

- [1] S. Akiba et al., Regular Papers of European Conference on Optical Communication, Paris, (1992), 719.
- [2] N. S. Bergano, Technical Digest of Optical Fiber Communication Conference, San Francisco, (1990), 55.
- [3] R. S. Meers et al., Technical Digest of Optical Fiber Communication Conference, Reno, (1987).
- [4] M. Nakazawa et al., *Electron. Lett.*, **25** (1989), 199.
- [5] H. Taga et al., Postdeadline Papers of Optical Fiber Communication Conference, San Jose, (1993), 9.
- [6] 汪自雄等, 高技术通讯, No. 8 (1992), 4.
- [7] John M. Senior, in *Optical Fiber Communications: Principles and Practice*, 2nd Ed., Prentice Hall, (1992), 131.
- [8] 吴德明, 科技与法律, No. 3 (1992), 63.
- [9] Ing. Giorgio Grasso, Regular Papers of European Conference on Optical Communication, Paris, (1992), 701.

创 T_c 最新纪录的汞系氧化物超导体

王劲松 蒋克寒 焦正宽 张其瑞

(浙江大学物理系, 杭州 310027)

HgBaCaCuO 超导体的发现创造了 T_c 的最新纪录。综述其晶体结构、电子结构和超导性质的基本特征, 讨论了它在高温超导的基础研究和应用发展中的重要作用和潜在价值。

关键词 汞系超导体, 临界温度, 超导相

Abstract

The discovery of Hg-based oxide superconductors brought about the breakthrough of T_c . In this paper, the basic characteristics of these materials, such as crystal structure, electronic structure and superconducting properties are reviewed. The authors stress that the Hg-based oxide superconductors may play an important role in basic research and show potential applications as high-temperature superconductors.

Key word Hg-based superconductors, critical temperature, superconducting phases

自 1988 年盛正直等发现了铊系氧化物超导体后, 超导临界温度 T_c 的最高纪录 125K, 已保持了五年之久, 最近终因汞系超导体的新发现而再次刷新。瑞士学者 Schilling 等在 1993 年 4 月合成了 $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$ (通常按阳离子称之为 1223 相), 获得了 134K 的超导转变温度^[1], 图 1 为其电阻在 132.5K 处急剧下降的阻温关系图。这一重大突破再次掀起了新的高温超导研究热潮。短短数月内, 在国际上, 包括我国, 中国科学院物理研究所等 10 多个小组已证实这一结果, 近百篇文章报道了与汞系有关的研究结果。其中最为突出的是由朱经武领导的美国休斯顿超导中心, 在汞的 1223 相的

高压测量中观察到 150K 以上的超导转变, 并且被日本东京的国际超导中心迅速确认。朱经武最新宣称, 已在高压下把 T_c 提高到 164K, 这是迄今为止 T_c 的最高纪录。值得一提的是, 1911 年昂内斯 (Onnes) 发现的历史上第一个超导体正是纯金属汞, 不过其 T_c 仅仅为 4.16 K。在古希腊神话中, 汞 (mercury) 的原意是信使, 取其跑得快的含义, 金属水银和行星水星都由此得名。前者在受热时“跑得很快”, 后者在九大行星中绕太阳转得最快。有趣的是, 在高温超导的 T_c 竞赛中, 汞系化合物在短短几个月内, 其 T_c 由最初的 94K 迅速提高到了 160K 以上, 成为“跑”在 T_c 最前列的超导体

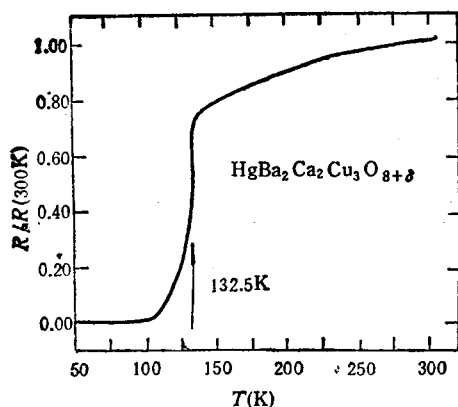


图1 $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$ 的电阻温度关系
(其电阻在 134K 明显下降,在 132.5K 急剧下降)

