



華夏英才基金學術文庫

章立源 著

超导理论



科学出版社

www.sciencep.com



华夏英才基金学术文库

超 导 理 论

科 学 出 版 社
北 京

内 容 简 介

超导理论的研究已有 90 多年的历史,对高温超导电性的机理的研究,是当今凝聚态物理理论研究的重要热点.

本书全面介绍了常规超导理论的几个里程碑的物理基础、概念、图像及主要推导,阐述了 20 世纪后半叶发展起来的几种高温超导理论,并介绍了作者及其合作者的研究成果.

全书共分十章,即引论,低温超导理论发展的几个里程碑,常压及高压下类稀土、稀土超导分波理论,低维超导,高温超导理论 I 及 II, Van Hove 奇异, Ginzburg-Landau 方程推广,重费米子超导体理论以及三重态配对超导理论.

本书可供从事超导研究、理论物理研究及广大超导科技人员参考.

图书在版编目(CIP)数据

超导理论/章立源著. —北京:科学出版社, 2003

(华夏英才基金学术文库)

ISBN 7-03-010573-7

I. 超… II. 章… III. 超导理论 IV. O511

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2002)第 051918 号

责任编辑:鄢德平/责任校对:宋玲玲

责任印制:钱玉芬/封面设计:王 浩

科 学 出 版 社 出 版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

丽源印刷厂 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2003 年 9 月第 一 版 开本:B5(720×1000)

2003 年 9 月第一次印刷 印张:20 3/4

印数:1—2 000 字数:383 000

定价:40.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换〈环伟〉)

序

自从 1911 年 Kamerlingh Onnes 发现了低温超导体(例如汞, 超导转变温度, T_c , 为 4.2K)以来, 90 年已然过去. 然而, 人类对超导电性理论(或微观机理)以及超导技术的研究热情, 历经这 90 年始终不衰, 其中所谓高温超导问题, 始终既是物理上最令人感兴趣的问题之一, 又是从科技应用来讲潜在的极其重要的问题之一. 已故的超导材料专家马梯阿斯曾说:“如果在常温下, 例如 300K 左右能实现超导电现象, 则将使现代文明的一切技术发生变化.”

近 90 年的超导科技发展史大体经历三个阶段. 1911 年到 1957 年超导微观理论(目前通称 BCS 理论)问世, 是人类对超导电性的基本探索和认识阶段. BCS 理论是巴丁、库珀和施瑞弗共同发展的低温超导理论(亦可称常规超导理论), 其核心是提出了库珀电子对概念作为产生超导电性的基础. 1972 年 BCS 三人共获诺贝尔奖. 这是人类认识超导电性的基础阶段. 第二阶段自 1958 年到 1985 年, 属于开展超导技术应用的准备阶段. 第三阶段自 1986 年发现超导转变温度高于 30K 的超导材料(La-Ba-Cu-O)后, 人类将逐步转入超导技术开发时代. 当然, 以开始超导技术开发为总特点的第三阶段, 人类对超导机制的认识及理论上的进步也相伴而生. 迄今, 高温超导材料已发现十多年, 但对新超导材料高温超导机制问题仍众说纷纭, 其超导理论仍未解决; 原来的常规超导理论, 即 BCS 理论, 需要如何改造, 抑或需要全新的理论? 对此, 目前尚无共识.

在当前条件下, 在超导理论领域更应注重百家争鸣, 因为百家争鸣的方针有助于科学思想、理论的发展, 在此, 让我们先回顾一下, 90 年来超导领域发生的一些突出的百家争鸣事件. 1948 年伦敦曾指出, 平均动量的长程有序应是超导态的基本性质之一, 而且应是一种平均动量的凝聚. 1957 年的 BCS 理论证实了凝聚在零动量上. 伦敦 1948 年的猜想本质上是对的, 而能够重视这些较早提出的科学设想会加快科学研究的进程. 当然, 做到这一点并非易事. 还值得一提的是库珀对与奥格对的争论. 上文提到库珀对在 BCS 超导机制中是基本的因素. 库珀对内两电子间的距离, 在低温超导情况下, 为万分之一厘米数量级. 早在 1946 年化学家奥格(R. A. Ogg)曾根据实验提出用电子对解释零电阻现象. 然而, 奥格的实验被证明难于重复, 奥格对的观点就被人忽视了. 奥格对与库珀对不同, 奥格对内两电子间的距离为一亿分之一厘米数量级, 是晶格常数的数量级, 所以称这种电子对为局域化电子对, 而库珀对则扩展于晶常数的一万倍距离上. 在 BCS 理论出世之前, 澳大利亚的沙夫罗斯、巴特勒及布拉特就提出了以局域化电子对为基础的超导理论, 但

当时这种理论只能解释完全抗磁效应,在其他方面尚存在困难,所以他们的理论连同奥格对就被 BCS 理论胜过了。然而,这一争论仍未结束,在高温超导体于 1986 年被发现之后,许多人又提出了局域化电子对在高温超导机制中的作用问题(详见第六章),而且目前仍在争论中。另外,1947 年,海森伯曾根据电子间的库仑相关作用提出了他自己的超导理论,后于 1948 年被玻恩和我国程开甲先生予以发展。此中引起的学术争论也延续至今¹⁾。在科学思想、理论上的争论往往要经过相当长时间的实践、认识、再实践、再认识,循环到高一级再争论。

