

高温氧化物超导体的特征

赵 忠 贤

(中国科学院物理研究所)

摘 要

本文概述了新的高温氧化物超导体的结构特性和一些基本的物理特性。

自从高温氧化物超导体的研究在 1987 年初取得突破性进展以来,对其超导机制的研究一直吸引着世界上许许多多的科学家。对于这种氧化物超导体的结构特性以及化学和物理特征的了解将成为超导机制研究的基础。用传统的 BCS 理论可以很好地描述常规的低温超导体。根据在过去十年中对于低温的氧化物超导体(如 Li-Ti-O, Bi-Pb-Ba-O)的研究经验,将高温氧化物超导体同常规的超导体加以比较,并用类似的方法来描述,这仍然是一种较好的方法。

一、结构特性

所有高温氧化物超导体从结构上说都是从钙钛矿结构演变而来的。根据其中铜的配位数不同,可以将高温氧化物超导体分为三类,即 4, 5, 6 三种不同配位数的高温氧化物超导体。从目前的情况看,配位数低的临界温度高。但是迄今为止,还没有一个已被人们所确认的、自洽的经验规律可以描述结构与转变温度之间的关系。然而另一方面,人们都倾向于认为,在这些高温氧化物超导体的结构中,铜氧面起着重要的作用。铜氧链仅存于具有类似于 Y-Ba-Cu-O 结构的体系中,而在其它的体系中尚未观察到。看来 Cu-O 面间距对超导性起着重要作用。

从了解高温氧化物超导体的物理特征的角度来说,完好的样品是首要条件。而为了判别

样品的质量,就必须细致地考虑原子的有序化、成分和结构之间的关系。La₂CuO₄ 系统中的正交结构是由四方结构通过畸变而演变来的,过量的氧和铜的不足(铜部分地被更低价的钡和铋所替换)导致铜具有混合价并显示出超导电性($T_c \sim 20 - 40K$)。结构畸变与化学成分之间是紧密相关的。对于这种与物理性质之间的关系的了解,已成为物理模型建立的基础。

对于具有 YBa₂Cu₃O_{7-x} 相(以下简称 123 相)以及其他类似结构的体系,氧含量影响着结构的细微变化以及 T_c 的高低。Cava 等人已给出了一个有关这方面的较详细的研究结果^[1]。氧含量对于晶格参数和超导电性的影响非常灵敏,以致于很难判断一个样品是否是超导单相的。目前看来,人们对于晶粒或单晶中氧分布的情况还很不清楚。IBM 公司在 Yonkton 实验室的一些科学家们正设法弄清在单晶或晶粒中氧的梯度分布是否是其本征的特性。从了解物理特征的角度来看,用非单相的超导样品作实验可以得到一些定性的结果,但要得到定量的结果就比较困难了,需要认真对待以排除非本质的因素。

对 La-Ba-Cu-O 体系的 112 和 123 两种结构之间的关系已经有过研究^[2]。二者之间存在着一个固溶区,即在 112 结构中的一部分 La⁺³ 占据了 123 结构中 Ba⁺² 的位置,这就导致了氧含量及结构方面的一些细微的变化。铜的含量越少,则 T_c 越高。如果有一系列单相的 La-Ba-Cu-O 样品,则将能给出更多的信

息。

在 1988 年初,又出现了新的高温氧化物超导体,即铋和铈的化合物。这两类新的体系看起来更加复杂,但其结构与成分之间的关系也更加有意思。已经发现 Tl-Ba-Ca-Cu-O 体系中的 2201, 2212, 2223, 1212, 1223 和 1234 这几种相都是超导相^[3,4]。Bi-Sr-Ca-Cu-O 体系中的 2201, 2212 和 2223 相也已发现并证明是超导相^[4]。从这些相的结构中可以明显地看到超导转变温度与单位原胞长度内的铜氧层数目有关。

在 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ 单晶上的实验结果表明,高压可以使 T_c 提高,并且在 15kbar 的范围内,压力与 T_c 呈线性关系。所有有关结构方面的问题可以参看 Arivilliums 的文章。具有更高 T_c 的 1234 和 2234 相也许能够发现。从目前 X 光衍射的结果来看,已经明显地观察到来自 1234 结构的衍射线^[4]。

