

Nb₃Sn 正常-超导转变时的比热反常*

郑国光 刘体汉 管惟炎

(中国科学院)

提 要

在 16.0°K—20.3°K 之间测量了 Nb₃Sn 样品的热容量。Nb₃Sn 在临界温度附近的比热跳跃值 $\Delta C = 2.21(\pm 5\%)$ 焦耳/克分子·度。样品的临界温度 $T_c = 17.88^\circ\text{K}$, 转变宽度 $\Delta T_c \approx 0.2^\circ\text{K}$ 。由 ΔC 值利用热力学关系式确定了 Nb₃Sn 在 0°K 时的热力学临界场 $H_0 = 5300$ 奥斯特。

利用本文的结果和文献上关于热膨胀系数的跳跃值 $\Delta\alpha$ 及 $\partial T/\partial P$ 值验证了热力学关系式。

扼要地描述了比热测量装置。

一、引 言

在已发现的超导体中, Nb₃Sn 具有最高的临界温度($T_c \approx 18^\circ\text{K}$)^[1]。不仅如此, Nb₃Sn 还是典型的“强磁场超导体”, 在 4.2°K 时, 在高达 88 千奥斯特的强磁场下, 仍能通过很大的超导电流 ($\approx 10^5$ 安/厘米²)^[2]。利用 Nb₃Sn 已经制成功场强为 101 千奥斯特的超导体螺线管磁体^[3]。

研究“强磁场超导体”的新近的理论^[4]和实验^[5]工作表明: 这类超导体在低电流密度时测得的高临界场和低磁场下的高临界电流密度具有不同的起源。前者取决于样品处于正常态时的电子自由程^[6], 而后者则和位错及第二相的出现等有关。必须同时综合考虑 Абрикосов^[6]的负界面能模型和 Mendelssohn^[7]的海绵网络模型, 才能正确理解“强磁场超导体”的行为。

在上述重要事实被揭露以后, 我们便不难理解 Лазарев^[8]等在讨论 Nb₃Sn 的若干参量之间的热力学关系式时所遇到的困难。

Kunzler^[9]曾在低电流密度下测定了 Nb₃Sn 的临界磁场 H_c 与温度的依赖关系曲线。在 T_c 附近, 曲线的斜率 $\left(\frac{dH_c}{dT}\right)_{T_c} = -15.5 \times 10^3$ 奥斯特/度。其后, Лазарев^[8]等测量了压力对 Nb₃Sn 临界温度的影响, 他所确定的 $\partial T_c/\partial P$ 值为 $-(2.5 \pm 0.3) \times 10^{-3}$ 度/大气压¹⁾。

* 1964年6月16日收到。

1) Ицкевич 等 [ЖЭТФ, 45 (1963), 1378] 及 Müller 等 [Rev. Mod. Phys., 36 (1964), 103] 不久前也测量了压力对 Nb₃Sn 的 T_c 的影响。前者的 $\partial T_c/\partial P$ 值比 Лазарев 等^[8]的绝对值小, 而后者却又比 Лазарев 等的数大六倍多。而且 Ицкевич 等的结果表明 $\Delta T_c (= T_{c,p} - T_{c,0})$ 是与压力的平方 p^2 成正比的 (从 ~ 3000 大气压起)。因此, 目前的实验数据只能判明 $\partial T_c/\partial P$ 的数量级, 其精确值有待进一步的更仔细的实验。

按照描述超导体行为的热力学关系式^[10]

$$\Delta\alpha = \frac{1}{4\pi} \left(\frac{\partial H_c}{\partial T} \right)_{T_c}^2 \times \left(\frac{\partial T_c}{\partial P} \right), \quad (1)$$

Лазарев 等^[8]计算了 Nb₃Sn 在正常超导转变时热膨胀系数的跳跃值 $\Delta\alpha \approx 5 \times 10^{-4}$ 度⁻¹。这和实际测量结果 $\Delta\alpha = 1.5 \times 10^{-7} (\pm 10\%)$ 度⁻¹ 相差三个数量级^[11]。按照另一热力学关系式^[10]

$$\Delta C_{T_c} = \frac{VT_c}{4\pi} \left(\frac{dH_c}{dT} \right)_{T_c}^2, \quad (2)$$

