

# 诺贝尔演讲

1. ...

## 诺贝尔物理学奖演讲(1987)

### 钙钛矿型氧化物

#### ——实现高温超导的新途径

J.G. 贝德诺兹 K.A. 米勒

**【作者简介】** J. G. 贝德诺兹 (J. Georg Bendnorz) 1950年5月16日生于德意志联邦共和国的北莱茵威斯特伐利亚。

他1968年进蒙斯特大学学习化学, 由于环境不利于个人发展而转学晶体学。1972年, 在他的两位老师 Wolfgang Hoffmann 教授与 Horst Böhm 博士的帮助下, 作为一个暑期学生进入 IBM 苏黎世研究实验室学习三个月。到瑞士去的决定奠定了他未来的努力方向。他所在的物理学部由深受他尊敬的 K. A. Müller 领导。他在 Hans Jörg Scheel 指导下学习晶体生长的各种方法、材料品质鉴定和固体化学。

在他1973年第二次出访之后, 于1974年到吕施利孔, 又在 H. J. Scheel 指导下从事有关晶体生长和  $\text{SrTiO}_3$  品质鉴定的毕业论文课题的实验工作, 为期六月。钙钛矿是 A. Müller 感兴趣的领域。Müller 鼓励他继续从事这类材料的研究。

在蒙斯特停留了一年之后, 1977年他进入苏黎世瑞士工学院 (ETH) 的固体物理实验室工作, 并开始在海因里希·格赖尼希教授和 K. A. Müller 指导下撰写博士论文。在 ETH 他完成了钙钛矿型固溶体晶体生长的研究工作, 研究了它们的结构特性、介电特性和铁电特性之后, 于1982年进入 IBM。这是他于1972年开始经过10年努力的结果。

他在1983年开始与 Müller 密切配合探索高温超导氧化物。他认为, 这是一条漫长、艰难、但终于获得成功的道路。

K. A. 米勒 (K. Alex Müller) 1927年4月20日生于瑞士巴塞尔。

他19岁时, 在部队接受初步的军事训练后, 即进入苏黎世瑞士工学院数理系学习物理。后来他在 G. Busch 教授指导下, 完成了关于半金属灰锡的霍耳效应的毕业论文。Busch 教授的精采讲课更使他颇受启发从而熟悉了近代固体物理学。

1958年大学毕业后, 他受聘日内瓦巴特利研究所, 并很快成为磁共振小组负责人, 对层状化合物特别是石墨和碱金属石墨的辐射损伤进行了有趣的研究。

在日内瓦时, 在 E. Brun 教授的推荐下, 他成为苏黎世大学的讲师, 后于1970年获得教授职称。1963年, 他进入吕施利孔 IBM 苏黎世研究实验室成为一名研究员。此后, 除了被派往纽约州约克郡高地的 IBM 的 T. J. 华森研究中心访问两年以外, 他一直呆在那里专心研究  $\text{SrTiO}_3$  及相关的钙钛矿化

合物达15年之久。这项工作涉及到各种掺杂的过渡金属离子及其化学键合的光色特性、铁电及软模特性，特别是结构相变的临界及多重临界现象。他在研究中心访问研究期间，与 Binnig 博士开始了隧道扫描显微镜 (STM) 课题。他回到吕施利孔后，还一直追踪于 STM 计划的巨大进展。特别在1972年后他是该计划物理组的负责人。

1985年，他放弃了负责人的职务，把更多的精力投入了自己的研究工作。1983年 Bednorz 开始与他密切配合从事高温超导研究。两人多年的努力终于获得了巨大的成果。

## 第一部分 在吕施利孔的早期研究

在这篇演讲里，我们想介绍一下我们所进行的高温超导研究及其指导思想，它使我们从立方含铌合金转到了钙钛矿型层状含铜氧化物。另外，我们还想介绍一下使这种突破得以实现的条件与环境。在演讲的第二部分，将阐述一些新型超导体的特性。

### 研究背景

IBM 设于苏黎世的研究实验室有着 20 多年研究绝缘氧化物的历史。所研究的关键材料是诸如  $\text{SrTiO}_3$  和  $\text{LaAlO}_3$  那样的钙钛矿，它们是研究结构相变和铁电相变的典型结晶。Alex Müller<sup>[1,1]</sup> 和 W. Berlinger<sup>[2]</sup> 对钙钛矿主晶格中过渡金属杂质作了开创性的电子自旋共振实验，使人们对这些晶体的局部对称性，如晶体的特征性结构单元  $\text{TiO}_6$  八面体的旋转性，有了深入认识。

Müller 利用 T. Schneider 和 E. Stoll 有关金属氢的计算<sup>[1,3]</sup>，首次知道在 100K 范围内实现高温超导的可能性。估计，这种氢状态可能在 2~3 兆巴压力范围内存在。但是，在随后与 T. Schneider 讨论将足够的氢掺入高介电常数材料如  $\text{SrTiO}_3$  中以诱发一种金属态时，却得出了达不到所需要的浓度的结论。

在苏黎世瑞士工学院固体物理实验室从事博士学位课题研究时，我 (J. Georg Bednorz) 通过研究钙钛矿固溶晶体的结构特性与铁电特性首次接触了低温实验。令人惊奇的是，这些材料居然有那么多的特性，人们还可通过改变它们的组份来改变这些特性。对于关键材料纯  $\text{SrTiO}_3$  未说，通过还原作用，即从晶格中去掉部分氧，甚至能把它们变成一种超导体<sup>[1,3]</sup>。不过，0.3K 的转变温度太低了，没有引起超导研究界的很大震动。尽管如此，超导电性毕竟出现了，这令人感到十分有趣，因为与载流子浓度类似于正常金属的超导体 NbO 相比，其载流子密度极低。

1978 年，吕施利孔 IEM 的新雇员 Gerd Binnig 的经理 Heinrich Rohrer 给我打来电话，激发了我对这种迷人的超导现象的兴趣。由于 Binnig 在超导和隧道效应方面的研究经历，他感兴趣的是对  $\text{SrTiO}_3$  的超导特性的研究，特别是对增加系统中的载流子密度感兴趣。对我来说，这是一次短暂的但令人振奋的合作的开

始。几天以后，我就能向 IBM 研究小组提供掺 Nb 的单晶，这种单晶的载流子浓度比简单还原材料要高。 $T_c$  的提高鼓励了我们。在  $n=2 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$  掺 Nb 的样品中，等离子体的边缘低于最高的光声子，因此光声子未被屏蔽<sup>[1,4]</sup>。增强的电子-声子耦合使  $T_c$  达到 0.7K<sup>[1,5]</sup>。进一步提高杂质浓度， $T_c$  甚至可提高到 1.2K，但据知这已到了极限，因为等离子体边缘已超越了最高声子。随后，Binnig 失去了对这项工作的兴趣，我以遗憾的心情注意到他开始研究扫描隧道显微镜 (STM)。不过，对 Binnig 和 Sohrer 来说，这倒是个明智的决定，他们在 1986 年因此荣获了诺贝尔物理学奖。而我则全力研究我的博士论文课题。

1978 年以后，我的第二位指导者 Müller，利用休假期间在 IBM 设于纽约州约克郡高地的 T. J. 华森研究中心工作了 18 个月，他是在那里开始从事超导研究的。1980 年返回以后，他仍旧在苏黎世大学讲授基础课。他对粒状超导领域有特殊的兴趣，铝就是一个例子<sup>[1,5]</sup>。在小的金属颗粒周围是氧化物层，作用相当于约瑟夫森结。在粒状体系中， $T_c$  更高些，达到 2.8K，而纯铝  $T_c=1.1\text{K}$ 。

### 接触到问题

1983 年秋，作为 IBM 研究小组的负责人的 Müller 来找我，问我是否愿意参加氧化物超导研究工作。毫不犹豫，我马上就同意了。Müller 后来告诉我说，能够这样容易地说服了我，他感到很惊奇。当然，这是我曾短期地参与超导体  $\text{SrTiO}_3$  有关的研究活动的结果，他只不过是敲了一扇已经打开了的门。事实确是如此，对于未曾直接从事提高  $T_c$  的上限的工作，同时又有氧化物物理学研究经验的人来说，当他们偶然地看到超导转变温度提高的情况时 (如图 1.1 所示)，自然会相信，不应该再对金属间化合物作进一步探索。因为，自 1973 年以来，最高的  $T_c$  23.3K<sup>[1,7]</sup> 未能升高过。然而，在几种复合氧化物中观察到超导电性的事实激发了我们的特殊兴趣。

除氧化物  $\text{SrTiO}_3$  之外，1973 年 Johnston 等人在 Li-Ti-O 系中观察到令人吃惊的高达 13 K 的  $T_c$  值。它们的多相样品含有对高  $T_c$  值起作用的  $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$  尖

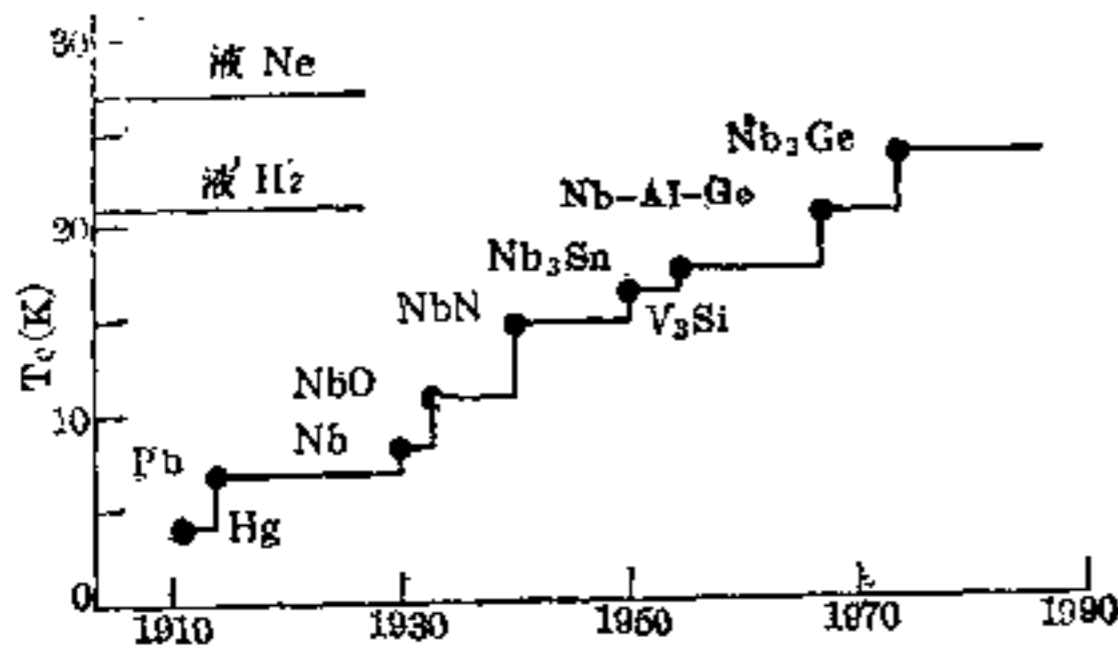


图 1.1 1911 年发现超导现象以后超导转变温度的上升情况。图中所列的材料是金属或金属间化合物，并给出它们对应的最高  $T_c$ 。

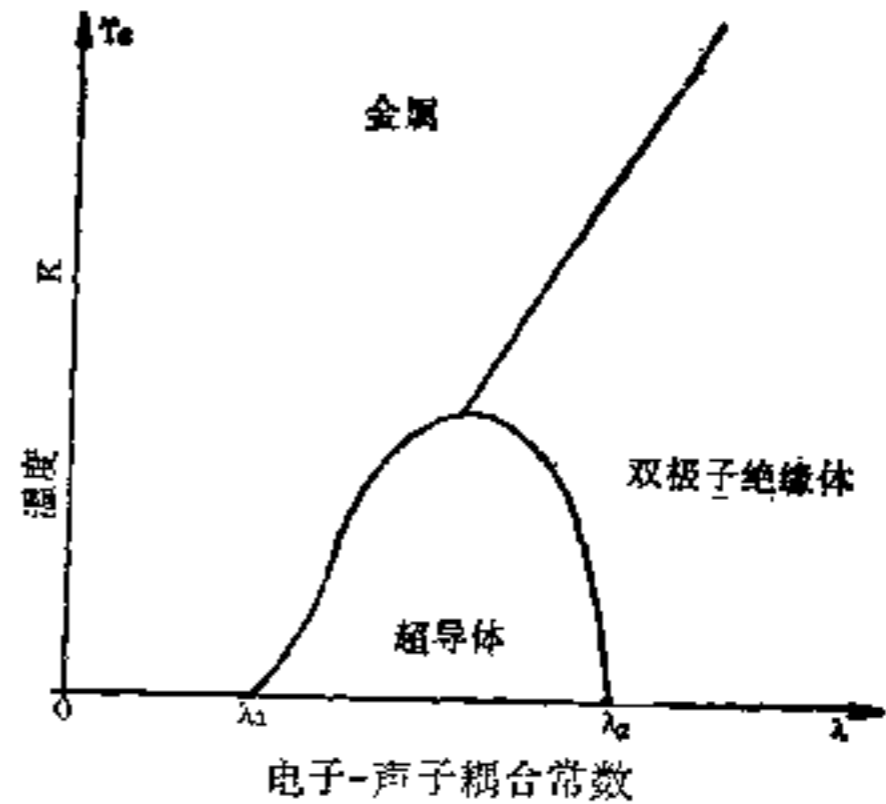


图 1.2 作为电子-声子耦合强度函数的相图<sup>[1-11]</sup>

晶石。由于存在多种晶向和制备上的困难，人们对它的兴趣仍然不大，特别是在 1975 年，Sleight 等人<sup>[1-6]</sup>发现， $BaPb_{1-x}Bi_2O_4$  钙钛矿的  $T_c$  也可达到 13 K。这种化合物可以很容易地制成单相样品，并能生长出制作器件用的薄膜，因而触发了美日科学家积极的研究活动。根据 BCS 理论<sup>[1-10]</sup>

$$k \times T_c = 1.13 \hbar \omega_D e^{-1} / (N(E_F)) \times V^*$$

两种杂化价氧化物，即载流子密度低至  $n=4 \times 10^{21}/cm^3$  的氧化物和在费米能级附近每个元胞内态密度  $N(E)$  相对比较低的氧化物，应该有大的电子-声子耦合常数  $V^*$ ，从而导致高  $T_c$  值。随后，人们企图通过改变 Pb: Bi 比增加  $N(E_F)$ ，来提高钙钛矿的  $T_c$  值，但该化合物出现改变结构的金属-绝缘体转变，因此这些企图失败了。

由于我们预期有其他的金属氧化物存在，它可能通过增加  $N(E_F)$  和/或电子-声子耦合实现更高的  $T_c$  值，因此我们在吕施利孔的工作感受到了一次挑战。或许如 Chakraverty<sup>[1-11]</sup> 从理论上预期的那样，我们可以通过极化子形成或者引入杂化价来提高电子-声子耦合。Chakraverty 提出，由于极化子的作用，耦合常数  $\lambda = N(E_F) \times V^*$  对  $T$  的直观相图如图 1.2 所示。其中有三相， $\lambda$  小时为金属相， $\lambda$  大时为绝缘双极子相，在两者之间为超导相，即大  $\lambda$  时出现金属-绝缘体转变。预期，居间  $\lambda$  时出现高  $T_c$  超导体。问题是，从哪些材料系统中去寻找超导相变。

### 概念

有如 Höck 等人<sup>[1-12]</sup> 对窄能带金属间化合物的线性链式模型所做的研究，发展上述概念的指导思想受到了 Jahn-Teller(JT) 极化子模型的影响。

JT 原理在复合单元化学中是很有名的。存在电子简并的非线性分子或分子复合物，会自发地发生畸变，以解除或降低这种简并。含有特价的某些过渡金属(TM)

中心离子的复合物显示出这个效应。按照线性链式模型<sup>[1-12]</sup>，对于稳定化能量  $E_{JT}$  小于金属能带宽的小 JT 畸变来说，行进电子仅引起轻微的扰动。随着  $E_{JT}$  值的提高，局域化趋势加强，当  $E_{JT}$  与能带宽同数量级时，形成 JT 极化子。

这些由一个电子及周围晶格畸变组成的复合物有效质量很大，可作为一个整体在晶格中运动，它们存在一种很强的电子-声子耦合。按照我们的意见，该模型可以解释 Chakraverty 的相图。根据对钙钛矿绝缘体中孤立 JT 离子的研究经验，我们设想，如果氧化物能够转变成导体的话，该模型还可用于我们专长的氧化物领域。我们知道，有很多这类氧化物。含有 eg 轨道被部分填满的 TM 离子，如  $Ni^{2+}$ ， $Fe^{4+}$  或  $Cu^{2+}$  的氧化物，显示出强的 JT 效应，如图 1.3。我们认为，这些氧化物最可能成为新型超导体。

### 探索与突破

1983 年夏末，我开始在 La-Ni-O 系中寻找高  $T_c$  超导电性。 $LaNiO_3$  是 JT-eg 电子的跃迁能量大于 JT 稳定化能量的金属性导体，因此围绕  $Ni^{2+}$  的氧八面体的 JT 畸变受到了抑制<sup>[1-13]</sup>。不过，这种纯化合物的制备已经产生了某些奇怪的问题，用标准共沉淀法<sup>[1-14]</sup> 并随后进行固态反应得到的上述材料，不仅对有关的化学物质十分灵敏，而且对反应温度也非常敏感。在克服了关于该纯化合物的所有难题之后，我们开始用三价 Al 部分取代三价 Ni，以降低 Ni 离子的金属能带宽度，使之与  $Ni^{2+}$  JT 稳定化能量相近。随着 Al 浓度的增加，纯  $LaNiO_3$  的金属特性(见图 1.4)逐渐变化。开始，电阻率持续增加，最后在大量取代后，出现可在低温向局域化过渡的半导体行为。这与我们原先的设想不符。因此，我们考虑在  $LaNiO_3$  点阵中引进一些内部应变以降低能带宽度。我们用较小的  $Y^{3+}$  离子取代  $La^{3+}$  离子而保持 Ni 的位置不变。电阻特性发生了变化，成了一种我们

