

低温超导物理学中的重要实验史话*

刘冰 任兰亭

(石油大学(华东)应用物理系 山东东营 257061)

摘要 综观超导发展史,实验既是创立超导理论的基础,也是检验超导理论的惟一手段.正是实验的发展,不断揭示了超导的各种新现象,日益加深着人们对超导电性的认识,促进了超导物理学的发展和应用.文章回顾了低温超导发展过程中的一些重要实验,探讨了这些实验的思想及其对超导发展的重要促进作用.通过对超导实验历史材料的研究,我们不仅可以学到科研技能和了解科学新现象的发现过程,而且可以学到正确的科研态度和方法.

关键词 零电阻效应,迈斯纳效应,同位素效应,约瑟夫森效应

REVIEW OF LANDMARK EXPERIMENTS DURING THE DEVELOPMENT OF LOW TEMPERATURE SUPERCONDUCTIVITY

LIU Bing REN Lan-Ting

(Department of Applied Physics, University of Petroleum, Shandong 257061, China)

Abstract An overview is presented of the history of superconductivity. Superconductivity theories were based on experiments and validated by them. These experiments revealed many novel superconducting phenomena, promoted the understanding of superconductivity and accelerated its development and applications. Certain landmark experiments and the ideas behind them are reviewed.

Key words zero resistance effect, Meissner effect, isotope effect, Josephson effect

从实质来讲,物理学是一门建立在实验基础上的科学.任何物理概念的确立,原理和定律的发现,都有着坚实的实验基础.在超导物理学史上,许多关键问题的解决最后都诉诸于实验,如零电阻现象和迈斯纳效应是超导的两个基本判据;同位素效应的发现,能隙和相干长度的概念等为建立超导微观理论准备了必要的条件.不断发展着的超导电性理论始终没能确切的预言在何种具体的物质中会发现超导电性,使得探索高 T_c 超导材料的工作基本上带有经验或半经验的性质.正如马梯阿斯所描述的那样,“理论对于寻求具有高 T_c 的材料方面并没有贡献.转变温度的一切提高都毫无例外地曾是,而且仍然是实验的结果,或有时是一种半经验的处理方法的结果”,这种研究方法有时甚至被戏称为“炒菜式”的方法^[1].这更体现了实验在超导研究历史过程中的重要性.通过对超导实验历史材料的研究,我们不仅可以学到科研技能和了解科学新现象的发现过程,而且可以学到正确的科学态度和一般的方法论知

识,使得我们尊重公正的标准,严密的逻辑和假设的实验证实,制止在形而上学的、神秘的或是神学的预想的基础上对新的或未被解释的现象进行推理.我们应该能够区别“发现的脉络”和“辩护的脉络”——科学的假设可以以一种任意的方式来自有创造性的头脑,但它们最终必须面对同实验和观察相对照的检验^[2].

1 零电阻效应的发现

随着人们注意到纯金属的电阻随温度的降低而减小的现象及低温的获得,金属电阻在低温区的变化成了被关注的问题之一.在氦得到液化前,金属的电阻在绝对零度附近将如何变化,人们只能是进行猜测.例如,能斯特的重要发现——熵能随温度趋于零度而趋于零,表明金属的电阻随温度降低而减小,

* 2000 - 09 - 05 收到,2000 - 11 - 06 修回

并最终在绝对零度时消失;杜瓦在液氢温区研究了铂的电阻,发现铂的电阻随温度下降而下降的速度比理论预期的要慢得多.显然这是两种相反的观点且具有代表性^[1].就是在人们对低温下金属电阻如何变化感到困惑不解的时候,昂内斯(Heike Kamerlingh Onnes)加入到探索者的行列中来.

昂内斯由于掌握了液化氦技术,可以在液氦的低温下进行实验,因而具备了从实验上来解决这一问题的条件.昂内斯从事低温电阻的研究最初是受到开尔文的影响^[3].1902年,开尔文认为电子将随着温度的降低而凝结在金属原子上,这会使金属的电阻变得无限大.受这一思想的影响,昂内斯最初认为纯金属的电阻随温度的降低应先达到一个极小值,随着温度的进一步下降,电阻又会重新开始加大,在绝对零度时变为无限大.昂内斯由此把自己的研究重点转移到低温下的金属电阻上来,事实证明这是一个极有远见的选择.

