

1988年高温超导研究进展

一、新体系的研究

1988年,高温超导研究的先导仍然是新材料的发现.年初,发现了新的含铋和铈的铜氧化物体系,转变温度超过了100K.新的Bi-Sr-Ca-Cu-O和Tl-Ba-Ca-Cu-O比 $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ 及 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 系统多一个元素,因而更复杂一些.它们在结构上既有明显的不同但又紧密相关,这为检验不同的理论模型提供了重要的依据.新体系总共有八个不同的结构,均为层状,包含有一个或数个相邻的 CuO_2 面所组成的钙钛矿块,这些块由TlO单层或TlO, BiO双层隔开.在这八个新的超导体以及早一些发现的高 T_c 材料中,均有 CuO_2 面存在,这强烈地表明,对高温超导材料,铜氧面是最重要的结构.附加的证据是没有铜氧面的 $\text{La}_4\text{BaCu}_5\text{O}_{13}$ 和 $\text{La}_5\text{SrCu}_6\text{O}_{15}$ 不超导.同时,在转变温度和 CuO_2 面数目之间存在着很强的关联.例如,对于 CuO_2 面被TlO双层隔开的化合物,分别具有一、二、三个 CuO_2 面的材料,相应的 T_c 是20—95K, 105K和125K. 125K是目前最高的可重复的零电阻温度.从有四个和五个相邻 CuO_2 面的新材料的初步结果看,这种 CuO_2 面数的增加,会使转变温度增高的趋势减慢甚至相反.

新材料的研究对了解发现较早的 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 系统有重要作用.在 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 中,除 CuO_2 面外,还有 CuO 链.最初人们推测 CuO 链对材料的高 T_c 很重要. $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ 中没有铜氧链, T_c 低于40K,加之在Y系中,去掉一些氧使链断开, T_c 急剧下降.然而两个新的化合物的结构与 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 相似, T_c 也相近,有两个相邻的 CuO_2 面,但却没有铜氧链.元素替代的工作,特别是用其它金属代铜,用具有不同电荷的阳离子代换Y和Ba,也证明了链

并不起直接的作用.此外,还报道过两个相关的新的化合物, $\text{Y}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_7\text{O}_y$ (T_c 约40K)和 $\text{Y}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_8\text{O}_y$ (T_c 约80K).

高温超导体中的载流子看来是空穴对,超导电性应受空穴浓度的影响,这可通过改变阳离子或氧的浓度来改变.对 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ 的测量表明,超导电性只在窄的空穴浓度区域出现.空穴浓度低时($x < 0.06$),材料为半导体,磁性是主要的.空穴浓度较高时($x > 0.30$),尽管电导更高,但超导电性消失. $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 系统,空穴可在铜氧面及链上.有些分析表明, T_c 是铜氧面上空穴浓度的函数.

新的超导化合物立方钙钛矿 $(\text{Ba}, \text{K})\text{BiO}_3$ 的发现提出了深刻的问题.材料中既不存在“面”也不含铜,但 T_c 为29K.只有两种可能的推论:首先,如果Bi和Cu的氧化物高温超导的机制相同,那么迄今为止人们认为重要的面结构,铜的存在以及相关的磁性就不那么重要了.这样,肯定的结论就所剩无几.另一种可能是高温超导有两个不同的机制,对铜氧化物可能应包含有 CuO_2 面,对Bi的氧化物有另外的机制.后者和其它的 T_c 较低的超导体机制相同,或是有另外的新机制还不清楚,这是一个很值得研究的新课题.

新材料将会继续成为有关高温超导关键信息的丰富来源,并且始终会是一个令人激动的领先的研究领域.

二、材料制备上的进步

新高温超导材料的研究主要受是否能得到“好”材料的制约,即是说,材料不仅要“新”,而且要“好”.所谓“好”是指适合于做确定的物理测量,并适合于评估其实用价值.因此,在找寻新材料同时,制作高质量样品的工作也受到很大的重视.对于科学研究,主要是制作单晶和

