

科学 专著丛书

高温超导 基础研究

FUNDAMENTAL
RESEARCH
IN HIGH T_c
SUPERCONDUCTIVITY

周午纵 梁维耀 主编

上海科学技术出版社

科学专著丛书

高温超导基础研究

周午纵 主编
梁维耀

上海科学技术出版社

图书在版编目 (CIP) 数据

高温超导基础研究 / 周午纵, 梁维耀主编. — 上海 :
上海科学技术出版社, 1999.12

(科学专著丛书)

ISBN 7-5323-5052-5

I. 高 … II. ①周 … ②梁 … III. 高温-超导体-研究 IV.TM26

中国版本图书馆CIP数据核字(1999)第54165号

责任编辑 张 晨

潘友星

上海科学技术出版社出版发行

(上海瑞金二路 450 号 邮政编码 200020)

常熟市印刷八厂印刷 新华书店上海发行所经销

1999 年 12 月第 1 版 1999 年 12 月第 1 次印刷

开本 787×1092 小 1/16 印张 32 插页 4 字数 471 000

印数 1—1 500 定价: 55.00 元

本书如有缺页、错装或坏损等严重质量问题,
请向本社出版科联系调换

内 容 提 要

本书是由十几位在不同国家从事高温超导研究的华人学者共同撰写的超导专著。内容主要涉及高温超导的基础研究。全书分 12 章，分别介绍高温超导研究 12 年回顾、高温超导体的结构化学、合成技术、微观结构分析、材料中的元素替代效应、正常态的电子输运性质、磁有序及自旋涨落、比热性质、光电子能谱测量、自旋动力学、高能激发态和高温超导理论探讨等。关于高温超导应用方面的研究将在《高温超导应用研究》中讨论。

由于高温超导涉及的学科很多，在一两本书里包罗万象实属不易。本书仅选择了超导基础研究中的一些最普遍的问题进行讨论。作者来自不同的领域，有资深超导专家，也有初出茅庐的青年学者，其写作风格各不相同。本书将他们在超导领域的多年工作经验汇集成册，可望成为对与高温超导研究相关的固态物理、固态化学、材料科学、超导应用等领域有兴趣的大学生、研究生、教师、科研人员和工业界人士的主要参考书之一。

Abstract

The advent of high temperature superconductivity in 1986 is often regarded as one of the most significant events in the evolution of solid state science this century. It has radically revised our view of metals, insulators and superconductors, and at the same time, revolutionized our approach to superconductor technology. Two books have been planned to put together articles on fundamental aspects and applications of high temperature superconductivity. All the contributors are superconductivity scientists of Chinese descent or Chinese nationality from around the world. This book is concerned with the fundamental properties of cuprate superconductors, while applications will be dealt with in the second publication. There are 12 topics included in this book, respectively reviewing the present status and future prospects of high temperature superconductivity, the structural chemistry, the synthesis techniques, the microstructural studies, the substitutional chemistry, the transport properties of the normal state, the spin fluctuation phenomena, the heat capacity, the photoemission spectroscopy, the dynamics of nuclear magnetic spins, the high energy electron excitation spectroscopy, and the search for high temperature superconductivity theories.

With the rapid development of high T_c research over the past 12 years, it is an impossible task to attempt a comprehensive review within these two volumes, nor is this our aim for the books. Instead, we bring together authors who are active researchers and, in many cases, who have also made major impact in advancing our understanding and have contributed to the knowledge of high T_c superconductivity. Each of our contributors brings with him his own style and unique experience to this book, which we hope the reader will also share and find stimulating. It is also hoped that the subject surveys will provide useful reference to students, teachers and professional researchers in solid state physics, solid state chemistry, materials science, as well as industrial researchers who are interested in the applications of high temperature superconductors.

