

# 第一章

## 前言

由於對超導性質的關注，針對在尋找超導物質的過程中有推陳出新的成果方能評價目前理論的可能性，而透過有系統的觀察事件將對目前超導特性的了解具有很大的助益。以往文獻的回顧並未對描述超導體的複雜性質做出有系統的結論。在目前的文獻中，則提到一些由於出現超導現象和最近已做過關於過渡金屬與化合物之同位素效應實驗的結論。一個好的超導理論必須解釋的主要物理現象是：(1)在臨界溫度  $T_c$  上的二階相變，(2)電子比熱在  $T = 0^\circ K$  附近以  $\exp(-T_0/T)$  的形式變化以及其他針對個別類粒子激發能量間隙的證據，(3)Meissner-Ochsenfeld 效應( $B = 0$ )，(4)無限大的導電率( $E = 0$ )，以及(5)同位素質量與  $T_c$  的相關性， $T_c \sqrt{M}$  為常數。我們這裡提一個理論出來解釋這些現象，並且從實驗確定的理論參數來驗證的條件下，另外有溫度給予比熱、穿透深度與其變化的定量方式。

自從Onnes<sup>1</sup>發現了超導性(1911)之後，多年以來，它僅僅被認為是一種當超導體處在低於相變溫度的情況下其本身的電阻便會消失的現象。而後較為顯著的進展是Meissner效應<sup>2</sup>(1933)的發現，同時也顯示出超導體具有完美的抗磁性；並且外加的磁通量幾乎被在表面附近的薄穿透區域所排出的。H. London和F. London<sup>3</sup>共同提出一個在抗磁性的觀念上被認為是基本電磁現象的理論。而F. London<sup>4</sup>建議一個量子理論的方法來賦予在某一方面能夠解釋在超導態內存在一些相關或不變的特性，因此在外加磁場的情況下，該理論並不會修改自身的波函數。其中，

Pippard<sup>5</sup>已經強調連貫性的概念，根據有關穿透現象(penetration phenomenon)的實驗而他提出了描述相干長度(coherence length  $\xi_0$ )的Londen方程式，且其中一位作者<sup>6,7</sup>指出一個能量間隙模型會聯想到Pippard的理論架構並且我們已發現此模型適用於目前的理論。Sommerfeld-Bloch個別粒子模型(1928)賦予了一般金屬相當好的物理描述，但是仍然無法完整地解釋超導性質。在這個理論裡可以認為一忽視在那些位置的電子之間相互關係並且以為不是每個電子皆以其它導電電子和離子確定在某種形式的自洽場之中獨立運動。一般而言，若金屬中的個別粒子Bolch波函數被佔據並且透過波向量  $k$  與自旋  $\sigma$  來定義其能態將表示為  $\varepsilon(k)$ ；已知在基態所有低於費米能量  $\varepsilon_F$  的能階都會被填滿而那些位於基態費米面之上的能階則尚未被填滿。由於電子-聲子交互作用的緣故，我們會另外稱呼存在於電子之間的交互作用( $H_2$ )為聲子交互作用。當能量為負號時，這交互作用呈現吸引的形式( $\Delta\varepsilon$ )在包含的電子能態之間小於  $\hbar w$ 。 $H_2$  的對角矩陣元或稱為固有能量其所給定的能量為  $-N(\varepsilon_F)(\hbar w)^2$ ，其中，  $N(\varepsilon_F)$  表示電子在費米面上每單位能量的能態密度。上述的Frohlich和Bardeen的理論大都以能量的這個部分為依據，在  $T = 0^\circ K$  的超導態和正常態之間所觀察到的能量間隙要小得多， $-N(\varepsilon_F)(\hbar w)^2$  的大小約為  $10^{-8} \text{ ev/atom}$ 。就目前的理論而言，基於  $H_2$  的非對角矩陣元和被屏蔽的庫侖交互作用前提之下而能夠給定正確數量級的能量。當自我能量項(self-energy)確實與在  $k$  空間裡的電子的分佈有某種程度上的相關，現在相信能量這個部份在正常態與超導態之中實質上是相同。自我能量項(self energy)也差

不多對構成超導波函數的所有各式各樣激發的正常態之構造是一樣的。在初步的討論中<sup>8</sup>，我們給定一個針對相變而產生的超導相的判斷依據也就是  $\Delta\epsilon < \hbar\omega$ ，具有吸引特性的  $H_2$  決定了在電子之間互斥的短程屏蔽庫侖交互作用，而給定一個淨吸引力。我們證實，這樣的吸引交互作用如何能夠產生相關能量比正常態要來的低的多體粒子態經由和  $(\hbar\omega)^2$  成正比(與同位素效應一致)的數量。之後我們將理論延伸到高溫部份，可以證實它皆得到二階相變和 Meissner 效應，並接著計算比熱與穿透深度。在理論中，Bloch 針對個別粒子模型來描述正常態。說明超導體的基態波函數是藉由擷取一組實際上 Bloch 態被彼此相反之自旋與動量的電子對所佔據之構造的許多能量較低的正常態線性組合而形成的。如果動量  $k \uparrow$  組態被任意電子組態所佔領，則  $-k \downarrow$  也是同樣的情形。實際上電子對高於費米面的平均激發能量是  $kT_C$  的數量級，而超導體的激發態是藉由說明佔據某一特定 Bloch 態以及透過使用其餘所有形成實際電子對組態的線性組合來形成。在正常和超導激發態之間有一對一的相似處。這理論從觀察超導基態的數量級所產生一個電子激發的能量間隙。此交互作用能量最重要的貢獻是由短波長而不是長波長的聲子所獲得的。針對超導相的波函數給定在真實空間中延伸超過長距離的密度矩陣之短波部分的相關性，以便於獲得交互作用的最大吸引力部分。至於相干長度  $\zeta_0$ ，Pippard 則宣稱它的數量級可利用 Heisenberg 不確定性原理來估計之<sup>5,7</sup>。如果在  $k$  空間中， $\Delta k \approx (kT_C / \zeta_F)k_F \approx 10^4 \text{ cm}^{-1}$  的數量級間隔裡不容忽視，則真實空間中的波函數必須延伸至少  $\Delta x \approx 1 / \Delta k \approx 10^{-4} \text{ cm}$  的距離。電子總數的一小部分與一

起在費米表面  $kT_C$  內所具有的能量，因此它們能夠有效地交互作用的值大約是

$kT_C/\xi_F \approx 10^{-4}$ 。而這些在一個體積  $(\Delta x)^3$  的交互作用區域的數目為

$10^{22} \times (10^{-4})^3 \times 10^{-4} = 10^6$  的數量級。因此我們的波函數必須描述許多電子的相關

性質<sup>9</sup>。在缺乏一個令人滿意的微觀理論情況下，為了解熱與電磁性質而發展相

當多的現象理論。可利用不同於以往的二流體模型來描述熱的性質，最早且最著

名的模型是由Gorter和Casimir<sup>10</sup>所提出，產生一拋物線的臨界場曲線和電子比熱

項以溫度( $T$ )的一次方形式變化。如同在以後熱物理的理論裡，可以認為所有電

子的熵皆以基態為基準由個別粒子的激發所致。針對這樣的能隙與激發態有

相當多重要的實驗證據<sup>11</sup>描述從  $\square 3kT_C$  (在  $T = T_C$  時)減少到 0 (在  $T = 0^\circ K$  時)，在

一個產生能隙與在低溫下指數型式的電子比熱曲線的二流體模型已被

Ginsberg<sup>12</sup>和Bernardes<sup>13</sup>討論。而根據能隙的模型<sup>7</sup>而言也可解釋Koppe的理

論。而此理論產生的能隙和比熱曲線會與實驗觀察一致。最著名的電磁特性

現象理論是F. Londen和H. Londen所共同發表的<sup>14</sup>。基於向量位A規範的適當選

擇，針對超導電流密度( $j$ )而言Londen方程式，可被寫成  $-c\Lambda j = A$ 。由  $\lambda_L^2 = \Lambda c^2 / 4\pi$

可確定Londen穿透深度。F. Londen已經指出，從等式  $-c\Lambda j = A$  將可見由量子理論

得知超導波函數如此堅固以致於他們不因為外加磁場而有任何改變。針對電子密

度  $n/cm^3$  而言，這種方法是給定一個參數  $\Lambda = m/ne^2$ 。根據經驗證據，Pippard提

議在某點之電流密度圍繞於某個區域的向量位積分之Londen修正方程式：

$$j(r) = -\frac{3}{4\pi c\Lambda\xi_0} \int \frac{R[R\Box A(r')]e^{-R/\xi_0}}{R^4} d\tau' \text{，其中 } R = r - r' \text{. 在純金屬中的"相干長度}$$

" $\xi_0$ 具有 $10^{-6}$ 公分的數量級。對一緩慢變化的向量位A來說，Pippard表示降低到London形式 $-c\Lambda j = A$ 。目前的理論表明Meissner效應與一個能量間隙的存在有密切相關，我們能藉此推導到另一個由Pippard所提出的類似理論(雖然並不十分相同)。其理論價值是以Pippard的經驗為依據而得到的。我們發現當那些被積分函數相對獨立於溫度，從溫度的係數來解釋有關穿透深度在溫度方面的變化的現象。這理論亦以定性的方式來解釋那些伴隨無限大導電率和持續電流(能在圓環中持續流動而不停止)的超導性質。當有淨電流流動時，配對的電子態( $k_1 \uparrow, k_2 \downarrow$ )具有淨動量  $k_1 + k_2 = q$ ，其中  $q$  對所有真實的電子對是一樣的。針對每一個  $q$  值而言，亞穩態具有一個最小自由能和單一的電流密度。個別電子的散射將不改變共同的真實電子對能態  $q$  值，並也只能產生由  $q$  所決定的漲落。因為幾乎所有的漲落都會增加自由能，只有包含多數電子以便改變共同  $q$  的漲落才能減少自由能。而後者的漲落大概非常少，所以亞穩態電流狀態可以無限制地持續下去

<sup>15</sup>，因此很早就接受有一個相應於超導體相變狀態的定律。而各式各樣的特性大致上能藉由少量參數來表示。如果超導態的電子比熱在溫度  $T$  與正常態的電子比熱在溫度在  $T_C$  的比值， $C_s(T)/C_n(T_C)$ ，重新被標示在一個歸一化的溫度尺度  $t$  上，即  $t = T/T_C$ ，大多數的超導體將會落在相同的分佈曲線上。有兩個參數包含如下：(1)在費密能量面上的能態密度  $N(\varepsilon_F)$ ，取決於  $C(T_C) = \gamma T$  和 (2)取決於經由  $T_C$  來估計的聲子交互作用。那些相似定律的結果為  $\gamma T_C^2 / V_m H_0^2$  (其中  $V_m$  為莫爾體積和  $H_0$  為臨界磁場在  $T = 0^\circ K$ ) 大致上針對多數超導體而言是一樣的。第三

個參數,平均速度,  $v_0$ , 電子在費密能態的表面, 而  $v_0 = \hbar^{-1} |\partial \varepsilon / \partial k|_F$  是被要求在穿透現象。而Faber和Pippard指出<sup>16</sup>, 這參數從非正常態的skin效應在一般金屬與高頻極限下的量測最容易得到。表示電流密度透過腔體而給定當電場在平均自由路徑  $l$  上的變化時, 可被寫成以下形式:

$$j_n(r) = \frac{e^2 N(\varepsilon_F) v_0}{2\pi} \int \frac{R[R \square A(r')] e^{-R/l}}{R^4} d\tau, \quad (1.1)$$

Pippard把他的方程式建立在Chambers的表式<sup>17</sup>上。London係數,  $\Lambda$ , 針對  $T = 0^\circ K$  可被表示成下列形式:

$$\Lambda^{-1} = \frac{2}{3} e^2 N(\varepsilon_F) v_0^2 \quad (1.2)$$

Faber和Pippard 建議假如將  $\xi_0$  寫成  $\xi_0 = a\hbar v_0 / kT_C$ , 其中無單位因次的常數a 對全部的超導體而言有近乎相同的值並且他們發現針對錫和鋁<sup>18</sup>的無單位因次a值大約為 0.15。我們理論是假設忽略非均向性效應的前提下的一個相當理想化之模型。它包含 3 個參數, 其中兩個相當於  $N(\varepsilon_F)$  和  $v_0$ , 而其餘的與決定  $T_C$  的電子-聲子交互作用有關。那些模型看起來似乎適合如同真實金屬一樣的那些對應態的定律 (針對大多數的特性  $\approx 10\%$ )。我們發現一相應於  $\xi_0 = a\hbar v_0 / kT_C$  用  $a=0.18$  的關係。這樣看來超導性質與能帶結構並無關聯但只在總體特徵才有相關。

就實驗方面而言, 當過渡金屬元素參雜在鈦(Ti)之中的時候, 觀察到其系統的超導相變溫度會增加。而Anderson則認為過渡金屬元素(例如鐵Fe)在Ti金屬之中呈現非磁性的特性, 因此可能會增加其超導溫度( $T_C$ )。假若目前的理論與實驗

趨勢相互支持，然而眾所接受的觀念並不表示絕對正確，因為就Matthias所做的實驗當中其樣品鐵磁性雜質(Cr、Mn、Fe、Co、Ni)的含量是以百分比為單位，但是假若鐵磁性雜質含量低於百分之一的濃度之下的條件，其樣品的超導相變溫度是否依然會隨著雜質濃度的增加而呈現上升的趨勢，而不會有其他不一樣的變化？我們的目的就是想驗證這項觀點是否成立，因此針對過渡金屬元素-鈷製作一系列的樣品，其濃度分佈在數個ppm(百萬分之一)到數千個ppm之間，同時藉由測量其比熱隨溫度變化觀察樣品在超導溫度附近是否有峰值產生，另外量測樣品的磁化率隨溫度的降低是否具又上升的趨勢進而驗證鈷參雜在純Ti金屬之中是否顯現磁性特徵；並且接近超導溫度時會因為Meissner效應(排磁性)而磁化率產生驟降的變化。



## 第二章

### 相關理論

BCS 理論(Bardeen-Cooper-Shrieffer)：

首先我們必須了解的是任何成功描述超導性質的微觀理論應該能夠解釋下列現象：第一、超導性質與具長程序及在能量圖譜有一個能量間隙其範圍在 $10^{-4}$  eV表現之導電電子的行為有本質上的密切關係。第二、晶體的晶格結構並未顯示任何性質的改變，由於超導相變溫度與原子質量有關，因此在建立超導性中仍然扮演重要的角色。第三、從超導態轉變至正常態是一個二階相變。

其中，第一點所提及的長程序是說所有的電子必會交互作用，在一金屬中的導電電子藉由彼此的庫倫排斥力產生明顯的交互作用現象。令人驚訝的是，同樣適用於原先金屬與半導體的自由電子模型。然而，庫倫互斥力是造成超導現象的交互作用力，因為不知是用何種方式讓互相排斥的交互作用會有一個能量間隙。甚至因能量間隙很小，而其交互作用相對於庫倫排斥力而言是很微弱的。

電子-聲子交互作用：

在完美晶格以及降至絕對零度而不產生熱擾動的條件之下，電子可用波的形式表示，電子波可自由的在完美晶格中傳遞而不會被削弱也更可描述成電子波能夠經過無耗損之週期性濾波裝置而不會被削弱。然而當這晶格的完美週期性被熱擾動所破壞，此晶格行為就好比週期性濾波裝置以隨機方式漲落變化。如此會造成一種特定的散射波，並且會有特定散射機率存在以同樣方式碰到完美週期性

晶格之任何部份的電子。此即為電子與晶格的交互作用，也決定純金屬與半導體的室溫電阻率。由於當一電子散射時該能量與動量皆須守恆，其中在散射過程裡會激發某個晶格的振動模式。這個振動模式被量子化後可稱吸收（或發射出）一個聲子，且聲子對照於聲波如同光子對照於光波一般皆俱有相同的關係。

當這兩電子俱有直接的交互作用時，在 1950 年 Froehlich 便指出該子—聲子交互作用能將兩個電子偶合在一起。Froehlich 宣稱此交互作用中某電子發射一個聲子而立刻被另一個電子吸收，在特定情況下此聲子的發射之後吸收會在兩電子間產生一微弱的吸引力，如此會產生適當數量級大小的能量間隙（energy gap）。我們可以將兩交互作用的電子想像成互相交換聲子。其圖示如下：

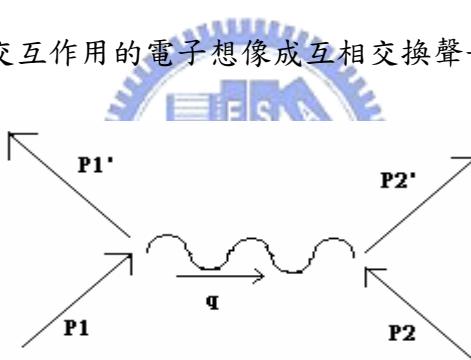


圖 2-1 電子—聲子交互作用示意圖

電子發射出聲子的過程中，動量為守恆且此聲子之動量為  $q$  ( $= h\nu_0/s$ )，其中  $\nu_0$  為聲子頻率， $s$  為聲速。又因為  $P_1 = P_1' + q$ ； $P_2 = P_2' - q$ ，所以

$$P_1 + P_2 = P_1' + P_2' \quad (2.1)$$

如我們所預期的，初始與最終狀態動量守恆此外，雖然能量必須在初始以及最終狀態保持守恆，但是初使態到中間態或中間態到最終狀態的能量會不守恆（因為第一個電子發射出聲子而第二個電子尚未吸收到該聲子）。這是因為能量與時間

存在著不確定關係即  $\Delta E \bullet \Delta t \approx \hbar$ 。假若中間態  $\Delta t$  的存在時間非常短，則能量的不確定量  $\Delta E$  會非常大。所以能量從聲子發射到吸收的過程中不一定要守恆（稱為虛擬過程）。 $\varepsilon_1 - \varepsilon'_1 < h\nu_q$ ，其中  $\varepsilon_1$  與  $\varepsilon'_1$  為第一個電子在發射聲子前與發射後之能量，總體來說，發射到吸收過程的結果在兩電子間造成吸引力。當然兩電子間亦存在庫倫互斥力。而最後，淨作用力無論是吸引或互斥將取決於聲子引起的吸引力是否大過庫倫互斥力。Froehlich 假設超導是由於內含晶格擾動之交互作用而能夠在實驗發現之前先預測出同位素效應，超導是由於電子—聲子交互作用所導致，這事實亦解釋了為何超導體通常是不良的導體。例如有蠻高之相變溫度的鉛一定具有相當強的電子—聲子交互作用，它在室溫下為不良的導體；相反的，室溫下為極佳的導體（如金、銀）其特徵是電子—聲子交互作用微弱而以目前的最低可達溫度依然無法成為超導體。

庫柏電子對(Cooper pairs)：

歸納導電電子在一般金屬中的行為於這點上是合理的，在正常態裡忽略電子間的交互作用以及描述每個電子分別具有能量  $\varepsilon$  動量  $p$  是允許的。由於電子波函數應該滿足特定的邊界條件的要求，（在一給定的能量範圍裡特徵態是有限數目）每一個特徵態具有能量  $\varepsilon$  與動量  $p$  如同測不準原理所定義。然後一給定為電子所佔有之特徵態的機率即為 Fermi-Dirac 分佈： $f(\varepsilon) = \frac{1}{e^{(\varepsilon - \varepsilon_F)/kT} + 1}$ ，其中  $\varepsilon_F$  為費米能量。而在絕對零度時 Fermi-Dirac 函數是一階梯函數，如下圖 2-2 所示，

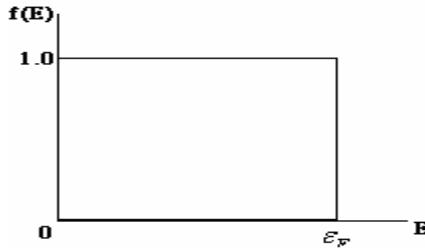


圖 2-2 電子所佔有能態的機率即為 Fermi-Dirac 分布

表示在三維動量空間之電子的動量佔據半徑為  $p_F$  的球（常稱為費米海）。

隨著Froehlich的發現，電子—聲子交互作用可由聲子傳播，而Cooper在超導微觀理論中發現在絕對零度下當兩個電子加入金屬<sup>1</sup>時，由Pauli 原理得知它們會佔據在三維動量空間  $P_1, P_2$  的能態，如圖 2-3 所示：

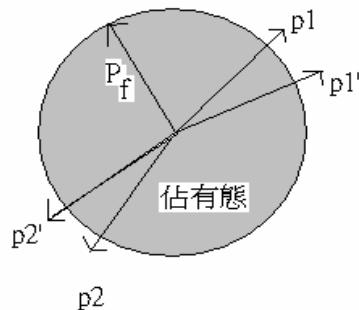


圖 2-3 兩電子伴隨動量為  $P_1, P_2$  作用於費米面上之示意圖

可以證明當兩電子間存在一交互作用力（雖然很微弱），就會形成束縛態所以其總能量  $E < 2\epsilon_F$ 。我們將利用量子力學的基本觀念來探究其作用原因。

首先考慮兩個無交互作用電子動量分別為  $\Phi(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2, \dots) = \sum_{i,j} a_{i,j} \phi(P_i, P_j)$  的

情形，決定一具有電子動量  $p_1$  位於  $(x_1, y_1, z_1)$  而另一具有電子動量  $p_2$  位於  $(x_2, y_2, z_2)$  之機率的雙電子波函數  $\phi(x_1, y_1, z_1, p_1, x_2, y_2, z_2, p_2)$  就是兩個單電子波函數

$$\phi(x_1, y_1, z_1, p_1) \phi(x_2, y_2, z_2, p_2) \text{ 直接相乘} : \phi(p_1, p_2) = \psi(p_1) \psi(p_2) \quad (2.2)$$