薄膜;对应用而言,主要是制作器件(如 rf 微带或隧道结)的薄膜及线状或带状的体材料。

氧化物超导体单晶的生长是一个难题。其相图往好处说很复杂,往坏处说根本不清楚,而且常出现交互生长相。然而,人们逐渐地已能制作好的单晶了,特别是 LaSrCuO 和 REBaCuO 系统的单晶。85K Bi 系统的早期研究经验也给人以鼓舞,这些单晶使人们能够研究其各向异性 and 做一些只有用大单晶才能做的实验(如中子散射)。在固态反应的烧结陶瓷中,挑选单晶的方法逐渐让位于熔融生长和熔盐生长法。已可生长出相当大的单晶,但为保证完全的氧化需要长的通氧退火时间。目前的问题是要设法去掉孪晶,生长对金属元素做不同化学替代的单晶,以及单相的 Bi 和 Tl 化合物的单晶。

在过去一年里,高温超导体薄膜生长方面的进展是巨大的。早期的技术是沉积各组分(如在氧存在时沉积 Y, Ba, Cu),生成金属和氧化物的非晶混合物,然后在高温($>800^{\circ}\text{C}$)下退火形成所需的超导相,再在 O_2 中缓慢冷却以得到合适的氧含量。选用合适的衬底(通常是 SrTiO_3),通过固态外延生长过程,可得到高度取向的膜,它在目前物理和器件研究中起着重要作用,在 Bi 系和 Tl 系超导氧化物中也已这样做了。

现在普遍认识到,如果要得到高质量的膜,而且可以实际应用,必须用低温原位外延生长的方法。为观察或利用其高度的各向异性,单晶膜的生长是特别重要的。虽然颗粒和多晶膜在某些方面也引起很大兴趣(如用颗粒间弱连接做 SQUID,做红外器件),但人们一般还是希望要单晶膜。选用不同的衬底也受到人们的重视。

用不同的方法进行原位生长膜都得到一些成功,其中包括在一定氧压下电子束或热蒸发,在高氧分压下复合靶的溅射,复合靶的离子束溅射辅之以射向衬底的氧分子束,激光蒸发(有时需要辅之以等离子氧)。在这些方面不断有获得更高的转变温度和临界电流密度的薄膜的报道。有些人认为化学激活态的氧(原子氧或

O^+)在原位生长膜中起着重要作用。在所有成功的方法中,均有某种等离子氧存在,或是有意地加入的或是以工艺过程的副产品出现的。在高温下,氧化物超导体分子氧的平衡分压对通常的蒸镀技术来说过高。最近一些实验证实了用化学方法激活的氧(包括臭氧),可在相对较低的衬底温度及低的氧分压下原位生长外延膜。他们还定量地测量了所需的激活氧的流量。生长高质量氧化物超导体薄膜的新纪元看来已经开始。化学气相沉积(CVD)至今仅有一定的成功,但仍然处在需要后期热处理的阶段。

在制备薄膜取得进展的同时,在膜加工以及器件制作上也取得进展。微米尺度的图形可用常规的湿法蚀刻和氩离子束加工的方法做出,颗粒弱连接 SQUID 已属平常,主要问题在于其噪声性能而不是如何制作。亚微米的 YBaCuO SNS 平面微桥 Josephson 结已可用衬胶剥离(lift off)方法制作; Al_2O_3 或非晶 Si 人工势垒及正常金属上电极的隧道结质量得到不断改进。最近,用氟化物做表面势垒的 YBaCuO/YBaCuO 隧道结也有报道。

在制作高电流密度导体方面的进展并不大,由无规取向粉末烧结的样品临界电流特别低。用不同方法使颗粒沿超导性能好的方向取向(用机械的方法或烧结前在室温下加磁场的方法,利用材料在正常态的各向异性的方法),临界电流密度增加也不大。熔融织构法可使 YBaCuO 沿导体轴长成针状晶粒,电流密度在 77K 时高于 $10^4\text{A}/\text{cm}^2$,这尽管不错,但还未达到能实用的水平。还有一种完全不同的方法,即用原来生长单晶光学纤维的技术生长 BiSrCaCuO 晶须,对这些纤维的电性还没有进行很好的测量评估。

三、理论状况

过去一年里,在高温超导理论方面有热烈的争论。最大的努力可能在于揭示磁性和超导之间的关系,尽管并不都认为这是正确的方向。目标是在低能(低于磁能,约 0.1eV)下解释物理

学.由于这种材料很复杂,无法给出其完全的微观描述,通常从包含有电子和原子结构的主要特征且能量在 1eV 量级的模型开始.大多数模型仅包括铜氧面,但也有人建议,面间的隧道过程或相互作用是重要的. Bi 基 Tl 基新材料似乎证实了这种想法,当每个单胞中铜氧面数从一增加到二到三时,转变温度也逐渐增加.然而,这可能是面上载流子数增加的结果,而不归因于面间的耦合.用 μ 子自旋弛豫方法测量磁穿透深度的结果表明,这些材料在 T_c 和 n_c/m^* (n_c 和 m^* 分别为载流子浓度和有效质量)间一直遵从标度关系,这是材料 T_c 变化的主要趋向.