《科学专著丛书》序

如果说科学研究论文是创造性科学工作的发表性记录，那末科学技术学术专著则是创造性科学工作的总结性记录。前者注重的是优先权，后者注重的是系统化。

在大量科学研究的基础上，对一个专题或一个领域的研究成果，作系统的整理总结，著书立说，乃是科学研究工作不可少的一个组成部分。著书立说，既是丰富人类知识宝库的需要，也是探索未知领域、开拓人类知识新疆界的需要。特别是在科学各门类的那些基本问题上，一部优秀的学术专著常常成为本学科或相关学科取得突破性进展的基石。所以，科学技术学术专著的著述和出版是一项十分重要的工作。

近 20 年来，中国的科学事业有了迅速的发展，涌现了许多优秀的科学研究成果，为出版学术专著提供了坚实的基础。值此 20 世纪 90 年代，在出版学术专著方面，中国的科学界和出版界都在抓紧为本世纪再加些积累，为迎接新世纪多作些开拓。我高兴地看到，作为这种努力的一个部分，《科学》杂志的出版者——上海科学技术出版社推出了这套《科学专著丛书》。

上海科学技术出版社是科学技术界熟悉和信赖的一家出版社，历来注重科学技术学术专著的出版。《科学》杂志的编者组织编辑学术系列丛书，也不是第一次。在本世纪三四十年代，就曾推出过《科学丛书》，其中不乏佳作，对当时的学术研究起了很好的作用。

《科学》在中国是一份历史最长的综合性科学刊物，80年来与科学技术界建立了广泛的密切联系。现在推出的这套《科学专著丛书》正是这种联系的产物。我相信，加强这种联系，著者与编者、出版者，科技界与出版界共同努力，精心选题，精心编辑，精心出版，一定能使这套专著丛书反映出中国科学技术研究的最新水平，为本世纪多留下几本中国学者的优秀专著，为迈向新世纪多铺下几块引路的基石！

周光召

(《科学》杂志编委会主编)

1994年8月

本书序

由全球三十余位华人超导专家联袂撰著的《高温超导基础研究》和《高温超导应用研究》即将问世，这两卷书的主编是英国国家超导研究中心主任、剑桥大学的梁维耀教授和剑桥大学的周午纵博士。

自 1986 年以来，已有几本高温超导方面的中文专著出版，然而这两卷书是以全球华人科学家为作者编著而成的，就这点而言应是首创。从这两卷书的目录中可看出，华人科学家的工作涉及高温超导新材料的开发、新的材料制备手段、用各种测量技术对材料许多独特性质的研究等方面，从实验到理论，从物理理论的深入了解到实际应用的开发，可谓应有尽有。作者中既有工作在第一线的科学家，也有既是研究者，又是所在地区或国家的超导研究中心的负责人，他们的回顾和展望都具有一定的权威性。我们为这两卷书的出版感到骄傲。

超导体与高温超导都是 20 世纪物理学发展中的大事。由于本人并不从事超导研究，只好从历史的发展和 1987 年以后的某些重要里程碑粗浅地谈一些对此书重要性的认识。

1911 年，荷兰物理学家卡末林-昂内斯(Heike Kamerlingh-Onnes)在 4.2 K 将氦气转变为液体后，在研究液氦温度的物性过程中发现，汞的电阻在 4.2 K 时减少至零，且去掉外电场后，电流可持续流动。因而，把这种性质称为超导性，把具有这种性质的物质称为超导体。其后，又陆续发现了超导体的许多特性以及许多可能的应用。这些使超导性成为 20 世纪物理学的重要发现之一，对超导体的实验与理论研究吸引了众多的物理学家，寻找更多的具有超导性的物质和提高转变到超导性的温度(T_c)成为众多研究工作的重要部分。

从 1911 年到 1986 年的 75 年间，所发现的超导体大多数为金属及合金，而最高的 T_c 是铌与锆的合金所达到的 23 K。与 1911 年的 4.2 K

相比,只提高了 19 K,进展相当缓慢,这使科学家们的研究热情逐渐下降。

意外的进展发生在瑞士苏黎世的 IBM 实验室里。年长的科学家 K.A.Müller 和较年轻的 J.G.Bednorz 于 1986 年 1 月 27 日突破了 T_c 为 23 K 的大关,他们在镧钡铜氧体系中发现了 T_c 为 30 K 的超导现象。经过反复的验证之后,他们在同年 4 月将文章投到 *Zeitschrift für Physik B*,并于 1986 年 9 月发表。由于这个杂志在世界上并不属于最流行的,故而该文章发表后没有引起太大的轰动。

美国休斯敦大学的华裔科学家朱经武教授于同年 11 月 6 日看到了这篇文章的复印件,12 月初朱经武实验组的蒙如玲等重复了瑞士 IBM 组的结果。其后,他们又在施压情况下将 T_c 提高到 40 K。12 月 12 日,他们将结果以《镧钡铜氧化合物体系中高于 40 K 的超导性》为题投到 *Physical Review Letters*。考虑到施压可提高 T_c ,朱经武等设想,如用更小的原子来代替镧钡铜氧的原子以模拟压强效应,则有可能在常压下得到高的 T_c 。

