

LaCu 氧化物也具有超导电性

Anil Khurana

在 LaCu 氧化物中掺入适量的 Ba 或 Sr 后, 样品具有超导电性, 这已为大家所熟知. 现已发现, 不掺其他元素的 LaCu 氧化物也能成为超导体, 并且临界温度高达 40K. 一些研究还表明, 这种化合物可能转变到反铁磁相, 其低温相是反铁磁相还是超导相与 La 和氧的浓度有很大关系. 人们普遍认为仔细研究纯的 LaCu 氧化物, 对搞清新的氧化物超导电性的机制具有十分重要的意义.

一、LaCu 氧化物也能超导

1987 年 2 月, 法国研究人员已经得到了 $\text{La}_2\text{CuO}_{4-y}$ 超导的证据^[1]. 电阻率的测量表明, 在 40K 附近有一很尖锐的转变. 在转变温度以上电阻的行为是半导体性的, 即随温度的减小而增加. 这与 $\text{La}_{2-x}(\text{Ba}, \text{Sr})_x\text{CuO}_{4-y}$ 中的情况不同, 它的电阻在转变温度以上是随温度下降而线性下降的. 最近 Bellcore 小组报道^[2], 经等离子体处理过的 $\text{La}_2\text{CuO}_{4-y}$ 样品, 温度下降时电阻率线性下降, 表现出金属行为, 在 T_c 处有一陡降. 他们认为, 和热处理相比, 等离子体氧化会使样品更加富氧. 当 $\text{La}_2\text{CuO}_{4-y}$ 与 $\text{La}_{2-x}(\text{Ba}, \text{Sr})_x\text{CuO}_{4-y}$ 的超导转变温度相近时, 它们正常态的电磁和光学性质极为相似.

固体材料中的缺陷对其物理和化学性质影响是很大的. $\text{La}_2\text{CuO}_{4-y}$ 中的 y 是晶体中氧空位的一个平均量度, 如果 y 不为零, 那么电中性就要求至少有一种元素的平均价数必须偏离其通常值. 在 $\text{La}_{2-x}(\text{Ba}, \text{Sr})_x\text{CuO}_{4-y}$ 中, 当具有二价的 Ba 或 Sr 出现在三价 La 的位置上时, 必将使得 Cu-O 平面上出现电荷空缺. 这对 Cu 的价态起什么作用, 这些作用与超导电性和

反铁磁性有何联系, 这些都是十分重要的理论问题. 从简单的价数计算可知, 多一个氧(或缺 La) 对 $\text{La}_2\text{CuO}_{4-y}$ 中 Cu 的价数的作用与在其中掺 Sr 或 Ba 的作用相同. 这种分析强调了超导电性是由于提高了 Cu 的价数而得到的. 然而也有人根据光谱数据指出, 在超导样品中 Cu 的价数并没有提高, 仍然是二价.

氧对超导电性的作用是很清楚的, 在低气压中退火的 $\text{La}_2\text{CuO}_{4-y}$ 样品没有超导转变, 一些刚制好时是超导的样品, 在 10—12 天后不再超导. Bellcore 小组发现, 超导电性的消失是因为在样品中有未反应的 La_2O_3 存在, 它转变成 $\text{La}(\text{OH})_3$, 破坏了 $\text{La}_2\text{CuO}_{4-y}$ 的超导电性.

对 $\text{La}_2\text{CuO}_{4-y}$ 温差电动势的测量也很有意思. 有些样品的塞贝克 (Seebeck) 系数在 40K 以下为零, 如果样品在 40K 以下处在超导态, Seebeck 系数为零是理所当然的. 反过来, Seebeck 系数为零的样品并不一定就超导. 实验也发现有些样品在 Seebeck 系数为零的温度下电阻反而增加. 有人假设样品中的超导部分是一些不相接的沿样品长度方向交叠排列的细条, 每个超导细条的两端的压降为零, 所以 Seebeck 系数可能为零, 由于细条虽然重叠但不相接, 它不能提供零电阻的连续通路, 故电阻不为零.

