

有关高温氧化物超导体 超导机制问题的评论

章立源*

[摘要] 本文以近年来有关实验为背景对高温氧化物超导体的超导机制问题作了鸟瞰。一方面,从某些实验可以对机制作出某些结论。另一方面,有许多问题尚待将来实验的启发予以解决。为此提出十点建议。

一、引言

1986年IBM的苏黎世实验室宣布一种钡、镧、铜氧化物可能是超导转变温度(T_c)大于30K的超导体^[1],其后的研究证实了他们的发现,从而为解决高温超导体问题开辟了一条道路。1987年美、中及日本等国科学家又分别作出了钇、钡、铜、氧系统,使超导转变温度达到液氮沸点以上。近几年来,在国际科技前沿阵地形成超导热,超导电性研究在实验和理论上取得了不少的进展。1987年联邦德国的柏诺兹(Bednorz)和瑞士的缪勒(Müller)为其首次发现钡、镧、铜、氧高温超导体而获得诺贝尔物理奖。

1988年和1989年对高温超导材料的研制又有新的突破。1988年1月22日日本宣布了基于铋、锶、钙、铜、氧的超导材料,起始超导转变温度达105K;1988年3月美国赫尔曼等发表了高温超导体铊、钡、钙、铜、氧系统,其起始超导转变温度为123K;这两者都不含稀土或类稀土元素。同年还首次发现了不含铜的高温超导体铋氧钾钡系统,超导转变温度约30K^[2]。前面讲的铜氧化物高温超导体中的载流子是空穴,称为 p 型超导体。1989年的一个突出进展是日本发表了电子型(n 型)高温超导体的报告^[3],铋钆铜氧系统的超导转变温度约为24K,以镨或钐代替铋也均得高温 n 型超导体。此外,铋钆铜氧,镨钆铜氧和铈钆铜氧系统也均呈电子型超导现象。这使人认识到,在铜氧超导体中,空穴与电子载流子并不偏颇。

瑞士最近制成了钇钡铜氧及镧钡铜氧层交替出现的超晶格高温超导体^[4],其超导转变温度在85K和89K之间,转变宽度约2K。这是向人造超晶格高温超导材料迈出的第一步。

在超导技术开发上,原来的超导转变温度偏低这一困难已从1986年开始有了重大突破。这必将加速在本世纪最后10年中由超导技术诱发的科技革新的进程^[5]。当前仍待克服的问题有三。一是用高温超导材料发展超导电子器件上的技术困难,二是研究具有高临界电流密度的实用超导线材或带材,三是高温氧化物超导电性的机理问题。本文将着重讨论第三个问题。

* 北京大学物理系教授

在当前以超导技术开发为总特点的阶段上,人类对超导机理及理论上认识之进步必然伴随展开。眼前一个突出问题是:对于高 T_c 氧化物超导材料而言,原来在 1957 年电巴丁、库珀和徐瑞弗发展的 BCS 超导微观理论^[6]是否仍适用?是需要改造它还是需要全新的理论?新材料的超导机制是否仍是电子与声子相互作用机制?还是有另外什么机制?当前众说纷纭,没有定论。本文试图从两年多来在高温氧化物超导体实验方面的某些进展,分析实验对高温超导机制所提出的某些启示和约束,并作出评论和建议。

二、来自实验的启示

截至 1989 年中期,通过大量有关的实验事实分析,对于高温氧化物超导体的超导机制给出了如下的若干启示。

1. 高温超导体超导机制的基本因素仍是载流子对

大家知道,BCS 超导微观机制的基本因素是库珀对,即电子对。历史上证实库珀对存在的著名实验是磁通量子化的实验^[7]。在这实验中证明,陷于中空超导圆柱内的磁通量为一基本单位 $hc/2e$ 的整数倍(这里 h 为普朗克常数, c 为光速, e 为电子电荷)。 $2e$ 一量的出现表示在超导态下载流子是成对的。那么在高温超导体的超导态下,载流子是否也是结成对呢?文献[8]以实验直接回答了这个问题。他用钇钡铜氧化物作成超导环,测量陷入环内的磁通,实验观察到 $(0.97 \pm 0.04)hc/2e$ 的磁通量子。这就肯定了在高温超导体超导态下载流子是结合成对,不是(例如)四个结合在一起。其它还有来自约瑟夫森隧道电流效应方面的证据。