研究极低温下物性问题的成熟时机是实现了氦的液化而能达到4K到1K的极低温区.在获得了液氦后,1911年2月,昂内斯组织研究在液氦温度下铂和金的电阻并提出了附加的杂质电阻概念.他发现铂的电阻在4.3K以下是一个定值,并认为这个定值可能是由杂质引起的.若是很纯净的铂,其电阻很可能在氦的沸点下消失为零.因此,昂内斯放弃了电阻在绝对零度时趋于无限大的观点.他认为,绝对纯的铂的电阻应在液氦的温度下消失.他甚至利用普朗克量子概念,并类比爱因斯坦于1907年提出的量子固体比热理论,提出一个新的电阻理论来说明金属的电阻在绝对零度时减小为零.下一步,就是要用更纯的金属来检验这一理论.

在以后进一步的研究工作中,昂内斯采用尽可能纯净的金属样品做实验,以排除杂质电阻的影响.汞在常温下可以连续用蒸馏法提纯,是当时可利用的最纯的金属.因此,昂内斯选择汞为研究对象.他让一位叫霍尔斯特(Gilles Holst)的学生助手去具体测量汞在极低温下的电阻行为,结果发现了大为出人意料 of 奇特现象.在实验中发现:当冷却至氦的沸点(4.2K)时,电阻突然降到零;当升高温度到4.2K时,这种现象消失;再冷却时这种现象又会出现.得到实验结果报告的昂内斯又重复实验多次后终于确认:在4.2K附近汞的电阻已经降到该实验室仪器无法测出的程度^[4].这证实了他的设想:超导态是物质的一种新状态,它只依赖于状态参量(如温度),而与样品的历史无关.这实际上是人类第一次观察到的

超导电性.从此,超导物理学这一学科便诞生了.

1912—1913年间,昂内斯又发现了锡在3.8K和铅在7.2K电阻消失现象^[5].同时还有两项重要发现:超导体电流愈强,临界转变温度就愈低;对于不纯的汞,其电阻消失的方式和纯汞一样.这一结果出乎了预料,这就进一步否定了昂内斯自己先前的观点——只有纯金属电阻才会在液氦温度下消失的理论.为了进一步测量超导态下电阻减小的程度,昂内斯于1914年4—5月间做了更巧妙的实验.他先把超导铝环置于磁场中,然后降温使其进入超导态,再将磁场撤去,超导环中产生感应电流.通过观察感应电流的衰减情况,发现直至液氦完全蒸发,两个多小时内没有看到电流有丝毫衰减的迹象.昂内斯由此实验估计超导环的电阻率不会超过 $10^{-16} \Omega \cdot \text{cm}$.其后柯林斯(Collins)曾使一超导环中的电流持续了约两年半之久而未发现电流有明显变化.奎恩(Quinn)等人指出超导态铅的电阻率小于 $3.6 \times 10^{-23} \Omega \cdot \text{cm}$ ^[6].法奥(J. File)和迈奥斯(R. G. Mills)利用精确核磁共振方法测量超导电流产生的磁场来研究螺线管内超导电流的衰变,结论是衰减时间不低于十万年^[7].

2 迈斯纳效应的发现

从物理学(如量子论和相对论)的发展史中,可以明显地看出,人们往往不能立即深刻地意识到一个新发现的重要意义,不能立即接受新出现的“反常”概念,而且总是力图将新的发现纳入已经建立起来的旧理论体系之中.当实验数据和新发现日益积累且不断冲击旧观念时,旧观点才被放弃.这种思维方式严重束缚了科学的发展.在极低温下,某些金属会显示出超导电性,已为世人承认.但在1911—1933年间,包括昂内斯本人在内,只是把超导电性看成金属正常导电机理一种特殊的情况,企图把超导机制纳入原有的导电理论体系,而没有认识到超导体与正常导体的本质区别.

