

探索高临界温度超导体

赵 忠 贤

(中国科学院物理研究所)

一、临界温度需要而且也是可能提高的

超导体问世已经六十年了。对其机制的认识和使之变成有应用价值的新材料还只是近二十年的事。超导体虽然受到要求在极低温度下工作的限制,但由于它具有独特的性质,使它在某些方面的应用显示出无可匹敌的优越性,而受到人们重视。在电力工程上,若建立强场的磁体或者与强磁体大电流有关的设备(如电机),使用普通的良导体,不仅消耗巨大的能量,更重要的是由于发热而带来的冷却散热问题,这就限制了设备容量的提高。我国自行设计制造的双水内冷汽轮发电机组,正是解决了冷却问题,才提高发电容量的。超导体是唯一的直流电阻为零的材料,这就为解决上述两方面问题提供了条件。例如要建造一个磁场强度为10万高斯、内径为96厘米的螺线管磁体,用优良的导体铜加水冷,其功率消耗为6万千瓦(相当于半个12万千瓦的发电机组为它服务),而冷却用水量也大得可观;采用超导体,消耗功率只有10千瓦,其中超导磁体本身只需0.01千瓦,这10千瓦主要用来为获得低温条件液化氦气上。功率消耗相差六千倍!因此,在物理实验室里,过去很难实现的10万高斯磁体现已相当普遍。一些需要均匀稳定的强磁体的仪器(如核磁共振仪)也得到迅速发展。在高能物理研究方面,越来越表现出对超导磁体的依赖。现在有些高能加速器已经部分使用了超导磁体,若进一步地提高加速器的能量,必须使用超异磁体。至于受控热核反应,若使其真正实现,不用超导磁体是不可能的。

在电力工程上,磁流体发电需要强磁体,如采用常规电磁体,在发电功率不是很大时,其发电能力还不足以补偿其磁体所消耗的电能。因此,不采用超导磁体磁流体发电只能是一纸空谈。超导体在交流下使用是有电能消耗的,但是,只要发电容量大于100万千瓦,综合其优点和低温技术所带来的困难,超导交流发电机比常规发电机优越,超导交流输电也是同样的道理。

现在很多国家都在进行这方面的半工业性实验研究。而超导直流发电-电动机装置则在核潜艇上显示出了长处。核潜艇的变速是由齿轮系统实现的,高速航行产生巨大噪声,而声纳可以探测齿轮系统的噪声,这就使它的隐蔽性大大降低,速度受到限制。用直流电机变速可以解决噪声问题,但是常规直流发电-电动机组,体积大,又很重,这又使核潜艇的作战性能降低;超导直流发电-电动装置体积小,重量轻,所以可以解决上述难题。有的国家已制成了这种超导推进装置,并已装在扫雷艇上试航,估计再有三、五年的时间即可装在核潜艇上正式使用。这三、五年的时间主要用来解决低温条件在战时的可靠性问题。由上可见,极低温条件一直是超导体广泛应用的麻烦。因而在社会上一直有提高超导体临界温度的强烈需求。能在室温下超导自然最为理想(能否实现一直都是一个有争论的问题),就是把临界温度 T_c 提高几度也是很有意义的,因为可以降低使用费用,减少低温条件的限制。

当然超导体还有其他独特性质,如双电子(或称超导电子)隧道效应。用这个效应制造的磁强计和电压基准,其潜在性能目前是最好的。但是这些器件的广泛应用也受到低温条件的限制。

一般来讲,临界温度的提高也会带来临界磁场的提高,如能采取适当的工艺措施,临界电流也可提高。近年来,应用超导材料铌钛(NbTi)、铌三锡(Nb₃Sn)的性能、成本、稳定性等工业技术问题相继解决,除交流复合导体外,这类材料的工业生产已无原则上的困难。大量的研究力量自然转到探索高临界温度超导体方面来。目前,临界温度最高的超导体是铌三锗(Nb₃Ge), T_c 为23.2K,这离在液氢(常压沸点为20.4K)下有效工作已相差不远了,只要再提高5度左右就可实现。这是近期的第一目标。它的实现足可以使超导体在电力工程上的应用出现一次巨大的飞跃。广为人们关注的受控热核反应研究是为了寻找新能源。超导体的研究是为了最大限度地减少能量的无意义的消耗,同时又会使设备变得小巧。因此,探索高临界温度的超导体和受控热核反应的研究有同等的重