其中  $\psi$  為單純的平面波，更精確地說就是 Bloch 波函數。假如電子對間伴隨電子動量交換之散射而存在交互作用，其效應會攪亂波函數因此雙電子波函數是一由大範圍的動量組成的疊加而其形式如下：

$$\Phi(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2) = \sum_{i,j} a_{i,j} \phi(P_i, P_j) \quad (2.3)$$

$$= \sum_{i,j} a_{i,j} \psi(p_1) \psi(p_2) \quad (2.4)$$

我們可以把波函數  $\Phi$  理解為兩電子以各自的動量持續交換的方式下重複相互碰撞；而波函數之前的係數  $|a_{i,j}|^2$  代表在任意時刻下發現電子動量分別為  $p_i$  與  $p_j$  的機率。因為在每一次的碰撞事件中兩電子總動量守恆即  $p_i + p_j = P$  為常數，在真正的碰撞過程裡電子受到彼此的交互作用影響，若為吸引交互作用則位能成為負的。因此經過整個時間周期有許多碰撞事件產生，兩電子能量將在時間平均之後而減少負位能，此減少量與發生碰撞的數目成正比，也就是說我們從波函數  $\Phi$  中可選擇的方式達到兩項。而假設每一碰撞事件替位能貢獻一個相同的量  $-V$  是個很好的近似。(依據量子力學的說法， $-V$  是連接兩個具有相同總動量之電子態之

交互作用的矩陣元素，並且我們假設該矩陣元素獨立於個別電子動量。假如這交互作用 (如之前電子—聲子交互作用所描述)是由聲子發射與吸收所引起的，結果只有在初始與中間態的能量差很小的情況下方可估計散射機率。若我們考慮一在絕對零度下外加兩個電子的金屬，(所有具  $\varepsilon_F$  以下動能皆被佔滿的特徵態)而  $\varepsilon_1, \varepsilon_1'$  為了不違反 Pauli 不相容原理都須要大於  $\varepsilon_F$  並同時滿足  $\varepsilon_1 - \varepsilon_1' \approx h\nu_q$  位於  $\varepsilon_F$  的能量  $h\nu_L$  範圍之內，其中  $\nu_L$  為晶格的平均振動頻率其值大約是 Debye 頻率的一

半。因為  $\varepsilon = p^2/2m$ ，此限制在  $\varepsilon_1, \varepsilon_2$  的允許值代表  $p_1, p_2$  其值會落在  $\Delta p = mh\nu_L / p_F$

之間（ $p_F$  為費米動量）。因為所有組成波函數  $\Phi$  的  $p_i, p_j$  電子對必須滿足

$p_i + p_j = P$  的條件，而  $P$  的允許值能藉由下圖 2-4 得到：

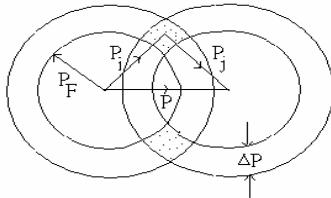


圖 2-4 兩電子伴隨動量  $p_i, p_j$  在動量空間之分佈

這些所有開始或結束的動量是在圓環裡灰影重疊區域的部分。這樣的電子對數目

與圓環面積成正比並且當  $P = 0$  時，會有非常明顯的極大值，在這狀況下重疊區

域會變成整個厚度為  $\Delta p$  的球殼。如此允許散射過程的最大數目可藉由將等量異



號電子動量配對來獲得。從量子力學中出發，假若兩電子具有相反的自旋散射矩

陣元  $V$  為最大。此結果來自於考慮波函數的空間對稱性且可類比於氫分子的基態

也有相反的自旋。為了表示兩電子具最小可能的位能因此針對此波函數  $\Phi$  的必要

條件是由  $\psi(p_i \uparrow)\psi(-p_i \downarrow)$  的形式組成的波函數，其中第一項敘述一電子具有自旋

向上的動量  $P$  而第二項是一電子具自旋向下的動量  $-P$ 。

$$\Phi(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2, \dots) = \sum_i a_i \phi(P_i \uparrow, -P_i \downarrow) \quad (2.5)$$

$$\text{其中, } \phi(P_i \uparrow, -P_i \downarrow) = \psi(p_i \uparrow)\psi(-p_i \downarrow) \quad (2.6)$$

這樣的波函數就是描述所謂的 Cooper Pair。欲描述這兩電子的總能量，我們必

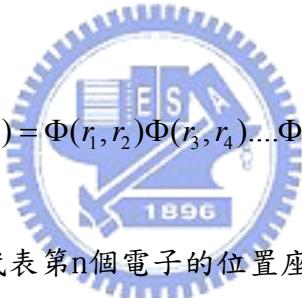
須將其位能加在以動量表示的總動能， $W = 2\sum_i |a_i|^2 (p_i^2/2m)$ 。因為只有那些  $P > P_F$  的特徵態方允許這兩電子的佔據，（且因為  $\sum_i |a_i|^2 = 1$  若將  $\Phi$  歸一化）此動能必須超過  $\varepsilon_F = 2p_F^2/2m$ 。從 Cooper 最重要的結果分析得知正形成等量異號動量的電子對由於交互作用大過  $2\varepsilon_F$  動能其位能會減低。因此假如進入一個由波函數  $\Phi$  表示的特徵態，（具有等量異號之動量在  $\Delta p = mh\nu_L/\varepsilon_F$  範圍內的特徵態間一直持續散射）系統的總能量會比兩個彼此無交互作用的電子進入比  $p_F$  稍微大些的能態還要小。

### 超導基態：

Cooper 處理的這個只有包含兩個交互作用電子的問題有些不實際，因為在金屬中每立方公分就有  $10^{23}$  個導電電子，且當處理兩個交互作用電子間的理論比只考慮忽略交互作用的理論要更進步。有人也許會合理地問為何在兩個就停下來了？難道我們不應將三個四個或更多個之間的交互作用電子納入考量？當 Bardeen 與 Shrieffer 能夠證明如何把 Cooper 的簡單結果擴充應用在眾多的交互作用電子之前這最偉大的步驟有助於在 1957 年出現的超導微觀理論，Bardeen-Cooper-Shrieffer 理論的基本假設<sup>2</sup>（常被稱作 BCS 理論）是：唯一存在超導態物質中產生任兩個 Cooper 電子對之間的交互作用，並且因為超導態中有些已經被佔滿了，所以有些該作用存在其餘電子間之任一電子對的效應，會簡單的限制（由 Pauli 不相容原理所規範）可能會散射進入超導態的交互作用電子對。

在上一段所描述 Cooper 的結果中提及在絕對零度下，當金屬中加入兩個額

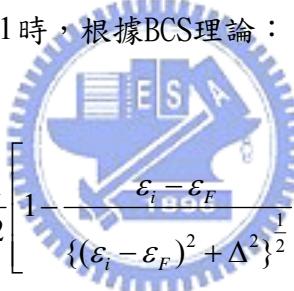
外電子會發生什麼事？然而，應用在兩個原本屬於金屬的電子動量低於  $p_F$  的情形轉變成擁有等量異號的動量而用波函數  $\Phi$  描述的 Cooper 電子對，其結果也很合適。由於交互作用的緣故其位能降低量超過它們的動能  $2\varepsilon_F$ ，因此假如我們原先用絕對零度的金屬，則電子的分布將如圖 2-4 所示，我們可以藉由移走兩個稍微小於  $p_F$  之電子動量  $p$  來組成一特徵態並允許它們能夠組成 Cooper 電子對。假若我們能夠針對一個電子對這樣做的話，我們同樣也可以對許多電子對這樣做同時降低其能量。因為超過一個電子對可以被表示為上式中相同的函數  $\Phi$ 。在這樣的狀況之下，所有的超導電子可以一起由電子對波函數所連續相乘的多電子波函數來表示：



$$\Psi(r_1, r_2, \dots, r_{n_s}) = \Phi(r_1, r_2)\Phi(r_3, r_4)\dots\Phi(r_{n_s-1}, r_{n_s}) \quad (2.7)$$

其中  $n_s/2$  為電子對總數， $r_n$  代表第  $n$  個電子的位置座標  $(x_n, y_n, z_n)$ ，(2.7)式右邊的  $\Phi$  代表每一個電子對都一樣。上式的多電子函數給予當另一個在  $r_2$  時在位置  $r_1$  找到一個電子的機率，而其餘依此類推。我們可以寫下這樣一個由(2.7)式表示所有各別電子對的波函數，這事實證實可用上式函數形式表示的 Cooper 電子對，其數目並沒有限制。並且我們可以將這電子對看作不必適用在最簡單的 Pauli 原理形式之混合粒子；換句話說，它可視為一個遵守 Bose-Einstein 統計的粒子。這些 Cooper 電子對皆具有相同量子態與能量的性質，以後會證明非常重要。首先須要思考對電子數目沒有限制而由  $p < p_F$  所產生 Cooper 電子對伴隨降低總能量的結果，因此，我們應該以所有動量  $p > p_F$  的電子做為結束。然而這很明顯是荒謬

的，也是為何不難發現的原因。為了讓電子中的的一對電子對可能產生從  $(P_i \uparrow, -P_j \downarrow)$  到  $(P_j \uparrow, -P_i \downarrow)$  的散射，首先必須佔據此  $(P_i \uparrow, -P_j \downarrow)$  態而此  $(P_j \uparrow, -P_i \downarrow)$  態必須是空的。當越來越多具有  $p < p_F$  的電子形成Cooper電子對，相對上發現  $(P_j \uparrow, -P_i \downarrow)$  態的機會逐漸變的越來越小，而必然伴隨一個負位能的減小量，所以會減少可能發生的散射過程數目。最後達到一個不適合位能降低比在動能增加更重要的情況，並再也不可能藉由組成Cooper電子對來降低電子的總能。將會有一個提供最低總能的最理想安排，而仔細描述這安排占據在波函數  $\psi_G$  電子對  $(P_i \uparrow, -P_j \downarrow)$  之機率  $h_i$  來。這機率與(2.5)式出現的係數  $a_i$  有關。當應用在電子對的Pauli原理要求  $h_i \leq 1$  時，根據BCS理論：



$$h_i = \frac{1}{2} \left[ 1 - \frac{\varepsilon_i - \varepsilon_F}{\left\{ (\varepsilon_i - \varepsilon_F)^2 + \Delta^2 \right\}^{1/2}} \right] \quad (2.8)$$

其中， $\varepsilon_i = p_i^2 / 2m$ ，開平方根取正值成立。而具有能量的單位  $\Delta$  其大小證明有根本上的重要性，其表示式如下：

$$\Delta = 2h\nu_L \exp[-\{N(\varepsilon_F)V\}^{-1}] \quad (2.9)$$

其中， $\nu_L$  為平均聲子頻率， $-V$  為散射交互作用之矩陣元，而  $N(\varepsilon_F)$  為電子在普通金屬的費米能量忽略自旋之能態密度。

下圖 2-5 表示由 BCS 理論計算得到電子在動量空間之機率分佈  $h_i$ （其為  $p_i$  的函數），當波函數  $\psi_G$  伴隨最低總能能態通常被參考做為基態能量。而絕對零度下位於普通金屬中伴隨動量  $p_i$  的單電子之能態機率亦表示如下：

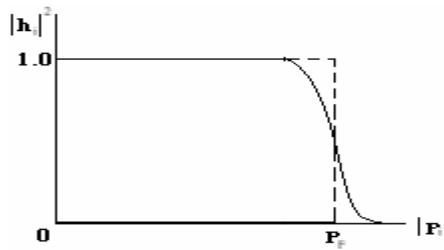


圖 2-5 由 BCS 理論計算得到電子在動量空間之機率分佈  $h_i$  (其為  $p_i$  的函數)

圖 2-5 的重要特徵是在一般金屬的情形之下，即便在絕對零度時電子在超導體的動量分布並未出現分明的不連續性。如此，當所有伴隨動量在一關於  $p_F$  之特定範圍  $\Delta p = mhv_L / p_F$  的電子偶合在一起成為相反的動量及自旋 Cooper 電子對的時候，我們將會看到最低能態(基態)產生。此能態常被作為一凝聚能態的參考，因為電子為了形成較低能態而兩兩束縛在一起，這會發生在一群氣體原子凝聚在一起成為液態的情況。而強調被波函數  $\psi_G$  所描述的成對電子皆需視為具有相同量子態及能量是至關重要的，因為它們都在具有動量範圍內  $\Delta p$  的單一電子態連續地散射，所以它們的運動模式無論用何種方式都不可分辨。此交互作用電子對的總能是常數，儘管它們的動量一直持續的改變，所以在(2.5 式)右邊的每一項的時變係數必須乘上一個具有以相同頻率而震盪的時變波函數。因為這些項具有相同的頻率，而且它們彼此必定有一明確的相位關係，所以每一個(在 2.5 式)  $\alpha_i$  通常是複數型式。因此超導基態  $\psi_G$  是一個由單電子波函數  $\psi(p_i)$  的相干混合而成。

#### BCS 理論的基態性質：

相關性意味著從超導態到正常態的邊界之長度  $\xi \sim 10^{-4} \text{ cm}$  (Pippard 稱之為

相干長度)，它是在長度幕次方(或在超級電子的濃度)可能有顯著改變的最短長

度。單一電子對波函數(2.5)具有大約 $10^{-4}$  cm 的空間範圍，所以我們可以用有些

不嚴謹的方式將 Cooper 電子對視為一種具有同樣尺寸大小的分子，用相干長度

來定義電子對波函數是很自然的。進而提出下列問題能得到更精確的  $\xi$  之定義：

在單位體積  $d\tau_2$  與另一個動量為  $p$  與自旋向上單位體積  $d\tau_1$  間隔距離  $r$  找到存在

動量為  $-p$  與自旋向下的機率為何？在正常金屬之中沒有相關連性，也就是機率

獨立於  $r$  的意思，且此問題的答案是  $\frac{1}{4}n^2 d\tau_1 d\tau_2$ ，其中  $n$  為電子密度。在超導態

中對很大的  $r$  值而言答案也是  $\frac{1}{4}n^2 d\tau_1 d\tau_2$ ，但對很小的  $r$  值來說它的機率更大，

這代表說配對的電子喜歡更緊密的聚在一起並非遠遠的分開(如圖 2-6 所示)

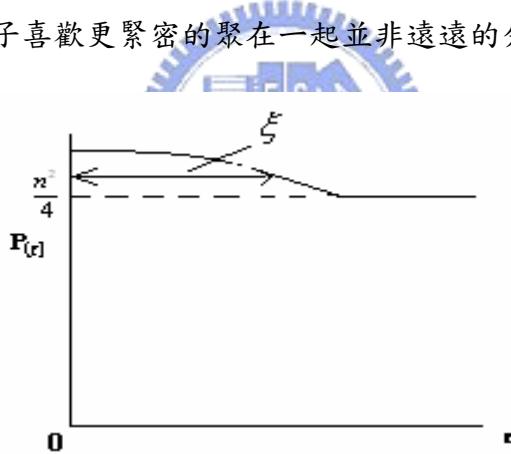


圖 2-6 在幾何空間中電子的位置與機率分佈關係

在單純的第一類超導體中，其增加的機率延伸至大約 $10^{-4}$  cm 的距離，並且

該距離再次用相干長度來定義。當由(2.5)得到的電子對波函數之空間長度時，

這樣便確定了  $\xi$  的物理意涵。注意，在  $\xi^3$  體積的質量中心裡發現其餘的電子對大

約有  $10^7$  個，因此電子對波函數重疊頗多。

能量間隙：

目前我們只考慮超導體的基態(也就是最低能態)或是超導體在絕對零度下的狀態。下一個我們想要了解的問題是：假如超導體藉由升高溫度或用適當波長的光照射之下而被激發到更高的狀態時，會發生什麼狀況呢？若針對高於某一特定臨界值的頻率紅外線吸收會呈現相當不連續地圖譜，而且可能是存在著某種能量間隙的緣故。那麼 BCS 理論是如何解釋這現象呢？假如能量分給一對 Cooper 電子對，我們可以想該上升的能量會藉由增加在(2.5)波函數所得到動量的大小來達成。然而， $\Phi$  已經含有所有在動量範圍  $\Delta p = m\hbar\nu_L / p_F$  內之值的連續乘積，只受限於總動量為零的限制，所以我們不能藉由增加電子動量並同時維持其值等量異號之條件來單純增加電子對能量。然而，會發生的是一對電子對分離而它們將不再具有等量異號的動量。在這狀況下，它們無法參與如此龐大數量的(在 Cooper 電子對才有的)散射，並且由其交互作用產生的負位能幾乎可以忽略。他們的行為幾乎就像自由電子，因而被當成準粒子(quasi-particle)。在這電子對被分離前討論個別電子的動量是沒有意義的，因為被電子對波函數  $\Phi$  表示的電子之個別動量無法明確敘述。然而，在這電子對被分離後，討論個別電子的動量是有意義的，因為它們行為幾乎就像能夠清楚表示動量的自由電子。所以我們也許會問分離電子對必須要多少能量？已便於產生兩個具有  $p_i$  與  $p_j$  的電子(或更恰當的說是準粒子)。當我們討論動量  $p_i \uparrow$  與  $p_j \uparrow$  的準粒子，要知道互補態  $-p_i \downarrow$  與  $-p_j \downarrow$  是空的，也就是說準粒子沒有形成 Cooper 電子對的夥伴。根據 BCS 理論，所要求能量大小為下列方程式的解：

$$E = E_i + E_j = \{(\varepsilon_i - \varepsilon_F)^2 + \Delta^2\}^{\frac{1}{2}} + \{(\varepsilon_j - \varepsilon_F)^2 + \Delta^2\}^{\frac{1}{2}} \quad (2.10)$$

其中， $\varepsilon_i = p_i^2 / 2m$ ，開根號後取正號， $\Delta$ 的量可由(2.9)式得到。因此要求在

$p_i = p_j = p_F$  與  $\varepsilon_i = \varepsilon_j = \varepsilon_F$  情況下的能量最小量為  $2\Delta$ ，這樣在超導體之激發光譜

中存在一個  $2\Delta$  大小的能量間隙，且只有在  $h\nu > 2\Delta$  時頻率  $\nu$  的輻射才被吸收。

該能量間隙有兩個情形。第一，電子對被分離因此再也沒有等量異號的動量而造成它們之間的束縛能消失。或是將一個分子分離成為數個原子而言能量是必須的。第二，假如  $p \uparrow$  態被一電子所佔據但是  $-p \downarrow$  態是空的，故電子對  $(-p \uparrow, -p \downarrow)$  並不允許剩餘的 Cooper 電子對，同時他們能夠參與散射的數目遞減將伴隨其束縛能而變少，因此整個電子系統的總能增加更多。強調一個動量  $p_i$  的準粒子代表電子位在動量  $p_i \uparrow$  狀態(當其互補態  $-p_i \downarrow$  空著時)是很重要的， $p$  的數量可能大於或小於  $p_F$ 。在基態(所有電子在  $p_F$  附近形成 Cooper 電子對的地方)被佔據的動量  $p_i$  態的機率，如圖(2-5)所示為  $h_i$ 。若在  $p_i$  態有一個準粒子之後這狀態明確被佔據，而被佔據之前的機率卻是  $h_i$ 。假設  $p_i > p_F$  ( $h_i$  很小)，我們可以說分離電子對以後有一個電子明確地在  $p_i$  態(之前幾乎有空著的可能)。所以我們能夠將這  $p_i$  準粒子視為一電子而另一方面假設  $p_i < p_F$  ( $h_i$  接近 1)，並且  $p_i \uparrow$  態明確被佔據(且  $-p_i \downarrow$  態明確被佔據)之前它們幾乎都有被佔據的可能，我們現在可以將準粒子動量  $p_i$  視為動量  $-P_i$  的空缺或是電洞。這個將準粒子視為一電子( $p_i > p_F$ )或是電洞( $p_i < p_F$ )看起來或許人為成分很高，若  $p_i \approx p_F$  (假如  $p_i$  從  $p_F$  被遠遠的移開)，這樣的敘述是明顯成立的。

BCS 理論的超導體微觀性質：

臨界溫度：

除了目前我們考慮當一個 Cooper 電子對被(例如輻射)分成兩個準粒子的時候將會產生什麼狀況之外，之前我們關心的是超導體基態。假如溫度升高到絕對零度之上(電子對會被熱攪動所打破)，在任一特定溫度時統計力學定律會得到準粒子的數目。然而有個障礙，此能量間隙並非為常數而會隨著溫度上升而減少。當我們看前節，一個在  $p \uparrow$  狀態之下沒有  $-p \downarrow$  狀態之夥伴電子來阻止形成  $(-p \uparrow, -p \downarrow)$  電子對狀態不讓它們組成 Cooper 電子對，因而可能參與散射的數目變少進而減弱了該電子對交互作用能。該電子對交互作用能的減弱意味著能量間隙的減小，當溫度上升(準粒子的數目增加而能量間隙持續變小)直到最後達到能量間隙變為零的溫度，則該溫度稱為臨界溫度  $T_c$ ，若高於  $T_c$  則電子無法用一個由(2.5式)得到的相干波函數來表示。此能量間隙隨溫度改變(如理論所預測)如下圖所示

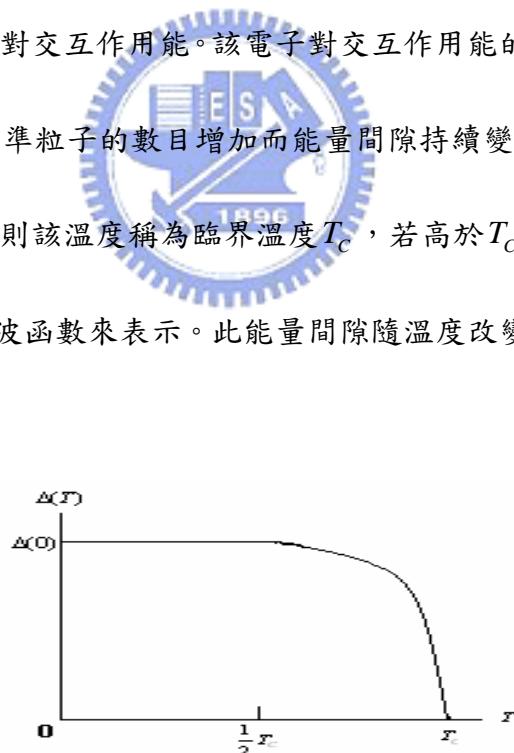


圖 2-7 能量間隙與溫度關係圖

這個理論也同時預測臨界溫度在絕對零度之下能量間隙的簡單函數：

$$E_g(0) = 2\Delta(0) = 3.5kT_c \quad (2.11.1)$$

其中  $k$  為波茲曼常數。該關係的實驗驗證可由下表 2-1 得到從紅外線吸收量測來獲得  $\Delta(0)$  的值。在每一個情況的誤差大約是  $\pm 0.2$ ，雖然實驗值很接近理論值，但是誤差值卻落在實驗誤差之外，這可以歸因於這理論的過度簡化，如同假設在散射過程中矩陣元  $V$  獨立於動量的改變。針對  $\Delta$  插入(2.9)式得到一個對  $T_C$  的明顯的方程式：

$$3.5kT_C = 4hv_L \exp\left[-\{N(\varepsilon_F)V\}^{-1}\right] \quad (2.11.2)$$

超導體	$2\Delta(0)/kT_C$ (實驗值)
銨	4.1
錫	3.6
水銀	4.6
釩	3.4
鉛	4.1

表 2-1 不同超導金屬與實驗值  $2\Delta(0)/kT_C$  的對照表

因為  $v_L$  正比於  $M^{-\frac{1}{2}}$ ，其中  $M$  為同位素質量，這解釋了同位素效應的來源。實際上  $M^{-\frac{1}{2}}$  經常被發現是相依的但並不普遍適用的，而就電子之間的庫倫交互作用效應而言可以解釋變更  $M^{-\frac{1}{2}}$

