

高临界温度氧化物超导体

管惟炎

1986年以来,瑞士、美国、日本及中国的科学家相继发现了高温氧化物超导体。这些发现在国际科学界激起巨大反响,给寻找可在液氮温区(即77 K以上)工作的超导体的人们带来了极大的“热冲击”。

从1911年到1986年的75年间,人们发现了数千计的超导元素、合金和化合物。但它们的超导临界温度都较低,最高的只有23.2 K (Nb₃Ge, 1973年发现。必须使用技术复杂、代价昂贵的液态氮作冷却剂。超导体的电磁特性所带来极其诱人的优越性被低温技术带来的麻烦大大抵消。因此超导体的应用只局限在有限的范围,大规模的工业应用还处在很不成熟阶段。很自然,寻找在液氮温区甚至在室温下使用的高临界温度超导体就成为人们十分关注的课题。

为了叙述方便,我们把临界温度四个字,用 T_c 来表示。

(一) 高 T_c 氧化物超导体的结构和含氧量

过去发现的超导体主要是金属、合金或金属间的化合物,而新的高 T_c 超导体都是金属氧化物。通常金属氧化物是半导体、绝缘体,因此人们很少想到氧化物可能超导并且具有高的转变温度。故高 T_c 氧化物超导体的发现是具有划时代意义的。现已知一种高 T_c 氧化物超导体是 $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-x}$ 。文献上称其为“一、二、三相”。人们已经可以制备较好的单相及单晶样品,它的零电阻 $T_c \approx 92K$ 。具有三重的、缺氧的、畸变了钙钛矿结构,属正交系,空间群为 P_{mmm} 。插图显示了 $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-x}$ 晶体单胞中的原子排列。它属于 ABO_3 型, $A = Y, Ba_2$, $B = Cu_3$ 。由于缺两个氧原子,故为 O_7 。

典型的钙钛矿结构是立方的,此处单胞在 c 轴方向是三个立方的叠加, c 方向的晶格参数大约为 a 或 b 方向的三倍。沿 c 轴方向, Y 和 Ba 原子按 $Ba-Y-Ba$ 有序排列,它们处于立方的体心位置。由于不同于典型的钙钛矿结构, A 位置由 Y 和 Ba 两种原子占据,并且其比例为一个 Cu 原子(每个 Cu 原子为八个单胞共有)。中间两层的八个 Cu 原子折合为2个 Cu 原子(每个 Cu 原子为四个单胞共有)。

每两个 Cu 原子之间有一个 O 原子, O 原子处在立方体各顶角联线的中点上。但 Y 原子的周围没有 O 原子,同时,上下两端面上沿 a 轴方向的 O 原子也空缺。两者相当于缺少2个 O 原子,在单胞上下两端面上,沿 B 轴方向形成 $Cu-O$ 一维链,这对 T_c 大于90K起关键

作用。 Y 原子附近的两 $Cu-O$ 层中的 O 原子分别向

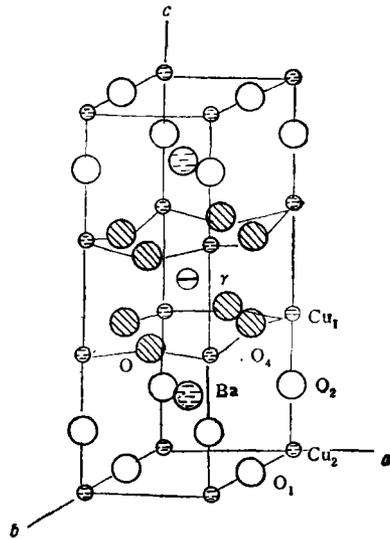


图1 $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-x}$ 的晶格(单胞)

Y 原子靠近,使 $Cu-O$ 平面畸变为略微皱起的曲面。

在钙钛矿结构中,正常情况 A 原子的 O 配位数应为12。由于缺 O , $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-x}$ 中的 Ba 原子的 O 配位数为10。 Y 原子体积较小,周围没有 O 原子, O 配位数降为8。上述 $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-x}$ 样品的结构是在烧结完成,随炉缓冷到室温后得到的。Argonne实验室用高温(可达1000°C)X-射线衍射发现了在近750°C处, $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-x}$ 有一结构相变。从高温的四方相转变为低温下的正交相(即上述缓冷到室温后的样品结构)。

