

复合颗粒超导体的壳层模型*

赵忠贤 刘福绥 韩汝珊

(中国科学院物理研究所) (北京大学物理系)

提 要

本文提出了描述复合颗粒超导体的壳层模型。此模型把复合颗粒分为壳层和内核两部分来处理。根据解非均匀体系 Eliashberg 方程的结论^[1],对两部分谱函数进行权重相加,用对弱强耦合超导体都适用的 Louie 和 Cohen 临界温度 T_c 的公式,计算了 Pb, Sn, In 等不同尺寸复合颗粒的 T_c 。计算结果与实验基本符合。与已有的理论计算不同,我们的计算给出了 Pb 的 T_c 随尺寸减小而下降的结果。

一、引 言

多数软金属和部分过渡族金属超导薄膜的临界温度 T_c 高于其大块的值。解释这种现象的理论都基于其表面与体积比率的增高。超导颗粒有更大的比率,实验上也发现了上述金属小颗粒超导膜和小颗粒超导体的临界温度有提高,甚至高达五倍以上^[2]。这更使人们对颗粒超导体发生兴趣,企图通过对元素颗粒超导性的认识去寻求大幅度提高合金和化合物临界温度的途径。目前实验上已做出的超导颗粒共有四种。一种是在冷底板上淀积,形成颗粒薄膜;一种是在淀积过程中由于表面氧化而形成的小颗粒。第三种是将熔化的金属强迫注入到多孔玻璃中去。这三种超导颗粒都不存在电阻转变,颗粒间为绝缘物隔开。对这类颗粒的研究,除在理论上的价值外,在实用上或许有可能应用于 Josephson 器件。而这类超导颗粒通常不能作为电工上应用的超导材料。Winter^[3] 等人根据崔氏线想法把超导颗粒 Nb 镶嵌在有良好的导电性和延展性的金属 Cu 中,只要 Nb 的小颗粒间的距离小于相干长度,就能保证材料整体是超导的。这就为颗粒超导体在电工上的应用奠定了基础。这第四种颗粒我们称为包铜超导颗粒。它与第二种、第三种颗粒都是相似的,只是包裹物质不同,我们通称为复合颗粒超导体。而第一种,自由表面的超导颗粒仅是复合颗粒超导体的特例。广义地也可称为复合颗粒。

孤立的超导颗粒^[2],由于热力学的涨落,在尺寸非常小时超导性消失,故有临界尺寸,直径大约在 $20 \text{ \AA}$ 左右。包铜的情况则有变化^[4],这些都超出了本文讨论的内容。本文仅讨论在临界尺寸以上的复合颗粒超导体的临界温度问题。

在我们之前不少人对于上述前三种颗粒做了理论处理,取得一些成功。Abeles^[2] 做了

* 1978年4月10日收到。

全面的评论. 他们都是基于 McMillan^[10] 理论, 认为点阵振动频率的平均值 $\langle\omega^2\rangle$ 最为重要, 只要 $\langle\omega^2\rangle$ 下降 (即点阵软化) T_c 就会提高. Dickey 和 Parskin^[15] 计算了元素薄膜三层原子的声子谱, 指出 $\langle\omega^2\rangle$ 降低 30%. 根据 McMillan 电声子耦合常数 λ 等于 2 的极限, 也给出了复合颗粒超导体 T_c 的最大值, 这就是 McMillan 理论的通常结果. 这与复合颗粒本身的特征无关. 总之, 虽然与有些实验结果不太符合, 但还是比较成功的, 且相当简单. Allen-Dynes 理论指出了 McMillan 理论的局限性^[5] 在于只强调 $\langle\omega^2\rangle$ 和 $\lambda = 2$ 这一极限, 这是片面的.

Bergmann^[22] 等人用泛函导数的分析表明, 软化是否可以提高 T_c , 须由泛函导数峰值与 $\alpha^2F(\omega)$ 谱函数峰值的相对位置决定.

按现有强耦合理论^[5-7], 只要知道其有效声子谱 $\alpha^2F(\omega)$ 和库仑赝势 μ^* , 就可以相当准确地计算出 T_c . 关键是 $\alpha^2F(\omega)$, 由于实验上的困难, 到目前为止一个复合颗粒的有效声子谱也没有得到. 有的只是少数大块材料或薄膜的晶态或非晶态的 $\alpha^2F(\omega)$. 本文提出壳层模型的目的, 是为了应用新近发展起来的超导强耦合理论去解决复合颗粒超导性问题提供方便的途径.