潛熱：

圖(2-7)表示在溫度低於  $0.6T$  時能量間隙大體上與溫度無關，所以需要一個固定的能量大小  $2\Delta(0)$  來分離 Cooper 電子對，而且在這範圍之下在溫度  $T$  時分離電子對的數目正比於  $e^{-\Delta(0)/kT}$  在實驗之中，當低溫下發現電子比熱的時候，這會

導致該比熱正比於  $e^{-\Delta(0)/kT}$ ，在溫度接近  $T_c$  時比熱隨溫度更快速的升高，因為  $\Delta(T)$  變的更小。高於  $T_c$  時(電子行為如同在正常的金屬中一樣)，由於電子對的分離導致對比熱沒有貢獻，所以在臨界溫度附近當溫度上升時比熱會突然往下掉，當  $T$  接近  $T_c$  時能量間隙會平緩的降到零，因此當  $T$  由下往上趨近  $T_c$  時電子總能會與  $T$  由上往下趨近  $T_c$  的情況完全吻合，隨著溫度轉變並沒有潛熱且結果比熱不會改變。這個比熱不連續性與缺乏潛熱的結合就是二階相變的特徵，我們寧願將此臨界溫度想像成電子內能開始改變的溫度(因為開始出現能量間隙)更勝於想像成發生突然改變內能。相較於二階相變的情況，如同液體凝固一般，這就是由於潛熱在原子之內能有一不連續性所致。

#### 判斷超導性存在的標準：



若溫度降的夠低的時候，詢問是否所有金屬會顯示超導性是很自然的，而由 BCS 理論所得到的答案並非必然如此，只有在聲子所誘發與庫倫交互作用相結合造成電子之間淨交互作用是相互吸引的時候，金屬將會顯現超導的行為。這就是為何一般的良導體(像是只有微弱的電子-聲子交互作用的銀與銅)並未顯現超導性的緣故(就目前所能達到最低量測溫度的能力而言)。

#### 超導體攜帶電流的狀態：

直到現在，我們尚未討論有關從它本身名稱(超導)所代表的現象，也就是電阻的消失。基態與我們已討論過的激發態，兩者在動量空間裡電子皆具有完美的均向性分佈，因此動量空間裡電子向任一方向傳輸的數目是一樣多，並且沒有

電流，然而想像在每一個總動量非零的 Cooper 電子對，對所有電子對而言皆具

有相同動量  $P$  的狀況是可能的，在這情形之下組成電子對波函數具有

$\left[ (P_i + \frac{P}{2}) \uparrow, (-P_i + \frac{P}{2}) \downarrow \right]$  形式的動量而不是  $(P_i \uparrow, -P_i \downarrow)$ 。在動量空間裡整個動量

分佈平移了  $\frac{P}{2}$  的大小，如圖 2-8 所示：

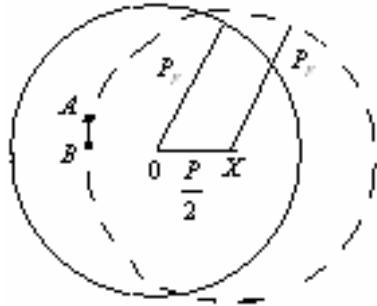


圖 2-8 超導體中存在電流狀態下的 Cooper pair 動量分布

而該電子對仍然能夠參與大多數遵守總動量守恆的散射過程。當

$\left[ (P_i + \frac{P}{2}) \uparrow, (-P_i + \frac{P}{2}) \downarrow \right]$  散射到  $\left[ (P_j + \frac{P}{2}) \uparrow, (-P_j + \frac{P}{2}) \downarrow \right]$  能正式的描述電子對，若

一觀察者以  $\frac{P}{2m}$  的速度移動看到該電子對的時候，這樣的情形與總動量為零是沒有分別的，並且電子總能同樣並未改變，除了外加動能  $\frac{n_s P^2}{8m}$  讓總能變多之外。

其中， $n_s$  為超導電子總數（我們現在考慮絕對零度的情況下，所有電子都是成對

並不存在準粒子）。如今 Cooper 電子對波函數變成：

$$\Phi_P = \Phi e^{iP \cdot (r_1 + r_2) / 2\hbar} \quad (2.12)$$

其中， $\Phi$  為(2.5)表示的電子對波函數而指數項代表電子對的質心用動量  $P$  移

動，若  $r$  指的是電子對的質心位置則  $r = (r_1 + r_2) / 2$  與  $\Phi_P = \Phi e^{iP \cdot (r_1 + r_2) / 2\hbar}$  會變成

$$\Phi_P = \Phi e^{iP \cdot r / \hbar} \quad (2.13)$$

在這樣的圖像裡，由具備總動量  $P$  的電子對來攜帶電流，當一般導體攜帶電流(例

如一般金屬或半導體)電阻必然會出現，因為電流載子(電子或電洞)將伴隨動量的改變而被散射，所以他們沿著電場方向的自由加速度會受到阻礙。這樣的散射也許是由雜質原子、晶格缺陷或是熱擾動所引起，而在超導體的情形下，組成 Cooper 電子對的電子之間彼此會一直互相散射，但因為在這樣的過程裡總動量依然守恆，在電流流動下沒有改變。而唯一能減緩電流流動的散射過程是在電流改變的方向之電子對總動量的散射過程，並且這只有在分離電子對之情況下才會發生。然而分離電子對最低要求的能量大小為  $2\Delta$ ，如此這樣的散射只有在某一時刻下提供該能量時才能發生。針對低電流密度而言，無法給予該能量在電子對上面，所以改變電子對總動量的散射事件是完全禁止的，因此不會有電阻。而電子對動量與電流密度是有相關聯的( $j = en_s P / 2m$ )，其中  $n_s$  為超導電子總數目，e 為電子電荷。當  $j$  增加時，動量分布(如圖 2.8 所示)會分的更開，直到最後可能把一個 Cooper 電子對拆開，成為在分離的球表面用最接近原點來表示該動量之 A、B 兩點的兩個準粒子。假如我們把具有全部的電子對(沒有準粒子)以及沒有電流( $P = 0$ )超導體能量當作零點能量，便可見到上述情形。關於這零點能量，攜帶電流的超導體(仍然沒有準粒子)其能量為：

$$W_1 = n_s P^2 / 8m \quad (2.14)$$

其中， $W_1$  為  $n_s$  個具有電子動量  $P/2$  的外加動能。

假如超導體並未攜帶電流但有一分離的電子對(最小激發能量要求為  $2\Delta$ )，當該準粒子具動量  $P_F$  時，這樣的情形才會發生。假設這些準粒子有指向左邊的動量

(如圖 2.8 所示)，並且現在整個部分向右分開約  $P/2$  的大小，因此 A 與 B 表示準粒子的動量。現在相對於零點能量的超導體能量為：

$$W_2 = 2\Delta + (n_s - 2) \frac{P^2}{8m} + 2\left\{ \frac{(p_F - P/2)^2}{2m} - \frac{p_F^2}{2m} \right\} \quad (2.15)$$

其中，第一項為需要拆開電子對的能量，第二項是  $(n_s - 2)$  個電子對的外加動能，第三項是在準粒子中的動能改變量。假如  $W_1 > W_2$ ，拆開電子對將會非常順利。

也就是假設：

$$\frac{p_F P}{m} > 2\Delta \quad \text{或是} \quad P > \frac{2m\Delta}{p_F} \quad (2.16)$$

因為  $P$  正比於電流密度這意謂著將有產生散射伴隨總動量改變的臨界電流(即造成電子對的分離)。在臨界電流密度之上會產生電阻。綜合電流密度的表示式與

(2.16)式的條件，我們可得到：



$$(2.17)$$

在非零溫度之下，即使電流在臨界值之下有些電子對會將被分離成為準粒子。而這些準粒子的行為會非常像一般電子，當它們攜帶電流時將被散射以及更進一步的激發而顯現出電阻。另外剩餘的電子對保留電子在絕對零度的性質，除非加入  $2\Delta$  的能量大小否則並不會散射。這些配對的電子就是我們所談論的”超級電子”這樣我們可以分辨一般與超級電子為兩種各自獨立的流體。

電子對的波函數之長程相干性：

假如 Cooper 電子對有一總動量，它可由下列波函數表示：

$$\Phi_p = \Phi e^{ip \cdot r / \hbar} \quad (2.18)$$

其中， $\Phi$  是從(2.5式)得到的波函數具備在電子間會伴隨等量異號動量有一空間相干性距離(也就是相干長度  $\xi \approx 10^{-4} \text{ cm}$ )的特徵。若我們在相當不嚴密的觀念下將電子對視為一種束縛分子，之後  $\Phi$  表示這分子的內在運動、 $\xi$  是空間上的長度，上式的指數項是代表電子對質心之運動的行進波 (而粒子動量為  $P$  之德布洛伊波長度的粒子波，其波長為  $h/P$ )，這個行進波的相位相干延伸至無限大的距離(遠遠超過  $\xi$ )，事實上此波行經整個超導金屬而不受碰撞。在一個圓環中會存在一持續不斷電流的狀況下其相位相干長度會延伸至數公分；在超導線圈的情況下相干長度則延伸至數哩！能量間隙在超導體的電子能譜中會被某些媒介來降低，好比參入磁性雜質。因為磁性雜質會降低超導相變溫度並同時減少能量間隙，但在雜質濃度已經把能量間隙降為零的時候，其相變溫度仍在零度以上。這樣的條件稱為無間隙超導性；它暗示這就是(超導性質的必要特徵)電子對波函數的長程相干性(在電子能譜中沒有間隙)。在無間隙超導體費米面附近有一最小能態密度但沒有真實的間隙。一般而言，若微擾造成超導體經由二階相變逐漸變成正常態，而在它成為正常態之前，超導體會先進入無間隙狀態<sup>3</sup>。

#### 雜質對超導溫度的影響：

在最單純的Anderson模型中若含有非磁性Anderson-U雜質<sup>4</sup>(也就是雜質中的d軌域電子之間存在庫倫交互作用U)，那麼將有兩種機制會影響整個超導體相變溫度( $T_c$ )的變化。第一種是所謂的共振散射(resonant scattering)，它會發生在雜質與導電電子之間，並讓雜質的能階變寬而抑制超導相變溫度( $T_c$ )<sup>5</sup>。第

二種是在雜質的位置所產生的庫倫互斥作用(on-site Coulomb repulsion)，它將造成配對交互作用的弱化效應(pair-weakening effect)<sup>6-9</sup>，也就是說，弱化Cooper電子對進而降低超導溫度。Ratto與Blandin假設<sup>10</sup>，在BCS超導體中的Anderson-U雜質會發現Cooper電子對的機率振幅不為零，並且他們會消滅在Anderson-U雜質上而再度以Cooper電子對的型態出現於導電帶之中。

此外，在BCS超導體之中考慮(位在非磁性Anderson-U雜質)聲子所引起的配對交互作用下，首先含有雜質之聲子偶合常數至少會與在導帶中導電子的標準聲子偶合常數(對Cooper電子對而言)  $\lambda_{kk'}$  一樣大，這樣的局域過程會導致超導溫度的升高。同樣地，在低溫超導物質的純粹位能散射<sup>11</sup>(pure potential scattering)也會讓超導溫度升高。

這個理論的假設前提是一群全同而且其間並不存在交互作用的Anderson-U雜質其 Hamiltonian 能量為：

$$H_0 = \sum_{k\sigma} \varepsilon_k a_{k\sigma}^\dagger a_{k\sigma} + \varepsilon_d \sum_{i\sigma} a_{i\sigma}^\dagger a_{i\sigma} + \sum_{ik\sigma} V_{ik} (a_{k\sigma}^\dagger a_{i\sigma} + a_{i\sigma}^\dagger a_{k\sigma}) + U \sum_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} \quad (2.19)$$

其中， $\varepsilon_d$  為雜質的缺陷能量， $V_{ik}$  為導電帶中的電子與地  $i$  個雜質重疊積分， $a_{k\sigma}^\dagger$  為導電帶中產生一個具有動量  $k$  與自旋  $\sigma$  的電子， $a_{i\sigma}^\dagger$  為在第  $i$  個雜質上產生一個具有自旋  $\sigma$  的電子， $n_{i\sigma} = a_{i\sigma}^\dagger a_{i\sigma}$ 。

由 Hartree-Fock 近似法得知，每一個雜質的能階會變寬為  $\Gamma = \rho_0 \langle |V_{ik}|^2 \rangle$ ，而  $\rho_0$  代表在費米能階附近的能態密度。並且，局域化的能階與導電帶的電子混合結果會令系統內所有的電子受到在雜質位置上產生庫倫互斥作用的影響。若把該影響納

入整個系統之內，則系統的總 Hamiltonian 能量為  $H = H_0 + H_{pair}$ ，而  $H_{pair}$  的形式如下：

$$H_{pair} = \frac{1}{2} \sum_{k,k'} \lambda_{kk'} a_{k\uparrow}^\dagger a_{-k\downarrow}^\dagger a_{-k'\downarrow} a_{k'\uparrow} + \lambda_a \sum_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} + \sum_{i,k} \lambda_{ik} (a_{i\uparrow}^\dagger a_{i\downarrow}^\dagger a_{-k\downarrow}^\dagger a_{k\uparrow} + H.c.) \quad (2.20)$$

其中， $\lambda$  由電子-聲子交互作用來決定，而最後兩項是針對在 Anderson-U 雜質上的局域化配對(local pairing)也就是說，Cooper 電子對在雜質與導電帶之間的散射。

接下來決定最後兩項的耦合常數  $\lambda_d$  與  $\lambda_{ik}$ 。首先將雜質的特徵態以導電電子的特徵態為基底作級數展開： $|i\sigma\rangle = \sum_k \alpha_{i\sigma k\sigma} |k\sigma\rangle$ 。其中， $|i\sigma\rangle$  為雜質的特徵態， $|k\sigma\rangle$  為導電電子特徵態的基底。若導電帶的能量範圍是  $|\varepsilon_k - \varepsilon_{k'}| < \Gamma$  並假設

$\lambda_{kk'} = \lambda_0 = const.$  則  $\lambda_d$  可以表示成下面的形式：

$$\lambda_d = \langle i\uparrow, i\downarrow | V_{ph} | i\uparrow, i\downarrow \rangle \quad (2.21)$$

$$= \lambda_0 \sum_{k,k',q} \alpha_{i\uparrow,k+q\uparrow}^* \alpha_{i\downarrow,k'-q\downarrow}^* \alpha_{i\uparrow,k\uparrow} \alpha_{i\downarrow,k'\downarrow} = \lambda_0 \sum_q g(q) \quad (2.22)$$

從  $k$  特徵態的正交性質得知  $\sum_k |\alpha_{i\sigma k\sigma}|^2 = 1$ ，所以  $g(q=0)=1$ ，而  $\lambda_d$  可改寫成

$\lambda_d = \tilde{N} \lambda_0$ ，其中， $\tilde{N}$  與導帶中電子的數目成正比。因此，在雜質位置上的有效庫

倫互斥作用變成  $\tilde{U} = U + \lambda_d$ 。

同樣地，

$$\lambda_{ik} = \lambda_{ik} = \langle i\uparrow, i\downarrow | V_{ph} | i\uparrow, i\downarrow \rangle \quad (2.23)$$

$$= \lambda_0 \sum_q \alpha_{i\uparrow,k+q\uparrow}^* \alpha_{i\downarrow,-k'-q\downarrow}^* \approx \lambda_0 \quad (2.24)$$

假如  $\alpha_{i\uparrow,k\uparrow} = \alpha_{i\downarrow,k\downarrow}$  與  $\langle x | d \rangle$  為實數皆成立的時候，上式的  $\lambda_{ik} = \lambda_0$  會成立。現在假

設在  $\lambda_{ki}$  為常數的情況之下，降低位在雜質位置上之庫倫互斥作用與增加在費米能階的能態密度都會讓超導溫度上升。

透過令格林函數運動方程式分離並不偶合在一起的 Hartree-Fock 近似方法，其方程式可以下列方程式表示：

$$\begin{aligned} [H, a_{k\sigma}^{\dagger}] &= \varepsilon_k a_{k\sigma}^{\dagger} + \sum_i V_{ik} a_{i\sigma}^{\dagger} - \Delta_k a_{-k\sigma}^{\dagger} \\ [H, a_{i\sigma}^{\dagger}] &= E a_{i\sigma}^{\dagger} + \sum_k V_{ik} a_{k\sigma}^{\dagger} - \Delta_i a_i^{\dagger} \end{aligned} \quad (2.25)$$

(2.26)

其中， $E = \varepsilon_d + \tilde{U} \langle n_i \rangle$ ，且  $\langle n_i \rangle = \langle n_{i\uparrow} \rangle = \langle n_{i\downarrow} \rangle$  是在雜質位置上的

Hartree-Fock 能量若上式以能量間隙的矩陣元素來代換時，

上式將改寫成：

$$\Delta_k = -\lambda_0 \sum_{k'} \langle a_{k'\uparrow} a_{-k'\downarrow}^{\dagger} \rangle - \sum_i \lambda_{ki} \langle a_{i\uparrow} a_{i\downarrow} \rangle \quad (2.27)$$

$$\Delta_i = -\tilde{U} \langle a_{i\uparrow} a_{i\downarrow} \rangle - \lambda_{ki} \sum_{k'} \langle a_{k'\uparrow} a_{-k'\downarrow} \rangle \quad (2.28)$$

$\lambda_{ki}$  的出現就是令能量間隙方程式偶合在一起的原因，而單一粒子的能態密度

便會增多。接著令  $\eta = \lambda_{ki} / \lambda_0$ ，並引入格林函數  $G(p, q; t) = -\langle T[a_{p\sigma}(t) a_{q\sigma}^{\dagger}(0)] \rangle$  以及  $F^{\dagger}(p, q; t) = \langle T[a_{-p\downarrow}^{\dagger}(t) a_{q\uparrow}^{\dagger}(0)] \rangle$ 。這裡的 p 和 q 代表局域的雜質與導帶能態，接著

將格林函數作富利葉轉換則能量間隙方程式變成：

$$\Delta_k^{\dagger} = -\lambda_0 T \sum_w \left( \sum_{k'} F_w^{\dagger}(k, k') + \eta \sum_i F_w^{\dagger}(i, i') \right) \quad (2.29)$$

$$\Delta_i^{\dagger} = -\tilde{U} \sum_w F_w^{\dagger}(i, i) - T \lambda_0 \eta \sum_{k', w} F_w^{\dagger}(k, k') \quad (2.30)$$

再經過一些繁複的計算方法，最後得到超導溫度關係式：

$$\ln \frac{T_c}{T_{c0}} = n_s A \frac{\rho_d(\varepsilon_F)}{\rho_0} \left[ 2\eta_{eff} - 1 - A \rho_d(\varepsilon_F) U_{eff} \right]$$

(2.31)

其中， $A = \ln(2\gamma\sqrt{E^2 + \Gamma^2} / \pi T_{c0}) - \frac{\Gamma}{E} \tan^{-1} \frac{E}{\Gamma}$ ， $U_{eff} = \frac{U}{1 + (\eta/\pi E) \tan^{-1}(E/\Gamma)}$ ，

$\rho_d(\varepsilon_F)$  代表位於雜質上的局域密度 ( $= \Gamma / (\pi(E^2 + \Gamma^2))$ )



## 第三章

# 實驗儀器及原理

### 實驗方法：

利用鑽石切削刀將長柱狀的鈦金屬 ( $\alpha$ -Ti)切成所需重量(大約在 2~3 克附近)，再把切好的鈦錠先後浸泡於丙酮及酒精置入超音波振盪器中清潔附著於樣品上的切削油與金屬雜質持續數十分鐘，取出鈦錠等待其乾燥後再置入電弧爐 (arc-melting furnace)腔體內的底部銅質樣品座上。利用鎢棒針尖所拉出的電弧來加熱熔融鈦金屬樣品使之呈現流動的液態水珠狀 (腔體中的粒子為電弧游離化變成帶電離子被加速碰撞樣品導致樣品溫度升高而熔化)，同時雙手握住握把徐徐轉動讓鎢棒針尖所產生的電弧均勻攪拌熔融態樣品數次，等待其冷卻之後再將樣品翻面重新熔融攪拌。



如此重覆上述步驟數次之後取出塊狀樣品，再以鑽石切削刀切成長條狀樣品，清潔後以鉭薄片 (Ta foil)包覆樣品填入直徑約 5 mm的石英玻璃管中 (石英玻璃管的一端先用高溫乙炔燄熔融封閉該管口)，而另一端接上由擴散幫浦 (diffusion pump)所組成的抽真空系統 (pumping station)令玻璃管中的真空度保持在  $5 \times 10^{-5}$  torr之下持續約十到二十分鐘後，接著用乙炔燄將石英玻璃管 (其熔點約在攝氏 1600 度左右)距離樣品封閉端約 5~10 公分之開口端熔融封閉，同時注意低真空計讀值有無上升的現象，以避免在封管的過程中外部空氣漏進石英玻璃管內。

