

A-15 型超导体临界温度的新经验公式*

曾庆琳

(湖南省技术物理研究所)

(一) 引言

超导现象早在 1911 年就发现了,但作为一门新技术应用于不同领域,还只是本世纪 60 年代以后的事情。但是超导技术在最近十几年内的发展是迅速的。超导体在许多科学领域,特别是在托克马克聚变动力堆和超导输电等电工、电子技术方面已经或将得到应用。因此,超导技术近年来得到各国科学工作者的广泛重视^[1-4]。

临界温度是超导体重要性能之一。关于高温超导体的临界温度的变化规律,已有不少作者进行过研究,并给出了各种经验公式^[5-11]。这些公式都有一定的应用价值,但仍不够准确,甚至有的还与实验不相符,例如文献 [7] 的经验公式计算 T_c 值时, Nb_3Al 的 T_c 值高于 Nb_3Ga 和 Nb_3Ge 的, V_3Al 的 T_c 值高于 V_3Ga 的。因此,有必要对影响 A-15 型超导体的各种结构因素进行深入地分析和研究,从中总结出计算 A-15 型超导体临界温度的新经验公式。由于经验公式可用来指导实践,掌握好合成 A-15 型超导体的工艺条件。所以这项工作是很有实际意义的。

(二) A-15 型超导体临界温度的新经验式

通过对 A-15 型超导体临界温度的实验数据和变化规律的分析,得知 T_c 与原子半径比 (r_A/r_B)、电子浓度、多元化、同位素质量等一些因素有关,具体地说:

(1) 原子半径比 (r_A/r_B) 是形成 A-15 型化合物的一个重要判据。对 Nb 基是 $0.99 \leq \frac{r_A}{r_B} \leq 1.17$; 对 V 基是 $0.94 \leq \frac{r_A}{r_B} \leq 1.12$ 。通常只有在此判据范围内才形成 A-15 型结构。因为比值太大, A、B 组元间耦合作用太强;比值太小,则 A、B 组元间耦合作用太弱,均会破坏 A-15 型结构。

(2) 电子浓度对 T_c 的影响很大。拉贝等指出^[12],如果费米能级 $\varepsilon_F \gtrsim \varepsilon_m$ (能带底) 时,则由于有大量电子可以通过电子-声子相互作用而形成超导电子对,从而可得到很高 T_c 。因此, $\varepsilon_F \gtrsim \varepsilon_m$ 是获得高 T_c 的条件之一。这说明要 T_c 高,必然要求有一个适当的电子浓度。

(3) 同位素质量小的材料,有较高的 T_c 值。

(4) 多元化对产生高 T_c 有利。因此,不但成分上要多元化,结构上也要多元化,而且结构上的多元化对提高 T_c 更有利。根据以上的分析,提出了如下的 A-15 型超导体临界温度的新经验公式:

$$T_c = N \frac{T_A}{M^{1/2}} \left(\frac{r_A}{r_B} \right) \cdot \left(\frac{e}{a} \right), \quad (1)$$

* 1981年6月8日收到。

式中: N ——原子个数, 对于 A_3B 型化合物 $N = 4$; T_A —— A 组元的临界温度; \tilde{M} ——平均原子量; (r_A/r_B) —— A 、 B 纯组元的原子半径的比; (e/a) ——电子浓度(电子/原子).

根据(1)式算得的不同材料的 T_c 值列在表 1 中. 表中同时还列出了按 Dew-Hughes 的经验公式^[11]算得的结果和实际测得的结果, 作为比较. 而按 McMillan 的公式^[13]算得的 Nb_3Si 的 T_c 高达 40K; Nb_3Sn 的 T_c 高达 28K.

表 1

Tab. 1

材料	$T_A(K)$	$r_A(\text{\AA})$	$r_B(\text{\AA})$	电子浓度 $(\frac{e}{a})$	\tilde{M}	$T_{c\text{计算}}$ 本文	$T_{c\text{计算}}$ Dew-Hughes	$T_{c\text{实验}}$
Nb	9.2	1.43						
Nb_3Si			1.17	4.75	76.70	23.94	37.42	18.5—19.0
Nb_3Ge			1.22	4.75	87.82	21.85	23.17	23.6
Nb_3Sn			1.40	4.75	99.34	18.00	18.18	18.0
Nb_3Al			1.43	4.5	76.42	18.90	38.02	18.9
Nb_3Ga			1.22	4.5	87.10	20.77	23.56	20.3
V	5.3	1.31						
V_3Si			1.17	4.75	45.23	16.76	17.16	17.1
V_3Ge			1.22	4.75	56.35	14.23	10.62	6.1
V_3Sn			1.40	4.75	67.88	11.37	8.33	3.8
V_3Al			1.43	4.5	44.95	13.03	17.42	9.6
V_3Ga			1.22	4.5	55.64	13.67	10.8	15.4
Mo	0.92	1.36						
Mo_3Si			1.17	5.5	78.94	2.55		1.34
Mo_3Ge			1.22	5.5	90.08	2.34		2.16
Mo_3Al			1.43	5.25	78.70	1.99		0.58
Mo_3Ga			1.22	5.25	89.38	2.26		0.76
Zr			0.73	1.60				
Zr_3Au	1.44	3.25			117.67	0.97		0.92
Zr_3Pb	1.37	4			120.22	1.24		0.76
Zr_3Sn	1.40	4			98.09	1.32		<1.2
Zr_3Sb	1.59	4.25			98.84	1.25		<1.2
Zr_3Hg	1.57	3.5			118.54	0.96		<1.2