面对上述超导研究的进展形势,人们关心的是:90 年来超导理论发展的基本情况如何?其主要学术思想有什么发展?包括 1986 年以前的常规超导以及当前高温超导理论上的共识与分歧,主要实验背景及其进展等。本书的目的在于给人们提供迄今超导理论(微观理论)、机制的基本发展情况与现状;当然,在力图简短明了的前提下,我们不可能给出所有理论的推导细节,而只能阐明各专题的基本学术思想;另外,作为学术专著,作者在本书中自然特别重视阐述作者和其同事及学生们长期作出的成果,其中有:在常压及高压下类稀土及稀土超导、低维超导、负 U 夹层模型、重费米子超导、京茨堡-朗道方程之推广、三重态配对下超导,以及作者于 1987 年提出并于以后陆续发展的高温超导理论(见本书第六章)等,希望能抛砖引玉,成为引来百家争鸣的一本专著。

本书共分十章,即:引论、低温超导理论的几个里程碑、常压及高压下类稀土及稀土超导分波理论、低维超导、高温超导理论 I 及 II、Van Hove 奇异问题、京茨堡-朗道方程之推广、重费米子体系超导电性及三重态对超导理论。本书既全面地介绍了迄今公认的低温超导理论几个里程碑的物理基础、概念、图像及主要推导步骤,又较详细地阐述了 20 世纪后半叶以来以探索高温超导为主要动机所发展起来的一些超导理论,并着重介绍了我们的有关研究成果。实际上,超导理论是各国科学家经过长期努力共同结晶,在回顾直到 20 世纪末这一领域的发展时,本书将着重介绍各时期所出现的创新或学术思想的飞跃,以及这些全新的概念是如何在各国科学家共同努力下产生的。本书是一本超导理论研究回顾的专著,这也就是本书的特色。

本书不企图涉及超导理论的所有领域,比如第二类超导体中的磁通钉扎问题,其本身足以形成另一书。

本书可供从事超导研究、理论物理以及广大超导科技工作者参考。

作者对华夏英才基金的支持深表感谢。作者对北京大学物理系王守证、戴远东、甘子钊诸位教授的支持致以谢意。感谢在科研工作中合作的同事与我所指导的诸研究生,并祝他们在今后工作中取得创新的进展。

1) 参见《超导机理》,程开甲、程漱玉著,1993 年,国防科技大学出版社。

我衷心感谢我的妻子钱良玉在本书撰写的全过程中给予的细致全面的帮助。
作者谨以此书纪念我的母亲,刘淑贞女士。

章立源

2001年夏于燕园

目 录

第一章 引论	(1)
第一节 超导电性的发现	(1)
第二节 迈斯纳效应	(2)
第三节 超导元素 合金及化合物	(3)
第四节 从超导研究 90 年所得到的启示	(16)
第二章 低温超导理论发展的几个里程碑	(29)
第一节 1950 年的京茨堡-朗道理论	(29)
第二节 1957 年提出的 BCS 理论	(41)
第三节 强耦合超导理论	(58)
第四节 阿布里柯索夫理论	(68)
第五节 戈尔柯夫超导理论	(76)
第六节 G-L 方程的微观推导	(85)
第三章 常压及高压下,类稀土、稀土超导分波理论	(92)
第一节 Gaspari 及 Gyorffy 超导分波公式	(92)
第二节 镧的超导电性	(94)
第三节 高压下钇和铪的电声矩阵元的变化及其超导电性	(97)
第四节 铈及钡的电声矩阵元与超导电性在加压下的变化	(100)
第四章 低维超导	(107)
第一节 激子机制	(107)
第二节 Anderson 负关联能与超导电性	(109)
第三节 负 U 夹层模型	(113)
第四节 Peierls 不稳定性	(122)
第五节 一维晶体中的无序对 Peierls 相变与超导电性之间关系的影响	(129)
第六节 复合异质金属薄膜的能带理论与超导电性	(133)
第五章 高温超导理论(I)	(147)
第一节 引言	(147)
第二节 Anderson 非费米液体高温超导理论	(147)
第三节 Schrieffer 自旋袋理论	(155)
第四节 Pines 等人的近反铁磁费米液体理论	(161)

第五节	Varma 等人的边缘费米液体理论(MFL)	(164)
第六节	其他一些新进展	(166)
第六章	高温超导理论(II)	(175)
第一节	双极化子超导理论	(175)
第二节	高温铜氧化物超导体的正常态	(184)
第三节	双子系统(双成分)高温超导理论下的超导态	(201)
第四节	关于负关联能($-U$, $U>0$)起源问题的若干讨论	(208)
第七章	二维电子结构中 Van Hove 奇异性对高温超导的影响	(217)
第一节	引言	(217)
第二节	计入 Van Hove 奇异性的二维体系态密度下 BCS 超导电性	(218)
第三节	$d+s$ 混合波对称性下联合模型的超导电性	(222)
第四节	$d+s$ 混合波对称性下计入库仑排斥作用和 Van Hove 奇异性的超导转变温度和同位素效应	(227)
第八章	高温铜氧化物超导下的京茨堡-朗道方程之推广	(233)
第一节	引言	(233)
第二节	d 波对称性超导体的京茨堡-朗道(G-L)方程	(234)
第三节	晶格具正交畸变时的 G-L 方程	(240)
第四节	具有正交畸变时 d 波超导体的磁通点阵结构	(247)
第五节	非费米液体下的 $d+s$ 波 G-L 理论	(255)
第九章	重费米子超导体理论	(261)
第一节	引言	(261)
第二节	重费米子系统的特性	(262)
第三节	重费米子系统理论	(276)
第四节	重费米子系统准粒子的有效质量及超导电性	(286)
第五节	强关联 f 电子系统中的若干新问题	(297)
第十章	自旋三重态局域电子对超导	(307)
第一节	引言	(307)
第二节	三重态双极化子的超导 A 相与 B 相	(310)
第三节	三重态双极化子系统的超导与铁磁共存	(316)