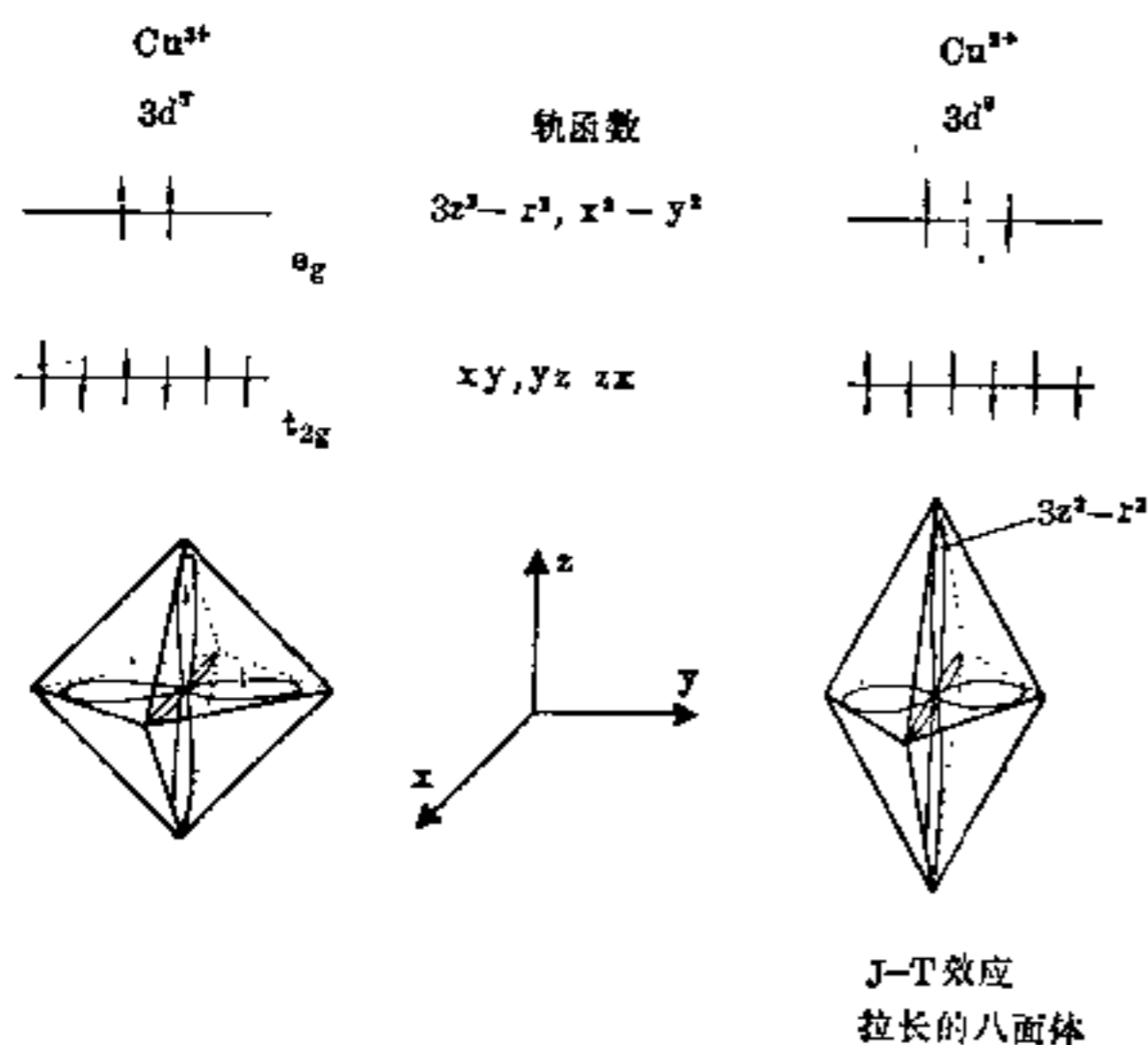


图 1.3 氧化物中的呈八面体形的铜离子的电子轨道示意图。对 $3d^9$ 组态的 $\text{Cu}^{3+}$ ，变换为立方 $eg$ 群基函数的轨道被填满一半，因此形成单线基态。存在 $3d^9$ 组态的 $\text{Cu}^{2+}$ 中，基态是简并的，八面体自发畸变解除了简并。这就是 JT 效应

早先已经记录到的情况。这时，我们开始考虑，我们所追求的目标是否确实存在，是否是我们所决定使用的办法最终将我们引入了死胡同？

1985 年，该项课题进入了关键时期，由于阻碍我们工作进展的实验情况有了改变，这项课题才得以进行下去。我们可不必再与其它课题组共用一台电阻率测试设备，我的同事 Pierre Gueret 同意我使用一台新的自动化设备。这样，测试工作就从深夜改成为正常的工作时间了。当时，物理部常务主任 Toni Schneider 支持将过时的 X-射线分析设备改进为简化系统相分析的计划。此外，我们的新思路也展露了新苗头，包括探索中找到的另一个过渡金属元素铜。在新化合物系列中，由非 JT  $\text{Cu}^{2+}$  部分取代 JT  $\text{Ni}^{2+}$  增加了电阻的绝对值，而固溶体的金属特性却一直保持到 4 K 的低温<sup>[1.19]</sup>。但是，我们仍然观察不到超导特征。这时，有必要研究文献和总结一下过去了。

1985 年底，转机来到了。我获悉了法国科学家 C. Michel, L. Er-Rakho 和 B. Raveau 的一篇论文。他们研究了在 300 ~ -100 °C 温度内显示金属导体特性的钙钛矿结构的 Ba-La-Cu 氧化物<sup>[1.16]</sup>。该课题组的研究目标是，高温下缺氧化合物的催化性质<sup>[1.17]</sup>。含有两种不同化合价的 Cu 的钙钛矿型结构 Ba-La-Cu 氧化物，从原则上讲满足了我们的所有要求。

我立即决定进入实验室，开始制备一系列固溶体，通过改变 Ba/La 比，人们可以灵敏地连续调整铜的混

合价。我们在一天内就完成了合成工作，但为了准备接待研究部主任 Ralph Gomory 博士的视察，每个人都要忙于准备自己的汇报，测试工作被推迟了。

在经受了这次重要的视察以后，我于 1986 年 1 月中旬从延长的休假后回来，当我读到关于 Ba-La-Cu 氧化物的数据时，立即引起我的注意。我决定重新测量一下这种新化合物。做了 4 点电阻率测量后，发现与以前测量的几十个样品相比，温度关系并没有任何特别。不过，在冷却期间，首次观察到象金属那样的下降，随后在低温时增加，显示了向局域化过渡。在温度达到 30 K 后，我心情越来越紧张。但在 11 K 时，电阻率突然下降 50%，这使我如释重负，是否这就是出现的超导的迹象呢？

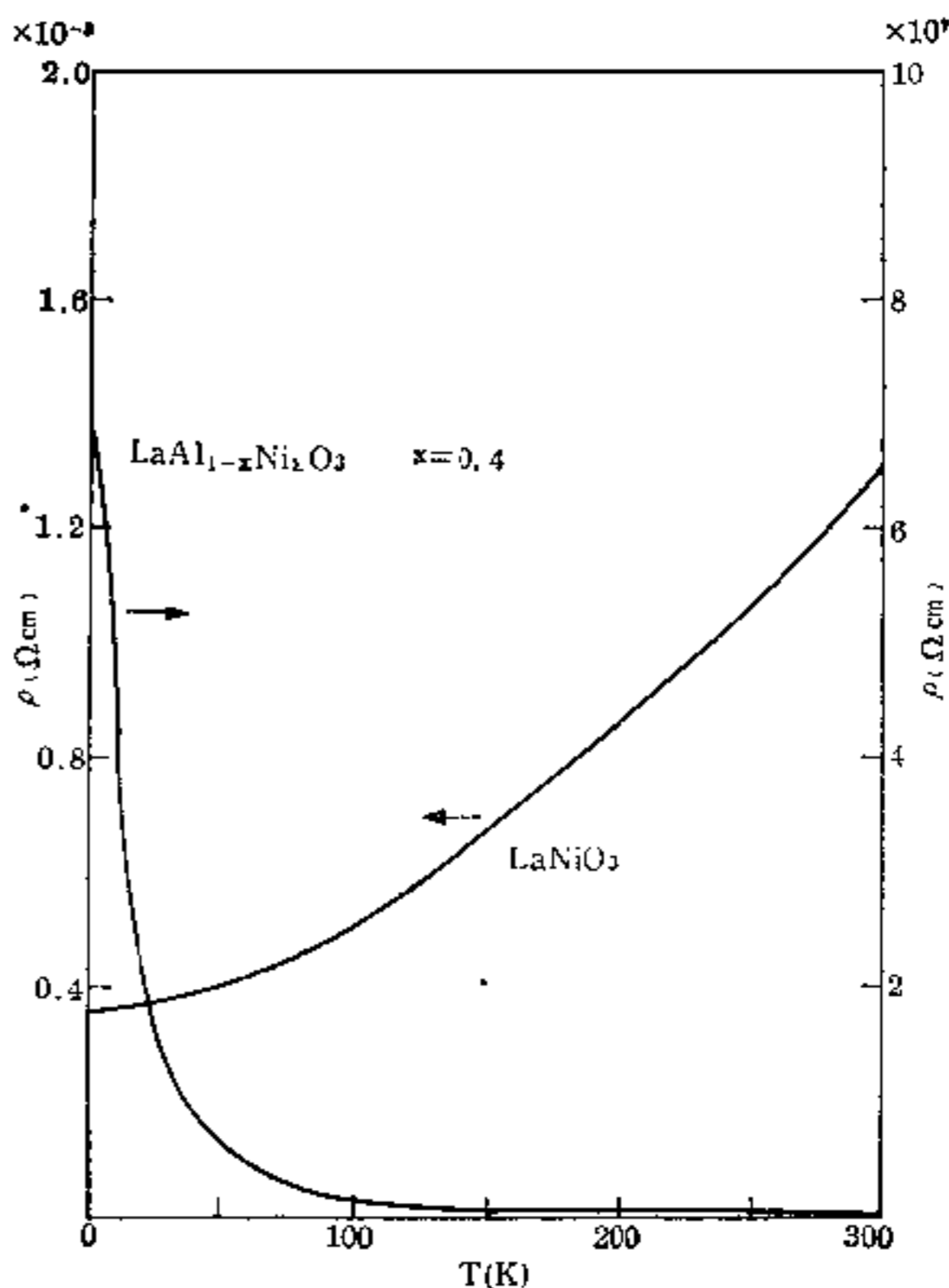


图 1.4 金属性  $\text{LaNiO}_3$  和  $\text{LaAl}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$  的电阻率与温度的关系。由  $\text{Al}^{3+}$  取代  $\text{Ni}^{2+}$  导致在  $x=0.4$  时出现绝缘性质

当反复测量，结果完全重复并肯定没有弄错时，Müller 和我非常兴奋。通过改变成分和热处理，两周内我们已能够将电阻率下降的开始点提高到 35 K，如图 1.5。与  $\text{Nb}_3\text{Ge}$  超导体的最高  $T_0$  相比，这个温度高得令人难以置信。

我们知道，过去曾有过许多高温超导的报告，但都未能重复出现<sup>[1.7]</sup>，因此在发表我们的结果以前，我们

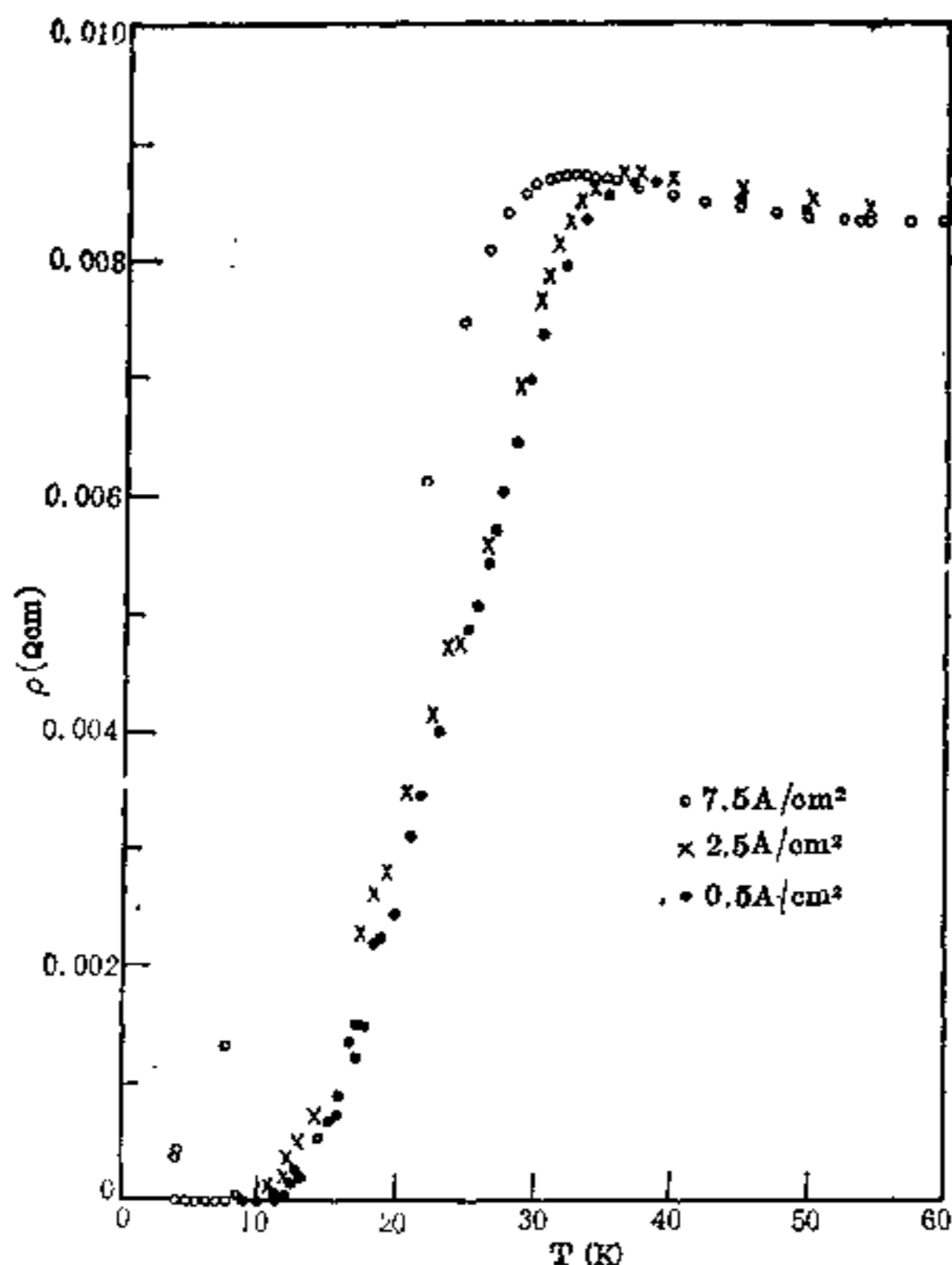


图 1.5 对不同电流密度记录到的 $X(\text{Ba})=0.75$ 样品的低温电阻率<sup>[1·19]</sup>

向自己提出了有关其起因的重要问题。例如，金属到金属转变不大可能发生，其原因是，随着测量电流的增加，电阻率下降的起始点向更低的温区移动。相反，这种行为正好支持了我们的看法： $\rho(T)$  的下降与粒状材料超导性的出现有关。例如，这些材料是  $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$  的多晶膜，它们有如  $\text{Li-Ti}$  氧化物中观察到的那样显示出含有穿插晶粒的晶粒间界或不同的晶相<sup>[2·7]</sup>。确实，我们的样品的 X-射线衍射图形揭示出至少有两种不同的晶相存在(见图 1.6)。虽然我们在开始制备这种材料过程时使用了与法国科研小组相同的阳离子比例，但这种湿法化学工艺并未产生同样的结果。后来知道，我们是碰上好运了，因为我们想要构成的化合物并不是超导体。据鉴定，主要晶相含有如图 1.7 中看到的那样  $\text{K}_2\text{NiF}_4$  型层状的类钙钛矿结构。第二晶相衍射线，类似于具有三维联接的八边形网格的缺氧钙钛矿的衍射线。根据苏黎世瑞士工学院 Jürg Sommerauer 博士免费为我们做的电子微探针分析，在两种结构中，La 都部分地被 Ba 所取代了。不过，问题是，“铜的混合价导致超导转变的化合物是什么”？

当时，我们找不到结论性的答案。不过，我们对

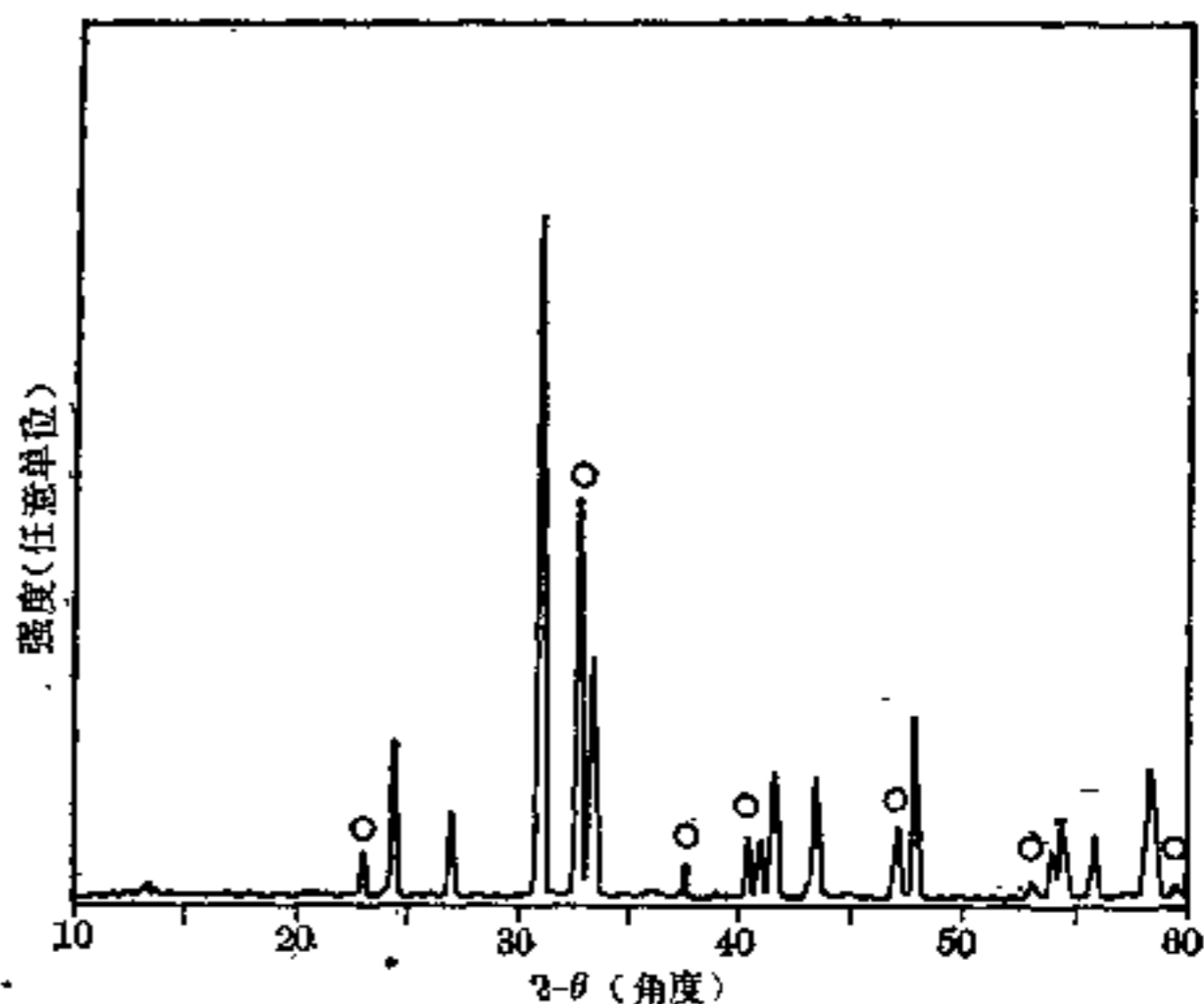


图 1.6  $\text{Ba}:\text{La}=0.08$  双相样品的 X-射线衍射图。圆圈表示与  $\text{K}_2\text{NiF}_4$  型相同时出现的第二相<sup>[1·20]</sup>