很多实验室均证实 $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-x}$ 的超导电性对氧含量和氧有序程度均十分敏感。

高温烧结时形成的四方相,在单胞(见图)端面上的 $Cu-O$ 层中的两个氧空位随机分布在边及 b 边上,氧空位是无序的。高温淬火可以得到这种四方相样品。当温度降到750 K以下时,氧空位发生有序化转变。如上所述,正交相的氧空位总是座落在 a 边上。这样,两 Ba 层之间的二维 $Cu-O$ 平面便转化为沿 b 轴方向的一维 $Cu-O$ 键,曾以为这一结构的特点和样品的高 T_c ($T_c > 90K$)有关。后来发现的 $BiSrCaCuO$ 和 $TaBaCaCuO$ 的 T_c 均很高,但并无 $Cu-O$ 链。故上述结论有待进一步的研究。

(二) 磁性

由于上述 Y, Ba, Cu, O_{7-x} 的结构为三重正交钙钛矿结构, c 轴伸长, 且垂直于 c 轴的为 $Cu-O$ 平面人们猜测其单晶应表现出各向异性。在 45K 测量了样品的磁化曲线 $M(H)$, 测得的

$$\frac{1}{H_{c1}} = 8 \text{ kg}, H_{c1}' = 800 \text{ g},$$

各向异性因子为 10 (将 $M-H$ 曲线开始偏离线性的磁场定为 H_{c1} , 并作退磁因子修正)。

按照 Bcan 模型(临界态模型), 可以由 M 值推导出样品中的超导电流密度。在 $M(H)$ 测量中, 当外场由某一高强度降到零时, 样品中仍有冻结的磁矩它的大小是由样品的临界电流密度 J_c 所决定。两者有下列关系:

$$J_c = 30M/R(\text{A/cm}^2).$$

其中 M 为样品的冻结磁化强度 (cmu/cm^3), R 为圆柱状样品的半径 (cm)。利用测得的冻结磁化强度值和上式, 计算两种取向向下临界电流密度 ($T = 4.5\text{K}$) 分别为:

$$J \frac{1}{c} = 2.9 \times 10^4 \text{ A/cm}^2$$

及 $J_c' = 4.2 \times 10^3 \text{ A/cm}^2$, 各向异性因子为 6.9。实验表明钉扎力有强的各向异性。 J_c 各向异性随温度升高而加大。

近来发现: 由 $M(H)$ 曲线导出的 $J_c(H)$ 曲线在某些温区有极大值, 即在某一磁场范围内 J_c 随 H 的上升而上升。这一反常现象可用样品中存在着两个不同的超导相来解释。当磁场增大时, 其中一个相的超导性被破坏; 该相的颗粒(弥散的)呈正常态而成为另一相的磁通钉扎中心, 从而使材料的 T_c 增大。这一现象与本文作者在急冷 $AL-Si$ 样品中观察到的“负电阻效应”有同样的起源。

大部分稀土元素替代 $YBaCuO$ 中的 Y 后, T_c 仍保持在 90K 附近。有些稀土元素如 Ga, Ho, Dy, Er 有强的顺磁性。按原有的超导理论, 顺磁杂质在超导体中会起破坏库珀对的作用, 而降低 T_c , 而且浓度较大时会完全抑制超导性。因此, 氧化物超导体中的顺磁离子为何对 T_c 几无影响这一问题是一新的理论课题。实验还表明, 这些氧化物超导体的磁化率和温度的关系仍符合居里-外斯定律, 且由此计算出的有效波尔磁子数仍和自由离子时相近。这意味着超导性和顺磁性在这类氧化物中是互不相关地独立存在着的。

(三) 超导薄膜

有若干实验室已经制成有较陡超导转变, T_c 接近或大于 90K 的 Y, Ba, Cu, O_{7-x} 薄膜。转变宽度对薄膜来说是更为苛刻的判据(和体材料相比)。因为晶粒大

