

# 本讲目的

- 与超导电现象有关的基本概念?
  - \* 借助于澄清以下几个概念展开
    - # 超导体不是理想导体→**Meissner**效应
    - # **Cooper**对→超导机制
    - # 超导能隙→拆散**Cooper**对所需能量

# 第32讲、专题：超导电性

## I. 传统超导现象及其微观理论

### 1. 低温超导现象

- 临界温度、电流、磁场

### 2. 超导体是否理想导体？

- Meissner效应

### 3. Cooper对

- 超导能隙

### 4. Josephson效应

## II. 铜氧化物高温超导

### 1. 氧化物超导的发现

### 2. 结构共性与超导电性

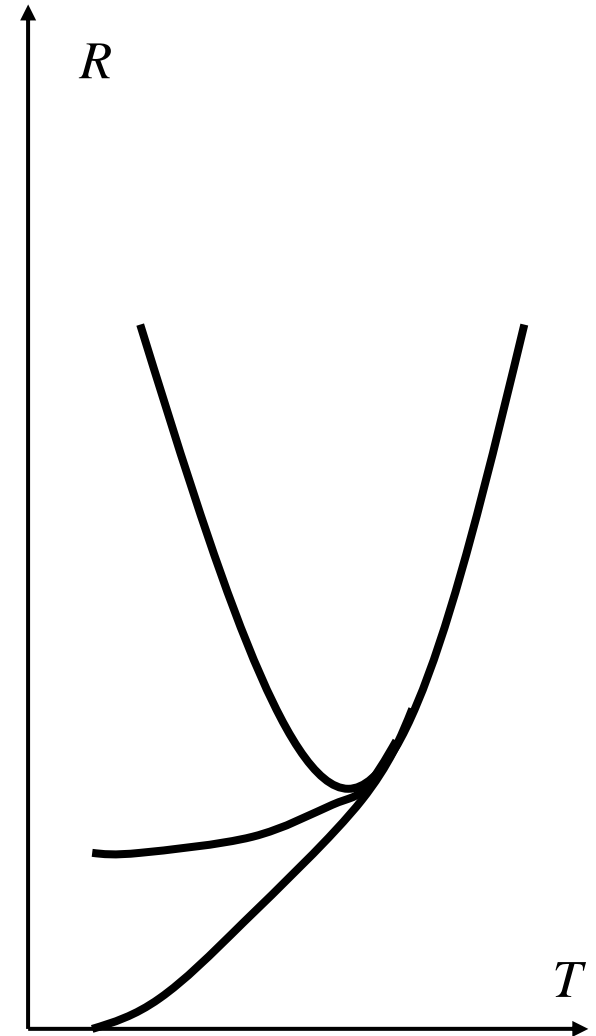
# I、传统超导现象及其微观理论

- 1911年, H. K. Onnes (1913得诺贝尔奖)
- 1957年, J. Bardeen, L. N. Cooper and J. R. Schrieffer (BCS理论, 1972得诺贝尔奖)
- 1962年, B. D. Josephson (1973得诺贝尔奖)

# 1、低温超导现象

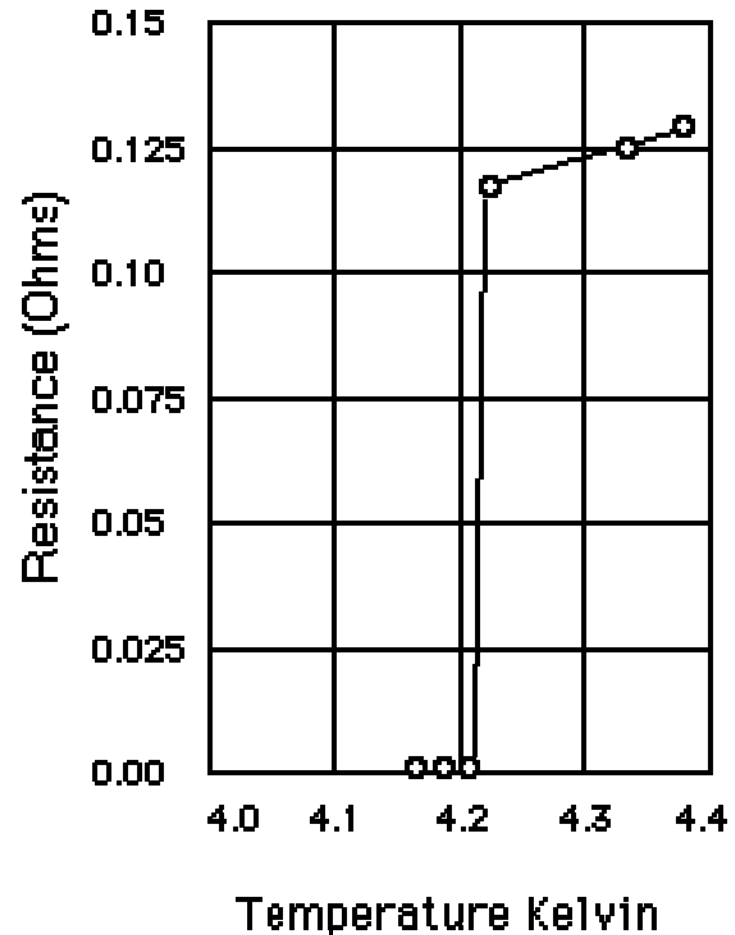
关于低温时金属电阻的推测

1. 如完全来源于电子—声子散射，极低温时 $T^5$ 下降
  2. 如来源于杂质、缺陷散射，则电阻与温度无关趋于常数
  3. 如金属中载流子浓度随 $T$ 下降而减少，则电阻反而上升
- 但1911年Onnes发现，在临界温度 $T_c=4.15\text{K}$ 以下，汞进入了一个新的状态：电阻为零，或，电流一旦建立，永不衰减→他称其为超导态



# Onnes发现超导现象

- 与新技术有密切联系
  - \* 1908年荷兰物理学家Onnes成功液化氦气,  $T < 4.2\text{K}$ , 开创了低温物理研究
- 1911年
  - \* 为观察杂质电阻, 选择当时可提纯最高的水银
  - \* 发现4.15K附近水银电阻突然消失
  - \* 这条曲线是可逆
  - \* Onnes因此而获1913年的Nobel物理奖



• 随后的研究表明

\* 很多金属都有这种性质：有28种元素在常压下具有超导电性，但并不排除在更低温度下，其他元素也有

\* 室温下是半导体，低温时也有超导电性质，且转变温度比纯金属高

\* 但Au、Ag、Cu等良导体没有

材料	$T_c/K$	材料	$T_c/K$
Sn	3.72	Nb <sub>3</sub> Ge	23.2
Tl	2.39	Nb <sub>2</sub> Ga	20.3
In	3.40	Nb <sub>3</sub> Sn	18.05
Al	1.14	Nb <sub>3</sub> Al	17.5
Hg	4.15	NiBi	4.25
Cd	0.56	AuBe	2.64
Ti	0.39	PdSb <sub>2</sub>	1.25
Nb	9.26	TiCo	0.71
Zn	0.88	AuSb <sub>2</sub>	0.58
Ga	3.40	ZrAl <sub>2</sub>	0.30
Ta	4.48	Mo <sub>3</sub> Ir	8.8
Pb	7.19	C <sub>60</sub>	19.2
Tc	7.77	NbN	16.0

# 蓝：标准条件； 绿：高压下

**KNOWN SUPERCONDUCTIVE ELEMENTS**

■ BLUE = AT AMBIENT PRESSURE  
■ GREEN = ONLY UNDER HIGH PRESSURE

1	KNOWN SUPERCONDUCTIVE ELEMENTS																2	
1	IA															0		
1	1	IIA											IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	2
2	3	4											5	6	7	8	9	10
2	Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
3	11	12	IIIB	IVB	VB	VIB	VIB	VII			IB	IIB	13	14	15	16	17	18
3	Na	Mg										Al	Si	P	S	Cl	Ar	
4	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
5	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
6	55	56	57	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86
6	Cs	Ba	*La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
7	87	88	89	104	105	106	107	108	109	110	111	112	<i>SUPERCONDUCTORS.ORG</i>					
7	Fr	Ra	+Ac	Rf	Ha	106	107	108	109	110	111	112						

\* Lanthanide Series

58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71
Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu

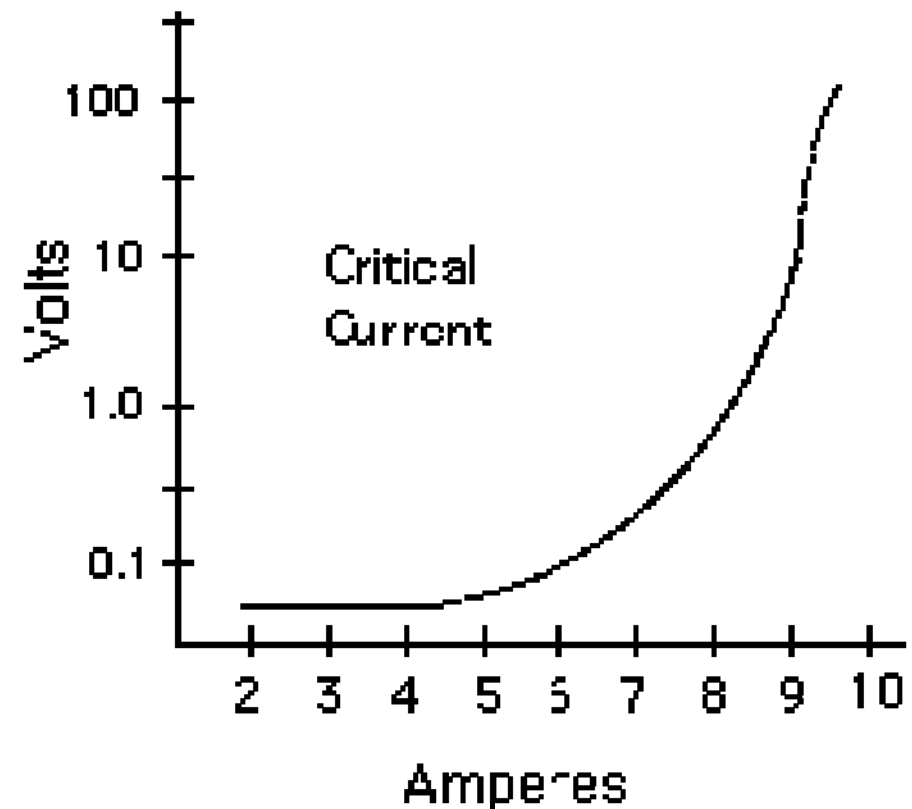
+ Actinide Series

90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103
Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

# 临界温度、电流、磁场

- 既然没有电阻，那就可具有很大的电流呢？
- 不！临界直流电流
  - \* 超过临界电流，超导态被破坏，转入正常态
- 为什么？
- 是被电流自身产生的磁场所破坏