本文重点讨论的是简单的情形, 即那些既有大块的也有非晶态的 $\alpha^2F(\omega)$ 的元素复合颗粒. 由此来阐明壳层模型的概念. 通过谱函数的权重相加, 从而计算出几种不同尺寸的复合颗粒的 T_c .

二、壳层模型

壳层模型的中心思想是把复合颗粒分成壳层和内核两部分来处理. 壳层即表面或界面部分, 内核即其余部分. 这样就为取极端近似带来了方便. 从大块变为小颗粒时, 有效声子谱的变化主要由表面或界面造成, 内核的变化是不大的, 因而可以用大块情形的特征近似地代表内核的特征. 对于壳层作如下分析: 不论是自由表面还是包裹上铜或介质, 由于点阵不匹配, 其点阵周期性受到很大畸变, 从长程有序变为短程有序. 最终将导致有效声子谱发生变化. 虽然我们并不能很容易地得到这种有效声子谱, 但是可以近似地得到这种有效声子谱所带来的主要特征. Bergmann^[12] 给出了一个简单的模型来计算 $\alpha^2F(\omega)$, 指出无序金属的 $\alpha^2F(\omega)$ 的低频端频率线性增加, 其斜率反比于电子平均自由程. 这种结果为 Takayama^[16] 所证实. 除此, 从有效声子谱所能得到的 λ , $\langle\omega\rangle$, $\langle\omega^2\rangle$ 等参量也可以用统计参量 (如比热等) 来修正, 使之近似其无序的情形. 作为最方便最简单的情况, 是对于金属元素. 在这种情况下, 可以用非晶态或高度无序状态的有效声子谱去近似替代壳层的 $\alpha^2F(\omega)$. 本文将从讨论这种简单的情形出发, 为壳层模型提供实验基础.

如前所述, 内核的 $\alpha^2F(\omega)$ 可用大块情形来近似, 对于金属元素复合颗粒的壳层由非晶态的 $\alpha^2F(\omega)$ 来近似.

有了两部分近似的 $\alpha^2F(\omega)$, 再去逼近复合粒子的 $\alpha^2F(\omega)$. 刘福绥^[1] 对非均匀体系 Eliashberg 方程求解给出了谱函数可以权重相加的结论. 这与 Cooper^[11] 在解释邻近效应时所做的假设相似. 在 BCS 的形式中, 对于非常薄而又临近的两层超导膜按 Cooper 假设给出:

$$(NV)_{\text{eff}} = \frac{N_1 V_1 d_1 + N_2 V_2 d_2}{N_1 d_1 + N_2 d_2},$$

式中 $(NV)_{\text{eff}}$ 为两层膜整体的平均电声子耦合常数, 1, 2 代表不同的超导膜, d 代表膜厚.

我们采用谱函数权重相加的形式正相当于上述 Cooper 假设的推广. 而这里使用的权重与壳层厚度和颗粒尺寸有关. 按照表面物理学给出的结论, 对于这里所处理的元素, 我们近似地取壳层的有效厚度为 $5 \text{ \AA}$ [20,21]. 由此可以对两部分的有效声子谱做权重相加, 近似地得到复合颗粒超导体的有效声子谱, 给出超导电声子耦合理论计算临界温度 T_c 的必要参数. 不管用那种 T_c 公式, 都可以参照谱函数权重相加法算出所需的参数, 得出不同尺寸超导复合颗粒的 T_c 值.

这里, 还必须说明一种比较极端的情况, 即当颗粒的内核直径与壳层厚度相近的时候, 比如 ~ 20 或 $30 \text{ \AA}$, 在这种情形下, 把内核作为大块的近似仍然是可以的. 只是计算的结果是 T_c 随尺寸变化趋势的下限. 即, 如果复合颗粒超导体的 T_c 随尺寸减少而增加, 那么计算值是实际可能的 T_c 值的最小值. 如果随复合颗粒超导体的尺寸减少而减少, 那么计算的结果是实际可能 T_c 值的最大值. 对于元素而言, 极端情况则 T_c 近于非晶态情形的 T_c 值.

