

非晶态超导体的转变温度和霍耳系数之间的经验关系

曹效文 李玉芝 夏健生 张裕恒

(中国科学院等离子体物理研究所) (中国科学技术大学)

1979年11月5日收到

提 要

在大量的非过渡金属和合金中,非晶态的超导转变温度 T_c 与其霍耳系数 R_H 以及与相应的液态金属霍耳系数 R_{HL} 之间存在着一个经验关系,并由这个经验关系可以判断,到目前为止已报道过的无序金属 Be, Tl, Zn, Pb 和 Hg 还没有真正做到非晶态。

一、引 言

金属和合金点阵的无序对其超导电性的影响已为人们所广泛注意^[1]。像 Ga, In 和 Sn 等超导体,点阵的无序不仅提高了超导转变温度 T_c ,而且还强烈地改变了上临界场 H_{c2} , 能隙和电声子耦合作用,这些参量的改变无疑是由于点阵无序所产生的电子结构和电子性质的变化所造成的。我们知道,金属和合金的电阻率和霍耳系数是其电子性质的直接反映,尤其是霍耳系数,它是相应材料的确切传导电子数的直接表示, Linde 和 Östen^[2] 最近在晶态非过渡金属和合金中发现了超导转变温度 T_c 和室温霍耳系数之间的经验关系,指出低的 $|R_H|$ 有利于超导电性。

非晶态超导体的电子性质是一个有待解决的问题,同时非晶态超导体在高临界参数超导体的研究中有着相当重要的地位。显然,研究非晶金属和合金超导性质与其霍耳系数之间的关系将有着更重要的意义。作者系统地研究了非过渡金属和合金的非晶态超导转变温度 T_c 与其霍耳系数 R_H 以及与相应的液态金属的霍耳系数之间的关系,并由此关系发现无序金属 Be, Tl, Zn, Pb 和 Hg 实际上还没有真正做到非晶态。

二、结 果

非过渡金属和合金非晶态的超导转变温度 T_c 及其霍耳系数 R_H 已有大量研究,我们仔细地分析和研究了这些数据,发现 T_c 和 R_H 之间存在着一个经验关系:在 $R_H = -3.5 \sim -4.0 \times 10^{-11} \text{m}^3/\text{AS}$ 之间出现一个 T_c 最大值,当 R_H 增大或减小时,都伴随着 T_c 的迅速下降,如图 1 所示。图 1 中非晶态 T_c 的数据取自文献[1]或表 1 中所列文献,非晶态低温霍耳系数 R_H 取自文献[3—7],并列于表 1。 R_H 都是在高于 T_c 温度下测量的。为了下

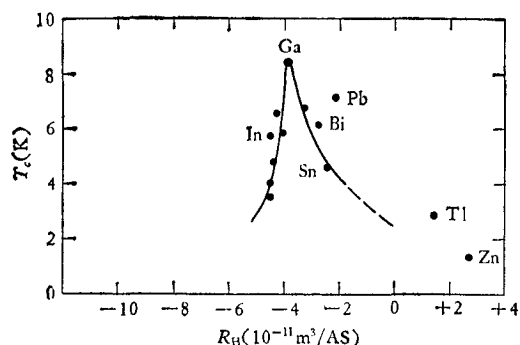


图1 非晶态金属和合金的 T_g 及其与 R_H 之间的关系
(未注明的是 Sn-Cu 合金)

表1 非晶态金属和合金的 T_g 与 R_H 值

组 分	$T_g(K)$	$R_0(10^{-11}m^3/AS)$	$R_H(10^{-11}m^3/AS)$	R_H/R_0	文 献
Sn	4.5	-4.42	-2.5	0.57	[3]
Pb	7.2	-5.12	-2.2	0.43	[4]
Ga	8.56*	-3.60*	-3.94*	1.09	[5]
In	5.7**	-4.60**	-4.6**	1.00	[6]
Bi	6.17	-4.32	-2.9	0.67	[7]
Sn90Cu10	6.75		-3.38		[3]
Sn86Cu14	6.55	-4.0	-4.26	1.07	[5]
Sn80Cu20	5.9		-4.1		[3]
Sn70Cu30	4.8		-4.46		[3]
Sn60Cu40	4		-4.6		[3]
Sn50Cu50	3.4		-4.6		[3]
Zn	1.3	-5.12	+2.6		[4]
Tl	2.9	-6.3	+1.35		[4]
Be	9.5	-2.5	+16		[17]

* 样品为 Ga95Ag5; ** 样品为 In85Sb15.