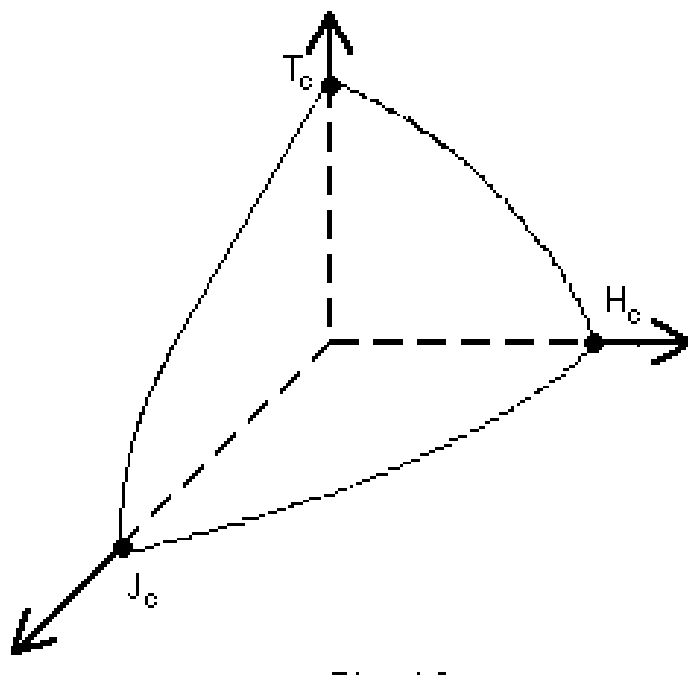
## Critical Current





- 临界温度，临界电流，临界磁场相图

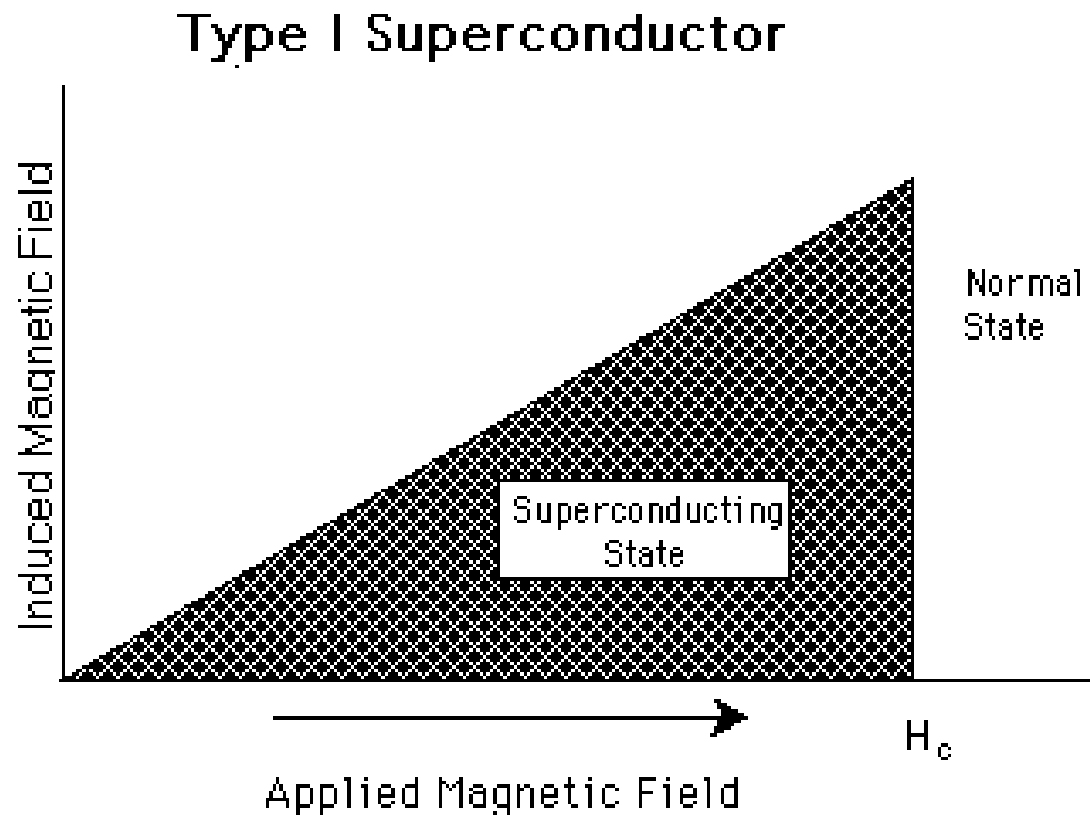
Critical Surface Phase Diagram



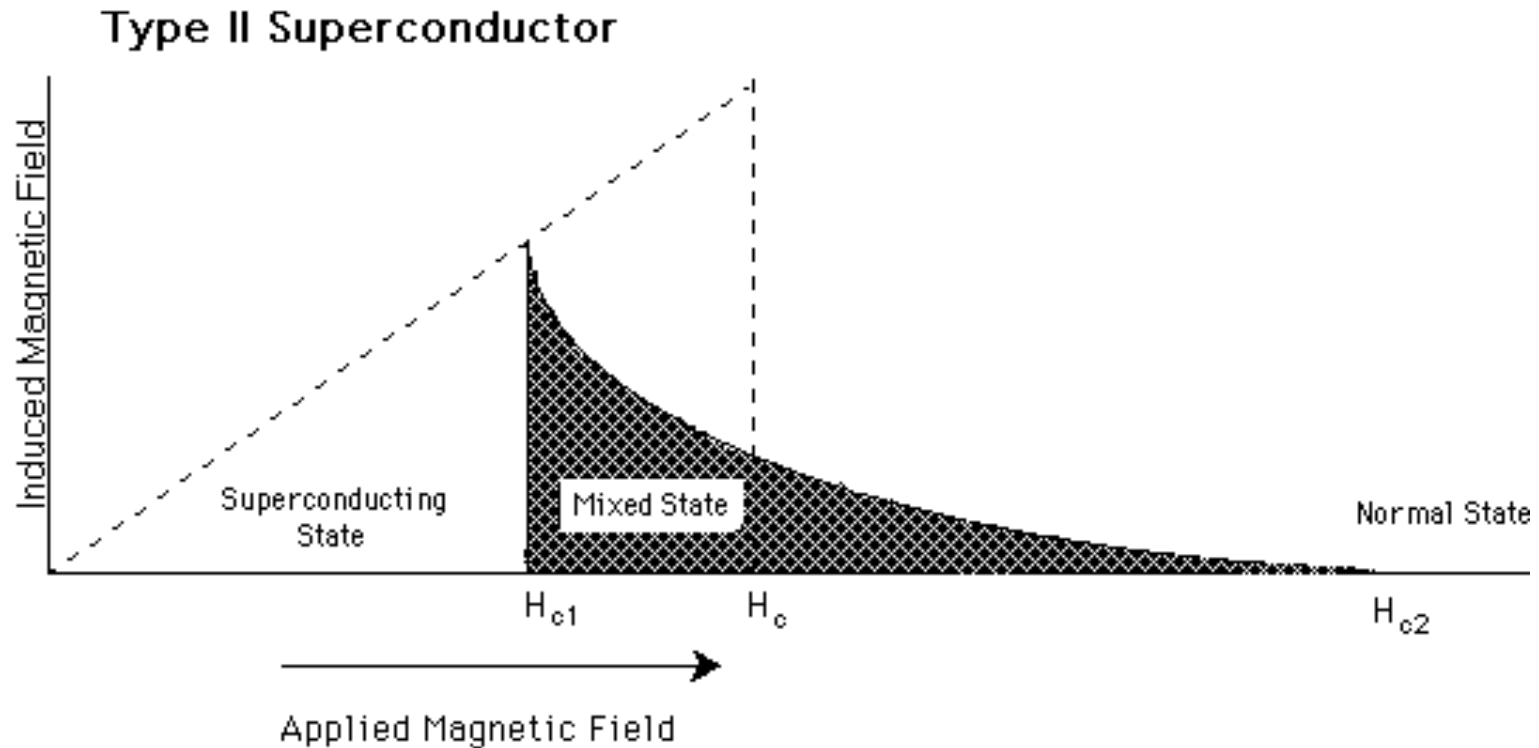
# I类和II类超导体

- 若将磁场加大到一临界值时，磁场会突然进入超导体内部，从而破坏了超导态
- 大部分纯金属属第一类超导体

\*  $H_c$ 较低，使用价值不大



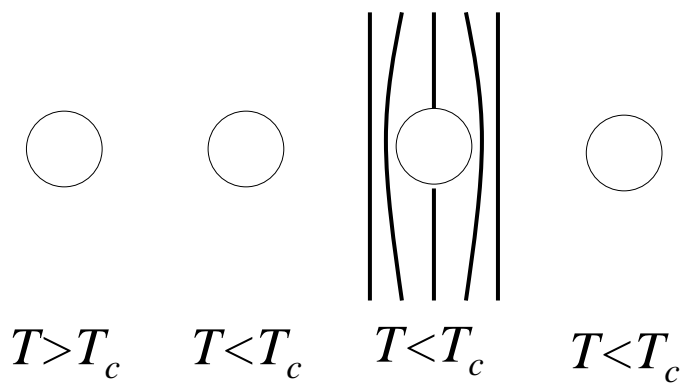
- 外加磁场加大时，经过一个混合态，到正常态
- 大部分合金金属第二类超导体



## 2、超导体是否理想导体？

- 电导率无限大→理想导体？
  - \* 实验事实：良好的金属，往往不是好的超导体；室温下电阻率高的金属，在低温下往往可以变成超导体
- 如果超导体就是理想导体，电阻为零意味着电场为零(否则将被无限加速)
  - \* 由Maxwell方程可得，超导体中电场为零意味着磁场的变化率为零，导体内的磁场无论外磁场如何变化应保持不变

- 假想理想导体如果在无外磁场下冷却后进入超导态，再加外磁场，因磁场变化率为零，超导体内磁场仍然为零，撤去磁场后仍为零
- 假想理想导体如果在外磁场存在下先被磁化，冷却进入超导态，再撤去磁场，因磁场变化率为零，但超导体内保留磁通量
- 因此，如果是理想导体，意味着超导体内的磁感应强度与次序有关，而不是由外界确定



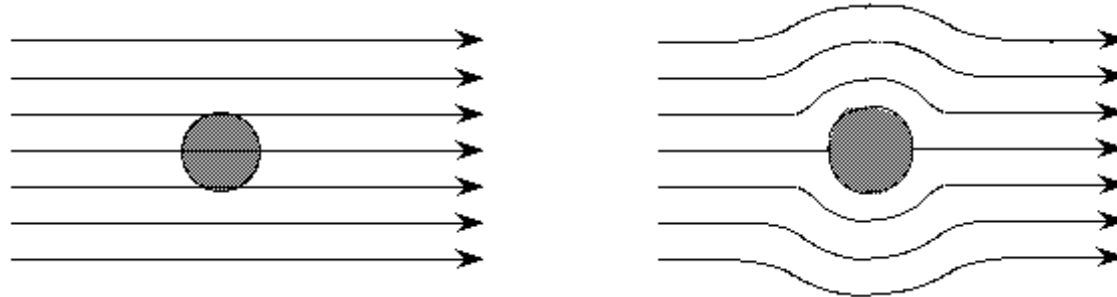
<http://10.1016/j.chel>  $\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} = 0$