第一章 引 论

第一节 超导电性的发现

19 世纪末液化气体的实验技术取得了突破性进展,曾一度被视为“永久气体”的空气于 1895 年被液化.1898 年杜瓦(Dewar)首次把氢气变成液体氢,液化点为 -253°C ;在利用液体空气和液氢的基础上,当时在实验室已能实现 -259°C .20 世纪初的 1908 年,荷兰的莱登(Leiden)实验室在卡末林-昂尼斯(Kamerlingh Onnes)的指导下,经过长期努力实现了氮气的液化.当时,他们测得在一个大气压下氮的液化点是 4.25K.莱登实验室获得了当时所能达到的最低温度,从而为研究低温下的物性开辟了广阔的前景.卡末林-昂尼斯毕生把很大的精力投入低温研究,这是在当时具有战略眼光的创新之举;当时著名的物理学家洛伦兹曾劝他不要这样做,因为洛伦兹是一位经典物理学家,他不认为低温下会有什么新的重大事情.但是,卡末林-昂尼斯坚持了下来,并建立了大规模的、具有工业水平的一座大型液化工厂来液化氧、氮和空气.30 年以后,这个工厂仍能满足莱登实验室迅速增长的需要^[1].正是在此基础上,1908 年 7 月 10 日,莱登实验室首次制成液氮.随后他们又用减压降温的方法,得到约 1.15K 的低温.对于人类发现超导现象,这是极其重要的准备.

很久以来人们就已知道,金属的电阻率随温度的降低而减小,所以昂尼斯决定研究一下在他们所达到的新低温区内金属电阻变化的规律.昂尼斯根据杜瓦的经验预期,随着温度的降低,电阻率会平缓地趋于零.然而,对金属铂所做的实验却发现,铂的电阻趋于不为零的剩余电阻值,此值与铂中所含的杂质量有关.由于利用真空蒸馏易于得到纯汞,他们便进一步选择汞做实验^[2],结果发现,在 4.2K 附近汞的电阻确实为零.然而,出乎预料的是,当温度下降时,汞的电阻先是平缓地减小,而在 4.2K 附近电阻突然降为零.实际上汞的电阻值与摄氏零度时汞的电阻值之比,由大约为 $\frac{1}{500}$ 突然下降到小于百万分之一,这是电阻的突变.在昂尼斯指导下,其学生霍尔斯特(G. Holst)首先观察到了这一电阻突变现象;霍尔斯特和弗利姆(G. Flim)、道尔斯曼(C. Dorsman)反复确证,又经昂尼斯重复了这个实验多次.昂尼斯指出:在 4.2K 以下汞进入了一个新的物态,在这新物态中汞的电阻实际上为零.昂尼斯把这种显示出超导电性质的物质状态定名为超导态.此后,他们又发现其他许多金属也有超导电现象,例如锡约在 3.8K 开始进入超导态.

我们用超导体一词表示当冷却到一定温度以下时能表现出超导电性的材料. 当超导体显示出超导电性时, 就说它处于超导态, 否则说它处于正常态. 称超导体开始失去电阻时的温度为超导转变温度或临界温度, 以 T_c 表示.

1913 年昂尼斯曾企图用超导铅线绕制超导电磁体, 但他发现, 当超导铅线中的电流超过某一临界值时, 超导线转变为正常态^[3]. 1914 年他发现, 超导态可以被外加磁场破坏^[4]. 当样品处在低于 T_c 的任一确定温度下时, 若外加磁场强度 H 小于某一确定数值 H_c , 则超导体具有零电阻; 当 H 大到 H_c 时, 电阻突然出现, 超导态被破坏而转变为正常态. 我们称 H_c 为超导体的临界磁场, 它是温度的函数, 记为 $H_c(T)$. 有下列经验公式:

$$H_c(T) = H_c(0)[1 - (T/T_c)^2] \quad (1-1)$$

其中 $H_c(0)$ 是 $T=0K$ 时超导体的临界磁场(有时把 $H_c(0)$ 简写为 H_0). 不同超导材料的 H_0 值不同.

昂尼斯还发现, 当通过超导线的电流超过一定数值(I_c)后, 超导态便被破坏, 称 I_c 为超导体的临界电流. 对此, 西耳斯比(F. B. Silsbee)提出, 这种由电流引起的超导-正常态转变是场致转变的特殊情况, 即电流之所以能破坏超导电性, 纯粹是由它所产生的磁场(自场)而引起的. 西耳斯比定则可表述为: 在无外加磁场的情况下, 临界电流在样品表面所产生的磁场恰等于 H_c .

仿(1-1)式有

$$I_c(T) = I_c(0) \left[1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^2 \right] \quad (1-2)$$

其中 $I_c(0)$ 代表 $T=0K$ 时超导体的临界电流, 有时简写为 I_0 .