CuO_2 面是强相互作用的多体系统,自然要借助于数值方法对模型求解.尽管这样做可得到许多有价值的见解,但由于无法用到低的温度或大的原子团,仍然有可能遗漏掉一些重要的物理内容.另一种方法是在 0.1eV 量级引入自由度较少的哈密顿量,这较易于处理.磁性绝缘体 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ ($x=0$) 和 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ ($x<0.4$) 是讨论的出发点,这时每个单胞中 CuO_2 面上有一个空穴.普遍认为局域自旋的 Heisenberg 模型是最合适的低能哈密顿量.实际上,正如中子散射和 μ 子自旋旋转实验所揭示的,它能很好地描述了相互关联的增长,长程序的建立及有序参量的大小.要完全了解动力学过程还要做更多的事.

对于 x 增加和 CuO_2 面上空穴数的增加,会导致超导电性的看法就不那么一致了.按“单带”观点,每增加一个空穴就湮灭一个局域自旋,产生一个迁移的空位,这可看成是超流的载流子.另一种图象认为,局域自旋主要与铜位相关,增加的空穴在氧 $2p$ 轨道上,具有自旋及电荷,它和背景自旋的作用与迁移的空位不同.对这两种图象,都需要了解迁移的电荷载流子与反铁磁背景的相互影响.这个问题早在 20 年前就有人研究,现在又重新使人们感兴趣.近来对研究单个空位的运动有较多的工作,试图说明准粒子态(如果存在)的性质,也希望仔细地了解非常少的附加空穴浓度如何能破坏长

程反铁磁有序,并说明自旋态的性质.中心的问题是高温超导是不是无序自旋态特殊性质导致的结果,或与之无关.扩展的反铁磁关联是本质的吗?是否把体系看成自旋液体更好些?或者在超导态中只考虑弱关联的局域磁矩就足够了?

在这些可能性中,迁移的空穴和自旋液体激发间相互作用导致高温超导以及正常态特殊性质的想法最受注意.有关准粒子的统计规律和它们之间相互作用的性质目前有一些有趣的争论.一种想法涉及电子在强磁场中的运动,可引用解释分数量子霍尔效应中的一些思想.主要是假定低的载流子浓度,还要看如何修改得适合于目前的高 T_c 材料,其载流子浓度约每个 CuO_2 有 0.5 个空穴.一些理论假定载流子有强相互作用,这与费米液体理论相悖,后者要求 CuO_2 面中所有迁移空穴组成费米海.用正电子湮灭或其他技术来确定费米面是否存在及其位置,可能有助于弄明白这个重要问题.

还有一种做法是假定相互作用是弱的,磁有序用自旋密度波态来描述,超导产生于交换自旋涨落.在技术上这会十分困难,如要比最简单的近似好一些,必须做繁杂的重正化群计算以消掉对数反常.现在还未做到象 Heisenberg 模型那样详细描述静态磁性的程度.也许,强耦合和弱耦合是一个问题的两个方面,在定性上可给出同样的物理学.

一种完全不同的观点认为是电荷极化导致高温超导电性.认为在 T_c 最高的一些材料中,只有很少或根本没有显著的磁效应的证据.如假定在氧化物中只存在一种超导机制,那么在新发现的 30K 超导材料 $\text{Ba}_{1-y}\text{K}_y\text{BiO}_3$ 中,迄今为止所得到的没有磁有序迹象的实验结果,支持了上述看法.然而,这个体系和铜氧化物材料相比,有许多不同之处.如果能把所有的东西放到一个口袋里当然很好.如果有不只一种机制能导致高 T_c ,似乎会更有趣一些,时间会给出答案.

(阎守胜根据 Physics Today

1989 年第 1 期第 S·22—S·26 页编译)