超导电性

$\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} = 0$

# 实验事实→Meissner效应

- **Meissner效应**：超导态时，磁力线被全部排斥出超导体内，完全抗磁性→超导的重要特征

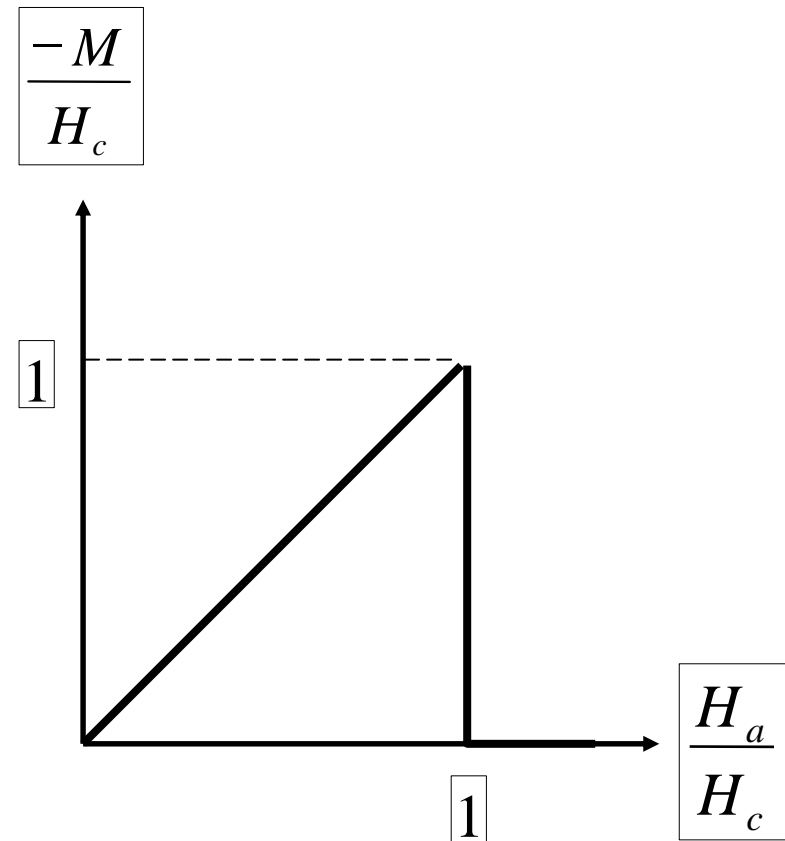


$T > T_c$

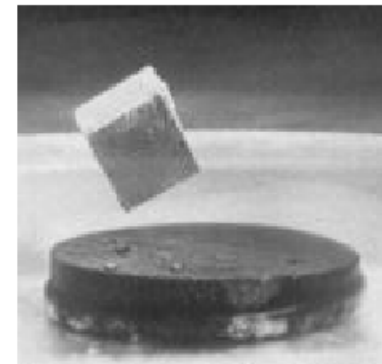
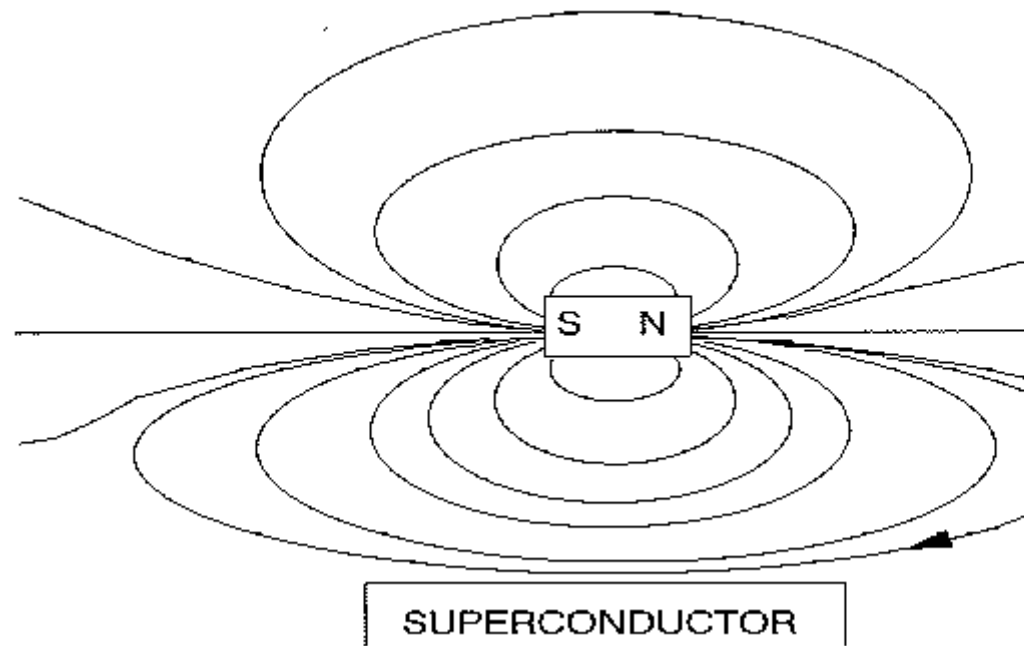
$T < T_c$

- \* 因此，是否超导，除零电阻外，还必须检验是否具有完全抗磁性

- 实验发现：超导态是完全抗磁体，即外加磁场  $H_a$ ，测量磁矩是  $-M$ ， $-M$  随外磁场线性增加直至超导态被破坏，磁矩为零，是可逆的  $\rightarrow$  Meissner 效应
- 要判断是否处于超导态，必须判断样品是否具有完全抗磁性
  - \* 许多激动人心的发现都因为没有抗磁性而被否定



- **Meissner**效应演示：永久磁铁放在超导体之上，当温度下降至转变温度以下时，由于磁力线被完全排除在超导体外，它们之间存在的斥力可使磁铁悬浮在超导体之上（磁场必须小于一个特定的数值）



<http://10.107.0.68/~jgche/>

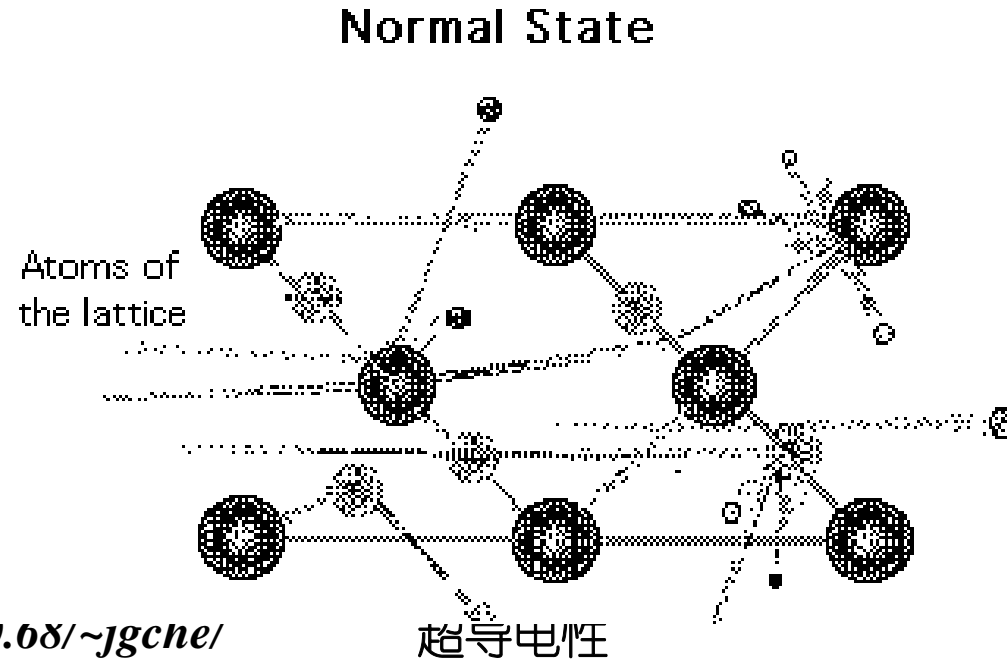
超导电性

Superconductivity



### 3、Cooper对——超导机制的微观解释

- 正常态为什么有电阻？
- 晶格原子如果是静止的，就没有电阻。电子被晶格振动散射，因而产生电阻——源于电子与晶格振动的相互作用



$$C_V = AT + BT^3 \quad C_V = Ae^{-\Delta(T)/k_B T} + BT^3$$

- 实验表明

- \* 正常——超导相变不是晶格相变引起的
- \* 只能是电子气状态的改变

- ?

- 超导态比热的测量表明能隙存在，电子在温度升高的激发过程中至少要吸收等于能隙的能量。这表明进入超导态后，能量降低。但如果只有电子排斥作用，这只会使能量升高而不是降低。能隙表示只有拆散电子间的吸引，电子才能进入正常态

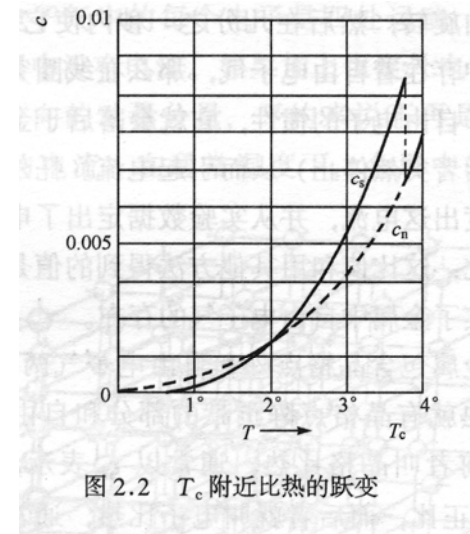


图 2.2  $T_c$  附近比热的跃变

## 思考：到底什么相互作用是主要因素

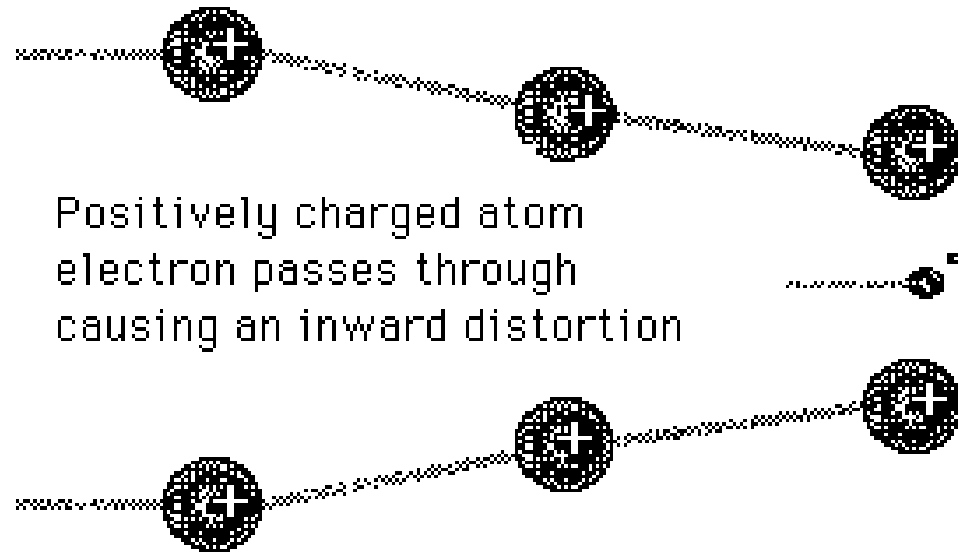
- 电子——电子相互作用？
- 电子自旋——电子自旋相互作用？
- 磁相互作用？
- 电子——晶格相互作用？