要意义。

对提高临界温度的潜力,目前看法不一。有人较悲观,其理由有二,一曰临界温度一直提高得很慢,已离上限不远;二曰先要明确临界温度的上限,否则为盲目实践,但是超导体的发展和人类对它的认识的历史,正好反驳了上述两种观点。临界温度虽然提高缓慢,但一直在提高,而这种提高,正是人类认识和改造世界能力不断提高的结果,而人类总是不断发展的。明确上限是个理论问题,目前以比较成功的电声子耦合理论为基础的几种临界温度方程的数值解都表明临界温度的上限在30—40K以上,这与一些经验规律的结果也是一致的。当然还可能出现其他新的超导机制(不同于电声子机制),不同的机制临界温度的上限也会不同,如激子机制,有人认为是室温。准确的像热机效率中的“卡诺循环”一样的限制,现在还没有认识到。认识的不断深化可以解决这一问题,但首要的是实践。没有实践,永远也不能明确临界温度的上限。

二、从BCS理论到强耦合理论

现在解释超导现象的唯一成功的理论是电子-声子耦合理论^[11],也称为BCS理论。

金属是由离子晶格和电子所组成,而电子与电子,离子与离子以及电子与离子之间都存在着相互作用。电子间通常有库仑排斥作用,但由于正离子背景的存在,电子间的相互作用不再是长程的库仑作用,而是短程(约为 10^{-7} — 10^{-8} cm)的屏蔽库仑作用,这个作用力比库仑力弱。另外,由于电子与离子间存在着相互作用,在电子运动过程中会激起周围离子的振动,而离子间是互相制约的,这样电子的运动就引起了离子晶格的振动,也就是激发出声子。激发出的声子,又通过声子与电子间的相互作用,改变了其他电子运动状态(即激发的声子与其他电子发生作用)。这样电子与电子之间通过激发声子产生了间接的相互作用,这个作用可能是吸引的,也可能是排斥的。对于能量在费米面(费米面是电子在动量空间分布的形状)附近、厚度为 $\hbar\omega_D$ (\hbar 为普朗克常数, ω_D 为德拜频率)的区域内的电子,这个力是吸引的;若大于屏蔽库仑斥力,则一对电子间出现束缚态。若充分发挥吸引力的作用,第一要限制一对电子的能量在费米面附近,第二要它们的动量和自旋相反,结果在金属中的电子“气体”存在一个比正常金属最低能态(费米面呈球形分布)更为稳定的状态,即超导态。在超导态中费米面附近的一对对动量和自旋相反的电子结成束缚对,即电子对。这就是成功的BCS理论的基本物理图象^[11]。BCS理论对于大多数元素是成功的,但对于铅(Pb)、汞(Hg)、过渡金属和化合物,其理论与实验偏差相当大。这种偏差是由于BCS理论作了一些简化,这种简化在电声子相互作

用较弱时是允许的,而较强时则不能忽略。所以又出现了强耦合理论,这不是什么新机制,只是考虑了被BCS理论简化的内容,使之符合强耦合的情况。BCS只考虑了发生在动量和自旋相反的一对对电子间的效果最大的部分,而忽略了其余的;BCS使用了“一个电子状态”这个概念,这种单电子态的概念在耦合较强时也就不合实际,因为所谓“某个电子能量”实际上是互相作用着的许多电子所公有能量的一部分,而在某一能态上的电子是有“寿命”的。这样在强耦合情况下,应该考虑电子的运动和色散关系的变化情况。另外BCS假定一对电子间的吸引作用是瞬时发生的,实际上,由于通过晶格振动而发生的相互作用必然有时间上的推迟。麦克米伦(McMillan)考虑了这些因素,给出了修正的临界温度公式^[12],这个结果比BCS进了一步。但是麦克米伦为了便于临界温度公式的求解,同样也作了一些简化和近似,特别是省略了非零温度下声子统计分布的因子,同时由于当时缺少适当的实验数据,在计算时,借用了铌的伊莱什伯格(Eliashberg)函数 α^2F (这是声子频率的函数,可以用单电子隧道测出)和声子谱 $F(\omega)$ (声子按能量的分布),实际上,各种材料的 $\alpha^2(\omega)F(\omega)$ 和 $F(\omega)$ 都并非一致。因此其数值解虽然比BCS的结果更符合于强耦合的情况,但也并不太好,同时得出了两个有争议的结论。第一个结论是提高临界温度要依靠材料的“弹性软化”。这个结论为近年的工作所否定,是片面的。第二是临界温度的提高受电声子耦合强度的平均值参数 λ 的限制, λ 的最佳值为2。1975年艾伦(Allen)和戴恩斯(Dynes)^[13]重新考察了临界温度方程的数值解。他们利用了近年实验中得到的大量数据,把积分方程严格地变成无穷次代数方程用计算机求解,这样避免了像麦克米伦那样的被迫省略(代表非零温度的声子统计分布因子),其结果与实验符合得更好。为了肯定这个结果,他们特地制备了一个铅铋合金($Pb_{0.4}, Bi_{0.6}$)的无定形样品,测量了 $\alpha^2F(\omega)$,据此算出 $\lambda = 2.59$,实验点恰好落在给出的理论曲线上,这组数据证明了他们解的正确性。在 $\lambda \leq 1$ 时,可以得到麦克米伦的公式。在 $\lambda \ll 1$ 时(即弱耦合情况)则得到BCS的结果。而在 $\lambda \gg 1$ 时,BCS麦克米伦的公式失败,其临界温度是一个渐近公式