第二节 迈斯纳效应

直到 1933 年, 人们从零电阻现象出发, 一直把超导体和完全导体(或称无阻导体)完全等同起来. 完全导体有其特殊的磁性质, 而 1933 年迈斯纳和奥克森菲尔德的磁测量^[5]实验表明, 超导体的磁性质与完全导体不同. 在完全导体中不能存在电场, 即 $E=0$, 于是有

$$-\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} = \nabla \times \mathbf{E} = 0$$

这就是说, 在完全导体中不可能有随时间变化的磁感应强度; 即在完全导体内部保持着它失去电阻时样品内部的磁场, 可以认为磁通分布被“冻结”在完全导体中, 外加磁场的变化不能改变“冻结”在完全导体内部的磁通分布. 在迈斯纳和奥克森菲尔德实验之前, 这种“冻结”概念一直被沿用, 并认为是不需要实验检验的^[1]. 这一迷信在莱登延续了 22 年!

1933年德国物理学家迈斯纳(W. Meissner)和奥克森菲尔德(R. Ochsenfeld)创新性的实验否定了“冻结”概念. 这一实验表明: 不论是在没有外加磁场还是有外加磁场的情况下使样品变为超导态, 只要 $T < T_c$, 在超导体内部总有

$$B = 0 \quad (1-3)$$

当施加一外磁场时, 在样品内不出现净磁通密度的特性称为完全抗磁性, 或称为迈斯纳效应. 所以, 不能把超导体和完全导体等同起来. 除去零电阻而外, 超导体还有其独特的磁特性. 超导体的磁状态是热力学状态, 即在给定的条件(如 T, H)下, 它的状态是惟一确定的, 与达到这一状态的具体过程无关.

莱登学派的教训值得吸取. 首先, 昂尼斯本来十分强调精确的定量测量在物理学实验研究中的重要性, 但是人们对于“权威”关于“冻结”磁矩的说法从未想过要进行精确测量, 在这个问题上对权威的迷信占了上风. 其次, 卡西米尔指出了问题的另一面: “‘知识来自测量’这口号在莱登对物理学以某种方式产生了坏影响. 不是人们不应该去测量——当然应该测量——但这导致人们偏重测量胜于观察. 如果你知道你要测量的是什么, 那么你去测量一种性质这是很好的, 但是在你知道这现象之前, 你无法测量. 所以这种倾向是, 不去进行可能导致一些创新东西的观察, 而却只考虑比热、蒸气压和电阻, 然后在明确限定的条件下进行一系列测量, 对于发现新效应来说, 这并不总是最好的方式”^[1].

第三节 超导元素、合金及化合物

一、低 T_c 超导体

自从1911年昂尼斯发现汞、锡等元素具有超导电性以来, 由于低温技术的发展, 经过许多科学家的大量辛勤劳动, 现在人们已经发现或制出上千种超导材料; 以前被认为是罕见的超导现象, 现在已经是较为普通的现象了. 但是, 直到目前已达到的低温下, 仍有一些元素不具超导电性. 尤其是铜、银、金等室温下的良导体, 以及一些铁磁和反铁磁元素, 至今仍未发现它们具有超导电性. 值得注意的是, 在采用了特殊技术后(如高压技术、薄膜技术、极快速冷却以及非晶无序技术等), 以前不能显示出超导电性的许多元素, 现在也已在一定条件下出现了超导态. 例如, 在常压、室温下为半导体的锗和硅, 在约120kbar下, 硅进入一种金属变态, 在6.7K变为超导态; 在115kbar下锗同样进入金属变态, 测得其 $T_c = 5.35K$. 其他一些在常压下不显示有超导电性而在高压下已发现具有超导电性的元素还有铯、铷、钡、钪、钇、铈、磷、砷、锑、铋、硒、碲等^[6~7]. 利用薄膜技术可以大大提高一些元素的超导转变温度. 例如, 可制成f.c.c.结构的钨膜, 其 $T_c \approx 4.6K$ ^[8]. 铍膜的超导转变温度为9.3K. 由于无序效应使 T_c 增高的例子是元素铝, 在其中加入10%的铜

而淬炼凝结的铝,其超导转变温度达到 $5.5\text{K}^{[9]}$.最后,用离子注入技术研究不同离子注入对 T_c 的影响,是值得注意的新技术之一.

稀土、类稀土钢系元素的超导电性问题,是一个值得深入研究的领域.镧有两种晶体结构,它们的 T_c 值不一样, f. c. c. 镧 ($\beta\text{-La}$) 的超导转变温度是 6.00K , 而 dhcp 结构的镧 ($\alpha\text{-La}$) 的超导转变温度是 4.87K . 很多元素处于不同晶体结构时都有不同的超导转变温度. 对镧加压, 当压强达到 23kbar 时转变为 f. c. c. 结构, 其 $T_c = 6.00\text{K}$ 是外推到正常压强下得到的超导转变温度值. 当压强达到约 150 和 200kbar 时, T_c 分别达到约 12K 和 $13\text{K}^{[10]}$, 这是目前在纯元素范围内所得到的超导转变温度最高值. 钇和镧相仿, 在 280kbar 时 T_c 约为 8.8K . 钢系元素镅 (Am) 也有与镧相类似的性质, 对于 dhcp 结构的镅, $T_c = 0.79\text{K}$, 而对于 f. c. c. 结构的镅, $T_c = 1.05\text{K}^{[11]}$.