至于在高温超导体超导态下载流子对的自旋匹配是不是单重态自旋配对(即自旋向上与自旋向下配对),仍如 BCS 理论中所指出的那样呢?这一问题尚在争论中。但许多实验迹象表示仍是单重态自旋配对。这个问题很值得从实验上再系统地进行细微研究以对高温超导体之超导机制从实验上提供约束。

2. 高温超导体的超导机制必须兼顾 p 型超导和 n 型超导

n 型高温超导体的发现对理论提出了一种检验标准。那些过份依赖于空穴型载流子细节的高温氧化物超导理论面临考验。例如 Emery 理论^[10]认为,在 p 型高温铜氧化物内,氧位上的空穴之间有吸引作用可导致配对,并认为这种吸引作用起源于氧位上空穴自旋与铜位上的局域自旋位形的强耦合。由于实验表明, n 型高温铜氧化物超导体与 p 型铜氧化物超导材料内铜所处的价态有所不同,于是人们有理由怀疑在 p 型材料内 Emery 建议的产生吸引作用的机制是否在 n 型铜氧高温超导材料内依然有效。这特别是在 n 型材料内存在 Cu^+ 离子,其 d 电子为满壳层结构。人们期望着这样一种高温超导机制,它对于 p 型与 n 型高温超导,即使并非完全对称也并不偏颇。

3. 由存在非铜氧化物高温超导材料得到的启示

超导转变温度约达 30K 的铋氧钾钡超导材料的发现使得不能认为下述理论观点为唯一的。这种观点认为,高温超导电性起源于磁的作用,因而使载流子之间产生吸引。这种观点的来由是基于铜氧化物高温超导材料内具有由铜离子组成的反铁磁有序,至少具有短程反铁磁有序关联。然而在铋氧钾钡高温超导材料内绝无磁性离子。由此看来,所有与磁有关的高温超导机制^[10-12]至少不能认为是唯一的,存在商榷之必要。

4. 混价离子能级与氧离子能级间的邻近效应

无论是铜氧系统还是铋氧系统,两大集团的高温超导材料在微观电子结构上都具有一共同处,这就是混价离子(Cu或Bi)与氧离子能级之邻近,从而在二者之间有强烈杂化。这是在微观电子结构上非常鲜明的特点,是任何高温氧化物超导微观理论必须顾及的。

此外,从已知的广泛实验事实看来,任何成功的高温超导理论必须能表现出:

5. 高温超导体具有超导能隙(Δ),且于超导转变温度处存在比热跳跃。

6. 高温超导体在磁场中表现为第二类超导体行为。

7. 与BCS超导理论相对比,高 T_c 氧化物超导体一个突出的现象是:它们表现得并非在一些物理量之间总存在经典的BCS理论约化标度关系。例如 $2\Delta/k_B T_c$ 并非总是BCS理论值3.5(此外 k_B 表示玻耳兹曼常数)。

三、与高温超导机制有关的几个待解决问题

1. 高温氧化物超导体是否可用费米液体描写?