$$K_B T_c = 0.182 \sqrt{\lambda \langle \omega^2 \rangle}, \lambda \gg 1.$$

$\langle \omega^2 \rangle$ 为声子频率的平方平均值。

K_B 为玻兹曼常数。

艾伦和戴恩斯由此认为,只有在 λ 很大时临界温度才能达到饱和最大值, $\lambda = 2$ 的限制是不对的。也就是说临界温度的提高不受 λ 的限制,而是 λ 越大(即耦合越强)越好。另外,他们认为麦克米伦关于“弹性软化”的概念是片面的,要使临界温度提高,应当使 $\alpha^2F(\omega)$ 和其泛函导数 $\delta T_c / \delta \alpha^2F(\omega)$ 的峰值的相对位

置最佳,因此为提高 T_c ,有时要求 $\alpha^2F(\omega)$ “软化”(峰值向低频移动)有时则要求“硬化”(峰值向高频移动),以使两者峰值接近重合。按艾伦和戴恩斯的公式,即使 $\lambda = 2$,其临界温度极大值 $T_{c,max}$ 也比麦克米伦结果大 40%,即 40—55K。总之艾伦和戴恩斯的观点是,强化离子对电子的势(梯度),使 λ 增大(电声子耦合增强)是提高临界温度的主要途径。然而这种相互作用过强会发生电子从公有化的能带态向局域化的原子间的共价态的转化,甚至这时晶体会变成非金属,即会发生“有利的结构”的崩溃,而使临界温度下降,或甚至变成不超导的非金属。所以要在那些结构不稳定(而这种不稳定主要地不是由“弹性软化”造成的),但又没有变成非金属的材料中寻找高临界温度超导材料。实际上高临界温度的超导材料结构常常是不稳定的,这种不稳定性,我们称之为“共价不稳定性”。

对于艾伦和戴恩斯的结果也有人有不同看法。利文斯(Leavens)^[6]认为伊莱什伯格函数 $\alpha^2F(\omega)$ 对频率 ω 的积分值 A 是限制临界温度的重要因素,他对各向同性的超导材料得出:

$$K_B T_c \leq 0.2309 A,$$

A 因材料不同而不同。同时他认为艾伦和戴恩斯的结果不是严格正确的。

艾伦和戴恩斯的工作虽然有些疏忽,但基本上还是可取的,是应该肯定的。当然他们也省略了一些电声子相互作用更精细的内容,例如,在相互作用时声子谱也要发生变化, $d(f)$ 电子既有直接的影响也有重要的间接作用(通过影响 $S-P$ 电子的数量和组态和离子对 $S-P$ 电子的势而发生作用)。这样情况更为复杂,而且很多情况还是很不清楚。因此虽然强耦合理论对探索高临界温度超导体表现出可信的指导作用,但是对于实现高临界温度的条件即结合具体材料来实现有利的结构还是很不清楚的。这不仅是结晶化学的问题,也是重要的理论课题。“共价不稳定性”问题是个关键,意义很大,这个问题的解决对于确定临界温度的准确的上限会提供有意义的结论或信息。

