

非晶态超导体的转变温度 T_c 与 原子质量的关系

曹 效 文

(中国科学院等离子体物理研究所)

1987年4月27日收到

提 要

本文探讨非晶态超导体的 T_c 与原子质量 M 之间的关系,发现在具有相同价电子数的同族元素中,超导 T_c 与原子质量的立方根成反比,即 $T_c \propto 1/\sqrt[3]{M}$. 讨论了晶态超导体的 T_c 问题,其中包括高 T_c 氧化物超导体.

一、引 言

有诸多的因素影响着重晶态超导体的转变温度 T_c 值,首先是价电子数,Matthias^[1]曾总结出有名的3,5,7规律,其次,在具有相同价电子数情况下,不同元素的超导 T_c 也是不同的,其主要影响因素是晶体结构的不同. 晶体结构影响的最显著的例子是同素异构体,例如Sn,白Sn(四方晶系)的超导 $T_c = 3.73$ K,而灰Sn(立方晶系)则是不超导的^[2]. 另一影响超导 T_c 的因素是作为BCS超导理论的重要实验基础之一的同位素效应^[3],即同一元素的超导 T_c 与同位素原子质量的平方根成反比, $T_c \propto 1/\sqrt{M}$. 这种原子质量对超导 T_c 的影响是在价电子数和晶体结构都完全相同的条件下才显示出来的. 对于不满足这一条件的情况下,价电子数或晶体结构的影响就会湮没原子质量的影响,因此无法进行这一比较.

非晶态金属的获得,使得上述条件得到了一定程度的简化,晶体结构的影响因素基本上可以忽略. 也就是说,在非晶态这种结构极度无序条件下,可以较充分地显出原子的本征特性. 至少是对于具有相同价电子数的不同元素,即同族元素,研究其原子质量对超导 T_c 的影响是可能的,也是合理的.

二、结 果

在元素周期表中,元素可分为两大类:简单元素或称为非过渡元素,即A族;过渡元素,即B族. 它们之间的主要区别是,在IIIB—VIIIB过渡元素中存在着未填满的d层电子,并且d电子可以参与导电. 在超导体中,则可以参与超导电性,尽管d电子有较强的局域性. 在简单元素中,要么不存在d电子层,要么不存在未填满的d电子层. 所以,没

有 d 电子参与输运过程。因此它们的输运行为也存在着不同程度的差别,例如超导行为等。

在非过渡金属中,从 IIA 族到 VA 族都存在着非晶态超导体^[4-13],尽管在结晶态 IIA 中仅 Be($T_c = 0.026\text{ K}$) 具有超导电性和 VA 中不存在超导体。非过渡金属非晶态超导体的结果按照周期表的顺序示于表 1。表中元素符号下面的数字是原子量,右边的数字是超导 T_c 值。应该指出的是,这些 T_c 值都是在纯金属或低掺杂浓度的非晶态样品上获得的,这样才可以消除或尽可能地减小合金化的影响,和更充分地反映所研究元素原子的本征行为。

表 1

IIA	IIIA	IVA	VA
Be 9.9K 9	B 11	C 12	N 14
Mg 5.5K 24	Al 8.35K 27	Si 28	P 31
Ca 4.3K 40	Ga 8.4K 69	Ge (3.6K) 74	As 75
Sr 3.6K 88	In 5.4K 115	Sn 6.8K 120	Sb (3.3K) 121
Ba 3.0K 138	Tl 4.2K 205	Pb 6.5K 208	Bi 6.1K 209

由表1可看出,在具有相同价电子数的同族元素中,非晶态的超导 T_c 值随着原子量 M 的增加而减小,并且可以近似地表示为

$$T_c \propto 1/\sqrt[3]{M}, \quad (1)$$

即非晶态超导 T_c 值与原子质量的立方根成反比。其误差在 20% 左右或更小。

三、讨论与结论

从上部分给出的结果可以清楚地看出,对于具有相同价电子数的同族元素,其非晶态超导体的 T_c 随着元素原子质量的增加而减小,其定量关系为 $T_c \propto 1/\sqrt[3]{M}$ 。在作这个结论时,我们在前面曾给出一个前提,即所研究的非晶态超导体是纯元素或低掺杂浓度的元素。之所以作这种限制是因为,只有掺杂浓度足够低时,我们才能把它认为是某种元素原子的本征行为。当然,如果采用非晶态纯金属进行比较是最理想的,但可惜的是,多数简单金属只有在一定浓度掺杂(通常为 10 at% 左右)作为稳定剂时才能制备成非晶态,而某些纯金属即使淀积在 2K 的冷底板上也无法形成非晶态。

Ge 和 Sb 处于液态时都是金属性的,但不管用什么方法制备成的纯元素非晶态,总是形成具有半导体性质的共价键。它们具有金属性质的非晶态都是在高浓度的贵金属掺杂情况下获得的。例如表 1 中给出的非晶 Ge 和 Sb 的 T_c ,其 Au 的浓度分别为 50 at%。这