根据这个想法,美国阿拉巴马大学的吴茂昆等在铋锶铜氧体系中得到 39 K 的 T_c 。锶原子比钡原子要小,这说明朱经武等的思路是正确的。同年 12 月 27 日,《人民日报》刊登了关于中国科学院物理所赵忠贤等在镧钡铜氧体系中得到高 T_c 材料的报道。

1987 年初,提高 T_c 的竞争更趋白热化。吴茂昆等于 1987 年 1 月 29 日在钇钡铜氧体系中得到 93 K 的 T_c ,随后朱经武小组也得到类似的结果。他们的工作发表在 3 月 2 日的 *Physical Review Letters* 上。同年 2 月 27 日,《人民日报》也发表了赵忠贤等在钇钡铜氧体系中得到 T_c 为 90 K 的超导性。由于钇钡铜氧体系的 T_c 超过了液氮的温度 77 K,因此把它们称为高温超导体,虽然有时也把 K.A.Müller 等 1986 年发现的镧钡铜氧称为高温超导体。

由于在液氮下工作要比用液氦方便得多,所以如能将这些高温超导体做成稳定的样品,并加工成块状或带材,制造成约瑟夫森结等器件,定能拓广轻型超导磁体的应用领域,实现快速灵敏的计算机,在电力传输中节约电能,并使高速悬浮列车早日实现。总之,高温超导的出现意味着一场新的技术革命,因而吸引了全世界众多的科学家和工程师,其

中不少是华人学者。在这个领域每年发表的文章数目名列物理学各分支学科之冠。由于对高温超导的机理还有不少问题没有解决,高温超导研究对基础理论和应用技术都提出了挑战,因此在《高温超导基础研究》和《高温超导应用研究》这两卷专著中,作者们根据自己的所长,在不同的章节中总结过去十余年来这个领域的进展并提出展望是非常有意义的。

1987年3月18日晚7时半,在美国纽约希尔顿饭店美国物理学会三月会议举行了关于高温超导体的讨论会。这个会一直持续到次日凌晨3时半,它是高温超导发展史上的一个里程碑,具有重要的历史意义,它标志着对高温超导的“淘金热”的开始。

下午5时半,大厅的门尚未打开,门口就已排了长队。门打开后,报告大厅中的座位、过道、窗台上很快挤满了人,尽管时间还未到。我虽然有幸参加了这个会议,但无缘挤入大厅,只好在外面过道中找了一个离电视机较近的座位坐下。

会议按专题分几个组做报告,然而大家最关心的是第一组的5个报告,每个报告人只有12分钟。

第一个报告人是瑞士IBM的K.A.Müller。他介绍了他和J.G.Bednorz有关钡铜氧体系中 T_c 达到30 K的工作,最后出人意料地出示了他们关于钇钡铜氧体系的工作及这个高温超导体的结构。第二个报告人是日本东京大学的田中昭二(Shoji Tanaka)教授。他们最早在K.A.Müller和J.G.Bednorz之后开展了大量关于钡铜氧的工作。

最引人注目的是第三个报告人朱经武教授。他介绍了该组的工作,并出示了钇钡铜氧的结构。第四个报告人是中国科学院北京物理所的赵忠贤。他介绍了物理所在钇钡铜氧高 T_c 超导体方面所作的工作。

最后的报告者是来自贝尔实验室的Bertram Batlogg。他的钇钡铜氧样品测量结果与其他人的相同,并出示了相似的结构。最后他还展示了用他们的样品做的直径约2.5 cm的圆环,以及一卷可进一步加工的薄膜。听众中充满了惊叹之声,贝尔实验室在高 T_c 材料的应用方面超前走了一步。

这五个报告拉开了高温超导体“淘金热”的序幕。值得高兴的是,

这五个报告人中有两位是华人，在其后的十余年的进展中，全球的华人在许多方面的研究中也起了相当大的作用。虽然本书不能将他们的工作全部包括进去，但足以说明编这两卷由华人著作的《高温超导基础研究》和《高温超导应用研究》是有足够依据的。