三、探索高临界温度超导体的几个可能途径

目前在几千种超导材料中临界温度高于 20K 的只有 4 种: 铌三锗 (Nb_3Ge) 23.2K, 铌三铝锗 ($Nb_3(Al, Ge)$) 20.7K, 铌三镓 (Nb_3Ga) 20.3K, 铌三铝镓 ($Nb_3(Al, Ge, Ga)$) 20K, 都是立方的 $A15$ 结构材料。已有工业生产的铌三锡 (Nb_3Sn), T_c 为 18.1K, 也是 $A15$ 结构的。立方结构只有一个可变的晶格参数,使它发生变化需要较大的能量,因而较能抵制“共价不稳定性”导致的相变。同时在 $A15$ 结构中,过渡金属原子排列成密堆积键而配位数低,接近于共价键的结

构而又尚未成为非金属,按理论分析有利于出现高的临界温度。因此,为探索高临界温度超导体,人们自然关心 $A15$ 结构材料。为解释 $A15$ 结构材料的超导性,拉伯和费里德尔(Labbe, Friedel)^[5]提出了一维链模型。这个模型对于 $A15$ 的 A_3B 化合物(A 为钒 V , 铌 Nb , 钽 Ta 等过渡族元素, B 为 III_A 族、IV_A 族或其他过渡族金属元素), B 为非过渡族元素时比较有效。但是也有不满意的方面,这与理论不够完善和实验数据不足有关。对 $A15$ 结构材料的理论的认识,目前在很大程度上取决于较大块的 $A15$ 结构材料单晶样品的制备。

按目前的理论和经验规律分析,铌三锗和铌三镓还没有达到本身的临界温度极限值,人们试图通过工艺的改进再进一步地提高。同时在不断深化对 $A15$ 材料的认识的基础上探索新的 $A15$ 材料。从周期表上人们看到铌三锗比铌三锡的临界温度高,那么铌三硅又如何呢? 铌三镓的临界温度比较高,那么铌三砷又如何呢? 理论上^[6]和经验规律预言^[7]铌三砷的临界温度高于 23K, 可能达到 25—38K! 但是 $A15$ 结构的铌三砷比铌三锗更难获得(铌三锗从最初临界温度 6K 到获得比较理想的 $A15$ 相而使临界温度达 23.2K, 差不多花了十年时间!), 因为其自由能较高,很容易转变成其他低自由能的结构^[7]。按照从结晶化学定律而得到的原子尺寸比的判据^[8], 使用泡令(Pauling) CN-1 单键半径计算原子半径 r , 对第 4、第 5 周期元素(对 A 原子而言)应满足

$$0.87 < r_A/r_B < 1.10$$

才能生成 $A15$ 结构。对铌三锗, $r_A/r_B = 1.10$, 对铌三砷, $r_A/r_B = 1.11$; 对铌三硅, $r_A/r_B = 1.14$ 。铌三锗处于边缘区,比较理想的 $A15$ 铌三锗也是近年的成果^[9]。而 $A15$ 的铌三硅和铌三砷则更难合成,近年来,工艺的改进,人们用电子束蒸发^[10], 溅射^[11], 气相沉积^[12]和悬浮熔炼^[13], 虽然制出了有 $A15$ 结构的铌三硅,但临界温度不高,最高不过 9.4K。其原因是不理想,即错位、组分偏离和杂相存在。然而也正是这些不理想的因素才使 $A15$ 结构稳定下来。所以若得到理想的 $A15$ 结构的铌三硅,在通常条件下是不可能的。

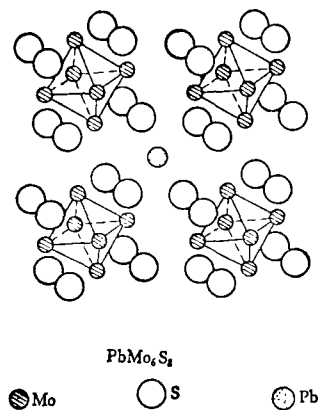
从改变原子半径比入手,可以采用高压手段。铌、硅原子在高压下压缩系数不同^[14], 铌在高压下比硅更易压缩。采用 1 兆巴以上的压力有可能获得 $A15$ 铌三硅。同时在高压下得到的 $A15$ 铌三硅晶格常数比较小,这样临界温度可能更高。有人声称^[15], 已用爆炸法制出了含有 $A15$ 结构的铌三硅,临界温度为 18.5—19K。

