

利用比热手段证明氧化物超导体正常态有电子库珀对存在^{*}

牟刚 罗会仟 闻海虎[†]

(中国科学院物理研究所 超导国家重点实验室 北京 100190)

摘要 文章简单介绍了氧化物超导体机理问题研究中最核心的问题之一,即超导与赝能隙关系的最新进展状态.介绍了利用高精度比热测量所发现的在欠掺杂样品的正常态有电子配对存在的证据,指出超导凝聚过程是非BCS型.比热数据显示,在重掺杂区域,超导转变温度附近的比热跳变非常之陡,超导凝聚所造成的熵变满足守恒规律.然后到欠掺杂区,这个比热跳变变得很矮,而且在正常态仍然测量到一个与磁场相关的比热部分,表现在比热系数有一个很长的尾巴拖到高温区.计算到 T_c 附近的超导熵不满足守恒律,但是积分到高温后,即考虑到尾巴部分后,熵就接近守恒.这说明,在欠掺杂超导体的正常态已经有电子配对,但是没有建立起宏观超导相干态.氧化物超导体中的超导凝聚过程不是BCS型的.

关键词 氧化物超导体,配对机制,赝能隙,熵守恒

Experimental evidence for the existence of uncondensed Cooper pairs above T_c revealed by low temperature specific heat

MOU-Gang LUO Hui-Qian WEN Hai-Hu[†]

(National Laboratory for Superconductivity, Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

Abstract We have measured the magnetic field and temperature dependence of specific heat in $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_6$ single crystals over wide doping and temperature regions. The superconductivity related specific heat coefficient γ_{sc} and entropy have been determined. It is found that γ_{sc} has a hump-like anomaly at T_c and exhibits a long tail which persists far into the normal state for the underdoped samples, but for the heavily overdoped samples it ends sharply just near T_c . Interestingly, we found that the entropy associated with superconductivity is almost conserved when and only when the long tail part in the normal state is taken into account for the underdoped samples, indicating the presence of residual superconductivity above T_c .

Keywords cuprate superconductors, pairing mechanism, pseudogap, entropy conservation

氧化物高温超导体的配对机理问题至今仍然是个未解之谜.对于一般超导体,由于电子的配对和凝聚,超导态均具有一个能隙,它很好地保护超导凝聚态在有限温度下的超流特性,从而出现零电阻和抗磁行为.与常规超导体不同,氧化物超导体(尤其是欠掺杂样品)在远高于超导转变温度时,能隙已经出现(被称为赝能隙^[1, 2]),但是宏观超导特性在一个较低温度出现(见图1),因此激发了很多机理模型的产生.在众多模型中,一大类模型把赝能隙与超导

隔离开来,认为赝能隙只是由于某些有序相,如电荷密度波序,与超导相竞争费米面上的态密度,因此超导转变仍然满足1957年Bardeen-Cooper-Schrieffer(BCS)所提出的基本图像^[3, 4].而与之相对立的图

^{*} 国家重点基础研究发展计划(批准号:2006CB601000, 2006CB921802)、中国科学院创新工程计划(ITSNEM)和国家自然科学基金(批准号:10574151/A0402)资助项目

