

非过渡金属非晶态超导电性的研究

曹 效 文

(中国科学院等离子体物理研究所)

1983年4月9日收到

提 要

本文中分析了非过渡金属非晶态超导体的超导参量、声子谱参量与霍耳系数之间的经验关系。研究了非晶态超导体的 T_c ，并得出，声子谱的软化所导致的 T_c 的提高幅度与电-声子耦合常数 λ 的提高幅度成线性关系；声子谱的高频截止频率愈高，其 T_c 也愈高。讨论了利用声子谱的软化虽然能大幅度地提高 T_c 值，但要获得包括金属 Be 在内的非过渡金属的高 T_c 非晶态超导体的希望是渺茫的。还讨论了非晶态超导体的上临界场 H_{c2} 和能隙 $2\Delta_0$ 所表现出的强耦合效应等问题。

一、引 言

非过渡金属非晶态超导电性由于以下原因首先成为人们研究的对象。第一，非过渡金属的电子结构比较简单，理论处理上比较容易；第二，非过渡金属非晶态超导电性具有最显著的强耦合效应，而相比之下，过渡金属即使做成非晶态仍然属于弱耦合或中等耦合超导体。因此，虽然非过渡金属非晶态超导体的转变温度 T_c 都在 10K 以下，但它们在强耦合超导电性及其机制的研究中却仍具有无可取代的重要地位；第三，它们有较低的熔点，便于用低温凝聚的方法制成非晶或无序态薄膜，这在 50 年代和 60 年代冶金技术尚不完备的条件下，无疑是人们必须考虑的重要因素之一。

近十多年来，强耦合超导电性研究已获得了许多有重要意义的理论和实验结果。但是到目前为止，非晶态超导体的电子性质仍然是一个尚未解决的问题。已建立的某些模型只能分别解释非晶态超导体的某些个性^[1]。许多人从非晶态超导电性与正常电子性质之间的关系出发，进行了大量的探索研究。Mrstik 等人^[2]，Bergmann^[3]，Comberg 等人^[4]以及 Ziembra 等人^[5]已分别研究了超导转变温度 T_c 、能隙 $2\Delta_0$ 与正常电阻率之间的关系。作者及其合作者^[6-9]先后系统地研究了非过渡金属非晶态超导体的超导参量、声子谱参量与正常态霍耳系数之间的关系。霍耳系数是相应材料确切传导电子数的直接表示。无疑，它比像正常态电阻率等电子性质具有更重要的意义。

二、几个经验关系

1. 非晶态超导体的超导参量、声子谱参量与霍耳系数之间的经验关系的主要结果

我们曾研究了非过渡金属非晶态超导体的超导参量 T_c 和 $2\Delta_0$ ，声子谱参量 λ ， $\langle\omega\rangle$

和 $\langle \omega^2 \rangle$ 分别与霍耳系数 R_H 或相应液态金属霍耳系数 R_{HL} 之间的经验关系^[6-8]. 发现在

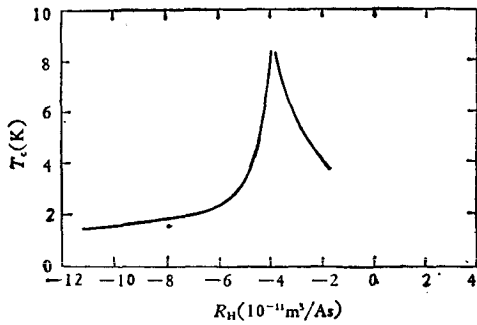


图 1

态超导体的 T_c - R_H 关系曲线(见图 1)^[6,9].

相同的霍耳系数范围, 即 R_H (或 R_{HL}) = $-3.5-4.0 \times 10^{-11} \text{m}^3/\text{As}$ 范围内同时存在着上述参数的最大值. 由此可以得出两点定性结论: 具有由霍耳系数 $R_H = -3.5-4.0 \times 10^{-11} \text{m}^3/\text{As}$ 所确定的传导电子数的非晶态材料对于提高 T_c 是有利的; 具有较高 T_c 的非晶态超导体, 既希望声子谱的尽可能软化, 即尽可能提高电-声子耦合常数 λ , 同时又希望具有尽可能高的软化后的声子频率.