除高压手段外,可以用第三组元和杂质来稳定 $A15$ 结构,这种办法对铌三锗是有效的,铝作为第三组元加入,生成了铌三铝锗,其临界温度高于铌三铝而低于铌三锗。氧作为杂质稳定了铌三锗的 $A15$ 结构,比较理想的 $A15$ 结构铌三锗 ($T_c = 23.2K$) 正是因氧的存在而生成^[9]。对于铌三硅和铌三砷,从前面所述的

强耦合理论可以分析,由于锗、硅、砷的原子小,铌与铌原子之间比较接近, d 电子的相互作用增强,而使电声子耦合增大,造成结构不稳,而容易引起结构崩溃。第三组元的加入,或者错位,或者替代,或者富铌,加大了铌与铌原子的间距,也减少了态密度,使耦合作用减少而形成了亚稳的 $A15$ 结构,但是牺牲了理想结构所应有的高的临界温度。如果方法适当,虽然牺牲了理想的 $A15$ 结构的高的临界温度,但却得到了相对比较高的临界温度,如铌三铝锗。然而按一维链模型,错位对临界温度牺牲太大,这也是为什么目前得到的 $A15$ 铌三硅临界温度不高的原因。然而我认为第三组元的选取是要遵从一定客观规律的。这里我们不准备仔细地谈它。第三组元的选择应当满足两个条件,第一本身能与铌形成比较稳定的 $A15$ 结构,第二其电子态密度要比硅的高。这样当硅与铌形成为 $A15$ 结构时,它替代部分硅的位置,又能保持 $A15$ 结构的框架,同时又不破坏铌链,而使临界温度没有太大的牺牲(因为没有错位)。但是按上述两个条件,对铌三硅选择第三组元很困难,铝的态密度与硅差不多,但稍小一点,少量的硅尚能保证 $A15$ 结构,硅一增加 $A15$ 结构就不理想了,甚至破坏了(如硅增加到 10%)。其他的元素作为第三组元,可能有金(Au)、铂(Pt)、钨(W)、铱(Ir),但是由于这四种元素与铌构成的 $A15$ 结构材料临界温度都不太高,因此即使作出了三组元的 $A15$ 铌硅系化合物,其临界温度也不会很高。如铌三金硅,其临界温度不会超过 20K。因此,加入第三组元法对 $A15$ 铌硅系前途并不光明,对于铌三砷或许是有希望的,比如可以做铌三砷锗 $[Nb_3(Ga, As)]$ 。掺杂方法又如何呢?微量氧杂质稳定了铌三锗的 $A15$ 结构,能不能找出一种杂质来稳定铌三硅的 $A15$ 结构呢?这正是应该努力地去寻求的,通过搞清楚氧在铌三锗中的作用,会有助于我们解决铌三硅的问题。我们想,高压手段,和选用适当的杂质是制取理想的 $A15$ 铌三硅的可能途径。当然,若实现这两条,往往必须采用新工艺,新技术。

在高临界温度材料中,早年被发现的氯化钠结构材料也是很引人注目的。韦伯(Weber)^[14]用强耦合理论分析了这类材料,传统的看法是离子对电子的势(的梯度)对同类材料是个常数,但韦伯的分析表明不是常数,而是有相当大的变化。强化这个势的梯度可以增强电声子耦合,从而提高临界温度。铌碳(NbC),铌氮(NbN)都是氯化钠结构,其临界温度分别为 14.3K 和 16K,而三元的铌碳氮(Nb(C, N))同是氯化钠结构,但由于电声子耦合强度的增加临界温度提高。最近有人^[15]作出铌氮铌碳 $(NbN)_{0.72}(NbC)_{0.28}$ 的样品,临界温度为 19.9K。由于这种材料对有序度不敏感,所以为高能物理的应用所重视。从多元角度入手,其临界温度还可以提高。为解决多元的合成问题,新技术(如离子注入器)的引进是很必要的。