一个基本事实是,高 T_c 氧化物超导体处于掺杂绝缘体和金属之边缘,从而与典型金属不同。这就提出了一个基本问题:费米面的概念是否仍可适用?费米液体描写是否有效?围绕这一问题有两大类有关高温氧化物超导理论。第一大类认为高温氧化物超导体的正常态仍然是通常费米液体,虽然具有强关联效应。能带理论对其电子结构的描写仍有意义。另一大类理论之典型代表是安德森提出的共振价键(RVB)理论^[11],它认为高 T_c 氧化物材料应具有完全不同的基态和元激发谱。

实验上,在光电发射、倒光电发射、角分解的光电发射、共振光电发射、正电子湮灭以及光电导研究上,探测费米能(E_F)上、下带结构工作大量进行着。定性地讲,这些实验结果强烈地表明了通常的带结构计算是有效的。例如文献[13]对 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ 单晶进行光电发射研究,给出了存在费米面的证据,而且靠近 E_F 处能带计算与角分解的光电发射实验结果定性一致。文献[14]对处于超导态的 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ 进行高分辨率的角分解光电发射研究并直接从实验确定超导能隙 $\Delta = (30 \pm 4)\text{meV}$ 。这甚至可能表示高 T_c 氧化物超导电性的BCS类型性或表明:不基于通常费米液体的描写的超导理论很可疑。此外,正电子湮灭实验也确认铋钡铜氧系统费米面之存在。

虽然有日益增加的实验证据表明高温氧化物超导材料的正常金属态属于费米液体性质,但对它的费米液体准确描述尚未确立。对RVB理论提供的图象也有实验予以直接检查。这方面研究工作是建立高温超导机制的前提。

2. 高温超导电性与磁性

1986年发现的镧、铈、铜氧中存在反铁磁性和二维磁关联,其铜氧面内铜离子之间有很强的超交换作用,这促使提出许多理论涉及磁以建立配对机制^{[10-12][15]}。因此,从实验上观察这些材料的磁行为对判断理论正确与否很重要。

对铋钡铜氧系统的中子衍射与 μSR 实验均表明在整个四方绝缘相中观察到反铁磁序,奈耳温度(T_N)最大值约500K,增加氧含量则 T_N 逐渐减小,直到四方-正交相边界, T_N 迅速降为零,而超导电性自此出现。看来,反铁磁与超导是截然分开的。然而在超导相中是否有残存的

反铁磁关联?就这一问题实验存在分歧:

(甲)对钇钡铜氧系统观察在不同氧含下磁化率随温度之变化发现,在低氧含时,于高温有磁化率峰,磁化率随温度降低而光滑减小,这是二维反铁磁关联的典型特征。当增加氧含时磁化率行为缓慢渐变,最后,磁化率趋于与温度无关。这种行为之渐变似乎表示有反铁磁关联残存于正交超导相中。对于镧锶铜氧系统,于 10K 下的超导态, μSR 实验表示出有铜离子磁行为之存在。对 n 型高温超导材料的 μSR 实验亦大体得相似结果。这些实验使人们认为,二维自旋关联坚持至超导态,并使一派人认为:在高温铜氧化物超导材料中,磁是以某种基本方式参与了超导电性之产生。

(乙)另一方面,文献[16]测量了钇钡铜氧的磁中子散射截面,发现在能量低于 25meV 区域内的磁涨落总强度为零。作者据此认为,所有的超导磁机制都应淘汰。文献[17]对镧铜氧和钇钡铜氧系统的非弹性光散射实验表明,磁与超导电性为互相竞争的因素,前者并非对超导之产生负责的因素。最后铋氧钾钡高 T_c 氧化物超导材料中绝对不含磁性离子,因之不可能期望在这类化合物中磁性是高温超导机制的负责因素。至少可以说,对于高温超导电性而言,铜的特定磁性质并非必需。

由此可见,系统地从事实验和理论研究高温超导电性与磁性乃当务之急。

3. 高温铜氧化物超导材料中铜的化学价态问题

对高 T_c 氧化物超导材料研究其离子实际的化学键态形式是十分重要的问题之一。例如从 $YBa_2Cu_3O_7$ 的化学式成分看来,铜离子价约 2.33,这暗示有三价铜离子的存在。文献[18]提出的理论也强调了存在三价铜离子的关键性作用。然而,这一问题尚未获一致意见。