们的发现的重要性满有把握，尽管还没有做磁性测量以证明迈斯纳-奥克森菲尔德效应的存在，我们就决定发表我们的结果。为慎重起见，我们论文的题目取作“ $\text{Ba-La-Cu-O}$  系中可能存在的高温超导电性”<sup>[1·19]</sup>。我们

找到了我当时的经理 Eric Courtens。1985 年底他曾极力支持我们购买 DC 超导量子干涉器件磁强计的请求。他是《Zeitschrift für Physik》的编委，我们请他推荐这篇论文。

随后，Müller 和我决定争取日本访问科学家高重 (Takashige) 博士参加我们的工作。1986 年 2 月起，高重来我们实验室工作一年，他是 Müller 研究小组的成员，在非晶态氧化物研究工作中我曾给了他一些帮助。由于他在我的办公室办公，我能够了解到他的反应。当我们讨论研究结果时，我感觉到他从怀疑性的小心评论变成深信不疑。我们终于找到了我们头一个知音。

此后，在等待磁强计交货过程中，我们试图通过系统地改变组成成分，测量晶格常数及电性能来鉴定超导晶相。我们发现了含 Ba 的  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  是使我们样品出现超导转变的晶相的有力证据。由正交畸变主晶格开始，随着 Ba 取代的增多，导致点阵向四方晶胞连续演变 (图

1.8)。Ba 浓度接近这种转变点时，便得到了最高的  $T_c$  (图 1.9)；然而在钙钛矿晶相为主时，超导转变受到抑制，样品只显示出金属特性。

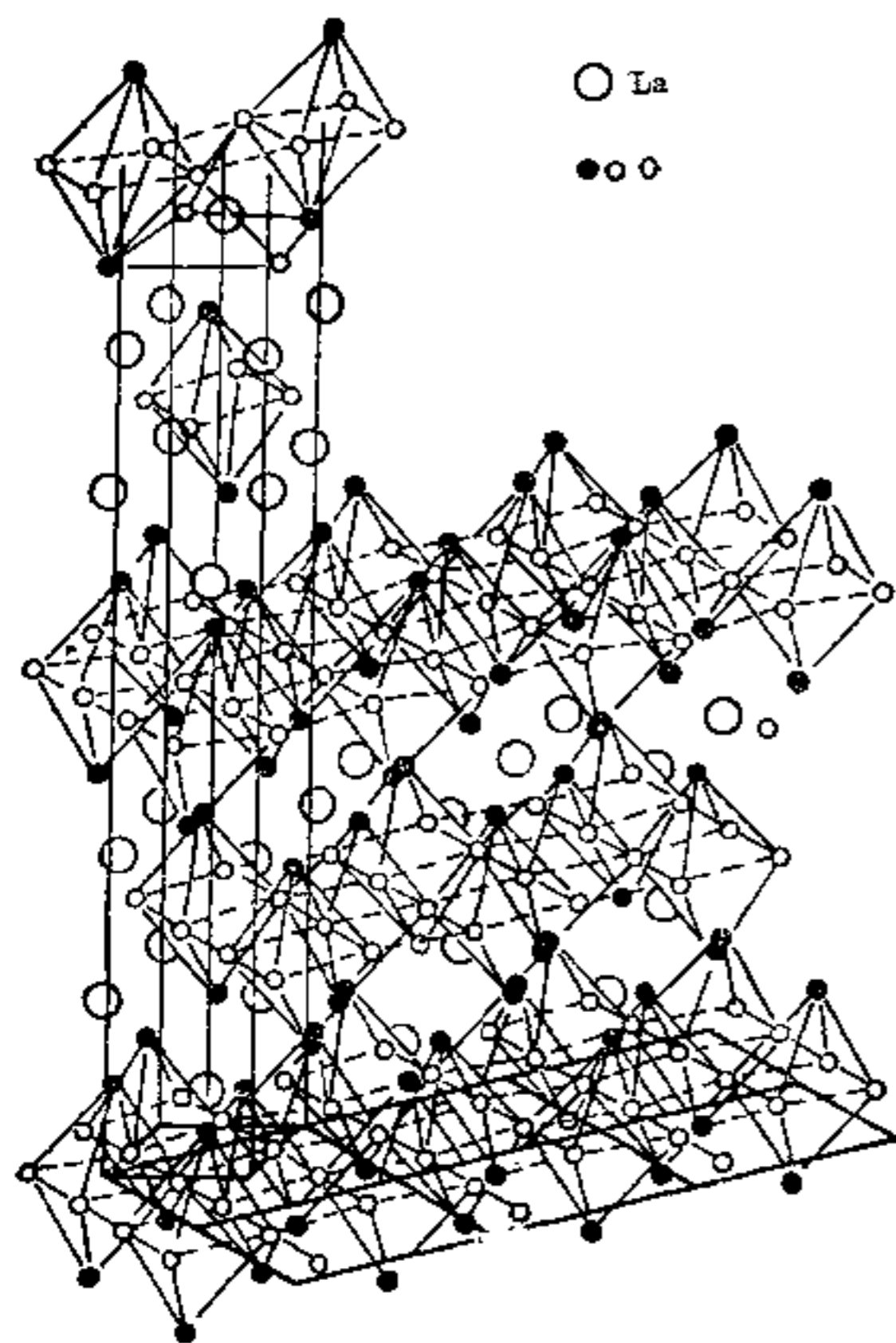


图 1.7 斜方晶  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  的结构。大圆代表镧原子，小圈和圆点代表氧原子。铜原子(未画出)位于氧八面体中心<sup>[1.29]</sup>

图的下部简略地说明，在一个线性链中二价碱土元素取代三价镧使氧多面体在  $\text{Cu}^{2+}$  存在条件下发生对称变化的情景。

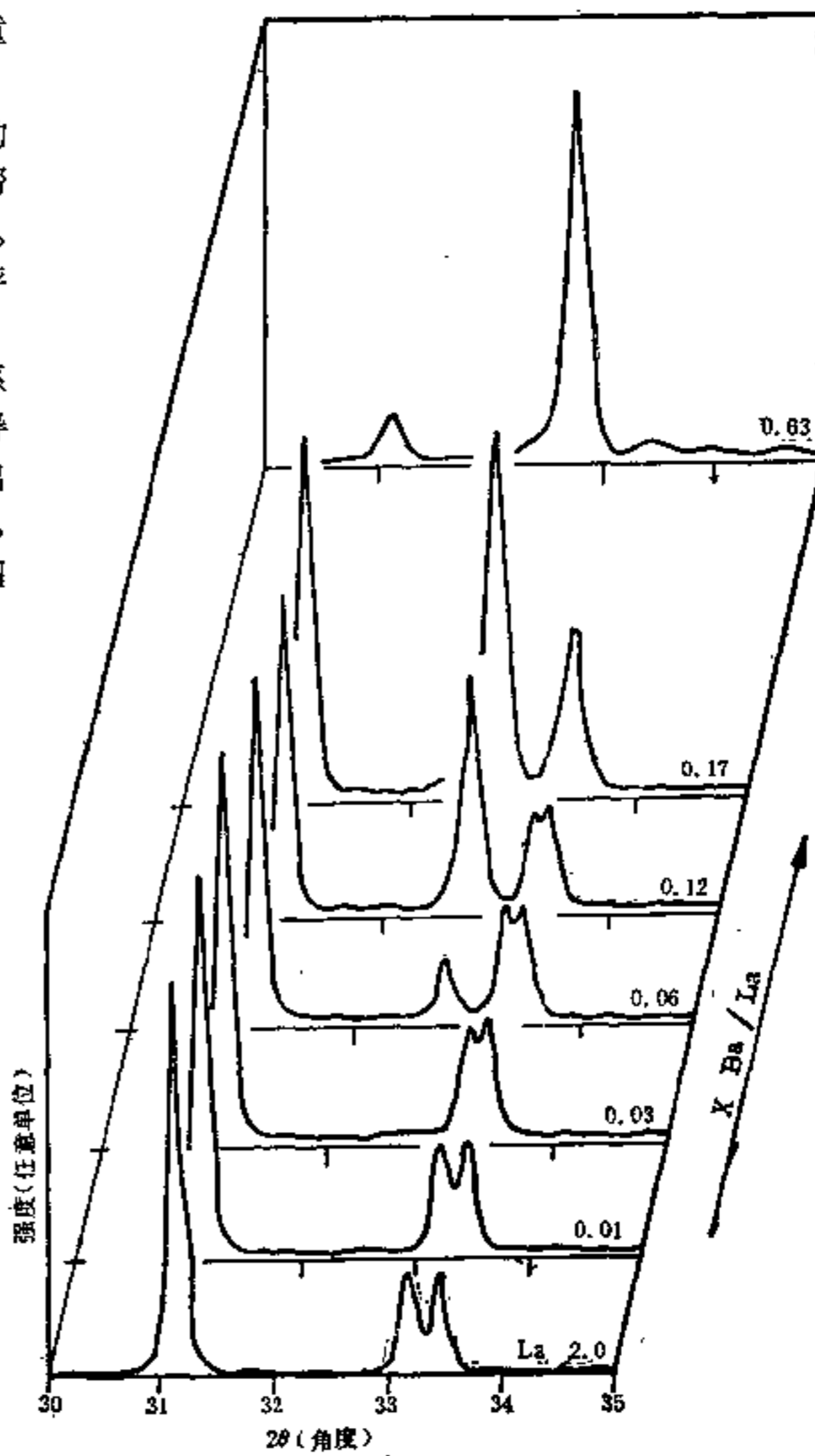


图 1.8 X-射线衍射图形的特征部分，显示出随着 Ba:La 比的增加从斜方体到四方体的结构相变<sup>[1.29]</sup>，浓度轴未给出标度

最后，到 1986 年 9 月，磁化率检测设备已安装好，磁性测量工作已准备就绪。为了保证在使用新的磁强计时不致得到任何虚假的测量结果，高重和我决定先在已知的超导体如铅上，进行试验，而不是直接在样品上开始测量。我们开始测量含 Ba 量低的 Ba-La-Cu 氧化物，一直到 100K 以前测到的是金属行为，在更低的温度时发生向局域化转变。相应地，如图 1.10 所示，在低温时，磁化率显示泡利样的正值，与温度无关以及居里

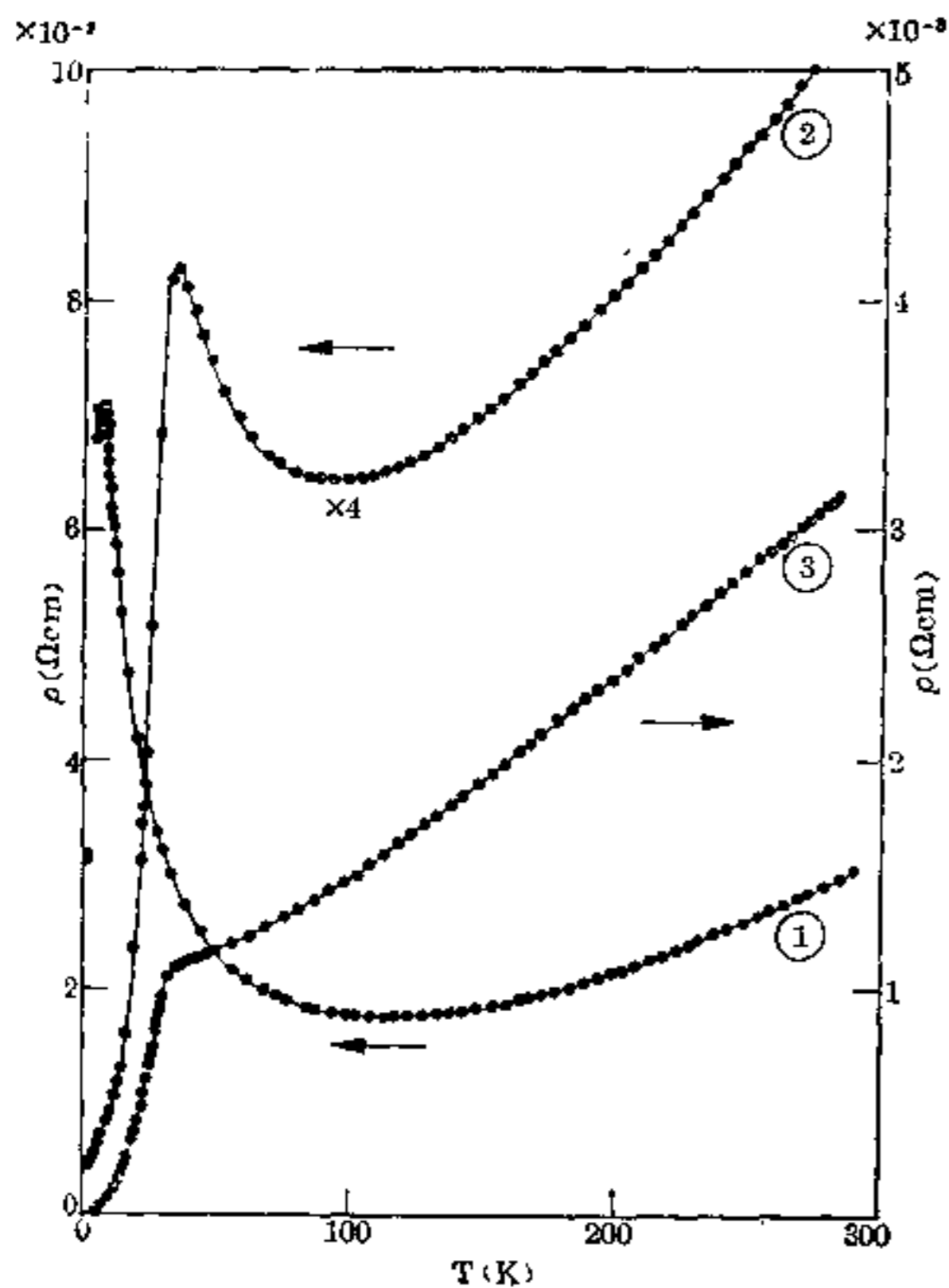


图 1.9 对 3 种不同 Ba:La 比  $\text{La}_2\text{CuO}_{4-y}$ :Ba 的电阻率随温度变化关系。曲线 1、2 和 3 分别对应于比值 0.03、0.06 和 0.07<sup>[1-20]</sup>

外斯行为。最重要的，在表现出电阻率下降的样品内，在更低一点温度时出现从顺磁性到抗磁性的转变，如图 1.11 所示，说明有与超导电性有关的屏蔽电流存在。正如渗透超导体的理论<sup>[1-21, 1-22]</sup>所指出的那样，抗磁转变在预测的最高  $T_c$  以下开始。在我们的所有样品中，向抗磁性的转变系统地与我们的电阻率测量结果相关。超导电性的最后证据，即迈斯纳-奥克森菲尔德效应也已观察到了。结合 X-射线分析、电阻率和磁化率测量，已经可以确定掺 Ba 的  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  为超导化合物。

#### 最初的反应和得到承认

开展高温超导研究的队伍越来越多起来。约克敦高地研究中心的 Richard Greene 知道我们的结果后，很是兴奋。他在有机超导体方面曾做出过重要贡献，他希望对我们的样品进行比热测量方面开展合作。我们开始交换信息，并通过图像传真传递我们的最新研究成果和寄送样品。考虑到我们的第一篇论文已经在公开文献上发表了，我得赶快把我们的磁化率数据结果写成文章发表。