表 2

IIIB	IVB	VB	VIB	VIIIB	VIIIIB	
Sc 45	Ti 1.3K 48	V 3.0 K 51	Cr 52	Mn 55	Fe 56	Co 59
Y 89	Zr 3.4K 90	Nb 5.9K 93	Mo 8K 98	T_c 8K 97	Ru <1.7 102	Rh 103
La 139	Hf <1.7 K 180	Ta 1.8K 181	W 3.7K 184	Re 7.4K 185	Os 2.5K 192	Ir 193

种高浓度 Au 含量的 Ge 和 Sb 是一种合金行为,而不再是纯元素行为.因此它们偏离 $T_c \propto 1/\sqrt[3]{M}$ 关系是可以理解的. 如果用一种适当的技术制备出具有金属性质的纯 Ge 和 Sb 或低掺杂浓度的 Ge 和 Sb 的非晶态,那么获得具有 $T_c \sim 7K$ 的超导体是可能的.

Al 是利用适当技术制备出能反映出元素本征行为的非晶态超导体的一个典型例子. 用低温蒸发淀积和液态淬火方法制备的样品,其中包括 Si 等掺杂,其 T_c 值均在 $5.84K^{[4]}$ 以下,但用离子注入 Si 的方法获得的非晶态 Al,其 T_c 达到了 $8.35K^{[6]}$. 前两种方法制备的 Al 样品的 T_c 不高可能是无序度不够高所引起的. 后者的 T_c 虽然不比 Ga 非晶态的 T_c 高,但已有近似相同的值. 能否获得更高的 T_c 值是一个值得进一步研究的问题.

表 1 中列出的 Be, 是一种非晶态和微晶态混合相的结果. 非晶态 Be 膜有 $d_c \simeq 20 \text{ \AA}$ 的临界厚度,厚度大于 d_c 时形成上述混合相. 非晶态的 $T_c = 6K^{[4]}$, 这种超薄非晶膜的 T_c 值会明显地低于大块样品的值. 所以大块或厚膜非晶 Be 的 T_c 值应在 $6K$ 到 $9.9K$ 之间.

另外, IIB 族元素 Zn, Cd 和 Hg 由于它们分别具有 3d, 4d 和 5d 的满带,又同时属于第 I 类超导体,因此又往往被视为简单金属同等看待. 它们之中只有 Cd 已被制备成了非晶态,其 $T_c = 1.6K$. 实验结果和经验关系^[19]表明,无序化将使 Zn 的超导 T_c 提高^[21], Hg 的 T_c 降低. 如果我们用 $T_c \propto 1/\sqrt[3]{M}$ 估算,非晶 Zn 的 T_c 将从无序态的 $1.52K$ 进一步提高到 $2K$ 左右,而非晶态 Hg 的 T_c 将降低到 $1.3K$ 左右.

如前所述,过渡金属由于 d 电子参与超导电性使得问题要复杂得多. 它们的非晶态(或无序态)的超导 T_c 和原子量分别示于表 2. 可以看出,缺乏非过渡金属非晶态超导体系统的规律性. 但是在 4d 和 5d 金属中,除 Ru 和 Os 外,可以看出,非晶态 4d 金属的非晶态超导 T_c 总是高于同族的 5d 金属. 即随着原子质量的增加而 T_c 值减小. 但 3d 金属非晶态的超导 T_c 也低于同族的 4d 金属. 其原因是不清楚的,也许是无序化程度不够高所引起的. 总的说来,过渡金属非晶态超导电性的研究远不如简单金属详细. 因此要作出最后的判断也是困难的.

在某些情况下,作为掺杂组分的同族元素,以原子量较小的元素代替原子量较大的元素,也有利于非晶态超导 T_c 的提高,例如不同离子注入 Al 膜形成的非晶 Al 的 T_c (见表 3)^[21].

如前所述,在非晶态这种结构极度无序条件下,晶体结构对 T_c 的影响因素基本上可以忽略. 因此同族元素的原子质量对超导 T_c 的影响能够反映出来. 如果前面的结论和

表 3

注 入 离 子	H	D	Si	Ge
$T_c(K)$	6.75	6.05	8.35	7.35

结晶态超导体作一比较可能是有意思的。当然前提是具有相同的晶体结构类型。

第一个例子是具有 A15 结构的 Nb 基化合物, Nb_3Sn 的 $T_c = 18 K$, Nb_3Ge 为 $23 K$, Nb_3Si 在理想的 A15 结构下, 其 $T_c \approx 28 K^{[18]}$ 。可以看出, 随着简单金属原子量的减小而 T_c 逐渐增加; Nb_3Al , Nb_3Ga 和 Nb_3In 的超导 T_c 值分别为 $20.7 K$, $16.8 K$ 和 $1.7 K$, 同样具有明显相同的规律性。A15 结构的 V 基和 Mo 基化合物也具有类似的规律性。