接著將內含樣品的石英玻璃管小心置放於高溫爐 (furnace) 爐膛中段具有熱電偶溫度計 (thermal couple) 的附近並在爐膛兩端開口處以白色隔熱棉(其材質為  $\text{Al}_2\text{O}_3$  最高耐熱溫度為 1100 度若超過則會產生脆化現象) 封住出口避免因內外空氣對流造成爐膛加熱不均勻。並將面板上的加熱溫度鍵調至 700~800 (由於參雜微量雜質的鈦金屬，在室溫下之晶格結構為六方最密堆積(可簡寫為 hcp)稱為  $\alpha$ -Ti，假若超過它的晶格結構相變溫度 882  $^{\circ}\text{C}$ ，它將轉變成體心立方的結構(又稱為  $\beta$ -Ti)，其加熱時間持續 14 天接著緩慢降溫，而整個過程我們又稱為退火 (annealing)。由於在高溫下石英管中的樣品活性變大，因此很容易與氣體產生化學反應這時包裹在外的鉭薄片具有吸附管內殘存氣體( $\text{N}_2, \text{O}_2$  等等)能夠達到避免樣品與之反應的目的。之後從石英玻璃管取出樣品並撕掉鉭薄片(若有少部分的鉭薄片附著在樣品表面上儘量用砂紙將它磨掉避免因此造成樣品的量測誤差)。

接著將處理過的樣品用點焊機 (spot welder) 將烘烤過的白金線 (Pt-wire) 與樣品焊在一起，因為烘烤過的白金線會呈現較為柔軟的特性如此往後在樣品座上比較容易纏繞固定在接點(pin)上而減少在繞線的過程中過度拉扯造成樣品的導線脫落。如此可減少量測訊號的雜訊 (導線與樣品的接觸不良所致)。將準備好的樣品置放於  $^3\text{He}$  低溫恆溫器 ( $^3\text{He}$  inserlet) 的樣品座 (sample holder) 上，先用 LR-700 交流電阻橋量測其電阻值雜訊變化是否在正常值範圍之內 (約數個 nano-Volt 的大小) 再將  $^3\text{He}$  低溫恆溫器封 can 抽真空持續數小時並保持內部真空度在 7~12 mtorr 左右，放入約 5 c.c. 的氦氣做為  $^3\text{He}$  低溫恆溫器的交換氣體接著放入液態氮

中降溫而此步驟稱為預冷 (pre-cooling) 大約經過一小時後， $^3\text{He}$  低溫恆溫器內部的  $^3\text{He}$  pot 溫度將由室溫自然降至 80 K 左右再將其放入液態氦中並保持以每分鐘將恆溫器下降約 0.5 公分左右的速度，應避免下降速度過快將導致儀器在短時間之內驟冷驟熱而減少其使用壽命，同時液態氦也會揮發過快造成不必要的浪費。

Fig. 1—Assessed Ti-Cr Phase Diagram

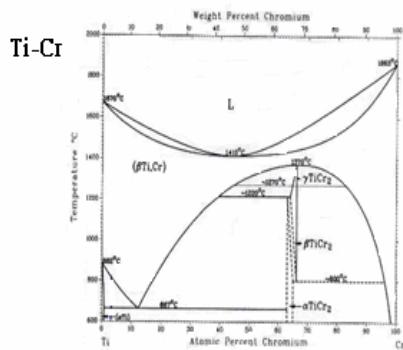


Fig. 1—Assessed Ti-Mn Phase Diagram

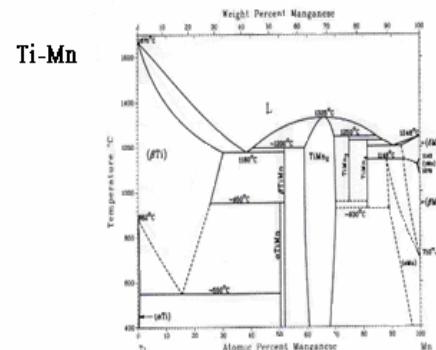


Fig. 1—Assessed Ti-Ni Phase Diagram

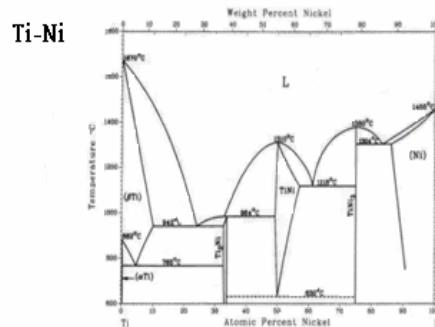


Fig. 1—Assessed Ti-Fe Phase Diagram

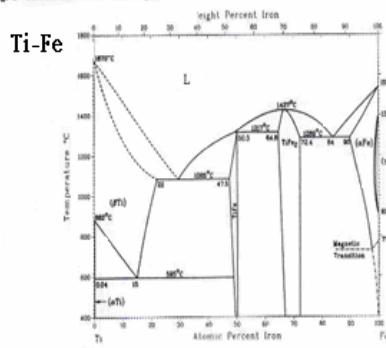


Fig. 1—Assessed Ti-Co Phase Diagram

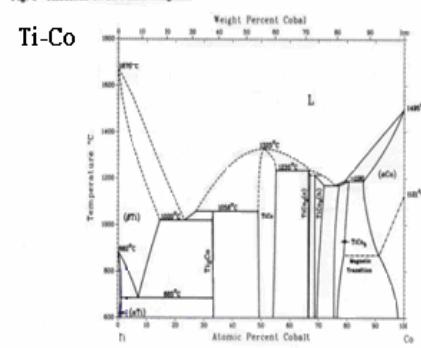


圖 3-1 分別參雜鉻、錳、鐵、鈷、鎳等金屬元素的鈦合金相圖

圖 3-2 表示樣品位於具有 12 個量測訊號用接點(同時可測量三個樣品)的樣品座(sample holder) 其俯視與側視的相對位置。其中，銀色長條型代表樣品被橘色的 GE.varnish(其特性為導熱卻絕緣)固定於樣品座上，而紅色長方形為無氧銅座，其外層包覆捲煙紙如此可達到絕緣但具有良好導熱的特性。接著每一個樣品皆以點焊方式，將事前已經過烘烤數秒鐘而軟化的四條大約 1 公分的白金線當作導線固定在樣品上。白金導線的另一端則用低溫焊錫(Wood's metal 其熔點約在 77 左右)焊接在接點上。

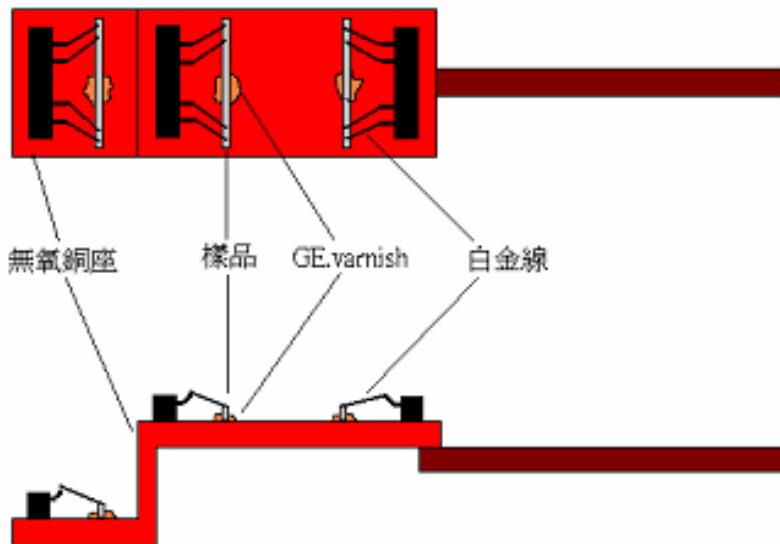


圖 3-2  $^3\text{He}$ 低溫恒溫器樣品座之俯視與側視圖

圖 3-3 表示  $^3\text{He}$ 低溫恒溫器之量測系統分別以特殊訊號線 GPIB cable (其國際通用編號為 IEEE-488)來連接低溫恒溫器、量測儀器、高頻雜訊隔離裝置以及個人電腦之間的訊號傳輸，例如讀取溫度計 ITC-503 的樣品溫度值、讀取 LR-700 交流電阻橋的樣品電阻值同時上述量測儀器各自接地如此能夠降低雜訊干擾，並且分別連接到 ISO-488 高頻雜訊隔離裝置。接著 ISO-488 連結至個人電腦與防斷電系統

(簡稱UPS)。

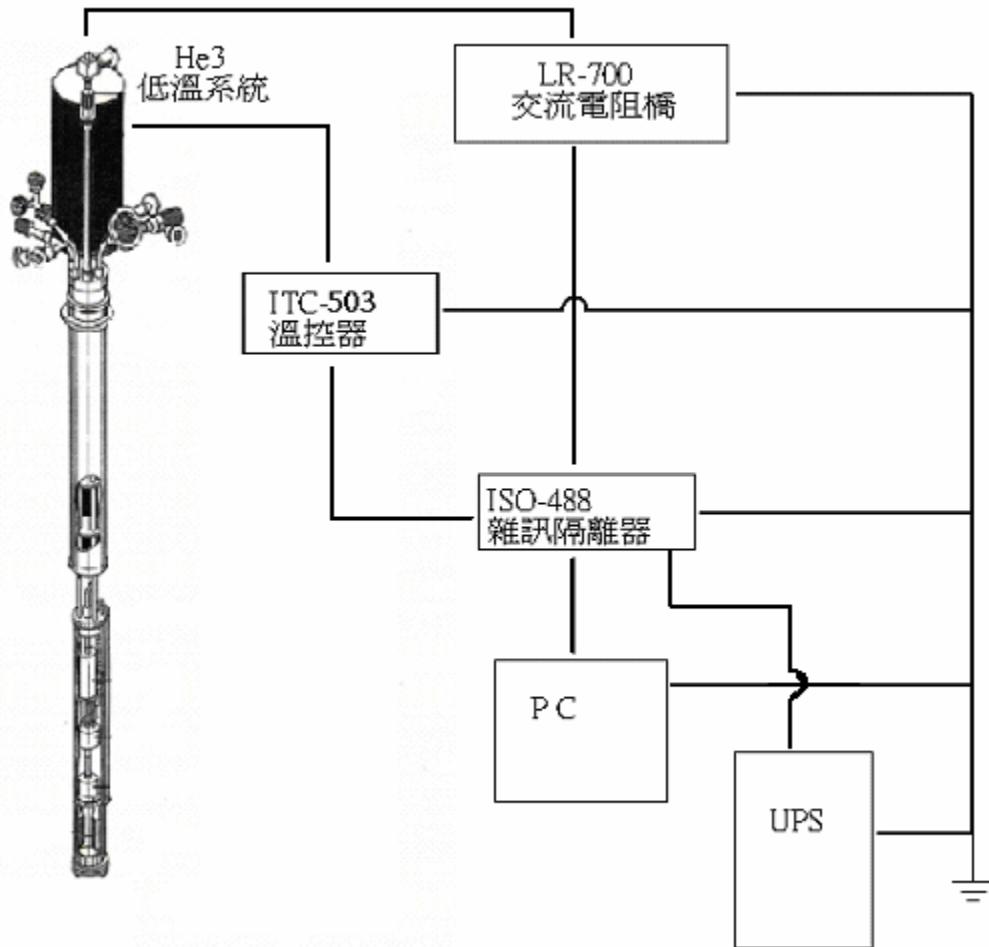


圖 3-3  ${}^3\text{He}$  低溫恆溫器之量測系統示意圖

### ${}^3\text{He}$ 低溫恆溫器原理：

一般在量測過程中，大致可分為四個階段來達到降溫目的：

1. 為了減少液態氮的浪費可事先放入較為便宜的液態氮中待儀器達平衡溫度時大約在 77 K 附近(此階段又稱為預冷過程 pre-cooling process)。
2. 以每分鐘下降一公分的速率緩緩放入液氮桶中，經過大約時  ${}^3\text{He}$  pot 的溫度可降至 5 K 左右而達到平衡狀態。

3. 旋開連接 1 K pot 之針閥並利用乾式幫浦將 can 周圍的液態氦吸入 1 K pot

中因為幫浦持續被抽走 pot 液面揮發出的氣體分子導致 pot 的溫度降低，

最後會在 1.8 K 附近達成平衡。

4. 旋開閥門，利用連通到 can 外的不鏽鋼細管(將延伸纏繞於 sorb 器壁周圍直

到閥門)將 can 周圍的液氦吸入藉此達到冷卻 sorb 器壁，則 sorb 的整體溫度將

降至 45 K 以下，此時 sorb 內部的多孔活性碳便會開始吸附  $^3\text{He}$  氣體分子以傳

導方式把熱帶走而導致  $^3\text{He}$  pot 的溫度降到 0.3 K。

### $^3\text{He}$ 低溫恆溫器操作流程：

#### #封 can



1. 用酒精沾濕無塵紙，輕輕擦拭  $^3\text{He}$  inserlet 的 can seal 外表面部份，注意不可過度用力以免顆粒刮傷表面而造成漏真空。

2. 同樣以沾有酒精的無塵紙擦拭 can 的上緣內表面部份(與 seal 相接合的部份)，應避免細微顆粒刮傷 can 的內表面。

3. 在  $^3\text{He}$  inserlet 的 can seal 處以及 can 的上緣部份(與 seal 相接合的部份) 均勻地塗上一層薄薄的真空膠(grease)。

4. 將機械幫浦抽真空的塑膠管接上 sample space 閥門，但需確定此時閥門應呈現旋開的狀態，以免因管路不通而無法抽去 sample space 內部殘餘的氣體分子導致真空度不足而發生掉 can 的危險。

5. 緩緩地套上 can 避免真空膠沾到 inserlet 內部管路的微小孔洞導致堵塞液

氮以及氦氣流通路線，當 can 的上緣達到距 seal 上緣剩下約 1/4 高度時，將 can 紓緩旋轉約 1/4 圈以便讓真空膠互相接觸的更均勻，另外一手按下機械幫浦的開關則開始將把 sample space 抽真空。

6.至少靜待三小時直到低真空計的壓力讀值維持在 10 mtorr 左右。

7.利用金屬膠帶將 1 K pot 及 sorb 兩連外不鏽鋼細管固定在 can 上並各在其開口端接上熱縮套管(切勿將膠帶黏在管口接合處)。

#### #降溫測量樣品

1.分別將氦氣球吹入 1 K pot 及 sorb 之閥門約 3 到 4 次,第一次(閥門旋開 2 圈)再依次遞減閥門旋開圈數,並用燒杯盛水測試管口產生氣泡之速度(每 2 秒產生 1 顆)。



2.旋緊 can 之閥門,關掉機械幫浦及真空計電源再拔掉抽真空之管子

3.利用氦氣球 purge can 閥門管口端再套入管口。

4.迅速旋開再旋緊閥門讓約一個小指節空間的氦氣作為 sample space 的交換氣體。

5.裝上氦氣回收管。

6.將<sup>3</sup>He inserlet 插入液氮桶中(須令<sup>3</sup>He inserlet底端高於液氮桶一個拳頭以上)。

7.插上溫度計及樣品訊號線接頭。

8.打開並觀察 ITC-503 上之 sensor 1 的讀值,溫度從 300 K 降到 100 K 約需

40 分鐘(此步驟稱為預冷)。

9.等到溫度降至 90 K 左右將<sup>3</sup>He inserlet 拔出液氮桶並迅速插入液氮桶(事先

需量測液氮桶內液面高度)。

10. 旋緊 1 K pot 及 sorb 之抽氣閥門並將 mano state 及乾式幫浦之氣體抽入管口接上。

11. 先抽 1 K pot 並打開大閥再小心旋開針閥閉免針閥被水氣凍住而無法旋轉, 靜待 2 分鐘再關上針閥。

12. 再抽 sorb 閥(經由乾式幫浦聲音變低沉可判定有抽到氦氣)。

13. 插上溫度計及樣品訊號線接頭並以每 5 分鐘下降 5 公分速率緩緩下降直到桶口距 inserlet 頸部 65 公分為止。

14. 觀察 ITC-503 上之 sensor 1 讀值將平衡於 4.9 K 到 5.1 K。

### #凝結<sup>3</sup>He 液體 (Condense)

1. 打開電流源使電流值固定在 10 微安培, 電壓計 195 A 調至毫伏特的範圍 750 mV 到 850 mV 是正常範圍。

2. 旋開針閥利用減壓降溫原理此時 sensor 2 之讀值會降至 1.7 K 左右。

3. 靜待 30 分鐘讓<sup>3</sup>He 氣體凝結成<sup>3</sup>He 液態。

4. 旋開 sorb 閥, 利用(<sup>3</sup>He 之沸點為 2.9 K) sorb 內多孔狀活性碳低於 45 K 具有吸附作用, 吸附<sup>3</sup>He 氣體由減壓降溫原理再次將連接樣品座的<sup>3</sup>He pot 溫度降至 0.3 K。

圖 3-4 為 $^3\text{He}$ 的蒸發與凝結的示意圖，由於 $^3\text{He}$ 為 $^4\text{He}$ 的同位素其沸點為 2.9 K，通常以氣體的形式存在於 $^3\text{He}$ 低溫恆溫器容器(dump)之中。旋開 1 K pot針閥(needle valve)當 $^3\text{He}$  pot溫度隨著等卻過程而降低到 1.7 K左右時， $^3\text{He}$ 開始凝結成液滴狀而附著在內管壁表面上，並沿著管壁流到 $^3\text{He}$  pot底部；旋開sorb連接抽氣管路的閥門直到液態氮經由連接到外部而吸取液氮統內的液氮之細管，也因為它圍繞在sorb外表面會間接吸收sorb所提供的熱量。隨著sorb溫度降至 45 K以下時，其內部的多孔狀活性碳開始產生吸附位於 $^3\text{He}$  pot的 $^3\text{He}$ 液體表面揮發出的 $^3\text{He}$ 分子，因為 $^3\text{He}$ 液體表面的蒸氣壓降低，令表面的 $^3\text{He}$ 分子吸收內壁的熱能而揮發出來。如此一來， $^3\text{He}$ 的液體會逐漸減少同時 $^3\text{He}$  pot的溫度也會降到 0.3 K左右。



	溫度計所在位置	溫度計名稱	可量測溫度範圍
Channel 1	Sorb	Allen Brandly	0.3 K~250 K
Channel 2	$^3\text{He}$ pot	Carbon glass	0.3 K~300 K
Channel 3	$^3\text{He}$ pot	$\text{RuO}_2$	0.3 K~9.8 K