二、同位素效应

同位素效应是指超导体的临界温度随同位素质量的 α 次方而变化. 对最简单的超导体, α 为 1/2, 但也常碰到 α 远小于这个“理想值”的情况. 最近有报道^[2], 用 O^{18} 部分置换 O^{16} 后, $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4-y}$ ($x = 0.15$) 的临界温度下降,

Bell 小组得到的 α 值是 0.16 ± 0.02 。伯克利小组报道 α 不小于 0.1。要对 α 进行理论估计,首先要确定材料的声子谱。声子谱“模型”可以根据非弹性中子散射的实验数据来假定。伯克利小组和 Bell 实验室在对同位素效应进行理论计算时,主要考虑了吸引相互作用与库仑排斥作用之间的干涉机制。实验得出的 α 值好象总是低于理论值,原因可能有好几种,但最普遍的观点认为,在 40K 材料中,除了声子外还存在其它的对促成电子配对有贡献的元激发。

以前曾报道过 90K 材料的 T_c 对用 O^{18} 置换 O^{16} 不敏感。在这之后,伯克利小组又报道 Cu 或 Ba 的同位素质量对 90K $YBa_2Cu_3O_7$ 材料的 T_c 亦无影响^[2]。在这个实验中,他们分别用 Ba^{135} 或 Ba^{138} , 或用 Cu^{63} 或 Cu^{65} 所制备的样品的 T_c 值是一样的。他们说,用电-声耦合作用去解释 90K 材料中同位素效应的“完全不存在”,对于表征电子配对以及库仑相互作用的特征参数,会得到没有物理意义的数值。这些实验为否定电-声相互作用在新的氧化物超导体中促成电子配对提供了证据。对 La_2CuO_4 的同位素效应实验还未见报道。

三、反铁磁性

人们之所以对氧化物的反铁磁性感兴趣,是因为这个问题直接涉及到超导电性的机制。固体化学家早已对 $LaCu$ 氧化物进行过研究,大多数 $LaCu$ 氧化物的磁化率测量表明有局域磁矩出现,其值估计接近于 Cu^{2+} 的磁矩;而且有些测量表明,在 200K 附近出现一个峰,说明有可能发生了反铁磁相变,但这种转变从来未被肯定过。目前,对磁化率的细致研究和中子衍射实验进一步证实了这种转变存在的可能性。

多晶样品的磁化率在从顺磁态到反铁磁态的转变温度有一峰值,这个温度常称为奈耳(Neel)温度。只有在排除存在这种转变的可能性的情况下,才可以考虑有关自旋有序的更复杂的问题。有几个研究小组报道^[3]了 La_2CuO_{4-y}

的磁化率在温度高达 290K 时有一个峰,但这个峰非常平滑,斜率看上去好象还是连续的。在高于 400K 的温度下, La_2CuO_{4-y} 的磁化率不遵从顺磁态的居里(Curie)行为,而是随温度的增加而增加。IBM 研究人员还发现,随着磁场的增加,磁化率的峰展宽了,并且磁化率的极大值向低温方向移动,这些特征揭示了某种反铁磁有序。

Exxon 研究和工程公司的研究人员用中子衍射探测 La_2CuO_{4-y} 中的磁有序。波长量级为 0.1nm 的热中子被固体中的原子核弹性散射,由于中子有磁矩,除去与原子核的一般相互作用外,还与原子磁矩有偶极相互作用。因此,固体对中子的布喇格散射会产生与 X 射线衍射相同的衍射线,这来源于原子排列的周期性。如果原子上的磁矩也形成长程周期结构,还会出现附加衍射线。从 X 射线衍射可以知道晶体的结构,那么中子的布喇格衍射肯定可以探测固体中原子磁矩的微观排列。他们用粉末法中子衍射和粉末法 X 射线衍射研究了 La_2CuO_{4-y} 样品, y 约为 0.02。这两种方法在高温下得到的衍射图中都出现了附加峰,它们的强度当温度下降到 505K 以下时从零连续增加。这些峰证实了 1977 年 X 射线衍射结果及 Argonne 小组几个月前用中子衍射对 La_2CuO_{4-y} 样品进行分析^[4]的结果,即样品发生了从 K_2NiF_4 型的四方晶体向正交结构的结构转变。另外中子衍射图在 220K 以下还出现^[5,6]了较弱的新的峰,这不可能用正交晶体结构来解释。他们认为这些峰是由磁有序引起的。但 Argonne 小组的中子衍射研究中没有观察到这种现象。

有些中子散射专家认为,这些新的峰以及这些峰为什么不在 X 射线图中出现不一定与磁有序有关,也许与氧空位在晶格中不是随机分布而是按一个新的周期结构排列相联系。因为 X 射线衍射峰强度取决于原子中的电子电荷密度,而中子散射的衍射峰强度不依赖于核子电荷,因此,中子衍射对有关轻元素的结构有序非常敏感,由于氧周围的电子电荷比 La 或 Cu 周围的电子电荷小, X 射线散射分辨不出少量