小和膜厚粗略相等。通过这种二维途径中的渗流达到零电阻, 需要有比在三维系统中多三倍的超导材料。西德 KfK 发展了一种较独特的磁控溅射方法。其特点是溅射电压较低 ($\sim 100-120\text{V}$) 气压较高 ($Ar \sim 4 \times 10^{-1}$ 托, $O_2 \sim 2 \times 10^{-1}$ 托)。这样可以抑制氧负离子对已生成膜的反溅射, 保持膜的组分和靶的组分一致。为了充分吸氧, 样品在溅射室中温度降到 400°C 左右, 然后在一大气压的氧气氛中再退火 10 分钟。这样制备的膜不再需要热处理。其 T_c 在 77K 时可达 $6 \times 10^4 \text{ A/cm}^2$ 。

(四) 超导机制的研究

当金属进入超导态后, 按 BCS 理论费米面附近应出现一超导能隙 2Δ , 其值随温度改变。能隙的测定对判别超导机制有重要意义, 它是一个重要的微观参量。可测定超导性能隙的方法很多, 如比热、微波或红外吸收、超声衰减等, 但最直接最方便的方法是用准粒子隧道效应的测量来确定能隙大小及其和温度的关系。

IBM 的 Kirtley 等进行了 Y, Ba, Cu, O_{7-x} 的准粒子隧道实验, 其准粒子隧道谱兼有大块超导体和颗粒超导体的特性。由该实验所测到的曲线很难确定能隙的精确值, 只可以确定能隙的上、下限为:

$$5.6 > 2\Delta/KT_c > 3.7$$

按 BCS 弱耦合理论,

$$2\Delta/KT_c = 3.52.$$

故目前在 Y, Ba, Cu, O_{7-x} 氧化物超导体上所作的能隙测量还不足以准确判别这种材料的电声子耦合的强弱。最近 KfK 利用他们的优质薄膜制备了隧道结, 得到了能隙与温度无关的惊人结果。他们还声称可能还存在另一个小能隙, 这一事实无疑将对新的超导理论以很大的启发。目前用同位素效应来判别 BCS 理论对高温氧化物超导体的有效性仍是一尚未解决的问题。虽然目前在阐明高 T_c 氧化物的超导机制方面遇到一些困难, 但我们相信它是可以解决的。

(五) 前景

超导电性和铁磁性都可以称为低温现象, 因为它们均发生在某一临界温度(铁磁体的这一温度叫作居里点)之下。对铁磁现象来说, 幸运的是一开始人们就发现了居里点在温度以上的材料。(有些材料的居里点特别低, 如绝热去磁所用的顺磁盐的居里点低到 mK 温区)。没有理由认为超导体的临界温度应限制在室温以下。

导致磁转变的物理机制至少已发现七种之多(如交换作用、超交换作用、RKKY 相互作用等), 但迄今已阐明的超导机制只有 BCS 电声子耦合作用一种。因此, 也没有理由否认存在其他导致超导现象的新物理机制。

高能天体物理前沿与瞭



(下)

方励之

黑洞

中子星的质量有一个上限,其值大约在3个太阳质量左右。质量大于上限的星,引力坍缩后不能形成稳定的中子星,而将形成黑洞。黑洞是引力非常强的空间范围,其中的光也不能逃离黑洞。黑洞的可能存在,象中子星一样,也是三十年代就预言了。同样,它也是直到六十年代才受到重视,成为天体物理中最常见的名词之一。

黑洞本身是不发光的,所以,要直接观测它们是十分困难的。但是,当有物质掉向黑洞时,物质受到强引力场的加速变热,就会发光,这种光是可以探测的。在双星系统中就有可能发生这种过程。双星是两颗星组成的体系,相互绕着共同的质心旋转。如果双星中一颗是普通的星,一颗是黑洞,那么正常星中的物质就会不断落入黑洞而发光,这种过程称为黑洞的吸积。含有一个黑洞的双星体系的势能图画在图7中。其中正常星仍在进行核燃烧,它具有宽而浅的势阱,另一个深而窄的势阱是中子星,或者黑洞,它的势阱深而窄,当气体从正常