为了下面讨论时的方便, 这里给出非晶

2. 非晶态非过渡金属超导体的 T_c 与声子谱参量之间的经验关系

在前一部分, 简单叙述了非晶态超导体的超导参量和声子谱参量分别与霍耳系数之间的经验关系, 并指出, 具有高 T_c 的非晶态超导体不仅要求有高的 λ 值, 而且尽可能高的软化后的声子频率 $\langle \omega \rangle$ 和 $\langle \omega^2 \rangle$ 是有利的. 表 1 给出的数据^[6-9]表明了这一点.

进一步的研究表明, 金属点阵的无序所导致的 T_c 提高与 λ 值的提高存在一个线性关系. 图 2 和表 1 给出的 T_c^a/T_c^c 与 λ^a/λ^c 的关系表明, T_c 相对结晶态提高的幅度 T_c^a/T_c^c 与 λ 提高的幅度 λ^a/λ^c 成线性关系. 这里 a 和 c 分别表示非晶态和结晶态. 这意味着, 声子谱软化所引起的 T_c 变化, 不仅取决于 λ 值的大小, 更重要地取决于 λ 值提高的相对幅度. 对于 Pb, 非晶后 λ 值提高幅度不大, 而 $\langle \omega \rangle$ 和 $\langle \omega^2 \rangle$ 又偏低, T_c 反而从结晶态的 7.2K 下降到非晶态的 6.5K^[8]. 这一点表明了具有高 T_c 的非晶态超导体不仅要求有高的 λ 值, 而且同时又希望有尽可能高的软化后的声子频率^[8].

表 1 还给出了各种非过渡金属材料的 ω_0 值. Allen 和 Dynes^[10] 称它为材料的高频截止, Mc Millan 称它为最高频率, Leslie 等人^[11] 则称它为极点频率. 它是一个对物质结构不敏感的量, 例如 Sn, 结晶态 $\omega_0 = 18$, 无序态 $\omega_0 = 18$, 非晶态 (Sn + 10% Cu) $\omega_0 = 17$ 等. 因此我们可以把它看作材料的本征声子谱参量. 由表 1 可以看出, 平均声子频率 $\langle \omega \rangle$ 与 ω_0 的比能够作为声子谱软化程度的量度. 对于非过渡金属, 非晶态 $\langle \omega \rangle/\omega_0 < 0.3$. 反之属于无序或结晶态, 例如纯 Sn^[12] 和 Pb^[12] 的无序态, $\langle \omega \rangle/\omega_0$ 值都在 0.4 左右. 由图 3 可以看出, 声子谱的软化程度 ($\langle \omega \rangle/\omega_0$ 的大小) 影响着超导体的 T_c , 即声子谱的软