2009-12-26 收到

[†] 通讯联系人. Email: hhwen@aphy.iphy.cn

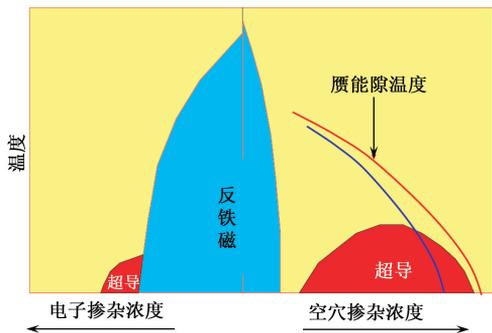


图1 氧化物高温超导体电子态相图。右边是空穴型掺杂超导体,在超导区之上的很高温度,费米面上已经有能隙打开,被称为赝能隙

像则认为赝能隙对应着与电子配对强度相关的能量尺度,超导转变温度之上有预配好的库珀对^[5]。由于超流电子浓度太稀薄,因此超导温度不是由配对强度所决定,而是由相位刚度(phase stiffness)决定,超导转变是非BCS型的^[2]。此前,部分实验已经指出,在超导转变温度之上,可能存在强的涨落超导电性,如能斯特实验^[6, 7]等等。但是,这些有关超导预配对的结论一直没有得到反映体(bulk)性质的熵守恒实验的证明。

熵是反映物理系统有序度的基本物理量。一切物理相变过程,如果在熵上面反映出来,均具有很强的说服力。由于熵是一个状态量,因此与中间过程无关。比如,对于常规超导体,沿超导路径或正常态路

径(加高磁场破坏超导后)测量熵,那么在发生超导转变的地方,熵应该是相等的,即所谓熵守恒。对于氧化物高温超导体,测量与超导相关的熵是极其困难的:首先,上临界磁场很高,一般实验室磁场(10T左右)不足以破坏宏观超导电性;其次,与超导相关的熵值很小,难于测量。因此要达到这个目的,首先要有超导转变温度很低的系列高质量单晶,实验室磁场(10T左右)即可杀灭其宏观超导电性;再者,比热测量精度要提高,足以测量出超导熵的细微变化。国际上有些小组曾经测量过氧化物超导体中与超导相关的比热和熵。英国剑桥大学的 Loram 小组^[3, 8]和瑞士的 Junod 小组^[9]均做过比热的精细测量,但是由于受到样品条件,如上临界磁场较高和测量精度等限制,未见有关超导压制前后的熵差的报道。

最近几年来,中国科学院物理研究所 SC1 小组闻海虎等研究人员深入研究非常规超导体的低能准粒子激发性质。为了完成目前的工作,他们坚持氧化物高温超导单晶的制备,获得了系列掺杂的高质量氧化物超导体单晶 $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_6$,开展了系统的研究工作。这个系列样品超导转变温度较低,便于用较低磁场破坏宏观超导。相关研究内容见文献^[10—12]。另外,他们在现有商用仪器基础上,不断革新,在克服了诸多技术问题后,在比热测量精度和降低系统误差方面获得重要进展,达到了对实验精度的要求。相关研究

