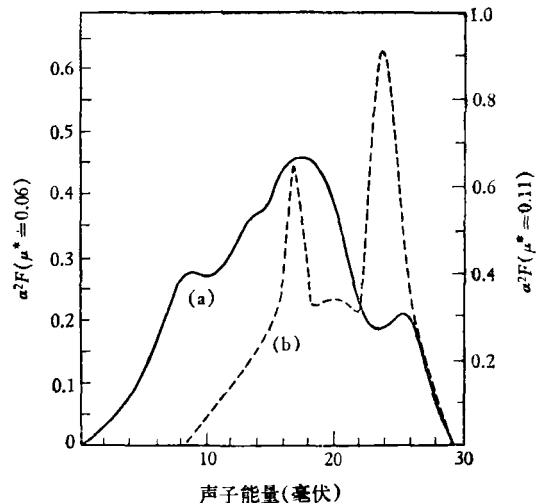


图3. 铌三锡的声子频谱。根据[17]

准一维链模型和麦克米伦等人的理论虽然各自强调的重点不同, 但都是以电子-声子交互作用为基础, 所以本质上并不互相排斥而可以互相补充。例如, 为什么不同类型材料(如铌与铌三锡之间)  $N(\epsilon_F) \langle I^2 \rangle$ 值不同呢? 这就与各类材料具体的晶格和电子结构有关, 而且 $\langle \omega^2 \rangle$ 的变化也与 $N(\epsilon)$ 有关。主张一维链模型的作者就是从这角度来解释高 $T_c$   $\beta$ -钨结构化合物的低温“软化”现象以及马氏体相变的发生。可以利用准一维链模型和紧束缚近似法对电子谱的计算结果考虑晶格动力学<sup>[18]</sup>。

除上述理论外, 用电子-声子交互作用机制来考虑 $\beta$ -钨结构化合物的, 还有较早时期的孔多(Kondo)的理论<sup>[19]</sup>。他是讨论弱耦合条件, 沿用了BCS原始理论的

各项简化假设,但考虑到  $s$  带和  $d$  带电子之间的虚跃迁对超导电性的影响,即所谓“两带模型”。

### 3. 声频等离子体振荡波 (Acoustic Plasmon, 以下简称 AP) 的超导理论

由于 BCS 理论的公式(1.1), (1.2)以及一些别的推论对许多过渡金属和化合物不适用,引起人们思考,这些材料的超导电性是否由电子-声子交互作用引起。从固体电子论的一般原理考虑,超导的机制也可能象铁磁性那样是多样化的。如果用多体问题的介电常数  $[\epsilon(\mathbf{q}, \omega)]$  表示方法,则束缚电子对以及与之相联系的超导现象出现的一般条件可以归结为

$$\epsilon(\mathbf{q}, \omega) = \epsilon_0(\mathbf{q}, \omega) + 4\pi(\alpha_s + \alpha_d + \alpha_L) \leq 0. \quad (1.11)$$

这里  $\alpha_s, \alpha_d, \alpha_L$  分别表示  $s, d$  电子以及晶格对极化率的贡献,而  $\epsilon_0$  则表示其余贡献总和。电子-声子交互作用理论就是考虑由于  $\alpha_L$  的贡献而造成  $\epsilon(\mathbf{q}, \omega) \leq 0$  的条件。

弗勒赫利希 (Fröhlich)<sup>[20]</sup> 提出,在过渡金属及其化合物中也可以由  $\alpha_d$  的贡献而使  $\epsilon(\mathbf{q}, \omega) \leq 0$ 。他考虑由于  $d$  带电子的费米速度  $v_d$  比  $s$  电子相应的  $v_s$  小得多,所以  $d$  电子的等离子体可以由  $s$  电子激发起一种与晶格振动类似的声频振荡,即所谓 AP。这样  $s$  电子之间可以通过虚交换  $d$  带的 AP 量子而形成束缚电子对产生超导现象。所以这种机制和电子-声子机制很相似,只不过声子的角色改由  $d$  带 AP 扮演罢了。