表 3-1 ITC-503 溫控器控制面板與 $^3\text{He}$ 低溫恆溫器之對照表

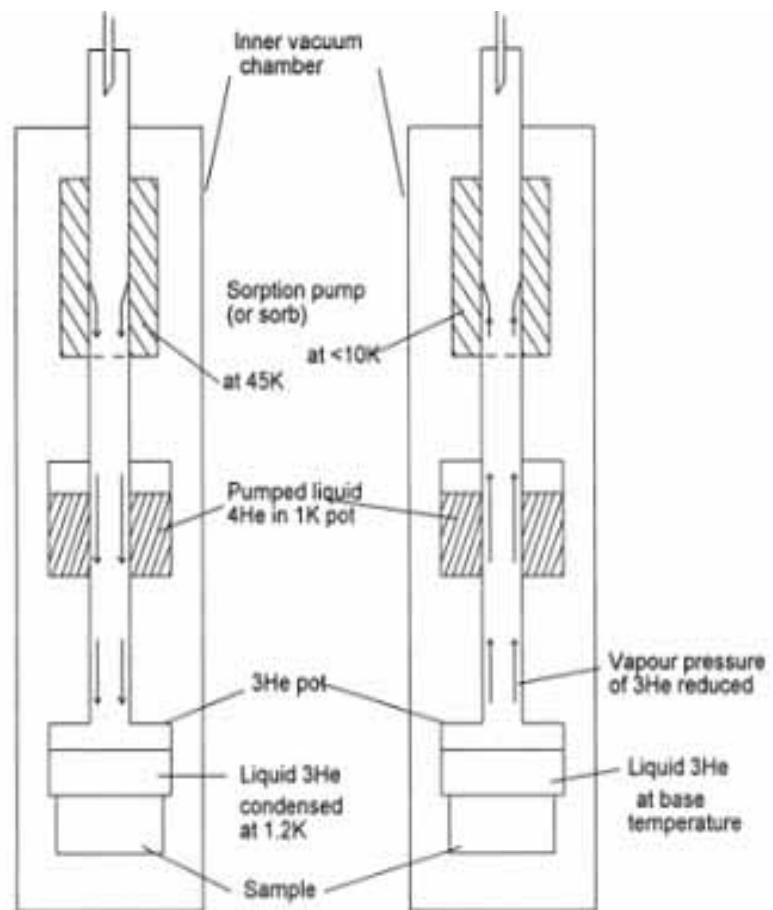


圖 3-4  $^3\text{He}$  pot內之 $^3\text{He}$ 凝結與揮發示意圖

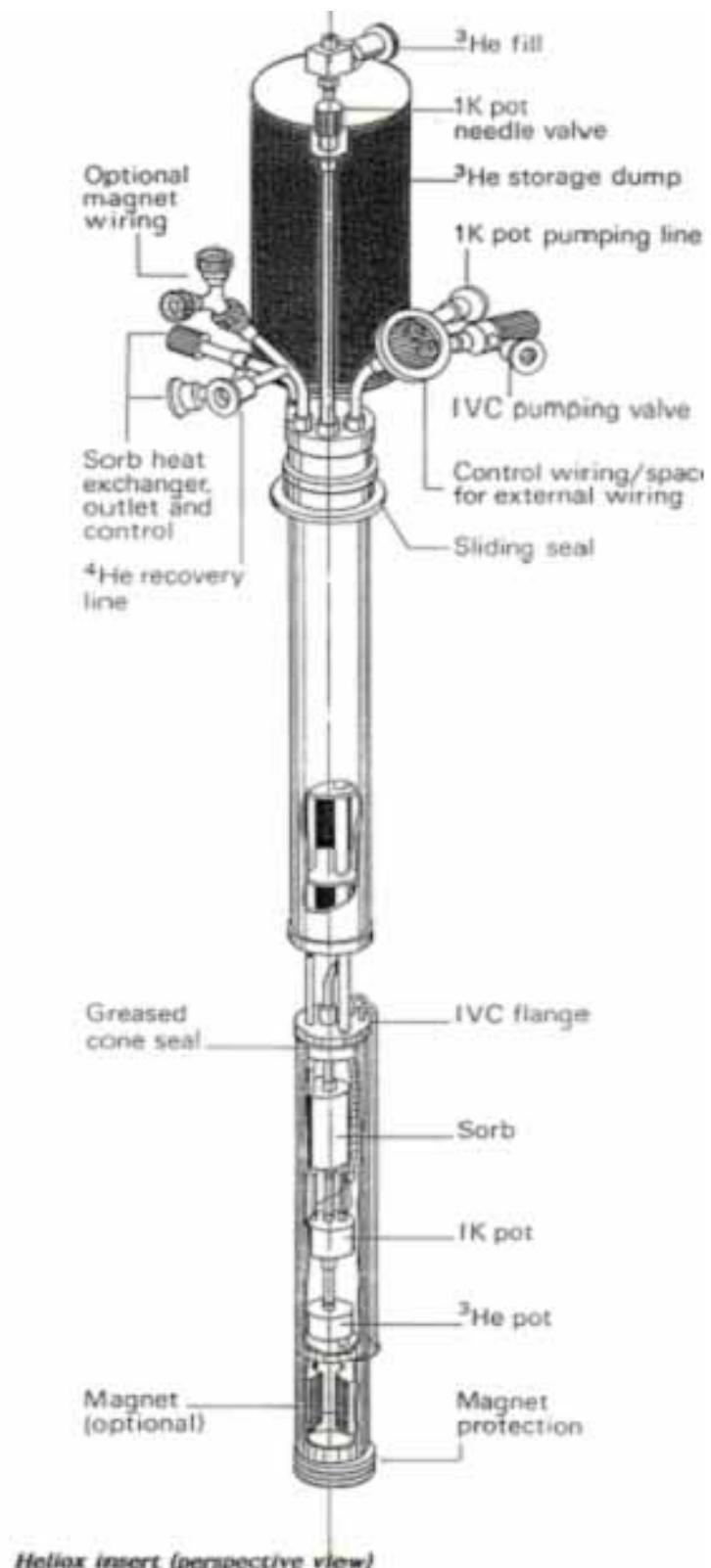


圖 3-5  $^3\text{He}$  低溫恒溫器剖面圖：

## # 電弧爐 (Arc-melting furnace)

### # 烧熔金属

1. 將腔體通入氬氣並拆下樣品座置放鋯金屬及樣品。
2. 打開機械幫浦及冷卻循環水。
3. 打開低真空計 (觀察讀值是否在幾分鐘之內降至  $5 \times 10^{-2}$  torr)。
4. 旋開木板上旋鈕令機械幫浦抽腔體約過 15 分鐘其內壓力降至  $5 \times 10^{-2}$  torr。
5. 旋緊木板上之旋鈕。
6. 打開氬氣瓶, 將三向分流閥之箭頭轉向腔體方向再調整氬氣瓶上之流量計至刻度 2 將氬氣吹入腔體大約 3 至 5 分鐘。
7. 三向分流閥箭頭轉至關, 關上流量計, 旋開木板上之旋鈕利用機械幫浦將腔體真空抽至  $5 \times 10^{-2}$  torr, 並計時靜待 15 分鐘。
8. 重覆步驟 3 至 6 約 4 次。
9. 先打開循環冷卻水再按下電弧電源供應器 power 按鈕 (調整適當電量)。
10. 將濾光片放置於腔體前 (燒熔時眼睛須在濾光片後方以防止被拉出電弧所產生的強光所傷害視網膜)。
11. 雙手握住鎢棒木質握柄上半部單腳接著踩踏放電踏板, 開始拉出電弧。
12. 將電弧移到鋯, 鎢棒尖端距其 0.5 至 1 公分 (應避免尖端碰到被熔融的金屬)。
13. 先反覆燒熔鋯金屬數次 (4 至 5 次) 以吸附殘餘氧氣, 接著燒熔樣品(切

記每次燒熔時間不可超過 30 至 55 秒或者讓腔體內部溫度保持約低於 65 左右)燒熔不同熔點之樣品必須調整相應電弧溫度 (由電流大小決定電弧溫度) 。

### #拆卸及清潔各部零件

- 1.先在桌上鋪上無塵紙。
- 2.旋緊木板上之旋鈕並關上機械幫浦電源且將空氣洩入該段管路中。
- 3.將亞氣通入腔體。
- 4.把鎢棒尖端置放於腔體內部銅座旁邊的小洞中,拆下銅質樣品座。
- 5.將三向閥旋至關再旋緊亞氣瓶閥門。
- 6.緩緩地將鎢棒垂直拉出且避免碰觸到真空膠。
- 7.依序旋開腔體上部銅蓋上方的螺絲。
- 8.依序旋開三根支撐銅蓋的支柱。
- 9.單掌拿起上部銅蓋並小心側置避免拉扯水管路。
- 10.拿起玻璃罩置於無塵紙上。
- 11.取下鐵弗龍球。
- 12.用鑷子將上下銅蓋及鐵弗龍球內溝槽之 O-ring。
- 13.以乾淨無塵紙沾酒精擦拭各部零件 (O-ring 則不可沾酒精) 。

### #安裝

- 1.將 O-ring 塗上真空膠並且依反順序裝回該零件。

2. 在玻璃罩上下圓截面用真空膠均勻塗佈於外半圈上。
3. 在鐵弗龍球赤道及北迴歸線之區域用真空膠均勻塗佈。
4. 裝回玻璃罩並緩緩地水平蓋回上部銅蓋,接著依序鎖回三根支柱。
5. 將鐵弗龍球 (O-ring 在上)塞回上部銅蓋之洞中並蓋上罩球銅蓋依序鎖上螺絲(不需太緊)。
6. 真空膠均勻塗佈在連接鎢棒的銅質部分有明顯兩圓環之間的區域。
7. 緩緩地垂直插入鎢棒(不可沾上真空膠)並適當地調整罩球銅蓋螺絲的鬆緊度令鎢棒可方便移動且不影響真空度.再將針尖置於銅質底座之小洞中。
8. 用沾有酒精的無塵紙將樣品底座側面的真空膠擦乾淨，此外承接樣品的表面須用菜瓜布以清水沖刷乾淨。
9. 將 O-ring 套回樣品底座側面之溝槽再以沾有酒精的無塵紙擦拭真空膠。
10. 於 O-ring 外緣再次塗上被抹去的真空膠。
11. 雙手握住樣品座握柄緩緩向上塞入腔體下方洞中並卡住樣品座固定卡鉗。

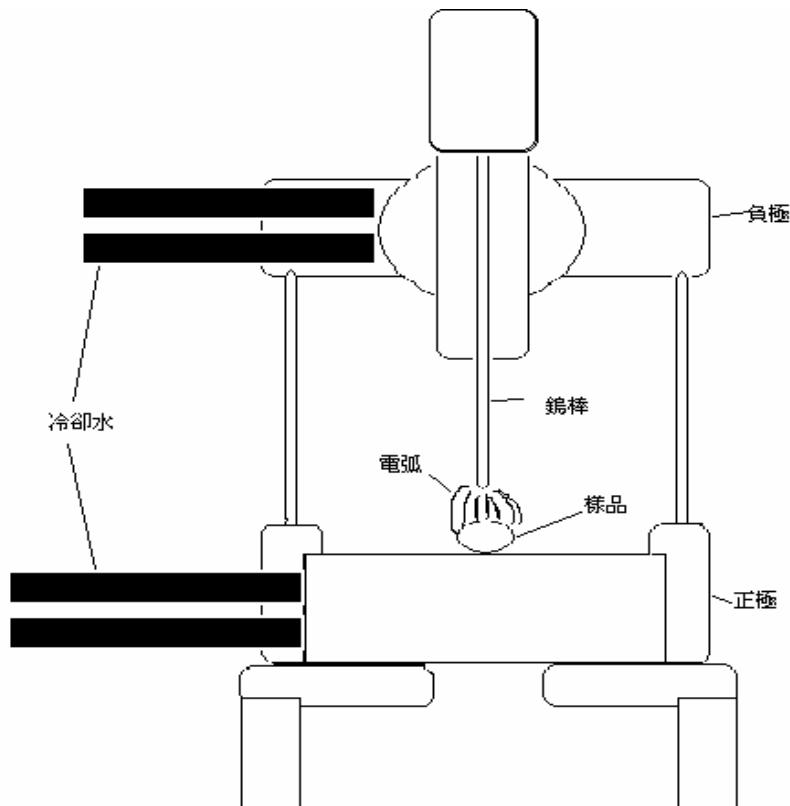


圖 3-6 電弧爐構造示意圖

## # 乙炔燄操作流程

### # 使用前檢察

1. 檢查乙炔鋼瓶是否有漏氣 (若有漏氣將會產生異味)。
2. 檢查乙炔及氧氣鋼瓶是否旋緊, 檢查壓力計讀值是否為零。
3. 旋開握柄上乙炔旋鈕以洩放管路中殘存氣體之後再旋緊。
4. 旋開握柄上氧氣旋鈕以洩放管路中殘存氣體之後再旋緊。

### # 操作流程

1. 確定握柄上乙炔及氧氣旋鈕為關緊。

2. 旋開乙炔瓶調整乙炔出氣壓力計  $P=1 \text{ Kg/cm}^2$ 。

3. 旋開氧氣瓶調整氧氣出氣壓力計  $P=2 \text{ Kg/cm}^2$  。
4. 先開握柄上之乙炔旋鈕至適當出氣量 (切不可先開氧氣) 在出氣口點火, 調整火燄至大小 (以不要冒出黑煙為最低限度) 。
5. 旋開氧氣並調整出氣量成開口火燄分為內層明亮藍色外層淡藍色。
6. 操作完畢先關氧再關乙炔。
7. 先關氧氣瓶再關乙炔瓶。
8. 旋開握柄上乙炔旋鈕以洩放管路中殘存氣體之後再旋緊。
9. 旋開握柄上氧氣旋鈕以洩放管路中殘存氣體之後再旋緊。
10. 檢查乙炔及氧氣鋼瓶是否旋緊, 檢查壓力計讀值是否為零。
11. 檢查乙炔鋼瓶是否有漏氣(若有會產生異味) 。
- # 注意事項
1. 回火裝置設在乙炔瓶頸與管路交接處。
2. 若發生回火立即關掉握柄上之氧氣旋鈕而乙炔旋鈕不要關繼續出一段時間，避免火焰迅速逆流回到乙炔瓶中造成爆炸的危險。
3. 開始操作先開乙炔旋鈕, 燒熔結束操作先關氧氣旋鈕。
4. 右手握握把可用食姆指旋開氧氣旋鈕。
5. 左手食姆指調整乙炔旋鈕。
6. 氧氣瓶高壓計範圍 0 至 4000 psi 低壓計範圍 0 至 400 psi。
7. 乙炔瓶高壓計範圍 0 至 400 psi 低壓計範圍 0 至 60 psi。

## 高溫爐原理與操作流程:

其主要工作溫度介於 400~1100 °C 之間有別於烘箱受限溫度低於 400 °C 內部構造為加熱燈絲 (鎳)，上下各一圈但分別被白色石棉防火磚(氧化鋁)所包覆。如此可降低燈絲本身在高溫下的氧化速率並具有保溫效果 (即可均勻加熱內部空間)，然而必須注意避免在高溫、加熱或降溫狀態下掀開高溫爐蓋子，否則將因巨大的溫差導致防火磚劇烈收縮而產生脆裂現象。假如裝載樣品之石英管並未完全塞滿兩端圓形洞口，則需要以隔熱棉 (由氧化鋁組成，當溫度高於 1100 °C 時將會產生硬化)塞住洞口可減低因空氣對流而造成腔體內部溫度梯度過高而不均勻加熱。

### 操作流程:



- 1.按下高溫爐前方面板上的按鈕 1 直到螢幕出現 program 再按上下鍵令程式保持 idle 狀態。
- 2.再按按鈕 para 數次直到螢幕出現 r1 再按上下鍵設定所欲溫度之上昇速率 (°C/分)。
- 3.再按按鈕 para 數次直到螢幕出現 L1 再按上下鍵設定所欲固定之溫度 (°C)。
- 4.再按按鈕 para 數次直到螢幕出現 d1 再按上下鍵設定所欲固定時間(分)。
- 5.再按按鈕 para 數次直到螢幕出現 r2 再按上下鍵設定所欲溫度下降速率 (°C/分)。

6. 再按按鈕 para 數次直到螢幕出現 L1 再按上下鍵設定所欲固定之溫度 (°C)。

7. 再按按鈕 para 數次直到螢幕出現 d2 再按上下鍵設定所欲溫度之時間 (分)。

8. 使用完畢後注意需將 set point 值降至零並將 program 調至 idle 狀態再關掉電源開關。

其中，Set point 表示待機狀態下的溫度，idle 代表待機狀態此時程式停止執行且溫度會回到 set point、hold 表示保持程式繼續執行的狀況下而能夠調整加熱時間與加熱溫度。r1 表示第一段升溫速率，L1 表示第一段上升停在某一個溫度，d1 代表停留在該溫度的時間，r2 表示第二段降溫速率，L2 表示降溫後停止在某一  
個溫度，d2 表示停留在該溫度的時間。

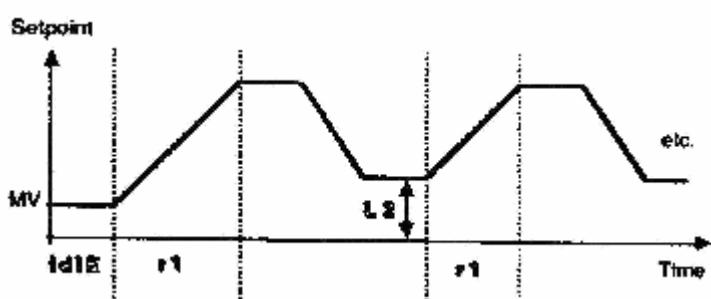


圖 3-7 高溫爐溫控程式之溫度與時間變化示意圖

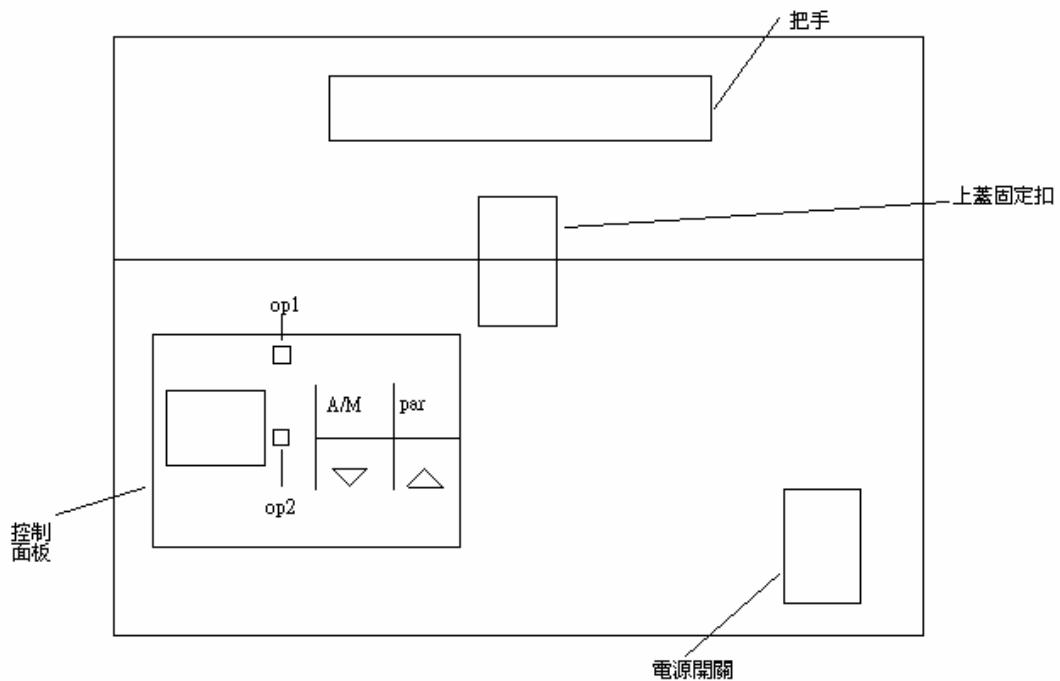


圖 3-8 高溫爐示意圖

**點焊機(spot welder)：**

其主要原理是利用上下兩細銅棒尖端夾住樣品時所產生尖端放電現象，而放出高熱軟化欲接合之金屬部分且同時上下銅棒尖端施力壓合金屬接觸點以達連接金屬的目的。依照樣品的厚度調整適當每秒功率(W/S)避免過大的功率燒毀樣品，依照經驗厚度為 2 mm 之樣品需外加每秒功率約 5 W/S 若厚度增為 4 毫米則每秒功率增為 7~10 W/s. 其操作方法如下：

腳踏兩段式踏板(第一段)使兩根細銅棒的尖端夾住兩金屬接合點,再踩第二段此時會瞬間釋放電流而加熱軟化導線並壓合導線與樣品的接著點之後再用夾子取出樣品。

使用前先以六角板手調整兩細銅棒之尖端在腳踩踏板至第一段時兩尖端恰好接觸將六角板手旋緊.再調整鬆緊螺絲其目的是使點焊懸臂保持適當距離，避

免過緊而導致腳踏板無法保有兩段式功能

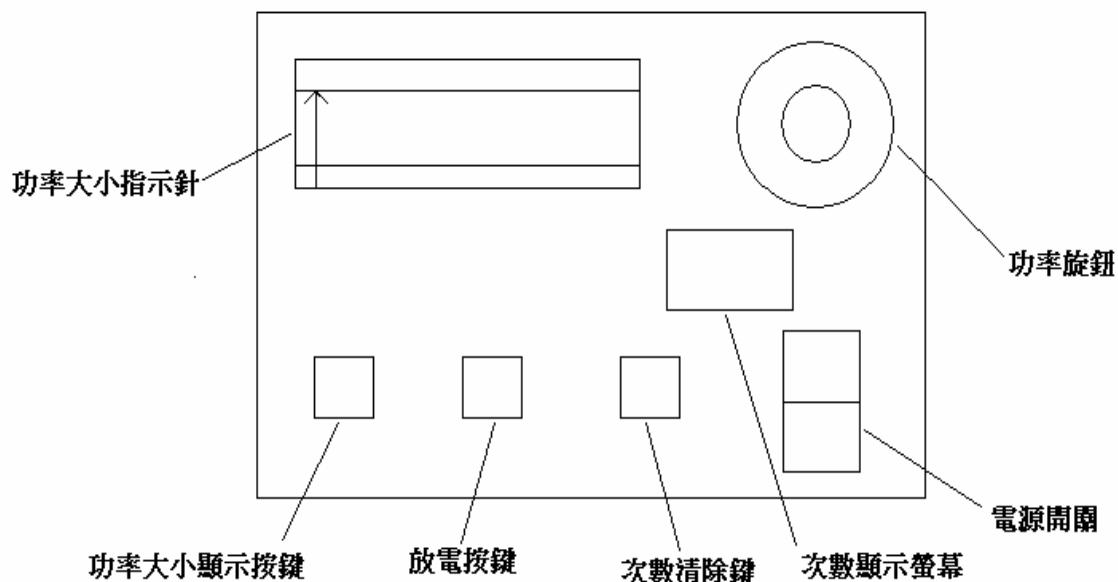
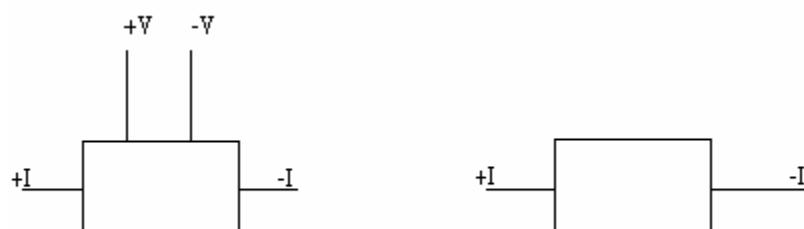


圖 3-9 點焊機控制面板示意圖

四點量測法與兩點量測法：



一般量測樣品的電阻值其方法大致可分為兩類：四點量測法(four probe method)及兩點量測法(two probe method)。簡而言之，外觀上差別在樣品接上四條導線或兩條導線而就量測訊號上的差異在四點量測法可以量到比較精確的電阻值(在待測量樣品電阻遠小於導線與接點電阻的情況下)，因為此法可將樣品上導線及樣品與導線之接點電阻值忽略不計。若利用兩點量測法則以上兩者皆須計算在總電阻值如此將增加量測訊號的誤差



四點量測法

兩點量測法

圖 3-10 四點與兩點量測法示意圖

我們可以利用 X-ray 繞射方法來了解樣品經由熱處理前後其結構上有何差異。隨著 X-ray 入射角的改變(假定  $\theta$  為入射光與晶面的夾角則入射光與反射光的夾角則為  $2\theta$ ，如圖 3-11 所示)，探測器會在某些角度量測出特別強的 X-ray 能量強度，也就是光在某些角度產生建設性干涉。並且不同的元素組成由於具有相異的晶格結構則會表現出不同的特徵能譜，我們由 Bragg 晶格繞射定律可得知：

$2d \sin \theta = n\lambda$  (其中  $d$  為兩晶面之間距， $\theta$  為入射光與晶面之夾角， $n$  為波之個數， $\lambda$  為波長)。

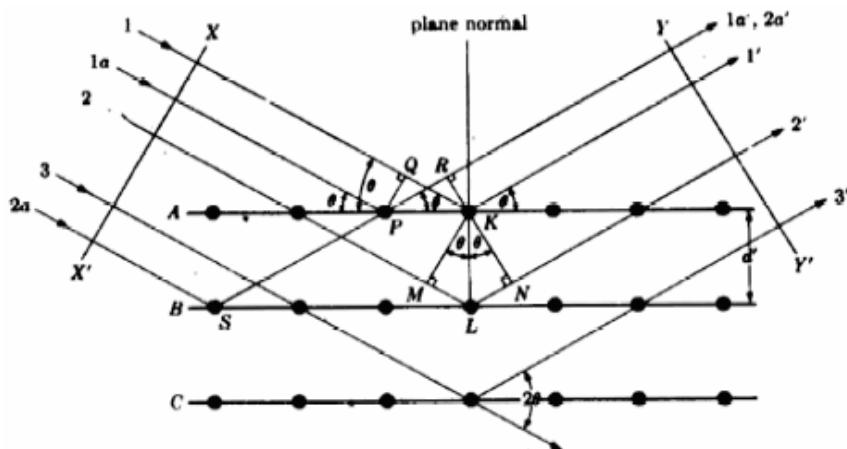


圖 3-11 Bragg 晶格繞射示意圖

#### 比熱量測原理：

本樣品利用熱弛豫法(Thermal relaxation Method) 來量測比熱。樣品的重量範圍在  $0.5 \text{ mg} \sim 15 \text{ mg}$  之間，而樣品的幾何尺寸為  $3 \times 3 \text{ mm}^2$  之正方形薄片。圖 3-12 為樣品座，其外部圓環為無氧銅材質它的特性為導熱極佳(針對整個系統的熱庫而言)，圓環接上四條金絲(97% 金 3% 銅的合金)連接經晶片。金絲一方面當作