为获得具有实用价值的超导材料, 目前最重要的技术手段仍是制造合金和化合物, 主要是二元的、三元的和多元的化合物及合金. 组成这些化合物及合金的元素可以都是超导元素 (如 Nb_3Sn , $T_c = 18.1\text{K}$; NbTi 合金, $T_c = 9.5\text{K}$; V_3Ga , $T_c = 16.5\text{K}$), 也可以只有一种是超导元素, 或都不是超导元素 (如 La_2C_3 , $T_c \approx 5.9 \sim 11.0\text{K}$; C_8K , $T_c \approx 128 \sim 198\text{mK}$; 多硫氮聚合物 $(\text{SN})_x$, $T_c \approx 0.26\text{K}$).

在高温氧化物超导体发现之前, 对超导材料的超导电性提出了一些经验规律. 例如, 当时发现: 在过渡元素、合金及化合物范围内, 超导电性通常只发生在 $\bar{z} = 2 \sim 8$ 的范围内, 这里 $\bar{z}$ 表示每个原子的平均价电子数. 从这个经验统计资料可看出, 比较高的超导转变温度通常发生在 $\bar{z}$ 为 $3, 5$ 及 7 的附近, 这叫三、五、七经验规律. 表 1-1 列出了一些典型材料的情况. 从表中可以看出, 多数材料能较好地符合三、五、七经验规律. 当然, 作为经验规律, 例外是难免的. 还应指出, 非晶态超导材料不服从这个经验规律^[12~14]. 文献^[15~17]则阐述在高温氧化物超导体电性上所发现的一些经验规律.

多元化合物及合金是值得大力探索的领域. 作为例子, 表 1-2 中列出了一些钯系合金, 它们是用离子注入法, 在 Pd-Cu , Pd-Ag 及 Pd-Au 中注入氢而得到的超导合金. 作为多元化合物的例子, 我们以有独特结构的 Chevrel 相化合物为例. 1971 年 Chevrel 等^[18]合成了一种钼硫化物, 其分子式是 Mo_3S_4 . 这种化合物不稳定, 但发现加入第三种金属元素 M 能使其稳定. M 可以是 Pb , Sn , Cu , Ag , Zn , Mg 等. 1972 年 Matthias^[19]等发现这类化合物有超导电性, 例如 $\text{Pb}(\text{Mo}_6\text{S}_8)$ 的超导转变温度高达 14.7K . 值得注意的是, 这种化合物的上临界磁场 $H_{c2} \sim 600\text{KGs}$. H_{c2} 特别高是 Chevrel 相化合物的重要特性.

表 1-1 一些材料的 T_c 、 $\bar{z}$ 值

超导材料	T_c/K	$\bar{z}$	晶体结构
$(\text{Nb}_3\text{Al})_4\text{Nb}_3\text{Ge}$	20.05	4.55	A15
Nb_3Sn	18	4.75	A15
$\text{NbNb}_{0.72}\text{C}_{0.28}$	17.9	4.86	NaCl
Nb_3Al	17.5	4.5	A15
V_3Si	17.1	4.75	A15
NbN	16.1	5.0	NaCl
V_3Ga	16.5	4.5	A15
$\text{Mo}_{0.95}\text{Hf}_{0.05}\text{C}_{0.75}$	14.2	5.1	NaCl
$\text{Mo}_{0.57}\text{Re}_{0.43}$	14.0	6.4	—
$\text{Mo}_{0.56}\text{C}_{0.44}$	13.0	5.1	—
Nb_3Au	11.5	4.0	A15
$\text{Nb}_3\text{Au}_{0.95}\text{Rh}_{0.05}$	11.0	4.1	A15
$\text{Mo}_{0.61}\text{Ru}_{0.39}$	7.2	6.75	Tet

表 1-2 钯系合金例

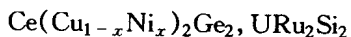
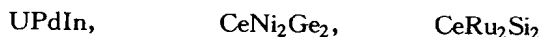
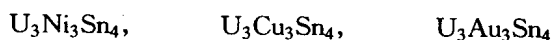
系 统	Pd-Cu-H	Pd-Ag-H	Pd-Au-H
T_c^{max}/K	16.6	15.6	13.6

在稀土三元化合物中,还发现了一种有关超导电性和磁性的新现象.稀土铈硼化物 ErRh_4B_4 , 在 $T_c = 8.5\text{K}$ 时变为超导态,而在更低温度 $T_c = 0.92\text{K}$ 处超导态消失而变为磁性物质,发生了超导-铁磁相变^[20]. 在 $\text{Ho}_{1.2}(\text{Mo}_6\text{S}_8)^{[21]}$ 中也发现了这种现象. 在 SmRh_4B_4 及 RMo_6S_8 ($\text{R} = \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}$) 中还发现有超导-反铁磁共存现象^[22]. 对这些现象的深入研究,将使人们对超导和磁性的关系问题获得更深入的认识.