星落到中子星或黑洞上时,每个质子可以获得 10^8 eV 的能量,这种能量以光的形式放射出来,主要是X射线波段的辐射。

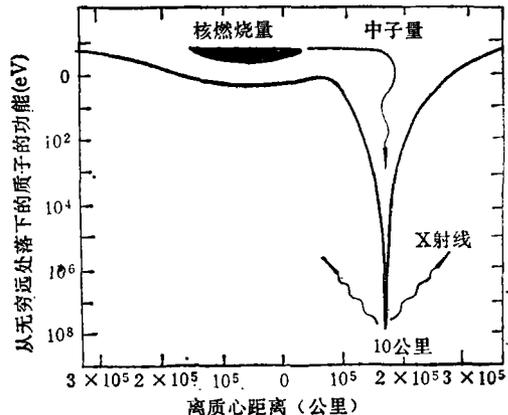


图7 包含一个黑洞的双星的势能图。

从七十年代以来, X射线天文学的确发现了一些X射线双星,观测表明,黑洞理论是成功的,甚至我们已有相当把握确定那颗星很可能是黑洞。符合黑洞理论的观测证据有以下几点:

1. 存在X射线双星;
2. 有些X射线双星其强度有脉冲式变化,脉冲周期非常稳定。这种X射线源的质量都小于中子星质量上限。所以,这种源实质是由一颗正常星及一颗中子星构成的体系;
3. 有些X射线双星其强度的变化是不规则的,没有任何周期性。这种X射线源的质量都大于中子星质量上限。所以,这种源很可能是黑洞,因为黑洞的磁轴不可能偏离它的转轴,故不可能有规则的周期性变化;
4. 天鹅座X-1是属于3的一个X射线源,它的X射线强度有毫秒级的变化,这说明该源的尺度很小,符合黑洞的量级。

当然,我们并不能完全肯定天鹅座X-1是黑洞,但黑洞模型对解释上述观测结果来说是十分自然的,按照这种判据,大麦云中的LMC-X 3也很可能是黑洞。

大质量黑洞模型目前在天体物理中也成为一种流行的模型。这种黑洞质量在 10^6 — 10^9 太阳质量的范围。它们不是一次坍缩而成的,而是吸积了许多恒星

人们正在以下三方面继续进行不懈的努力:

- (1) 寻找更高 T_c 的新超导材料;
- (2) 阐明高 T_c 氧化物超导体的物理机制;
- (3) 开发新超导体的技术应用。

在寻找新材料方面1988年初又取得一些新的结果,如发现了不含稀土的高 T_c 氧化物等。由这些进展

看来,在不太久的将来得到更高 T_c 的新材料是完全可能的。有趣的是,若 T_c 能达到近似 200K,按

$$2\Delta/KT_c > 3.5,$$

则 $2\Delta \approx 0.1$ eV 已接近 IuSb 的禁带宽度。若能如此,对半导体和超导体的混合器件将具有重要意义,因为它结合了高速度和低功率损耗两大特色。

之后,聚积起来的。这种模型常用来做为活动星系核及类星体的模型。从能量角度有这个模型是成功的,活动星系核及类星体的高能现象不难用大质量黑洞加以说明。在上述天体中心有一大质量黑洞,它吸积恒星等物质而放出大量能量。比之恒星晚期的黑洞理论,有关类星体或活动星系核的大黑洞模型还是相当不成熟的。有许多理论及观测的工作有待于完成。

吸积及喷流

上面已经多次提到过吸积。现在它已经发展成一个非常重要的天体物理课题。因为,致密天体(中子星、黑洞等)的发光,高能粒子的产生或加速,许多都是在吸积过程中完成的。

按几何形态分类,有球对称的吸积以及盘状的吸积,前者是被吸积物质球对称地落入中心的致密天体,如被吸积物相对于中心星体具有角动量,则由于角动量守恒,围绕中心致密星形成盘状结构,称为吸积盘。

在动力学方面,吸积所包含的问题有以下几个方面:定态的吸积模型;各种吸积解的稳定性;吸积模式的变化等等。在辐射方面,吸积所包含的问题是:辐射的总强度;辐射谱(热谱,幂律谱,谱指数);辐射的变化;发射线等。显然,上述诸问题大都属于流体力学领域。由于吸积物温度很高,物质电离,也由于中心致密

