

液氮温度以上的超导电性

1986年1月,美国国际商用机器公司瑞士苏黎世分部、(IBM Zurich)的研究人员 K. Müller 和 J. Bednorz 观察到钡镧铜的氧化物可能在 35K 超导,世界上其它几个研究小组相继获得了 90K 以上的超导体。世界范围内的高温超导热迅速掀起。

在美国物理学会 1987 年 3 月召开的年会上,收到的 3080 篇论文摘要中,只有一篇关于 BaLaCuO 超导电性的论文来自 IBM。鉴于 1986 年 12 月中旬以来人们对这种氧化物的兴趣剧增,会议在 3 月 18 日晚组织了一次高临界温度 (T_c) 氧化物超导体的专门讨论会。当晚,纽约希尔顿饭店报告厅开门前一个多小时,已有上千名物理学家聚集在门外等候,开门后几分钟内,1140 个座位即被抢占一空。当会议主席 Cornell 大学的 N. Ashcroft 介绍这次浪潮的带头人 Müller, S. Tanaka (东京大学)、朱经武(休斯顿大学)、赵忠贤(中国科学院物理研究所)和 B. Batlogg (贝尔实验室)时,会场掌声雷动。还有几百位物理学家在过道中站了几小时,耐心地听五分钟一个的报告,更多的人聚在门厅里观看实况转播。会议到凌晨三点一刻结束。不少人一直呆到清晨六点,直到旅馆职员收回房间时才离开。可谓盛况空前。人们感觉到一个新的工业革命也许就要来临。

提高 T_c 的努力

自 1911 年发现超导电性以来,如何把临界温度提高到 30—40 K,使超导系统能可靠地在液氢或液氮温度下工作一直是物理学上有待解决的重要问题之一。早在五十年代, B. Matthias 和 J. Hulm 对过渡族金属及其化合物的超导电性进行了广泛的研究。E. Kunzler 由此得到启发,发现了在强磁场下仍保持超导的材料。以后人们用 NbTi 合金和 Nb₃Sn 金属间化合物材料做成了超导磁体,这类磁体已得到了实际应用。六十年代时,转变温度已提高到液氢沸点(20K)以上。紧接着,在 1973

年, J. Gavaler 做出了 T_c 为 23.2K 的 Nb₃Ge 超导薄膜。随后的努力使人们觉得, A15 结构超导体的 T_c 已难以再提高了。大多数 Nb₃X 或 V₃X 化合物具有这种结构,其中 X 代表非过渡族元素。自 1952 年发现 V₃Si 的 $T_c = 17K$ 以来, T_c 最高的材料一直是具有 A15 结构的化合物。

事实上,早在十多年前就播下了导致目前突破的种子。1973年, D. Johnston 发现 LiTi₂O₄ 在 13.7K 的超导; 1975 年, A. Steight 发现 BaPb_{1-x}Bi_xO₃ 在 13K 超导。这些材料的 T_c 并未超过已有的最高记录,这些发现也未能使理论家们产生象发现重费米子超导电性那样的激动。但是这些氧化物显示出某些异常,最明显的是其临界温度比从它们的电子浓度推算出的结果高得多。此外,实验还发现,对于 BaPb_{1-x}Bi_xO₃ 系统,当材料的基态非常接近于金属-绝缘体的交界处时,其 T_c 最高。鉴于通常总是随着电子浓度的增加 T_c 增加,上述行为十分令人迷惑不解。人们觉得,这类材料有可能提供另一条通向高 T_c 之路,但多年来这种希望并未能实现。

40K 超导

Müller 到 IBM 工作时,选择了超导电性的研究,并决定由 A15 金属间化合物转向金属氧化物,从中寻找高 T_c 材料。几年前,理论家们曾讨论过电声子强耦合作用系统的基态会发生超导态和双极化子绝缘态之间的相变。Müller 对此深信不疑。双极化子和极化子类似,是由于和晶格的相互作用而处在局域态的一对电子。Müller 与 Bednorz 合作,从具有这类性质的氧化物入手进行研究。他们在 1986 年 4 月递交的于 9 月发表的第一篇论文中,讨论了 Ba_xLa_{1-x}Cu_{1-y}O_{1-y} 材料的制作以及 $x = 1$ 和 0.75 的样品的电阻。结论是:在所研究的浓度范围内, Ba-La-Cu-O 系统在高温区呈金属性……。在温度接近 900℃ 和在减压条件下进