过去对几千种超导材料的分析的结果是,有些结构有利于高临界温度,如 $A15$ 结构、氯化钠结构,而有些结构则不利于高临界温度,如尖晶石结构。近年的实践表明,这种说法是片面的。锂钛氧(LiTi₂O₄)是第一个以氧为主的三元化合物,临界温度 $T_c = 13.7K$,其结构正是尖晶石结构,锂钛硫(LiTi_{1-x}S₂)是桥式结构,钛原子一方面与硫原子构成层状的密排六角结构,另一部分与锂原子一起在相邻层间起“桥”的作用,其临界温度为 10—15K。最引人注目的是金属和钼硫(硒)构成的簇化物, $(M_x Mo_4 S_4)$, 和 $(M_x Mo_4 Se_4)$, 其中 M_x 为金属原子。它的结构如图所示。这是一种分



子晶体材料。从超导电性角度讲,有人称它为“零维结构”。金属原子把不同“簇”分开,在同簇内钼原子的平均距离(2.6—2.8 Å)小于相邻“簇”钼原子的平均距离(3.1—3.6 Å)这类材料目前的临界温度通常为 13—15K,有人说达到了 17K^[16]。然而它的上临界场非常高,特别是稀土杂质的加入,临界温度变化不大,而临界磁场大大提高。如铅钨钼钼硫 $(Pb_{0.7} Eu_{0.3} Gd_{0.3} Mo_4 S_4)$ ^[17],上推到 0K 时,上临界磁场达 70 万高斯,比 $A15$ 结构材料的临界磁场高约 30%。对于这类材料,除设法制成线材应用外,从探索高临界温度超导体来讲也很有意义的。如果只限于几种简单的结构去探索,由于地球上的元素就那么多,路子就走不宽,所以一定要着手于复杂的结构。而上述这类“簇化物”从一开始就显示出临界温度相当高。所以深入地研究它更有意义。一面可以在同一系列里去研制临界温度更高的材料;另一面通过对其机制的认识为探索新的簇化物系列,或者结构更复杂的高临界温度超导体开辟道路。将来更高临界温度(比如说 80K)的超导体,很可能就在复杂的结构材料中出现。“感觉只解决现象问题,理论才解决本质问题。这些问题的解决,一点也不能离开实践。”^[18]当前,首先是要实践,同时用强耦合理论来

1) 毛泽东,《实践论》,《毛泽东选集》1 至 4 卷本,人民出版社(1969),263。

分析这类簇化物,加强实验和理论工作,以期不断地深化对它的认识,制出更高临界温度的“簇化物”超导材料。

高德拜温度的元素,在高临界温度超导材料的探索中仍然是值得关心的。从对钯氢(氘) [PdH(D)] 超导体的分析可知,是高德拜温度的氢氘起了作用。钯差不多是铁磁性的强顺磁性元素,这是由于 d 带部分填满的结果。其他金属的掺入给它的 d 带以电子,其磁性大大改变,如加入 70% 原子比的银,钯银合金变成抗磁的。氢(氘)的加入也可以使其顺磁性破坏。当氢(氘)加入达到 $H/Pd > 0.80$ 时,则出现超导性,目前钯氢,钯氘最高的临界温度分别为 9K, 11K。如再加入贵金属铜,银,金,临界温度还要高。最高者为钯铜氢 ($Pd_{0.5}, Cu_{0.4}, H$) 临界温度 $T_c = 16.6K$ 。这类材料很不稳定,工艺过程不相同,其结果也往往很不相同,其中有些细节还很不清楚。最近单电子隧道实验(对于研究电声子机制的超导电性,单电子隧道实验是有力的工具)给出的信息告诉我们,是在钯的点阵中氢(氘)的高频振动(光频支)增强了电声子耦合作用^[13],使之出现了超导性。但是这仍是一个有待进一步解决的问题。用其他元素如锂、硼、碳代替氢(氘),结果都不理想。钯锂 (PdLi) 不超导,可能是锂原子太大之故。钯硼 (PdB)、钯碳 (PdC) 虽然超导,但临界温度远低于钯氢(氘)。而改变“母体”钯(或用钯合金,或用其他金属和合金如钒等),再注入氢(氘)或其他高德拜温度的元素(如碳),这在实验上是可以试探的。就是把高德拜温度的材料(如铍 Be)做为母体,再注入金属元素(如钼 Mo, 铼 Re 等)也有希望,铍铼 (Be_{22}, Re) 的临界温度为 9.67K。可惜铍是剧毒的(作为块状或合金之后就没有毒了),如果解决了防护问题,不管做为“母体”还是做为注入元素,都会得到有意义的结果。

