

$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ 超导单晶的研究进展¹⁾

赵 忠 贤

(中国科学院物理研究所)

近两年来对氧化物高临界温度超导体的研究已取得了很大的进展。本文总结了 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ 超导单晶的研究成果,从若干方面对这种单晶材料的性质作了全面的阐述,例如电子结构、磁性质、输运性质、二维涨落性质等;对一些关键性的实验作了深入的讨论,并指出了一些还需要进一步研究的问题。

为了对氧化物超导体的物理、化学性质和结构进行深入的研究,我们首先需要高质量的单晶。在 Bi-Sr-Ca-Cu-O 系列超导体发现后不久,我们用自助熔方法很快在实验室中得到了高质量的 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ 单晶^[1]。到目前为止,我们已为世界各地的十余个实验室提供了单晶样品,得到了光学^[2]、隧道效应^[3]、输运性质^[4]、热学、磁学以及结构^[5]等的结果。特别是 Kiel 和 Karlsruhe 小组对费米能级的研究以及我们对二维涨落性质的研究,都取得了非常重要的结果。

电子显微镜和 X 射线的研究表明^[6], 这种单晶材料的结构是非公度的调制结构,而且有反向畴结构^[7,8];超声波测量显示了晶体结构的不稳定性。这些结构的特点都将影响这种单晶的物理性质。在此我们给出一些关于 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ 单晶的研究结果和需要进一步研究的问题。

一、单晶生长及其性质

单晶的自助熔生长方法基本包含以下过程^[1]: 首先用高纯度的 CaCO_3 , $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, Bi_2O_3 和 CuO 以 Bi:Sr:Ca:Cu = 1:1:1:2 的比例配成粗料,碾磨后放入 Al_2O_3 坩埚。这种混合物经过一系列的工艺,最后成为一些片状的深黑色单晶(其典型的线度为 $12 \times 10 \times 0.5\text{mm}^3$),和一些针状灰黑色的晶体(其典型线度为 $0.5 \times 0.5 \times 2.5\text{mm}^3$)。

这种单晶虽然比较容易生长,但是由于在生长过程中总是伴随着固态反应,所以很难得到大块的理想单晶,同时不同相之间的交生以及层与层之间的杂质都很难避免,以及非化学配比等问题都会影响单晶的质量。化学组分、氧含量、原子的有序度和杂质都对样品的超导及物理性质有很大的影响。对几块质量差一些的单晶的交流磁化率测量表明,其超导转变温度在 70—87K 之间变化,EDX 分析表明,比值 Cu/Ca 和 Sr/Ca 对不同的样品有不同的值,并且有迹象表明,含 Sr 量越高, T_c 就越高,在 T_c 随 Sr/Ca 的变化过程中, T_c 似乎有一个极大值。

一般来说,对一块好的单晶,可以从其中取出一薄片的高质量的理想单晶(越薄质量越高)。我们对选出的几片高质单晶用振动样品磁强计进行了直流磁化率测量,在磁场小于 0.05Gs 时,理想的迈斯纳效应发生在 84K 处。

我们用电子衍射、高分辨显微术和 X 射线方法对这种单晶材料的非公度调制结构进行了较深入的研究,结果表明,这种单晶材料具有正交的平均结构,晶胞参数为 $a = 5.41 \text{ \AA}$, $b = 5.43 \text{ \AA}$, $c = 30.7 \text{ \AA}$ 。调制波在(100)面上,其周期为 19.6 \AA 。这种晶体的对称性可以用四维超对称群 N_{111}^{2b2b} 或 N_{111}^{2b2b} 来描述,对应的基本对称性可以用群 $Bbmb$ 或 $Bb2b$ 来描述。不

1) 本文是 1989 年 9 月 4 日在北京国际高温超导会议上的报告。

久前,进一步的研究表明,这个调制波在 a 轴方向也有一个小的分量。

到目前为止,这种调制结构产生的原因还不清楚,为了对它进行深入的研究,已经提出了许多理论模型,特别是氧含量过剩模型(也就是在 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ 中, $y > 8$), 在很多方面和实验结果相一致。