从这种机制对  $T_c$  推出了与(1.1)类似的公式:

$$T_c = \theta_1 \exp(-1/F), \quad (1.12)$$

其中  $\theta_1 = \frac{\hbar}{k_B} \omega_{p,m}$ , 而  $\omega_{p,m}$  是声频等离子体振荡波的最高频率。  $F$  则是一个反映  $s$  电子与  $d$  带 AP 耦合强度的无量纲系数。因为 AP 是电子的振荡波,所以显然公式(1.12)预示不会有同位素效应。

罗斯瓦尔夫 (Rothwarf)<sup>[20]</sup> 从比热实验数据对铌三锡估算出  $\theta_1 \approx 44\text{K}$ , 而从其他数据推得  $F = 1.12$ 。由公式(1.12)可见  $T_c$  不可能高于  $\theta_1$ , 因此这一机制对  $T_c$  进一步提高的潜力估计也大致与电子-声子机制类似。  $\theta_1$  比较低的原因是 AP 的波速  $v_{AP}$  随频率的升高而减小,而当  $v_{AP} \leq v_d$  时,这种振荡就将被  $d$  电子的跃迁所吸收因而被迫截止。

用这个理论的观点也能解释许多物理现象。但目前尚未得到 AP 存在的直接实验证据。

总之,目前这几派理论都认为  $T_c$  不可能再有数量级上的大提高,但少量提高是可能的。

## 二、影响 $T_c$ 的因素和从实验上提高 $T_c$ 的若干考虑

由于理论本身的粗略,并且关于  $\beta$ -钨结构化合物

的电子能带结构和晶格动力学也都还很缺乏充分可靠和精确的系统计算结果和实验资料。因此现在还很难从理论公式确切地预测某一材料的  $T_c$ 。目前探寻新的高  $T_c$  材料的方法是以理论作为定性指导,同时从实验上总结规律,提出若干较有希望的探索方向。

### 1. 电子浓度考虑

从对  $\beta$ -钨结构化合物  $T_c$  数据的归纳整理中,发现  $T_c$  的变化与电子浓度有一定关系(图 4)。显然,这和准一维链模型的定性结论是符合的。对  $\beta$ -钨结构化合物能带的计算<sup>[10,21]</sup>都指出,不同的钒三 X 的能带大致相似,即可用刚性能带近似。因此获得高  $T_c$  的条件  $e_F \geq \epsilon_m$ , 必然要求一定适当的电子浓度。

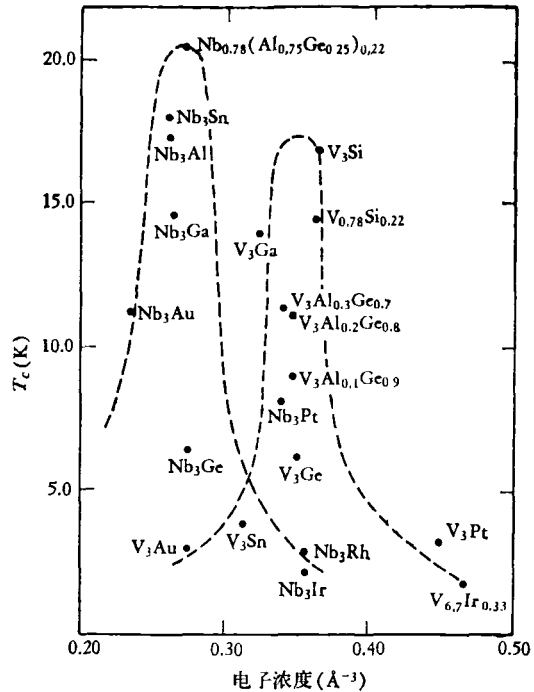


图 4.  $\beta$ -钨结构化合物的  $T_c$  与电子浓度的关系<sup>[22]</sup>

### 2. 关于结构不稳定性的考虑

马特夏斯 (Matthias)<sup>[23]</sup>, 忒斯塔第 (Testardi)<sup>[24]</sup>, 和非利普斯 (Phillips)<sup>[25]</sup> 等提出这样一种看法: 高  $T_c$  的材料应该到“结构不稳定”的材料中去找。的确发现有的  $T_c$  比较高的材料大都有某种结构不稳定的征候。例如,非过渡元素中  $T_c$  较高的是低熔点金属如铅、汞等; 高  $T_c$  的  $\beta$ -钨结构材料则在  $T_c$  以上不远发生马氏体相变,等等。这和麦克米伦得出的公式(1.9)是一致的。高  $T_c$  的,电子-声子交互作用强 ( $\lambda$  值大)的材料要求声子频率低(声速小),也就是材料更接近于声速等于零的晶格不稳条件。