在超导薄膜的研究中,人们发现了非晶态的超导元素比结晶态的临界温度高。非晶态的钼的临界温度是大块情况下的 8 倍! 造成非晶态的工艺过程不同,其结果也不同,特别是稳定性不同。淬火膜在退火后临界温度很容易降低。而离子束溅射的膜则相当稳定。同时不同的气体离子对膜的临界温度也有影响。总之机制还没有搞清,但非晶态的超导材料的研究是应当注意的一个方面。当然也可以结合其他材料的研究(如热处理等对 415 成相的影响)来进行。

为探索高临界温度超导体,人们^[14]提出,低维的(一、二维)“电子-激子”相互作用机制的材料可能有较高的临界温度,甚至可以达到室温。但是到目前为止还没有一个“电子-激子”机制的超导体问世。预言这种超导体可能是有机的带有极化侧链的一维长分子,二维层状结构或者是金属微粒浸在介电物质中。此外,理论上^[20]也讨论了半导体-金属薄层实现激子机构的可能性,如果金属层足够薄($\sim 10 \text{ \AA}$),并且与窄带

半导体界面紧密接触,使得金属中费米面上的电子可以借隧道效应进入半导体能隙中,在半导体中产生虚激子,借助于交换虚激子使得在金属中形成电子对。利用这一模型重新求解能隙方程,发现在激子声子同时起作用时,临界温度可以大大提高。但是到目前为止还没有另人信服的实验证明。

唯一的一个一维超导体,硫氮链聚合物 (SN)_x 既不是有机的,也不是激子型的,临界温度 $T_c = 0.26K$ 。硫氮聚合物超导的意义不仅在于它是一维的,更重要的是它是聚合物,这为在复杂结构中去探索高临界温度材料开辟了一个方向。

目前所有的二维超导体也不是激子型的,而且临界温度也不高,5K 左右。有人^[11]根据杨振宁提出的凝聚体系中非对角长程有序的概念,从理论上推算后认为,如果在一、二维体系中,超导相仍然是 BCS 型配对的话,考虑热力学的起伏,在有限的温度下,不可能存在非对角长程有序,那么就是说在严格的一、二维体系中不可能出现 BCS 配对型超导相。即不可能超导。但是实际材料,没有严格一、二维的,总会带有三维特征,因此,其超导相还是可能出现的,只是临界温度不会高,这与目前的实验结果符合。但是,预言高临界温度的理论都是基于激子模型的,而对激子模型,无论理论还是实验工作都做不够多。实验上,一个激子型超导体也没有做出来;理论上,激子型的理论又是从 BCS 型超导体理论移植过来的。在这个领域内仍然有很多理论和实验工作要做。

探索有机超导体的过程,很可能会出现良好的有机金属,虽不超导,但导电性能好,这也是很有意义的。目前,实践上已经显露了这个苗头,作为一个大课题,应当注意。与此有关的生命体超导的可能性也是有趣的。

当然,实现超导还可能其他机制,例如,可能存在的弗勒利希 (Fröhlich) 声频等离子体振荡波机制,非平衡态超导电性等。铁电体有七、八种机制,超导体也不能说只有一种电声子机制。新的机制有可能会大幅度地提高临界温度。因此,对已知超导体的认识和对新的结构材料和新机制的探索,是探索高临界温度超导体的方向,而为实现这个目标,必须不断地引进新技术。也就是说,人类认识和改造客观世界能力的不断提高,一定能把超导体的临界温度提高,并使之得到广泛的应用。

参 考 文 献

- [1] Bardeen, J. et al., *Phys. Rev.*, **108** (1957), 1175.
- [2] McMillan, W. L., *Phys. Rev.*, **167** (1968), 331.
- [3] Allen, P. B. and Dynes, R. C., *J. Phys.*, **C8** (1975), L158; *Phys. Rev.*, **B12** (1975), 905.
- [4] Leavens, C. R., *Solid State Communication*, **19** (1976), 395.
- [5] Labbe, J. Friedel, J., *Phys. Rev.*, **158** (1967),

647.
 [6] 朱宰万、徐济安,《超导转变温度的计算》,将发表。
 [7] Dew-Hughes, D., *Cryogenics*, August (1975).
 [8] 罗启光,《A15 结构的稳定性判据》,中国科学院物理研究所 1961 年工作报告。
 [9] Gavalier, J. R., *Applied Phys. Letters*, 29-5 (1976).
 [10] 冶金部长沙矿冶所、中国科学院物理研究所, 1976 年全国低温超导会议报告(长沙)。
 [11] 徐济安,朱宰万,《高压下 A15 结构 Nb₃Si 合成条件的估计》,《物理学报》, 25-6 (1976).
 [12] Пан, Б. М., и Дяр., *ЖЭТФ Письма*, 21-8 (1975), 494.
 [13] 中国科技大学、南京大学,《谈耦合超导理论》, 1976, 合肥会议报告。
 [14] Weber, W., *Phys. Rev.*, B8 (1973), 5093.