三、计算方法和结果

我们的计算是采用了弱强耦合都适用的 Louie-Cohen 理论结果 [6]. 它包含的所有参量, 除 n_0 作为待定参量外, 其余的可分为两类. 一类是预先给定或用 $\alpha^2 F(\omega)$ 可以算出的, 如 μ^* , ω_e , λ , $\langle \omega \rangle$ 和 $\langle \omega^2 \rangle$ 等. 另一类是可由前一类参量计算出来的, 如 β , b' , b , $\bar{\lambda}_n$ 和 F 等. 用迭代法, 求出适合方程

$$F(n_0, \bar{\lambda}_n, \mu) = \frac{1}{\lambda} (1 - b'(n_0)) \quad (1)$$

的 n_0 值, 再根据 n_0 与 T_c 的关系式

$$n_0 = \frac{\sqrt{\langle \omega^2 \rangle}}{2\pi T_c}, \quad (2)$$

从而定出 T_c 值.

根据 Louie-Cohen 的理论, 计算所用的主要方程式为上面所列的 (1) 式, 其中

$$\begin{aligned} \bar{\lambda}_n &= \frac{\lambda_n}{\lambda}, \quad \lambda_n = \lambda \frac{n_0^2}{n_0^2 + 3.8\beta n_0 n + n^2}, \\ \mu &= \frac{\mu^*}{\left[1 - \mu^* \ln \left(\frac{\omega_e}{\sqrt{\langle \omega^2 \rangle}} \right)\right]}, \\ \beta &= \frac{\sqrt{\langle \omega^2 \rangle}}{\langle \omega \rangle} - 1, \\ b'(n_0) &= b(n_0) \left[\frac{1}{1 + 2^{-n_0}} - b(n_0) \right]^{-1}, \end{aligned}$$

$$b(n_0) = \frac{2\mu \sum_{n=0}^{\infty} \left(\frac{1}{1+2^{n-n_0}} \right) \left(\frac{1}{2n+1} \right)}{1 + \mu \left\{ \ln \left[\left(n_0 \frac{\omega_c}{\sqrt{\langle \omega^2 \rangle}} \right) + 1 \right] + 1.9635 \right\}},$$

$$F(n_0, \bar{\lambda}_n, \mu) = -1 + \sum_{n=0}^{\infty} (\bar{\lambda}_n + \bar{\lambda}_{n+1}) \left[\frac{1}{1+2^{-n_0}} - b(n_0) \right]^{-1} \\ \cdot \left[\frac{1}{1+2^{n-n_0}} - b(n_0) \right] \frac{1}{2n+1}.$$

在上列诸式中涉及到的参量属于第一类的参量为

ω_c ——为库仑截断, 近似于带宽或电子等离子振荡频率, 在公式中很不敏感;

μ^* ——熟知的库仑赝势, 对于非过渡族金属等于 0.1 ± 0.01 ;

λ ——为电声子耦合常数;

$\langle \omega \rangle, \langle \omega^2 \rangle$ ——为有效声子谱的一次矩和二次矩.

由下式定义:

$$\langle \omega \rangle = 2 \frac{\int_0^{\infty} \alpha^2 F(\omega) d\omega}{\lambda}, \quad \langle \omega^2 \rangle = 2 \frac{\int_0^{\infty} \alpha^2 F(\omega) \cdot \omega \cdot d\omega}{\lambda},$$

$$\lambda = 2 \int_0^{\infty} \frac{\alpha^2 F(\omega)}{\omega} d\omega.$$

只要知道了有效声子谱 $\alpha^2 F(\omega)$, 即可分别给出 $\lambda, \langle \omega \rangle, \langle \omega^2 \rangle$. 所以这一类参量只须预先给出 $\alpha^2 F(\omega)$, 及 $\mu^* \omega_c$ 即可.

对于有效声子谱 $\alpha^2 F(\omega)$, 我们采用体积权重相加^[1], 即

$$(\alpha^2 F)_{\text{平均}} = \frac{V_I (\alpha^2 F)_I + V_{II} (\alpha^2 F)_{II}}{V_I + V_{II}},$$

式中 I, II 脚标表示壳层模型复合颗粒的内核部分及壳层部分, 即 $(\alpha^2 F)_I$ 表示内核部分的有效声子谱, $(\alpha^2 F)_{II}$ 表示壳层部分的有效声子谱. V_I, V_{II} 分别表示内核及壳层部分的体积. $(\alpha^2 F)_{\text{平均}}$ 表示复合颗粒整体的有效声子谱.