他们还预期 Nb₃Sn 有很大的比热跳跃值 $\Delta C_{T_c} \approx 1500$ 焦耳/克分子·度。

为了克服上述困难, Лазарев 等曾经将 Nb₃Sn 的高临界场 H_c 看作是样品中一小部分体积的行为。现在已经知道, 更正确的解释是: Nb₃Sn 属于 Абрикосов^[6] 理论中所提出的所谓“第二类超导体”, 因此, 电导测量所确定的临界场 H_c 比热力学临界场 H_c 要大很多, 而 H_c 看来更近于 H_{c2} (“第二类超导体”完全失却逆磁性的临界场)。

“第二类超导体”的热力学临界场原则上可以用磁测量确定。但是, Bozorth^[12] 的实验磁化曲线是不可逆的, 样品内有局部应力引起的冻结磁矩。在这种情况下, 简单地利用 Абрикосов 负界面能模型来由磁化曲线计算热力学临界场是不正确的, 因为在实际样品中, 在均匀的理想“第二类超导体”的基底上, 还存在由各类缺陷引起的“海绵网络”, 在磁测量中, 它们使样品具有复连通体的某些行为^[13], 而在电导测量中它们增大了样品的临界电流^[5]。由积分磁化曲线下的面积而确定的临界场显然会偏大。

由上面的讨论可以看出, 尽管 Nb₃Sn 是重要的强磁场磁体的材料, 关于它的某些重要的基本参量, 如热力学临界场 H_c , 迄今仍未能确定; 而描述超导体行为的热力学关系式是否适用于象 Nb₃Sn 这类超导体, 也有待验证。

我们在 16.0—20.3°K 间测定了 Nb₃Sn 样品的热容量, 并由此确定了正常-超导转变时的比热跳跃值。利用公式(2)及 H_c 对温度依赖关系的假定, 确定了 Nb₃Sn 在绝对零度时的热力学临界场。利用本文实验结果和文献[8, 11]的数据, 讨论了 Nb₃Sn 的热力学行为。

二、样品制备

将原子比为 3:1 的 Nb 粉及 Sn 粉 (其细粉均能通过 230 目的筛孔) 均匀混合, 在每平方厘米 4 吨的压力下压成圆柱筒。Nb 粉的纯度为 99.5%, Sn 粉的纯度为 99.995%。样品密封在抽空的石英管内进行烧结, 先在 950°C 保温 8 小时, 然后再升到 1000°C 保温 16 小时, 以获得充分反应的 Nb₃Sn。烧结后样品重 34.235 克 (由于 Sn 的挥发, 样品在烧结过程中失重 0.223 克)。圆筒外径 19.8 毫米, 内径 5.3 毫米, 高为 24.9 毫米, 密度为 4.8 克/立方厘米。X 射线粉末照相表明, 样品具有 β -W 型结构, 没有发现杂线条。

三、实验装置

样品 (图 1, 12) 外表面绕以直径 0.08 毫米、长 8 米的锰铜加热线 (14), 采用无自感绕法, 其室温电阻值为 650 欧姆。样品与加热线之间的热接触由粘接用的 БФ-2 胶提供。碳电阻温度计 (13) 放在样品的中空部分, 其外径比圆筒样品的内径略小, 间隙间填以高真空

活塞油,以保証样品与温度计之間有較好的热接触。温度计的室温电阻值为 85 欧姆。用尼龙絲(7)将样品悬掛在热屏頂盖(9)上。

样品周围以壁厚为 0.5 毫米的紫銅热屏。热屏由頂盖及主体(10)两部分組成,样品悬掛好后两者用螺釘(8)連接。热屏也用尼龙絲悬掛在真空室的封盖上(3)。在样品与热屏之間的电引綫(温度计有四根,加热絲有两根)由直径 0.08 毫米、长 4 厘米的一段錳銅綫作成。这些引綫在接到热屏上后再和同样直径的銅引綫焊接(并且,加热絲的引綫也增加到四根)。热屏的外圓柱面上均匀地刻着 12 条深 0.2 毫米的纵向槽。从样品引出的所有引綫均用 BΦ-2 胶粘貼在槽內,以取得热屏的温度(为清楚起見,图 1 中未画出引綫的連接部分)。热屏頂盖、底部和圓柱面的外表面上都均匀地繞有錳銅加热絲(11)。銅-康銅差分热电偶指示样品与热屏的温差。热电偶的两根銅引綫由真空室引出后接在灵敏检流計的接綫柱上(检流計的电压灵敏度为 5×10^{-3} 伏/毫米/米)。靠改变热屏上加热器中通过的电流控制热屏的温度,使检流計指示不偏离零点。