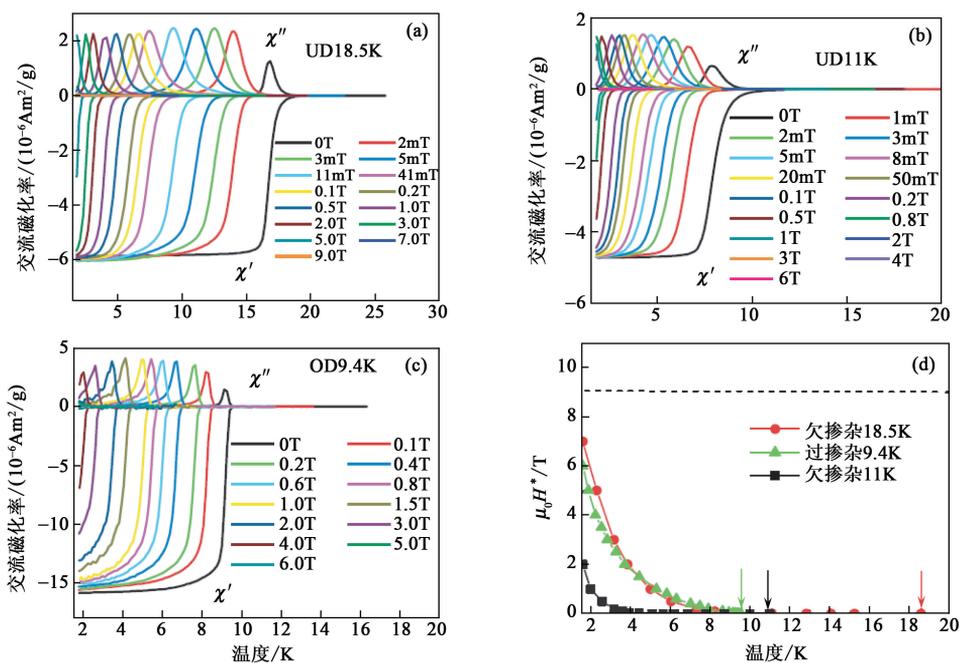


图2 3个样品分别在不同的直流磁场下的交流磁化率 (a) 欠掺杂 ($T_c=18.5\text{K}$); (b) 欠掺杂 ($T_c=11\text{K}$); (c) 过掺杂 ($T_c=9.4\text{K}$)。图(a)–(c)中从右往左磁场逐渐增加,通过交流磁化率曲线的起始转变点定出的上临界磁场 $\mu_0 H^*$ 随温度的变化显示在图(d)中

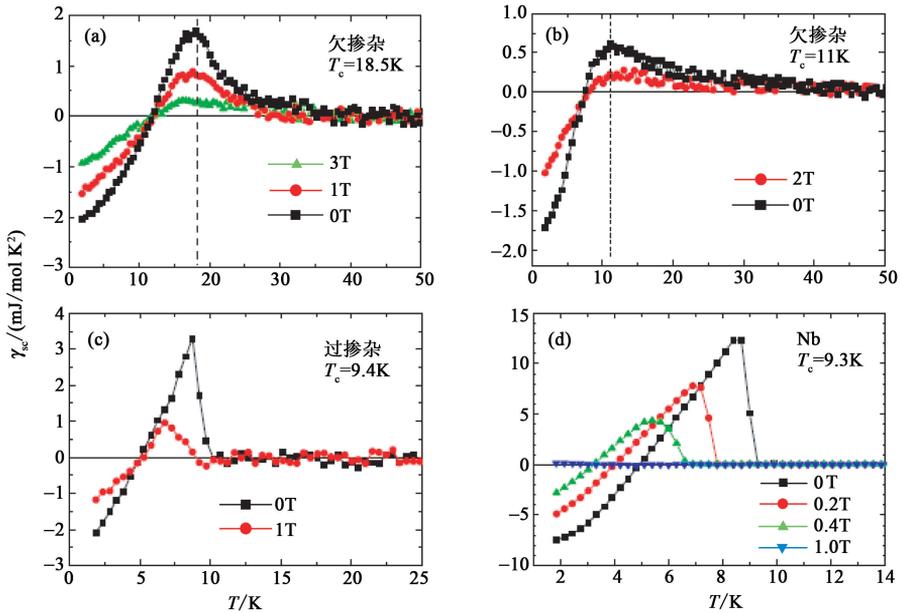


图3 几种不同样品的超导比热 (a) 欠掺杂 ($T_c=18.5\text{ K}$); (b) 欠掺杂 ($T_c=11\text{ K}$); (c) 过掺杂 ($T_c=9.4\text{ K}$); (d) 铌金属 ($T_c=9.3\text{ K}$)

内容见文献[13—17]. 在这两个条件基础上,他们在 $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_6$ (Bi-2201) 单晶上成功测量出与超导相关的熵的变化,第一次从熵的角度,证明欠掺杂的氧化物超导体不满足 BCS 物理图像:在正常态已经有部分电子库珀对存在,而超导转变则对应相位相干特性的建立.