- 同位素效应：实验表明，临界温度与同位素的质量满足

$$M^{\alpha} T_c = \text{常数}$$

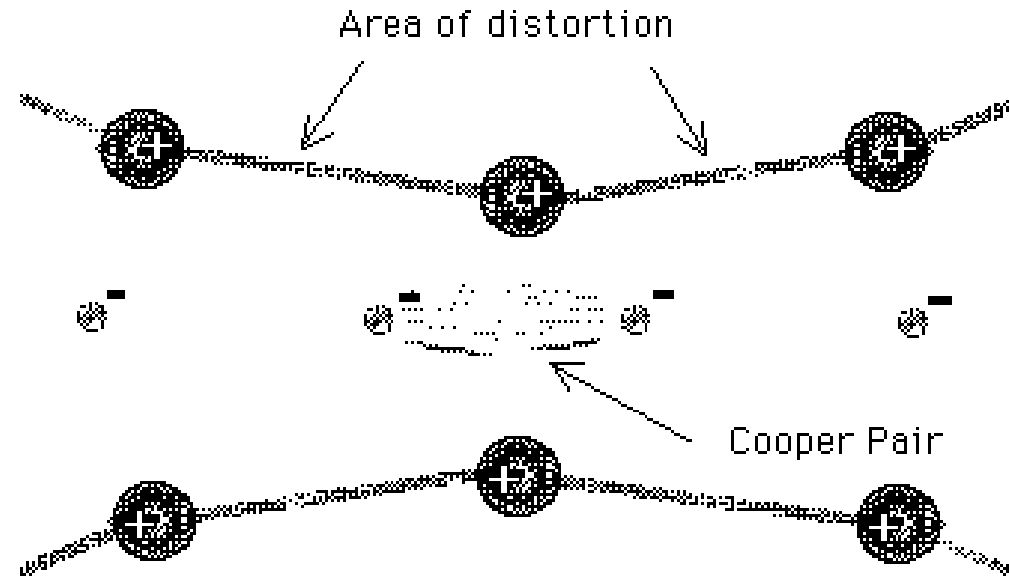
- 对一般元素， $\alpha=1/2$
- 同位素效应表明，尽管超导态与正常态的晶格点阵本身没有变化，但在决定传导电子的行为上，晶格点阵还是起了重要作用
- 点阵振动与超导电性有关
  - \* Cooper首先认识到，两个动量大小相等、方向相反和自旋相反的电子，通过晶格振动的相互作用产生吸引作用→形成电子对的束缚态
  - \* 一个电子发射一个声子，这个声子立即被另一电子吸收，这两个电子通过声子相互作用，组成电子对

## Superconducting State



- 在超导态时，一对电子通过离子形成的点阵
  - \* 一个电子通过正离子点阵，引起点阵畸变，吸引另一个电子

## Superconducting State



- 在第一个电子完全通过和点阵恢复之前，第二个电子进入该通道，因为畸变尚未恢复，两个电子就好象有吸引作用一样，形成所谓的**Cooper对**

$$M^{\alpha}T_c = \text{常数}$$

**思考：为什么由同位素效应猜测与晶格振动有关呢？**

- 同位素效应：吸引力是通过晶格的媒介而发生
  - \* 如晶格离子的质量大，则声子频率降低，因而形成Cooper对的状态数减少，所以吸引作用弱，使 $T_c$ 减小

- 正常态时，电子形成费米球；超导态时，费米面附近电子结合成电子对，相干长度 $\sim 10^{-4}\text{cm}$
- 1957年，由Cooper对发展而来的BCS(Bardeen, Cooper, Schrieffer)理论
  - \* 解释了与超导有关的宏观现象，如Meissner效应，比热，同位素效应，等等
  - \* 1972年获Nobel物理奖



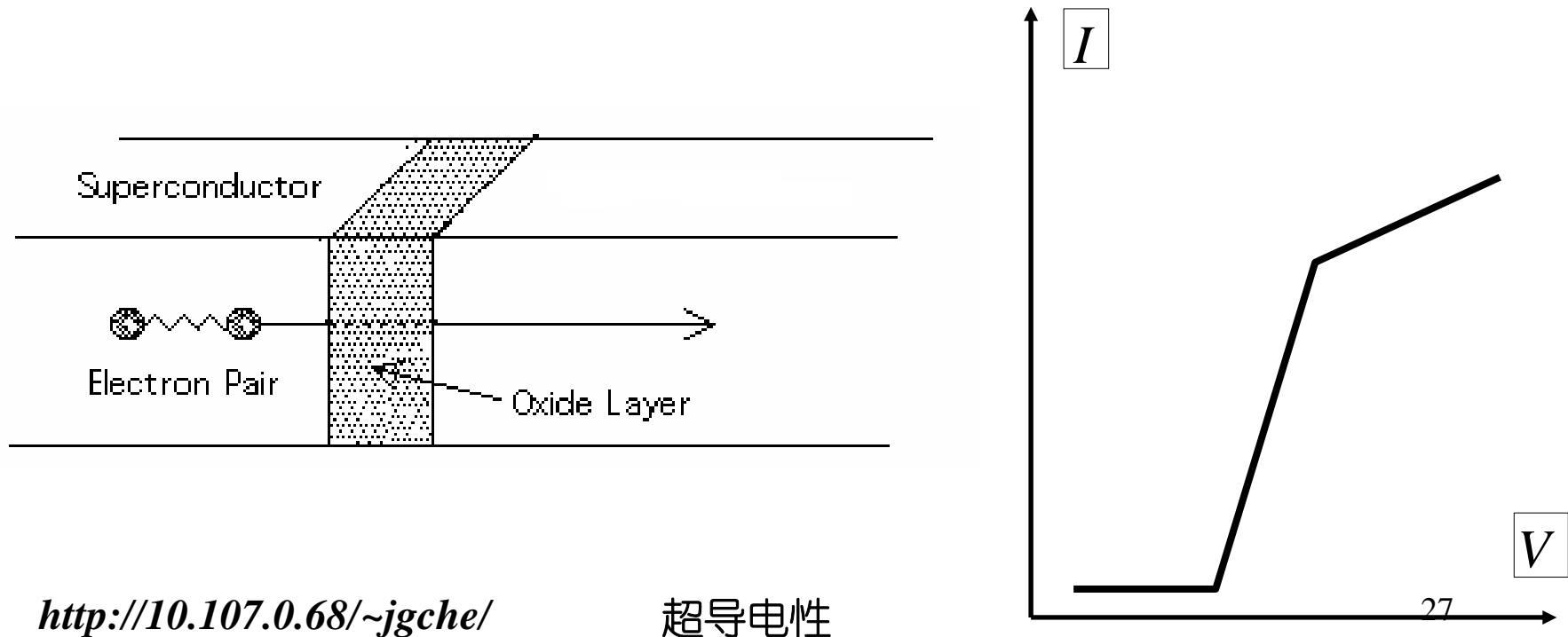
# 微观解释

- 那为什么超导态没有电阻呢？
- 导体中电阻是因为电子受声子散射而改变动量
- 在超导态，虽然Cooper电子对也受声子散射，但是成对出现的这种散射却不改变总动量，所以没有电阻效应
- 如果Cooper被拆散，超导态将变成正常态
  - \* 温度升高，超过拆散Cooper对的能量 $\rightarrow T_c$
  - \* 电流增大，动能增大，超过拆散Cooper对的能量 $\rightarrow I_c$

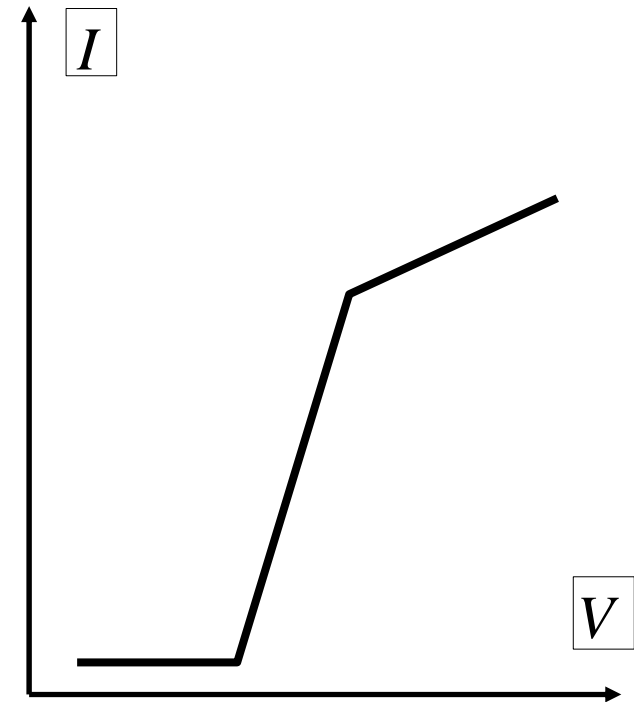
**质疑：有任何证据支持这个解释吗？  
或者说有Cooper对存在的证据吗？**