早些时的实验报告是,在钇钡铜氧系统中只存在少量的三价铜离子态,或者甚至不存在。最近 Mori 完成了一件值得注意的工作^[19]。他对 $(Y_{1-x}Sc_x)Ba_2Cu_3O_{7-y}$ (以下简称 Y-Sc)以及 $YBa_2(Cu_{1-x}Sc_x)_3O_{7-y}$ (简称 Cu-Sc)进行了 X 射线光电发射谱研究。经分析其实验谱认为,在这些材料中,铜主要处于二价态,但存在着由于存在混价态而导致的谱变宽。作者结论是:对于超导样品,总存在着小量的三价铜离子,而超导体中一价铜离子较少;当 $x > 0.7$, Y-Sc 系统转为半导体时,则一价铜离子成分变大。当平均的铜离子价小于 2 时, Y-Sc 和 Cu-Sc 的高温超导电性就消失了。Mori 的工作至少清楚地表示出,在决定这些系统的高温超导电性上,铜离子的价键态问题绝不容忽视。对铋锶钙铜氧系统所作的 XPS 研究也证实有三价铜离子态的存在^[20];且随 T_c 之增加,三价铜离子态含量百分比增加。至少可以保守地讲,在这些超导材料中,铜离子的价态存在着电荷涨落,而这对于决定有无超导很重要。这也为文献[21]提出的涨落 Cu^{3+} 机制提供了实验证据。

来自澳大利亚的工作也强调了三价铜离子的存在并认为没有三价铜离子态的材料就观察不到超导电性^[22]。

无论如何,高温铜氧化物超导材料中,铜的化学价键态是急待细致研究以求达于共识的。

四、化学观点的唯象分析

文献[23]从化学观点提出了一种唯象理论,他们称为量子结构图(Quantum Structural Diagram,缩写为 QSD)。QSD 法早年曾在二元合金共价-离子与共价-金属结构相变问题上

取得成功。这种分析只局限于从化学角度提出了三个“元素黄金坐标”。它们是适当平均了的价电子数、二元合金中的轨道半径差以及电负性差。高 T_c 氧化物超导材料是四元化合物。他们对其中的元素适当合并提出一种膺元素概念从而把四元化合物化为二元(或三元)以作极初步的黄金坐标分析。文献[23]作者选取了超导转变温度大于 10K 的 60 多种超导材料(涉及 16 种晶体结构)用黄金坐标作图。结果发现,这些超导材料在黄金坐标的“位形”空间中只聚集在三个区(A, B, C)中,这三个区只占黄金坐标总的“位形”空间的百分之一。在 A 区中,四分之三的化合物为 A15 晶体结构,而且凡是 A15 结构落在 A 区之外的,超导转变温度均低;当然, A 区内也有不是 A15 结构的。B 中区中则含有许多 B1 结构的硼、碳氮化物。值得注意的是 C 区,它含有希弗立相以及高温氧化物超导体。在 QSD 分析中,高温氧化物超导材料被定位于电负性差约-1.6 至-2.0 左右的区间内,这可能表示高温超导电性与化学键态形式有关。基于这种分析,文献[23]预言了一批可能成为高 T_c 超导体的候选者。

值得指出,上述黄金坐标分析仅仅是从化合物的组分来定位的,它已使聚集度缩到总空间的百分之一内。这说明,重视从化学理论的研究高温超导很重要。

五、几点建议

回顾超导物理发展史^[24],在本世纪 50 年代中期,在实验发展上以及理论思想讨论上都已为当时超导微观理论之提出作好了准备,于是 BCS 理论^[6]应运而生。从本文对当前涉及高温超导机制的实验进展可以看出,当前,发展成功的高温超导机制和理论的时机尚不成熟。这特别是涉及建立理论的一些基本问题尚待澄清。认清这一形势并由国家自然科学基金委员会支持、引导、组织是十分必要的,作者在此建议在如下几个方面集中人力财力重点研究:

