

# 高温超导研究进展

Anil Khurana

## 一、同位素效应<sup>[1]</sup>

1950年以来,陆续发现在很多超导体中,当用质量大一些的同位素来取代其中的原子时,临界温度  $T_c$  降低,这意味着声子对超导相的出现起着重要的作用.这一发现导致1957年 J. Bardeen, L. Cooper 和 R. Schrieffer 的理论的出现.理论认为,超导电性来源于电子间通过声子作媒介所产生的吸引相互作用,当这种作用超过电子间的库仑排斥作用时,电子结合成对.这就是著名的 BCS 理论.

按照 BCS 理论,超导体的临界温度

$$T_c \approx \Omega_D e^{-1/\Lambda},$$

$\Lambda$  表征电子间有效的配对相互作用的大小,  $\Lambda = \lambda - \mu$ , 是通过交换声子产生的对吸引作用  $\lambda$  和对中两电子间库仑排斥作用  $\mu$  之差.  $\Omega_D$  是一特征频率,通常称为德拜频率,大体可理解为晶体中最高的声子频率.由于晶格振动频率与离子质量  $M$  的平方根成反比,因此

$$T_c \propto M^{-\alpha},$$

$\alpha = 0.5$ . 对很多超导体,实验得到的  $\alpha$  值均为 0.4 到 0.5,与 BCS 理论一致.

如果在 90K 超导体中,用  $O^{18}$  来代替  $O^{16}$ ,并假定  $\alpha = \frac{1}{2}$ ,且与超导电性有关的所有的声子模只涉及氧原子的振动,这时  $T_c$  将改变 5K.

美国 Bell 实验室小组研究了  $YBa_2Cu_3O_{7-\gamma}$  和  $EuBa_2Cu_3O_{7-\gamma}$  样品,实验得到  $\alpha = 0 \pm 0.02$ ,结论是同位素效应即使存在也很小. Berkeley 小组只研究了  $YBa_2Cu_3O_{7-\gamma}$ , 得到  $\alpha = 0.0 \pm 0.027$ ,认为没有同位素效应.实验结果看来没什么问题,但其物理意义还不清楚.

普遍的看法是没有同位素效应并不能否定

电声子作用机制.许多过渡族金属超导体,如钼、锆、钨,其电子配对是通过声子作媒介的,但同位素的替代并不改变  $T_c$ . 1962 年 P. Morel, P. Anderson 及 1963 年 J. Garland 均从理论上证明了在 BCS 理论的框架下,同位素效应可以很弱甚至消失,条件是库仑排斥作用项  $\mu$  刚好是电声子吸引作用  $\lambda$  的一半,或比这大得多.

Berkeley 小组认为  $\alpha = 0$  来源于  $\mu = \frac{1}{2}\lambda$ ,

再加上  $T_c$  很高,  $\Omega_D$ ,  $\mu$  和  $\lambda$  可能取的数值受到很大的限制.除非  $\Omega_D$  大于临界值,否则  $\lambda$  的大小在物理上不合理. Bell 小组认为高  $T_c$  意味着强的电声子耦合,零同位素效应意味着库仑相互作用也很强.

N. Ashcroft (Cornell 大学)认为这种材料的单胞很大,可有很多声子模,其中氧原子位移不大.如果这类声子模对电子配对是重要的,就观察不到氧的同位素效应. Anderson 认为,这个事实至少说明和铜-氧键振动相关的呼吸模看来不是配对相互作用的媒介.

两个独立的小组能得到如此一致的结论,显示了人们在实验上已能很好地把握 90 K 超导体.两个小组在实验上的精度及重复性也给人很深的印象.当 Anderson 提出非声子机制时,人们就想到了这个实验.当时,超导转变的温区较宽,很难把  $T_c$  确定到精度高于 1—2K,对成分相同热处理稍异的样品,  $T_c$  的变化也过大.

两个小组在制作样品上均首先按照一般的工艺,将适当比例的氧化物粉末混合烧结,然后从烧结成的样品上切下两块,分别在  $O^{18}$  和  $O^{16}$  中退火. Bell 小组把这两块放在同样的管中,分别从炉子两端插入到管状炉温度均匀区的中央,保证两个样品受到相同的热处理.加热到

