

A₃C₆₀超导体的研究

北京师范大学物理系 孟宪仁

1991年5月, Bell实验室的A. F. Hebard等人首次在掺钾的C₆₀中观察到高达18K的超导电性。于是, 这项研究结果在全世界掀起广泛的研究热潮, 成为近年高温超导研究领域又一热点。本文扼要介绍C₆₀掺杂实验的物性测量结果, 引起C₆₀超导的几种可能机制及对C₆₀掺杂研究的意义。

一、A₃C₆₀的掺杂实验及物性测量结果

Hebard等人发现掺钾的C₆₀高达18K的超导电性是在9 GHz频率下, 用微波损耗测量样品的电阻率随温度的变化时观察到的。当样品冷却到约20K时, 电阻率略有增加, 后又降低, 直到5K时电阻率降为零。超导转变宽度为4.6 K, 4K时临界电流密度为40 A/cm²。用SQUID磁强计测量证明了它的超导转变为18K。

Hebard等人的结果所以引起人们的关注是因为

空间精度进一步改善。这一应用称为漂移室, 得到了优于十分之一毫米的空间分辨率。

历史

物理学的发现和探测器的发展往往密切相关。云室可以记录带电粒子在气体中的径迹, 由于它的发展, 1927年诺贝尔奖授予C. T. R. 威尔逊。云室被用于发现第一个反粒子——正电子, 由于这项工作, 祖籍瑞典的C. D. 安德逊被授予1936年诺贝尔奖。1948年诺贝尔物理奖给了P. M. S. 布莱开特, 表彰他发展了云室技术, 并用之于研究原子核和宇宙辐射。本世纪40和50年代在研究宇宙辐射中用了一种特殊的感光乳胶记录带电粒子的径迹。C. F. 鲍威尔由于研制了乳胶技术, 并发现了 π 介子, 获得1950年诺贝尔物理奖。

气泡室的发明使D. A. 格拉塞获得1960年诺贝尔物理奖, 这项发明对60年代粒子物理学的变革有着很大的重要性。气泡室充有过热液体, 带电粒子所过之处, 液体沸腾, 从而引起小气泡。一连串的气泡照相留影。然而, 图形顶多只能一秒拍摄一张。在60年代, 大量新的基本粒子被发现, 这要归功于气泡技术。L. W. 阿尔瓦雷斯由于发展了这一技术而获1968年诺贝尔物理奖。

夏帕克1968年的发现带动了不同类型的丝室得到大规模的发展。目前, 实际上粒子物理学每一项实验都要用到某

以前在石墨中掺钾也曾观察到超导电性, 当时 T_c 仅0.55K。因而, Hebard等人获得18K的高转变温度后便激发众多学者迅速对此课题进行研究。

后来, 人们采用蒸气传送技术合成高精度金属配比的K₃C₆₀单相超导体, T_c 在18—19K之间。结构分析表明C₆₀, K₃C₆₀均为面心立方结构。扫描隧道显微镜的直接观察表明, K₃C₆₀为高度有序的金属态, 而掺钾浓度高时得到无序的非金属结构。

通过磁性测量得到K₃C₆₀单相超导体的下临界场 $H_{c1}(0) = 132$ 高斯, 上临界场 $H_{c2}(0) = 49$ 特斯拉, 绝对零度的穿透深度 $\lambda(0) = 2400 - 4800 \text{ \AA}$, 相干长度 $\xi(0) = 26 \text{ \AA}$, $G - L$ 参数 $\kappa \sim 100$ 。由相干长度估算出K₃C₆₀的费米温度 $T_F = 470K$ 。隧道测量得到K₃C₆₀的超导能隙为5.3左右, 此值远比BCS弱耦合理论的3.53要大得多, 充分表明K₃C₆₀为一强耦合超导体。

霍尔效应测量发现K₃C₆₀的霍尔系数很小, 如同一丰满的导带一样, 在220K霍尔效应改变符号。对K₃C₆₀作正电子寿命测量观察到K₃C₆₀中有两个正电子寿命: 265 ps, 425 ps。而C₆₀中只有单个的寿命

种类型的径迹探测器, 这些探测器都是从夏帕克最初的发明发展而来。夏帕克本人一直处于这一发展的中心地位, 数以千计的科学家, 包括在欧洲核子研究中心和在其他地方工作的科学家, 都得益于这一发展。由于用了几种多丝正比室, 1974年发现黎夸克, B. 里希特和丁肇中因此获1976年诺贝尔物理奖。1983年, 欧洲核子研究中心发现中间玻色子, 也用到丝室。由于这项发现, 1984年诺贝尔物理奖授予C. 鲁比亚和范德梅尔。夏帕克研制的探测器越来越多地运用在物理以外的领域, 例如, 在医学中用于探测X射线。