也可以从另一个角度来讨论这问题。正是由于电

子-声子交互作用强的材料必然伴随有结构不稳定性,因而限制了获得特别高  $T_c$  材料的现实可能性<sup>[26]</sup>。

可是,既然如此,为什么一些高  $T_c$  的化合物如铌三锡,钒三硅等的熔点又很高呢? 忒斯塔第对此作了一个唯象的解释,认为这是原子间力的非简谐项(anharmonicity)作用的结果。他没想这些材料中原子间力的非简谐性很厉害,原子间作用势的特征定性如图 5 中的钒三硅在原子振幅小时(低温),声子频率很低,而在原子振幅大时(高温)声子频率反而升高,晶格趋于稳定,所以熔点高。但是为什么有些材料会有特别大的非简谐项呢? 准一维链模型对低温软化的解释指出这是  $\epsilon_F \approx \epsilon_m$  的结果。

依据这种概念,马特夏斯认为,如果设法在某种条件下获得通常平衡相图中不出现的亚稳相的话,则由于它的结构不稳定性大,很可能是高  $T_c$  的。例如他设想,β-钨结构的铌三硅或铌三锗( $Zr_3Sb$ )就可能是这样的例子。忒斯塔第认为应该到固态相区边界上去找结构不稳定的高  $T_c$  材料,对铌-镱合金的研究结果与此预测大体相符。最近又报道用溅射法制成了平衡相图中不出现的β-钨结构铌<sub>0.7</sub>锗<sub>0.3</sub>合金薄膜,厚度 6 微米,  $T_c$  达 15K<sup>[27]</sup>。以及用此方法制得了铌-锗平衡相图中不出现的铌:锗(原子)=3:1 的β-钨结构相薄膜,厚  $10^3 \text{ \AA}$ 。其  $T_c$  达到 22.3K 和 23.2K。它在氢的沸点下的  $H_{c2}$  达 3 万高斯,外推的  $H_{c2}(0)$  为 37 万高斯。如何制成适合工程应用的材料还是有待解决的问题<sup>[28]</sup>。

### 3. 有序度对 $T_c$ 的影响

许多事实表明,β-钨结构化合物  $A_3B$  的  $T_c$  与  $A, B$  原子排列的有序度有很大的关系。早期的一个突出的例子是钒三金<sup>[29]</sup>。有序化热处理(600°C, 400 小时)可以使其  $T_c$  由 <0.012K 提高到 2.97K, 几乎三百倍。以后在二元化合物中发现粉末冶金铌三铝棒经过 1700°C 的均匀化和 700°C 的有序化退火可使  $T_c$  由 17.5K 提高到 18.8K<sup>[30]</sup>。而铌三镓经过 ~1800°C, 10 分钟的高温退火和 700°C 一两天的低温退火,  $T_c$  由 16.5 提高到 20.3K<sup>[30]</sup>。

迄今临界温度最高的铌三锗和三元化合物铌三(铝<sub>0.75</sub>-0.7, 锗<sub>0.25</sub>-0.30)也与有序化过程有关。高  $T_c$  铌

三锗的获得,要求底板温度保持在 700—950°C 之间。而对铌三(铝, 锗)<sup>[31]</sup>, 弧熔后刚铸出来的样品  $T_c$  是 18~18.5K。但经过 650—1000°C 退火 1—20 天,  $T_c$  可达 20.5K 以上。最佳的退火温度是 750°C, 最高  $T_c$  达  $21 \pm 0.1K$ 。作者认为除了 A 与 B 的有序化之外,在 B 元素中铝:锗  $\approx 3:1$  预示还可能有超结构。