重费米子超导电性(或重电子超导电性)是受到世界广泛重视的问题^[23]. 人们发现,某些含 f 电子的化合物(稀土和锕系化合物),在某一温度 T^* (数量级约为 10K) 之上有由 f 电子导致的磁矩,而在 T^* 之下它们像是简单的金属态,但具有不寻常的物性,如低温下电子比热系数 γ 值很大. CeCu_2Si_2 是重费米子化合物之一, $T = 0\text{K}$ 的 γ 值高达 $1100\text{mJ}/\text{mol}\cdot\text{K}^2$. 由此可推得其中电子的有效质量为自由电子质量的 200 倍左右,故称之为重费米子(或重电子)材料. 如以 $\gamma > 450\text{mJ}/\text{mol}\cdot\text{K}^2$ 作为划定为重费米子化合物的界限,则已知的重费米子化合物有

CeCu_2Si_2 ,	UBe_{13} ,	UPt_3
NpBe_{13} ,	U_2Zn_{17} ,	UCd_{11}
CeAl_3 ,	CeCu_6 ,	$\text{YbCu}_{4.5}$
CePdIn ,	CeRuSn_3 ,	CePt_2Sn_2
$\text{YbNi}_2\text{B}_2\text{C}$,	CeMIn_5 ($\text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}$)	

等.此外,还发现了许多中等重费米子系统,如以 $\gamma \approx 100 \text{ mJ/mol} \cdot \text{K}^2$ 作为它们的大体的界限,则有



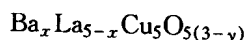
等.在以上所列举的重费米子化合物中, CeCu_2Si_2 , UBe_{13} , UPt_3 , URu_2Si_2 及 CeMIn_5 具有重费米子超导电性,超导转变温度分别为 0.5K, 0.97K, 0.54K, 1.4K, 0.4K (CeIrIn_5) 及 2.1K (在 1.6GPa 下的 CeRhIn_5).

在研究重费米子化合物时,超导配对与磁性之间的关系是一个值得重视的问题,尤其是对 UPt_3 系统.中子衍射测量表明 UPt_3 有反铁磁序,奈耳温度 $T_N = 5\text{K}$, 在 5K 之下有一弱反铁磁矩.由此使人设想,反铁磁性与超导序参量的耦合使 UPt_3 具有丰富的超导相.比热测量表明, UPt_3 有两个相继的超导转变,转变温度 T_{c1} 和 T_{c2} 之间相隔 60mK.在磁场下,这种 $B=0$ 下的尖锐的双结构向低温方向移动,并在 $B=0.625\text{T}$ 时消失.这种超导态的多重性还需进一步的实验及理论研究.

二、高温氧化物超导体的发现

直到 1985 年,超导转变温度的最高纪录仍是化合物 Nb_3Ge , 转变温度为 23.2 K, 这是 1973 年创立的纪录,12 年来毫无进展,这令不少人悲观失望.然而,仍有不少人在尝试各种可能的提高超导转变温度的途径,其中努力方向之一就是研究氧化物超导体.氧化物超导体本是早先开辟的一个方向.1973 年 Johnston 等人^[24]发现 $\text{Li}_{1-x}\text{Ti}_2-x\text{O}_4$ 的超导转变温度约 13.7K; 1975 年 Sleight 等人^[25]发现氧化物超导体 $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ 的超导转变温度约为 13K.虽然这些化合物的超导转变温度不如 Nb_3Ge 的高,但依 1985 年以前的尺度看来也不算低,而且是在氧化物中有这样较高的超导转变温度.这些情况一直受到有关专家的关注.

IBM 的苏黎世实验室研究人员 Müller 和 Bednorz, 在高温超导研究取得突破性进展之 3 年前就已开始从事氧化物超导体的研究,其目的是从实验上寻求提高超导转变温度的可能性.在初期的不成功之后,他们转向研究了钡铜氧化物.1986 年 4 月他们投稿宣布^[26]



($x=1$ 或 0.75, $y>0$) 的超导转变温度可能大于 30K.当时尚未证实是否在这化合物中存在迈斯纳效应,只肯定了零电阻效应.同年 10 月他们肯定在其样品中存在迈斯纳效应^[27].1986 年 11 月,日本东京大学 Uchida 等人也肯定了在这材料中有迈斯纳效应^[28].后来他们又指出:高 T_c 超导体 $(\text{La}, \text{Ba})_2\text{CuO}_{4-y}$ 是 K_2NiF_4 型结构.有关 K_2NiF_4 型结构以及具有这种结构或相关结构的金属氧化物之晶体化学

等问题,读者可以参考文献[29~31].

1986 年底, Müller 和 Bednorz 的发现得到公认, 1987 年获诺贝尔物理奖.

1987 年初,中国科学院物理所宣布获得了 La-Sr-Cu-O 超导材料,其起始超导转变温度 ($T_{c(\text{onset})}$) 最高达 48.6K^[32].

图 1-1 示出了 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ 的晶体结构. 晶格常数 $a = b = 3.791\text{\AA}$, $c = 11.279\text{\AA}$. 值得注意的是,母体材料 La_2CuO_4 为反铁磁绝缘体. 以二价元素 (Ba, Sr, Ca 等) 掺杂取代一部分三价的 La, 因而产生空穴. 对母体化合物掺杂后, 在一定的空穴浓度 (p) 下才开始有超导电性出现, 继而超导转变温度随着空穴浓度的增加而上升, 但在超导转变温度达到极大值后, 它就随着空穴浓度的增加而下降了. 超导转变温度达到极大值的掺杂称为最佳掺杂. 掺杂空穴浓度小于最佳掺杂的空穴浓度时, 叫欠掺杂, 反之叫过掺杂. 对于目前发现的高温氧化物超导材料来讲, 这种行为具有普遍性. 此中原因尚无共识.