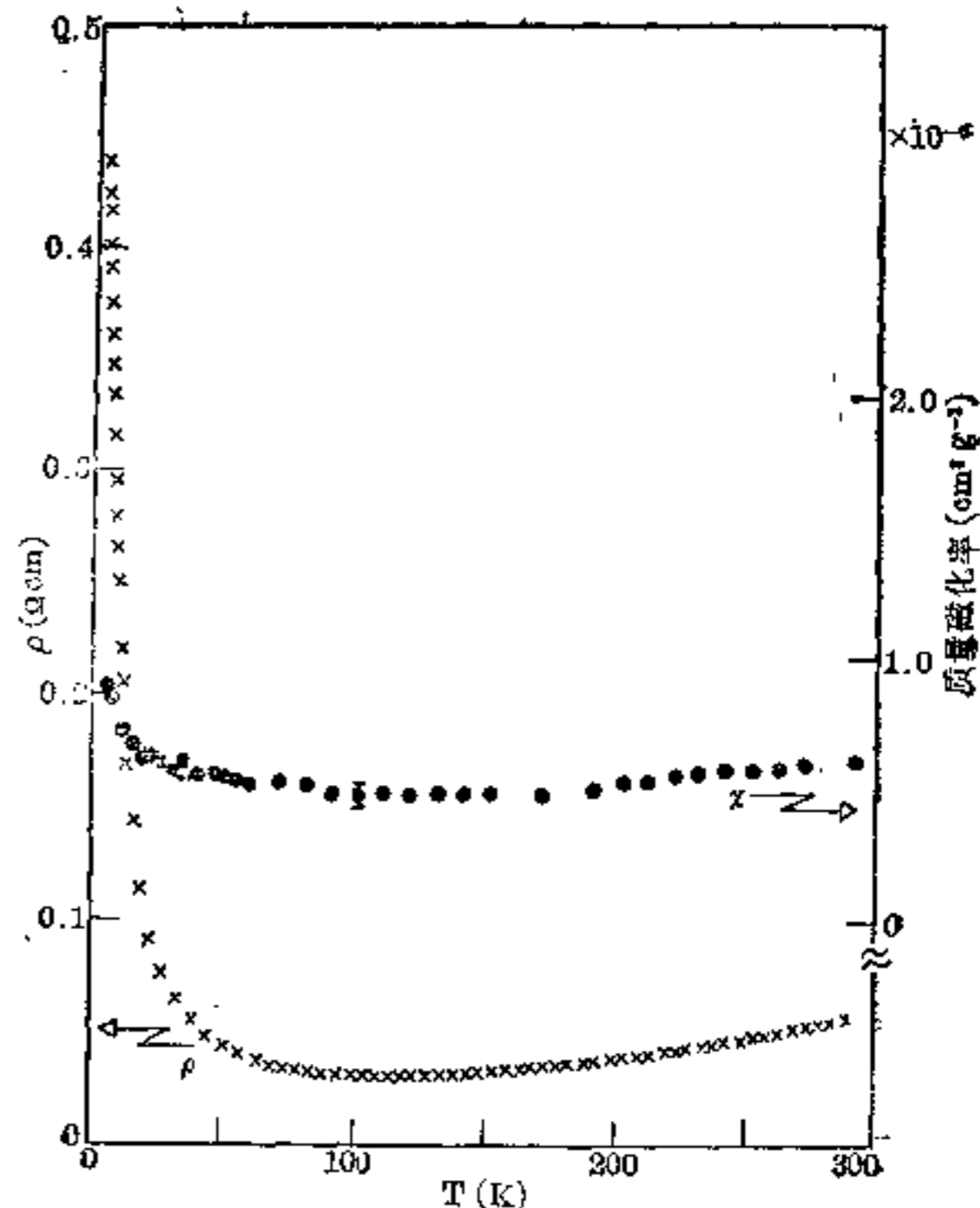


图 1.10 样品 1 的电阻率(X)和质量磁化率(·)与温度的关系<sup>[1-23]</sup>

在对我们的报告做最后修改的那天，是我们实验室的历史上最值得纪念的日子之一。我们的有线广播宣布 1986 年的诺贝尔物理学奖授予我们的同事 G. Binnig 和 H. Rohrer 的消息，当时 Müller、高重和我正坐在一起。由于提交论文<sup>[1-23]</sup>的准备工作均已完成，因此我们可以停止工作一天，与整个实验室一起庆祝这项新的荣誉。第二天我们回到了工作岗位，开始为 R. Greene 制备一套样品。我们约克敦高地的物理科学主任 Praveen Chaudhari 当晚就把这些样品带走了。

11 月末，我们收到 W. Buckel 教授寄来的对我们最新研究工作的反应。Müller 曾将报道有磁测量结果的预印稿寄给 Buckel 教授。因为我们开始时就认识到要使我们研究成果被人接受会有一些困难，Buckel 教授对我们的祝贺是个很好鼓励。的确，Müller 和我开始为我们的发现作报告，虽然迈斯纳效应的存在应当使人信服，但开始我们碰到的仍是怀疑态度的听众。不过，这段时间不长。

我们继续探索超导样品所特有的磁性，发现了令人感兴趣的与自旋镜行为有关的特性<sup>[1-24]</sup>。随后，我们集中精力研究了磁场以及磁化与时间的关系。最后开始认

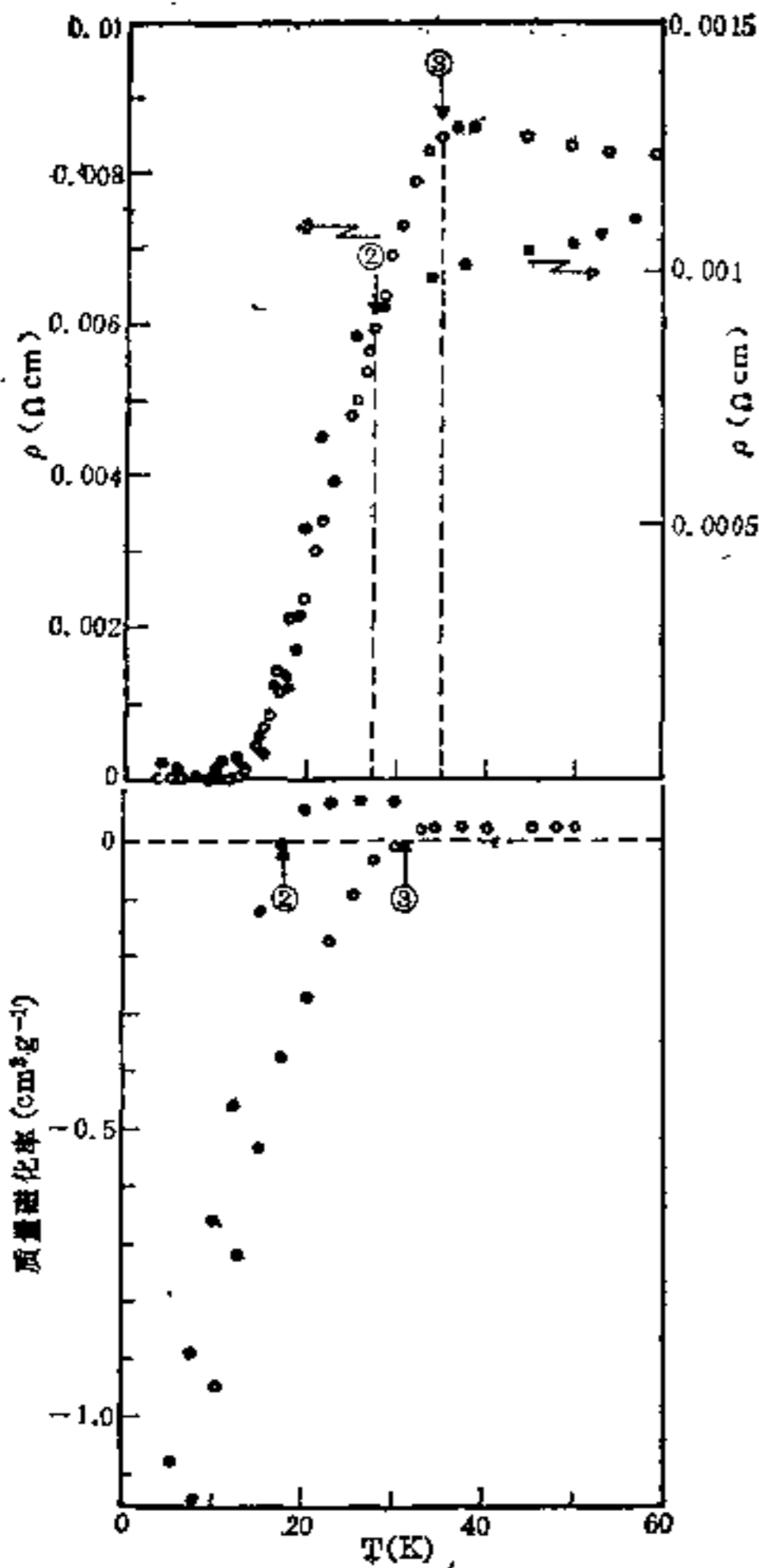


图 1.11 (La-Ba)-Cu-O 样品 2 (●) 和 3 (●) 的低温电阻率和磁化率<sup>[1.25]</sup>。箭头分别表示电阻率转变和顺磁到抗磁转变的开始点<sup>[1.25]</sup>

识到一个明显思想,即也可以用其他碱土元素如Sr和Ca来取代La,特别是Sr<sup>2+</sup>,因为它的离子半径与La<sup>3+</sup>一样。我们开始对新材料做实验。如图1.12(a)和(b)所示,对于Sr取代的样品来说,T<sub>c</sub>接近40K,抗磁性更高<sup>[1.25]</sup>。正在这时,我们从Asahi-Shinbun国际卫星版[1986年11月28日]获知,东京大学田中教授等人重复了我们的实验,证实了我们的研究结果<sup>[1.26]</sup>。我们不再担心了,而当我们接到休斯顿大学朱经武教授的信以后我们就更加放心了。朱教授也相信,在Ba-La-Cu-O系中超导电性可在35K<sup>[1.27]</sup>出现。起初对我们的工作毫不注意的同行们终于突然猛醒了。朱教授通过对样品施加流体静压能够将超导转变温度从35改

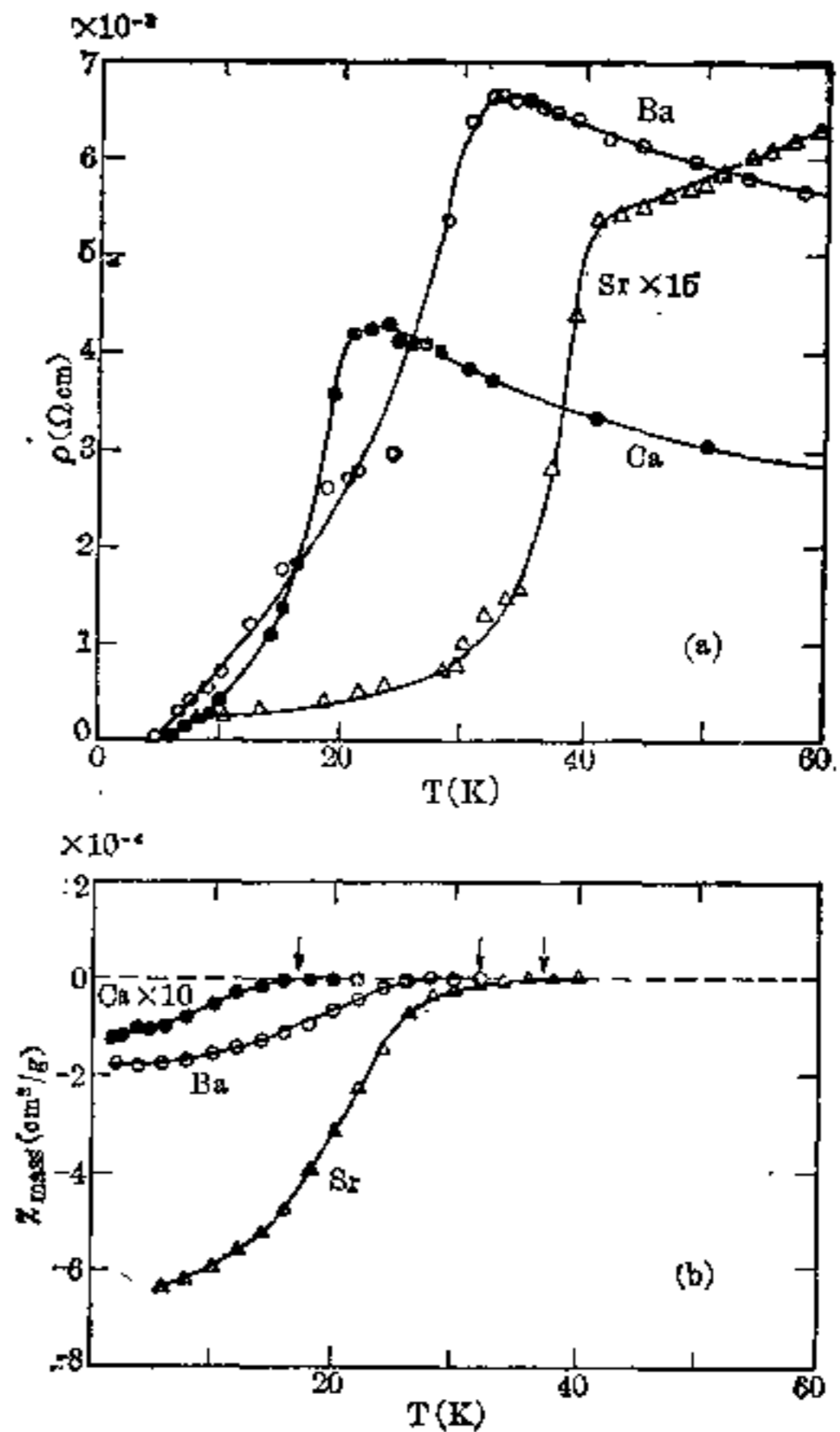


图 1.12 (a)取代元素Ca(●)、Sr(△)和Ba(○)与La的比分别为0.2/1.8, \*0.2/1.8, 0.15/1.85时电阻率与温度的关系。对应Sr的曲线在垂直方向已放大了15倍。(b)这些样品的磁化率。取代物是Ca(●),Sr(△)和Ba(○),总样品质量分别是0.14,0.21和0.13克。Ca曲线已扩展了10倍。箭头示出转折温度<sup>[1.25]</sup>

变到接近50K<sup>[1.27]</sup>。在多相样品中,改变原来的氧化物成分,引进较小的Y<sup>3+</sup>代替较大的La<sup>3+</sup>,引起了T<sub>c</sub>的大幅度的升高,达到92K(见图1.13)。进展速度令人吃惊,目前已有几十个研究小组重复了这些实验。仅仅经过几天的工作,新的超导化合物便可分离出来,并得到了鉴定。如图1.14,新的YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub>化合物在92K实现了电阻转变。更令人注目的是,现在迈斯纳效应可在液氮作冷却剂的条件下,在实验上毫无困难地演示出来。几个月之内,超导领域出现了惊人的复苏,T<sub>c</sub>飞速的提高,而且没有人能预言它的上限是多少。