真空室外壳(6)由紫銅制成,它与真空室封盖(3)用伍德合金焊接。真空室內径 68 毫米,壁厚 1 毫米。封盖上焊有直径 30 毫米、厚 3 毫米的紫銅圓盘(5),以防止杜瓦瓶頂部的热輻射直接进入真空室內。焊在封盖上的薄壁德銀管(1)支持整个真空室重量,并作为抽气管道。

所有电測量导綫(2)由热屏上引出后,在真空室封盖凸部的圓环(4)上紧繞数圈,并用 BΦ-2 胶与圓环粘接以提供充分的热接触。导綫經过德銀管(1)引到杜瓦瓶頂部。每根导綫分別穿过德銀管頂端的橡皮塞(图 2),由橡皮塞及黃銅螺盖保証真空密封。

真空系統如图 2 所示,由机工抽机(5 立方米/时)、金属油扩散泵(50 升/秒)、液氮冷阱、电离真空計灯泡及氩气儲气瓶等組成。比热測量时系統內能保持 10^{-6} 毫米汞柱的真空。

量热真空室浸在盛有液态氩的杜瓦瓶內。为了改变和測量液态氩的温度,杜瓦瓶分別和减压抽机(9 立方米/时)及水銀压力計相連接。

样品加热功率用两台国产 P-591 型电位計測量,其一測量样品加热綫上通过电流时的电压降 U_R ,另一电位計同时測量与样品加热綫串联的标准电阻 R_H 上的电压降 U_H 。加热時間由电秒表讀出,由一个双刀双擲开关同时接通或切断加热迴路及电秒表的繼电器迴路。加热电源为鉛蓄電池。在停止加热期間,蓄電池在与加热絲有相同电阻值的另一迴路上繼續放电,以保証电源电压的稳定性。

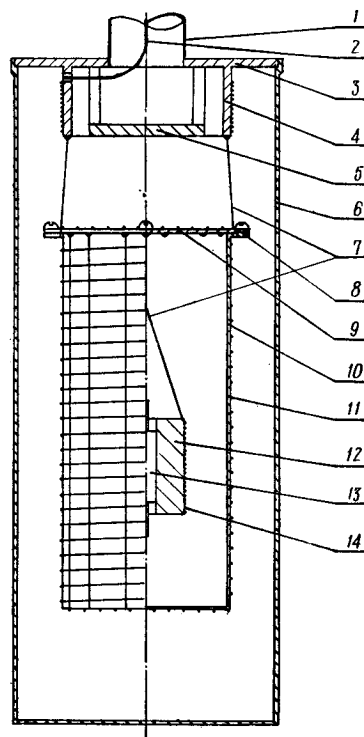


图 1 真空量热室

1. 德銀管, 2. 測量导綫, 3. 真空室封盖, 4. 封盖凸部, 5. 防輻射圓盘, 6. 真空室外壳, 7. 尼龙絲, 8. 螺釘, 9. 热屏頂盖, 10. 热屏主体, 11. 热屏加热絲, 12. Nb_3Sn 样品, 13. 碳电阻温度计, 14. 样品加热綫。

碳电阻温度计的电阻值用 KJI-48 型电位计配合 Kipp A15 型灵敏检流计来测定, 测量电流为 50 微安。在本文测量温度范围内, 可测最小温度改变值为 $3-5 \times 10^{-4} \text{K}$ 。

热屏的加热电源由铅蓄电池供给。

顺便提一下, 本装置在改用铂电阻温度计后, 可以测定 $12-300 \text{K}$ 间的比热值。样品为一克分子时, 在整个温区内测量精度可达 1%。

四、比热测量

在测量样品热容以前, 首先用氩蒸汽压温度计对碳电阻温度计进行标定。

真空室抽空后充入低压干燥氮气, 然后向杜瓦瓶内输入液态氩。在系统达到热平衡后, 同时测定氩蒸汽压及碳电阻的电阻值。测定液氩饱和蒸汽压用的水银压力计的压差由测高仪读出。

温度计标定的结果表明, 我们所采用的碳电阻的标定曲线符合 Clement 等人^[14]提出的公式:

$$\log R + \frac{K}{\log R} = A + \frac{B}{T}.$$

在 18°K 附近, 由电阻值及上式定出之温度与由蒸汽压读出之温度相差小于 0.01°K (所有温度测量均假定液氩为正常氩, 由此引起的温度偏差未估计在内)。

温度计标定完毕后将热交换气体抽走, 使真空达到 10^{-6} 毫米汞柱, 以保证比热测量所必需的真空条件。

测量开始时利用碳电阻温度计和停表来观察样品的温度变率, 调节热屏温度使温度变率成为常值, 且小于 $5 \times 10^{-4} \text{K/分}$ 。以当时热电偶电流计光点指示所在位置作为热屏与样品间温差指示的零点。样品加热期间及停止加热后均随时调节热屏温度, 使温差指示维持在零点位置。