行过退火处理的样品,在 30K 附近出现了颗粒超导电性。

由此看来,30K 以上超导电性的发现并非偶然,而是深思熟虑的研究工作的结果。当然,机遇也起一定作用。C. Michel 和 B. Raveau 曾于 1984 年研究过 Ba-La-Cu-O 系统,测量温度也一直升高到 77K。但是他们的样品是在 1000℃ 时在空气中退火的。按 Müller 和 Bednorz 的看法,这种工艺不会在样品中产生 K_2NiF_4 型四方结构的相,因而不会出现超导电性。

M. Takashige (东京大学)于 1986 年夏天参加了 Müller, Bednorz 小组的工作。同年 10 月中旬,他们用 X 射线衍射法确定了 Ba-La-Cu-O 系统超导相的化学成分与晶体结构,同时进行了磁化率的测量,进一步证实了超导相的存在。

1986 年 12 月 4 日,在波士顿举行的材料研究协会的年会上,组织了有关低载流子浓度超导电性的报告会。在会上朱经武提交了一篇文章,在文章里强调了制备均匀的 $BaPb_{1-x}Bi_xO_3$ 样品所遇到的困难,还公布了 Ba-La-Cu-O 系电阻测量的数据,这些结果支持了 Müller 等人的发现。东京大学的 K. Kitazana 也公布了他们通过磁化率及电阻测量所得到的有关 Ba-La-Cu-O 系统超导电性的证据。当晚,东京大学小组的领导人 Tanaka 通过电话告诉 Kitazana,他们已成功地制成了单相 K_2NiF_4 结构的 $Ba_xLa_{2-x}CuO_{4-y}$ 样品, $x = 0.15$ 的样品零电阻温度达 23K。

几十年来, T_c 的每一点点的提高都受到人们的重视。人们希望,超导电性的大规模的技术应用能有一天成为可能。1986 年 T_c 一下子从 23K 上升到 30K,人们并未因此满足而停滞不前。到 1986 年年底,已发表了三个各自独立完成的研究工作报告(分别来自东京大学,贝尔实验室和中国科学院物理研究所),报道了用铈代替 Ba-La-Cu-O 中的钡, T_c 可提高到 40K。中国科学院物理研究所还首次宣布观察到了在 70K 附近的超导转变迹象。一时间,所有在超

导研究方面有些经验的人,都放下了手头的工作,转向这种新的氧化物超导体的研究。

90K 超 导

1987 年 2 月 16 日,美国国家科学基金会正式宣布休斯顿大学的朱经武小组和阿拉巴马大学吴茂恩小组合作观察到起始转变温度高达 92K 的超导现象。由于专利方面的原因,直到 3 月 2 日才在刚出版的物理评论快报上公布了样品的化学成分。朱经武等人的文章摘要的第一句是:“在新的 Y-Ba-Cu-O 化合物系统中,在常压下,在 80 至 93K 之间,确切无疑地观察到了稳定的重复的超导转变。”以前曾几次,人们错误地将电阻的偶然下降当成了超导电性,所以他们在这里特别强调了“确切无疑、稳定、重复”等词。

2 月 24 日,中国科学院物理研究所宣布发现 100K 以上起始转变温度的超导体,并在世界上首次公布了此化合物的成分是钇钡铜氧。2 月 27 日物理评论快报也收到了贝尔实验室的一篇关于多相 Y-Ba-Cu-O 化合物 90K 超导的论文。3 月 3 日至 4 日,日本科学技术厅金属材料研究所和中国北京大学几乎同时制出了零电阻温度高达 92—93K 的 Y-Ba-Cu-O 超导体。

90K 以上的超导电性突然间变成了很普通的现象。在前面所提到的 3 月 18 日美国物理年会马拉松式的报告会上,许多小组都报道了化学成分为 $RBa_2Cu_3O_{7-y}$ 系统 90K 以上的超导电性,其中 R 是稀土离子,包括铈、镧、铈、镧、钕、镨、铈、铈、铈及铈等。

结构、成分和制备

制取高 T_c 材料的竞争尚未结束,新的竞争又开始了。关键问题是:在多相 Y-Ba-Cu-O 中超导相的成分和结构是什么?曾谣传朱经武小组送到 Los Alamos 做磁测量的样品看起来发绿,但不久几个不同的实验室用不同的方法都确定了在多相绿色样品中,超导相实际上是黑色的,它具有缺氧的钙钛矿型结构 YBa_2Cu_3-

O_{7-y} (目前写为 $YBa_2Cu_3O_{7-y}$).