为什么有序化使  $T_c$  提高? 对钒三金的核磁共振研究发现,有序化也使  $d$  带能态密度  $N(\epsilon_F)$  增大<sup>[32]</sup>。这就使人们试图应用准一维链模型来解释<sup>[32]</sup>。由于金原子误坐到钒原子链上去破坏了钒链的周期性,使长链断成许多短链,因此由钒链导致的  $N(\epsilon)$  曲线上的峰(见图 2)也降低了尖锐程度,于是  $T_c$  下降。但另一方面电子比热温度系数的测量表明  $N(\epsilon_F)$  的改变还不足以解释  $T_c$  的变化<sup>[33]</sup>。而且最近在钒三铱( $V_3Ir$ )系上又看到相反的现象,随着钒链上铱原子的增多而  $T_c$  升高<sup>[34]</sup>。所以有序度影响  $T_c$  的机理问题仍然没有解决。

以上事实表明,  $T_c$  的高低不仅与材料的成分和理想晶格结构有关,而且也与晶格缺陷有密切关系(原子排列的无序实质上也就是一种点缺陷)。这样就进一步提出了问题:目前报道的有关各材料  $T_c$  的数据是不是反映了这一成分的最佳状态呢? 各类缺陷的影响有多大? 其规律性如何? 这些对于发展实际材料和超导理论都是很有意思的。

### 4. 多元化的考虑

为了获得产生高  $T_c$  的最有利条件,一般来说,多元合金或化合物总是包含着更多可供选择的余地。马特夏斯更进一步提出,不但成分上多元化而且结构上多元化更是提高  $T_c$  的有效方向<sup>[23]</sup>。根据这一考虑,他与合作者在“结构多元”的硫属层状化合物中进行研究,发现锂钛硫( $Li_{0.3}Ti_{1.1}S_2$ )和钼铅硫( $Mo_{0.1}Pb_{0.9}S_6$ )的  $T_c$  可达 13K<sup>[35]</sup>。

在铌基化合物中,一个引起注意的探索方向是铌三(铝, 镓, 锗)多元素<sup>[36]</sup>。从奥托(Otto)<sup>[37]</sup>对铌三

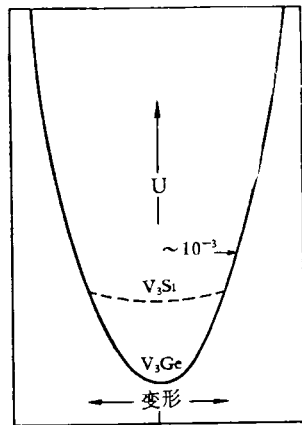


图 5. 高  $T_c$  的β-钨结构化合物的原子间作用势的非简谐性示意图

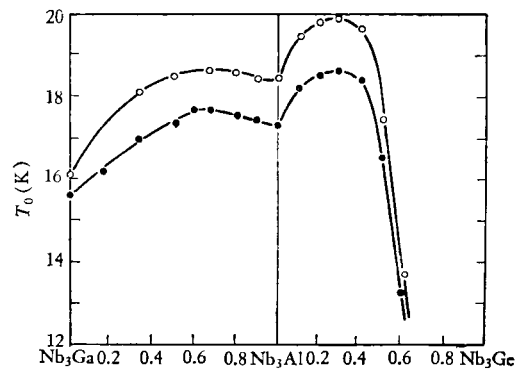


图 6. 铌三镓-铌三铝-铌三锗系统的  $T_c$ <sup>[37]</sup>。

(X, Y) 合金系的  $T_c$  所作的系统测量结果可以看出,如铌三铝-铌三镱系的  $T_c$  有一个相当宽的高台(图 6)。铌三铝-铌三锗系也类似。而图 6 上的铌三镱的  $T_c$  离开目前最佳值 20.3K 还有相当差距铌三锗则差更多。可以设想如果铌三镱、铌三锗的起点对应最佳值,整个曲线可能进一步上升。也许在此多元系的  $T_c$  高原区中某处还将突破目前的上限。