现在已经证实,在 Bi-Sr-Ca-Cu-O 的 2212 ($T_c \sim 86\text{K}$) 和 2223 ($T_c \sim 110\text{K}$) 相中,沿着 b 轴方向有波长为 25.3 \AA 的非公度调制结构^[5]。在 Tl-Ba-Ca-Cu-O 体系中,也观察到这种非公度调制结构,但不如 Bi 体系中的明显。有人认为,可能是晶格中原子的无序影响着非公度结构和超导电性。

现在看来生长 $T_c \sim 86\text{K}$ 的 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ 单晶已不是什么困难的事了^[6],但要消除晶体中原子的无序则是一件比较困难的事。由于缺乏完好的单晶样品,故不能够用中子衍射的实验来直接确定晶格中原子的位置。因此对于铋和铈体系来说,其结构和原子的位置还不能完全肯定。当然,用这样的样品,除了能了解成分、结构和超导电性之间的关系外,还可以得到更多的信息,其中也包括物理特性方面的信息。

二、物理性质

1. 宏观量子现象

在新的氧化物体系存在着高于 30K 的超导电性,这一点现在已经是确定无疑的了。在

具有 123 结构的 Y-Ba-Cu-O 系统中, $T_c \geq 90\text{K}$; 在具有 214 结构的 $[\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x(\text{Sr}_x)]_2\text{CuO}_7$ 系统中, T_c 大致为 30—40K; 在 $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 系统中, T_c 已经达到了 $123 \pm 2\text{K}$...。持续电流的实验结果表明,在超导态时电阻率低于 $10^{-18} \Omega \cdot \text{cm}$ ^[7]。此外,在大多数的高温氧化物超导体上都测量到了迈斯纳效应和约瑟夫森效应。毫无疑问,与常规的超导电性一样,新的氧化物材料所表现的超导电性也是宏观量子现象。

用隧道实验和红外吸收的方法已经观察到氧化物超导体中同样存在着能隙。虽然从各个实验室获得的数据比较分散,但超导能隙的存在是肯定的,并且是库珀型的配对。对于大多数的氧化物超导体,热电势和霍尔系数的测量都表明载流子的符号是空穴型的^[8,9]。虽然目前我们对于高温氧化物超导体中形成库珀对的机制还不清楚,但是可以说空穴配对是一个基本特征。

2. 第 II 类超导体

测量临界磁场的结果表明,所有的高温氧化物超导体都是第 II 类超导体。不同实验室获得的数据由于样品的原因有一些不同,但我们仍可据此利用 G-L 理论来估计一些参数。一般说来,对 Y-Ba-Cu-O 系统,BCS 的相干长度 $\xi(0)$ 约为 14 \AA 。伦敦穿透深度 $\lambda(0)$ 约为 2000 \AA , 因此 $\lambda(0)/\xi(0)$ 约为 150。这就比常规超导体甚至非晶材料的值都要高出许多^[10]。

对于 Y-Ba-Cu-O 和 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$, H_{c2} 与外场夹角的关系已经测量过了。由于磁通流动和样品的不均匀性,人们要获得准确的数据比较困难。根据不同的 T_c 定义,可以得到不同的各个方向的临界场比值,但临界场的各向异性已经是肯定的。因此 $\xi_{\parallel}(0)$ 比 $\xi_{\perp}(0)$ 大,而且对于 Y-Ba-Cu-O 系统来说,比值 $\xi_{\parallel}(0)/\xi_{\perp}(0)$ 至少大于 3。

在液氮温度零磁场下, $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 取向膜的临界电流密度已经达到了 $3.56 \times 10^6 \text{ A/cm}^2$; 在非取向的 Tl-Ba-Ca-Cu-O 多晶系统

中,电流密度也已达 $1.5 \times 10^5 \text{A/cm}^2$ 。由于相干长度很短,因此可以预计孪晶界和磁性杂质将在磁通钉扎方面起着重要的作用。对于钉扎效应的研究必将变得越来越重要。

3. 强超导涨落

T_c 附近的微小的比热跳跃在大多数的超导氧化物中都已观察到^[11]。考虑到在这些氧化物超导体中相干长度如此之短,并且比热跳跃 ΔC_p 也很小,故其 G-L 判据将比常规的超导体大 9—10 个量级。这样,在相变点附近就必然存在着很强的超导涨落。因此,从理论上讲,在相变点附近,如果仍象常规超导体中那样采用平均场的计算方法,那就不能给出精确的结果。