样品的制备相对来讲是较容易的。一般是用适量的 Y_2O_3 , $BaCO_3$ 和 CuO , 采用陶瓷工艺用固相反应的方法制作。有些实验室已制出单晶样品,其主要困难是如何使氧有合适的浓度。样品的超导电性对样品的成分,尤其是氧含量十分敏感。具有相同成分的样品,如果热处理条件不同,性质也有所不同。烧结的温度和时间,冷却的速率和周围气氛都相互有所关联。数个小组在短时间内都独立证实了 90 K 以上超导电性的存在,这说明样品的制备确实不算困难。

是 BCS 超导体吗?

1957 年, J. Bardeen, L. Cooper 和 R. Schrieffer 提出超导电性源于固体中电子的配对,而电子配对的相互吸引作用源于电子和晶格振动间的相互作用,亦称为电子间交换虚声子。配对发生在自旋相反、动量和为零的两个电子间,对的总角动量也是零。这就是著名的 BCS 理论。

每当一种新的超导体出现,人们总要问,它是 BCS 机制的超导体吗? 这个问题的症结是要探究电子间通过什么媒介相互吸引,电子对处在什么组态。对态不一定是自旋单重态,也可以是三重态,如超流 3He 中的对态。

早在六十年代,理论物理学家们就在讨论电声子相互作用的超导体的转变温度 T_c 是否存在上限的问题,但一直未有定论。1972 年, Anderson 和 M. Cohen 认为在这种机制下 T_c 不可能无限提高。按照 BCS 的弱耦合公式, T_c 与声子的某个特征频率成正比。取晶格振动的最高频率德拜频率做特征频率,便得到 T_c 的上限。Anderson 认为,若为提高 T_c 而提高德拜频率,吸引配对的相互作用会减弱,因为这个作用与声子频率的平方成反比。如要得到 90K 的超导电性,需要有强的电声子耦合,这时电子将会变得很“重”,只能处在局域的一类极化子态。

当前,多数理论物理学家都认为这些新的氧化物超导体的作用机制是相同的,但这种机

制究竟是什么,却众说纷纭。不过所有人都十分强调二维 Cu-O 层的重要。

有人认为费米面上的电子是通过所谓的呼吸膜而耦合的,这种模式是指环绕着铜原子的四个氧原子作同位相的振动。具体的声子谱计算表明,由于强的电声子作用,呼吸膜的频率确实变得很小,但还未看到由此导致的结构的变化。也有人认为,在 La_2CuO_4 中掺入二价的钷或铈可抑制结构的不稳定性。系统接近这种不稳定性时,会有频率很低的声子模式出现,从而产生强的电声子相互作用。这就解释了高 T_c 出现的原因。

也还有人认为氧化物中对相互作用不仅通过声子,而且也通过电子气中等离子振荡的量子等离子激元。在这种材料中,等离子体的色散关系具有二维系统的特征。对的相互作用中有这种二维等离子激元的贡献,三维等离子激元的贡献可以忽略。

1973 年, D. Allender, J. Bray 和 Bardeen 根据 V. Ginzburg 和 W. Little 早先的想法,提出了一种新的超导机制,即在金属-半导体夹层材料中,金属层中电子配对的媒介可以是半导体层中被称作激子的电子-空穴对。按照 Bardeen 的看法,这种机制再加上声子的某种帮助,可导致较高的 T_c ,只要半导体层中费米面上大部分区域有能隙,且这种导带价带间的能隙较小。这种理论可以很好地解释氧化物中 90—100K 超导电性的出现。作为这种机制的推广,有人认为对相互作用的媒介是一种局域的激发:即电子从氧原子转移到近邻的铜原子上。由于铜的 d 能级和氧的 p 能级在能量上十分接近,故这种激发是可能的。这种瞬时的电荷组态可以看成是紧束缚的电子-空穴对(即激子)。因为铜原子和氧原子间距很小,且电子密度低,库仑作用未被屏蔽,因而这种束缚很强。这种电荷转移的激发也许可在 La_2CuO_4 正常态的光吸收中观察到。

到底哪一种理论正确,最终还要取决于对实验数据的仔细分析。BCS 理论对超导性质的预言,也需要由实验来检验。我们知道,稀土

离子钷是有磁性的，通常会抑制超导电性，但 $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{9-y}$ (R 代表稀土离子，其中包括钷) 的超导电性对稀土离子并不敏感，这也许会给理论模型带来很大限制。有些实验数据似乎能很好地说明反铁磁涨落对超导的出现至关重要。深入了解这种机制，对寻找更高 T_c 的超导体肯定大有裨益。