样品加热期间同时用两台 P-591 型电位计测量加热功率。加热引线电阻占加热线总电阻的 0.99%, 在计算加热量时, 假定此段电阻所产生焦耳热的一半被送到样品上。样品加热持续时间 Δt 约为 30 秒钟, 停止加热后在半分钟内样品可以达到热平衡状态。样品开始加热时所测温度值表作 T_1 , 样品处于热平衡状态后 (此时样品的温度变率也小于 $5 \times 10^{-4} \text{K/分}$) 所测温度值表作 T_2 , 通常温升 $\Delta T = T_2 - T_1$ 选取 0.06°K 左右。

由实验测定的数据按下式计算样品的热容量:

$$C(\bar{T}) = \frac{804}{808} \times \frac{U_H U_R \Delta t}{R_H (T_2 - T_1)} \text{ 焦耳/度,}$$

其中 U_H 和 U_R 分别是标准电阻和加热丝上的电压降 (伏特), R_H 是标准电阻之电阻值 (欧姆), 系数 $804/808$ 是样品加热线有效电阻值与总电阻值之比, 而 \bar{T} 是加热前后的平均温

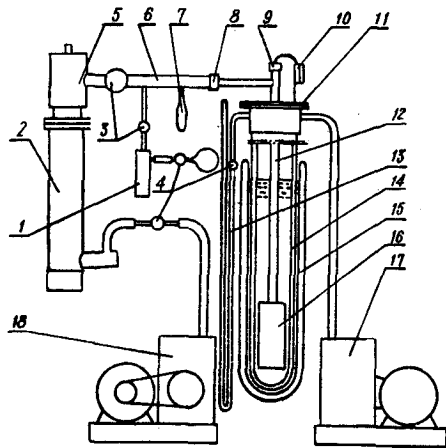


图2 比热测量系统示意图

1. 氮气储气瓶, 2. 金属油扩散泵, 3. 金属真空开关, 4. 玻璃活塞开关, 5. 液氮冷阱, 6. 抽气管道, 7. 电离真空计灯泡, 8. 真空密封接头, 9. 引线出口橡皮密封, 10. 接线柱, 11. 杜瓦瓶顶盖, 12. 德银管, 13. U 形水银压力计, 14. 液氩杜瓦瓶, 15. 液氮杜瓦瓶, 16. 真空量热室, 17. 减压机工抽机, 18. 前级机工抽机。

$$\text{度: } \bar{T} = \frac{T_2 + T_1}{2}.$$

由于采用較小的温度变率及上述控制热屏的方法, 在計算样品热容量时我們沒有对样品温升 ΔT 进行漏热修正。

測量結果由图 3 表示, 它給出所測 Nb₃Sn 样品热容量与温度的关系。样品的热容值中实际上还包括碳电阻溫度計(重 0.991 克), 錳銅加热綫(重 0.473 克), БФ-2 胶(重 0.362 克)及真空活塞油的热容值在內。計算表明这些附属物的热容值約占总热容值的 10%。由于本文所关心的是 T_c 附近 Nb₃Sn 的比热跳跃值, 因此沒有必要进行附属物热容量的修正。

由图 3 可見, Nb₃Sn 样品的比热值在正常-超导转变时发生跳跃。跳跃发生在临界温度 $T_c = 17.88^\circ\text{K}$ 附近, 而正常-超导转变的转变寬度約为 0.2°K 。Nb₃Sn 在正常-超导转变时的比热跳跃值为 $\Delta C = 2.21(\pm 5\%)$ 焦耳/克分子·度(ΔC 值是由图 3 按下述方法計算出的: 在 17.88°K 处作垂直于温度座标軸的垂綫, 其上、下端分别与样品超导态及正常态的热容曲綫的延綫相交, 交点間的截距除以 Nb₃Sn 样品的克分子量后即得比热跳跃值)。