自1911年发现超导体到1933年间,人们普遍认为零电阻现象是超导体的最基本性质,很自然地吧超导体看作理想导体——体内无随时间变化的磁场,它的磁化状态与达到该状态的具体过程相关,是不可逆的,并由此得到的所谓磁场“冻结”被认为是不验自明的理论,为人们深信不疑地接受,却忽略了对超导体磁性质的认识.德国的迈斯纳(Walter Meissner)注意到超导体在有磁场时的转变中,有滞后效

应.他说:“这种滞后现象首先使我想可能是磁导率发生了变化.在产生超导电性时,如果用来测量的电流和它的磁场分布保持不变,那就没有理由出现磁滞后现象.”为了判断超导态的磁性是否完全由零电阻决定,1933年,迈斯纳和 R. Oehsenfeld 测量了 Sb 和 Pb 样品在磁场中冷却到转变温度以下的外部磁通分布情况^[8].实验是把一个圆柱形样品放在垂直于轴的磁场中冷却到超导态,并以小的检验线圈检查样品四周的磁场分布情况,发现结果与前人的认识(磁场保持在超导体内不变)截然不同:不论是先降温后加磁场,还是先加磁场后降温,只要是进入了超导态,外部磁场分布将发生改变,磁能量被完全排斥在超导体之外;当撤去外磁场后,磁场完全消失.这说明,不管达到超导态的途径如何,只要在临界温度以下,超导态内的磁感应强度总是为零,即具有完全抗磁性.后人称之为迈斯纳效应.

一个有趣的关于超导体完全抗磁性的实验是阿卡迪也夫(Arkadiev) 做的悬浮磁体实验^[9]: 当一个小的永久磁体降落到一超导态表面附近时,由于永久磁体的磁通线不能进入超导体,永久磁体与超导体之间存在的斥力可以克服小磁体的重力,使得小磁体悬浮在超导体表面一定的高度上.

这种完全抗磁性是超导体的独立于零电阻性的又一个基本特性,使人们意识到超导态是一个真正的热力学态.它的发现是超导研究的第一块里程碑,不仅使人们对超导态的本质有了全新的认识,而且为可逆热力学在超导方面的应用奠定了实验基础.从超导体为理想导体到超导体为理想抗磁体的观念的转变,是对超导体本质的认识的根本转变.能够想到做这样一个实验并且敢于依据实验结果提出上述惊人的观点,表明了迈斯纳善于从细微的现象中发现深刻的物理本质的敏锐性.

3 基佐姆的实验——热力学应用于超导体的可能性^[10]

早在1924年,基佐姆(Keesom)首先建议把热力学用于讨论超导态和正常态之间的相变问题^[6].1930年12月,他和克卢修斯(Klusius)测量了液氦比热,发现在约2.19K处有一跃变.1931年1—5月间,他和恩德(Ende)测量了在1.3—21K间锡和锌的比热,发现“锡的克原子比热在3.7K或其附近经历一迅速变化——跃变.紧靠3.7K以下的克原子比热大于紧靠3.7K以上的克原子比热”,“这温度同锡变为

超导的转变点相一致,或者说非常接近.这表明克原子比热的特殊行为与超导现象存在着联系”.1932年5月,基佐姆与科柯(Kok)测量了3.5—3.9K间锡的比热,证明了“这变化与超导向非超导的转变恰好重合.阻碍超导电性产生的磁场,也阻碍比热变化.向超导的转变与转变热无关”.根据上述液氦和超导体比热不连续的实验,1933年,厄任费斯脱(Ehrenfest)首次提出了热力学中二级相变的概念.拉特格斯(Rutgers)将二级相变的理论用于超导体,得出了在超导转变点比热的跃变同临界场对温度的导数间的关系——拉特格斯公式.1934年,基佐姆等把已有的锡和铊的比热数据同拉特格斯公式进行比较,发现比热跃变的实验值与理论值非常相符,这进一步暗示了热力学用于超导体的可能性.1924年,基佐姆和昂内斯对超导体铅进行了X射线的晶体学研究,发现在 T_c 相变前后,晶格点阵结构没有变化.实验还表明^[6],那些依赖于晶格振动的性质,如德拜温度和晶格对比热的贡献等,在正常相和超导相均相同.这就启示人们:超导相的有序是由其中的共有化电子发生某种有序变化引起的.正是在这些工作的基础上,戈特(Gorter)和卡西米尔(Casimir)于1934年提出了超导相的二流体唯象模型.