1. 继续探索具有全新类型意义的高温超导材料。例如,进一步丰富 n 型高温超导材料的种类,研制具有其它混价离子的高温超导材料。
2. 进一步通过约瑟夫森效应实验以及其它实验研究高温超导材料中的载流子配对性质。
3. 高温氧化物超导体的第二类超导电性行为之研究。
4. 高温氧化物超导材料电子结构性质的实验研究。
5. 高温超导电性与磁性。
6. 高温铜氧化物超导材料内铜的化学价态之研究。
7. 发展从化学观点和理论而来的分析。
8. 对高温超导体能隙、比热跳跃等的精密实验研究。
9. 对高温超导体同位素效应的理论及实验研究。
10. 着重突破高温氧化物超导材料发展超导电子器件的技术。研究具有高临界电流密度的实用超导线材、带材。

参 考 文 献

[1] J.G.Bednorz and K.A.Müller, *Z.Physik*, B 64(1986), 189.

[2] R.J.Cava et al., *Nature*, 332 (1988), 814.

- [3] Y.Tokura et al., *Nature*, 337 (1989), 345.
- [4] J.M.Triscone et al., Preprint (1989).
- [5] 章立源, <科技导报>第二期(1988), 7.
- [6] J.Bardeen, L.N.Cooper, J.R.Schrieffer, *Phys.Rev.*, 108 (1957), 1175.
- [7] B.S.Deaver and W.M.Fairbank, *Phys.Rev.Lett.*, 7 (1961), 43; R. Doll and M. Näbauer, *ibid* 51.
- [8] C.E. Gough et al., *Nature*, 326(1987), 855; P.L.Gammel et al., *Phys.Rev.Lett.*, 59(1987), 2592.
- [9] J.Niemeyer et al., *Z.Phys.*, B 67(1987), 155.
- [10] V.J.Emery, *Phys.Rev.Lett.*, 58(1987), 2794.
- [11] P.W.Anderson, *Science*, 235(1987), 1196.
- [12] J.E.Hirsch, *Phys. Rev. Lett.*, 59(1987), 228.
- [13] R.Manzke et al., M²S-HTSC, (July 1989).
- [14] R.Manzke et al., *Physica Scripta* (1989), in press.
- [15] J.R.Schrieffer, Report on M²S-HTSC(1988).
- [16] T.Brückel et al., *Europhys. Lett.*, 4(1987), 1189.
- [17] K.B. Lvons et al., *Phys.Rev.Lett.*, 60(1988), 732.
- [18] Hiroshi Kamimura, *Jpn.J.Appl.Phys.*, 26(1987), L627.
- [19] Natsuki Mori, *Jpn.J.Appl. Phys.*, 28(1989), 980.
- [20] Atsuo Fukui et al., *Jpn.J.Appl.Phys.*, 28(1989), L233.
- [21] 章立源, *Solid State Commun.*, 71(1989), 1065; *Commun.Theor. Phys.*, 12(1989), 27.
- [22] S.X. Dou et al., *Solid State Commun.*, 68(1988), 221.
- [23] P.Villars and J.C.Phillips, *Phys. Rev.*, B 37(1988) 2345.
- [24] 刘兵, 章立源著, <超导物理学发展简史>, 陕西科学技术出版社, 1988.

COMMENTS ON THE RELEVANT PROBLEMS OF THE SUPERCONDUCTIVE MECHANISM OF THE HIGH TEMPERATURE OXIDE SUPERCONDUCTOR

Zhang Liyuan

(Department of Physics, Peking University, Beijing, China)

Abstract

The article makes an overview of the Superconductive mechanism of the high temperature oxide superconductor on the background of the relevant experiments made in recent years. Some conclusions on this mechanism can be made from some experiments. On the other hand, there are many problems which must be solved in the light of future experiments. For this, ten suggestions have been made.