500—550℃时抽真空,使样品缺氧,然后使样品管分别和  $O^{16}$  及  $O^{18}$  的贮罐接通,在 500℃ 下保温几小时,使样品吸入  $O^{16}$  或  $O^{18}$ 。经过三次这样的热处理后,用质谱仪及 Rutherford 背散射进行测量,可定出在  $O^{18}$  中处理的样品,这种同位素的含量可高到 74%。Berkeley 小组通过仔细的热解重量分析发现,在 950℃ 时,样品中的氧和周围气氛中的氧可自由交换。因此,切下两块分别放在  $O^{18}$  及  $O^{16}$  气氛中,950℃ 下保温 12h。样品的同位素含量用质谱仪检验。相继在氮和氢气气氛中加热样品,样品中的氧可丢失 50%。在  $O^{18}$  气氛中处理过的样品,逃逸的氧中有 90% 是  $O^{18}$ 。

Bell 小组在 Raman 效应的实验中观察到,经过  $O^{18}$  处理的样品的声子模频率较低。频率的平均变化和从样品中同位素比例推算出的数值一致。设  $\alpha$  为  $\frac{1}{2}$ ,从声子频率的移动(约 4.2%),得出  $T_c$  应移动  $3.7 \pm 0.5K$ 。Bell 小组观察到  $O^{18}$  样品 Raman 谱中峰的宽度并不明显地大于  $O^{16}$  样品相应的峰宽。由此推断,在光的穿透深度(大约  $1\mu m$ )内,材料中同位素比是均匀的,即至少在这个深度范围内, $O^{16}$  是均匀地被  $O^{18}$  所置换。其根据是,在固体的 Raman 谱中,样品的不均匀性和热涨落是影响峰宽的主要因素。从这里也可看出,实验物理学家们是如何仔细地去了解和控制实验中的每个细节。

## 二、临界电流增加

已有实验证明,在新的氧化物超导体中,临界电流可以相当高。这是关系到这种材料应用前景的重要问题。

IBM 小组所做的 90K  $YBa_2Cu_3O_{7-y}$  膜,膜厚  $10^{-4}cm$ , 77K 时电流密度可超过  $10^5 A/cm^2$ , 4.2K 时可到  $2 \times 10^6 A/cm^2$ <sup>[2]</sup>。Stanford 小组的薄膜, 77 K 时电流密度到  $7 \times 10^5 A/cm^2$ , 4.2K 时为  $5 \times 10^7 A/cm^2$ 。这种电流密度已接近大多数应用的需要。通常的 Nb-Ti 合金超

导线,在 4.2 K 附近,典型的电流密度是  $10^6 A/cm^2$ 。

温度在  $T_c$  以下,电流强度超过临界值会使超导材料过渡到正常态。临界值一般随温度的下降而增加。对于给定的温度,则随外磁场的增加而减小。对第 I 类超导体,临界电流在样品表面产生的磁场恰好为临界磁场。新的氧化物超导体属第 II 类超导体,临界电流和临界磁场间没有简单的关系。

在磁场低于材料的下临界场  $H_{c1}$  时,第 II 类超导体是完全排磁通的理想抗磁体。当磁场强度超过  $H_{c1}$  时,磁通可进入超导体,且进入量随磁场的增加而增加,样品中超导部分体积减小。整个样品在上临界场  $H_{c2}$  处失去超导电性,成为正常导体。在第 II 类超导体中,磁通的穿入并非均匀,而是以磁通线的形式,集中在一个个细的圆筒形的正常芯子中。当电流通过时,在 Lorentz 力的作用下,磁通线会运动,引起能量的损耗,超流不复存在。要想使临界电流提高,必须钉扎磁通线,减少能量损耗。

六十年代中期,为得到高的临界电流,典型的做法是在材料中引入一些很细小的(尺度为几个  $\text{\AA}$ )弥散分布的非超导颗粒,为磁通线提供钉扎中心。由于在  $YBa_2Cu_3O_{7-y}$  中,限制临界电流大小的是超导颗粒之间的弱耦合,因此 IBM 小组没有采用上述工艺,而是在  $SrTiO_3$  晶体上生长薄膜,电流密度最高的膜几乎是单晶。

$SrTiO_3$  的晶格结构非常类似于  $YBa_2Cu_3O_{7-y}$ 。两种材料  $a, b$  轴的晶格常数几乎一样。当用三个电子枪按适当比例蒸发 Y, Ba 和 Cu 时,在衬底上形成外延生长的  $YBa_2Cu_3O_{7-y}$  膜,可以控制到在和衬底平行的层上原子的排列几乎没有缺陷。但是,其间也有一些层的  $c$  轴平行于衬底平面。这种  $c$  轴取向所形成的缺陷,提供了钉扎中心。如这种各向异性效应不够时,还可引入氧化钇和氧化铜的脱溶物。膜表面略为粗糙也提供了附加的钉扎力。