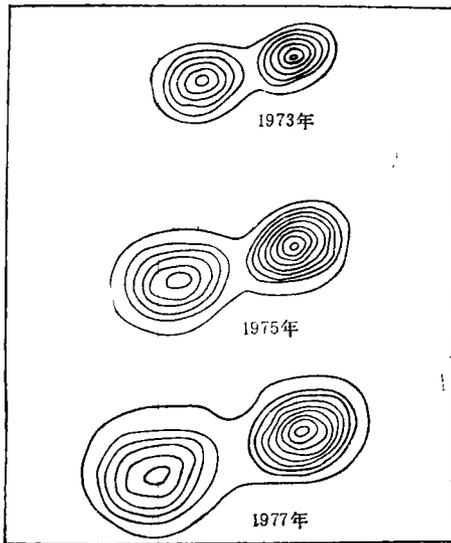


图8 类星体 3C345 的两个射电子源随时间的变化

在开发技术应用方面最严重的课题是提高大块材料的临界电流密度,这需要首先克服超导玻璃的结构特性,然后才读得到提高氧化物超导体的钉扎疏通的能力。薄膜的应用可能走在前面,目前达到的水平已经可以开始研制一些超导弱电应用器件,如液氮温区工作的超导量子干涉器件(SQUID)等。

星一般是有磁场的,所以,吸盘物理一般也是磁流体力学及等离子体的研究课题。

同吸积盘紧密相关的另一个问题是喷流。至今我们还不能直接看到吸积盘,但喷流却已是观测得相当仔细的现象了。射电天文学很早发现,许多射电源两旁具有大体对称的两个子源。进一步又发现许多子源迅速地向外运动,图8画出类星体 3C345 的两个射电子源随时间的变化。这种图景很容易使人想到,两个子源是由中心天体向相反的两个方向喷出的物质或光。这就是喷流模型。精细观测更发现,一个具有喷流的射电源,它的大尺度上的喷流方向同小尺度上的喷流方向惊人地平行。图9是 NGC 6251 的射电流量表,很清楚地看到,这个源具有喷流,而且小尺度上的喷流与大尺度上的喷流方向完全吻合。

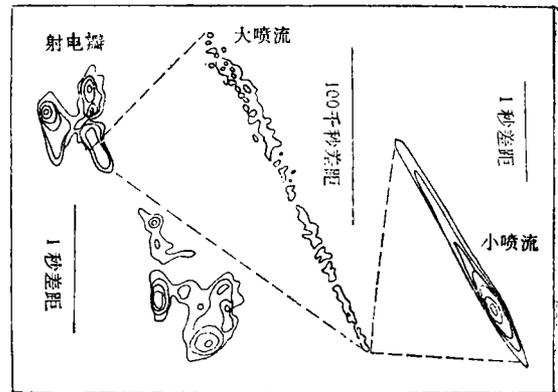


图9 射电源 NGC6251 的喷流,在不同尺度上的喷流方向完全平行

更应提及的是,不只射电源这种大尺度天体有喷流,且恒星尺度的致密天体也有喷流。最典型的喷流天体,是 SS433。已经公认,SS433 是一颗致密星,它的模型是致密星周围有一吸积盘,沿着盘的轴,有喷流射出。由于盘的进动也导致喷流进动。因此喷流上的辐射将有红移蓝移的周期性变化,图10表示来自 SS433 上下两个喷流的辐射的波长,有周期性的变化。

射电源或类星体的尺度要比恒星大上百万倍,但其喷流的性质却十分相似。的确,目前对两种喷流几乎采用完全相同的模型去说明。这种模型的简图如图11所示。它的中心是一黑洞,吸积盘围绕着它。黑洞不断“吞食”缠绕着它的磁场,因之,不断去掉缠绕把磁

在寻找更高 T_c 材料,阐明新材料的超导机制及开发新超导材料的技术应用方面均存在着美好诱人的前景,它给全世界科学工作者带来极好的献身机会。超导研究和开发的热潮还将长时期持续下去,可望不久的将来会在上述三方面有进一步的突破,从而对人们生产、生活带来难以估量的重大变革。