

高 T_c 氧化物晶界结*

戴远东 马平 杨涛

(北京大学人工微结构和介观物理国家重点实验室 北京大学物理系 北京 100871)

摘要 高温超导氧化物的晶界形成超导 Josephson 弱连接,人工制作的晶界(例如双晶衬底上外延生长高 T_c 超导薄膜形成的晶界)是弯曲的小折线,即晶界小面化了.超导序参数 d 波对称性和晶界小面对晶界结的性质有重要影响.文章综述了近几年来国际上在有关方面的研究动态.

关键词 高温超导电性,晶界结,序参数, d 波对称性

GRAIN-BOUNDARY JUNCTIONS IN HIGH T_c SUPERCONDUCTING OXIDES

DAI Yuan-Dong MA Ping YANG Tao

(The Mesoscopic Physics State Key Laboratory and Department of Physics, Peking University, Beijing 100871, China)

Abstract Superconducting Josephson weak links can be produced at the grain-boundary in high transition temperature (T_c) superconducting oxides. Artificial grain-boundaries, such as the bicrystal grain-boundary formed by the epitaxial growth of a high T_c thin film on a bicrystal substrate, is a wavy line and faceted. The d -wave pairing symmetry of the superconducting order parameter and the faceting of the grain-boundary have important effects on the characteristics of the grain-boundary. We review the relevant research of recent years in this field.

Key words high transition temperature superconductivity, grain-boundary junction, superconducting order parameter, d -wave pairing symmetry

1 引言

高温超导体发现不久,人们就观察到取向不同的晶粒之间所形成的晶界具有超导 Josephson 弱连接的特性,形成了所谓的晶界结.目前,晶界结不仅成为研究高温超导弱连接及高温超导机理的重要工具之一,而且它也是制作高温超导弱连接器件的主要方法;另一方面,晶界的临界电流密度 J_c 非常低,比体内的 J_c 要低 2—4 个数量级,这大大限制了高温超导体的通电能力,在针对高温超导体强电应用的材料研究中,如何克服颗粒晶界弱连接便成为十分重要的课题.因而,晶界一直是高温超导研究中的一个热点.为了进行深入研究,人们设计和制作了不同晶界夹角的人工晶界结.其方法是在不同夹角的双晶衬底上外延生长高 T_c 超导氧化物薄膜,其晶界夹角就是预先设计的双晶衬底的晶界角.外延生长的高 T_c 薄膜一般是 c 轴垂直于膜面,在 ab 平面内

形成晶界结,晶界的法线总在 ab 平面内.对双晶界结的研究有几个重要发现.晶界的微观结构观察表明,虽然双晶衬底的晶界十分平直,但在外延生长的薄膜上,晶界不是直线,而是围绕衬底晶界直线曲折地变化(小面化)^[1],这从薄膜制备过程中晶粒生长速度的各向异性特征是容易解释的.晶界结的临界电流的研究表明,当晶界夹角(θ)只有几度时,对临界电流密度影响不大;当 θ 大于 10° 时,临界电流密度 J_c 迅速降低;当 θ 为 45° 时, J_c 趋于零,而且不同的实验结果较为分散.平均地讲, J_c 随 θ 呈指数减小^[2].晶界的特征电压 $V_c = J_c R_n$ 也随晶界角 θ 的增加而迅速下降.

在高温超导电性的机理研究方面,人们发现了高温超导铜氧化物的超导序参数具有 d 波对称性.

* 国家重点基础研究专项经费资助(编号 G1999064607, G1999064609),国家八六三计划资助(编号 863-CD050101)
2001-04-04 收到

在实验的精度范围内,目前认为它属 $d_{x^2-y^2}$ 对称性^[3].这种对称性对晶界结的性质有重要影响,它不仅使晶界的临界电流减小,在某些情况下,它使晶界结成为 π 结,即结中电流 $I = I_c \sin \varphi$,但 $I_c < 0$.在 d 波配对和晶界小面化的框架下,研究晶界结的性质自然成为研究热点.

本文将对近几年来国际上在这方面研究的主要结果作一简单介绍.