实验点的散度(与圓滑曲綫的偏离)一般在 2% 以內, 但有个別实验点偏离超过 2%。誤差的主要来源是样品温度的測量。

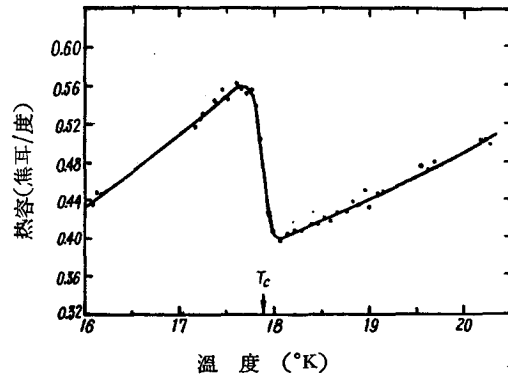


图 3 Nb₃Sn 样品在正常-超导转变时热容与温度的关系曲线

五、討 論

1. 由我們的实验結果及公式 (2), 可以計算 Nb₃Sn 在 T_c 附近临界磁場-温度关系曲綫的斜率:

$$\left(\frac{dH_c}{dT}\right)_{T_c} = 590 \text{ 奥斯特/度},$$

如果认为 $H_c(T)$ 曲綫近似地可以用拋物綫

$$H_c = H_0 \left[1 - \left(\frac{T}{T_c}\right)^2\right]$$

来描述, 則 Nb₃Sn 在绝对零度时的临界場

$$H_0 = 5300 \text{ 奥斯特}.$$

Kunzler^[9]用电导測量所定的临界場 $H_c(0^\circ\text{K}) = 183$ 千奥斯特。两者之比 $H_c(0^\circ\text{K})/H_0 \approx 35$ 倍, 和 Mo₃Re 及 Nb-Zr 的情况相似^{[18] 1)}。

积分 Bozorth^[12]等測量的磁化曲綫下的面积可以确定一 H_c 值: $H_c(4.2^\circ\text{K}) \approx 15 \times 10^3$ 奥斯特。很显然, 这比真正的热力学临界場要大很多。只有当样品的磁化过程是完全可

1) 文献[18]中曾定出 Nb₃Sn 的 $H_c(4.2^\circ\text{K})/H_c(4.2^\circ\text{K})$ 为 33, 但所采用的 $H_c(4.2^\circ\text{K}) \approx 6000$ 奥斯特比较任意。

逆时,才能用磁测量方法确定热力学临界场。

实际的强磁场超导体都不是理想的“第二类超导体”,它们的临界场只有靠量热的方法才能由实验确定。

2. 在公式(1)及(2)中消去 $\left(\frac{\partial H_c}{\partial T}\right)_{T_c}$ 后可以引出下列关系式:

$$\Delta C = \frac{VT_c \Delta \alpha}{(\partial T_c / \partial P)},$$

将 $\Delta \alpha$ 及 $\partial T_c / \partial P$ 的实验值代入上式,取 Nb_3Sn 的克分子体积 $V = 44.48$ 厘米³/克分子,可以算出 ΔC 值: $\Delta C = 0.48$ 焦耳/克分子·度。这和我们的实验结果 $\Delta C = 2.21$ 焦耳/克分子虽然仍差 4 倍,但已是同一个数量级。由于 $\partial T_c / \partial P$ 及 $\Delta \alpha$ 的测量误差可能很大¹⁾,看来可以认为 Nb_3Sn 的各参量是满足热力学关系式的。

3. Morin 等^[15]曾经用脉冲加热法在很小的样品上测量了 Nb_3Sn 的比热,但没有给出有关 ΔC 的结果。他的样品的临界温度 $T_c = 17.3^\circ\text{K}$ 和其他作者^[1,16,17] 及本文所确定的 T_c 值相比要低很多,可以大胆认为, Morin 的样品是有问题的(作者没有给出制备条件)。因此,他的比热数据比本文测定值小并不说明存在严重的分歧。

4. 超导体的正常电子比热系数 γ 与 ΔC 及 T_c 之间存在下列关系式:

$$\gamma = a \times \frac{\Delta C}{T_c}.$$

按照 Gorter-Gasimir 的二流体模型^[19], $a = 0.5$, 而按照 BCS 理论^[20], 则 $a = 0.658$ 。由此定出的 γ 值分别为 62 及 81 毫焦耳/克分子·度²。前者和 Morin^[15]的结果很相近。

5. 利用 Горьков^[21]的关系式

$$H_{c2}(0^\circ\text{K}) = 1.77\kappa H_0,$$

可以估计 Nb_3Sn 的 κ 值。若取 $H_{c2}(0^\circ\text{K}) \approx 200$ 千奥斯特,则由本文所确定的 H_0 估算的 $\kappa = 21$, 由此可见, Nb_3Sn 确系典型的“第二类超导体”。