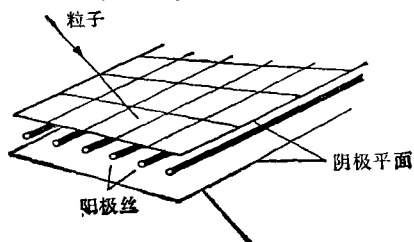
夏帕克生平

1924年8月1日生于波兰, 法国公民, 1955年在巴黎法兰西学院获博士学位。他从1959年起至今工作于瑞士日内瓦欧洲核子研究中心。从1984年起, 还担任巴黎高等物理化学学院约里奥-居里教授, 夏帕克是日内瓦大学名誉博士, 1985年成为法国科学院院士, 1989年获欧洲物理学会“高能粒子物理奖”。

(谷青译)

插图说明

多丝正比室原理, 阳极丝之间的距离约为2毫米, 阴极平面之间的距离约为2厘米。带电粒子使阴极平面之间的气体电离, 电荷(电子和离子)分别向阳极和阴极运动。好些多丝正比室放在相距不等的位置, 于是就可以精确地测定粒子的轨迹。



(375 ps)。理论计算给出 K_3C_{60} 的原子轨道带结构为一正交线性组合，钾掺杂与正电子密度的分布强烈有关。对超导的 K_3C_{60} 进行低能非弹性中子散射谱测量，在 T_c 以下没有观察到反常的加剧和变得尖锐；这为低能振动模式对电-声子耦合强度有一大的贡献提供了强有力的证明。

在压力高达 6kbar 的条件下，对 K_2C_{60} 测得 $dT_c/dP = -0.63 \pm 0.08 \text{ K/kbar}$ 。如 K_2C_{60} 的压缩率为石墨 c 轴压缩率的 3 倍，J. E. Schirber 等人用 Rb 和 Cs 的摩尔体积差粗略地估计出 Rb_2C_{60} 的 $T_c \sim 35 \text{ K}$ ， Cs_2C_{60} 的 $T_c \sim 60 \text{ K}$ 。尽管粗略，它指明用更大碱金属替代钾的努力方向。

对 K_3C_{60} 作各种物性测量的同时，也开始了单晶材料的研究。日本 Maruyama 等人从 CS_2 溶液中获得 C_{60} 单晶薄片后，在其上于 10^{-6} 托真空中镀了四条 $\phi 20 \mu\text{m}$ 金线，在样品温度为 $200-220^\circ\text{C}$ 时掺钾，其间电阻率的变化由四引线原位连续测量，得到掺钾的 C_{60} 单晶的起始转变温度 $T_{c0} = 20 \text{ K}$ ，零电阻转变温度 $T_c^{R=0} = 19 \text{ K}$ ，转变宽度 $\Delta T_c = 1 \text{ K}$ 。

与此同时，也开展了其它元素往 C_{60} 中掺杂的研究。柏林 Frice 大学的 Kraus 等人将 $KTl_{1.5}$ 掺入 C_{60} 中得到 $K_3Tl_{1.5}C_{60}$ 样品的 $T_{c0} = 17.6 \text{ K}$ 。而已知三元石墨中间化合物的超导转变温度则很低，如 $C_6KTl_{1.5}$ 的 T_c 在 $2.56-2.70 \text{ K}$ 之间， $C_8KTl_{1.5}$ 的 T_c 在 $1.31-2.45 \text{ K}$ 之间。

哈佛大学化学系的 C. C. Chen 等人对一个连续固体系列 $(Rb_xK_{1-x})_3C_{60}$ ($x = 0-1$) 研究得到下列结果：当 $x = 1$ 时， Rb_3C_{60} 的 $T_c = 28 \text{ K}$ ；在 $0 \leq x \leq 1$ 之间，所有 x 值的化合物均形成单相超导体。 T_c 几乎线性地由 $x = 0$ 的 18 K 涨到 $x = 1$ 时的 28 K 。分析表明，掺 Rb 和掺 K 的 C_{60} 超导体是同构的， T_c 随 x 线性地增加源于化学的压力效应。

Rb_3C_{60} 的 $H_{c1}(0) = 260 \text{ Oe}$ ， $H_{c2}(0) = 78 \text{ T}$ ， $\xi(0) = 20-23 \text{ \AA}$ ， $\lambda(0) = 1400-1680 \text{ \AA}$ ， $J_c = 4 \times 10^6 \text{ A/cm}^2$ (7 K , 10 kOe)。该值比 K_3C_{60} 高得多。7K 时的激活能约 $3.3 \times 10^{-2} \text{ eV}$ 。