若复合颗粒取为半径是 R 的小球, 壳层有效厚度取为 $5 \text{ \AA}$, 上式可化为

$$(\alpha^2 F)_{\text{平均}} = (\alpha^2 F)_I + [(\alpha^2 F)_{II} - (\alpha^2 F)_I] \left[1 - \left(1 - \frac{5}{R} \right)^3 \right].$$

由此公式, 在已知 $(\alpha^2 F)_I$ 及 $(\alpha^2 F)_{II}$ 的情况下, 可以定出相应于半径 R 的复合颗粒整体有效声子谱及其相应的参量为

$$\lambda = 2 \int_0^{\infty} \frac{(\alpha^2 F)_{\text{平均}} d\omega}{\omega},$$

$$\langle \omega \rangle = \frac{2 \int_0^{\infty} (\alpha^2 F)_{\text{平均}} d\omega}{\lambda},$$

$$\langle \omega^2 \rangle = \frac{2 \int_0^{\infty} (\alpha^2 F)_{\text{平均}} \omega \cdot d\omega}{\lambda}.$$

另一类参量可由第一类参量计算,包括 β , b , b' , F 和 $\bar{\lambda}_n$ 等. 计算中涉及到的级数表达式,级数项均取到 10^{-3} — 10^{-4} 精度.

将试探的 n_0 值及计算出的第二类参量,代入主要方程式(1)中进行迭代,迭代精度取到 10^{-3} . 在这个精度下找出适合方程(1)的 n_0 值. 即找到对应于某种材料 (μ^* , ω_c , $(\alpha^2 F)_I$, $(\alpha^2 F)_{II}$) 的 n_0 - R 的关系. 它是以数值解形式给出的. 也就是给出了 T_c - R 的关系.

目前我们所能找到的既有大块 $\alpha^2 F(\omega)$, 又有非晶态 $\alpha^2 F(\omega)$ 的超导体, 还有小颗粒情形的实验数据的, 只有三种元素, 即 Pb^[13], Sn^[13] 和 In^[14]. 按上述计算方法, 我们对不同尺寸的复合颗粒计算 T_c . 大块和非晶态情况的参数列于表 1. 对于不同尺寸的 In, Sn, Pb 复合颗粒的 T_c - R 关系作图(见图 1), 其实验点, 取自我们从目前文献上所能找到的几乎全部实验结果^[2,8,9,17-19].