$\text{RuO}_2$ 溫度計及Ni-Cr加熱膜方面用作導熱及散熱用。

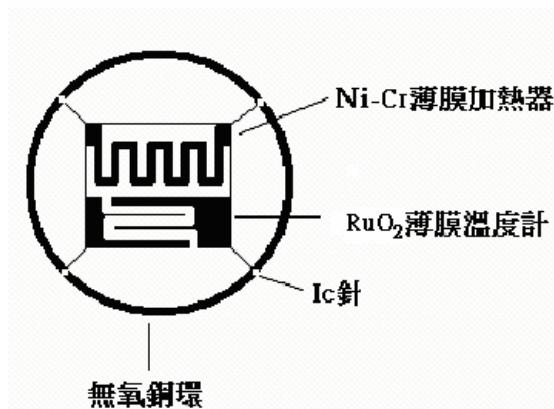


圖 3-12 比熱量測樣品座示意圖

若晶片四周真空足夠低的話，晶片的放熱應全由金絲散熱，實驗方才準確。

已知實驗所量到的整體熱容量為C:



其中 $C_S$ 為樣品比熱。 $C_h$ 代表背景比熱(包含晶片、 $\text{RuO}_2$ 、Ni-Cr、低溫膠)。

實驗時控制樣品的大小使樣品比熱大於背景比熱3倍以上。提供一固定功率  $P(t)$ 使 Ni-Cr 加熱膜加熱樣品，溫度達  $T$  (K)後，此時該系統的熱平衡方程式為：

$$K = \frac{P_0}{\Delta T}$$

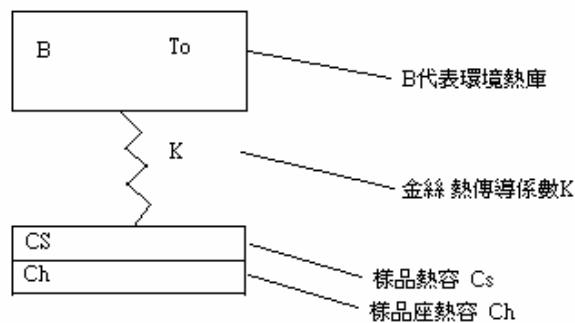


圖 3-13 樣品與環境之熱傳導示意圖

$$p(t) = \frac{CdT}{dt} + K\Delta T$$

當溫度穩定在  $T_0$ ，用 Ni-Cr 加熱膜提供  $P(t)$  使溫度升高  $\Delta T$  並達穩定  $T$ ；

$T_h = T_0 + \Delta T$ ；晶片及樣品熱量不斷地從熱阻係數  $K$  散熱到環境熱庫（銅環上）。若加熱功率固定為  $P_0$ ，且樣品溫度達穩定狀態，其所加的熱等於經熱阻所散的熱能，樣品溫度不隨時變，假若上式中的  $dT(t)/dt = 0$ ，我們能得到熱傳導係數  $K$ ：

$K = \frac{P_0}{\Delta T}$  當 Ni-Cr 加熱膜穩定供熱源且溫度  $T_h$  不再變化時，瞬間停止加熱  $P_0 = 0$ ：

$$\because 0 = C \frac{dT(t)}{dt} + K(T - T_0)$$

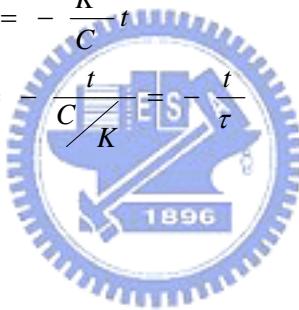
$$\rightarrow \int_{T_h}^T \frac{dT}{T - T_0} = - \int_0^t \frac{K}{C} dt$$

$$\rightarrow \ln(T - T_0) - \ln \Delta T = - \frac{K}{C} t$$

$$\rightarrow \ln \frac{T - T_0}{T_0} = - \frac{K}{C} t = - \frac{t}{C/K}$$

$$\rightarrow C = K \tau$$

$$\therefore \ln \frac{T - T_0}{T_0} = - \frac{t}{\tau}$$



而電腦控制並自動紀錄放熱及溫度，即繪出  $\ln \frac{T - T_0}{T_0}$  對  $t$  作圖，將可得到

斜率  $\tau$ 。由公式可得樣品的熱容量。熱容量除以樣品的每一莫耳重量即可求得樣品比熱。

#### 磁化率量測原理：

首先將長度在 7 mm 左右的樣品放置於感應線圈中心軸的圓柱無氧銅材質的空桶中，本實驗裝置連接在低溫恆溫器  $^3\text{He pot}$  的下方，並利用交流電源輸出交流電流經主線圈之後在線圈之中產生時變磁場，其主線圈所產生的所產生磁通量在感應線圈所造成的感應電磁場約為 20 毫高斯。並連接交流模式的超導量子干

涉儀(SQUID)如圖 3-14 所示為藍色虛線方框部分，再經過換算估計可得到樣品磁化率的約略值。如此則可以觀察樣品隨溫度變化其磁化率的變化趨勢，由於無法確切獲知鎖相放大器(Lockin)對訊號的放大倍率所以樣品的磁化率必非準確值(其中鎖相放大器擷取訊號的頻率固定在 15 Hz左右)。

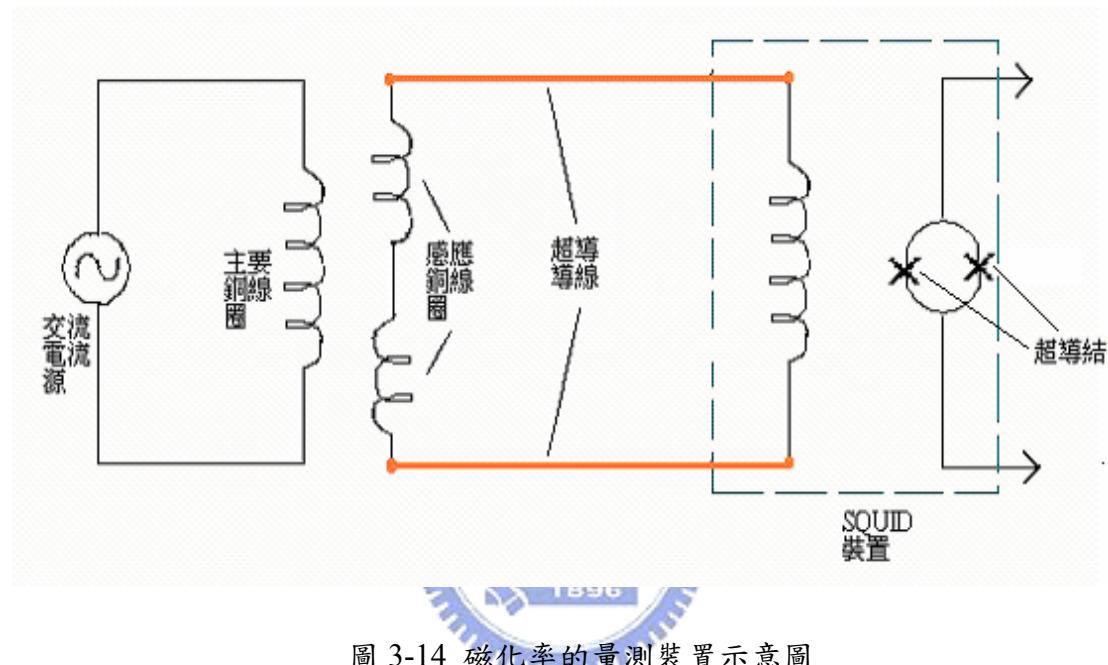


圖 3-14 磁化率的量測裝置示意圖

## 第四章

### 實驗結果與討論

在我們製作的一系列純鈦(99.999%)參雜微量的鐵磁性(<1%)過度金屬-鈷樣品的過程中，發現它們大致上可分為兩種類型：

第一種是鐵磁性雜質濃度(鈷)低於 50 ppm 時，製作這類樣品必須先將濃度以適當比例調配好的樣品，妥善地放置在電弧爐腔體之銅座上面。接著利用高溫電弧將樣品均勻熔融攪拌，待其冷卻之後，再利用電弧加溫熔融攪拌且重複上述程序七到九次。再將冷卻後的合金錠放入石英玻璃管之中封管後，置入高溫爐連續加熱兩個星期而溫度維持在 800 度左右並退火(annealing)。

第二種是鐵磁性雜質濃度(鈷)高於 50 ppm 時，製作樣品的步驟類似於第一種而唯一不同的是這類樣品並不需要在高溫爐之中加熱並退火(annealing)這個步驟，因為有文獻提及假若純鈦金屬內含的雜質超過一定量之後，並且經過退火的步驟，該合金內的雜質將被析出表面而導致內部雜質減少。此時所量測到的超導相變溫度會降低，同時也可間接說明被析出樣品表面的雜質並不會影響樣品本身的超導相變溫度。從實驗得到的結果是當一系列不同濃度分布在 50 ppm 到 8000 ppm 之間的樣品在真空中為  $5 \times 10^{-5}$  Torr 的石英玻璃管中經過高溫爐約兩周的熱處理退火之後，再利用  $^3\text{He}$  低溫恆溫器量測便發現所有的樣品其超導溫度皆降到 0.47 K 附近。如下圖 4-1 所示：

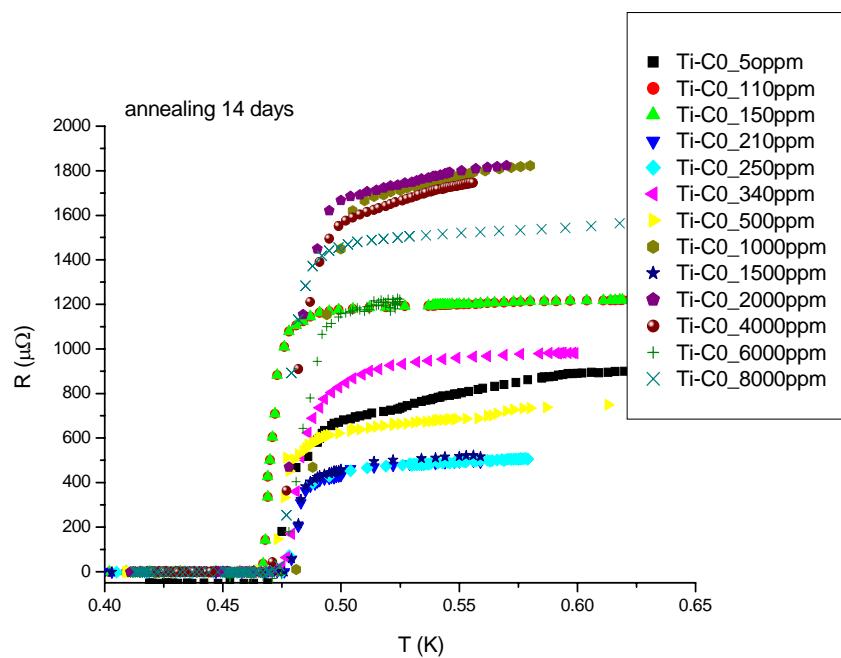


圖 4-1-1 樣品經過熱處理之後的電阻與溫度關係



樣品名稱	T <sub>c</sub> (K)	ρ <sub>300k</sub> ( $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ )	ρ <sub>5k</sub> ( $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ )	RRR	Length(mm) Wide(mm) Heigh(mm)	Current (mA)	Current density (A/cm <sup>2</sup> )
Ti5N (4 ppm)	0.425	53.2	3.9	13.3	9.3	1	0.1
					1.13		
					0.82		
Ti4N5 (10 ppm)	0.435	49.2	3.2	15.2	8.55	1	0.25
					0.8		
					0.5		
Ti-Co_15 ppm	0.445	65.9	4.1	16.1	7.15	1	0.3
					0.725		
					0.45		
Ti-Co_20 ppm	0.456	62.6	4.6	13.39	7.28	1	0.36
					0.587		
					0.465		
T4N (25 ppm)	0.462	54.1	2.7	19.8	7.6	1	0.09
					1.24		
					0.9		
Ti-Co_50 ppm	0.57	54.2	3.5	15.3	8.4	1	0.16
					0.85		
					0.725		
Ti-Co_110 ppm	0.58	55.1	3.5	15.7	8	1	0.17
					0.8		
					0.7		
Ti-Co_150 ppm	0.59	54.5	2.5	21.7	9	1	0.14
					0.9		
					0.75		
Ti-Co_250 ppm	0.599	58.5	2.5	22.6	7.8	1	0.26
					0.65		
					0.6		
Ti-Co_340 ppm	0.606	64.1	2.9	21.4	8	1	0.16
					0.9		
					0.7		
Ti-Co_500 ppm	0.674	57.4	4.9	11.5	9.55	1	0.26
					1.45		
					0.25		
Ti-Co_1000 ppm	0.878	59.3	3.6	16.2	9.1	1	0.18
					1.6		
					0.35		
Ti-Co_1500 ppm	0.965	58.7	5.4	10.8	8.85	1	0.28
					1		
					0.35		
Ti-Co_2000 ppm	1.145	57.9	5.3	10.9	8.2	1	0.19
					1.43		
					0.35		

Ti-Co_4000 ppm	1.445	60.4	4.8	12.4	10.04	1	0.27
					0.8		
					0.45		
Ti-Co_6000 ppm	1.628	56.6	5.1	11.1	8	1	0.3
					0.95		
					0.35		
Ti-Co_8000 ppm	2.04	58.2	4.6	12.6	9.5	1	0.67
					0.5		
					0.3		

表 4-1 為一系列樣品的參數

其中， $T_C = (T_L + T_H) / 2$  是超導相變溫度、 $T_L$ ：十分之一的殘餘電阻率(樣品轉變為超導態之前的電阻值)之相對應溫度值， $T_H$ ：十分之九的殘餘電阻率之相對應溫度值，RRR表示室溫電阻率 $\rho_{300k}$ 與低溫電阻率 $\rho_{5k}$ 的比值。

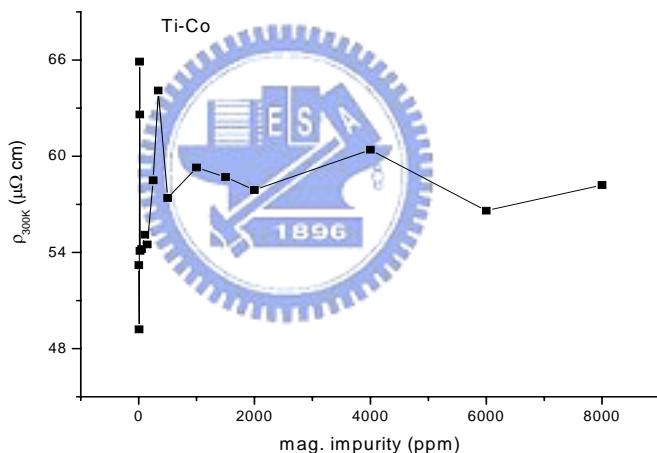


圖 4-1-2 室溫電阻率與含鈷濃度關係圖

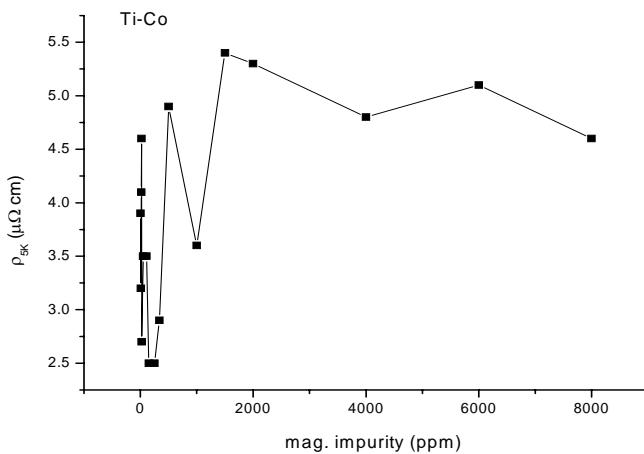


圖 4-1-3 低溫電阻率與含鈷濃度關係圖

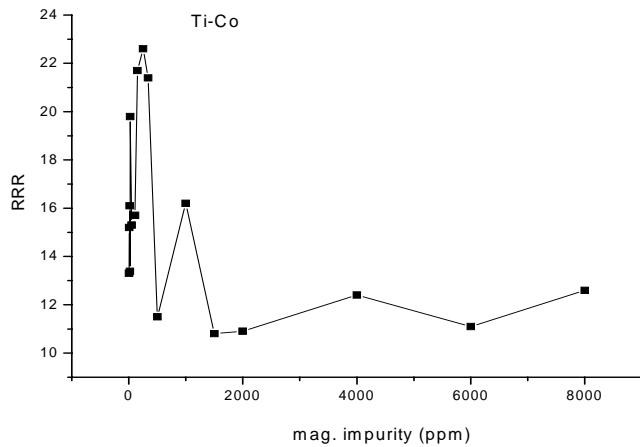


圖 4-1-4 室溫與低溫殘餘電阻率之比與含鈷濃度關係圖

下圖 4-2-1、4-2-2 表示樣品在經過熱處理(anneal)前後的 X-ray 圖譜，以 X-ray 打在樣品上並並旋轉樣品座來改變 X-ray 的入射角( $\theta$  從 0 度到 45 度)歷時約 2 小時，我們發現在熱處理之前其圖譜的半高寬較熱處理過之後的半高寬要來的寬，因為樣品本身的結構缺陷能夠經由熱處理的過程來改善其缺陷的問題，所以熱處理後的樣品其晶格結構要來的完整。同時反應在圖譜上就是特徵峰值的半高寬相對於熱處理前的樣品會比較狹窄。

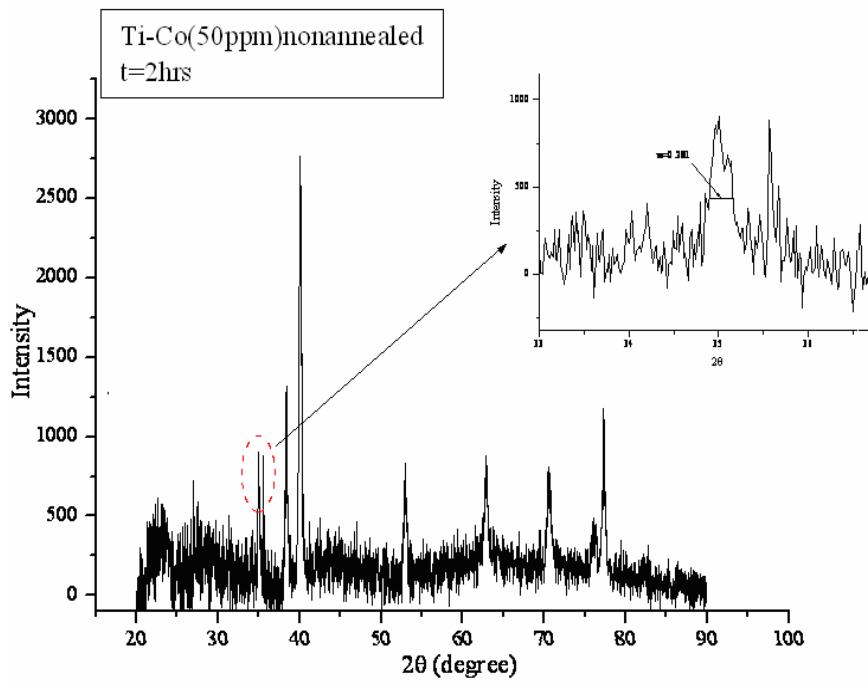


圖 4-2-1 Ti-Co 樣品退火前之 X-ray 圖譜

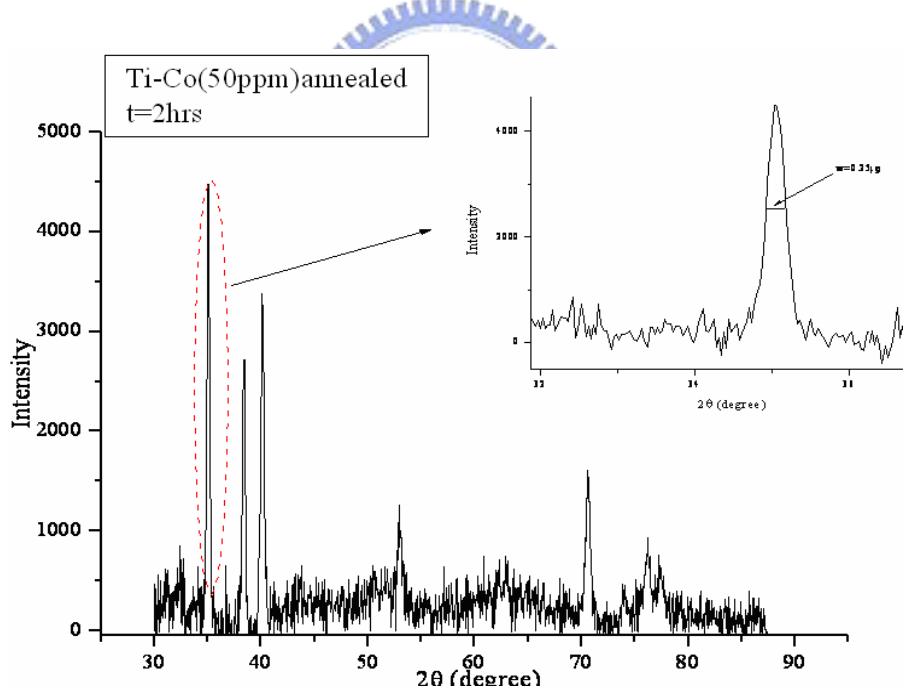


圖 4-2-2 Ti-Co 樣品退火後之 X-ray 圖譜

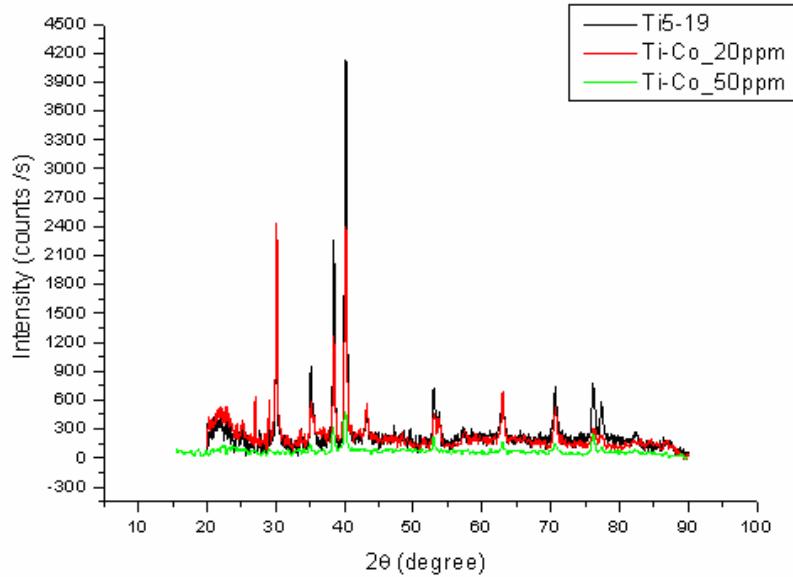


圖 4-2-3 Ti-Co 樣品經退火處理後的 X-ray 圖譜

圖 4-2-3 與圖 4-2-4 表示純鈦塊材以及分別參雜 20 與 50 ppm 鈷之樣品 X-ray 圖

譜(兩者差別在於是否消去背景值)，X-Ray 照射樣品歷時約 4 小時。其中三個樣品的特徵譜位置皆有相互重疊，而峰值的高低代表該樣品某一特定的晶格面向明顯與否並不十分重要，只要有峰值出現則存在某一特定晶面。