面讨论的方便,表1中还列出了自由电子模型的霍耳系数 R_0 以及 R_H/R_0 比值.

非晶态金属和相应的液态金属有着几乎相同的电阻率,它们都只存在几个原子距离范围的短程有序,因此预计非晶态金属的电子性质与液态金属之间比和结晶态金属之间更接近.液态金属的研究表明,它们的大部分性质(如电阻率和霍耳系数)能用自由电子模型描述.有时人们把淬火凝聚膜的电阻率和霍耳系数是否与相应的液态金属一致来作为凝聚膜是否无序到非晶态的证据.因此我们研究非过渡金属的非晶态 T_g 与相应液态金属霍耳系数 R_{HL} 之间的关系是有意义的.非过渡金属非晶态 T_g 和相应液态金属的霍耳系数 R_{HL} 之间的关系示于图2中. T_g 数据引自文献[1],液态金属的霍耳系数 R_{HL} 取自文献[8],并列于表2.表2中还列举了其他作者^[9-16]的液态金属霍耳系数的实验数据.由表2可以看出,不同的作者所测量的液态金属霍耳系数值差别较大,但文献[8]的数据近似于中间值,因此图2中 R_{HL} 数据仅取自文献[8].为了下面讨论的方便,我们还列出了自由电子理论值 R_0 以及 R_{HL}/R_0 值.表2中所列举的不同的实验工作者所获得的 R_{HL}

数据比较分散, 这表明了液态金属霍耳系数 R_{HL} 测量技术上的困难。

比较图 1 和图 2 可以看出, 非晶态的 T_c-R_H 曲线和 T_c (非晶)- R_{HL} (液态金属霍耳系数) 曲线基本一致。如果把淬火凝聚金属膜的霍耳系数是否和相应的液态金属一致作为金属膜是否无序到非晶态的证据, 那么这种一致说明了图 1 中所列举的低温淬火凝聚金属膜的大部分都属于非晶态。

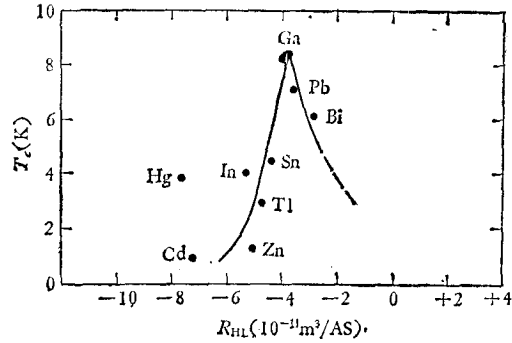


图 2 非晶态金属的 T_c 和相应的液态金属的 R_{HL} 之间的关系

表 2 非过渡金属的非晶态超导 T_c 和液态霍耳系数 R_{HL}

金属	T_c (K)	R_0 ($10^{-11} \text{m}^3/\text{AS}$)	R_{HL}	R_{HL}/R_0	测量 R_{HL} 的温度 ($^{\circ}\text{C}$)	文献
Sn	4.5 4.8	-4.42	-4.4	1.00	250-320	[8]
			-4.8	1.07	250-310	[9]
			-4.4	1.00	230-425	[10]
Pb	7.2	-5.12	-3.7	0.72	340-500	[8]
			-1.9(a.c.)	0.38	400-600	[11,12]
			-4.4(d.c.)	0.88	330-550	[13]
Zn	1.3	-5.12	-5.2	1.01	420-500	[8]
			-4.3	0.88	422	[11,12]
			-5.7	1.16	600	[11,12]
			-5.2	1.01	420-650	[12]
Cd	0.91	-7.29	-7.2	0.99	321-400	[8]
			-7.1	0.98	320-900	[11,12]
			-7.0	0.96	321-420	[10]
			-7.6	1.04	321-650	[13]
Hg	3.8	-7.68	-7.6	0.99	30-210	[8]
			-7.46	0.96	-30-100	[14]
			-7.3	0.95	20-300	[15]
			-9.3	1.22	20-200	[9]
			-8.0	1.04	20	[13]
Ga	8.56	-3.95	-3.83	0.97	35	[8]
			-3.8	0.96	35-110	[16]
			-3.9	0.99	30-600	[11,12]
In	4.15	-5.69	-5.3	0.93	156-320	[8]
			-5.5	0.98	156-350	[10]
			-5.9	1.05	156-500	[13]
			-4.5	0.80	175-205	[9]
Tl	2.9	-6.3	-4.8	0.76	320-450	[8]
Bi	6.17	-4.32	-3.0	0.69	285-330	[8]
			-4.1(d.c.)	0.95	271-425	[10]
			-2.6	0.60	271-800	[11,12]