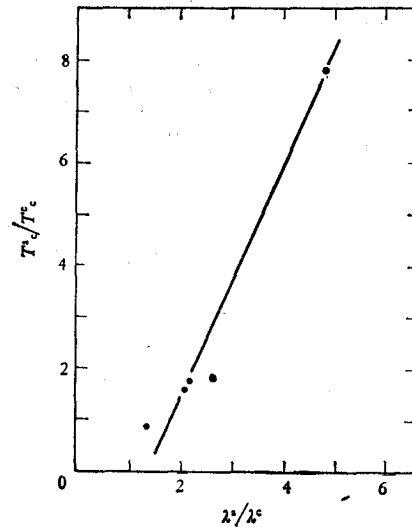


图 2

表1 非过渡金属结晶态和非晶态的超导参量和声子谱参量

金属	$T_c(K)$		$2\Delta_0(meV)$			λ			$\langle\omega\rangle(meV)$		$\langle\omega^2\rangle(meV^2)$		$\omega_0(meV)$		$\langle\omega\rangle^2/\omega_c^*$	
	非晶	结晶	非晶	非晶	结晶	非晶	非晶	结晶	非晶	结晶	非晶	结晶	非晶	结晶		
Ga	8.4	1.08	7.8	3.3	0.33	10	1.94	0.4	4.85	5.9	—	68	—	25	0.236	
In + 20%Sb	5.44	3.40	1.6	2.1	1.1	1.91	1.69	0.805	2.06	3.94	6.81	30.2	59	15.4	0.256	
Tl + 10%Te	4.2	2.38	1.76	1.61	0.732	2.2	1.72	0.795	2.16	3.12	5.03	16.45	30.6	10.94	0.285	
Sn + 10%Cu	6.8	3.73	1.82	2.58	1.12	2.3	1.82	0.70	2.6	3.92	9.4	31.7	108	17	18	0.231
Sn + 14%Cu	6.55	3.73	1.76	2.51	1.12	2.24										
Bi	6.1	不超导		2.44			1.85			2.98		17.0		12	0.248	
Pb + 10%Cu	6.5	7.2	0.90	2.66	2.16	1.23	2.01	1.55	1.3	3.03	5.168	16.3	31.33	11	11.01	0.275

* $\langle\omega\rangle^*$ 为非晶态平均声子频率.

化程度愈高,其 T_c 也愈高,虽然数据有一定分散性,但趋势是清楚的.

分析研究还表明,对于非过渡金属,非晶态 T_c 的高低与 ω_0 值之间存在着一定关系,如图4所示. 虽然在低 ω_0 值时存在着较明显的振荡现象,但从图4可以看出,高的 ω_0 值对获得高 T_c 非晶态超导体是有利的. 这一点和 Garland 等人^[25] 给出的无序超导体的 T_c 公式是定性地一致的. 这表明,对于非晶态超导体的 T_c , ω_0 是个敏感量.

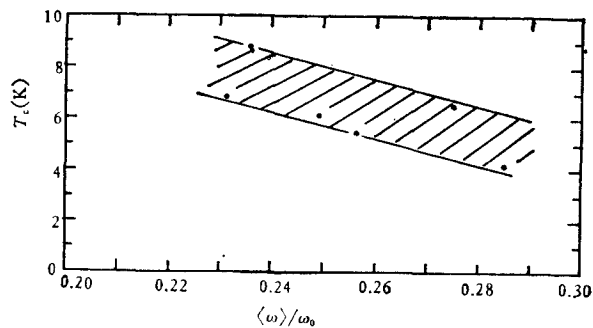


图 3

三、讨 论

1. T_c 的提高

非过渡金属,除 Pb 和 Hg 是典型的强耦合超导体外,其余都属于弱耦合,利用声子谱软化技术,其 T_c 都有显著提高,这和 McMillan^[23] 理论是一致的. 尽管利用声子谱软化技术使得某些金属的 T_c 有了大

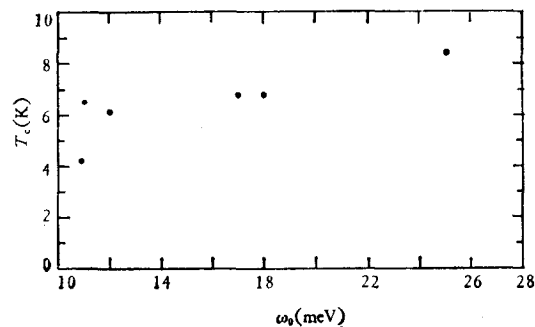


图 4

幅度的提高,例如 Ga 从结晶态的 1.08 K 提高到 8.4 K, Be 由结晶态的 0.026 K 提高到了 9.95K^[14],但至今尚未发现一个高于 10K 的非晶态超导体(包括过渡金属及其合金),并且按照文献 [6—9] 的经验关系, Ga 已处于峰值的顶部,因此利用非过渡金属声子谱的软化获得高 T_c 非晶态超导体的希望是相当渺茫的。