关于这项发现的早期报道,出现在1987年9月4日的《科学》上,这是专门介绍欧洲科学的一期<sup>[1.29]</sup>。

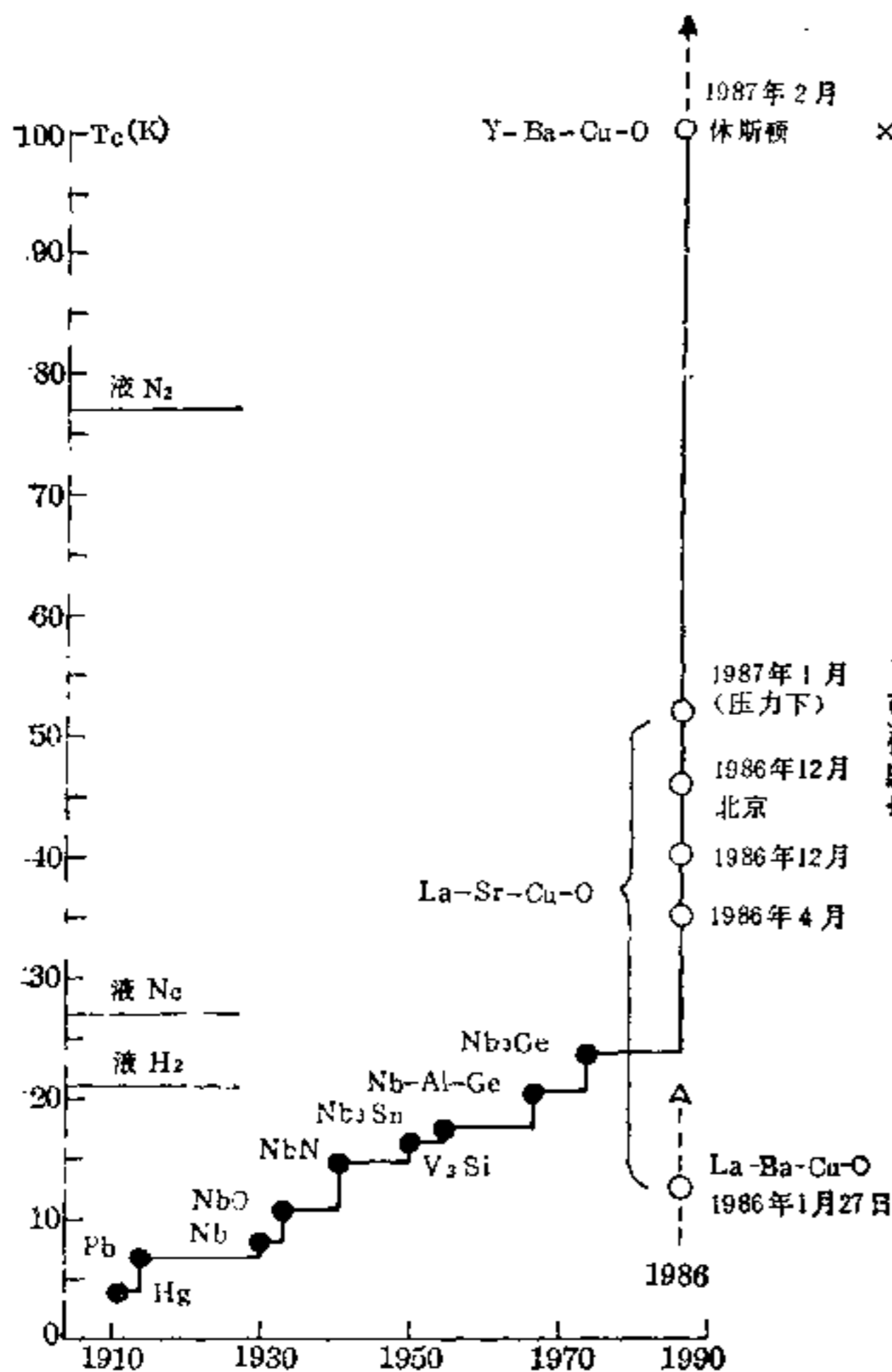


图 1.13 自超导现象发现之后, 超导转变温度进展情况<sup>[1-29]</sup>

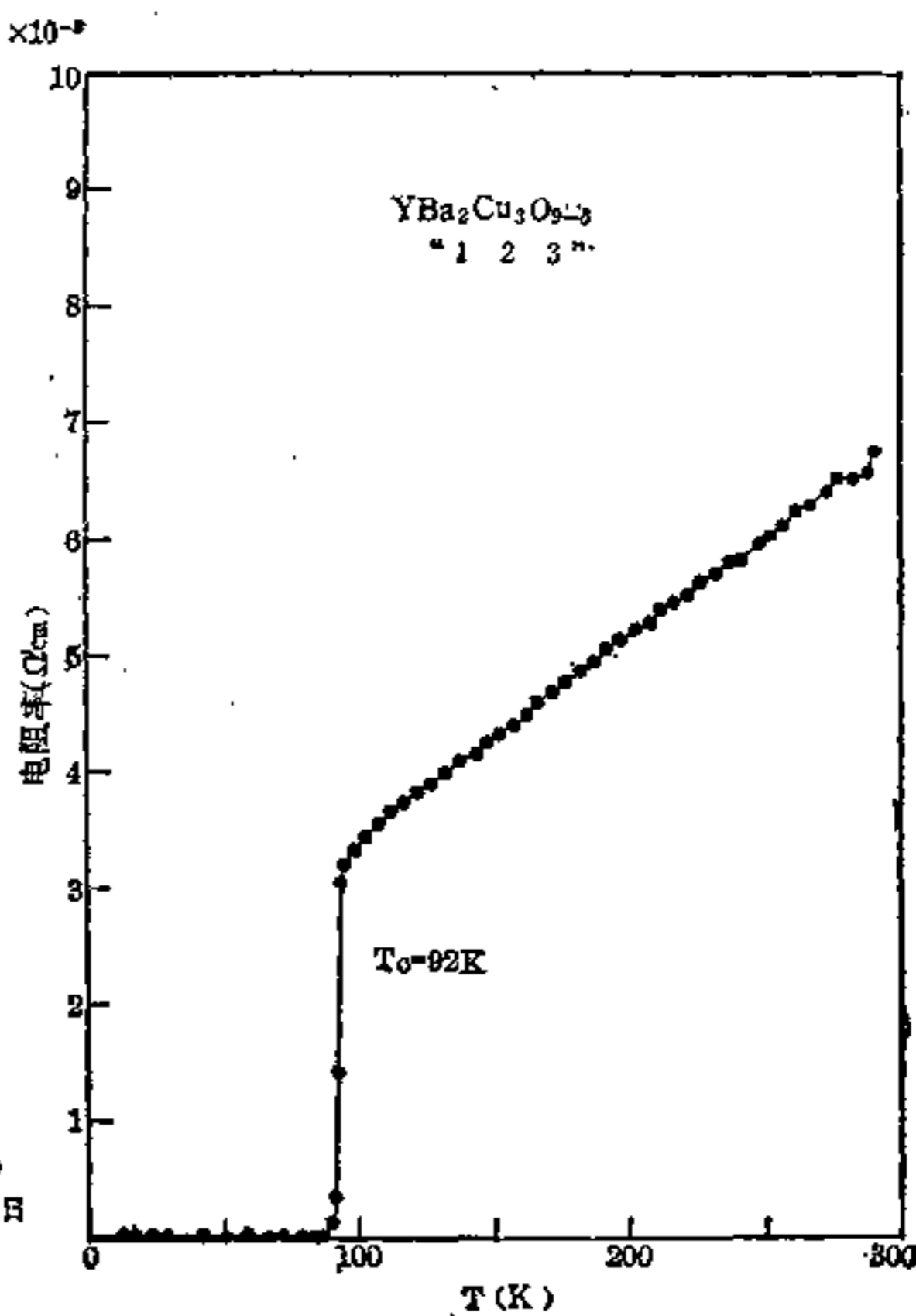


图 1.14 单相  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  样品电阻率对温度的关系

- [1.1] Müller K. A., (1971) in: *Structural Phase Transitions and Soft Modes*, editors E.J. Samuelsen E. Andersen, and J. Feder (Universitetsforlaget, Oslo) p. 85
- [1.2] Schneider T. and Stoll E. (1971) *Physica* 55, 702
- [1.3] Schooley J. F., Frederikse H. P. R., Hosler W. R., and Pfeiffer E.R. (1967) *Phys. Rev.* 159, 301
- [1.4] Baratoff A. and Binnig G. (1981) *Physica* 108B, 1335; Baratoff A., Binnig G., Bednorz J.G., Gervais F., and Servoin J. L. (1982) in: *Superconductivity in d- and f-Band Metals, Proceedings IV Conference on Superconductivity in d- and f-Band Metals*, editors W. Buckel and W. Weber (Kernforschungszentrum Karlsruhe) p. 419
- [1.5] Binnig G., Baratoff A., Hoenig H. E., and Bednorz J. G. (1980) *Phys. Rev. Lett.* 45, 1352
- [1.6] Müller K. A., Pomerantz M., Knoedler C.M., and Abraham D. (1980) *Phys. Rev. Lett.* 45, 832, and references therein.
- [1.7] Beasley M. R. and Geballe T. H. (1984) *Phys. Today* 36 (10), 60; Muller J. (1980) *Rep. Prog. Phys.* 43, 663
- [1.8] Johnston D. C., Praksah H., Zachariasen W. H., and Viswanathan R. (1973) *Mat. Res. Bull.* 8, 777
- [1.9] Sleight A. W., Gillson J. L., and Bierstedt P. E. (1975) *Solid State Commun.* 17, 27
- [1.10] Bardeen J., Cooper, L. N. and Schrieffer, J. R. (1957) *Phys. Rev.* 108, 1175
- [1.11] Chakraverty B. K. (1979) *J. Physique Lett.* 40, L99; idem (1981) *J. Physique* 42, 1351
- [1.12] Höck K. -H., Nickisch, H., and Thomas H. (1983) *Helv. Phys. Acta* 56, 237
- [1.13] Goodenough J. B. and Longo M. (1970) "Magnetic and other properties of oxide and related

compounds" In: *Landolt-Boernstein New Series, Vol. III/4a: Crystal and Solid State Physics*, editors K. H. Hellwege and A. M. Hellwege (Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York), p. 262, Fig. 73

- [1.14] Bednorz J. G., Müller K. A., Arend H., and Gränicher H. (1983) *Mat. Res. Bull.* 18, 181
- [1.15] Vasanthacharya N. Y., Ganguly P., Goodenough J. B., and Rao C. N. R. (1984) *J. Phys. C: Solid State Phys.* 17, 2745
- [1.16] Michel C., Er-Rakho L., and Raveau B. (1985) *Mat. Res. Bull.* 20, 667
- [1.17] Michel C. and Raveau B. (1984) *Rev. Chim. Min.* 21, 407. It is of interest that back in 1973, Goodenough J. B., Demazeaux G., Pouchard M., and Hagenmüller P. (1973) *J. Solid State Chem.* 8, 325, in Bordeaux, and later Shaplygin I.S., Kakhan B.G., and Lazarev V.B. (1979) *Russ. J. Phys. Chem* 24 (6), 1478, pursued research on layered cuprates with catalysis applications in view.
- [1.18] Suzuki M., Murakami T., and Inamura T. (1981) *Shinku* 24, 67; Enomoto Y., Suzuki M., Murakami T., Inukai T., and Inamura T. (1981) *Jpn. J. Appl. Phys.* 20, L661
- [1.19] Bednorz J. G. and Müller K. A. (1986) *Z. Phys. B* 64, 189
- [1.20] Bednorz J. G., Takashige M., and Müller K. A. (1987) *Mat. Res. Bull.* 22, 819
- [1.21] Bowman D. R. and Stroud D. (1984) *Phys. Rev. Lett.* 52, 299
- [1.22] Ebner C. and Stroud D. (1985) *Phys. Rev. B* 31, 165, and references therein.
- [1.23] Bednorz J. G., Takashige M., and Müller K. A. (1987) *Europhys. Lett.* 3, 379
- [1.24] Müller K. A., Takashige M., and Bednorz J. G. (1987) *Phys. Rev. Lett.* 58, 1143
- [1.25] Bednorz J. G., Müller K.A., and Takashige M. (1987) *Science* 236, 73
- [1.26] Takagi H., Uchida S., Kitazawa K., and Tanaka S. (1987) *Jpn. J. Appl. Phys.* 26, L123; Uchida S., Takagi H., Kitazawa K., and Tanaka S. (1987) *ibid.*, L151
- [1.27] Chu C. W., Hor P. H., Meng R. L., Gao L., Huang Z. J., and Wang Y. Q. (1987) *Phys. Rev. Lett.* 58, 405
- [1.28] Wu M. K., Ashburn J. R., Torng C. J., Hor P. H., Meng R. L., Gao L., Huang Z. J., Wang Y. Q., and Chu C. W. (1987) *Phys. Rev. Lett.* 58, 908; Hor P. H., Gao L., Meng R. L., Huang Z. J., Wang Y. Q., Forster K., Vassiliou J., Chu C. W., Wu M. K., Ashburn J. R., and Torng C. J. (1987) *ibid.*, 911
- [1.29] Müller K. A. and Bednorz J. G. (1987) *Science* 237, 1133

## 第二部分 新型超导体的性能

第二部分将介绍新型层状含氧超导体的特性。自第一部分所总结的高温超导发现以来，研究报告象雪片似地大量涌现。要在这里评论所有这些报告，已超出本演讲的范围。因此，只选取了若干项实验提交到斯德哥尔摩。据现时判断，这些实验对于认识层状氧化铜的超导电性是重要的。其中的某些实验是涉及到获奖者自己，而另外一些则与获奖无关。由于该领域的研究活动声势浩大，可能早有类似的工作而没被我们所查知。如果确有这种情况，我们深表歉意，并请把以下文字(包括图)作为一个报告的讲稿吧!

新的高温超导体的存在被证实以后，首先碰到的一个问题是“它是那一种类型的超导体?”是否又是库伯配对<sup>[2.1]</sup>的一类? 回答是肯定的。据我们所知，最早实验是 Saclay-Orsay 合作进行的。Esteve 等人<sup>[2.2]</sup>使用非超导电 Pt-Rh, Cu 或 Ag 作接触测量了烧结的  $\text{La}_{1.25}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$  陶瓷的伏安特性。测量时，他们观察到这种超导体固有的弱连接特性。这正是后来我们所要追求的。当时，他们使用的是  $x=9.4\text{GHz}$  的微波，观察到  $V_S=19\mu\text{V}$  间隔的 Shapir 阶跃<sup>[2.3]</sup>。根据著名的约瑟夫森公式<sup>[2.4]</sup>

$$V_S = hx/q, \quad (2.1)$$

他们得到  $q=2e$ ，即存在有库伯对。图 2.1 给出了这些阶跃。根据基本伦敦方程，将穿过圆环的通量  $\phi$  量子化<sup>[2.5]</sup>

$$\begin{aligned} \phi &= n\phi_0, \\ \phi_0 &= hc/q. \end{aligned} \quad (2.2)$$

C. E. Gough 等人在英国伯明翰进行了这项最为明确的实验，它基本上是仿照 1961 年的经典实验的<sup>[2.6]</sup>。他们测量射频超导量子干涉器磁强计的输出，观察到若干个磁通量子  $\phi$ 。跳进跳出  $\text{Y}_{1.2}\text{B}_{0.8}\text{CuO}_4$  环的情况(见图 2.2)。其结果，清楚地证实了  $q=2e$ 。

为了弄清其机制，需要知道出现的载流子电荷的性质。对于经掺杂的  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  来说，早期测量显示出以二价  $\text{Ba}^{2+}$  或  $\text{Sr}^{2+}$  及  $\text{Ca}^{2+}$  掺杂引起的局域化。很可能的是，这些离子取代了三价的  $\text{La}^{3+}$  离子。因此，从电荷中性要求来看，这些化合物中必然含有空穴。其后的热电势及霍耳效应测量证实了这一假设<sup>[2.7]</sup>。这些空穴被认为是束缚在 Cu 离子处。因为铜在化学计量比的绝缘体  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  中是二价的，所以掺杂可能产生  $\text{Cu}^{2+}$  离子，因此出现  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{3+}$  混合态。同样道理，在

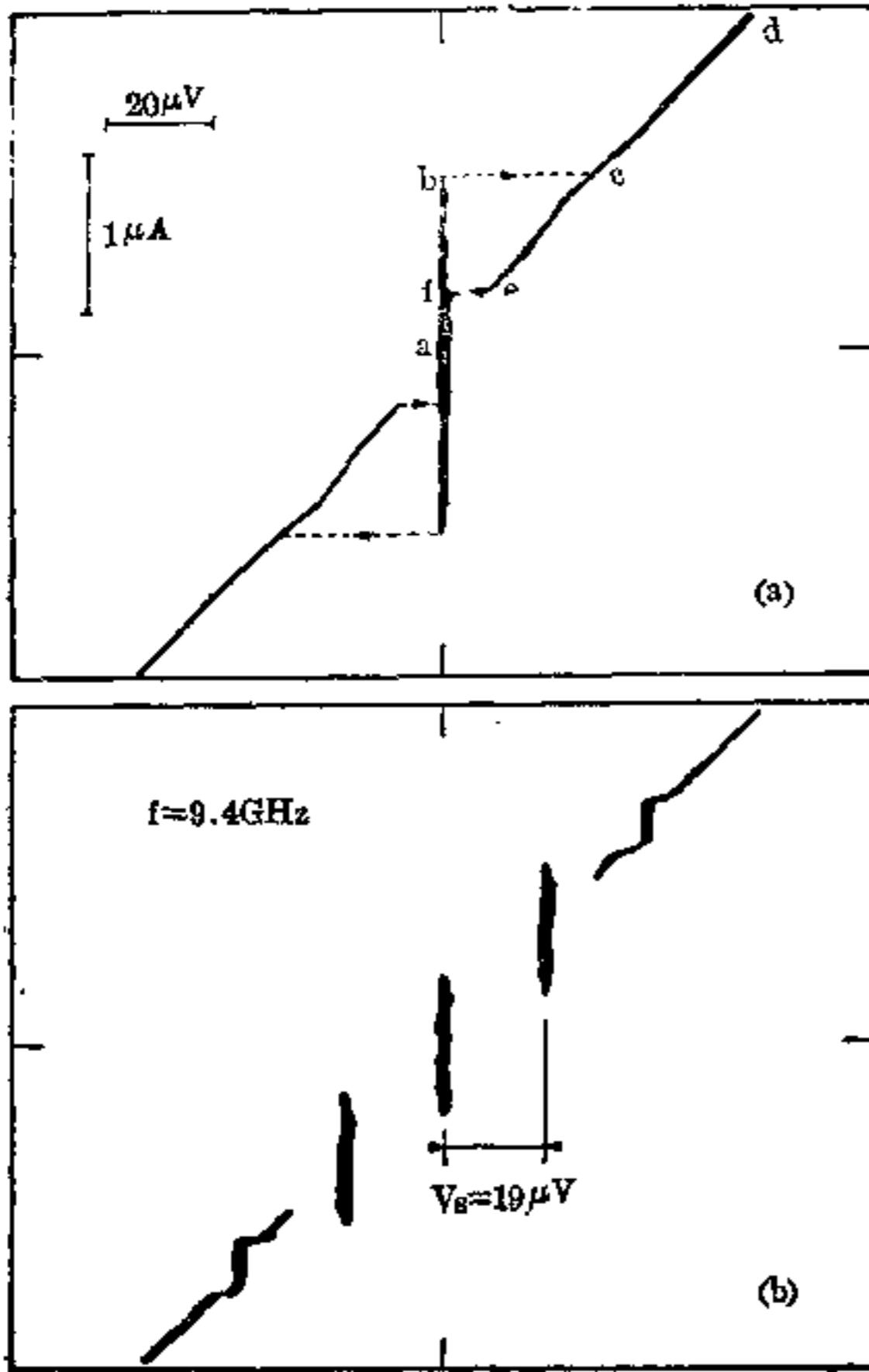


图 2.1 (a)利用  $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$  样品上的铝触点于 4.2 K 时获得的电流-电压特性的示波器踪迹。字母 a 到 f 给出踪迹方向。图上加了虚线以表示两分枝之间的转换情况。(b) 以频率  $f=9.4\text{GHz}$  微波辐照诱发的阶跃。其他实验条件与 (a) 相同<sup>[2.11]</sup>

$\text{YBa}_2\text{CuO}_{7-\delta}$  ( $\delta \approx 0.1$ ) 中也应该发生这样杂化价状态。由藤守 (Fujimori) 等人<sup>[2.8]</sup> 和 Bianconi 等人<sup>[2.9]</sup> 在  $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)_2\text{CuO}_{4-y}$  和  $\text{YBa}_2\text{La}_3\text{CuO}_{6.7}$  中所获得的早期光电子离子实能级光谱 (XPS 和 UPS), 未揭示出属于

$\text{Cu}^{3+}3d^8$  态的  $2p3d^8$  终态 (字母下的划线指示一个空穴)。不过, 这种激发与氧引起的能带中空穴 L 的形成相一致, 即正常  $\text{Cu}^{2+}$  态中占统治地位的  $3d^9L$  组态。在边缘结构附近出现的光-X-射线吸收, 可通过与其他已知 Cu 化合物相类比的办法来解释。由于激发阈值与 Cu-O 杂化能带上的空穴存在相容, 所以 Petroff 小组获得的发射光谱<sup>[2.10]</sup> 也指出了同样的方向。两研究小组根据他们的资料得出结论, 价带载流子存在着较强的相关效应。不过, 这些结论也受到这个领域中其他研究小组的挑战, 部分原因是, 这些光谱涉及到对 Cu 原子伴线的解释。Nücker 等人对氧的 p 能级上空穴如 L 的存在进行了非常直接的验证<sup>[2.11]</sup>。这些作者研究了氧原子实中 1s 电子向在 52.8eV 的空的氧 2p 态能级的激发。这是一项氧特有的实验。如果 p 能级上无空穴, 就不会发生这种吸收。图 2.3 总结了他们关于  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  和  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  的数据。它表明,  $x=\omega_0$  和  $\delta=0.5$  时, 不出现氧 p-空穴, 因而观察不到吸收; 但随着 x 的增加或  $\delta$  的降低, 在两种化合物的费米能级处都观测到  $2p$  空穴密度。