的氧空位。因而,当空位有序时,在X衍射图中得不到新的衍射峰。

为了搞清上面对新衍射峰的两种不同解释, Exxon 的研究人员用极化中子衍射来研究 220K 以下中子衍射中新衍射峰到底来源于原子核散射还是来源于磁散射。这种方法的原理是,弹性原子核散射不改变中子自旋的取向,但磁散射可能改变自旋初始极化取向在散射平面内的中子自旋取向。因此所有初始极化方向在散射平面内的中子若无自旋反向,则散射场是原子核相互作用所致。他们的实验表明,散射中出现自旋反向,它们对 220K 以下出现的衍射线有贡献,这就说明了新衍射线来源于磁有序而不是氧空位,并证实了反铁磁相的存在。图 1 表示从中子散射实验推出的 $\text{La}_2\text{CuO}_{4-y}$ 中 Cu 磁矩的反铁磁有序。

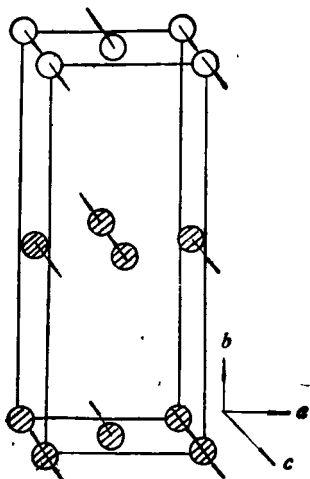


图 1

实验得出的结果是,铜磁矩的数值和 Neel 温度都随缺氧而增加,在 y 约为 0.03 时达极大值,至今所报道的 T_N 最大值约为 $290 \pm 30\text{K}$,低温磁矩的最大值约为每个 Cu 原子 0.43 ± 0.13 玻尔磁子,这比当 Cu 处于二价态时所预期的磁矩的一半略小一点。中子衍射只能测量有序的磁矩(在此情况下是反铁磁的),而总磁矩甚至在绝对零度也不会有序,因为存在量子涨落机制。真正要定出 T_N 随 y 的变化关系是极困难的,因为 y 值本身不可能精确测定。

物理

$\text{La}_2\text{CuO}_{4-y}$ 的反铁磁和超导相在用 y 和温度定义的相图中的精确位置在哪里? 研究人员的一致看法是,反铁磁相最可能在具有 y 为零,且 La 和 Cu 晶格上无宏观缺位的样品中出现。但是有人认为不可能制备出这种条件的样品,在有限温度下,一些氧或 La 的缺位可能是固体平衡态的内禀性质。据报道,由于氧浓度很难精确控制与测量,在 $\text{La}_2\text{CuO}_{4-y}$ 样品中,几乎总可以发现未反应的 La。因为 Cu 和 La 的氧化物是经仔细称重并按 $\text{La}_2\text{CuO}_{4-y}$ 的正确配比混合的,任何未反应的 La 可以作为化合物中缺 La 的证据。

反铁磁对 40K 和 90K 材料中的超导电性有何作用呢? $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4-y}$ 正常态磁化率数值的大幅度增加,是超导样品中出现磁相关的有力证据,当然这些还需要从一些超导相磁涨落的观测中得到证实。通过仔细的研究有可能揭示氧化物材料的超导相中有反铁磁涨落的存在。它们的出现会成为超导和反铁磁现象相互关联的有力证据。在证实这点以前,其它超导机制(如有关激子的超导机制)就不能被排除掉。

四、四方到正交的结构相变

去年冬天,许多人相信四方到正交的结构转变对于掺 Ba 或 Sr 的 $\text{La}_2\text{CuO}_{4-y}$ 中的超导电性是很重要的。但仔细分析表明^[4],描述正交相对称性的空间群与理论学家认为高 T_c 发生应具有的空间群不对应,对这种转变的兴趣就减小了。Anderson 等人认为这种结构转变可能与 $\text{La}_2\text{CuO}_{4-y}$ 中许多有趣的现象有关,可能与 Anderson 提出的 La_2CuO_4 中向共振价键(RVB)态的转变有联系。在 RVB 态中,Cu 上的最近邻自旋对是强相关的,构成自旋单重态。Princeton 小组假设^[7],这些强相关的自旋对构成的键可用来描述这个态。这些“键”对电荷密度的相关有贡献。这可用来解释为什么沿两个相互垂直晶向的 Cu-Cu 间距变得不一样,使四方晶体变为具有正交晶体。氧化物超

(下转第 336 页)