洪朝生先生对本文提出了一些宝贵意见;李世恕、赵海源、冉启泽、刘仁等同志先后参加了建立比热测量设备的工作;低温车间的同志们提供了充分的液氮,作者们对它们表示深切的谢意。

参 考 文 献

- [1] Matthias, B. T., Geballe, T. H., Geller, S. and Corenzwit, E., *Phys. Rev.*, **95** (1954), 1435.
- [2] Kunzler, J. E., Buchler, E., Hsu, F. S. L. and Wernick, J. H., *Phys. Rev. Letters*, **6** (1961), 89.
- [3] Martin, D. L., Benz, M. G., Bruch, C. A. and Rosner, C. H., *Cryogenics*, **3** (1963), 161.
- [4] Anderson, P. W., *Phys. Rev. Letters*, **9** (1962), 309.
- [5] 张其瑞、曹效文、管惟炎, *物理学报*, **20** (1964), 568.
- [6] Абрикосов, А. А., *ЖЭТФ*, **32** (1957), 1442.
- [7] Mendelssohn, K., *Proc. Roy. Soc.*, **152A** (1935), 34.
- [8] Лазарев, Б. Г., Лазарева, Л. С., Овчаренко, О. Н., Мацакова, А. А., *ЖЭТФ*, **43** (1962), 2309.
- [9] Kunzler, J. E., *J. Appl. Phys. Suppl.*, **33** (1962), 1042.
- [10] Shoenberg, D., *Superconductivity*, Cambridge at the University Press. (1952), p. 75, 60.
- [11] Лазарев, Б. Г., Лазарева, Л. С., Судовцов, А. И., Алнев, Ф. Ю., *ЖЭТФ*, **43** (1962), 2312.

1) 例如,在文献[8, 11]中所用的样品都是靠 Nb 表面的反应扩散引成的,其反应的完善程度十分可疑。并且,关于 $\partial T_c / \partial P$ 的数据文献上分歧很大。

- [12] Bozorth, R. M., Williaams, A. J. and Davis, D. D., *Phys. Rev. Letters*, **5** (1960), 148.
- [13] Livingston, J. D., *J. Appl. Phys.*, **34** (1963), 3028.
- [14] Clement, J. R. and Quinell, E. H., *Rev. Sci. Instrum.*, **23** (1952), 213.
- [15] Morin, F. J. and Maita, J. P., *Phys. Rev.*, **129** (1963), 1115.
- [16] Ланге, Ф. К., *ЖЭТФ*, **42** (1962), 42.
- [17] Junsen, H. G. and Saur, E. J., Proc. of the VII-th Intern. Conf. on Low Temp. Phys., edited by G. M. Graham and A. C. Hollis Hallett (1961), p. 379.
- [18] Blaugher, R. D. and Hulm, J. K., *Phys. Rev.*, **125** (1962), 474.
- [19] Gorter, C. J. and Gasimir, H. B. G., *Phys. Z.*, **35** (1934), 963.
- [20] Bardeen, J., Cooper, L. N. and Schrieffer, J. R., *Phys. Rev.*, **108** (1957), 1175.
- [21] Горьков, Л. П., *ЖЭТФ*, **37** (1959), 833.

SPECIFIC HEAT ANOMALY OF Nb₃Sn AT THE NORMAL-SUPERCONDUCTING TRANSITION

CHENG GUO-KUANG LIU TI-HANG KUAN WEI-YEN

(*Academia Sinica*)

ABSTRACT

The heat capacity of Nb₃Sn has been measured between 16.0°K and 20.3°K. A jump in specific heat at T_c is found with $\Delta C = 2.21 (\pm 5\%)$ joule/mole·deg. The transition temperature of the sample is $T_c = 17.88^\circ\text{K}$, and the transition interval is $\Delta T_c \approx 0.2^\circ\text{K}$. From the measured ΔC and by using the thermodynamic relationship, the thermodynamic critical magnetic field at 0°K, $H_0 \approx 5300$ Oe, was obtained.

Using the result of ΔC obtained in the present work, and the jump of the thermo-expansion coefficient $\Delta\alpha$ and $\frac{\partial T_c}{\partial p}$ from the literatures, the thermodynamic relation between these quantities was found to be valid.

Apparatus for measuring the specific heat is briefly described.