第二个例子是 Pb 基合金。Pb-Cu 合金的超导 T_c 值为 $7.3-7.8 K$; Pb-Ag 为 $5.8-7.3 K$; Pb-Au 为 $2.0-7.3 K$ 。可以清楚地看出, 随着贵金属原子量的增加, 其超导 T_c 值逐渐降低。在 Sn 和贵金属的系列合金中具有完全相同的行为。类似的例子还有不少。这里不一一例举。由此可以得出结论, 在保证晶体结构或结构类型不变的情况下, 用具有相同价电子数的同族的较轻元素去代替较重元素对提高超导 T_c 是有可能的。

前面我们把本文的主要结果和结论延伸到结晶态超导体, 可看出具有系统的规律性, 当然, 前提是具有相同的晶体结构类型。现在我们把上述结论用于目前正在被广泛而深入研究的氧化物超导体也是很有意思的。它们的晶体结构基本上都是扭曲了的层状的类钙钛矿结构, 因此具有比较的前提。在 Ba-La-Cu-O 系统中, 其最高 T_c 值为 $46.3 K^{[19]}$ 。用与 Ba 同族, 但原子量更小的 Sr 代替 Ba 时, 其最高 T_c 值为 $48.6 K$, 可看出和前面的结论是一致的; 在 Ba, Cu 和 O 不变情况下, 用 La 同族的 Y 代替 La 时, Ba-Y-Cu-O 系统的超导起始温度一般在 $100-110 K$, 明显地高于 Ba-La-Cu-O 系统的超导温度。日本曾报道了 Ba-Sc-Cu-O 系统的超导电性, 其起始超导 T_c 值为 $175 K$ 。虽然这一结果尚未被重复, 但按照本文的结论 Ba-Sc-Cu-O 具有比 La 或 Y 系统更高的 T_c 值是可能的, 因为 Sc 是和 La 与 Y 同族的元素, 但原子量比 La 和 Y 都更低的一个元素。

按照本文的原子量较小对超导 T_c 的提高有利的结论, 在 Ba-La-Cu-O 或 Ba-Y-Cu-O 系统中, 如果用与 Cu 同族的 Ag 或 Au 替代 Cu, 且如果仍然是超导体, 其 T_c 值多半不会高于 Cu 系统的值。

参 考 文 献

- [1] B. T. Matthias, *Rev. Mod. Phys.*, **35**(1963), 1.
- [2] K. Mendelssohn, *Cryophysics*, Interscience Publishers Ltd., London, (1960), p. 95.
- [3] 罗斯-英尼斯等著, 章立源、毕金献译, 超导电性导论, 人民教育出版社, (1981), 109 页.
- [4] Б. Г. Лазарев, В. М. Кузьменко, А. И. Судовцов и В. И. Мельников, *Ф. М. М.*, **33**(1972), 984; C. G. Granqvist and T. Claeson, *Z. Physik*, **B20**(1975), 13.
- [5] C. Reale, *Phys. Lett.*, **51A**(1975), 353.
- [6] A. M. Lamoise, *J. Physique Lett.*, **37**(1976), L287.
- [7] W. Buckel and R. Hilsch, *Z. Physik*, **138**(1954), 109.
- [8] S. Ewert, A. Comberg and H. Wühl, *Solid State Commun.*, **18**(1976), 923.
- [9] H. Wühl, A. Comberg and S. Ewert, *Z. Physik*, **38B**(1980), 83.
- [10] K. Knorr and N. Barth, *Solid State Commun.*, **8**(1970), 1085.
- [11] C. G. Granqvist and T. Claeson, *Phys. Lett.*, **39A**(1972), 271.
- [12] P. Häußler, W. H.-G. Müller and F. Baumann, *Z. Physik*, **B35**(1979), 66.

- [13] 曹效文, 物理学报, **35**(1986), 397.
- [14] G. von. Minnigerode and J. Rothenberg, *Z. Physik*, **213**(1968), 397.
- [15] 曹效文, 物理学报, **33**(1984), 639.
- [16] C. G. Granqvist and T. Claeson, *J. Low Temp. Phys.*, **10**(1973), 735.
- [17] B. Stritzker, *J. Nuclear Material*, **72**(1978), 256.
- [18] 罗荣光, 物理学报, **29**(1980), 1091.
- [19] 赵忠贤等, 科学通报, **32**(1987), 177.

DEPENDENCE OF THE SUPERCONDUCTING T_c UPON THE ATOM MASS IN AMORPHOUS SUPERCONDUCTORS

CAO XIAO-MEN

(*Institute of Plasma Physics, Academia Sinica, Hefei*)

ABSTRACT

The correlation between the superconducting T_c and the atom mass (M) for amorphous superconductors has been studied. It is found that the superconducting T_c is inversely proportional to the cubic root of the atom mass, i.e. $T_c \propto 1/\sqrt[3]{M}$ for the elements of the same group in which they have the same number of valence electrons. The T_c of crystalline superconductors are discussed too, including the superconductivity of high T_c oxide superconductors.