令人感兴趣的是, 转变温度对空穴浓度的依赖性。下面, 把电子缺乏写成  $[\text{Cu-O}]^+$  形式, 因为根据上述, 在过氧化物中空穴的几率约为 70%  $3d^9 2p$ , 而根据 XPS 研究所做的最新推断<sup>[2.12]</sup> 为 30%  $3d^8$ 。在双能带导电的情况下, 很难对霍尔效应数据进行分析。在这些氧化铜化合物中, 由于熟知的补偿效应, 存在双带导电是可能的。因此, M. W. Shafer, T. Penney 和 B. L. Olson<sup>[2.13]</sup> 等人, 根据  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4-y}$  化合物的反应  $[\text{Cu-O}]^+ + \text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + \text{Fe}^{3+} + \text{O}^{2-}$ , 由湿式化学确定了空穴浓度。图 2.4 给出了  $T_0$  与  $[\text{Cu-O}]^+$  浓度的关系。其极大值为 35K, 出现在总铜量为 15% 处。在约 5% 处, 也有一个明显的阈值。据研究, 显然含 15~16% 的  $[\text{Cu-O}]^+$  是  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  结构可能接受的最大空穴数。超过该浓度, 会形成氧空位。将  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  中  $T_0$  与  $[\text{Cu-O}]^+$  之间的关系推广到  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 。

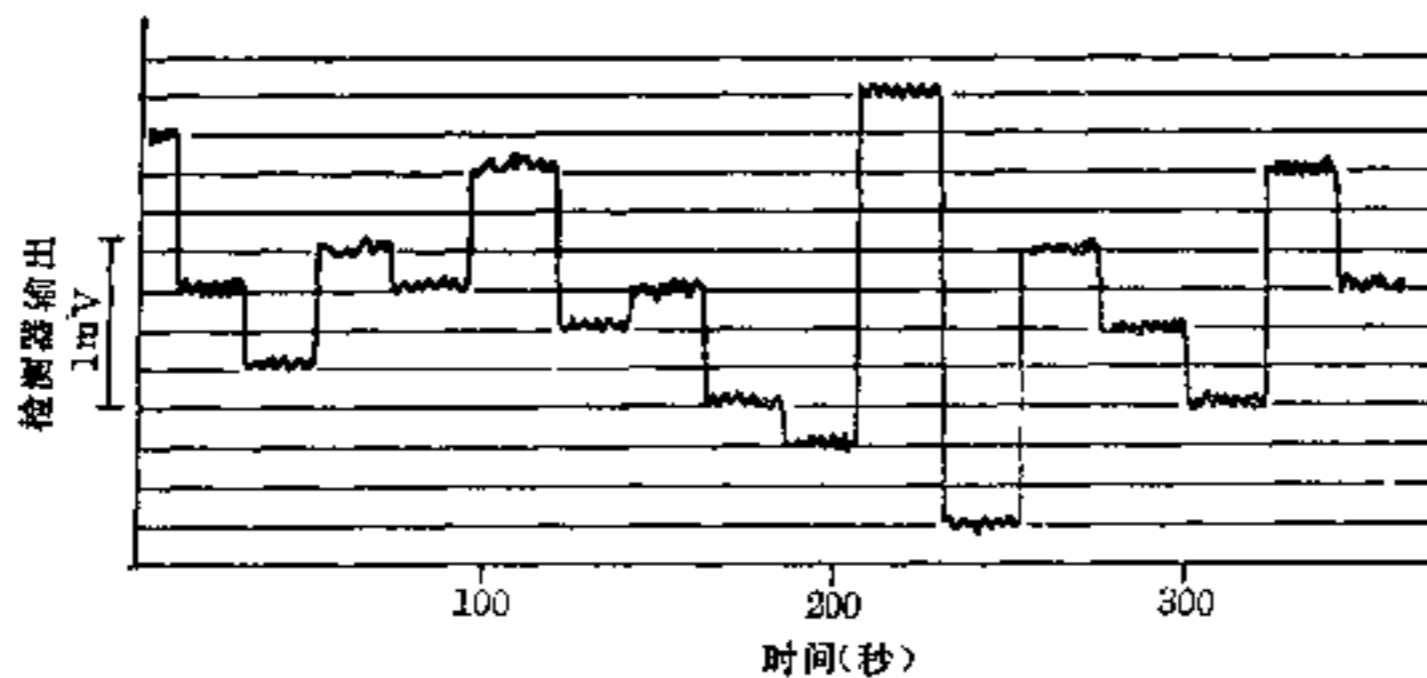


图 2.2 若干整数个磁通量子进出圆环而引起的射频超导量子干涉器件的输出<sup>[2.4]</sup>

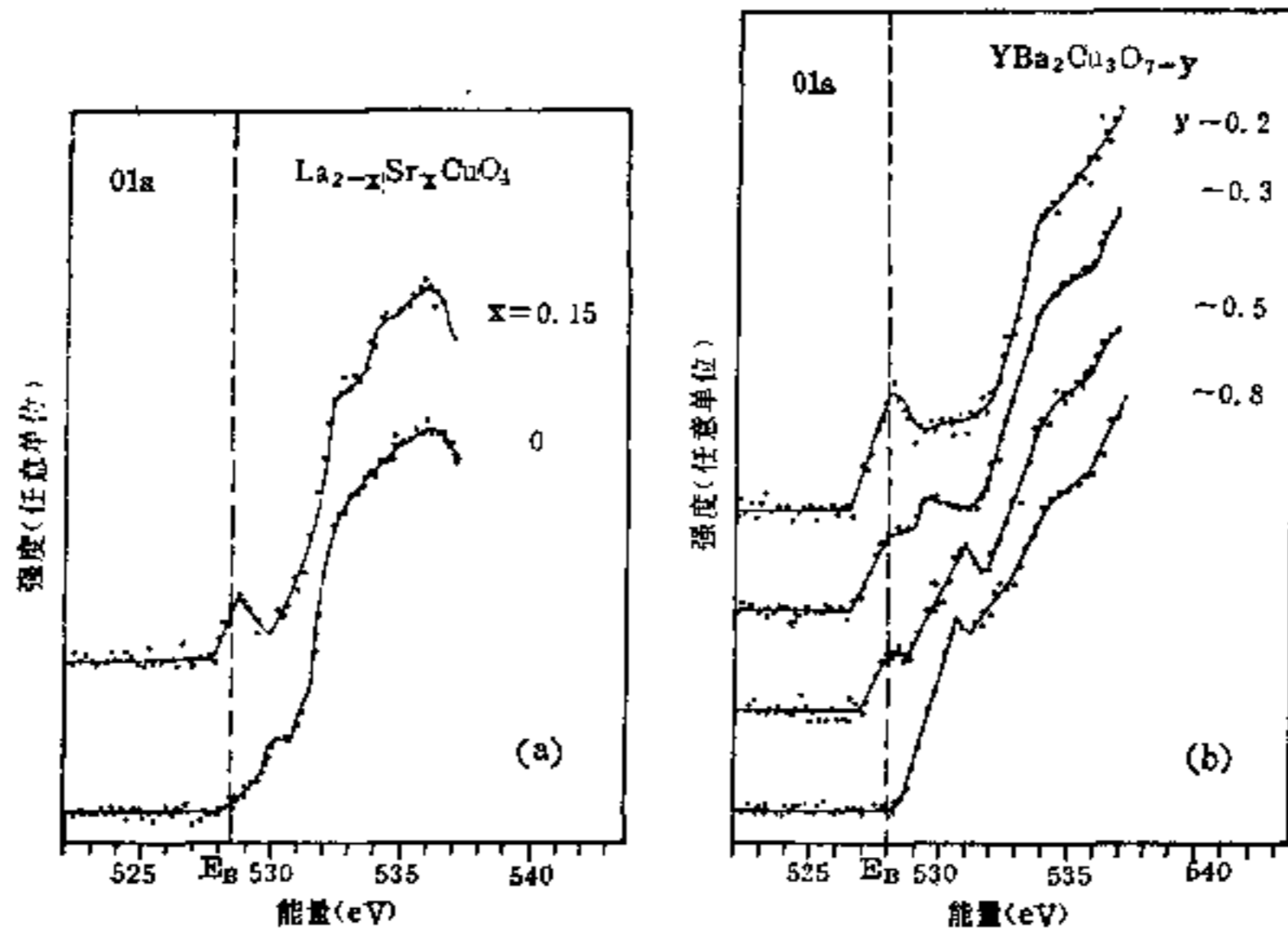


图 2.3 由能量损失谱测得的 (a)  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  和 (b)  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$  的氧 1s 吸收限。虚线给出由 X-射线诱导的光发射所确定的 O1s 能级的结合能。在由未饱和态密度解释该光谱时，该虚线对应于费米能量<sup>[2-11]</sup>

图 2.4 中的插图表示的结果是在下列假设条件下得到的：123 化合物中的双层物质在  $\delta \approx 0.1$  和  $\delta \approx 0.3$  即  $T_C$  为 92K 和 55K 时是激活的<sup>[2-14]</sup>。Tarascon 等人首先报告了后者的转变，可能由缺氧 Y-化合物的近室温等

离子氧化作用很好地证实<sup>[9,14]</sup>。结构不太复杂的  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4-y}$  可更加容易地进行模型试验。空穴浓度低于阈值  $x=0.05$  时，其磁性

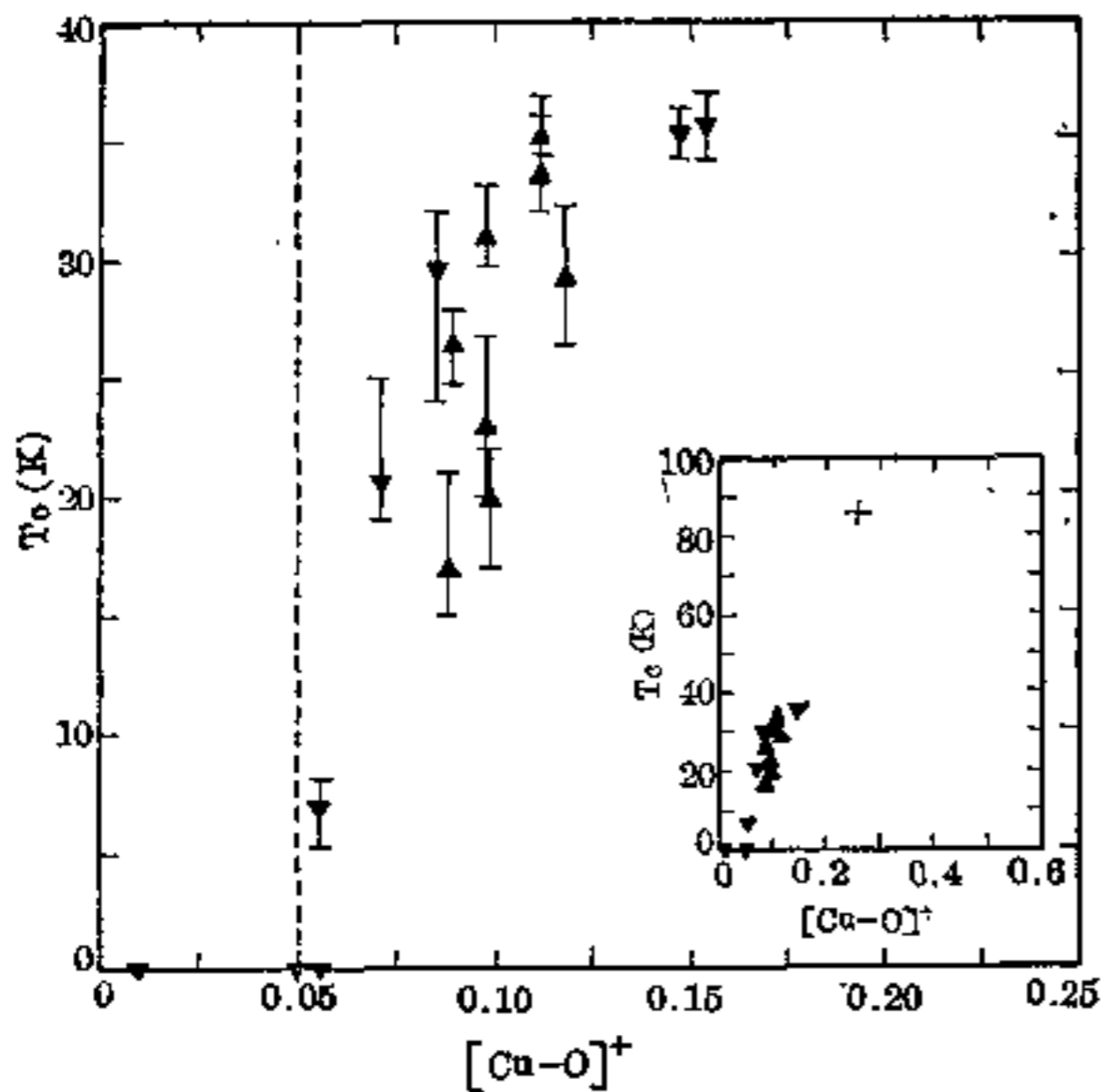


图 2.4  $T_C$  与空穴浓度  $[\text{Cu-O}]^+$  的关系，图中以含铜的比例代表空穴浓度。倒三角表示  $x < 0.15$  的组成，正三角表示  $x > 0.5$ ，插图标出了同样数据加上文中论及的单晶  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.4}$  样品的点<sup>[2-15]</sup>

能特别有用。 $x=0$  时，磁化率  $\chi(T) = M(T)/H$  在 300 K 以下  $H=0.05$  特斯拉的低磁场处有最大值。如图 2.5 (a) 所示，当磁场增强直到 4.5T 时，该最大值的高度增加，并向低温区移动<sup>[2-15]</sup>。这种行为是存在自旋密度波或反铁磁涨落的标志。确实，由 Vaknin 等人所做的中子衍射实验，证明一直到 240K，三维反铁磁成序情况与氧的化学计量比(即空穴浓度)有关。图 2.5(b) 给出了这种结构。如图 2.6 所示，随后对单晶体进行的中子扫描试验揭示了在比三维奈耳温度  $T_N$  高很多和比  $T_N$  低时存在一种新的二维反铁磁相关性。这种瞬时(不是时间平均)成序状况即使在室温以上也可看到<sup>[2-17]</sup>。如 Emery<sup>[2-18]</sup> 及其他人<sup>[2-19]</sup> 提出的那样，反铁磁性的存在支持了空穴导致强耦合极限下的局域化或者配对现象的模型。共振价带状态也与反铁磁态有关<sup>[2-20]</sup>。

根据当前流行的把磁相互作用作为高温超导基本原因的看法，同位素效应不应存在。这是因为，正如在大多数过去已知的金属超导体中发现的那样，以声子相互作用为中介的库珀配对时才出现同位素效应。确实，美国电话电报公司用 O 取代  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$  化合物中的  $\text{O}^{18}$ ，并未观测到  $T_C$  的变化<sup>[2-21]</sup>。不过，随后不久进行的  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4-y}$  的取代实验的确出现了同位素效应，其  $\beta$  值介于 0.14 和 0.35 之间<sup>[2-22]</sup>，而由弱耦合公式<sup>[1.101]</sup>

$$T_C = 1.13 \theta_D \exp\left(-\frac{1}{N_C(E_F) x V^*}\right) \quad (2.3)$$

推出的全效应有  $\beta = 1/2$ 。式中约化质量的德拜温度为  $\theta_D \propto 1/M^{1/2}$ 。因此，在铜的化合物中，氧运动的确存在。由于在 123 化合物中这种机制不大可能会有实质性的差

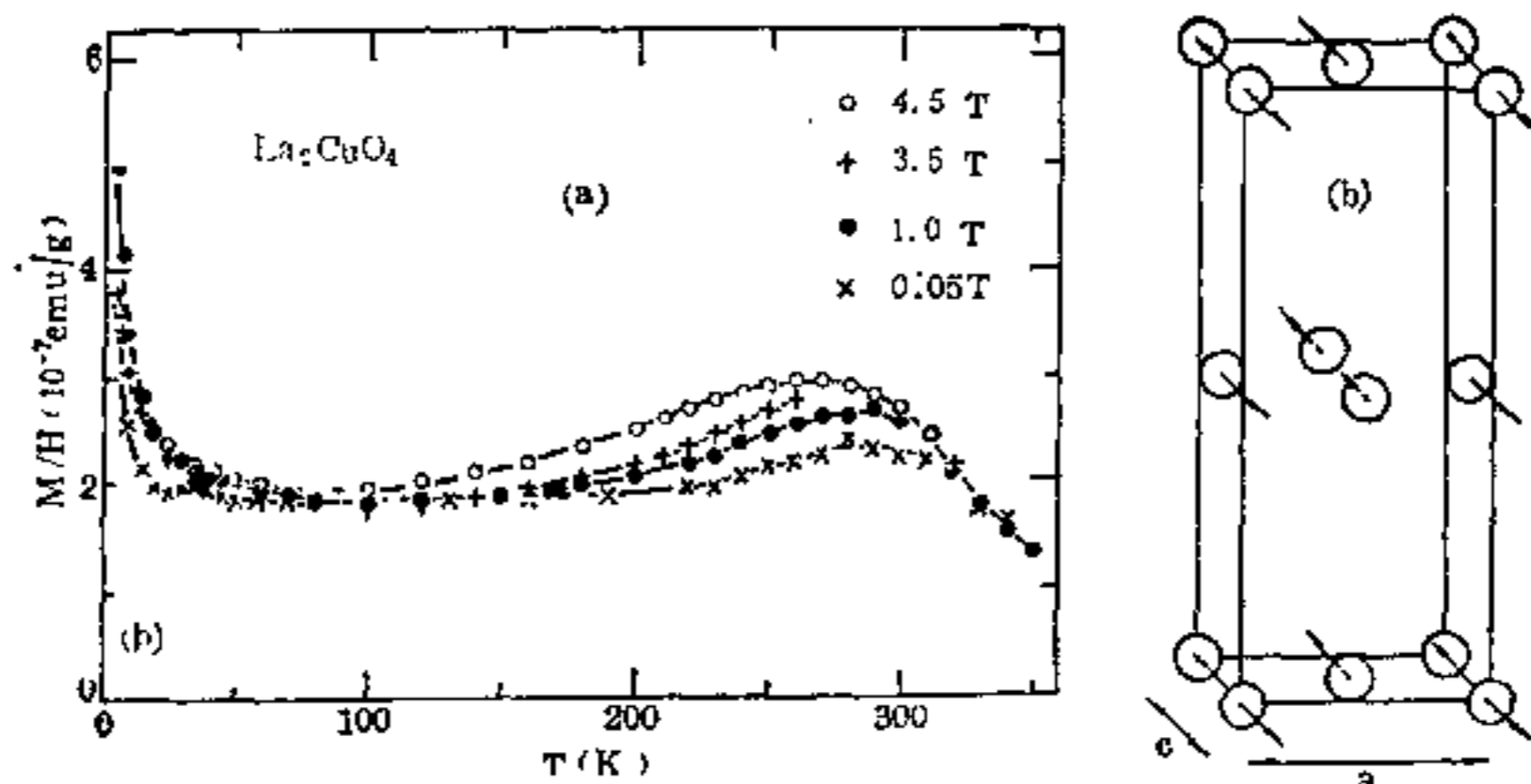


图 2.5 (a)不同场强中  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  的磁化率  $\chi = M/H$  与温度的关系<sup>[2-25]</sup>。(b)反铁磁性  $\text{La}_2\text{CuO}_{4-y}$  的自旋结构。图中仅标出正交晶胞中的铜位点<sup>[2-25]</sup>