2 d 波对称性和 π 结

现在已经清楚,高温超导氧化物的超导序参数具有 $d_{x^2-y^2}$ 对称^[3],能隙函数 $\Delta(k) = \Delta_0 \cos 2\theta$,其中 k 是波矢在 xy 平面内的投影, θ 为 k 与 k_x 轴的夹角(高温超导体的费米面近似柱状,与 k_z 关系不大).在 CuO_2 平面内, a 、 b 轴相互垂直,因而倒格矢 k_x 的方向即与晶轴 a (或 b)一致.这种能隙函数的特点是,在 $[110]$ 方向($\theta = \frac{\pi}{4}$)有节点($\Delta = 0$),而且旋转 90° 以后能隙函数变号(或增加了一个位相 π), $\Delta(\theta + \frac{\pi}{2}) = -\Delta(\theta) = \Delta(\theta) e^{i\pi}$.

对于在双晶衬底上外延生长的 c 轴取向薄膜,其晶界如图 1 所示,按照 d 波对称性的观点,通过这种晶界的临界电流密度^[4]:

$$J_c = J_{c0} \cos 2\theta_1 \cos 2\theta_2, \quad (1)$$

其中 J_{c0} 为体内的临界电流密度, θ_1 和 θ_2 分别是晶界两侧晶体 a 轴与晶界之间的夹角, $\theta = \theta_1 + \theta_2$ 为两侧晶体的失配角.(1)式表明如果两侧晶体的晶轴与晶界的夹角 θ_1 和 θ_2 中有一个小于 $\frac{\pi}{4}$,另一个大于 $\frac{\pi}{4}$ (这是很容易实现的),则 $J_c < 0$,此时结中电流与结两侧量子相位差的关系仍为 $I = I_c \sin \varphi$,但 I_c 为负, $I = -|I_c| \sin \varphi = |I_c| \sin(\varphi - \pi)$,如果仍认为临界电流为正,则相当于结上的量子相位差附加了 π ,因而称为 π 结.相对而言,通常 I_c 为正的结常称做“0”结. Tsuei 的三晶实验^[3]中直接证实了 π 结的观点.像 Tsuei 在论文中所显示的那样,在一个包含几个 Josephson 结的超导环中,如果有奇数个 π 结,且环的电感参数 $\beta = \frac{2\pi I L_c}{\phi_0} \gg 1$ (其中 L 为环电感, I_c 是各结临界电流的最小值),为保持超导波函数的单值性和使自由能极小,在外磁场为零时,环中会

自发形成一个环流,产生自发磁化,并在环中形成半个磁通量子 $\phi_0/2$, $\phi_2 = \frac{\eta}{2e} = 2.07 \times 10^{-11} \text{T} \cdot \text{cm}^2$.