对上述样品进行的高温区的透射电子显微镜研究表明,在 296°C 和 496°C 有两个结构相变^[9]。在 $296-496^\circ\text{C}$ 之间,在 $a-b$ 面上形成了超结构,当温度高于 496°C 时,调制结构和超结构都会消失,只有稳定的基本结构。

为了对这种材料的化学结构进行深入的研究,我们需要在高质量的单晶上做中子实验,此工作正在继续进行。

二、基本物理性质

$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ 单晶的实验研究表明,它的主要性质和其他氧化物超导材料的性质类似,各个研究小组所得到的结果目前并不完全一样。正如上面指出, T_c 和样品的化学组分比例有很大的关系。在磁场小于 0.05Gs 时,直流磁化率测量表明,它具有理想的迈斯纳效应和零电阻,其临界温度为 84.2K ,最高起始转变温度为 90K ^[4]。在磁场为零和温度为 78K 时,直流测量的结果给出电流密度大于 $3 \times 10^3\text{A}/\text{cm}^2$ 。第二临界场 H_{c_2} 可由磁阻测量给出(以转变中心为准),早期的测量结果是^[4]: $H_{c_2\parallel}(0) \simeq 410\text{T}$, $H_{c_2\perp}(0) = 40\text{T}$, $dH_{c_2\parallel}/dT \simeq (-7 \pm 1)\text{T}/\text{K}$, $dH_{c_2\perp}/dT = (-0.7 \pm 1)\text{T}/\text{K}$ 。在有效质量模型中对应的相干长度 ξ_c 约为 3\AA , ξ_{ab} 约为 29\AA 。 ξ_c 比 $\text{Cu}-\text{Ca}-\text{Cu}$ 的层间距要小得多,这一点和这种单晶材料显示出的强的二维性质是一致的。在这方面,各个实验室的结果基本一致^[10]。第一临界场 H_{c_1} 在 $a-b$ 平面上大约为 20Gs ^[4], 但它在很大程度上取决于临界转变的判据。

单晶霍尔系数 R_H 的测量表明, R_H 为正,且随温度缓慢变化, $R_{H(100\text{K})}/R_{H(270\text{K})} \simeq 1.3$,有效载流子浓度 n_s 在 270K 时为 $2.9 \times 10^{21}/\text{cm}^3$, 这

基本上和 USR (Uemura 等人)的结果一致^[11]。

我们用四种不同的方法对这种单晶的超导能隙进行了测量。这四种方法是:点接触隧道结、用 Sn 膜作反电极的隧道结^[5]、光辐射以及红外测量。由隧道效应得到的结果为 $2\Delta \simeq 36-40\text{meV}$, 对应的 BCS 比值为 $2\Delta/K_B T_c \simeq 5-6$, 它依赖于 T_c 的判据以及拟合用的理论参数值。光辐射给出的能隙为 30meV , 而红外吸收没有给出确定的能隙值。

有几个研究小组对这种单晶的比热进行了测量,目前所得结果在 $10-130\text{K}$ 之间,用非绝热方法还没有在 T_c 处测到比热跳跃 Δc_p 。用于测量比热跳跃的仪器分辨率为 0.1% ^[5]。在低温高磁场下,当 $T < 400\text{mK}$ 时, $c(T)$ 可以用 $c(T) = \Gamma^* T + \alpha T^{-2}$ 来描述,这里 $\Gamma^*(0, 0) = 10.5 \pm 0.5\text{mJ}/\text{K}^2 \cdot \text{mol}$, 线性系数 Γ^* 随温度和磁场的升高而迅速下降。 Γ^* 对 T 的依赖关系可以用这种超导体的自旋玻璃特性给出合理的解释^[5]。线性项在 $2T$ 时消失,即 $\Gamma^*(0, 2T) = 0 \pm 1\text{mJ}/\text{K}^2 \cdot \text{mol}$ 。在温度为 $3-5\text{K}$ 时,实验值基本满足 $c(T) = \Gamma^* T + \beta T^3$, βT^3 来自晶格振动,而线性项系数 Γ^* 可能包含有本征的 Γ 和非本征(象自旋玻璃性质)的贡献。实验给出 $\beta = 2.2\text{mJ}/\text{K}^4 \cdot \text{mol}$, $\Gamma^* = 0 \pm 2\text{mJ}/\text{K}^2 \cdot \text{mol}$, 这一点和以前的结果一致。