多年来,金属 Be 是人们寄予希望的一个金属。它的结晶态的 T_c 仅 0.026K,电-声子耦合常数 $\lambda = 0.24$,利用低温冷底板凝聚成无序态后,其 λ 值仅提高到 0.5,能隙常数 $2\Delta_0/k_B T_c$ 也仅有 3.46—3.6。这和其他非过渡金属非晶态的 λ 和 $2\Delta_0/k_B T_c$ 相比,显然是很低的,仍然是一个典型的弱耦合超导体,但它的 T_c 却有了惊人的提高,即由 0.026K 提高到了 9.95K。从上述结果和其他非过渡金属相比来看, Be 的声子谱似乎还远没有充分软化, $T_c = 9.95K$ 的 Be 的低温凝聚膜的电子衍射结构分析^[15]也表明,它仍然是一个具有微细晶体组成的结晶膜。Herfel^[16]按 McMillan 的声子谱软化理论计算,只要 λ 值能提高到 1.5(这和其他非过渡金属相比并不算高),就可以获得 $T_c = 25K$ 的 Be 超导体!直到目前为止,它仍是一些人所期待的目标之一。

Be 的 T_c 能否进一步提高,问题在于它的声子谱能不能继续得到进一步软化或点阵能否进一步无序化。以下我们从两方面讨论这一问题。第一, Be 的非晶态的霍耳系数,按照自由电子模型, $R_0 = -2.5 \times 10^{-11} \text{m}^3/\text{As}$ 。^[17]由文献 [6] 中的表 1 和表 2 可以看出,金属性较强的金属,其非晶或液态霍耳系数与自由电子模型值近似。所以我们这里可以假设非晶态 Be 的霍耳系数 $R_H \approx R_0 = -2.5 \times 10^{-11} \text{m}^3/\text{As}$ 。从图 1 给出的经验关系可知, $R_H \approx -2.5 \times 10^{-11} \text{m}^3/\text{As}$ 所对应的 T_c 值为 5K 左右。第二,作者近来查阅的 Лазарев 等人^[18]的工作表明,低温冷底板凝聚的 Be 膜有一个 $d_c \approx 20 \text{\AA}$ 的临界厚度,在 d_c 以下,属于非晶态,其霍耳系数 $R_H \approx -4.5 \times 10^{-11} \text{m}^3/\text{As}$ 。当厚度超过 d_c 时,薄膜自发地部分结晶,这时薄膜由非晶相和结晶相的混合相组成。随着厚度的继续增加,结晶相所占的比例也增加, T_c 随之提高。当厚度达到 90 \AA 时, T_c 达到最大值约 8.8K,然后随厚度的增加而降低。Алексеевский^[19]获得了类似结果。显然,厚度超过 d_c 值以后的 T_c 随厚度的增加而改变的关系,主要是受邻近效应所左右的。如果我们利用 Лазарев 给出的非晶态霍耳系数 $R_H = -4.5 \times 10^{-11} \text{m}^3/\text{As}$, 根据图 1 给出的关系也可以给出 $T_c \approx 5K$ 。这和 Лазарев 给出的测量值约 6K 的值近似。由此也可以反证 Лазарев 所获得厚度小于 d_c 的 Be 膜是属于非晶态的。

由以上两点讨论可以看出,利用 Be 的进一步无序化来追求 $T_c = 25K$ 的超导体的努力可能是徒劳的。

目前尚有 Zn, Cd 和 Hg 等非过渡金属未做成非晶态。假设它们的非晶态的霍耳系数近似于液态霍耳系数,并按照图 1 的经验关系,我们可粗略地估计非晶态 Zn (相应液态 $R_{HL} \approx -5 \times 10^{-11} \text{m}^3/\text{As}$) 的 T_c 约为 3K 左右,非晶态 Cd (相应的 $R_{HL} = -7.1 \times 10^{-11} \text{m}^3/\text{As}$) 和 Hg ($R_{HL} = -7.3 \times 10^{-11} \text{m}^3/\text{As}$) 的 T_c 约 2—3K。这就是说,非晶 Zn 和 Cd 的 T_c 预计值比结晶态会有较大幅度提高而 Hg 则会略有降低。