### 三、有关高 $T_c$ 材料应用的若干问题

#### 1. 提高 $T_c$ 和材料其他性能之间的联系

更高的  $T_c$  不仅可以容许更高的工作温度,即使工作温度没有提高,对材料其他性能的改善也有密切的关系。

(1) 高临界磁场强度  $H_{c2}$ 。  $H_{c2}$  决定材料可能工作的磁场强度。从第二类超导体的理论有:

$$H_{c2} = \sqrt{2} \kappa H_{c1} \quad (3.1)$$

在这里  $\kappa$  是金兹堡-朗道(Ginzburg-Landau)参量。而 BCS 理论给出:

$$H_{c1} \approx H_0 [1 - 1.07(T/T_c)^2], \\ H_0 = 1.75 [4\pi N(\epsilon_F)]^{1/2} k_B T_c \quad (3.2)$$

所以  $T_c$  的提高必然带动  $H_{c1}$ 。事实上,如表 1 所示,这种效果是非常明显的。

(2) 临界电流密度  $J_c$ 。  $J_c(H)$  限制在一定的磁场下,超导材料的工作电流。它是由超导体中的杂质,缺陷等对磁通线的钉扎力  $F_p$  所决定。大量实验事实指出,单位体积中的钉扎力  $F_p$  的一般公式为<sup>[38]</sup>:

$$F_p = s \frac{H_{c2}^n}{\kappa^n} h^n (1-h)^l, \quad h = H/H_{c2} \quad (3.3)$$

指数  $n$  一般在 1 与 3 之间。从上面关于  $H_{c2}$  的讨论可以看出,如果其他条件不变,  $T_c$  提高必然有利于  $J_c$ 。事实上在铌三(铝,锗)已经看到,有序化热处理同时提高  $T_c$  与  $J_c$ <sup>[39]</sup>。

(3) 稳定性 超导磁体不稳定现象的实质是:偶然原因引起的局部磁通线运动所发焦耳热造成局部升温,而因为一般  $\partial J_c / \partial T < 0$ , 所以这热点性能更差,磁通线运动更剧烈,如此恶性循环迅速造成超导状态的破坏。显然,如果一种材料的  $(-\partial J_c / \partial T)$  愈小,则稳定性愈高。综合前面的公式(3.1)~(3.3)可以看出,高  $T_c$  材料的  $(-\partial J_c / \partial T)$  将是较小的。对铌三(铝,锗)的研究发现,当  $T$  从 4.2K 变至 13K 时,  $J_c(H)$  的变化很小<sup>[40]</sup>。

(4) 微波下工作性能 作微波腔工作的超导材料的两个重要性能指标是表面阻抗和破坏磁场强度。

表面阻抗  $R$  由两项组成:  $R = R(T) + R_{\text{剩余}}$ 。  $R_{\text{剩余}}$  是与温度无关的剩余阻抗,它取决于表面的光滑,清洁,完整程度。而  $R(T)$  则是由于电子对激发而造成的耗损阻抗:

$$R(T) \sim \frac{1}{k_B T} \exp\left(\frac{-\Delta}{k_B T}\right).$$

这里  $\Delta$  是超导能隙,它与  $T_c$  成正比。显然  $T_c$  愈高则  $R(T)$  愈小。从这个观点看,使用高  $T_c$  材料是有利的。

至于破坏磁场强度,长期以来人们认为它从本质上说是由  $H_{c1}$  决定的,当然表面状态对它有很严重的影响。因为高  $T_c$   $\beta$ -钨结构化合物的  $\kappa$  值很大,  $H_{c1}$  很低,就从根本上排除了应用的可能性。但最近,一些研究者提出了新的看法。认为在微波频率下,由于形成磁通线所需时间比场的周期 ( $< 10^{-9}$  秒)长。因此不出现混合态。材料的破坏场强乃是与  $H_c$  相联系<sup>[41]</sup>。这样从 (3.2) 式可见,应用高  $T_c$   $\beta$ -钨化合物是有利的。近来一些实验室开始认真研究这种可能性。已有关于应用铌三锡、铌三铝的研究的初步报道<sup>[42]</sup>。