# 超导能隙测量

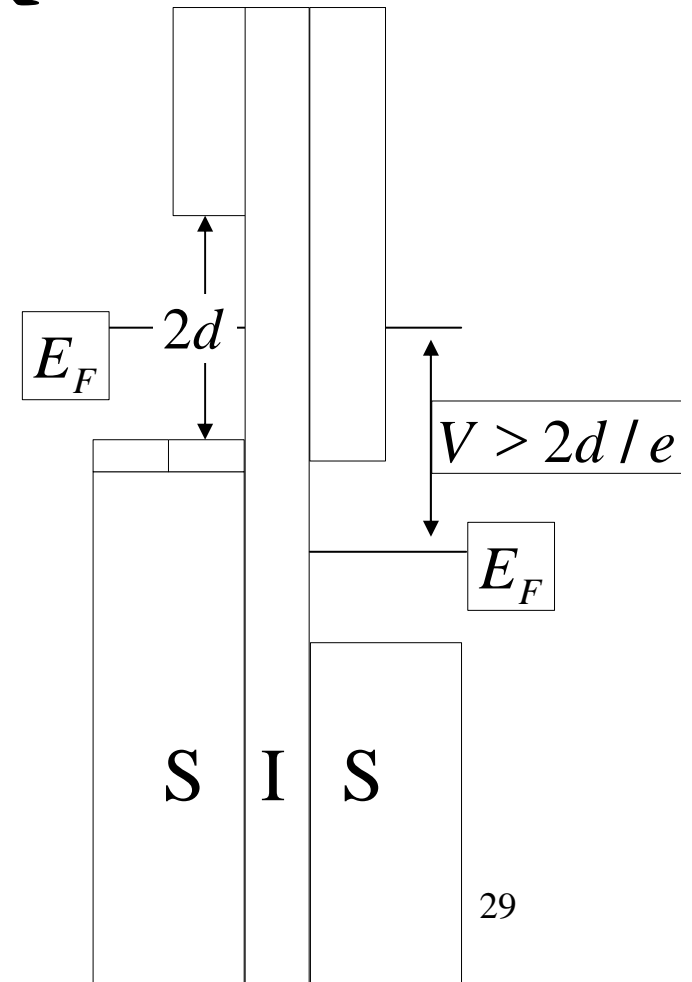
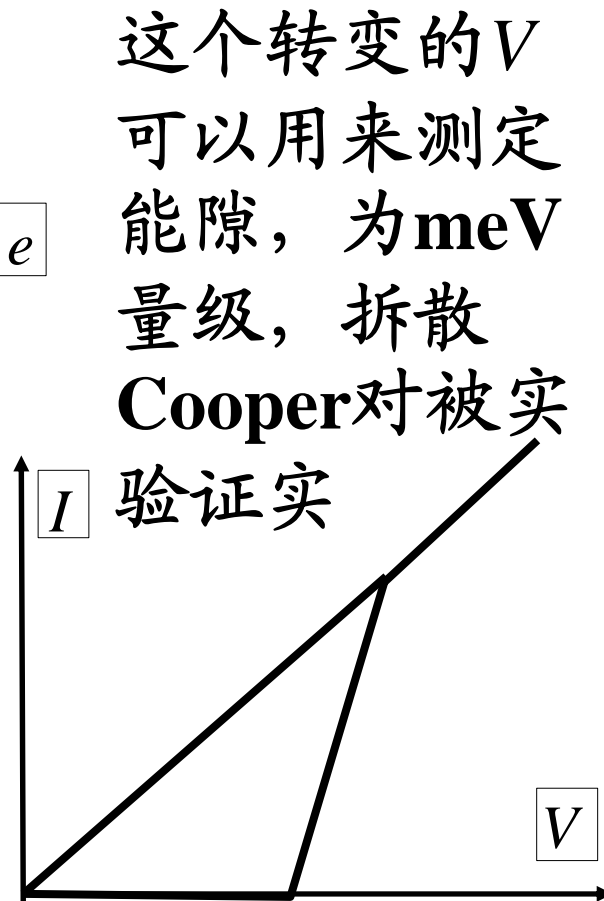
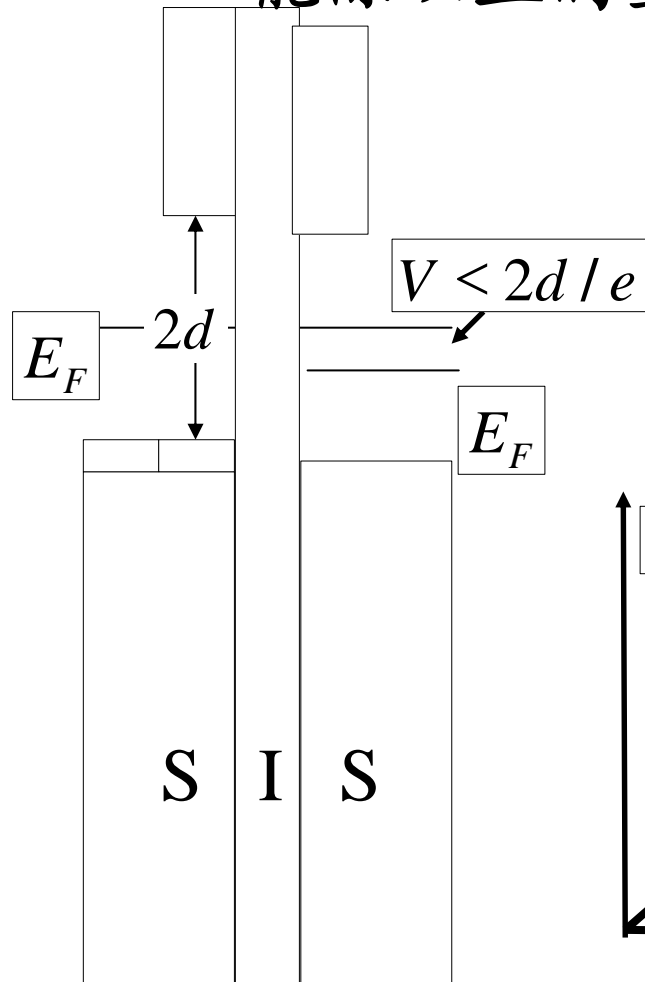
- 单电子隧穿效应：两个同一种超导体金属夹绝缘层(约几十埃)制成的隧道结
  - \* 当金属都处于正常态时， $I$ - $V$ 曲线欧姆型
  - \* 当金属处于超导态时， $I$ - $V$ 曲线特性如图



- ?
- 看Fermi面附近电子激发后组成Cooper对，与Fermi子不同，Cooper对是玻色子，所有的Cooper对可凝聚在低于费米能级的同一能级上
- 在这个能级以下，所有能量状态全被填满，在这个能级以上，全空
- 拆散Cooper对需能量  $2d$ ，用能带的语言就是这里有能隙，这个能隙宽度是  $d$
- 当体系从正常态转变成超导态时，电子气能量降低  $N(E_F)d$



- $V$  小于两倍能隙，仅数目很少的正常态的热激发电子在费米能级以上，而超导态在费米能级以下有少量空位，这时可以隧穿，但电流很小
- 从  $V$  大于等于两倍能隙开始，大量电子可以向能隙以上的空态隧穿，电流增大



# $T=0$ 时的能隙( $E_g/10^4\text{eV}$ )

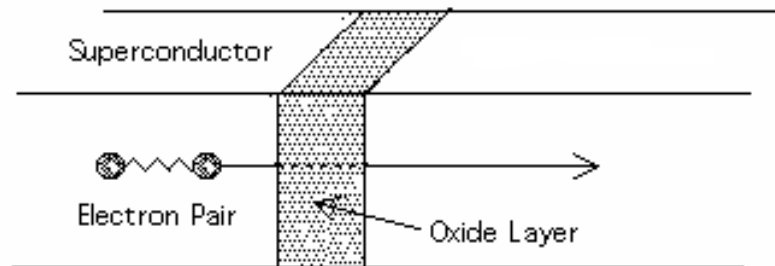
- 能隙的实验测量  
\* 0.1~1meV的量级

Al	3.4
V	16.0
Zn	2.4
Ga	3.3
Nb	30.5
Mo	2.7
Cd	1.5
In	10.5
Sn	11.5
La	19.0
Ta	14.0
Hg	16.5
Tl	7.35
Pb	27.3