[15] Leger, J. M., *J. Low Temperature Phys.*, 14-3 (1974), 297.
 [16] Matthias, B. T., *LT-B*, Vol. 3, p. 416.
 [17] Fisher, O., et al., *J. Phys.*, C8 (1975), L474.
 [18] Silvermanm, P. J., et al., *Phys. Letters*, 53A (1975), 221; Ganguli, B. N., *Z. Physics*, 265 (1973), 433.
 [19] Little, W. A., *Sci. Amer.*, 212-2 (1965), 21.
 [20] Allender, D. Bray, J. et al., *Phys. Rev.*, B7 (1973), 1020.
 [21] Hohenberg, P. C., *Phys. Rev.*, 158 (1967), 383.
 [22] Gavalier, J. R., *Appl. Phys. Letters*, 23 (1973), 480.
 [23] Gavalier, J. R. et al., *IEEE Trans MAG-11-2*, (1975), 192.
 [24] Kawamura, H. Tachikawa, K., *Phys. Letters*, 50A-29 (1974).

质子激发 X 射线分析

活化分析组

(上海市原子核研究所)

一、引言

随着现代工业的发展,环境保护日益成为一个重要课题。毛主席和党中央历来高度重视环境保护工作。我们敬爱的周总理曾多次对这项工作下过指示,以保护人民的健康和自然资源。当前,我们在以华主席为首的党中央的英明领导下抓纲治国,更要发扬大庆的“三老四严”的作风,做好环境保护工作。要做好这项工作,显然在技术上首先就要测定环境污染的状况。空气、水、土壤到底被哪些元素所污染?含量又是多少呢?测定的办法是多种多样的。这里我们介绍一种七十年代新兴的分析元素的物理方法,就是“质子激发 X 射线分析”。这种分析方法不仅可以用于环境保护方面,还可以用于生物学、医学、农学和固体物理学等许多领域。

质子激发 X 射线分析是在核技术基础上发展起来的一种新的元素分析方法,是 X 射线荧光分析中的一个新分支。

什么又是 X 射线荧光分析呢?它的原理可简述如下:

首先以高能粒子(如光子、电子或者是质子等其它重的带电粒子)轰击样品,使待测物质的原子受激,其内壳层电离;随后(约 10^{-13} 秒数量级)原子内电子重新配位,即内壳层电子空穴由较外层的电子填充,并同时以

一定几率(荧光产额 ω) 放射出特征 X 射线。其能量就是这个外层电子原来的能级和空穴能级间的能量差值。这两个阶段的示意图见图 1。测得该特征 X 射线的能量即可知道是什么元素;测得其强度即可知道该元素的含量。这就是 X 射线荧光分析的定性、定量基础。一般的 X 射线荧光分析是采用 γ 光子或高能电子

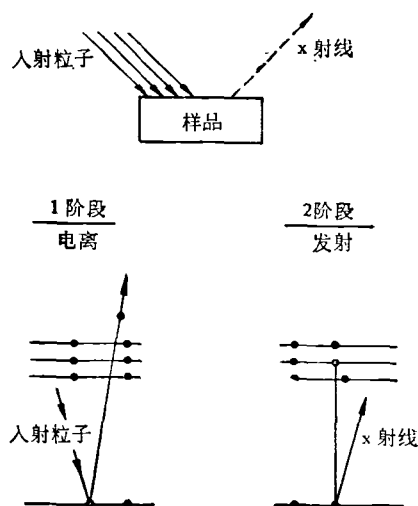


图1 带电粒子激发 X 射线原理图

第 1 阶段,入射粒子使原子内层电子电离,留下一个空穴(图中用 0 表示)。第 2 阶段,外层电子填补这个空穴,产生 X 射线(在外层也留下一个空穴)