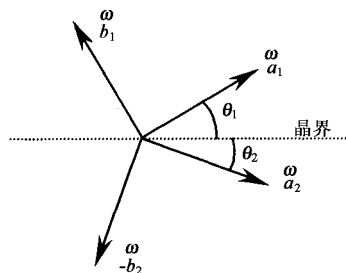


图 1 双晶衬底上薄膜的取向示意图



3 高温超导氧化物晶界结的小面化及其对 J_c 的影响

J. W. Seo 等^[1]用高分辨电镜较系统地研究了在双晶衬底上沿 c 轴方向外延生长的 YBCO 薄膜的晶界,发现晶界的“小面化”(即实际晶界为围绕衬底晶界附近来回摆动的曲折线)是一个普遍现象.这样,实际的晶界由许多小段晶界结组成.晶界与两侧晶体的晶轴夹角 θ_1 和 θ_2 满足 $\theta = \theta_1 + \theta_2$,但对于各个小段, θ_1 、 θ_2 不相同, θ_1 和 θ_2 一般对应于晶体的一些低指数面.如果每一个小段的临界电流密度都按 $d_{x^2-y^2}$ 配对的公式(1)来表明,则各小段晶界结临界电流密度是不相同的,总的临界电流等于各小段晶界结临界电流之和.在(1)式中,当 $\theta_1 = \theta_2 = \frac{\theta}{2}$ 时取极大值,当 $\theta_1 \neq \theta_2$ 时,其值有所下降.特别是当 θ 较大时,实际晶界的剧烈摆动常使某些小段会出现 θ_1 和 θ_2 中有一个大于 $\frac{\pi}{4}$ 的情形,此时按公式(1)临界电流变成负值,即变成了上节所说的 π 结. θ 角越大, π 结出现得越多,因而总的临界电流下降得越多^[5].图 2 给出了一个例子,其中横轴是沿着晶界走向的坐标.该图是按透射电镜所观察到的各段晶界的实际夹角 θ_1 和 θ_2 按公式(1)计算得到的临界电流密度分布. $J_c = 0$ 的小段表示 θ_1 和 θ_2 中有一个取 $\frac{\pi}{4}$ 值.

H. Hilgenkamp 等^[5]针对上述图像进行了定量的研究.按照(1)式,在 $d_{x^2-y^2}$ 图像下,对于平直的对称晶界($\theta_1 = \theta_2 = \frac{\theta}{2}$)和非对称晶界($\theta_1 = \theta, \theta_2 = 0$)的临界电流密度很不相同.不对称平直晶界的临界电

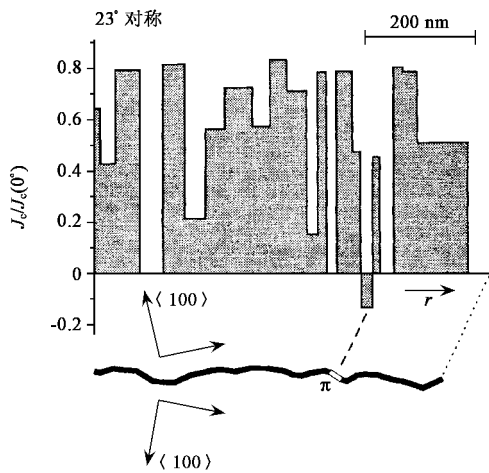


图2 实际晶界线上的临界电流分布^[1]

流密度较低;对于 $\theta = 45^\circ$ 的平直非对称晶界 ($\theta_1 = 45^\circ, \theta_2 = 0$), $J_c = 0$. 该文献进一步计算了小面化对临界电流的影响,结果表明,在 d 波配对情况下,小面化使晶界的临界电流密度进一步降低,但计算结果仍比实验测量到的实际临界电流密度要高得多,见图 3.

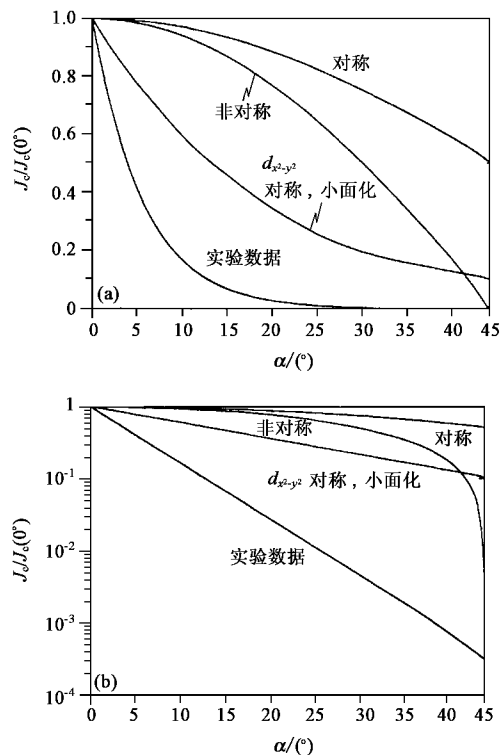


图3 d 波配对时晶界小面化对临界电流密度的影响

由上面的分析可以看到,高温超导体序参数的 d 波对称性和实际晶界的小面化,对高温超导体临界电流的降低起了主要作用,但 J_c 随失配角 θ 的增加所表现出的强烈减少还有其他更重要的原因,最

新的研究证明它主要来自于晶界处的大量结构缺陷所造成的载流子浓度的明显减少^[6].