2. 非晶态超导体电子性质的描述

到目前为止,所有超导理论都是建立在自由电子模型的基础上,它们与结晶态金属超

导电性的实验结果, 至少是定性一致的. 但是非晶态超导体的电子性质仍然是个尚未解决的问题. 非晶态和液态金属都只有几个原子范围的短程有序, 因此非晶态金属的电子性质与液态金属之间比与结晶态金属之间更接近. 例如非晶态与相应的液态金属有相同或相近的电阻率和霍尔系数等. 因为液态金属的大部分电子性质能用自由电子模型来描述, 所以非晶态金属的这些性质也是能用自由电子模型来描述. 作者在文献[7]和[8]中已指出, 非晶态非过渡金属的 T_c , $2\Delta_0$ 和声子谱参量也是能用自由电子模型定性地描述. 但是, 以下我们将讨论, 对于能隙 $2\Delta_0$ 和上临界场 H_{c2} 的描述, 必须考虑非过渡金属由于无序和非晶化所产生的强烈的强耦合效应.

对于弱耦合超导体, BCS 理论给出的能隙比 $\alpha = 2\Delta_0/k_B T_c = 3.53$ 是个常数, $2\Delta_0$ - T_c 关系图是一条通过原点的正比直线, 这已为大量的实验事实所证明. 对于非晶态金属超导体的能隙比, 已有大量的实验研究. 一种看法是, 它是大约等于 4.5 的常数. Bergmann^[20] 实验研究了 In 和 Sn 无序系统的 $2\Delta_0$ 与 T_c 之间的关系, 发现在每种金属的无序系统中, $2\Delta_0$ 与 T_c 之间有一个线性关系, 并且在 T_c 轴上有个截距. Comberg 等人^[21] 在 In 和 Tl 两种金属的无序和非晶态系统中获得了类似关系. 作者系统地统计分析了大量的非过渡金属非晶态的 $2\Delta_0$ 和 T_c 数据, 在文献[22]中提出了一个无序和非晶态能隙比的经验关系

$$\frac{2\Delta_0}{k_B T_c} = 4.95 \left(1 - \frac{T_0}{T_c} \right), \quad (1)$$

式中 $T_0 = 0.66K$. 这个关系式表明, 非过渡金属非晶态的能隙比不是一个等于 4.5 的常数, 而是一个随材料不同而不同的量. 例如非晶态 $Ge_{50}Au_{50}$ 的 $2\Delta_0/k_B T_c = 3.75$ ^[23] 等. 这个关系式还直接反映了非晶态超导体的强耦合效应, 无序和非晶化不仅提高了超导体的 T_c 和 $2\Delta_0$, 而且也增大了 $2\Delta_0/k_B T_c$ 值, 这意味着, 晶格点阵的无序和声子谱的软化, 对 $2\Delta_0$ 的影响比对 T_c 更强烈. 显然, 这是强耦合效应的一种反映.

非晶态超导体的临界场, 目前仍延用着基于自由电子模型的 G-L-A-G 理论. 但以下实验事实是这个理论所不能完全解释的. 一是非晶态金属超导体具有的上临界场 H_{c2} 值高于 G-L-A-G 理论的预计值, 另一个是它们的 dH_{c2}/dT 值, 一直到相当低的温度(有些可到 $T = 0.3T_c$) 都保持着线性, 而对于结晶态超导体, 只有在 T_c 附近才具有 dH_{c2}/dT 的线性关系. 对于非过渡金属非晶态, 它产生于两种因素: 强耦合效应和可能存在的相关长度尺度的非均匀性^[24]. 当然, 对于非过渡金属非晶态超导体, 主要是前者. 这种强耦合效应实际上反映出非晶态中的电子不是完全自由的^[1].