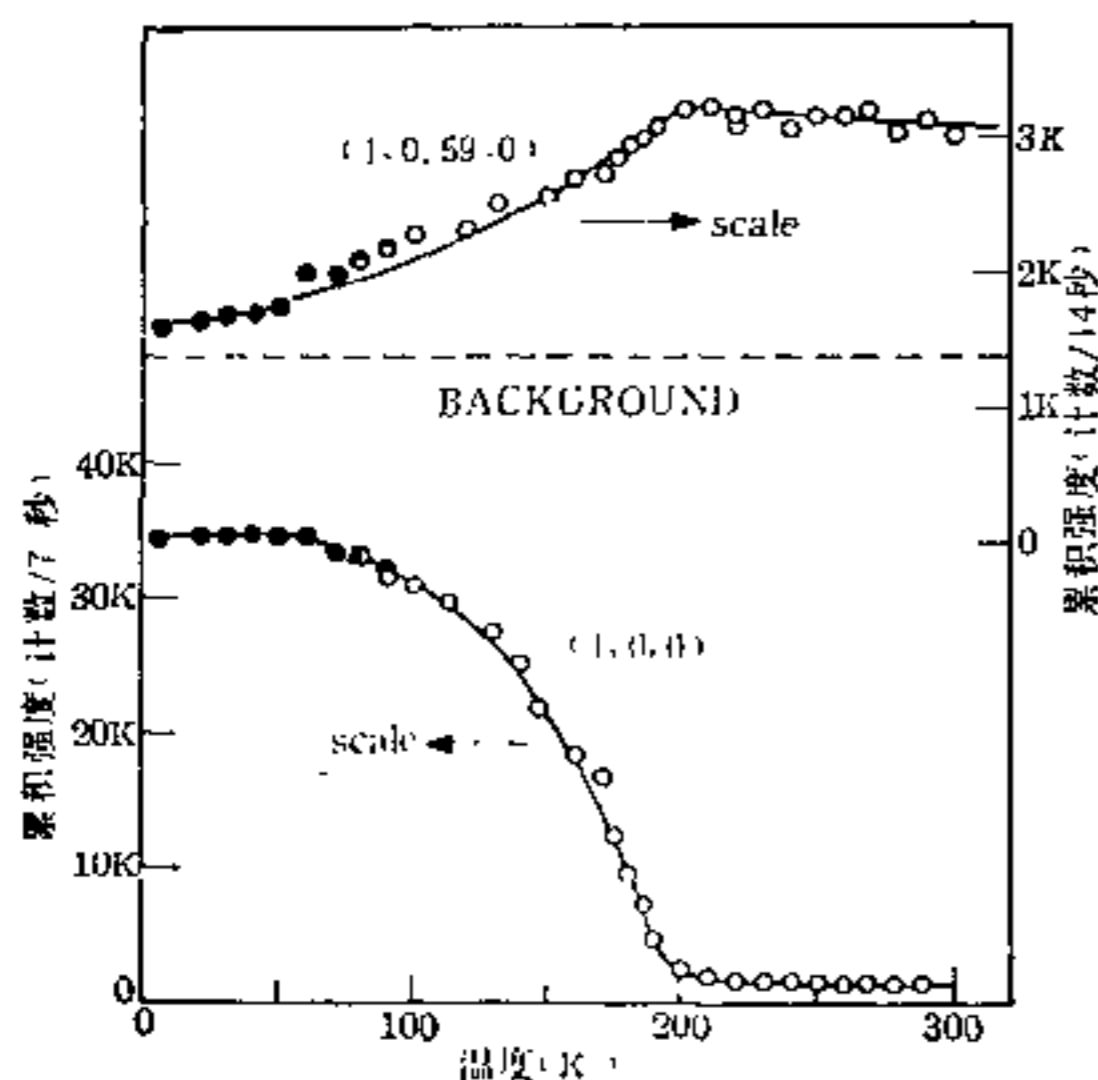


图 2.6 (100) 三维反铁磁布喇格峰和 (1, 0.59, 0) 二维量子自旋流动隆起的累积强度。圆圈和圆点表示两个实验数据<sup>[2-17]</sup>

异,因此氧运动也应当存在。这是因为没有同位素效应不一定排除声子机制。如果有 JT 极化子参与的话,声子机制必定存在。随后更精确的实验证明,在  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  中确实存在弱的同位素效应,  $\Delta T_c \approx 0.3$  到  $0.5\text{K}$ <sup>[2-23]</sup>。根据这些结果,很可能是,一种以上的相互作用存在产生了高的转变温度,这肯定与低的准二维特性有关。

前面提到的 X-射线和光发射研究已经显示了强的相关效应。库柏配对已经被确定,不管这些新型超导体是属于强耦合类还是弱耦合类,这都是很有意义的。在弱耦合情况,间隙  $2\Delta$  与  $KT$  的比为<sup>[1-10]</sup>。

$$\frac{2\Delta}{KT} = 3.52 \quad (2.4)$$

而在强耦合情况,它要大些。

隧道实验已广泛地用来确定经典导体中的能隙。不过,如以后将讨论的那样<sup>[2-24]</sup>,很短的相干长度得出了过低的  $2\Delta$  值。在早期阶段,曾对粉末样品进行过红外透射和反射率测量。由于已有  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  单晶供应,粉末样品的红外数据意义已不大,只是最近仍有人加以引用。一个令人感兴趣的例子是, Schlessinger 等人<sup>[2-25]</sup>对超导的  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  所做的反射率的研究以及对非超导的  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$  数据的德鲁拟合。这些作者利用超导状态的 Mattis-Bardeen 的增强峰,得到了  $2\Delta_{ab}/KT_c \approx 8$  的结果,即 Cu-O 平面中存在强耦合(见图 2.7)。Mali 等人<sup>[2-26]</sup>所做的原子核磁共振(NMR)弛豫实验虽然还没有进行彻底地分析,但也得到了两个

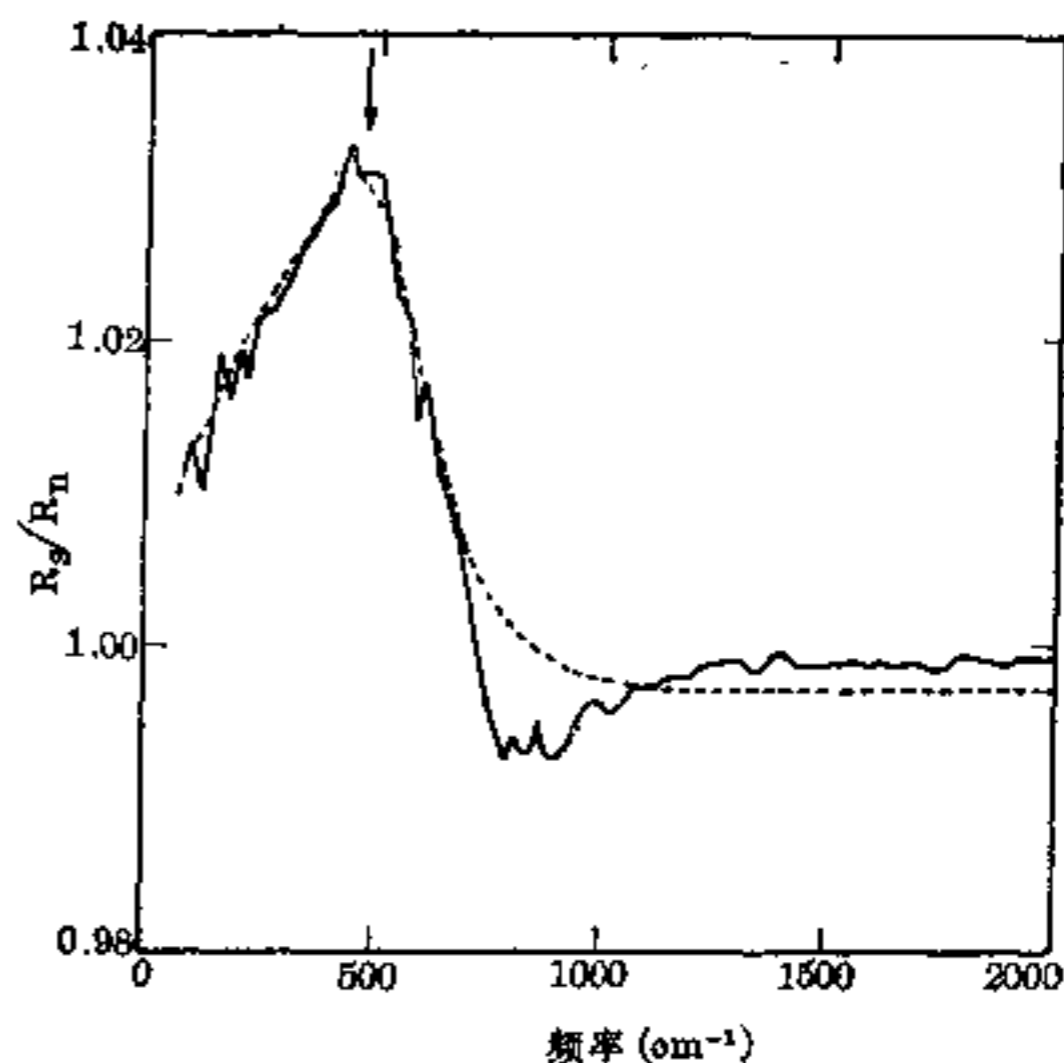


图 2.7 归一化的  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  单晶的红外反射率以及拟合的超导态的 Mattis-Bardeen 形式  $\delta(W)$ (虚线)。箭头表示  $2\Delta \approx 480\text{cm}^{-1}$  处出现的峰值,因此  $2\Delta \approx 8KT_c$ ,  $T_c \approx 92\text{K}$ <sup>[2-25]</sup>

能隙，分别相应于比值 4.3 和 9.3，即后者则在红外数据范围以内。

就当前来看，用 NMR 弛豫实验证实能隙的存在尚属首创之列<sup>[2.27]</sup>。它们对于新一类超导体似乎也是很重要的。在  $T_C$  以下  $\text{La}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CuO}_{4-x}$  中， $^{139}\text{La}$  的零场核自旋晶格弛豫测量，表明其行为有如  $1/T_1 \propto \exp(-\Delta/KT)$ ，如图 2.8，由于  $T_C=38\text{K}$ ，在  $KT \ll 2\Delta$  的低温下，激活能  $\Delta=1.1\text{meV}$ 。得到比值  $2\Delta/KT_C=7.1$ <sup>[2.28]</sup>。因此，在 La 化合物中，似乎也存在着强耦合。 $\Delta$  值可能归因于平行于平面的能隙。事实上，粉末样品的红外反射数据测量的是沿 C-轴的能隙，给出的比值为  $2\Delta/KT_C \approx 2.5$ <sup>[2.29]</sup>。因此，平面间耦合很弱。以前在其他超导体中未发现过这样明显的各向异性特性。

根据电阻率与磁场强度关系的早期测量结果，可得到  $T_C$  附近的斜率  $dH_{c2}/dT$ 。由此，外推出低温下的极高的临界场。在已发表的许多论文中，我们引用了 Decroux 的文章<sup>[2.30]</sup>，因为这篇文章首次报告了在  $T_C$  处的比热平台。日内瓦大学的研究小组发现  $dH_{c2}/dT = -2.5T/K$ ，得到的外推结果为  $H_{c2}(T=0)=64T$ 。

利用 I 型超导体临界场的著名公式

$$H_{c2} = \frac{\phi_0}{2\pi\xi^2} \quad (2.5)$$

可算得相干长度  $\xi$  具有晶格距离的量级。实际上，估计的相干长度已变小了一些。最近，约克墩高地 IBM 研究小组得到的单晶结果以及斯坦福研究小组从外延层得

到的结果<sup>[2.30]</sup>是：与 C 平行的相干长度的量级  $\xi_C = 3-4\Omega$ ，与 C 垂直的  $\xi_{ab} \approx 20-30\Omega$ 。

只要考虑一下  $\xi$  与能隙及费米能级  $E_F$  的关系，这样短的相干长度是可以预料得到的。Weisskopf<sup>[2.33]</sup>由海森堡测不准原理导出

$$\xi \approx \frac{E_F}{\Delta} d \quad (2.6)$$

在等式 (2.6) 中， $d$  为屏蔽长度，我们可以假设它具有元胞的尺寸。由于大的  $\Delta$  和小的  $E_F$  值，比值  $E_F/\Delta$  可接近 1， $E_F$  小是由于载流子密度低和电子质量较大的缘故。因此，在氧化物中  $\xi$  比在金属中小得多。因为  $\Delta$  是各向异性，因此  $\xi$  也是各向异性。 $E_F$  的大小与  $\Delta$  相当，说明与经典的超导体不同，新超导体中大多数载流子在  $T < T_C$  时参与超导行为，式中  $E_F \gg \Delta \approx 1.7KT_C$ 。

层状铜的氧化物超导体有短的相干长度，不论在理论上、实验上和应用领域都是重要的。短的  $\xi$  和量级为  $n=10^{21}/\text{cm}^3$  的载流子密度使人们想弄清楚：玻色子-凝聚方法是否不再适用，即是在实际空间内库柏配对，而不同子经典 BCS 理论的在波矢量空间的库柏配对<sup>[1.10]</sup>，经典理论能够很好地适用于有大的  $\xi$  和密度  $n$  的金属。实际上，早在 1955 年 Schafroth<sup>[2.34]</sup> 曾首次提出有关玻色子凝聚的超导理论。引用图 1.2 的 Chakraverty 的相图<sup>[1.11]</sup>，人们可将金属超导相线视作弱耦合的 BCS，将大耦合常数  $\lambda$  的超导绝缘体边界视作 Schafroth 线。

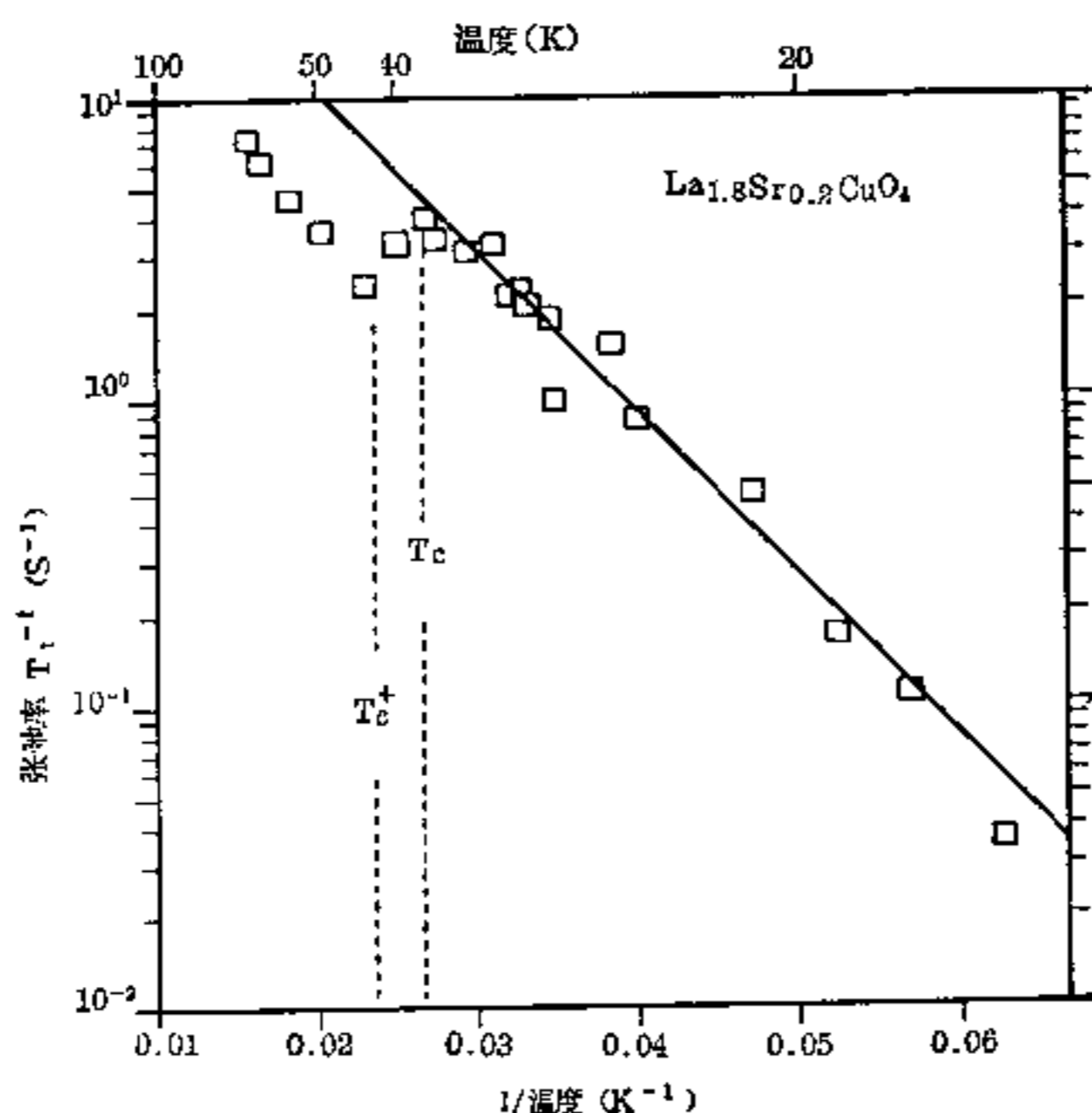


图2.8  $1/T_1$  与  $1/T$  的半对数坐标图。直线表示  $T \ll T_C^*$  时的激活行为  $1/T_1 \sim \exp[-\Delta/KT]$ 。由该曲线获得激活能  $\Delta/K = 135\text{K}$ <sup>[2.26]</sup>