在得出上述经验规律以后, 我们有必要应用上述经验规律对 Be, Tl, Zn, Pb 和 Hg 的霍耳系数及其物理状态, 以及图 2 中 Hg 的反常行为等进行更深入的讨论。

三、讨 论

非过渡金属 Be 的低温凝聚膜有一个正的霍耳系数 $R_H = +1.6 \times 10^{-10} \text{m}^3/\text{AS}^{[17]}$ (见

表 1)。它比其它非过渡非晶态超导体的 $|R_H|$ 大了将近一个数量级,而和结晶态 Be 的室温霍耳系数 $R_H = +2.5 \times 10^{-10} \text{m}^3/\text{AS}^{[2]}$ 近似。按照本文的经验规律, Be 至今尚未做成完全的非晶态。这和近期的电子衍射结构分析所表明的凝聚在 2K 冷底板上的 Be 膜仍然是微细结晶体,而不是非晶态^[18,19]的结论是一致的。

低温淬火凝聚的 Tl 和 Zn 膜,由图 1 看,它们的正的霍耳系数和上述经验规律之间并不存在不可调和的矛盾,但是他们的正的霍耳系数^[4]远远偏离于自由电子理论值和相应的液态值(见表 1 和表 2),而和它们的结晶态室温值(Tl, $R_H = +1.22 \times 10^{-11} \text{m}^3/\text{AS}^{[2]}$; Zn, $R_H = +3.3 \times 10^{-11} \text{m}^3/\text{AS}^{[20]}$)近似。另一方面,上述 Tl 膜的电阻率($18.5 \mu\Omega \cdot \text{cm}$)也远小于液态电阻率($73 \mu\Omega \cdot \text{cm}^{[6]}$)。由此看来, Tl 是一个尚未做到真正非晶态的金属。事实上,如果用掺杂来稳定点阵的无序, R_H 会有一个负的值,例如 Tl + 20at%Te 淬火凝聚在低温底板上,其 $R_H = -8 \times 10^{-11} \text{m}^3/\text{AS}^{[4]}$ 。可惜该工作没有测量它的 T_c 值。同时它的掺杂浓度太高, Te 对霍耳系数的贡献是可观的,因此用纯的无序 Tl 的 T_c 值和 Tl + 20at%Te 的霍耳系数相对应也是显然不合理的。Zn 的上述低温淬火凝聚膜除了有上述所说的正的霍耳系数外,它有一个略高于液态时的电阻率(前者 $\rho = 44 \mu\Omega \cdot \text{cm}^{[4]}$, 后者 $\rho = 37.4 \mu\Omega \cdot \text{cm}^{[6]}$)。这一相互矛盾的情况说明, Zn 是一个值得进一步研究的问题。

Pb, 到目前为止的低温淬火凝聚膜都表现出了某些反常行为,尽管点阵无序导致了能隙和电声子耦合常数的增大,但 T_c 值却几乎保持不变(7.2K)。尽管有许多人已把低温淬火膜作为非晶态对待,但也有人认为,至今所获得的低温凝聚 Pb 膜只是有了很大程度的无序,而没有真正达到非晶态。图 1 中 Pb 所表现出的对经验规律的较大偏离也证明了这一点。

由图 2 可以看出,除 Hg 外,其它所列举的非过渡金属都较好地符合于 T_c-R_{HL} 曲线,但 Hg 则明显偏离。这大概是由于 Hg 的低温凝聚膜的无序化尚未达到非晶态的缘故。根据本文的经验规律,我们预计随着点阵无序程度的增加, Hg 的 T_c 将会进一步降低。最近 Ryoichi HANAWA^[21] 等研究了 Hg-Ar 系统的低温淬火凝聚膜, 70—75% Hg 的样品在 23.5K 以下呈现非金属性质,在退火温度达到 $T_A = 33.5\text{K}$ 并再回到低温时,样品出现超导转变,其 $T_c = 3.7\text{K}$ 。他们把这个现象归因于淬火态时 Hg 配位数的降低。我们估计,上述样品由于加入了 Ar 杂质,使得淬火凝聚 Hg 稳定在非晶态。这一现象的本身或许可以启发我们:非晶态 Hg 的 T_c 可能会很低。此外,还可以看到,低温淬火凝聚 Hg($T_c = 3.8\text{K}$)以及上述退火 Hg-Ar 合金($T_c = 3.7\text{K}$)都和 Hg 的高压相 $\beta\text{-Hg}$ ($T_c = 3.9\text{K}$)的超导转变温度近似。由此看来,在此之前的低温淬火凝聚 Hg(包括 Hg-Ar 系统),可能都是一种微细晶粒的 $\beta\text{-Hg}$ 。