3 个不同掺杂的样品的交流磁化率数据显示在图 2 中,所用的交流场大小为 $0.10e$, 频率为 333 Hz , 磁场方向沿 c 方向. 可以看到,对于这 3 个样品,比较低的直流场即可以完全压制掉它们的宏观超导电性;图 2(d) 显示了从交流磁化率数据上得到的上临界磁场随温度变化的曲线. 他们的典型结

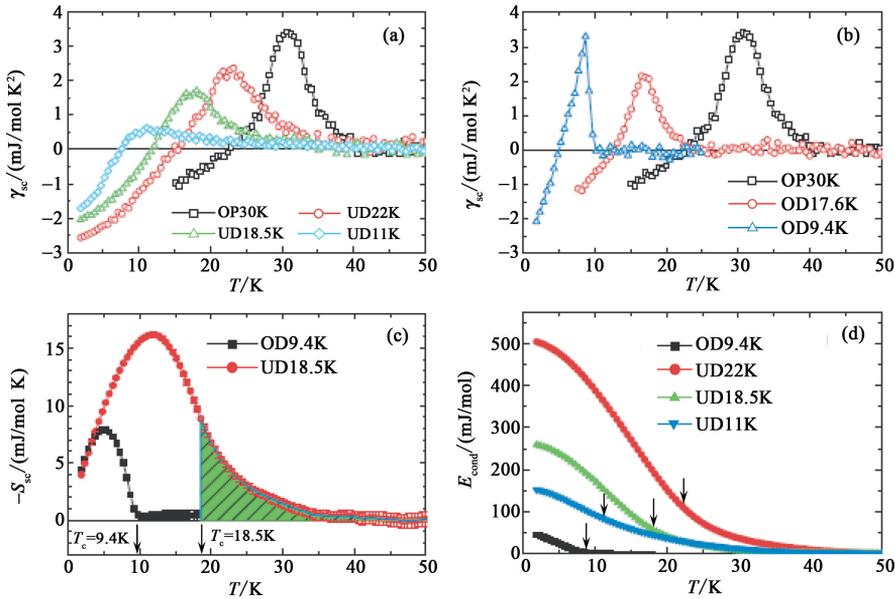


图4 (a) 欠掺杂(UD22K, UD18.5K, UD11K)和最佳掺杂(OP30K)样品的超导比热; (b) 过掺杂(OD9.4K, OD17.6K)和最佳掺杂(OP30K)样品的超导比热; (c) 欠掺杂(UD18.5K)和过掺杂(OD9.4K)样品超导态与正常态的熵差. 可见过掺杂(OD9.4K)样品的熵在 T_c 处就守恒,而欠掺杂样品(UD18.5K)的熵到很高温度才接近守恒; (d) 根据比热和熵算出来的超导凝聚能, 箭头位置对应各个样品的超导转变温度. 零温逼近下的值为总凝聚能,而箭头位置对应存在预配对而节省的能量. 以上符号中 UD 代表欠掺杂, OD 代表过掺杂, OP 代表最佳掺杂, 紧接的数值是超导转变温度

果显示在图 3 中. 图 3(a) 和 3(b) 显示的是两个欠掺杂 Bi-2201 单晶样品, 图 3(c) 是过掺杂样品与超导相关的比热数据, 图 3(d) 显示的是纯 Nb 的数据. 可以看出, 非常过掺杂的样品在超导转变附近具有非常陡峭的转变行为, 与常规超导体 Nb 的数据非常类似, 所计算的熵也在超导转变温度处守恒 (图 4(c)). 但是, 对于欠掺杂的样品, 其超导转变温度处的比热跳变高度很矮, 远远低于 BCS 理论预言的值. 越到欠掺杂, 比热跳变高度越矮, 有趣的是在转变温度以上很高的温区仍然有一个长长的尾巴, 所计算的熵在超导转变温度处不守恒 (图 4(c)). 本工作的一个重要发现是, 当把超导转变温度以上的部分均考虑在内时, 熵会自动守恒 (图 4(c)). 联想到从过掺杂到欠掺杂的连续过渡规律, 可以认定, 欠掺杂的样品在远远高于超导转变温度的区域已经存在电子库珀对了. 根据比热数据所画出的相图见图 5, 可见在超导转变温度以上的大面积范围内有与超导相关的熵. 这样一个非 BCS 图像将在很多方面改变对超导基本特性的理解, 如超导凝聚能的概念需要重新定义. 超导凝聚能不仅包含有转变温度以下由于发生超导相变而节省的能量, 在正常态库珀对的形成已经降低了系统相当多的能量. 如图 4(d) 所示, 对于超导转变温度为 11K 的样品, 正常态以上由于形成预配对而降低的能量占到系统总凝聚能的一半左右! 这个工作从熵的角度说明, 氧化物超导体的超导凝聚过程是非 BCS 型的. 即便正常态是费米弧或者费米口袋金属态, 即所谓小费米面金属态, 在超导转变温度以下, 可能在这些小费米面上有超导能隙重新打开, 也不能简单把它看成是一个 BCS 型超导相变. 该工作最近发表在《物理评论快报》(Phys. Res. Lett.) 上^[18].