4 45° 非对称晶界的特殊性

对于一个平直的非对称 45° 晶界, $\theta_1 = \theta = 45^\circ, \theta_2 = 0$, 按照 $d_{x^2-y^2}$ 配对的公式 (1), 其临界电流密度应当为零. 实际的晶界弯弯曲曲, $\theta_1 < 45^\circ$ 和 $\theta_1 > 45^\circ$ 交替出现, 因而在这种晶界上必然出现大量临界电流为负的 π 结. 虽然 0 结和 π 结在晶界总长度中所占份额不会完全相等, 但平均地说这种晶界的临界电流密度仍然很小, 同时还使这种晶界具有一些特别的性质. 当我们跨越晶界做一个闭合回路时, 此回路两次跨越晶界. 这个回路可能是一个 0 环 (要通过两个 0 结或两个 π 结), 但也非常有可能是一个 π 环 (通过一个 0 结和一个 π 结), 这样类似 Tsuei 的三晶 π 环实验. 在我们所划的 π 环中, 即使处在零外磁场中也会自发磁化产生一定的磁通. 由于晶界的弯曲很不规则, 沿晶界走向中 0 结和 π 结的分布是不规则的, 因而沿着这样的晶界, 在零外磁场中也应当有不规则的磁通分布. 人们用扫描 SQUID 显微镜对在零外磁场中的 45° 非对称晶界做了仔细的测量^[5], 确实观测到沿这种晶界的不规则磁通分布, 见图 4.

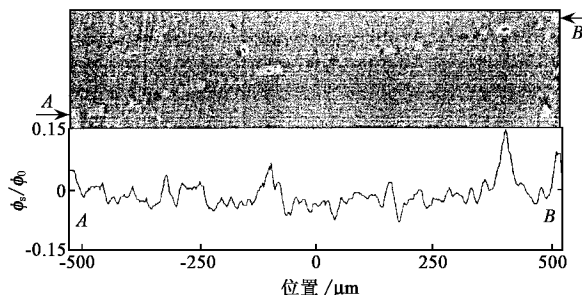


图4 45° YBCO 双晶晶界的扫描 SQUID 显微镜图片

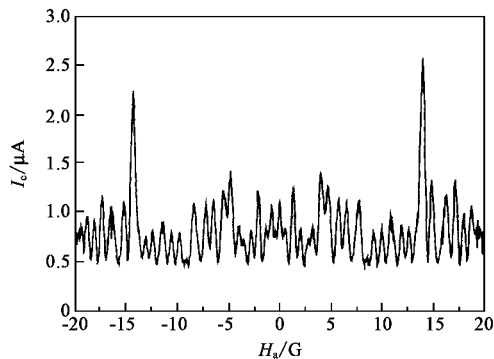


图5 非对称 45° 晶界结临界电流 I_c 对外加磁场的依赖

这种晶界的另一个特殊性质是临界电流对垂直于膜面磁场的依赖,图5给出了 $16\mu\text{m}$ 宽的非对称 45° 晶界结临界电流 I_c 对外加磁场的依赖^[5]。这一现象容易从 $d_{x^2-y^2}$ 配对和晶界小面化来解释。这种晶界是由部分“0”结和部分 π 结组成的。与这类结类似的特殊例子是单晶上的角结^[7]。其中一个“0”结和一个 π 结长度相等,且其临界电流密度相等,只是前者为正,后者为负。按照 $d_{x^2-y^2}$ 配对的观点,在零外磁场中此结的临界电流为零:

$$I_c = \frac{l}{2} J_c \sin\varphi + \frac{l}{2} J_c \sin(\varphi - \pi) \\ = \frac{l}{2} J_c (\sin\varphi - \sin\varphi) \equiv 0,$$

其中 l 为结的长度。当加一个外磁场后,超导序参数位相差的空间调制变化将使 $I_c \neq 0$,对应于某个特定磁场, I_c 将出现极大。非对称 45° 晶界是多个“0”结和 π 结交替出现,在晶界总长的范围内,两种结所占百分数近似相等。定性地说,其临界电流对外磁场的依赖与单晶上的角结类似,只是更为复杂。