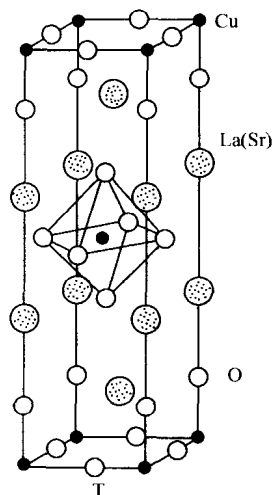
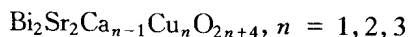
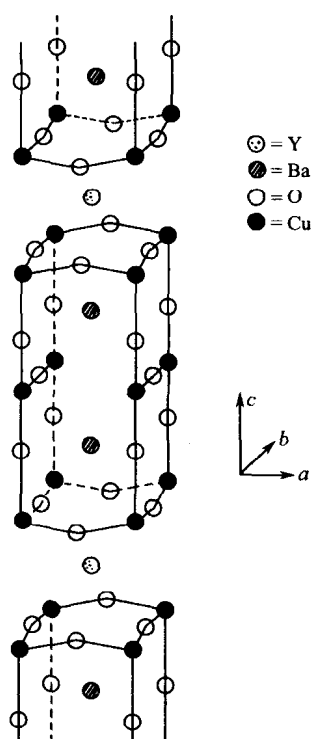
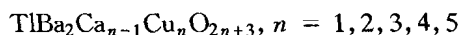
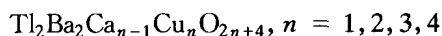


图 1-1 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ 的晶体结构(T 结构)

1987 年 2 月 6 日美国朱经武小组投稿宣布, 制成了转变温度在液氮沸点以上的超导材料^[33], 在 80K 到 93K 温区内获得了稳定的超导转变. 图 1-2 为 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 的晶体结构. 晶格常数为 $a = 3.856\text{\AA}$, $b = 3.870\text{\AA}$, $c = 11.666\text{\AA}$. 可把图 1-2 的晶体结构看做是三个钙钛矿层的堆垛, 每三层被一钇平面层隔开; 三层中的两层为有些皱的铜氧面层, 这两者中间夹一铜氧链层. 人们还制成了 $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ ($\text{RE} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}, \text{Th}$), 并发现它们的超导转变温度都是 90K 左右, 与 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 相近. 用具有磁矩的三价稀土元素取代 Y, 却对超导转变温度影响不大.

1988 年初又制成了铋锶钙铜氧化物高温超导材料. 这个问题应追溯到 1987 年. 1987 年 6 月法国 Caen 大学的一个研究小组宣布制成了 Bi-Sr-Cu-O 新超导材料, 它不含稀土元素, 超导转变温度在 7~22K 之间. 尽管从当时已获得液氮温区超导电性来看, 此超导转变温度值还较低, 但是由于这种超导材料不含稀土元素且性能比较稳定, 所以受到广泛的注意^[34]. 1988 年初日本 Maeda 等制成 Bi-Sr-Ca-Cu-O 超导体, 其超导转变温度比 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 可高出 10K 以上^[35]. 几乎同时发现的另一高温氧化物超导新材料是 Tl-Ba-Ca-Cu-O 系统, 当时确定其起始超导转变温度约 123K. 这是美国 Arkansas 大学宣布的^[36], 后经多家确定. 这些超导材料的化学式为



图 1-2 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 的晶体结构

在这些化学式中, n 表示铜氧层数. 例如 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$ (称 Bi 2201 相)、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ (称 Bi 2212 相, $T_c \approx 84\text{K}$)、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ (称 Bi 2223 相, $T_c \approx 105\text{K}$)、 $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CuO}_6$ (称 Tl 2201 相, $T_c \approx 85\text{K}$)、 $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ (称 Tl 2212 相, $T_c \approx 95 \sim 108\text{K}$) 及 $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ (称 Tl 2223 相, $T_c \approx 125\text{K}$). 1993 年又发现了 $\text{HgBa}_2\text{Ca}_{m-1}\text{Cu}_m\text{O}_{2m+2+\delta}$ ($m = 1, 2, 3$) 系统, 其中 Hg 1223 约在 31GPa , T_c 达 164K . 从上面列举的例子可以看出, 对每一系列, 超导转变温度随铜氧层数 (n) 的增加而上升. Tl 2201 相有一层铜氧层, Tl 2212 相有两层铜氧层 (中间夹有 Ca 层), Tl 2223 相则有三层铜氧层, 这些铜氧层重复出现, 中隔有 TlO 层 (两层) 及 BaO 层等. 对于 $\text{Tl-Ba}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+3}$ 系统, 则中间隔的 TlO 层为一层. 由此可见, 在这些高温氧化物超导材料中, 都有类似的铜氧层与其他原子层相间排列, 这是它们的共性. 据信, 铜氧层是导致高超导转