我们也许将会生活在另一个世界

用超导材料做强磁场磁体或电力传输等，要求材料有较高的临界电流和临界磁场。这类氧化物属第二类超导体，临界电流依赖于样品的制备方法和超导颗粒的大小。最初， $\text{Sr}_x\text{La}_{2-x}\text{CuO}_{4-x}$ 的临界电流很小(几百 mA/cm^2)，人们曾一度认为这种新的超导材料可能不适用于需要大电流密度的强电应用。现在， $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{9-y}$ 的大块材料，在 77K 下，临界电流已达 $1100 \text{ A}/\text{cm}^2$ ，薄膜样品也可达 $10^5\text{--}6 \text{ A}/\text{cm}^2$ ，甚至

(上接第 210 页)

的。许多人曾利用室温 ER 谱技术成功地观测到 GaAs 中的浅杂质态。这些 ER 谱的结构随着电场增加，其幅度迅速非单调地增大；随着温度的升高其能量的红移比基本吸收边 E_0 结构显著。此外，E. W. Williams 对掺 Mn 的 GaAs 测量表明，ER 谱也可用于研究深杂质态。

5. 研究非晶态

ER 谱除用于晶态半导体的研究外，也用于研究非晶态，Piller 等人^[9]测量了真空蒸发 Ge 膜的 ER 谱，结果表明，根据 ER 谱的特征谱线，可以有效地研究晶态与非晶态的转变，比较样品的无序程度。R. Tsu 等人^[10]对无定型 Si:F:H 的 ER 谱研究也说明了这一点。

近几年来，半导体离子注入层的 ER 光谱研究也逐渐引起人们的重视^[11]，实验结果肯定了 ER 光谱技术在检测高能粒子损伤方面，也是有效的测量手段之一。此外，ER 谱对金属、半导体表面和界面，固体-电解液界面以及粉末发光材料的薄膜等研究方面，都已经得到广泛的应用。

ER 谱是一种研究固体电子态的高分辨率

$\text{Sr}_x\text{La}_{2-x}\text{CuO}_{4-y}$ 材料的临界电流密度也已达 $10^5 \text{ A}/\text{cm}^2$ 。这一切都十分令人兴奋。

估计这些新超导材料最早的技术应用可能是以薄膜的形式用于电子器件和计算机元件之间的连接方面。现已做出了零电阻温度接近 90K 的薄膜。

当理论物理和实验物理学家们正忙于搞清新超导材料的物理机制并设法将材料投入实用时，人们也还在考虑 T_c 能否进一步提高。显然，寻找室温超导亦并非不可能。几个小组都曾报道在多相样品中观察到了在 240 K 附近电阻有 2 至 3 个量级的急剧下降，而且这种陡降是可重复的，类似于导致 90K 以上超导电性发现的现象。如果一直顺利的话，可望在不久的将来得到 240K 的超导电性。

(阎守胜、马红、梁穗琛根据 *Physics Today* 1987 年第 4 期第 17 至 23 页编译，并增加了一些国内进展方面的内容)

光谱，因此，它是开展凝聚态物理基础研究的手段之一。同时，它在分析固体材料的应用基础研究中也发挥了很大的作用。它的优势在于可以在室温下和可见光区域工作，与其它大型谱仪相比，实验设备要简单得多，对样品无破坏性，又具有一定的空间分辨率。加上近年来它在研究超晶格、量子阱等微结构中发挥了重要作用，因此受到了人们的广泛关注。

- [1] B. O. Seraphin, *Proc. 7th Int. Conf. on the Physics of Semiconductors*, (1964), 165.
- [2] W. Franz, *Z.Naturforsch*, **13**(1958), 484.
- [3] A. Frova and P. Handler, *Proc. 7th Int. Conf. on the Physics of Semiconductors*, (1964), 157.
- [4] D. E. Aspnes, *Surface Science*, **37**(1973), 418.
- [5] S. S. Vishnabhatia et al., *J. Phys. C*, **47**(1969), 1661.
- [6] F. H. Pollak et al., *J. Appl. Phys.*, **49** (1978), 4216.
- [7] R. Sitting et al., *Phys. Status Solidi(a)*, **2**(1972), 663.
- [8] H. Yokomoto et al., *Jap. J. Appl. Phys.*, **15** (1976), 2137.
- [9] H. Piller et al., *Phys. Rev. Lett.*, **23**(1969), 775.
- [10] R. Tsu et al., *Solid State Commun.*, **36** (1980), 817.
- [11] R. L. Brown et al., *J. Appl. Phys.*, **52** (1981), 2950.