(三) 新经验公式的讨论

(1) A-15 型超导体临界温度 T_c 与电子浓度 (e/a) 密切相关. 根据文献[5], 在 $e/a = 4.7$ 和 6.5 时, T_c 有极大值, 这就是说, 当每个原子的平均价电子数为 4.7 和 6.5 时, 超导材料具有较高的 T_c . 在通常条件下有些相是热力学不稳定的, 所以需要特殊方法获得亚稳相, 以获得较高的 T_c .

(2) Nb_3Ge 的 T_c 高达 23.6K^[11], 而其原子半径比已超过上限(1.17), 但仍然稳定. 根据近来的实验结果, 估计 Nb_3Ge 的 T_c 还有可能大幅度提高. 这说明原子半径比是影响 T_c 的重要因素, 但不是唯一因素. A-15 型二元超导体的 T_c 值, 不但与晶格常数(a_0)、电子浓度 (e/a) 、平均原子量 \tilde{M} 等密切相关, 还与有序度、化合物的组元数、成分的化学计量比, 以及形成的工艺条件和热处理条件等因素有关. 当 (r_A/r_B) 在判据之内时, 一般说

来, (e/a) 对 T_c 的影响较为重要, 而同位素效应对 T_c 的影响则是次要的。

(3) 由表 1 可知, 新经验公式的计算结果与实验结果更相符合。

(4) 从(1)式可见, A-15 型二元超导体的 T_c 最高值不超过 25K。

(5) 我们认为, 只要能保持二元超导体的 A-15 型框架, 加入少量第三元素, 来稳定亚稳相, 就有可能得到较高的 T_c 。因此, 本文的新经验公式((1)式)中引进了组元数 N 这个因素。象 Nb_3Al 的 T_c 值只有 18.9K, 但当加入第三元素 Ge, 形成了 $Nb_3(Al, Ge)$ A-15 型超导体后, T_c 的实测值高达 21K; 而按本文新经验式计算出的 $Nb_3(Al, Ge)$ 的 T_c 为 23.60K, 与实测值相当接近。同样按新经验式可计算出在 Nb_3Ge 中加入少量第三元素 Si 后, 形成的 $Nb_3(Ge, Si)$ A-15 型超导体的 T_c 值为 28 K 左右。因此, 按新经验式估算, 加入少量第三元素的 A-15 型超导体的最高 T_c 值有可能达到 30K。

参 考 文 献

- [1] 曾庆琳, 低温与超导, 1981 年, 第 1 期, 第 35 页。
- [2] 曾庆琳, 科学通报, 1981 年, 第 19 期, 第 1184 页。
- [3] H. Kawamura et al., *Physics Letters*, **11A**(1974), 29.
- [4] J. R. Gavaler et al., *IEEE trans. on MAG*, **MAG-11**(1975), 192.
- [5] B. T. Matthais, *Phys. Today*, **24**(1971), 8, 23.
- [6] B. A. Hart et al., *J. Low-Temp. Phys.*, **10**(1973), 285.
- [7] D. Dew-Hughes and V. G. Rivlin., *Nature*, **250**(1974), 723.
- [8] H. H. Hammond, *IEEE Trans. on MAG*, **MAG-11**(1975), 201.
- [9] 刘振兴, 科学通报, 1980 年, 第 2 期, 第 60 页。
- [10] 杨频、罗遵度, 低温物理, 1980 年, 第 3 期, 第 188 页。
- [11] D. Dew-Hughes, *Cryogenics*, **15**(1975), 435.
- [12] J. Labbe, J. Friedel, *J. de Phys.*, **27**(1966), 153, 303; *Phys. Rev.*, **158**(1967), 647, 655.
- [13] W. L. McMillan, *Phys. Rev.*, **167**(1968), 331.

A NEW EMPIRICAL FORMULA FOR CALCULATING THE TRANSITION TEMPERATURES OF A-15 SUPERCONDUCTORS

Zeng Qing-lin

(Hunan Technological Physics Institute)

A new empirical formula for calculating the T_c of A-15 superconductors is presented and it reads: $T_c = N T_A / \bar{M}^{1/2} (r_A / r_B)$ (e/a), where N —— number of atoms, $N = 4$ for A_3B compounds; T_A —— the superconductive transition temperature of the A element; \bar{M} —— the average atomic weight of the compounds; (r_A / r_B) —— the atomic radius ratio of elements A and B; (e/a) —— the electron concentration (electrons/atoms). Using the new empirical formula, the superconductive transition temperatures of A-15 compounds have been calculated, and the results are shown in table 1. As shown in the table the calculated results are much closer to the experimental results than those obtained by other empirical formulas. The highest T_c value of A-15 structural materials may be not higher than 25K.