4 同位素效应的发现

金属是由晶格点阵和共有化电子构成的,其中的电子之间,晶格离子之间,电子与晶格离子之间都会有相互作用.究竟哪一种相互作用对超导电性的产生起着关键性作用呢?同位素效应的发现对解决这一问题起了重要作用.

麦克斯韦^[11](E. Maxwell)、雷诺(C. A. Reynolds)和席林(B. Serin)等^[12]于1950年各自独立地测量了汞同位素的临界温度 T_c ,结果发现超导体的临界温度与同位素的质量有关: $M T_c = \text{常数}$,其中 M 是同位素质量, $a = 0.50 \pm 0.03$.实验表明,电子向超导电子有序转变的过程不受晶格振动影响;如把超导电性看作发生在刚性点阵中,不能预期组成点阵的原子核质量对超导电性的影响.由此人们认识到,在解决超导微观理论时,必须考虑晶格点阵运动和电子过程.当 $M \rightarrow \infty$ 时, $T_c \rightarrow 0$,无超导电性,此时晶格原子不可能运动,自然不会有晶格振动.这就从实验上启发人们:电子-声子相互作用可能是超导电性的根源.同位素效应支持了弗列里希(Fröhlich)基于电子-声子相互作用的超导电性理论^[13],为解决超导

电性的微观图像提供了有益的线索。

5 穿透深度的证实

由于伦敦方程预言了表面透入层的存在,而且当超导体的尺寸与透入层的深度相近时,磁场会透入到样品中心,小尺度的超导体将不具有完全抗磁性,在磁场中的能量会比大块超导体低,就会使临界磁场高于大块样品.这一推论为实验检验提供了一条途径.然而当时制备小尺寸的超导样品是很困难的,而且为使这种材料不具有合金的性质,还应没有杂质和应力,这也是十分困难的.1937年,一位在牛津留学的美国学生庞修斯(R. S. Pontius)利用自制的细铅丝(直径可与计算出的穿透深度相比较)间接地证实了磁场穿透深度的存在,估计值约为 $10^{-9} - 10^{-6}$ cm,不仅观察到临界磁场增加了,而且实验测得的临界磁场增加的数值与理论预测十分符合^[14].

在小样品上测量穿透深度的典型实验是舒恩伯格(D. Shoenberg)等人的实验工作.1939年,舒恩伯格利用大量水银颗粒首次从实验上给出了磁场穿透深度的直接证据^[6].通过对其磁化率的测量,不仅证实了磁场的穿透,而且表明穿透深度是温度的函数.当颗粒线度减小时,磁性质的测量有困难:要测量的磁矩随着样品体积的减小而减小.舒恩伯格用以克服这个困难的方法是:制备由大量颗粒组成的复合样品;要使各颗粒间的距离较大,以使它们之间的相互作用很小,并尽可能使各颗粒彼此相似.起初得到的是在两个温度下穿透深度的比值.为了进一步得到穿透深度的绝对值,舒恩伯格等后来又测量了水银圆柱(由100根直径约为 10^{-3} cm的水银丝组成)的磁化率,得到两个温度下的穿透深度差.两种实验结果结合起来,就可以测定穿透深度的绝对值

$$\lambda = 7.6 \times 10^{-6} / \sqrt{1 - (T/T_c)^4}$$

这与伦敦理论和二流体模型相符,从而肯定了伦敦理论.

舒恩伯格的方法非常清晰地证明了穿透深度的存在,但在测量精度上有限,而且尚需讨论小样品和大样品的穿透规律是否一致的问题.卡西米尔于1940年建议一个用大样品测量穿透深度的方法.取一个圆柱形超导体,设其半径为 $R (\gg \lambda)$.如果圆柱体的长度远大于 R ,则可近似为无限长.在超导体上绕两个线圈.假设初线圈是无限长和无限密的,每米有 n 匝,次级线圈的总匝数为 N .两个线圈的互感由下式决定:

$$M(T) = 2\pi R\mu_0 [D + \lambda(T)] nN,$$

式中 D 是初级线圈和超导体间的间隙距离.卡西米尔试图用这种方法测量 λ .但线圈变形引起的次级效应造成实验上的困难.舒恩伯格等设法避免了这种误差来源,精确测定了穿透深度差.