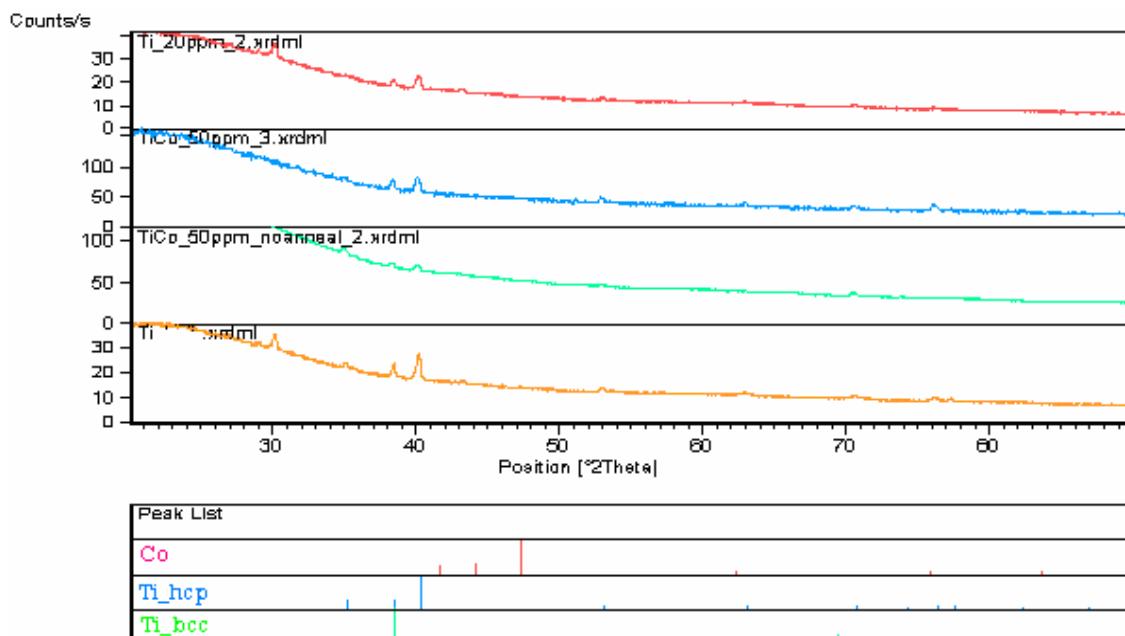


圖 4-2-4 一系列 Ti-Co 樣品尚未消除背景訊號之 X-ray 圖譜

圖 4-2-4 表示原本儀器在量測過程中，X-ray 不僅僅打在樣品上還會打在玻璃基座上，因此儀器接收到的訊號強度將包括玻璃基座(又稱背景訊號強度)與樣品。一般而言，入射夾角越小背景訊號強度越強，所以圖 4-2-3 隨著角度減小其相應強度則越大。再者我們能由下方元素特徵譜的位置對照表看出 4 組樣品絕大多數都有對準 Ti-hcp(即六方最密堆積的純鈦粉末)，而並未對準鈷的特徵譜，依照 X-ray 繞射圖分析樣品含量的誤差範圍在 3~5 %左右，則上圖是合理的結果。就量測 X-ray 繞射圖的經驗而言，有時候塊材的圖譜會多出一兩道峰值但是將其磨成粉末之後多餘的峰值便會消失，由上圖中純鈦與參雜 20 ppm 的樣品都在 2  $\Theta$  為 30 度產生峰值。然而是否由樣品中存在第二相的結構所造成的？在特徵譜位置對照表的 Ti-bcc 部份(鈦的第二種結構即體心立方堆積的純鈦粉末)發現並未存在 30 度的譜線，因此排除樣品存在第二相(second phase)的可能。

鈦參雜鈷的樣品其比熱大致上可分為兩部份：一個為樣品晶格振動(即為聲子)所貢獻的比熱簡稱  $C_{ph}$ ，另一個為樣品導電電子所貢獻的電子比熱簡稱為  $C_{el}$ 。其中，聲子比熱與溫度的三次方成正比而將其表示成： $C_{ph} = \beta T^3$ ；電子比熱與溫度的一次方成正比可將其表示為： $C_{el} = \gamma T$ 。因此樣品的總比熱表示如下，

$$C = C_{ph} + C_{el} = \gamma T + \beta T^3$$

其中  $\gamma$  為電子比熱係數， $\beta$  為晶格比熱係數。

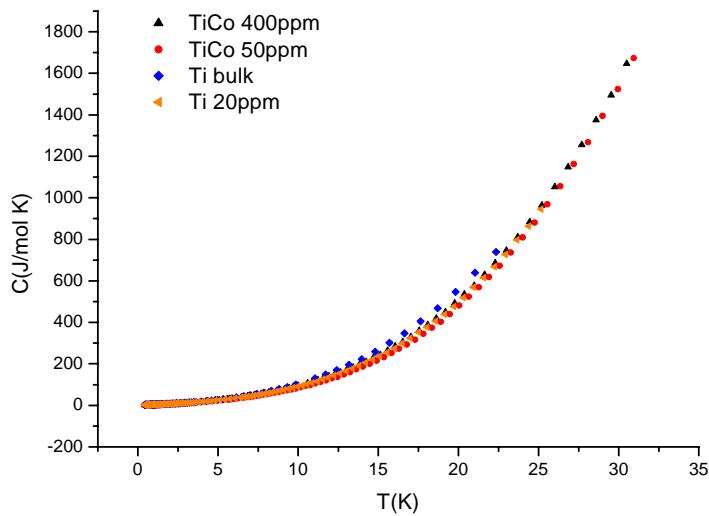


圖 4-3 鈦金屬參雜微量元素的比熱與溫度關係

從圖 4-3 的比熱與溫度關係圖中，我們發現原本樣品的比熱值會在超導溫度的附近產生突然往上變大，待到達一峰值之後便又迅速降至零的現象。由於比熱取決於樣品整體熱容量隨其溫度的變化量，然而本樣品的比熱與溫度關係圖並未看到這樣的變化，而可能的原因是樣品本身產生超導的比例過低而導致訊號解析不出樣品的比熱變化(變化太小)。

隨著溫度的降低，晶格比熱部分對樣品整體比熱的影響將越小反之電子比熱部分相對重要。若將比熱關係式同除以  $T$  則關係式變成： $\frac{C}{T} = \gamma + \beta T^2$ ，若將該關係式的  $\frac{C}{T}$  當做新應變數而  $T^2$  當做新自應變數，如此新的線性函數在 Y 軸的截距

便是電子比熱係數值  $\gamma$ ，而函數的斜率就是晶格比熱係數值  $\beta$ 。我們需要注意的是上述關係式的溫度適用範圍在 0.4 K 到 30 K 之間(稱之為低溫近似)方才成立，

因此這個溫度範圍的函數變化才會顯現一階線性遞減的趨勢下圖 4-4-1 即表示樣品的比熱除以溫度( $C/T$ )對溫度平方( $T^2$ )的函數關係，我們觀察就鈷濃度分佈由

數個ppm與到 400ppm的樣品其對溫度作微分時它們的斜率變化約在  $2\text{K}^2$ 左右變

為零，而隨著溫度的下降其斜率的變化由零變為負值。這樣的結果說明因為：

$\frac{C}{T} = \gamma + \beta T^2$ ，當溫度小到某一個程度時，雖然比熱與溫度同時減少但是溫度值

小到令  $\frac{C}{T}$  的值減少的斜率逐漸變緩，直到其斜率變為零接著  $\frac{C}{T}$  的值開始變大。

所以會觀察到圖 4-4-1 的值在  $2\text{K}^2$ 附近有開始往上翹的現象。當然在溫度為零時

$\frac{C}{T}$  的值是發散為正的無限大，則Y軸成為此函數的漸近線。

由表 4-2(圖 4-4-1 同樣可以觀察到)可以發現  $\gamma$  與  $\beta$  的值隨著雜質濃度含量的增加而上升，又因為電子比熱係數  $\gamma$  與費米能態密度  $n(E_F)$  存在以下的關係為：

$$n(E_F) = 212\gamma / (1 + \lambda)$$

其中  $\lambda$  為電子-聲子偶合常數， $n(E_F)$  表示單位原子單位電子伏的狀態數。因此  $\gamma$  的增加同時代表費米能態密度  $n(E_F)$  的增多；另外晶格比熱係數  $\beta$  與 Debye 溫度  $\theta_D$  相互之間的關係為：

$$\beta = \frac{1.944 \times 10^3}{\theta_D^3}$$

由上式可以發現晶格比熱係數與 Debye 溫度的立方成反比，因此隨著微量鈷濃度的增加其晶格比熱係數亦隨之變大然而 Debye 溫度卻不升反降。

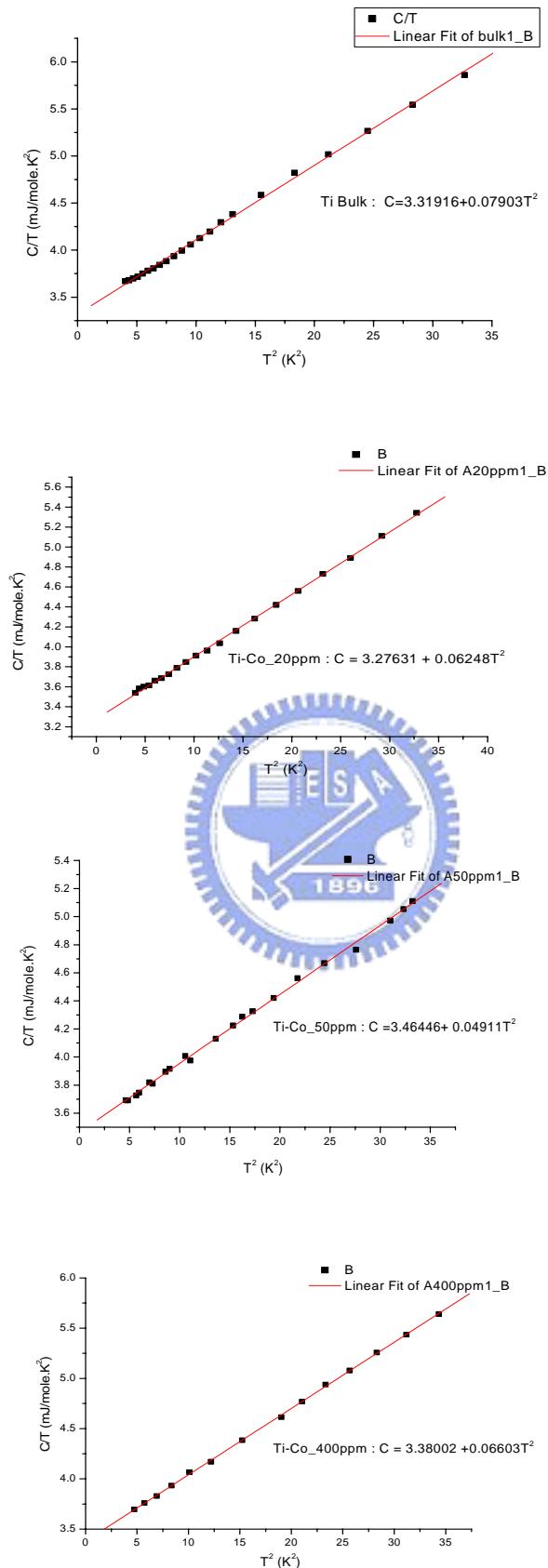


圖 4-4-1 鈦金屬參雜微量元素的比熱/溫度與溫度平方關係

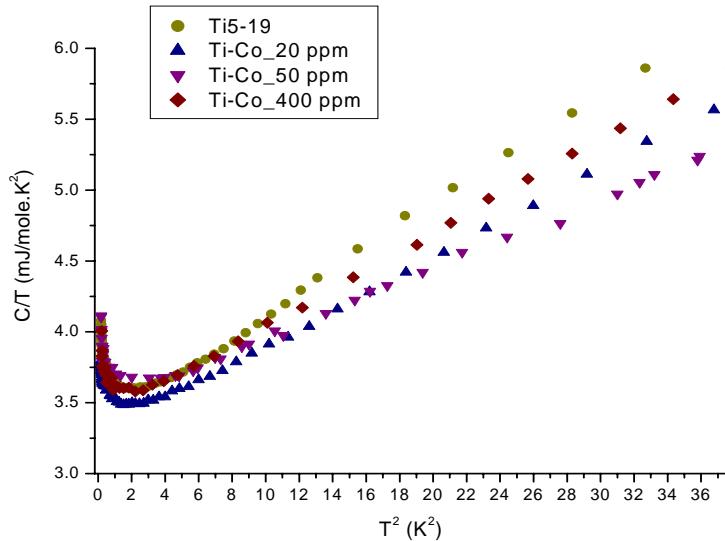


圖 4-4-2 鈦金屬參雜微量鈷元素的比熱/溫度與溫度平方關係

樣品名稱	純鈦	Ti-Co_20ppm	Ti-Co_50ppm	Ti-Co_400ppm
$\gamma$ (mJ/mole.K <sup>2</sup> )	3.31916	3.27631	3.46446	3.38002
$\beta$ ( mJ/mole.K <sup>4</sup> )	0.07903	0.06248	0.04911	0.06603

表 4-2 純鈦與參雜微量鈷元素樣品的電子比熱與晶格比熱係數

由表 4-2 可以發現含鈷濃度在 50 ppm 之內的樣品其電子比熱係數  $\gamma$  隨著鈷濃度增加而變大，反之其晶格比熱係數  $\beta$  隨著鈷濃度增加而減少。至於濃度為 400 ppm 的樣品可能是鈷濃度大於某一特定值導致內部的局域磁矩(local moment)產生交互作用而表現出不同的特性趨勢。

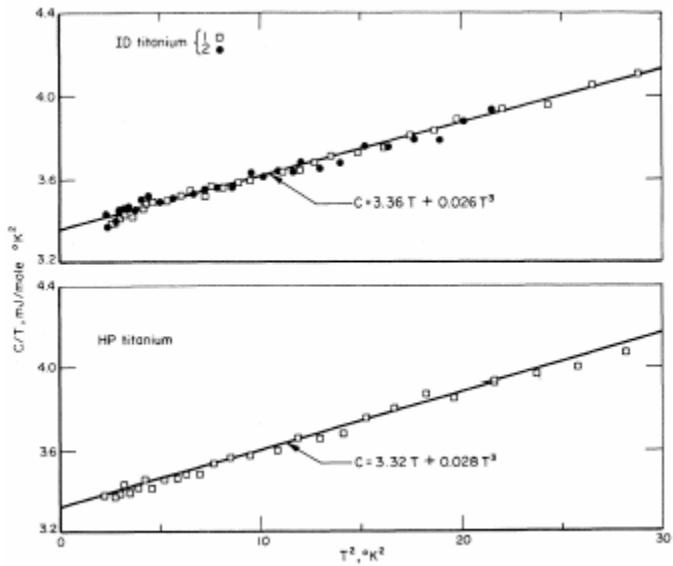


圖 4-4-3 (取自 Ref.1)純鈦金屬的比熱/溫度與溫度平方關係

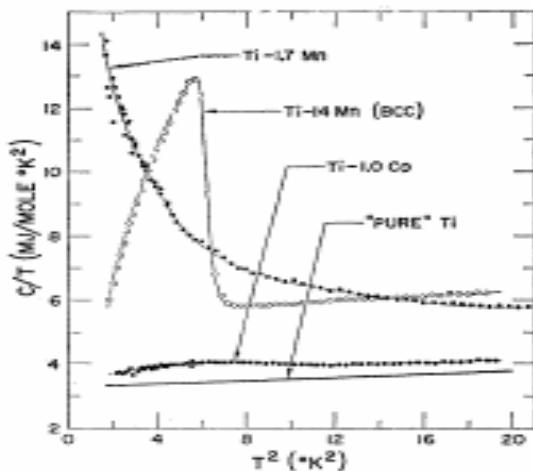


圖 4-4-4 (取自 Ref.2)純鈦與分別參雜錳、鈷之樣品的比熱/溫度與溫度平方關係

由圖 4-5-1 所表示樣品的磁化率與溫度關係圖中，發現樣品在降溫過程中其磁化率並沒有因為參雜了微量的鈷元素有所改變而仍然呈現水平趨勢，當溫度在 0.55 K 以上的情況下其分布在樣品中的鈷本身的局域化磁矩並不明顯，因此磁化率在低溫部分(50 K 以下到超導相變溫度之間)並未隨著溫度的降低而有明顯上升的趨勢。一方面圖 4-5-1 所量測的樣品含鈷的濃度(50ppm)遠小於圖 4-5-2 的樣品鈷含量(1.3%)所以磁化率並未改變。如圖 4-5-1 所示，然而當溫度下降至超導溫度附近時由於超導體的 Meissner 效應會產生將通過樣品內部的磁力線排出的現象而導致磁化率迅速下降。

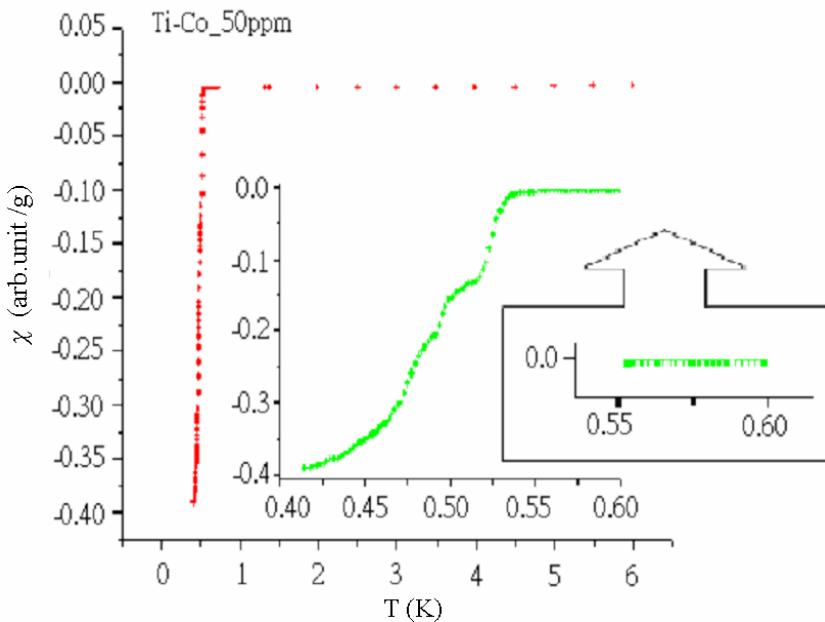


圖 4-5-1 鈦金屬參雜微量鈷元素的磁化率與溫度關係

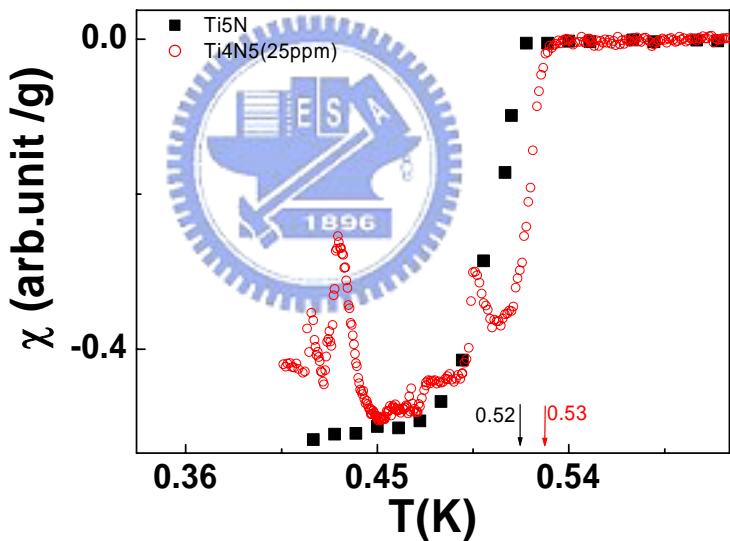


圖 4-5-2 純鈦與參雜微量鈷元素的磁化率與溫度關係

圖 4-5-2 表示將三種樣品的磁化率隨溫度的變化關係做比較，同樣能夠看到當溫度在 0.6 K 以上三者的磁化率皆固定不變，也可以發現就純鈦(Ti5N)而言其磁化率在溫度低於 0.52 K 便開始平緩地下降而鈷濃度為 50ppm 的樣品磁化率降低過程中出現兩個台階，某種程度上能夠說明此樣品內部鈷的分佈不夠均