在 $0-19 \text{ kbar}$ 之间一系列压力下测量 Rb_3C_{60} 的交流磁化率确定 T_c 与压力关系得到

$$dT_c/dP = -0.97 \text{ K/kbar}$$

发现 Rb_3C_{60} 和 K_3C_{60} 的 $T_c \sim P$ 关系曲线一致，说明 T_c 作为点阵空间的函数的图象二者是一致的。于是，由点阵常数与 T_c 的关系外推，预言了 Cs_3C_{60} 的点阵常数为 14.8 \AA ， Cs_3C_{60} 的 $T_c = 43 \text{ K}$ 。现在人们正在努力合成它。

对 Rb_3C_{60} 的同位素效应进行测量，有人得到同位素效应的指数 $\alpha = 1.4$ ，显然同 BCS 图象的 0.5 相差甚远。但也有人报道 α 在 $0.2-0.37$ 之间，因目前测量结果较分散，还有待进一步研究。

由低温扫描隧道显微镜测试 Rb_3C_{60} 的 $I-V$ 特性得到的能隙参数 $2\Delta/k_B T_c = 5.2-5.3$ ，比 BCS 弱耦合值 3.53 大得多。从远红外反射率得到样品的超导能隙 $2\Delta/k_B T_c = 3-5$ 。

同 $KTl_{1.5}$ 往 C_{60} 中掺杂一样，用 Rb/Tl, K/Tl 合金往 C_{60} 中掺杂结果得到下列超导体： $K_3Tl_{1.5}C_{60}$ 的超导起始转变温度为 17.6 K ， $Rb_{1.7}Tl_{2.3}C_{60}$ 的 $T_c = 42.5 \text{ K}$ 。

哈佛大学的 S. P. Kelty 等人报告他们在 Cs_2C_{60} 中获得 T_c 为 30 K 的超导电性，虽然该系统的化学配比不知，但认为 x 值在 $1.5-3$ 之间。 30 K 的 T_c 值尽管比 Rb_3C_{60} 的 T_c 28 K 值高，但比由 T_c 的负压力关系外推的预期值小。

日本 K. Tanigaki 等人所研制的 $Cs_xRb_yC_{60}$ 在 $x = 0, y = 3$ 时 $T_c = 29 \text{ K}$ ； $x = 1, y = 2$ 时 $T_c = 31 \text{ K}$ ； $x = 2, y = 1$ 时 $T_c = 33 \text{ K}$ 。掺杂到 $x = 3$ 时没有观察到超导电性。

Bell 实验室的 A. R. Kortan 等人在 C_{60} 中掺 Ca 得到 T_c 8.4 K 的超导体。印度甘地中心的 Bharathi 等人在 C_{60} 中掺 Yb 获得面心立方结构 ($a = 14.17 \text{ \AA}$) 的 Yb_3C_{60} 超导体，其 $T_c = 5.4 \text{ K}$ 。

二、 C_{60} 掺杂后超导电性的几种可能机制

是什么原因引起 C_{60} 掺杂后获得了高温超导电性的呢？现有下列几种可能的机制。

一种论点认为是动态的 John-Teller 耦合所致。认为简并的 t_{1u} 对称性部分占据 C_{60} 分子轨道，这些轨道通过动态的 $J-T$ 耦合感应出 C_{60} 等面体的软模振荡，得到类似 BCS 机制的作用。作者预言，如果 C_{60} 的 $P\pi$ 分子轨道的重叠从 1% 提高到 2% ， T_c 会提高到 30 K ；如果重叠提高到 8% ， T_c 可达 100 K 。

从 A_2C_{60} 物性测量看到， C_{60} 掺碱金属后获得导电的插入化合物，形成主相有 C_{60} ， A_2C_{60} 和 A_3C_{60} ，而 A_3C_{60} 是碱金属原子占据了 C_{60} 面心立方点阵的空穴而形成的。这些相组成第一个三维有机导体，其中当 $A = K, Rb$ 时是超导体。

一种观点是强耦合的电-声子机制。用最低末占据的分子轨道法计算 K_3C_{60} 中费米面上的态密度，发现 K_3C_{60} 中的态密度比石墨中的小，为什么前者的 T_c 比后者高很多呢？于是，用 McMillan 方程，假定库伦势 $\mu^* = 0.1$ ，德拜温度为 700 K ， K_3C_{60} 的 $T_c = 18 \text{ K}$ ，求出电-声子耦合常数 $\lambda \sim 0.65$ ，而石墨中的 λ 仅 0.25 。由此认为 K_3C_{60} 中具有强的电-声子耦合，而导带中 S-P 杂化也与耦合的增强有关。

Novikov 等人用满势的线性 Muffin-tin 轨道法对 C_{60} ， A_3C_{60} ($A = K, Rb$ 和 Cs) 的电子结构作了计算。发现不掺杂的 C_{60} 为一半导体，在全占据的价带和 0.75 eV 的导带之间有一能隙。用未修饰的刚性离子近似估算电-声子耦合常数得到： K 的 $\lambda = 0.51$ ，