4. 一些物理参量

(1) 比热 对于 Y-Ba-Cu-O 系统,比热测量的结果强烈地依赖于样品的质量。在最好的情况下, $\Delta C_p/T_c$ 约等于 $19 \text{mJ/K}^2 \cdot \text{mol}$ 。在实验中,仅仅用比热测量来得到 Sommerfeld 常数 γ 的精确值也是很困难的。另一方面,由于这类材料都具有极高的临界场 H_{c2} ,这就使得在现有条件下进行 T_c 以下的正常态测量变得不可能了。在一个常规的超导体中,当温度低于 T_c 时,费米面上形成了能隙,比热中的线性项便消失了。而在新的氧化物超导体中,从目前的实验来看,低温下仍然存在着线性项,但这个问题还需要在完整的晶体上进行实验来证实。

目前对于 $\text{Y}(\text{Eu})\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 系统的初步实验结果是: $\gamma \sim 5.5 \text{mJ/mol} \cdot \text{K}$, $\beta \sim 5.9 \times 10^{-4} \text{J/mol} \cdot \text{K}^4$ 。由此可以推得德拜温度 $\Theta_D \sim 350 \text{K}$ 。目前,对 Tl-Ba-Ca-Cu-O 体系的报道还很少,但至少在一大块的 $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 样品上的测量结果表明,在 T_c 附近存在一个很小的比热跳跃。

对于 Bi-Sr-Ca-Cu-O 体系,在 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ 晶体上测量的结果表明,在实验的精度内没有观察到比热跳跃。

(2) 各向异性电阻率 Y-Ba-Cu-O 单晶上的测量结果表明,沿 c 轴方向,电阻率随温度变化呈 $A/T + BT$ 关系,而在 $a-b$ 平面上,电阻率随温度变化呈金属行为^[12],但有个别报

道说在两个方向上都呈金属性。霍尔效应测量的结果表明,在 110K 附近,大块材料的载流子浓度为 $2.6 \pm 0.6 \times 10^{21}/\text{cm}^3$ ^[18,9],单晶的为 $2-4 \times 10^{22}/\text{cm}^3$ 。部分实验结果表明,在两个方向上载流子都具有空穴型符号^[12],并已为热电势的实验所证实。但也有一部分结果表明,在 $a-b$ 面方向载流子具有电子型的符号。

在 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ 单晶上测量的结果表明,电阻率在 110K 以上沿 c 方向符合 $\rho = A/T + BT$ 关系,在 $a-b$ 面上符合 $\rho = CT + D$ 关系,室温下的电阻率为 $10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ ^[13]。

热电势和霍尔效应的测量结果表明,在 Bi 系统中,载流子具有空穴型的符号,载流子浓度在 270K 和 110K 分别为 $2.9 \times 10^{21}/\text{cm}^3$ 和 $2.2 \times 10^{21}/\text{cm}^3$ ^[18,9]。

(3) 能隙 在 Y-Ba-Cu-O 的单晶或取向膜上,用点接触和红外的方法来测量能隙的工作已经有许多报道。最近有报道说,在一个薄膜的新鲜断面上,用隧道结的方法观察到了能隙的各向异性,其约化能隙 $2\Delta(0)/K_B T_c$ 。在平行于和垂直于 Cu-O 面方向上的值分别为 5.9 ± 0.2 和 3.2 ± 0.2 ,而且此值在实验温区 40—90K 内都与 T_c 无关^[14]。

用点接触的方法测量了 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ 单晶沿 $a-b$ 面的能隙。用强耦合理论拟合数据以后得到的能隙 $\Delta(0)$ 为 18MeV,约化值 $2\Delta(0)/K_B T_c \sim 5$ 。用结的方法在 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ 单晶上测量能隙的工作正在进行。

(4) 同位素效应 在 Y-Ba-Cu-O 体系中,正如理论上所预期的那样,没有观察到铜的同位素效应^[15]。

氧的同位素效应已有报道。Batlogg 等人观察到了很小的氧的同位素效应。但是在这类的实验中,我们应注意到有多少 O^{16} 被 O^{18} 所取代以及 O^{18} 占据什么样的位置。最近有报道说,目前的工艺仅能保证约 40% 的 O^{16} 被 O^{18} 替换。要获得准确的数据,应当注意改进目前的工艺过程,并要能确定氧的替换率和占据的位置,然后在单晶或薄膜上进行新的测量。

(下转第 215 页)