#### 2. 关于铌三(铝,锗)等试制实用材料问题

目前高  $T_c$   $\beta$ -钨化合物中的铌三锡和钒三镱已有多种方法制成带材和线材。对此有专著详细介绍<sup>[43]</sup>。从表 1 可见,铌三(铝,锗)和二元化合物铌三锗、铌三镱、铌三铝从  $T_c$  和  $H_{c2}$  看,都比铌三锡和钒三镱有更大的潜力。但是在实际使用上进展却较慢。一个重要的原因是这些合金系统中有高熔点的贫铌相为 Nb<sub>3</sub>Al, NbAl<sub>3</sub>, Nb<sub>3</sub>Ga, 等。因此在制造实际材料时发生了困难。以铌三(铝,锗)为例,如果用类似于扩散法制铌三锡带的工艺,为得到足够厚的  $\beta$ -钨结构层,并避免大量贫铌中间相产生,需将反应温度提得很高 ( $\sim 1500^\circ\text{C}$ ),这就使钉扎磁通线的大量晶体缺陷被退火掉,因此临界电流远低于铌三锡<sup>[44]</sup>。

最近,用真空蒸馏法<sup>[39]</sup>和溅射法<sup>[45]</sup>降低了反应温度,再加上以后的有序化热处理使带材的  $T_c$  提高到 19K,而在 5 万高斯下  $J_c$  达  $4 \times 10^5$  安/厘米<sup>2</sup><sup>[39]</sup>,已接近铌三锡。也有用气相沉积法试制铌三镱的报道。

然而,这些方法对于制造多芯扭绞细芯线是不便的。目前对于钒三镱,以含镱  $\sim 20$  原子%的铜合金为基体,插入多根钒棒,先加工成多芯线材,然后在 600—700 $^\circ\text{C}$  下长时间固态扩散的办法已制成 361 股细芯线材<sup>[46]</sup>;对铌三锡也有类似报道<sup>[47]</sup>。从这两类材料经验看来,如果使用固相扩散的方法,扩散时间不要求很短,完全可能克服中间相的障碍,在较低反应温度下获得足够的  $\beta$ -钨结构相。固相扩散法获得实用的铌三镱、铌三铝,铌三(铝,锗)材料也是有希望的。

### 四、结束语

目前的理论虽不预料  $T_c$  可能有数量级的提高。但无论从理论和实验状况的分析都显示还有一定的潜力。对这类材料的深入研究将有力地推动理论和应用超导技术的发展。