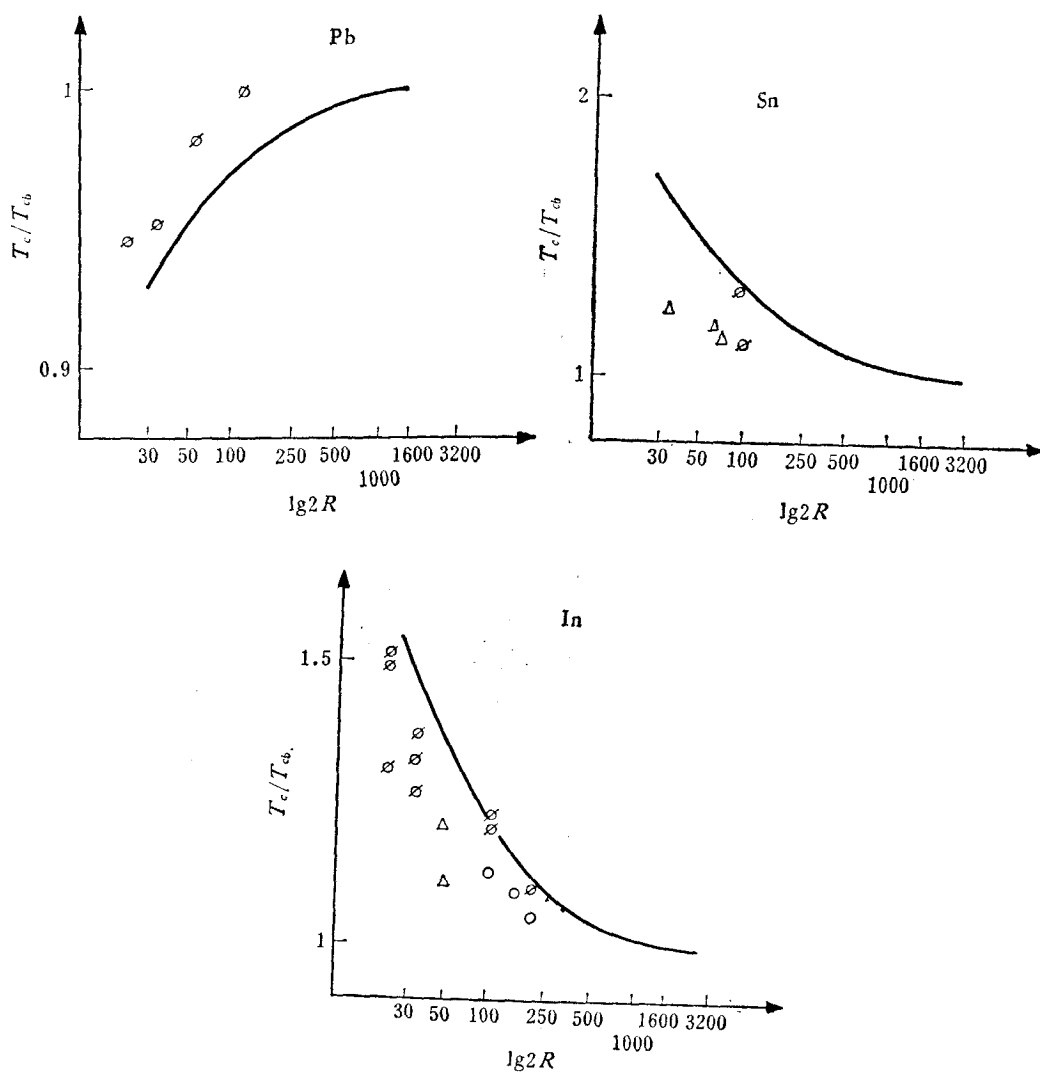


图 1

表 1

	T_c 实验值(K)	λ	$\langle\omega\rangle$ (meV)	$\langle\omega^2\rangle$ (meV) ²	μ^*	ω_s (meV)	T_c 计算值(K)	
In (结晶)	3.40	0.805	6.81	58.83	(0.097)	12.58	3.25	取自 Allen ^[5]
In (无序)	5.44	1.86	3.92	30.04			5.44	取自文献[14]
Sn (结晶)	3.75	0.72	9.48	108.6	(0.092)	12.64	3.71	取自 Allen ^[5]
Sn (Cu10%)	6.8	2.28 (1.82)	3.92	31.7	(0.04)		6.76	取自 Knorr ^[13]
Pb (结晶)	7.2	1.55	5.168	31.33	(0.105)	11.01	7.08	取自 Allen ^[5]
Pb (Cu 10%)	6.5	2.7 (2.01)	3.03	16.3	(0.04)		6.47	取自 Knorr ^[13]

注: 括号中的数据为原文献中的数据, 在我们的计算中 μ^* 一律取为 0.10.

1) 按现有耦合理论, 只要知道了一个材料的 $\alpha^2F(\omega)$ 和 μ^* , 便可以计算 T_c . 精确度达百分之几^[7]. 但是对于本文所用的 Pb, Sn 非晶态的情形, 计算的 T_c 与实验数据不能自洽. 这点在原参考文献[13]中也做了讨论, 它已超出本文的范围. 在此, 为使它们自洽, 我们对 λ 进行了调正.

从图 1 可见, 虽然实验数据来自于不同的工艺条件, 但是, 计算与实验结果基本符合. 对于 Pb, 在我们之前的所有理论^[2], 都认为 T_c 将在小颗粒情况下上升, 而比热实验结果^[17] 有力地准确地说明了 Pb 的 T_c 在小颗粒情况下下降的事实, 壳层模型给出了这种下降的趋势.

四、讨 论

作为简单的情况, 我们对金属元素复合颗粒超导转变温度的计算表明, 壳层模型是合理的. 实验值与计算值之间的偏离由以下四个因素造成. 第一, 我们采用的 Louie-Cohen 理论本身的近似性. 采用文献[7]的方法, 将会更好. 第二, 我们所能见到的有效声子谱的精度不高; 第三, 实验数据来自不同的工艺条件; 第四, 是壳层厚度的选取. 对于这最后一点, 实际上如取三一五层原子, 其壳层厚度则应该因元素不同而不同.