三、二维涨落

层状结构的 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ 单晶具有很强的各向异性,也就是说这种材料有接近于二维的超导属性,特别是很短的相干长度和在 T_c 处非常小的比热跳跃,必然引起较常规超导体强的涨落。近期 Martin 等人报道^[12], 在临界温度附近的耗散现象,可以用 Kosterlitz-Thouless 理论中的在 $\text{Cu}-\text{O}$ 面上激发涡旋及反涡旋对来作定量的解释。 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ 单晶的二维性在电阻测量中也得到证明,在 T_c 附近的电阻有一指数平方根的奇异性以及在 Ginzburg-Landau 转变温度处有电导涨落。

在平行于 c 轴的弱场 ($< 80\text{Gs}$) 磁化率测

量中,我们发现在 T_c 以上有磁化率涨落,显示了这种单晶的二维特性,相应的弱耦合参数为 $\chi_0 = -1.44 \times 10^3 \{(T/T_c)^2 + 0.02 \ln(T/T_c)\}^{-1/2}$ ($T > T_c = 85\text{K}$).

四、拉曼散射

Cardona 等人用拉曼散射技术进一步研究了 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ 单晶的晶格振动^[2], 观察到了 11 个 A_g 和四个 B_{1g} 模. 他们用正交群 A_{222} ^[2] 对这些模进行了完全的标定, 并得到了一致的结果. 特别是在 282cm^{-1} (B_{1g}) 和 295cm^{-1} (A_{1g}) 处的模和 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 的 337cm^{-1} (B_{1g}) 模相似, 它有温度反常 (T_c 以下有 5cm^{-1} 的软化). 这种软化和超导电性有关系, 而且可以用强耦合理论加以解释. 但是, 282cm^{-1} 模在 T_c 以下的软化还没有被确认, 这也许是因为声子谱太宽了. 由于这个模对超导机制的研究非常重要, 所以详细的进一步的研究很有必要.

对 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ 单晶我们也进行了自旋涨落的研究, 得到的结果基本上和 La-Cu-O 以及 Y-Ba-Cu-O 系统的结果类似^[13]. 在 Bi-Sr-Ca-Cu-O 系列超导体中, 自旋涨落中心频率大约为 $1900-2300\text{cm}^{-1}$, 对应的交换作用常数 $J \simeq 690-840\text{cm}^{-1}$, 对非超导的 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ 样品, 该信号非常强. 对两个超导的 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ 样品, 其中一个在 $a-b$ 面上具有金属性质, 而另一个在 $a-b$ 面上具有半导体性质. 实验表明, 后者的自旋涨落要比前者强, 这也就是说, 载流子对自旋涨落有影响. 目前, 我们还不知道在非常理想的单晶样品中是否有自旋涨落, 按照目前的结果, 我们还不知道自旋涨落的实验结果是有利于电荷涨落理论模型还是有利于自旋涨落理论模型.