变温度的关键因素, 而目前多数人认为 BiO 层、TlO 层 (还有 YBaCu_3O_7 中的铜氧链层) 则行如电荷库 (charge reservoirs). 对于钇系, 除 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 超导体 (简写 Y-123) 外, 还有 $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ (Y-124) 以及 $\text{Y}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_7\text{O}_{15-\delta}$ (Y-247). 开始时是在高氧压下获得 Y-124 和 Y-247 的, 其后在常压下也制成了此化合物^[37]. Y-124 的晶体结构与 Y-123 相似, 只是 Y-123 的铜氧链单层被双层的链层 Cu_2O_2 所代替. Y-124 的超导转变温度约为 80K , 晶格常数为 $a = 3.8413\text{\AA}$, $b = 3.8713\text{\AA}$, $c = 27.240\text{\AA}$. Y-124 的优点在于它的氧成分配比稳定. Y-247 超导体的晶格结构则是 Y-123 和 Y-124 相间的有序排列. $\text{Y}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_7\text{O}_{15-\delta}$ 的超导转变温度随 δ 而均匀变化: 当 $\delta = 0$ 时, 约为 92K , 当 $\delta = 1.0$ 时则为 30K ; 对 Y-124 加钙则可增到约 90K .

在上述各高温氧化物超导材料中, 载流子均为空穴型 (p 型). 1989 年发现了电子型 (n 型) 高温铜氧化物超导体. 1989 年 1 月, 日本 Tokura 等人宣布^[38]: 对具有准二维反铁磁性的 Nd_2CuO_4 以 Ce 掺杂制成 $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$, 当 $0.14 < x < 0.18$ 时有超导电性, 在 $x = 0.15$ 时超导转变温度为 24K . 此后随着 x 的增加超导转变温度下降, 当 $x \approx 0.18$ 时超导电性消失. 霍尔系数和塞贝克效应的测量表明: 它是

n 型超导体,即其中占多数的载流子是电子,这是由于以 Ce^{4+} 离子取代一部分 Nd^{3+} 离子所致.与图 1-1 中的 T 结构不同,这个化合物结构中的铜离子只是被平面内四个氧离子所环绕,称为 T' 结构.另外,在 $Ln_{2-x}Ce_xCuO_{4-y}$ ($Ln = Pr, Sm$) 中都发现了超导电性.当 $x = 0.15$ 时它们的超导转变温度分别在 18K 及 15K 左右.在 $Nd_{2-x}Th_xCuO_{4-y}$, $Pr_{2-x}Th_xCuO_{4-y}$ 和 $Eu_{2-x}Ce_xCuO_{4-y}$ 各材料中,也观察到了这种超导电性.

值得注意的是,曾发现 $Nd_{2-x-z}Ce_xSr_zCuO_4$ 材料具有空穴型超导电性^[39].这类材料的晶体结构为 T* 结构,与图 1-1 中的 T 结构不同,T 结构中的铜氧八面体在 T* 结构中被铜氧四面体(锥形)所代替.1992 年发现 $(Sr_{1-x}Ca_x)_{1-y}CuO_2$ ($x = 0.3, y = 0.1$) 为空穴型超导材料,超导转变温度约 110K.称其为无限层化合物(infinitelayer compound)^[40],其结构为中间被碱土层(Ca, Sr)隔开的无限多 CuO_2 层所组成^[41].然而,此事尚未结束,另一批独立研究者于 1997 年宣称:超导电性起源于上述样品中的第二相,是 Sr-K-Cu-O-Cl 系统.其后更详细的研究又得到了 $Sr_{3-x}K_xCu_2O_4Cl_2$ 和 $Sr_{2-x}K_xCuO_2Cl_2$ ^[42,43].

表 1-3 列出了在结构或化学上不同的铜氧化物超导体及其发现年代^[43].

表 1-3 结构或化学上不同的铜氧化物超导体^[43]

超导体化学式	发现年代	超导体化学式	发现年代
$(La, M)_2CuO_4$	1986	$YBa_2Cu_3O_7$	1987
La_2CuO_{4+x}	1988	$YBa_2Cu_4O_8$	1988
		$Y_2Ba_4Cu_7O_{15}$	1988
$La_2CuO_4F_x$	1988	$(Cu, M)Sr_2(Y, Ca)Cu_2O_7$	1988
$(Nd, Sr, Ce)_2CuO_4$	1989	M stabilized Sr 123	
$(Nd, Ce)_2CuO_4$	1989	M = Pb, Ga, Fe, B, SO_4 , CO_3 , Al, (Bi + Cd)	
$Nd_2CuO_{4-x}F_x$	1989		
Sr_2CuO_{3+x}	1993	$Pb_2Sr_2(Y, Ca)Cu_3O_8$	1988
$Sr_2CuO_2F_{2+x}$	1994	$Pb_2(Sr, La)_2Cu_2O_6$	1988
$(Ca, Na)_2CuO_2Cl_2$	1994		
$(Ca, Na)_3Cu_2O_4Cl_2$	1995	" $Bi_2Sr_2CuO_6$ "	1987
(Sr, K) versions of previous two		$Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$	1988
also are superconducting		$Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10}$	1988
$(La, Sr)_2CaCu_2O_6$	1990	$Bi_2Sr_2(Ln, Ce)_2Cu_2O_{10}$	1990
$(Sr, Ca)_2(Sr, Ca)_{n-1}Cu_nO_x$	1993	$Tl_2Ba_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4}$	1988
($n = 2, 3, 4$)		$n = 1, 2, 3, 4$	
$PbBaSr(Y, Ca)Cu_3O_x$	1990	$TlBa_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+3}$	1988
$Sr_{1-x}Nd_xCuO_2$	1991	$n = 1, 2, 3$	