本文计算的是简单的情况, 对于化合物界面, 不能再用“非晶态”的概念, 要从表面物理的表面点阵畸变的考虑出发. 对于既无大块有效声子谱, 也没有点阵畸变情况的 $\alpha^2F(\omega)$ 的复合颗粒问题, 就比较复杂. 对于只有大块 $\alpha^2F(\omega)$ 者, 可以在参考文献[17, 12]的理论思想的基础上进行修正, 以得到壳层的 $\alpha^2F(\omega)$. 在两种 $\alpha^2F(\omega)$ 都没有的情况下, 可以用统计参量(如比热、德拜温度、格临爱森常数等)对壳层和内核的 $\lambda, \langle\omega\rangle, \langle\omega^2\rangle$ 等作近似和修正. 再依壳层模型进行权重相加, 去计算 T_c .

NaCl 结构的 NbC, NbN 以及 A-15 结构的 V_3Si 有声子谱 $F(\omega)$ 和比热等测量数据, 依据壳层模型, 可以对其复合颗粒的 T_c 进行计算. 这些计算将给出这些合金和化合物通过制成复合颗粒的途径提高临界温度的前景.

参 考 文 献

- [1] 刘福绥, 物理学报, **27** (1978), 519.
- [2] B. Abeles, In Applied Solid State Science Ed. Wulfe (1976).
- [3] H. Winter, Mater. Sci. Eng., **23** (1976), 277.
- [4] M. Strongin, Physica, **55** (1971), 155.

- [5] P. B. Allen and R. C. Dynes, *Phys. Rev.*, **B12** (1975), 905.
- [6] S. G. Louie and M. L. Cohen, *Sol. St. Commun.*, **22** (1977), 1.
- [7] 吴杭生、蔡建华、龚昌德、吉光达、蔡俊道, *物理学报*, **26** (1977), 509.
- [8] H. R. Zeller, *Phys. Rev.*, **181** (1969), 789.
- [9] J. H. P. Watson, *Phys. Rev.*, **B2** (1970), 1282.
- [10] W. McMillan, *Phys. Rev.*, **167** (1968), 331.
- [11] L. N. Cooper, *Phys. Rev. Lett.*, **6** (1961), 689.
- [12] G. Bergmann, *Phys. Reports, Phys. Letters C*, **27C** (1976), No. 4.
- [13] K. Knorr and N. Barth, *Sol. St. Commun.*, **8** (1970), 1085; *J. Low. Temp. Phys.*, **4** (1971), 469.
- [14] S. Ewert, A. Comberg, *Phys. Rev.*, **B15** (1977), 187.
- [15] J. M. Dickey and A. Parskin, *Phys. Rev. Letters*, **21** (1968), 1441.
- [16] H. Takayama, *J. Physique*, **5** (1974), C4-299.
- [17] V. Novotny, *Phys. Rev.*, **B8** (1973), 4186.
- [18] S. Matsuo, *J. Low. Temp. Phys.*, **15** (1974), 481.
- [19] Takefumi Tsuboi and Takas Suzuki, *J. Phys. Soc. Japan*, **42** (1977), 437.
- [20] J. E. Rowe, H. Iback, *Phys. Rev. Lett.*, **32** (1974), 421.
- [21] J. E. Rowe, M. Traum, N. V. Smith, *Phys. Rev. Lett.*, **33** (1974), 1335.
- [22] G. Bergmann and D. Rainer, *Zs. F. Physik*, **59** (1974), 263.

THE SHELL MODEL FOR CLAD PARTICLES OF SUPERCONDUCTORS

ZHAO ZHONG-XIAN

(The Institute of Physics,
Academia Sinica)

LIU FU-SUI HAN RU-SHAN

(Physics Department of
Beijing University)

ABSTRACT

The present paper has proposed a shell model to describe clad particles of superconductors. The model describes the particles as consist of two parts, i.e. a shell part and a nuclei part. According to the conclusion of the solution of Eliashberg equation in inhomogeneous systems^[1] we add the spectrum functions of the two parts together with specific weights. We have calculated the T_c of Pb, Sn, In clad particles with different sizes by the Louie and Cohen's critical temperature T_c formula which is valid to both weak and strong coupling superconductors. The calculated results are in agreement with experimental data which have been published so far. In contrast to other authors' calculated results, our results give conclusion which shows that the T_c of Pb clad particles decreases when the size of the particles is reduced.