勻。較特別的是鈷濃度為 25ppm 的樣品溫度降至 0.53 K 以下到 0.42 K 之間產生多達三個峰值，因為它在大於相變溫度之下的磁化率並未有上升的趨勢，如圖 4-5-3 所示，因此排除由磁性因素所造成的結果，比較有可能的原因是量測所造成的誤差。然而就比較其開始下降的溫度，大致上仍然具有鈷含量越多其下降的起始溫度則越高的趨勢。

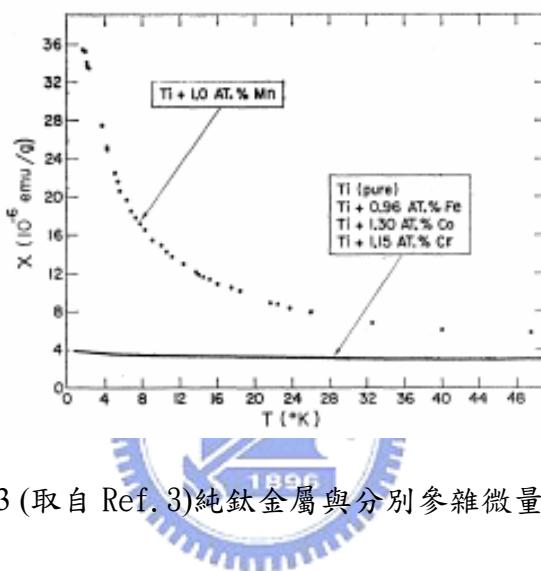


圖 4-5-3 (取自 Ref. 3)純鈦金屬與分別參雜微量的鉻、錳、鐵、鈷元

素之磁化率與溫度關係，並發現只有參雜錳元素的樣品其磁化率隨溫度降低而迅速升高這代表該樣品內的錳具有明顯的局域磁矩(localized magnetic moment)；反之參其餘參雜的元素本身並未顯現明顯的局域磁矩，並且它們的表現和純鈦樣品的曲線一致也就是沒有像參雜錳元素的樣品表現出磁性特徵。

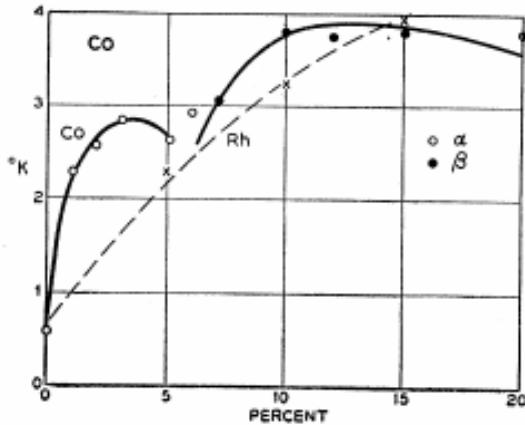


圖 4-6 (取自 Ref. 4)Ti-Co 濃度與超導相變溫度關係

圖 4-6 為 Matthias 量測純鈦(Ti)參雜鈷(Co)金屬元素的雜質含量與其超導相變溫度關係圖。實線代表內含鈷的曲線變化，虛線代表內含鎳(Rh)的曲線變化。鈷濃度在 2 至 5%的時候，鈦本身的晶格結構為 hcp(稱為  $\alpha$ -Ti 以空心圓表示)。當濃度超過 5 直到 20%的時候，而鈦的晶格結構將轉變為 bcc(稱為  $\beta$ -Ti 以實心圓表示)。同時發現鈦金屬的超導相變溫度會隨著鈷含量的增加而上升。當濃度升高到約 3%時，溫度達到相對最大值，則其相應之濃度稱為飽和濃度。若含量超過飽和濃度繼續增加時超導溫度反而會下降，但是超過 5%之後整個系統結構會轉變為 bcc( $\beta$ -Ti)，則超導溫度會繼續上升。

圖 4-7 是我們所製作的一系列純鈦(99.999%)參雜不同含量的鈷(99.99995%)樣品。我們發現其樣品之超導溫度同樣會隨濃度增加而上升，與 Matthias 所做的實驗趨勢大致相符。然而我們的濃度範圍是從 50ppm 到 8000ppm 的分佈範圍與 Matthias 從 1% 到 20% 是不同的，由此可以證實鈦參雜微量的鈷，系統的超導溫度具有同樣的上升趨勢。

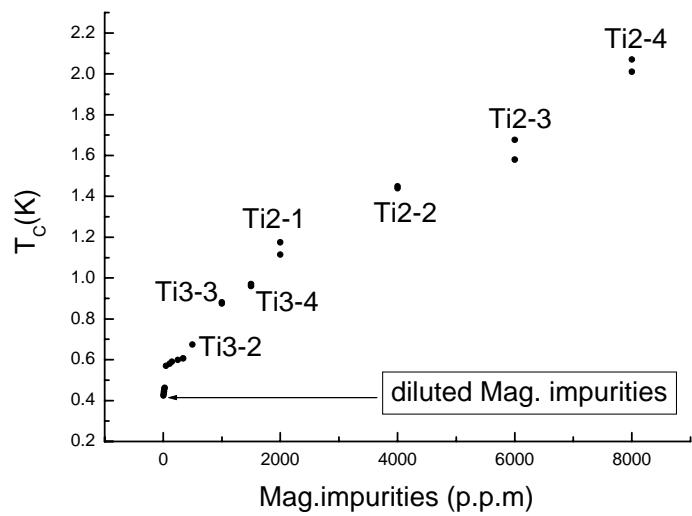


圖 4-7 樣品濃度與超導溫度關係

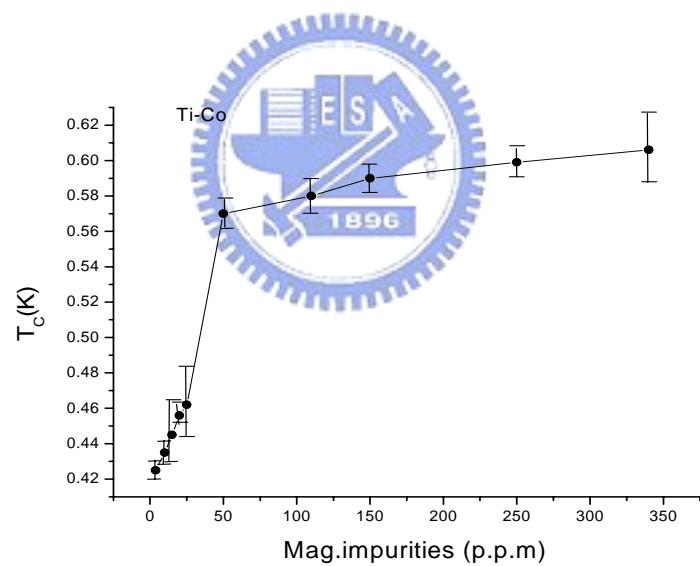


圖 4-8 Ti-Co 樣品中超導溫度與微量濃度關係

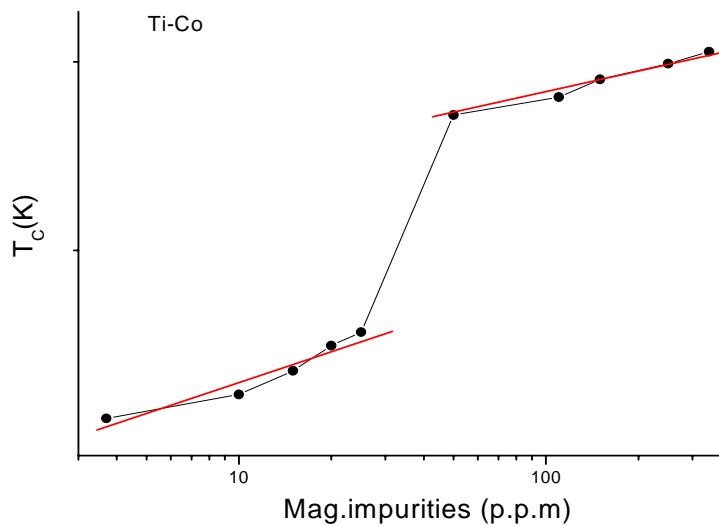


圖 4-9 Ti-Co 樣品中超導溫度與微量濃度之對數關係

圖 4-8 表示 Ti-Co 系列樣品之中，不同的樣品其溫度與濃度之關係。我們發現鈷含量在 50ppm 以下的樣品其溫度變化之斜率較大；當鈷含量在 50 到 400ppm 之間的樣品其溫度變化之斜率較為平緩；而含量超過 400ppm 的樣品其溫度變化的斜率則介於以上兩者之間。

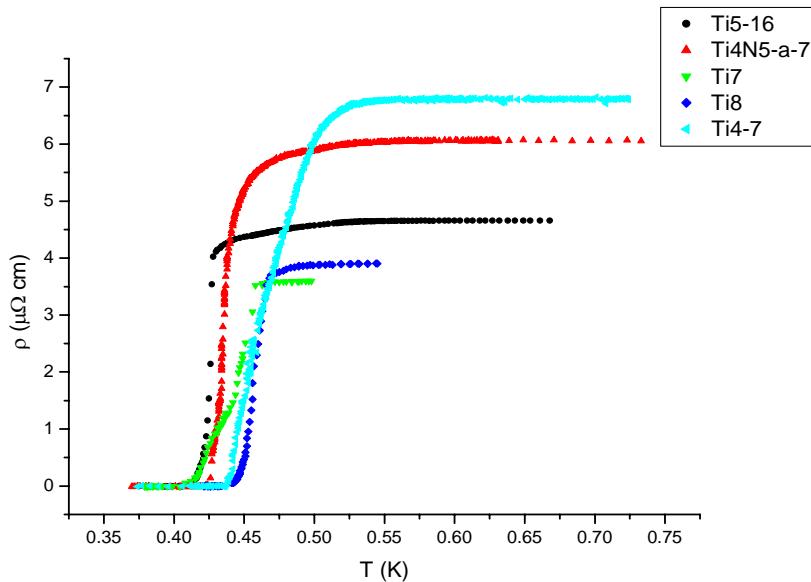


圖 4-10 鈦參雜數個至數十 ppm 鈷的電阻率對溫度關係

圖 4-10 為鈦金屬參雜鈷數個到二十幾 ppm 的電阻率與溫度關係。在這個濃度範圍內的樣品先利用電弧燒熔均勻攪拌重複約十次再經過為期 14 天且溫度保持在 800 K(若溫度高於 882 K 則 Ti 的內部結構將轉變為  $\beta$ -態)的退火程序，因為退火的過程中樣品內部的重新排列，能夠改善晶格缺陷的因素，從圖中可觀察到電阻下降至零時尾部並不會產生拖曳的情形。如圖 4-7 所示：若樣品尚未經過退火處理則必須考慮其內部晶格結構的缺陷等因素會對樣品的電阻變化所造成的影響。也就是說，在降溫過程中樣品的電阻值越接近相變溫度時其下降速率變快，當電阻降到剩下原來的四分之一左右此時的電阻值下降速率變小而緩緩地降到零。

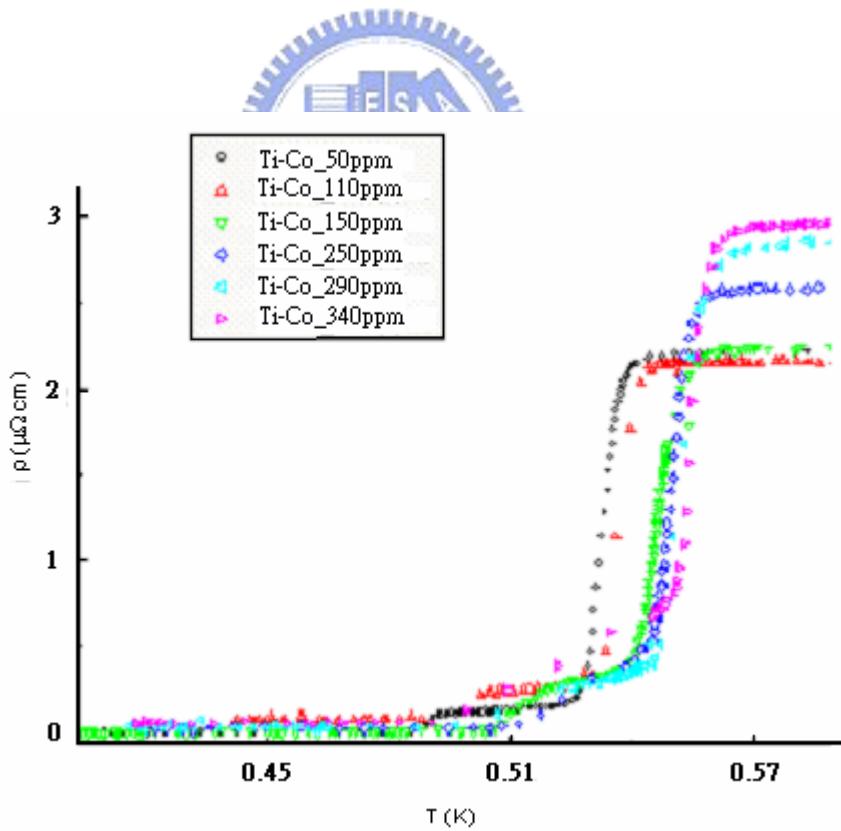


圖 4-11 鈦參雜數個至數十 ppm 的鈷的電阻率對溫度關係

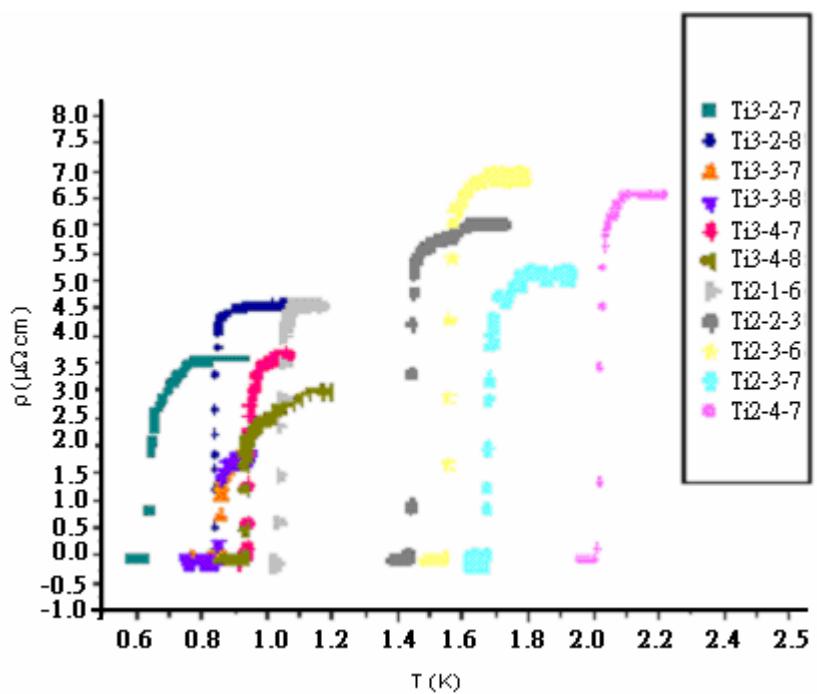


圖 4-12 鈦參雜數佰至數仟個 ppm 的鈷的電阻率對溫度關係



## 第五章

### 結論

我們從一系列的樣品實驗數據中，觀察得出在數個 ppm 到數千個 ppm 的鈷雜質濃度的分佈範圍，發現樣品的超導溫度同樣會隨著過渡金屬元素鈷的含量增加而上升。此外，觀察樣品的比熱隨溫度的變化則發現在超導溫度附近並未產生突起的峰值(所有超導樣品皆有的現象)，利用超導量子干涉儀測量樣品的磁化率可得到  $\chi$ -T 圖，並從中判斷鈷參雜在鈦金屬之中並沒有顯現具有磁性(隨著溫度下降其磁化率上升)所應有的表徵。

此外還有許多文獻討論磁性和非磁性雜質對超導體特性的影響<sup>1,2,3</sup> Anderson 在這個領域做出了重要貢獻<sup>4</sup>，他表明在非磁性的(時間反轉不變)雜質的情況下應該配對單一粒子說明哪個已經包括從雜質散佈的影響。在這想法的基礎上，它顯示了稀薄雜質濃度的散射效應除去能量間隙的晶格非均向性而且因此降低了相變溫度<sup>5,6,7</sup> 但是，間隙邊緣並沒有被擴大。針對高的雜質濃度而言，許多其他效應，例如價電子濃度的變化，電子和聲子能帶結構，電子聲子交互作用等因素，變得很重要並且確定完全包含  $T_c$  相變溫度的問題。

一般而言，內含磁性雜質會有降低超導相變溫度的趨勢，因為自旋反平行的相互關係在超導態從進入得和在正常狀態裡一樣喜歡防止有磁性價電子的離子交互作用<sup>8,9</sup> 不過，有在那裡並未產生局限的磁距和 T 被增加的例子<sup>2,3</sup> 此外，有磁性雜質會導致在足夠多的濃度範圍內產生"無間隙"的超導性<sup>10</sup> Abrikosov 和

Gor'kov預測，並且由Reif和Woolf觀察到這種重要的效應。而超導性在過渡金屬的問題與鐵磁性和超導性之間的關係無疑地將會得到相當多的注意。



参考文献：

第一章

1. H. K. Onnes, Comm. Phys. Lab. Univ. Leiden, Nos. 119, 120, 122 (1911).
2. W. Meissner and R. Ochsenfeld, Naturwiss. 21, 787 (1933).
3. H. London and F. London, Proc. Roy. Soc. (London) A149, 71 (1935); Physica 2, 341 (1935).
4. F. London, Proc. Roy. Soc. (London) A152, 24 (1935); Phys. Rev. 74, 562 (1948).
5. A. B. Pippard, Proc. Roy. Soc. (London) A216, 547 (1953).
6. J. Bardeen, Phys. Rev. 97, 1724 (1955).
7. J. Bardeen, Encyclopedia of Physics (Springer-Verlag, Berlin, 1956), Vol. 15, P. 274.
8. Bardeen, Cooper, Schrieffer, Phys. Rev. 106, 162 (1957).
9. Schafroth, Butler, and Blatt, Helv. Phys. Acta 30, 93 (1957)
10. C. J. Gorrter and H. B. G. Casimir, Physik. Z. 35, 963 (1934); Z. techn. Physik 15, 539 (1934).
11. Corak, Goodman, Satterthwaite and Wexler, Phys. Rev. 102, 656 (1956).
12. W. L. Ginsburg, Fortschr. Physik 1, 101 (1953).
13. N. Bernardes, Phys. Rev. 107, 354 (1957).
14. F. London, Superfluids (John Wiley and Sons, Inc., New York, 1954), Vol. 1.
15. Blatt, Butler, and Schafroth, Phys. Rev. 100, 481 (1955); M. R. Schafroth, Phys. Rev. 100, 502 (1955).
16. T. E. Faber and A. B. Pippard, Proc. Roy. Soc. (London) A231, 53 (1955).
17. A. P. Pippard, Advances in Electronics (Academic Press, Inc., New York, 1954), Vol. 6, P. 1.
18. R. E. Glover and M. Tinkham, Phys. Rev. 104, 844 (1956).

## 第二章

1. L. N. Cooper, Phys. Rev. 104, 1189 (1956).
2. J. Bardeen, L. N. Cooper, J. R. Schrieffer, Phys. Rev. 108, 1175 (1957).
3. R. D. Parks, Superconductivity, edited by P. R. Wallace (Marcel Dekker Inc., New York, 1969).
4. P. W. Anderson, Phys. Rev. 124, 41 (1961).
5. M. J. Zuckermann, Phys. Rev. 140, A899 (1967).
6. T. Matsuura, S. Ichinose, and Y. Nagaoka, Prog. Theor. Phys. 57, 713 (1977).
7. A. Sakurai, Phys. Rev. B 17, 1195 (1978).
8. N. E. Bickers and G. E. Zwicknagl, Phys. Rev. B 36, 6746 (1987).
9. L. S. Borkowski and P. J. Hieschfeld, J. Low Temp. Phys. 96, 185 (1994).
10. C. F. Ratto and A. Blandin, Phys. Rev. 156, 513 (1967).
11. D. Belitz, Phys. Rev. B 36, 47 (1987).

## 第三章

1. 邱劭斌,「金鋁合金中之電子-聲子散射時間之研究」,國立交通大學,碩士論文,民國八十九年。
2. 林永翰,「三維無序鈦-鋁-鉻超導合金之上臨界磁場」,國立交通大學,碩士論文,民國九十年。
3. 洪圖均,「鉭奈米微粒超導性、熱性與磁性研究」,私立輔仁大學,碩士論文,民國九十年。



## 第四章

1. E. W. Collings and J. C. Ho, Phys. Rev. B 2, 235 (1970).
2. R. R. Hake and J. A. Cape, Phys. Rev. 135, A1151 (1964).
3. J. A. Cape, Phys. Rev. 132, 1486 (1963).
4. B. T. Matthias, V. B. Compton, H. Suhl and E. Corenzwit, Phys. Rev. 115, 1597 (1959).

## 第五章

1. G. Chain, E. A. Lynton, and B. Serin, Phys. Rev., 114, 719 (1959).
2. B. T. Matthias et al., Rev. Mod. Phys., 36, 155 (1964).
3. B. T. Matthias, T. H. Geballe, and V. B. Compton, Rev. Mod. Phys., 35, 1 (1963).
4. P. W. Anderson, Phys. Rev. Letters, 3, 325 (1959).
5. T. Tsuneto, Progr. Theoret. Phys. (Kyoto), 28, 857 (1962).
6. P. G. de Gennes et al., Phys. Condensed Matter, 1, 176 (1963).
7. D. Markowitz and L. P. Kadanoff, Phys. Rev., 131, 563 (1963).
8. H. Suhl and B. T. Matthias, Phys. Rev., 114, 977 (1959).
9. W. Baltenspenger, Rev. Mod. Phys., 36, 157 (1964).
10. F. Reif and M. A. Woof, Phys. Rev. Letters, 9, 315 (1962).

## 簡歷

王碩雍 (Suo-Yung Wang)

1976 年 12 月 4 日 出生於台灣省台南市

1996 年 6 月 臺灣省立台南一中畢業

2000 年 6 月 私立輔仁大學物理學系畢業

2004 年 9 月 國立交通大學物理學研究所碩士班畢業