系。

一、汞系超导体的发现

1991年前苏联学者 Putilin 等首先合成汞的铜氧化物 $\text{HgBa}_2\text{RCu}_2\text{O}_7$ (R 为稀土元素), 称为 Hg-1212 相, 但由于当时元素替代选择不合适以及工艺上的原因, 样品还不是超导体^[2]。但 Putilin 并没有放弃汞的研究, 直到 1993 年 2 月, 他们另辟蹊径, 合成了汞的 1201 相 $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$, 测得其 T_c 高达 94K (见图 2), 才算真正发现汞系超导体^[3]。具体制备工艺如下: 先在 930℃ 烧结出 Ba_2CuO_3 的预反应物, 与 HgO 混合研磨后在密封石英管中进行 800℃ 下烧结处理, 最后在流动氧气中退火。Hg-1201 相 94K 超导体的发现立刻引起轰动。两个月

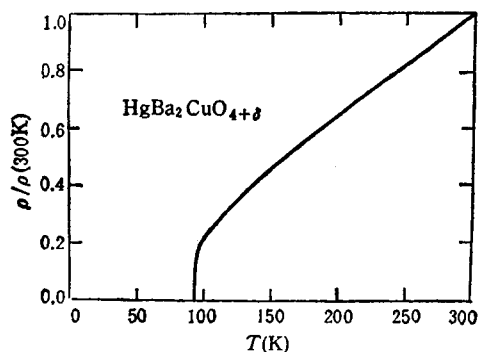


图2 汞系氧化物超导体 $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ 的电阻率-温度关系。

后, 即由 Schilling 等合成了 Hg-1223 相并创 T_c 新纪录。不久 Hg-1212 相也通过改变替代得到 111K 的超导电性, 这样就构成了汞系超导体。汞系超导体的发现, 给高 T_c 铜氧化物超导体大家族再添新成员, 在已进入稳定发展的高温超导研究中再激波澜, 围绕其晶体结构、电子结构和物性的实验和理论工作正竞相展开。

二、晶体结构与电子结构

目前已经获得的汞系超导体的相结构有 1201, 1212 和 1223 三个相, 常压下对应的 T_c 分别为 94K, 111K 和 134K, 在高压下 T_c 还可增高。汞系的晶体结构类似于单铋层的铋系 1201, 1212 和 1223 相, 空间群为 $P4/mmm$, 晶格参数详见表 1。由于 1212 相和 1223 相难以

表 1 汞系超导体的晶格参数 (a, c) 和 T_c

相	1201	1212	1223
$a(\text{\AA})$	3.8829	3.8526	3.8501
$c(\text{\AA})$	9.5129	12.6367	15.7837
$T_c(\text{K})$	94	111	134

制备高质量单相样品, 只有 1201 相的样品可用于精确测定各原子位置和占据率, 图 3 是由中子散射测量得到的 $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ 的晶体结构图^[4]。在图 3 中, Hg 平面上的氧以“ \odot ”表示, 占据率 ~ 0.1 , 即 Hg1201 单胞中的 δ 为 0.1 左右, 这比 $\text{TlBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ 中的 $\delta \approx 0.85$ 要少许多, 因而导致 $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ 的结构特殊性, 即 Hg 与上下顶角氧之间的连接类似于哑铃型, 而相应的铋系 $\text{TlBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ 则为八面体型。汞系这一结构特征可能与其 T_c 意外之高相关。

对汞系铜氧化物的电子结构计算表明, 费米面附近态的贡献主要来自 CuO_2 平面。在 1212 和 1223 结构中还有 Hg-O 平面的部分贡献, 因而 $\text{HgBa}_2\text{CuO}_4$ 可看作 Mott 绝缘体。对 Hg-O 平面, 由于引入氧进行化学掺杂后, 电荷