曾和张裕恒同志进行过有益讨论, 在此表示感谢.

参 考 文 献

- [1] 张裕恒、曹效文, 低温物理, **1**(1979), 190.
- [2] B. J. Mrstik and D. M. Ginsberg, *Phys. Rev. B*, **7**(1973), 4844.
- [3] G. Bergmann, *Z. Physik*, **228**(1969), 25.
- [4] A. Comberg, S. Ewert and G. Bergmann, *Z. Physik*, **271**(1974), 317.
- [5] G. Ziembra and G. Bergmann, *Z. Physik*, **237**(1970), 410.
- [6] 曹效文、李玉芝、夏健生、张裕恒, 物理学报, **29**(1980), 987; *Chin. Phys.*, **1** (1981), 123.

- [7] 曹效文,物理学报, **31**(1982), 258.
 [8] 曹效文,物理学报, **31**(1982), 1130; *Chin. Phys.*, **3** (1983), 23.
 [9] 曹效文,张裕恒,中国科学院等离子体物理研究所年报, (1980), 460页.
 [10] P. B. Allen and R. C. Dynes, *Phys. Rev. B*, **12**(1975), 905.
 [11] J. D. Leslie, J. T. Chen and T. T. Chen, *Canadian Journal of Physics*, **48**(1970), 2783.
 [12] K. Knorr and N. Barth, *Solid State Comm.*, **8**(1970), 1085.
 [13] W. L. McMillan, *Phys. Rev.*, **167**(1968), 331.
 [14] C. G. Granqvist and T. Claeson, *Z. Physik B*, **20**(1975), 13.
 [15] A. Comberg, S. Ewert and H. Wuhl, *Z. Physik*, **20**(1975), 161.
 [16] P. Herfel, *Z. Physik*, **248**(1971), 272.
 [17] K. Yoshihiro and R. E. Glover, *LT*, **13**(3)(1972), 547.
 [18] Б. Г. Лазарев, В. М. Кузьменко, А. И. Судовцов, В. И. Мельников, *Физика Металлов и металлосоединения*, **33** (1972), 584.
 [19] Н. Е. Алексеевский, В. Е. Чебро, *Письма ЖЭТФ*, **10** (1969), 181.
 [20] G. Bergmann, *Z. Physik*, **228**(1969), 25.
 [21] A. Comberg, S. Ewert and G. Bergmann, *Z. Physik*, **271**(1974), 317.
 [22] 曹效文,科学通报, **26**(1981), 1151; *Керне Tongbao*, **27** (1982), 573.
 [23] C. G. Granqvist and T. Claeson, *Phys. Lett., A*, **39**(1972), 271.
 [24] W. L. Carter, S. J. Poon, G. W. Hull, Jr., T. H. Geballe, *Solid State Comm.*, **39**(1981), 41.
 [25] J. W. Garland, K. H. Bennemann and F. M. Mueller, *Phys. Rev. Lett.*, **21**(1968), 1315.

STUDY ON SUPERCONDUCTIVITY OF AMORPHOUS NON-TRANSITION METALS

CAO XIAO-WEN

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

ABSTRACT

In this work, the empirical dependences of superconducting parameters and phonon spectrum parameters on the Hall Coefficient, and the problem on the T_c in amorphous non-transition metals are studied. It is found that the relative rise of T_c depends linearly upon the relative increase of λ and the T_c increases with the increase of the cut-off frequency (ω_0) of the phonon spectrum. In addition, although the T_c for non-transition metals can be raised by softening phonon spectrum, but there is slim hopes to obtain amorphous superconductor having high T_c for non-transition metals including metal Be. The description of electron properties and strong coupling effects which present in upper critical field H_{c2} and energy gaps, $2\Delta_0$, of amorphous superconductors are also discussed.