6 约瑟夫森效应的证实^[15,16]

1962年,英国剑桥大学的研究生约瑟夫森(B. D. Josephson)对超导隧道结进行理论研究时,预言了约瑟夫森效应——在两块超导体之间存在弱耦合时发生超导电流的现象.预言这个效应后,约瑟夫森曾试图亲自从实验上证实.试着在一补偿场中测量结的伏安特性曲线,来观察超导电流,但这一实验失败了.后来,他又同阿德金斯(Adkins)一起将两个隧道结耦合起来,试图观测一个结放出的辐射对另一个结的特性曲线的影响,但这个实验也失败了.现在回顾起来,他失败的一个重要因素是,在实验中使用了高阻结而不是低阻结.

贝尔电话实验室的安德森(P. W. Anderson)分析了在某些样品中没有观察到直流超流的原因,认为是由测量导线向样品发射的电噪声在高电阻样品中足以产生比临界电流大的电流,以致掩盖了超导电流.安德森和罗厄尔(Rowell)观察到在超导锡和铅之间一层极薄的氧化锡势垒中,当电压为零或接近零时,出现了一个异常的直流隧道电流,显然有超导电流存在.这个超导电流不是很小,而是用毫安表就可以测出.这就证实了理论的第一个预言——直流约瑟夫森效应,并且观察到电流对外加磁场是很灵敏的.

安德森认为,有许多学者以前必定已经观察到这种效应(即约瑟夫森效应),但是,这个效应不容易和隧道结短路区分,以致于他们没有认识到发生在他们眼前的现象是什么.的确,早在1932年霍尔姆(Holm)与迈斯纳从实验中发现,隔着极薄氧化层的两块金属(如Sn-Sn, Pb-Sn),当它们都变为超导态时,不加电压也会有电流流过,而且虽然隔着氧化层,但表现电阻为零.1952年,他们的学生迪特里希(Dietrich)重复这个实验,又得到了相同的结果,但都没有引起注意.1961年,贾埃弗和迈格尔(Megerle)多次测量到零电压时的超导现象.他们也是以超导体接触短路去解释,没有详细地研究这些现象,因此错过了发现超导隧道效应的机会.

安德森和罗厄尔的实验虽是霍尔姆·迪特里希、

史密斯、贾埃弗等人实验的重复,但这不是简单的重复,而是目的明确的、概念清晰的探索。正像安德森说的,他们之所以能看到这个效应,是因为他们知道要找寻什么,并且理解看到了什么,同时他们确信罗厄尔能熟练地制造出好的、清洁和可靠的隧道结样品。的确,罗厄尔制成的结的质量,特别他们的低电阻是保证实验成功的关键。约瑟夫森效应的发现,引起了一门新兴学科——超导电子学的创立和发展。

7 结束语

对超导实验史的研究,我们感兴趣的不仅是它的历史,更根本的是要从中找出对当时有用的东西,它具有一种教育、启发和引起争论的价值。通过研究其发展的历史过程,我们可以明白科学研究中的问题最初是如何被提出的;当时为了解决这些问题,在哪些步骤上遇到了阻碍;这些阻碍又是如何一步一步被攻克的。从中我们可以受到启发,就可能有效地去着手解决那些尚未解决的问题。柯林伍德说:“历史并不意味着知道什么事件接着什么事件。它意味着懂得其他人脑子里的东西,通过他们的眼睛来查看他们的处境,并且独立思考他们在处理问题时所用的方法是否正确。”^[17]通过对科学概念的追溯和对科学发现之间的联系的研究,重新发现前辈科学家们实际想法的最初表达形式,搞清在当前的理论结构中所适用的方法,以便能发现在什么地方和在什么方向上作出努力可能会作有助于创新。从研究超导的实验史中,我们发现,科学发现的逻辑起点并不是观察而是问题。因为在观察之前,科学家首先要解决观察什么,为什么观察以及如何观察等先行问题。这些问题明显地取决于科学家所要探讨的科学问题,取决于科学家以猜测或假设的形式提出的对该科学问题的试探性解答^[18]。如果得不到解决,科学观察就无从开始。并且每一个重大超导实验观察中都渗透着理论,这在自然哲学上显示了理论和实验相互促进、共同发展的辩证关系。