华人科学家朱经武、吴茂昆、赵忠贤等对铋钡铜氧、铋锶铜氧、钇钡铜氧做了开创性的贡献。盛正直于 1988 年在铊钡钙铜氧体系中获得了 T_c 为 125 K 的高温超导体。在 Schilling 等合成了 T_c 为 130 K 的汞钡钙铜氧的超导体后，朱经武等又在施压下把 Hg-1233 的 T_c 值从常压的 135 K 增至 15 GPa 时的 150 K，其后又在 45 GPa 下将 T_c 提高到 164 K。

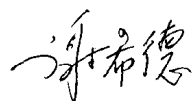
这些高温超导体都具有复杂的层状结构，与一般的低温超导体不同的是，它们很难制成单晶。这些材料中有许多缺陷和位错，多晶的晶粒之间具有弱连接。这些都对提高与应用有直接关系的晶界电流不利。高温超导体是第二类超导体，正常态载流子输运具有不少反常的现象。因此，从 1986 年起许多科学家运用了几乎所有可能的实验手段来研究这些材料的性质。据不完全统计，从 1986 年到 1990 年的四年中发表的文章就有 18 000 篇之多，现在的数目将更加惊人。

在探索高温超导体的超导性是否和 BCS 理论的库珀对有关的工作中，斯坦福大学的沈志勋用高能量分辨和高探测效率的角分辨光电发射谱，发现超导能隙与电子动量的关系是各向异性的，配对的库珀电子不是角动量 $l=0$ 的 s 电子，而是 $l=2$ 的 d 电子。但由于光电子谱对序参数的相位不敏感，因此无法明确地分出 d 波和 s 波。结合核磁共振、隧道效应、穿透深度、拉曼散射、中子衍射和超导量子干涉仪器实验结果，大多数实验结果支持 d 波与 s 波混合态的理论，其中 d 波占较大成分。

此外，斯坦福大学的张守晟将 $SU(5)$ 群用于高温超导的理论。在研究高温超导的重要物理性质方面，梁维耀用高精度微分方法测量了比热。在制备材料方面，吴鑫梯在制备薄膜与带材上做出了重要贡献。全球华人的许多成果都在这两卷书中有所反映。

众所周知，K.A.Müller 和 J.G.Bednorz 在 1987 年 12 月 14 日获得了该年度的诺贝尔物理学奖。他们对高温超导做出了很大的贡献，并启发了其他许多的人在相关的领域中工作。他们的工作发表在 1987 年 1 月 31 日诺贝尔奖金提名截止日期之前，而一些 T_c 在 90 K 以上的开创

性工作是在该日期之后发表的。读者在看了这两卷书之后也许会想，这些华人中也许有朝一日也会得到诺贝尔奖。是的，这是我们共同的愿望，我们都在等待着。

A handwritten signature in black ink, appearing to read '史德' (Shi De), written in a cursive style.

1999年6月

各章撰稿人名单

第 1 章

梁维耀，英国剑桥大学国家超导中心主任、教授。

Professor W. Y. Liang, IRC in Superconductivity, University of Cambridge,
Madingley Road, Cambridge, CB3 0HE, UK.

e-mail: <wyl1@hermes.cam.ac.uk>

朱经武，美国休斯敦大学得克萨斯超导中心主任、教授，美国科学院院士。

Professor C. W. Chu, Texas Center for Superconductivity at the University of
Houston, Houston, TX 77204-5932, USA.

e-mail: <cwchu@uh.edu>

第 2 章

周午纵，现任英国圣安德鲁斯大学化学系副教授（1999 年 10 月起）。

Dr. W. Z. Zhou, School of Chemistry, The University of St. Andrews, St.
Andrews, Fife KY16 9ST, Scotland, UK.

e-mail: <wz100@cam.ac.uk>

第 3 章

刘如熹，中国台湾大学化学系副教授。

Professor R. S. Liu, Department of Chemistry, Taiwan University, Roosevelt
Road, Section 4, Taipei, Taiwan, China.

e-mail: <rsliu@ccms.ntu.edu.tw>

第 4 章

王中林，美国乔治亚理工学院电子显微镜中心教授。

Professor Z. L. Wang, School of Materials Science and Engineering, Georgia

Institute of Technology, Atlanta, GA 30332-0245, USA.

e-mail: <zhong.wang@mse.gatech.edu>

第 5 章

张其瑞，中国浙江大学物理系教授。合作者：曹光早，许祝安，王劲松。

Professor Q. R. Zhang, Dr. G. H. Cao, Dr. Z. A. Xu, Dr. J. S. Wang,
Department of Physics, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China.