由表 2 可以看出,大部分非过渡金属的 R_{HL} 和自由电子理论值 $R_0 = 1/ne$ 符合得很好。但 Pb, Tl 和 Bi 则偏离较大,除了由于实验技术的困难这个原因外,一般认为是由于液态金属所出现的空穴导电对电子导电的补偿所引起的霍耳电势的降低造成的。如果把液态金属的霍耳系数 R_{HL} 作为相应金属非晶化的量度(这显然是合理的),那么比较表 1 和表 2 就可以看出,低温淬火凝聚 Bi 膜($R_H = -2.9 \times 10^{-11} \text{m}^3/\text{AS}$)和液态($R_{HL} = -3.0 \times 10^{-11} \text{m}^3/\text{AS}$)符合得很好。所以可以认为低温淬火 Bi 膜已属于非晶态了,但是 Sn, Zn, Pb 和 Tl 显然只能认为是无序而尚未达到非晶态。由表 1 还可以看出,除 Bi 是

纯金属非晶态外,其它金属的非晶态都和掺杂有关。由此看来,掺杂是获得非过渡金属非晶态的关键因素。

参 考 文 献

- [1] 张裕恒、曹效文,低温物理,1(1979),190.
- [2] J. O. Linde and Östen RAPP, *Phys. Lett.*, **70A**(1979), 147.
- [3] J. Fortmann und W. Buckel, *Z. Physik*, **162**(1961), 93.
- [4] R. Koepke, *Z. Physik*, **264**(1974), 155.
- [5] G. Bergmann, *Z. Physik*, **255**(1972), 76.
- [6] A. Comberg, S. Ewert and G. Bergmann, *Z. Physik*, **271**(1974), 317.
- [7] J. S. Shier and D. M. Ginsberg, *Phys. Rev.*, **147**(1966), 384.
- [8] A. J. Greenfield, *Phys. Rev.*, **135**(1964), A1589.
- [9] E. G. Wilson, *Phil. Mag.*, **7**(1962), 989.
- [10] S. Takeuchi, H. Endo, *Trans. Jap. Inst. Metals*, **2**(1961), 243.
- [11] G. Busch, *Helv. Phys. Acta*, **35**(1962), 273.
- [12] Y. Tiede, *Physik Kond. Materie*, **1**(1963), 78.
- [13] J. Enderby, *Proc. Phys. Soc. (London)*, **81**(1963), 772.
- [14] N. Cusack, P. Kendall, *Phil. Mag.*, **5**(1960), 100; **6**(1961), 419.
- [15] Y. Tiede, *Helv. Phys. Acta*, **33**(1960), 963.
- [16] N. E. Cusack, P. W. Kendall and A. S. Marwaha, *Phil. Mag.*, **7**(1962), 1745.
- [17] K. Yoshihiro and R. E. Glover, *LT*, **13**(3) (1972), 547.
- [18] G. Bergmann, *Phys. Report*, **27C**(4), (1976), 161.
- [19] A. Comberg, S. Ewert and H. Wuhl, *Z. Physik*, **B20**(1975), 161.
- [20] 苟清泉,固体物理学简明教程,人民教育出版社,152页(1979).
- [21] Ryoichi HANAWA and Haruo NAKAJIMA, *Phys. Lett.*, **71A**(1979), 146.

AN EMPIRICAL CORRELATION BETWEEN SUPERCONDUCTING TRANSITION TEMPERATURES T_c AND THE HALL COEFFICIENTS IN AMORPHOUS SUPERCONDUCTORS

CAO XIAO-WEN

(*Institute of Plasma Physics, Academia Sinica*)

LI YU-ZHI XIA JIAN-SHENG ZHANG YU-HENG

(*University of Science and Technology of China*)

ABSTRACT

It is found that there is an empirical correlation between the superconducting transition temperatures T_c and the Hall coefficients R_H of amorphous states in numerous non-transition metals and alloys. The same correlation is also exist between the superconducting transition temperatures T_c of amorphous states and the Hall coefficients R_{HL} of corresponding liquid metals. From these empirical correlations we judge that disordered metals, including bismuth thalium zinc, lead and merecury, which have been reported up to now, remain to be not really amorphous.