非对称晶界结的另一特征是超流与量子相位差 φ 间的非正弦依赖关系。在一个超导弱连接中,超流 I_s 与弱连接两侧超导序参数量子相位差 φ 之间的正弦关系只对SIS Josephson隧道结而言才是严格正确的。一般而言, I_s 是 φ 的周期函数,周期为 2π 。在有些弱连接中(例如长度 $l > \xi$ 的超导微桥),对正弦关系 $\sin\varphi$ 的偏离是明显的,这在低温超导体微桥中已表现得很明显。对于 d 波配对的高温超导氧化物,这种情形完全可能发生,这样,虽然晶界结上的超流 I_s 仍为结两侧超导波函数量子相位差 φ 的周期函数,但也不完全是正弦关系。忽略高次项,超流可表示为

$$I_s = I_1 \sin\varphi + I_2 \sin 2\varphi, \quad (2)$$

其中可以认为 I_1 由(1)式表示。对于 45° 非对称晶界, $\theta_1 = \theta = 45^\circ$, $\theta_2 = 0$,因而 I_1 会非常小。若 $I_1 \ll I_2$,

则 $I_s = I_2 \sin 2\varphi$ 。按照超导量子干涉器件的原理,对于包含有一个这种结的超导环,在这个结上的超流受到外加磁通调制的周期应为通常的Josephson结的一半,即为 $\phi_0/2$, ϕ_0 为磁通量子。E. Il'ichev^[8]等设计了相应的实验,他们在 45° 非对称双晶衬底上制备了一个rf SQUID,测量了它对外磁场的响应,并与 36° 对称双晶晶界结的rf SQUID作了对比,发现在低温下,前者对外磁通响应的周期确是 $\phi_0/2$,但当温度升到30—40K以上时,响应又逐渐过渡到 ϕ_0 ,表现为在低温下 $I_1 \ll I_2$,随温度上升,逐渐又过渡到 $I_1 \gg I_2$ 。E. Il'ichev^[9]还从一个非回滞模式rf SQUID的 V_H 和 I_H 之间的振幅、相位关系的变化,反推出超流 I_s 与 φ 之间的关系,结果也表明,在低温下, I_s 与 φ 之间的关系严重地偏离正弦行为。

5 结束语

高温超导体的 $d_{x^2-y^2}$ 配对加上晶界的小面化行为可以部分地说明高温超导体临界电流及对磁场依赖的特点,但还余留下一些重要问题尚未解决。例如, $J_c(\theta)$ 的指数关系和 $J_c(\varphi)$ 的非正弦行为及其随温度的变化。

参 考 文 献

- [1] Seo J W, Kabius B, Dähne U *et al.* Physica C, 1995, 245: 25
- [2] Dimos D, Chaudhari P, Mannhart J. Phys. Rev., 1990, B41: 4038
- [3] Tsuei C C *et al.* Phys. Rev. Lett., 1994, 73: 593
- [4] Sigrist M, Rice T M. J. Phys. Soc. Jpn., 1992, 61: 4283
- [5] Hilgenkamp H, Mannhart J, Mayer B. Phys. Rev., 1996, B53: 14586
- [6] Hammerl G *et al.* Nature, 2001, 408: 162
- [7] Wollman D A *et al.* Phys. Rev. Lett., 1995, 74: 797
- [8] Il'ichev E, Jakosareuko V, Jijssels R J *et al.* Preprinted paper.
- [9] Il'ichev E *et al.* Phys. Rev. Lett., 1998, 81: 894

公 告

为庆祝2002年《物理》创刊30周年,本刊拟在2002年1月制作“《物理》创刊30周年纪念光盘”,光盘将全文收录《物理》自1972年创刊到2001年12月出版的所有内容。若作者不同意将自己的文章收录入光盘,请在2002年1月15日之前函告编辑部,如无来函,本刊将视为同意。光盘不另付作者稿酬。特此声明并公告所有作者。

《物理》编辑部