参 考 文 献

[1] 林德华编. 超导物理基础与应用. 重庆: 重庆大学出版社,

1992. 22[Lin D H ed. *Based and Application of Superconductive Physics*. Chongqing: Chongqing Univ. Press, 1992. 22(in Chinese)]
- [2] Reichenbach H. *Experience and Prediction*. Chicago: Univ. of Chicago Press, 1938: 6—7, 382—384
- [3] 魏凤文, 申先甲编. 20世纪物理学史. 南昌: 江西教育出版社, 1994. 332[Wei F W, Shen X J ed. *History in 20th Century Physics*. Nanchang: Jiangxi Education Press, 1994, 332(in Chinese)]
- [4] 中国版协科技出版委员会编. 高技术现状与发展趋势. 北京: 科学出版社, 1993. 128[*Actuality and Developing Trend of High Technic*. Beijing: Science Press, 1993. 128(in Chinese)]
- [5] 郭奕玲, 沈慧君编著. 科学家的道路. 北京: 人民教育出版社, 1996. 146[Guo Y L, Shen H J ed. *The Tracks of Scientists*. Beijing: Renmin Education Press, 1996. 146(in Chinese)]
- [6] 章立源, 张金龙, 崔广霁著. 超导物理学. 北京: 电子工业出版社, 1995. 2, 16, 21[Zhang L Y, Zhang J L, Cui G J. *Superconductive Physics*. Beijing: Electron Industry Press, 1995. 2, 16, 21(in Chinese)]
- [7] 任兰亭主编. 大学物理教程(下册). 山东东营: 石油大学出版社, 1999(第二版). 482[Ren L T ed. *College Physics Tutorial* (2nd ed, Vol. 2). Dongying, Shandong: Univ. of Petroleum Press, 1999. 482(in Chinese)]
- [8] Meissner W, Ochsenfeld R. *Naturwiss*, 1933, 21: 787
- [9] Arkadiev V. *Nature*, 1947, 160: 330
- [10] 刘兵编著. 著名超导物理学家列传. 北京: 北京大学出版社, 1988. 28—30[Liu B ed. *Biography of Famous Physicists Studying Superconductivity*. Beijing: Beijing Univ. Press, 1988. 28—30(in Chinese)]
- [11] Maxwell E. *Phys. Rev.*, 1950, 78: 477
- [12] Reynolds C A, Serin B *et al.* *Phys. Rev.*, 1950, 78: 487
- [13] Fröhlich H. *Phys. Rev.*, 1950, 79: 845
- [14] K. 门德尔松著, 张长贵等译. 绝对零度的探索——低温物理趣谈. 北京: 科学普及出版社, 1987. 18[Mende Lesson K. Zhang C G *et al.* trans. *The Quest for Absolute Zero*. Bijing: Science Popularization Press, 1987. 191(in Chinese)]
- [15] 郭奕玲等编著. 物理实验史话. 北京: 科学出版社, 1988. 285—287[Guo Y L *et al.* ed. *Review of Physical Experiments*. Beijing: Science Press, 1988. 285—287(in Chinese)]
- [16] G. L. 特里格著, 华新民, 杨顺华等译. 二十世纪物理学的重要实验. 北京: 科学出版社, 1982. 248—256[Trigg G L. Hua X M, Yang S H *et al.* trans. *Landmark Experiments in 20th Century Physics*. Beijing: Science Press, 1982. 248—256(in Chinese)]
- [17] Collingwood R G. *An Autobiography*. Oxford: Oxford Press, 1939. 58
- [18] C. G. 亨佩尔著, 陈维杭译. 自然科学的哲学. 上海: 上海科学技术出版社, 1986. 13[Hempel C G. Chen W H trans. *Philosophy of Natural Science*. Shanghai: Sanghai Science and Technology Press, 1986. 13(in Chinese)]