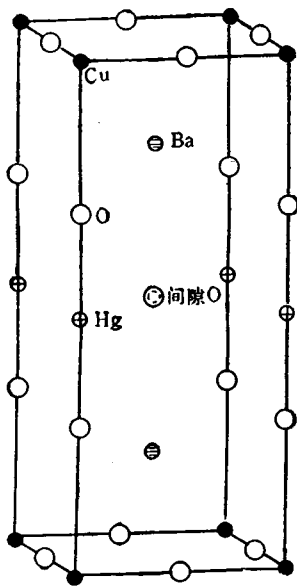


图3 HgBa₂CuO_{4+δ}的晶体结构示意图
(⊕为 Hg, ⊖为 Ba, ●为 Cu, ○为 O)

转移提供了 CuO₂ 平面上的载流子。而 1212 和 1223 相存在着 Hg-O 平面的自掺杂。理论计算还揭示费米面附近存在着 van Hove 奇异性, 这种态密度奇异性可能是 T_c 异常高的物理原因。从实验的角度来说, 目前迫切需要的是生长出高品质的单晶样品, 做高分辨的动量分布的光电子能谱测量, 以给出电子结构的真正图象。比较单晶样品的输运性质、光电导谱和磁激发谱的结果与其他氧化物超导体的异同将有助于理解汞系材料的特殊性。

三、超导性质

对汞系氧化物超导体的磁行为研究表明其各向异性小于铋系超导体, 仅次于各向异性最小的 YBa₂Cu₃O₇, 其磁场-温度相图 ($H-T$ 平面) 上不可逆线的位置也明显高于铋系和铋系超导体, 仅次于目前最高的 YBa₂Cu₃O₇, 这对材料的实用化意义重大。图 4 给出几个体系不可逆线的比较图。图中 H 为磁场强度, T/T_{c0} 为约化的温度, T_{c0} 为各个体系最高 T_c ($H=0$), 对 YBa₂Cu₃O₇, HgBa₂Ca₂Cu₃O_{8+δ}, Tl₂Ba₂Ca₂Cu₃O_{10+δ} 和 Bi₂Sr₂Ca₂Cu₃O_{10+δ} 分别为 92K, 134

K, 125K 和 110K。众所周知, 只有处在不可逆线之下的超导体的磁通结构才可能是稳定的, 也就是说, 在不可逆线以下的磁场-温度范围才可能有应用的价值。当前工业界致力发展的铋系带材和铋系薄膜, 其不可逆性的位置都偏低, 只适合于低温强场或高温低场下运用。对相类似的体系, 汞系超导体的 T_c 最高, 不可逆线比铋系、铋系都要高, 有希望发展成为高温高场下的应用材料。不过必须指出, 剧毒的汞如何防护将是实用化过程中的极大障碍。

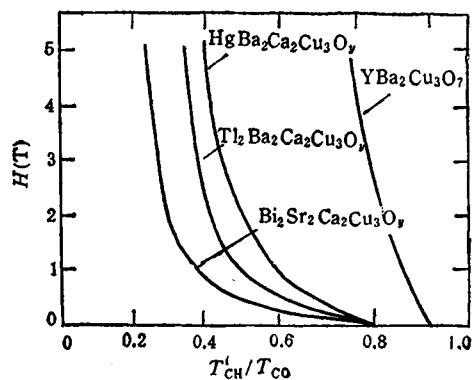


图4 几个典型体系的不可逆线比较

四、压力效应和元素替代

Hg1223 相在常压下的最高 T_c 为 134K, 加压后 T_c 增加, 压力小于 2GPa 时, 压力效应系数为 $dT_c/dP \approx 1.8K/GPa$, 更高压力时, dT_c/dP 将下降, 最后趋于零。在 15GPa 的准静态压力下, Hg1223 相的超导起始转变温度为 153K, 急剧转变处为 147K。耐人寻味的是, 在常压下, 这类超导体的 T_c 随元胞体积增大而增加, 同时却具有正的压力效应。我们认为这与元胞内的氧含量有关, 常压下这类晶体结构很难保证晶胞内有足够的氧, 高压虽能使元胞体积减小, 但同时更重要的是确保了氧的电荷转移。由此还可以解释 T_c 在压力下的饱和现象。如果有办法在不降低单胞体积的前提下, 能保证有最佳的氧含量, 有理由期待汞系超导体的 T_c 值会进一步提高。