### 参 考 文 献

- [1] Bardeen, J., Cooper, L. N., Schriffer, J. R., *Phys. Rev.*, **108** (1957), 1175.
- [2] Ashcroft, N. W., *Phys. Rev. Lett.*, **21** (1968), 1748.
- [3] Ginzburg, V. L., 等, *Phys. Rep. of Phys. Lett.*, **4C 7** (1972), 343.  
Allender, D., 等, *Phys. Rev.*, **B7** (1973), 1020.
- [4] Phillips, J. C., *Phys. Rev. Lett.*, **29** (1972), 1551.
- [5] Gorland, J. W., *Phys. Rev. Lett.*, **11** (1963), 114.
- [6] Weger, M., *Rev. Mod. Phys.*, **36** (1964), 175.
- [7] Labbé, J., Friedel, J., *J. de Phys.*, **27** (1966), 153, 303; *Phys. Rev.*, **158** (1967), 647, 655.
- [8] Labbé, J., 等, *Phys. Rev. Lett.*, **19** (1967), 1039.
- [9] Weger, M., *J. Phys. Chem. Sol.*, **31** (1970), 1621.
- [10] Golderberg, I. B., 等, *J. Phys. C.*, **4** (1971), L-188.
- [11] Maita, J. P., 等, *Phys. Rev. Lett.*, **29** (1972), 931.
- [12] Dieterich, W., *Phys. Lett.*, **37A** (1971), 409.
- [13] Willeus, R. H., 等, *Sol. St. Commun.*, **7**(1969), 837.
- [14] McMillan, W. L., *Phys. Rev.*, **167** (1968), 331.
- [15] Hopfield, J. J., *Phys. Rev.*, **186** (1969), 443.
- [16] Heiniger, F., 等, *Phys. Kondens. Mat.*, **5** (1966), 243.
- [17] Shen, L. Y. L., *Phys. Rev. Lett.*, **29** (1972), 1082.
- [18] Klein, B. M., *Phonons*, FLAMMARION (Paris), (1971), 299.  
Sham, L. J., *Phys. Rev.*, **B6** (1972), 3581, 3584.
- [19] Kondo, J., *Progr. Theor. Phys.*, **29** (1963), 1.
- [20] Fröhlich, H., *J. Phys.*, **C1** (1968), 544.  
Rothwarf, A., *Phys. Rev.*, **B2** (1970), 3560.
- [21] Mattheiss, L. F., *Phys. Rev.*, **A138** (1965), 112; *AIP Conf. Proc. (USA)*, No. 4, (1971), 57.
- [22] Roberts, B. W., *Intermetallic Compounds*, (John Wiley & Sons, 1967), 29 章.
- [23] Matthias, B. T., *Phys. Today*, **24-8** (1971), 23.
- [24] Testardi, L. R., *Phys. Rev.*, **B5** (1972), 4342.
- [25] Phillips, J. C., *J. Appl. Phys.*, **43** (1972), 3560.
- [26] Cohen, M. L., 等, *AIP Conf. Proc. (USA)*, No. 4, (1971), 17.
- [27] Gavaler, J. R., 等, *Appl. Phys. Lett.*, **21** (1972), 179.
- [28] Gavaler, J. R., 等, *Appl. Phys. Lett.*, **23** (1973), 480.  
*Phys. Today*, **26-10** (1973), 17.
- [29] van Reuth, E., 等, *Phys. Lett.*, **25A** (1967), 390; *Physica*, **37** (1967), 476.
- [30] Webb, G. W., 等, *Sol. St. Commun.*, **9** (1971), 1769.
- [31] Matthias, B. T., 等, *Science*, **156**(1967), 645; *Proc. Nat. Acad. Sci. USA*, **61** (1968), 621.
- [32] Labbé, J., 等, *Phys. Rev. Lett.*, **24** (1970), 1232.
- [33] Junod, A., 等, *J. Low Temp. Phys.*, **5** (1971), 25.
- [34] Cox, J. E., 等, *Proc. 13-th. Int. Conf. L. T. Phys.*, (1972).
- [35] Barz, H. E., 等, *Science*, **175** (1972), 884; Matthias, B. T., 等, *Science*, **175** (1972), 1465.
- [36] 例如可见 Hulm, J. K., 等, *AIP Conf. Proc. (USA)*, No. 4, (1971), 1.
- [37] Otto, G., *Z. Phys.*, **215** (1968), 323.
- [38] 例如可见 Campbell, A. M., 等, *Adv. Phys.*, **21** (1972), 199.
- [39] Hammond, R. H., 等, *J. Appl. Phys.*, **43** (1972), 2407.
- [40] Löhberg, R., 等, *Appl. Phys. Lett.*, **22** (1973), 69.
- [41] Halbritter, J. D., 等, *IEEE Trans.*, N-S20 (1973), 63.
- [42] Diekey, J. M., 等, *J. Appl. Phys.*, **42** (1971), 5808; Strongin, M., 等, *AIP Conf. Proc. (USA)*, No. 4, (1971), 223.
- [43] 中国科学院物理研究所编写组, «超导电材料», 科学出版社, (1973).
- [44] Isao, A., 等, *J. Vac. Sci. Techn.*, **7** (1970), S57.
- [45] Renard, J. C., 等, *Revue Phys. Appl.*, **6** (1971), 551; Gavaler, J. R., 等, *J. Vac. Sci. Techn.*, **9** (1972), 341.
- [46] 例如可见, *Cryogenics*, **12** (1972), 472; Tachikawa, K., 等, *J. Appl. Phys.*, **44** (1973), 898.
- [47] Saur, E., 等, *Z. Phys.*, **180** (1964), 476, 483; Kaufmaun, A. R., 等, *Bull. Am. Phys. Soc.*, **15** (1970), 838; Suenaga, M., 等, *Appl. Phys. Lett.*, **20** (1972), 443.