五、输运性质

实验表明, $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ 单晶也具有很强的电阻各向异性^[4]. 在 $a-b$ 面上, 电阻和温

度的关系是金属性的, 室温时的电阻率大约为 $1\text{m}\Omega \cdot \text{cm}$; c 轴方向的电阻和温度的关系具有半导体性质, 比值 $\rho_c/\rho_{ab} > 5 \times 10^3$, 层间的金属杂质可能会降低这个比值, 近期在掺 Pb 的 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ 单晶上得到的实验值为 $\rho_c/\rho_{ab} \sim 10^4$, 且 ρ_{ab} 比没有掺杂前要大一个数量级^[4]. 在 $a-b$ 面上的电阻率可以表示为 $\rho_{ab} = A + BT$, 这里 $A = 0.25\text{m}\Omega \cdot \text{cm}$, $B = 1.8\text{m}\Omega \cdot \text{cm}/\text{K}$, 沿 c 轴的电阻率可以表示为 $\rho_c = C/T + DT$, 这里 $C = 9.5 \times 10^2\Omega \cdot \text{cm} \cdot \text{K}$, $D = 11.2\Omega \cdot \text{cm}/\text{K}$. 到目前为止, 由 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ 单晶所得到的结果还不能给 $T = 0$ 时是否有剩余电阻下定论, 对此问题尚需做进一步的研究工作.

热电势测量结果说明, 在 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 和 $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)_2\text{CuO}_4$ 中, 都是空穴导电. 霍耳效应测量结果也表明, 在 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ 中的载流子为正^[4], 这也就进一步肯定了热电势的测量结果. 霍耳效应测量出的载流子浓度为 $2.2 \times 10^{21}/\text{cm}^3$ (100K), $2.9 \times 10^{21}/\text{cm}^3$ (270K), 载流子浓度对温度的依赖关系近似于线性. 热电势测量也显示了 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ 单晶的各向异性, S_c 和 S_{ab} 有差异. 我们首次发现在 250K 处 S_{ab} 的符号发生了变化, 这和 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 的结果不同. 近期超声波研究中, 从波的速度以及超声衰减都可以看到在 250K 处有软化现象. 这很可能和热电势中的符号变化有关.

沿 c 轴方向和 $a-b$ 平面上的电阻以及高压交流磁化率测量表明^[4], 在 $a-b$ 面上的超导转变温度 $T_{c,0a}$ (起始转变), $T_{c,m}$ (中点) 以及 $T_{c,0}$ (零电阻), 随着压强的增加而增加 (直到 6.3kbar 为止). dT_c/dp 分别为 $0.38\text{K}/\text{kbar}$, $0.42\text{K}/\text{kbar}$ 和 $0.33\text{K}/\text{kbar}$. 在 8kbar 以上, $T_{c,0a}$ 和 $T_{c,0}$ 随压强的增加而减小, $T_{c,m}$ 随压强的增加而趋于饱和. 电阻在高压下的极小值大约在 $6-8\text{kbar}$ 之间. 这表明, 在高压下, 电阻和 T_c 也有一定的关系.

沿 c 轴方向, $T_{c,0a}$, $T_{c,m}$ 以及 $T_{c,0}$ 也随压强的增加而升高 (直到 12.8kbar), 斜率 dT_c/d

dp 大约为 0.28K/kbar, 0.29K/kbar 和 0.27K/kbar, 这里的 dT_c/dp 较 $a-b$ 面上要小一些。我们也注意到在 6—9kbar 之间 T_c 有涨落, 在高压、室温下的 X 射线衍射表明, 结构上没有明显的变化, 也就是说 Cu-O 面之间的耦合和超导导电性有关, 这个问题目前正在继续研究之中。

六、电子结构

很多研究小组用高能电子能量损失谱仪 (EELS), XAS^[2] 以及反转角分辨光电子谱仪^[2], 对 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ 单晶的电子结构进行了研究。早期 EELS 的研究结果表明, 由掺杂引起的在氧上的空穴的波函数分布于 CuO_2 面上, 垂直于此平面的轨道可以略去。Cu-2p 边的测量给出掺杂和不掺杂的化合物的空穴都主要处于 $3d_{x^2-y^2}$ 态, 另外, 有 $10 \pm 5\%$ 的混合低能态可能为 $3d_{3z^2-r^2}$ 对称态。