第 6 章

阎守胜，中国北京大学物理系教授。

Professor S. S. Yan, Department of Physics, Peking University, Beijing
100871, China.

e-mail: <ssyan@ibm320h.phy.pku.edu.cn>

第 7 章

韩汝珊，中国北京大学物理系教授。

Professor R. S. Han, Department of Physics, Peking University, Beijing
100871, China.

e-mail: <rshan@wsl.bimp.pku.edu.cn>

第 8 章

沈志勋，美国斯坦福大学应用物理系副教授。合作者：封东来。

Professor Z. X. Shen, Dr. D. L. Feng, Department of Applied Physics,
Physics and Stanford Synchrotron Radiation Laboratory, Stanford University,
Stanford, CA 94305, USA.

e-mail: <shen@ee.stanford.edu>

第 9 章

郑国庆，日本大阪大学材料物理系研究员。

Dr. G. Q. Zheng, Department of Material Physics, Faculty of Engineering

Science, Osaka University, Toyonaka, Osaka 560, Japan.

e-mail: <zheng@mp.es.osaka-u.ac.jp>

第 10 章

袁俊, 英国剑桥大学物理系研究员。

Dr. J. Yuan, Department of Physics, University of Cambridge, Cambridge
CB3 0HE, UK.

e-mail: <yj100@cus.cam.ac.uk>

第 11 章

向涛, 中国科学院理论物理研究所研究员。

Professor T. Xiang, The Institute of Theoretical Physics, Beijing 100080, P.O.
Box 2735, Beijing, China.

e-mail: <txiang@itp.ac.cn>

第 12 章

梁维耀, 英国剑桥大学国家超导中心主任、教授。

Professor W. Y. Liang, IRC in Superconductivity, University of Cambridge,
Madingley Road, Cambridge, CB3 0HE, UK.

e-mail: <wyl1@hermes.cam.ac.uk>

目 录

《科学专著丛书》序

本书序

各章撰稿人名单

第 1 章 高温超导 12 年发展概况和展望	1
§ 1.1 引言	1
§ 1.2 12 年的研究硕果	3
§ 1.3 今后的发展动向	7
1.3.1 基础物理方面	7
1.3.2 新材料和化学方面	9
1.3.3 材料科学和应用方面	9
§ 1.4 结束语	12
参考文献	13
第 2 章 高温超导氧化物的结构化学	14
§ 2.1 引言	14
§ 2.2 钙钛矿型结构	15
§ 2.3 高温超导体的夹层模型	16
§ 2.4 铜氧体系	18
2.4.1 La_2CuO_4	18
2.4.2 $\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_4$	19

2.4.3	$\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$	23
2.4.4	$\text{La}_2\text{MCu}_2\text{O}_6$	24
§ 2.5	钕铜氧体系	26
2.5.1	Nd_2CuO_4	26
2.5.2	$\text{Nd}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_{4-y}$	26
§ 2.6	锶铜氧体系	29
2.6.1	SrCuO_2	29
2.6.2	$\text{Sr}_{1-x}\text{M}_x\text{CuO}_2$	30
2.6.3	$\text{Sr}_{n+1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+1+\delta}$	31
§ 2.7	铋钡铜氧体系	33
2.7.1	$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$	33
2.7.2	$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 中的化学取代	35
2.7.3	$\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$	39
2.7.4	$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 的其他衍生物	42
§ 2.8	铋锶钙铜氧体系	45
2.8.1	$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4}$	45
2.8.2	无公度调制结构	47
2.8.3	铋系超导体中的化学取代	48
2.8.4	$(\text{Bi}, \text{M})\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_7$	51
§ 2.9	铊钡钙铜氧体系	52
2.9.1	$\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4}$	52
2.9.2	$\text{TlBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+3+\delta}$	54
2.9.3	铊系列超导体中的化学取代	55
§ 2.10	汞钡钙铜氧体系	57
2.10.1	$\text{HgBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2+\delta}$	57
2.10.2	汞系列化合物中化学取代	58
§ 2.11	结束语	59
	参考文献	60