思考：如果真是电子对起作用，那么磁通量是量子化的，电荷单位应该是多少？

应该是 $2e$ ，而不是 $e$

## 4、Josephson效应



- 如果隧穿效应中绝缘层减少至1纳米后，即使外加电压为零时，也存在超导电流，好象绝缘层也变成超导体一样
- 超导电流的最大值 $I_c$  (~mA)与外磁场有关，随磁场呈周期性变化，周期正好是磁通量子

$$\Phi_0 = h/2e$$

- 电流大于 $I_c$ 时，结电压不等于零，存在一个交变的超导电子对隧穿电流，频率与 $V_0$ 成正比，说明吸收或放出能量为 $2eV_0$ 的光子

$$\omega = 2eV_0 / \hbar$$



- 如再外加一个交变的电磁场（一定频率的电磁波照射隧道结），会对内部的交变电流起频率调制作用，从而产生直流分量，直流电流的大小形成一系列的台阶，其对应的电压满足

$$V = n \frac{\omega_{\text{外}} \hbar}{2e}$$

- 这是一种宏观量子现象——超导研究的一个重要里程碑：Cooper对也可以隧穿。后来发展出了很多应用
- 1973年获Nobel物理奖

# 传统超导现象小结

- 直到86年高温超导发现前，共发现28种元素和约8000种合金或化合物有超导电性
- 大多数在室温下具有良好导电性质的金属如Au, Ag, Cu, Pd, Pt等和Li, Na, K等碱金属都不是超导元素
- 磁性金属元素如Cr, Fe, Mn, Co, Ni等也都不是超导元素
- Ge, Si等半导体材料，在高压下会转变成金属并具有超导电性
- 75年的提高 $T_c$ 努力，仅使它提高了19K，最高的临界温度是Nb<sub>3</sub>Ge合金，23K
- BCS理论判断，最高临界温度<30K!

## II、铜氧化物高温超导

- **J. Gorge Bednorz (1950-)**
- **K. Alexander Mueller (1927-)**
- **1986年9月在Z. Physik B发表他们关于 $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ 在35K发现超导电性的结果**
- **1987年获Nobel物理奖**

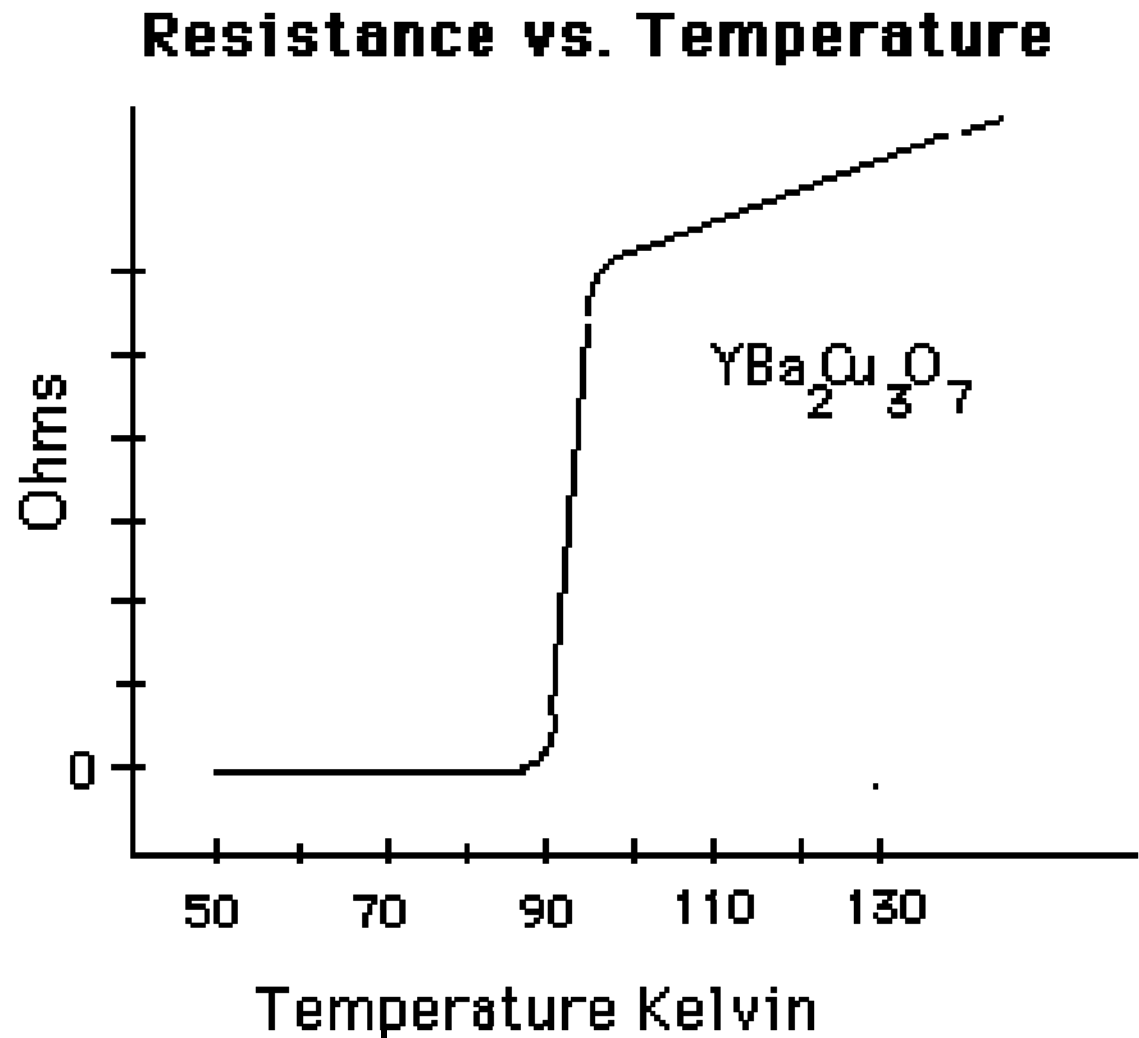
# 1、氧化物超导的发现

- J. G. Bednorz和K. A. Mueller, 镧钡铜氧化物超导的可能性, 德国物理学报86年4月,  $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ 转变温度35K
- 这个刊物影响因子不高, 并未引起注意, 该文也没有提及抗磁性, 他们投寄过PRL, 未接受
- 朱经武11月拿到该文复印件, 12月重复实验证实, 并在施压后提高 $T_c$ 到40K

**思考：能不能改变原子大小模拟施压效应？**

日本东京大学的田中昭二，用铟代替钡，在常压下得到更高的转变温度

- $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  高温超导  $\sim 90\text{K}$
- 1987年3月2日美国Houston大学的朱经武小组的结果在PRL发表，2月27日中科院物理所赵忠贤小组的结果由人民日报报道，开创了高温超导新纪元



- 90K高温的意义

# 高临界温度，大临界电流超导

- 何时梦想成真？
- 目前，常压， $\text{HgBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_8$ ，130K
  - \*  $\rightarrow$ 室温？
- 已有100多种氧化物超导
- 使用方面的展开竞争
  - 线材、薄膜， $10^3\text{A}/\text{cm}^2 \longrightarrow >10^5\text{A}/\text{cm}^2$
- 在有效地寻找新型超导体之前，应该弄清氧化物超导的机理——BCS？  
氧化物超导的结构与转变温度有何联系？