近期, 高分辨光发射及反转光发射对 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ 单晶的研究表明, 在远离 E_F 处的占有态及非占有态几乎没有色散, 但在横跨费米面处, 有很弱的 k_{\parallel} 色散, 这一点和局域密度近似能带结构的结果能很好符合。高分辨光散射的实验结果显示了费米面的存在。根据光发射和温度的依赖关系, 可以直接由起始光发射的移动量导出超导的能隙, 结果为 30meV, 这和隧

道效应的结果基本一致。

$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ 单晶所具有的特性, 为研究二维超导涨落和超导体的各向异性提供了一个好的研究对象。

总之, 我们要在研究中取得新的重要结果, 就必须先生长出高质量的 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$, $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 和 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}$ 单晶。

本文作者对所有在超导研究中的合作者, 特别是对提供单晶样品的严易锋同志表示感谢。

- [1] Y. F. Yan, et al., *Mod. Phys. Lett. B*, 2(1988), 571.
- [2] M. Cardona, et al., *Solid State Commun.*, 66; (1988), 1225;
J. Q. Liu et al., *Mod. Phys. Lett. B*, 2(1988), 707.
- [3] S. P. Zhao et al., *Solid State Commun.*, 67 (1988), 1179.
- [4] J. H. Wang et al., *Supercond. Sci. & Technol.*, 1(1988) 27.
- [5] D. Y. Yang et al., *Supercon. Sci. Technol.*, 1(1989), 100.
- [6] J. Beille et al., *Physica C*, 156 (1988), 448.
- [7] J. Q. Li et al., *Z. Phys. Condensed Matter*, 74 (1989), 165.
- [8] H. W. Zhandbergen et al., *Physica C*, 156(1988), 325.
- [9] C. Chen et al., *Solid State Commun.*, vol. 63-5 (1988), 749.
- [10] M. J. Naughton et al., *Phys. Rev. B*, 33-13 (1988), 9280.
- [11] Y. J. Uemura et al., *Phys. Rev. Lett.*, 62-19 (1989), 2317.
- [12] C. Martin et al., *Phys. Rev. Lett.*, 62 (1988), 677.
- [13] K. B. Lyons et al., *Phys. Rev. B*, 37 (1988), 2353.
- [14] P. W. Anderson and Z. Zhou, *Phys. Rev. Lett.*, 60 (1988), 132.

(上接第 438 页)

观察位相物体的位相分布状况。若不能达此目的, 则这技术失去了应用的价值。因此必须严格注意它们的适用范围, 否则得不到预期的结果。《应》文中提出的要修正文献中以往的表述的意见是不妥的。理由是, 如果暗场法观察到的不是与物体位相 ϕ 直接有关的信息 ϕ^2 , 而是 $(\phi - \phi_0)^2$, 那么有时就会得到一些毫无意义的结果。正如用暗场法去观察等间距的矩形位相光栅时所看到的一样, 没有条纹出现, 而是一片均匀光强。那么, 这时运用暗场法还有什么价值呢? 另一方面, 对相衬法来说, 修正后的表述只不过在原公式中增加了一个很小的常

数项 $2\phi_0$, 它只改变了观察时的背景亮度, 对观察物体位相分布的信息影响不大。从实用来说, 也可不予考虑。此外, 原来各种文献中的表述方式, 分析起来简明易懂。而为了得到修正的表述, 在分析时会增加许多难度, 这对教学和讨论问题并不方便。所以我认为, 《应》文中的分析对于理解暗场法和相衬法的适用条件是有益的, 但是由此断言, 若干文献中关于暗场法和相衬法的错误表述应当修正, 则是不能接受的。

- [1] A. K. 伽塔克等著, 袁一方等译, 近代光学, 高等教育出版社, (1988), 215.
- [2] A. W. 罗曼著, 虞祖良等译, 光学信息处理, 清华大学出版社, (1987), 284.