IBM 和 Stanford 小组的工作是否意味着 90K 超导体只能在某些晶面方向有足够大的临界电流,或当某些应用需要长线时,必须发展取

向生长这种材料的技术? IBM 小组的 Chaudhari 十分肯定地认为并不意味着这种限制,相信经过进一步的改进,可以做成实用的超导线或电缆。IBM 工作的意义恰恰在于表明了新材料高度各向异性的晶格结构,并未从本质上把临界电流的数值限制得很低,使它对许多应用无能为力。Stanford 小组正在做非取向的多晶膜(也是在 SrTiO<sub>3</sub> 衬底上),77K 的临界电流已达 10<sup>4</sup>A/cm<sup>2</sup>,比 IBM 小组以前的工作提高了一个数量级。

电子集成块中各器件之间能否用超导线连接,依赖于芯片是否能和这种 90 K 超导膜一起集成制作。主要问题之一是要保证在芯片制作和整个使用期限内,超导材料不丢失氧。否则,我们得到的就不是超导体,而是连金属都不如的绝缘体。90K 材料的性质,特别是电学性质,对氧成分非常敏感。现已发展了一种也许可使材料不要加热到高温就可恢复氧含量的技术。这是一种把材料放到氧的等离子体气体中进行处理的方法,详见文献[3]。

### 三、T<sub>c</sub> 会更高吗?

美国 Wayne 州立大学华人 Chen Juei-Teng 领导的小组发现,当射频电流通过多相 Y<sub>1-x</sub>Ba<sub>x</sub>CuO<sub>4-y</sub> 样品时,在 240 K 以下会产生直流电压,大小约几个 mV<sup>[4]</sup>。温度下降时,此直流电压无规振荡但极性不变,振荡的细节依赖于射频信号的强弱及频率。在某些情况下,感应电压在 100K 附近会突然增加。感应电压起始出现的温度是 240K,显然和世界上很多小组曾观察到电阻下降的温度一致。该小组将此解释为来源于超导电性的“逆 Josephson 效应”。正常的 Josephson 效应与此相反,是在隧道结上加一直流电压  $V$  后,隧道结辐射出频率为  $\nu = \frac{2e}{h} V$  的电磁波。

大约在 15 年前,在颗粒超导体中人们曾观察到逆 Josephson 效应。把直径为 100—500

Å 的铝颗粒放在一起,颗粒外表的氧化铝薄层使颗粒间彼此绝缘,整个体系构成一无规排列的弱耦合 Josephson 结的三维阵列。在射频辐射作用下,体系产生稳定的直流电压。Wayne 小组认为,他们观察到的直流电压也来源于超导颗粒之间还不太清楚的 Josephson 耦合。感应的直流电压在 100 K 时急剧增加支持了这种看法,因为此时样品中 YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-y</sub> 相成为超导相。他们还认为,在固定温度下,当射频功率增加时,可以观察到感生直流电压极性的反转,从而排除了直流电压来源于整流效应的可能性。在多相材料中导体和绝缘体相接触处有可能产生整流作用。

物理学家们希望他们的解释是对的,谁不想看到 240 K 超导呢?但人们也提出了这种直流电压很可能来源于完全与超导无关的效应。无论如何,他们基于极性反转的论述不容忽视。

此外,感生电压出现来源于超导电性的论述基于对单个结行为的了解。实际上是一无规的结的阵列,对此还缺乏理论。在很多颗粒超导体中,实验上观察到这种现象是支持他们的解释的。

最近还有一些报道,如多相 Y-Ba-Cu-O 系中,观察到零电阻温度为 155 K<sup>[5]</sup>。还有一些小组在不同的样品中观察到零电阻温度为 225 K,或接近室温的 290 K,这些样品一般均不稳定,热循环几次后现象即消失。也许有一天,我们会得到室温超导体。

- [1] B. Batlogg et al., *Phys. Rev. Lett.*, **58** (1987), 2333; L. C. Bourne et al., *Phys. Rev. Lett.*, **58**, (1987), 2337.
- [2] P. Chaudhari et al., *Phys. Rev. Lett.*, **58**(1987) 2684.
- [3] B.G. Bagley et al., *Appl. Phys. Lett.*, in press.
- [4] J.T. Chen et al., *Phys. Rev. Lett.*, **58** (1987), 1972.
- [5] S.R. Ovshinsky et al., *Phys. Rev. Lett.*, **58** (1987), 2579.

(阎守胜根据 *Physics Today*  
1987 年第 7 期第 17—21 页编译)