正象 Deutscher 和 Müller<sup>[2.24]</sup> 强调的那样, 短的相干长度可在表面和界面上导致对电位的大大地弱化。使用超导体-绝缘体界面边界条件的“外推长度” $b$ 的表达式<sup>[2.25]</sup>, 在  $T \lesssim T_C$  和  $T \ll T_C$  时, 可推出  $\Delta(x)$  分布曲线, 如图 2.9 所示。

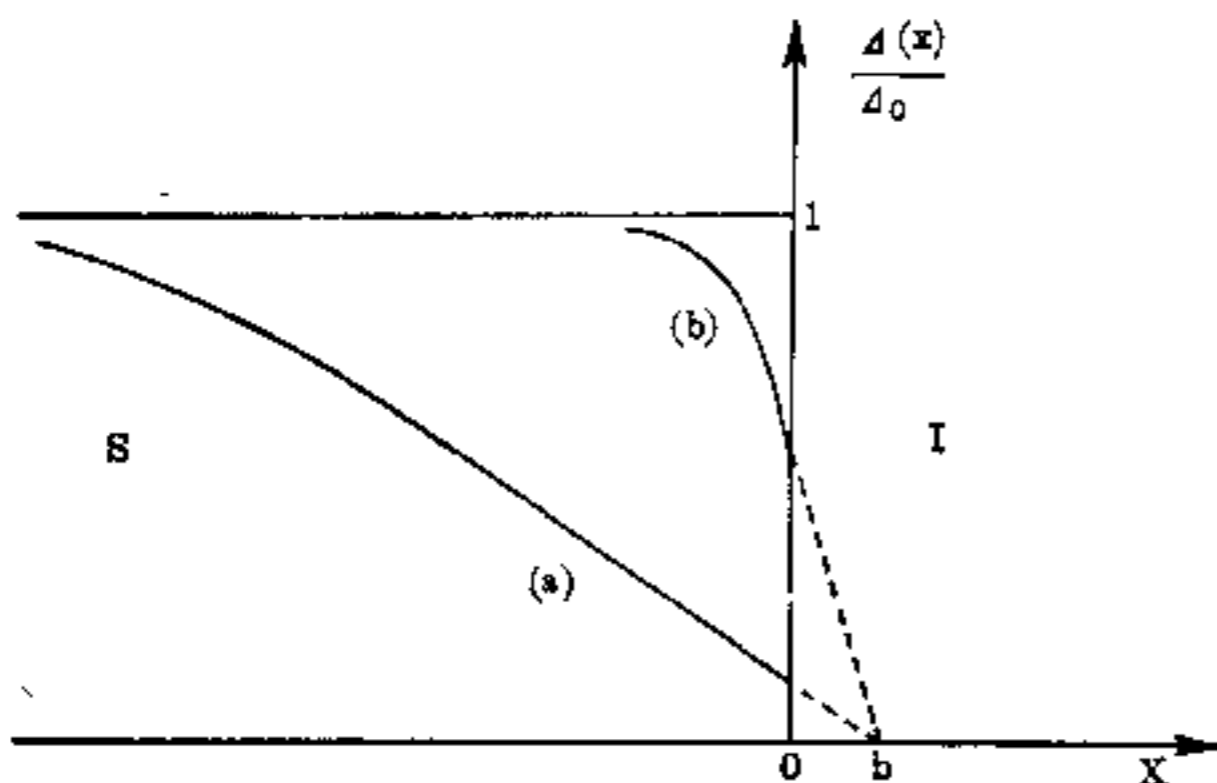


图2.9 在超导体-绝缘体边界附近的短相干长度超导体对电位的分布曲线。曲线 a:  $T \lesssim T_C$ , 曲线 b:  $T \ll T_C$ <sup>[2.24]</sup>

在超导态-常态 (SN) 界面上也存在着  $\Delta(x)$  的类似行为。因此, 涉及 SIS 和 SNS 实验的降阶参数造成了  $\Delta$  值缩小了的隧道特性<sup>[2.24]</sup>。结果, 与红外及 NMR 相比, 这类试验较不适于用来确定  $\Delta$ , 实际上在点接触波谱内会导致有关无能隙超导的错误结论<sup>[2.25]</sup>。YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> 在 700 °C 左右发生从四方晶相到正交晶相的转变。因此冷却时, 便形成 (110) 孪晶间界, 把正交畴分开并诱发出晶粒内约瑟夫森结或弱连结。这些结形成了一个网络, 将微晶分隔成约瑟夫森耦合畴, 可能成为磁通量子的陷阱。因此, 即使是单晶也可能在较大磁场存在的条件下形成超导玻璃。

关于这些晶相的基本哈密顿函数为<sup>[1.22]</sup>

$$\beta H = - \sum J_{ij} \cos(\phi_i - \phi_j - A_{ij}) \quad (2.7)$$

这里  $J_{ij}$  是畴间的约瑟夫森耦合常数。因为  $K_{ij}$  是随机

几何因子, 相因子  $A_{ij} = K_{ij} H$  在  $H \neq 0$  时引进无规性。最近, 已有人对超导玻璃态作了评述<sup>[2.27]</sup>。显示超导玻璃行为存在的第一个实验证据, 是由 La<sub>2-x</sub>Ba<sub>x</sub>CuO<sub>4</sub> 陶瓷的场冷却和零场冷却的磁化数据<sup>[1.24, 2.28]</sup> 推导出来的。除了孪晶间界诱发的晶粒内结外, 这样一种材料还含有由晶粒间界产生的结。后者  $J_{ij}$  要弱得多, 而且在较低的磁场和电流  $J_c$  下不耦合。结果, 在陶瓷中观察到的临界电流多数为  $10^3 \sim 10^4 \text{ A/cm}^2$ <sup>[2.29]</sup>, 而在外延层<sup>[2.40]</sup>和单晶<sup>[2.1]</sup>中的临界电流为  $10^6 \sim 10^7 \text{ A/cm}^2$ <sup>[2.41]</sup>。由 IBM 两个科研小组进行的后项研究工作, 是该领域中的重要突破。

SNS 和 SIS 结中超导波函数的衰变长度, 都有  $\xi(0)$  的量级。这要求一种反常的温度关系  $J_c \propto (T - T_C)^2$ 。图 2.10 是在 SrTiO<sub>3</sub> 上的 YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub> 外延层内, 在  $J_c(T)$  的中温区观察到的这种行为<sup>[2.40]</sup>。这种临界电流在低磁场 77 K 时对于薄膜应用是可以接受的 (图 2.10); 而在陶瓷中, 低得多的  $J_c$  要求有重大改进的发明创造, 或最好有一种更好的新型高温超导体存在。

几何临界磁场  $H_{C1}^*$  的量级是<sup>[1.22]</sup>

$$H_{C1}^* = \phi_0 / 2S, \quad (2.8)$$

式中  $S$  是有均匀相的超导环的投影面积。在单晶体中, 畴的  $S$  有  $100 \mu\text{m}^2$  的数量级, 而对陶瓷中晶粒的  $S$ , 其数量级为  $1 \sim 10 \mu\text{m}^2$ 。考虑到等式 (2.8), 为使  $H$  透入孪晶  $H_{C1}^*$  约为 0.5 高斯, 约为  $5 \sim 100$  高斯以打破陶瓷中的晶粒间网格。

自从报道了这种新型材料以来, 研究工作与兴趣倍增, 远远超过了我们的预期。我们起初的目标只是想证明, 在实现超导方面, 氧化物可能比金属和合金更有效。在这种研究热潮中, 实验工作进展迅速, 预期这种形势还会继续下去。这将有助于发现  $T_C$  至少可达到 130 K 的新型化合物 (图 2.4)。预期在不太远的将来, 可提出定量的理论模型, 开始提出的很可能是唯象的模型。在这种快速扩大的研究范围中, 各独立的分支领域也在迅速发

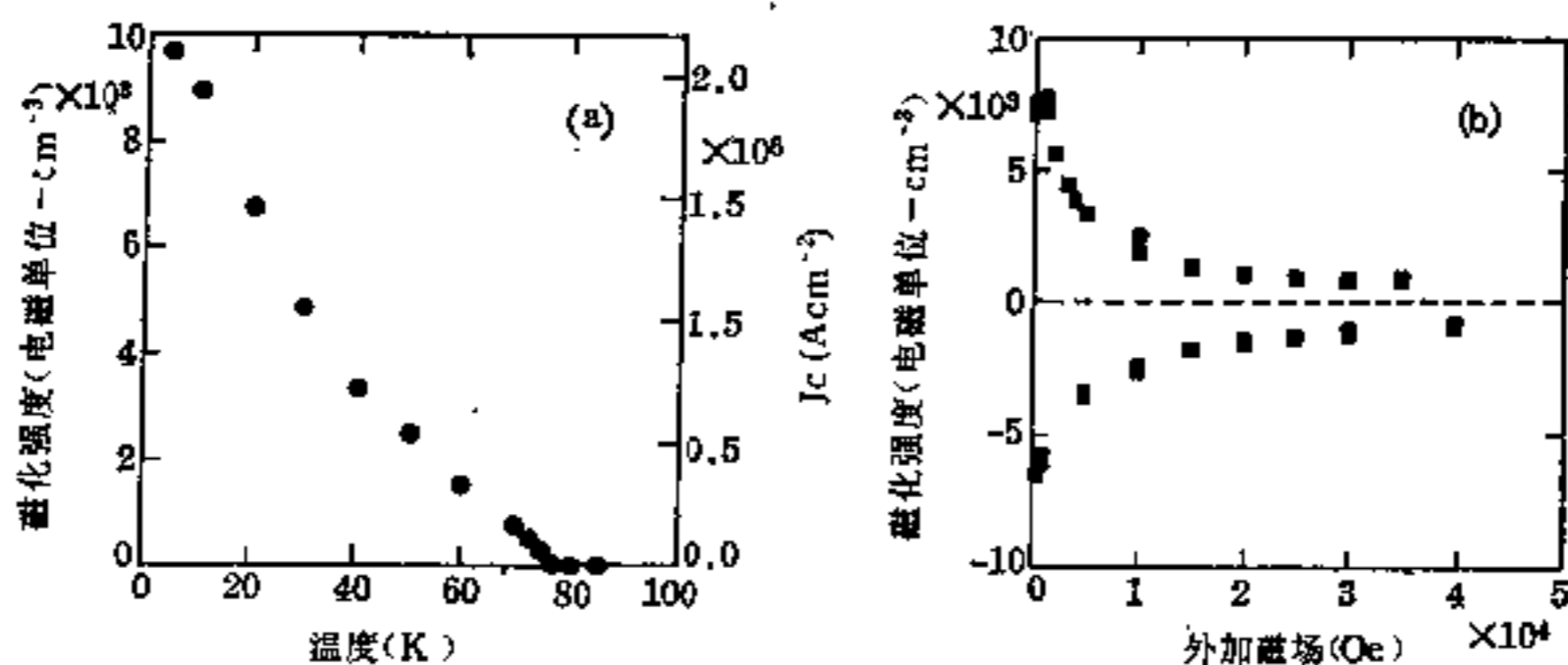


图 2.10 (a) 外延样品的体磁化强度与温度的关系。右侧 Y 轴标度由 Bean 公式  $J_c = 30M/d$  及样品的平均半径  $d = 0.14 \text{ cm}$  得到。(b) 两个样品在 4.2 K 时的体磁化强度与外加场强的关系<sup>[2.40]</sup>

展,如玻璃特性,单晶生长技术,外延膜以及陶瓷的制备等,后两个分支对于应用是极为重要的。其中前者在小电流微电子领域占主导,后者将主宰大电流领域。这里我们寄希望于能量输送和大磁场的应用,如用于加速器中的粒子束偏转以及在核聚变中用于约束等离子体等。

- [2.1] Cooper L. N. (1956) *Phys. Rev.* 104, 1189
- [2.2] Estève D., Martinis J. M., Urbina C., Devoret M. H., Collin G., Monod P., Ribault M., and Revcolevschi A. (1987) *Europhys. Lett.* 3, 1237
- [2.3] Shapiro S. (1963) *Phys. Rev. Lett.* 11, 80
- [2.4] Josephson B. D. (1962) *Phys. Lett.* 1, 251
- [2.5] London F. (1950) *Superfluids*, Vol. I (John Wiley and Sons, Inc., New York), p. 152
- [2.6] Gough C. E., Colclough M. S., Forgan E. M., Jordan R. G., Keene M., Muirhead C. M., Rae A. I. M., Thomas N., Abell J. S., and Sutton S. (1987) *Nature (London)* 326, 855
- [2.7] Steglic F., Bredl C. D., De Boer F. R., Lang M., Rauchschalbe U., Rietschel H., Schefzyk R., Sparr G., and Stewart G. R. (1987) *Physica Scripta* T19, 253
- [2.8] Fujimori A., Takayama-Muromachi E., Uchida Y., and Okai B. (1987) *Phys. Rev. B* 35, 8814
- [2.9] Bianconi A., Castellano A. C., De Santis M., Delogu P., Gargano A., and Giorgi R. (1987) *Solid State Commun.* 63, 1135; Bianconi, A., Castellano A. C., De Santis M., Politis C., Marcelli A., Mobilio S., and Savoia A. (1987) *Z. Phys. B* 67, 307
- [2.10] Thiry P., Rossi G., Petroff Y., Revcolevschi A., and Legoudez J. (1988) *Europhys. Lett.* 5, 55
- [2.11] Nücker M., Fink J., Fuggle J. C., Durham P. J., and Temmetman W. M. (1988) *Phys. Rev. B* 37, 5158
- [2.12] Steiner P., Hüfner S., Kinsinger V., Sander I., Siegwart B., Schmitt H., Schulz R., Junk S., Schwitzgebel G., Gold A., Politis C., Müller H. P., Hoppe R., Kemmler-Sack S., and Kunz C. (1988) *Z. Phys. B* 69, 449
- [2.13] Shafer M. W., Penney T., and Olson B. L. (1987) *Phys. Rev. B* 36, 4047
- [2.14] Tarascon J. M., McKinnon W. R., Greene L. H., Hull G. W., and Vogel E. M. (1987) *Phys. Rev. B* 36, 226; see also Bagley B. G., Greene L. H., Tarascon J. M., and Hull G. W. (1987) *Appl. Phys. Lett.* 51, 622
- [2.15] Greene R. L., Maletta H., Plaskett T. S., Bednorz J. G., and Müller K. A. (1987) *Solid State Commun.* 63, 379
- [2.16] Vagnin D., Sinha S. K., Moncton D. E., Johnston D. C., Newsam J. M., Safinya C. R., and King H. F., Jr. (1987) *Phys. Rev. Lett.* 58, 2802
- [2.17] Shirane G., Endoh Y., Birgeneau R. J., Kasper M. A., Hidaka Y., Oda M., Suzuki M., and Murakami T. (1987) *Phys. Rev. Lett.* 59, 1613
- [2.18] Emery V. J. (1987) *Phys. Rev. Lett.* 58, 2794; *idem* (1987) *Nature (London)* 328, 756
- [2.19] Hirsch J. E. (1987) *Phys. Rev. Lett.* 59, 228; Cyrot M. (1987) *Solid State Commun.* 62, 821, and to be published.
- [2.20] Anderson P. W. (1987) *Science* 235, 1196; Anderson P. W., Baskaran G., Zou Z., and Hsu T. (1987) *Phys. Rev. Lett.* 58, 2790
- [2.21] Batlogg B., Cava R. J., Jayaraman A., Van Dover R. B., Kourouklis G. A., Sunshine S., Murphy D. W., Rupp L. W., Chen H. S., White A., Short K. T., Mjssce, A. M., and Rietman, E. A. (1987) *Phys. Rev. Lett.* 58, 2333; Bourne L. C., Crommie M. F., Zettl A., zur Loye H.-C., Keller S. W., Leary K. L., Stacy A. M., Chang K. J., Cohen M. L., and Morris D. E. (1987) *ibid.*, 2337
- [2.22] Faltens T. A., Ham, W. K., Keller S. W., Leary, K. J., Michaels J. N., Stacy A. M., zur Loye H.-C., Morris D. E., Barbee III, T. W., Bourne L. C., Cohen M. L., Hoen S., and Zettl A. (1987) *Phys. Rev. Lett.* 59, 915, Batlogg B., Kourouklis G., Weber W., Cava R. J., Jayaraman A., White A. E., Short K. T., Rupp L. W., and Rietman E. A. (1987) *ibid.*, 912
- [2.23] Leary K. J., zur Loye H.-C., Keller S. W., Faltens T. A., Ham W.K., Michaels J. N., and Stacy A. M. (1987) *Phys. Rev. Lett.* 59, 1236
- [2.24] Deutscher G. and Müller K. A. (1987) *Phys. Rev. Lett.* 59, 1745
- [2.25] Schlesinger Z., Collins R. T., Kaiser D. L., and Holtzberg F. (1987) *Phys. Rev. Lett.* 59, 1958
- [2.26] Mali M., Brinkmann D., Pauli L., Roos J., Zimmermann H., and Hulliger J. (1987) *Phys. Lett. A* 124, 112, and references therein. It should be noted that analysis of the relaxation data  $1/T_c \propto T^3$  is also possible, as one expects in the presence of anisotropic gaps.
- [2.27] Hebel L. C. and Slichter C. P. (1959) *Phys. Rev.* 113, 1504
- [2.28] Seidel H., Hentsch F., Mehring M., Bednorz J. G., and Müller K.A. (1988) *Europhys. Lett.* 5, 647
- [2.29] Schlesinger Z., Collins R. T., and Shafer M. W. (1987) *Phys. Rev. B* 35, 7232
- [2.30] Decroux M., Junod A., Bezinge A., Cattani D., Cors J., Jorda J. L., Stettler A., Francois M., Yvon K., Fischer  $\phi$ , and Muller J. (1987) *Europhys. Lett.* 3, 1035
- [2.31] Worthington T. K., Gallagher W. J., and Dinger T. R. (1987) *Phys. Rev. Lett.* 59, 1160
- [2.32] Kaoitulnic A., Beasley M. R., Castellani C., and