参考文献

[1] Timusk T, Statt B W. Rep. Prog. Phys., 1999, 62: 61
 [2] Deutscher G. Nature, 1999, 397: 410
 [3] Loram J W, Mirza K A, Cooper J R *et al.* Phys. Rev. Lett., 1993, 71: 1740

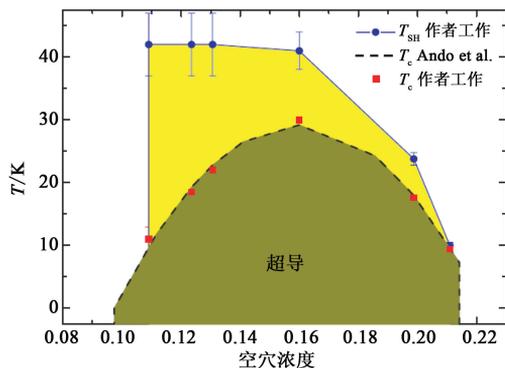


图 5 根据熵守恒所画出的 La 掺杂 Bi2201 单晶的电子态相图. 方块点以下对应超导区, 而圆点对应超导熵基本守恒区, 表明该温度以下有库珀对存在

[4] Le Tacon M, Sacuto A, Georges A *et al.* Nature Physics, 2006, 2: 537
 [5] Anderson P W, Lee P A, Randeria M *et al.* J. Phys. Condens. Matter, 2004, 16: R755
 [6] Xu Z A, Ong N P, Wang Y *et al.* Nature (London), 2000, 406: 486
 [7] Wang Y, Li L, Ong N P. Phys. Rev. B, 2006, 73: 024510
 [8] Loram J W, Luo J, Cooper J R *et al.* J. Phys. Chem. Solids, 2001, 62: 59
 [9] Junod A, Erb A, Renner C. Physica C (Amsterdam), 1999, 317: 333
 [10] Luo H Q, Fang L, Mu G, Wen H H. J. Cryst. Growth, 2007, 305: 222
 [11] Luo H Q, Cheng P, Fang L, Wen H H. Supercond. Sci. Technol., 2008, 21: 125024
 [12] Ma J H, Pan Z H, Niestemski F C *et al.* Phys. Rev. Lett., 2008, 101: 207002
 [13] Wen H H, Liu Z Y, Zhou F *et al.* Phys. Rev. B, 2004, 70: 214505
 [14] Wen H H, Shan L, Wen X G *et al.* Phys. Rev. B, 2005, 72: 134507
 [15] Mu G, Wang Y, Shan L, Wen H H. Phys. Rev. B, 2007, 76: 064527
 [16] Wilson S D, Li S L, Zhao J *et al.* Proc. Natl. Acad. Sci., 2007, 104: 15259
 [17] Mu G, Luo H Q, Wang Z S *et al.* Phys. Rev. B, 2009, 79: 174501
 [18] Wen H H, Mu G, Luo H Q *et al.* Phys. Rev. Lett., 2009, 103: 067002