汞系氧化物超导体发现后,元素部分替代方面的工作开展很多,如用 Tl, Bi, Pb 和 Cu 代 Hg, 用 La 和 Sr 代 Ba, 用 Y 及其他稀土元素代 Ca. 其主要的目的—是为了揭示 T_c 变化的规律,为机理研究提供实验依据;二是力图在常压下制备 150K 以上 T_c 的超导体,那样的话,就可用沸点 145K 的四氟化碳来保持超导电性. 目前所有进行的元素部分替代都是使得 T_c 下降. 有趣的是, Hg 部分替代 Tl 或 Bi 却能使 Tl 系或 Bi 系的 T_c 增加,如 $Tl_{1.6}Hg_{0.4}Ba_2Ca_2Cu_3O_{10+\delta}$ 的 T_c 为 130K, 比 $Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_{10+\delta}$ 的 125K 提高 5K, 这正说明 Hg 在提高 T_c 中扮演着独特的角色.

综上所述,汞系铜氧化物高温超导体的脱

颖而出,既带来了迄今最高的 T_c , 又带来较高的不可逆线,这不仅向理论基础研究提出了挑战,也为应用提供了新的选择机会. 如果说 90 年代以来高温超导研究已进入凭借实力竞争的稳步发展时期的话,汞系超导体的问世则意味着在这个领域依然存在着发现新大陆的机遇. 究竟还有多少氧化物超导体? 最高 T_c 能达到多少? 首先应用的超导体是什么体系? 这些只有时间才能给出最佳回答.

- [1] A. Schilling et al., *Nature*, **363**(1993), 56.
- [2] S. N. Putilin, I. Bryntse and E. V. Antipov, *Mater. Res. Bull.*, **26**(1991), 1299.
- [3] S. N. Putilin et al., *Nature*, **362**(1993), 226.
- [4] J. L. Wagner et al., *Physica C*, **210**(1993), 447.

金属磁性多层膜的新颖特性——巨磁电阻效应¹⁾

阎明朗 李淑祥

(中国科学院物理研究所, 北京 100080)

磁性和非磁性层交替重叠构成的金属磁性多层膜常具有巨磁电阻效应,其中每层膜约几个纳米厚. 出现巨磁电阻效应的基本条件是: 在外磁场下相邻磁层磁化强度取向发生相对变化. 巨磁电阻效应的物理起源是,其自旋与局域磁化强度平行和反平行的电子受到的散射不同. 散射的不同既可能来自散射中心的特性,又可能源于两种自旋电子的能态密度的差异. 由于信息存储技术中磁电阻“读出”磁头有巨大的应用前景,巨磁电阻效应引起了人们的极大兴趣.

关键词 多层膜,巨磁电阻

Abstract

Metallic magnetic multilayer systems, in which thin magnetic films with a thickness of a few tens of Å, are separated by non-magnetic metal films with a thickness on the order of tens of Å, can exhibit the giant magnetoresistive effect. The primary requirement for the effect to appear is that the relative orientation of successive magnetic layers must be susceptible to change by the application of a magnetic field. The basic physical origin of the effect is the differential scattering of electrons parallel to or antiparallel to the local magnetization. This differential scattering arises either from the different characters of the scattering centers or from the different functions of density of states for the two spin species. Because of its technological potential of magnetoresistive read heads in information storage technology,

1) 磁学国家重点实验室资助项目.