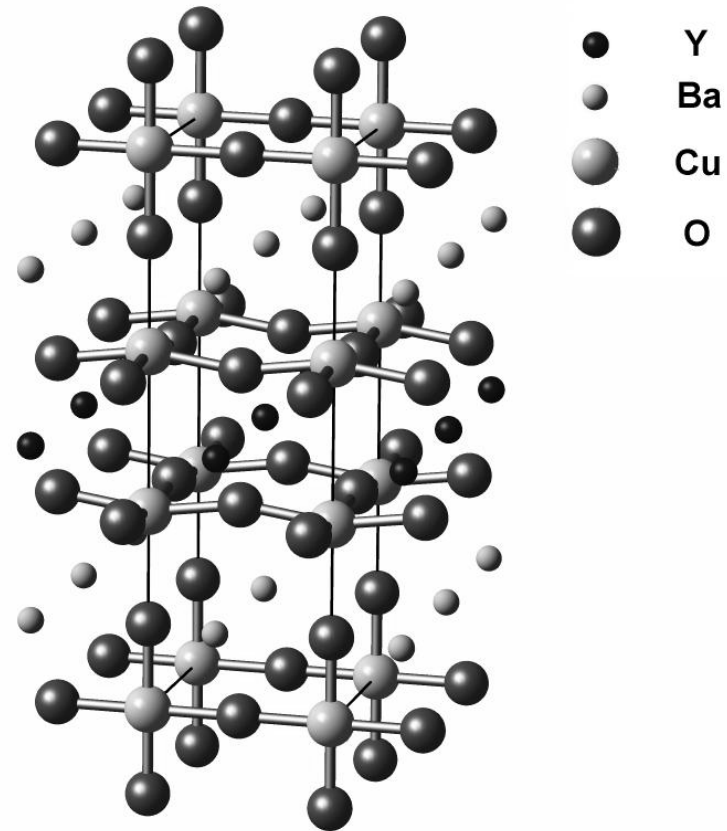
## 2、机理探索

- 现在一般认为，BCS理论中Cooper对的概念对高温超导机理还是适用的，即还是Cooper电子对的凝聚，这已为大量实验事实所证实
- 但Cooper对的配对机理不同于低温超导，即不再是通过与声子相互作用而形成Cooper对
- 有迹象显示，先配对，再相干凝聚：正常态中，就有能隙
- 配对如此之强，连高温扰动不能打开？

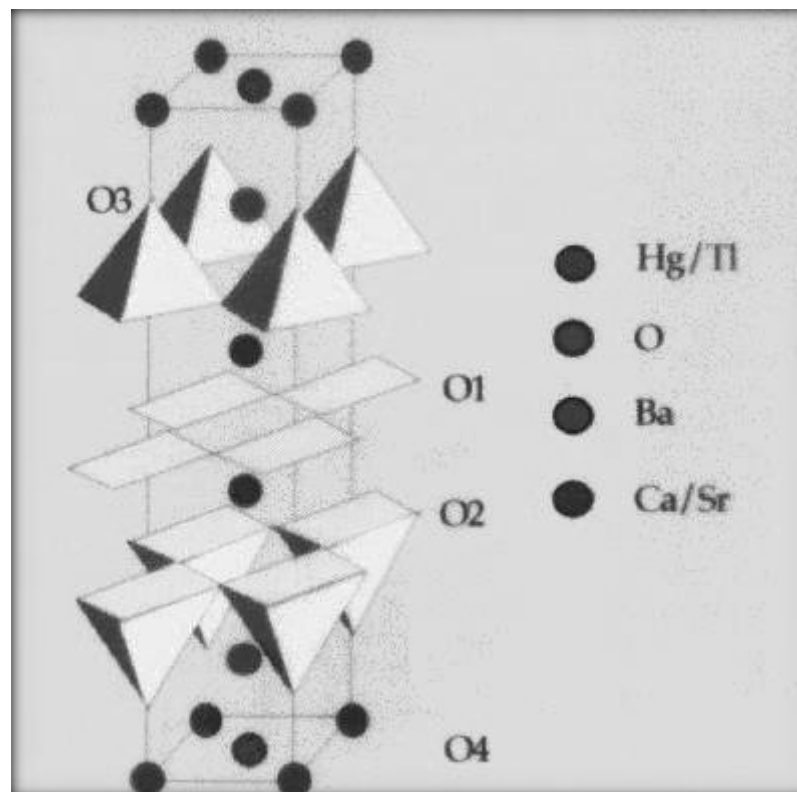


# 层状结构

- 钙钛矿型( $\text{CaTiO}_3$ )结构: 夹层结构
- 有两种CuO层: 一个Cu与五个O构成金字塔二维 $\text{CuO}_2$ 层, Cu与近邻两个O构成一维CuO链
- 两个二维 $\text{CuO}_2$ 金字塔层夹住一个Y
- $\text{CuO}_2$ 与CuO一维链所在层间隙中是Ba



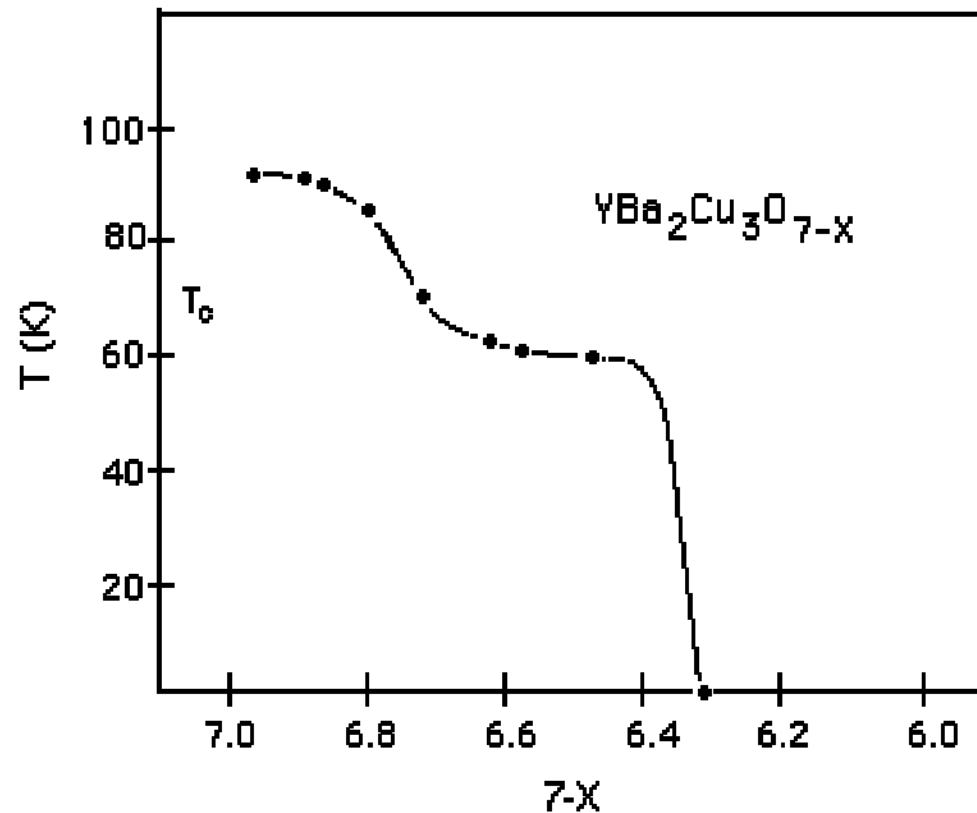
- $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_9$
- $\text{TlBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_9$



- $\text{BiSr}_2\text{CuO}_6$  含有  $\text{CuO}$  八面体

### 3、结构共性与超导电性

- 都属层状钙钛矿结构
- 都包含一个四面体，八面体或平面的所谓二维CuO<sub>2</sub>层，该层完整，超导性好
- 这种二维CuO<sub>2</sub>层是超导层，证据：只需约百分之几的二价的磁性离子Ni或非磁性离子Zn替代其中的Cu，超导电性就被破坏，而替代所谓的一维CuO链中的Cu，只是改变载流子的浓度而影响超导电性，对结构的影响更大些，另一证据是La系高温超导没有一维CuO链



$T_c$  as a function of oxygen content in  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$

- 氧含量的作用：不同氧成分的转变温度的实验结果，一维CuO层——载流子库

# 本讲小结

- 传统超导现象及机制
  - \* Meissner效应
  - \* Cooper对和超导能隙
- 高温超导材料和机制
  - \* BCS理论中的Cooper对仍有效，但配对机理不清，电子关联是关键
  - \* 高温超导材料结构也许有启发：层状有缺陷的钙钛矿结构，都包含有二维 $\text{CuO}_2$ 超导层，而一维 $\text{CuO}$ 链所在层是载流子库，调节作用

# 重要概念

- Meissner效应
- Cooper电子对
- 超导能隙

# 结束语

- 如果你们通过这门课程而喜欢固体物理学
  - \* 那我只是做了我应该做的，把必要知识告诉了你们
- 如果因为这门课使你们讨厌这个学科，那我感到抱歉！
  - \* 并最后希望，你们不会因此而远离这个领域，实际上这个世界很精彩，只是我不能把它完全地展现给你们

# 谢谢大家！