

得很,但更重要的是,人们目前对氧化物高 T_c 超导体性质的理解在很大程度上依赖于它们的结构知识.

然而,仅知道理想结构(或称为平均结构)还不够,我们还必须知道晶格缺陷以及它们的排列(缺陷有序度)才能把结构与超导电性质联系起来,并用结构方面的知识来发掘更深层的物理机制和作为探索新材料的向导.这就是说,高温超导机制是结构敏感性的.

如前面所述,铜氧化物超导体的共同特征是一个或一组 CuO_2 面的存在.在这种平面内,铜原子基本排成方阵,每个铜原子又与它的周围(与它相距约 0.19nm)的4个氧原子键合着(参见图33.3和图33.5等).最先发现的高 T_c 铜氧化物超导体 $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ 由一个 CuO_2 层和2个皱折的 LaO 层周期堆积而成.后来发现的各种铜氧化物超导体都是这种层状结构的变形,即总是以 CuO_2 面为基础的.

关键的 CuO_2 面可以是单层的,也可以是复层的.复层(结构)情况指每组 CuO_2 面间都由金属原子(如 Y 或 Ca 等)面隔开.复层之间又嵌入不同层数的金属氧化物层,如 LaO , BaO , CuO , TlO , BiO 或 PbO (嵌入层).图33.5所示出的 90K 超导体 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 含有由 Y 原子面分开的双层 CuO_2 面.分开这些双层 CuO_2 面的嵌入层含有 Ba , Cu 和 O 原子.改变复层中的 CuO_2 面数和隔开这些复层内 CuO_2 面的金属原子以及嵌入层的化学性质、厚度和结构就可能获得很大数量的化合物.因而现在已发现了大量的铜氧化物超导体是不奇怪的.这一节要讨论这种铜氧化物中的结构缺陷对高温超导电性的影响,即结构敏感的超导电性质.

(a)电荷转移模型 从铜氧化物超导体的共同结构特征中得到的自然模型应当是,超导电性起源于 CuO_2 平面,而嵌入层以某种方式提供载流子或超导电性必需的耦合机制.基于这一假设,把层状结构的铜氧化物超导体看成是由导电层(CuO_2 复层)和贮(存)电(荷)层(嵌入层)是很有益的.这个模型被称为“电荷转移模型”.导电层中载流子数由整体的化学性质和导电层与贮电层间的

电荷转移量所控制. 电荷转移量又与结构、原子的氧化态及电荷转移和贮电层中的金属原子的氧化或还原间的竞争有关.

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ 是电荷转移模型已应用的最广泛而又最简单的系统. 此化合物的一个特点是它的铜原子起作两种作用. 一个晶胞中有两个铜原子($\text{Cu}2$)在导电层, 第三个铜原子($\text{Cu}1$)位于贮电层, 并形成 $\text{Cu}-\text{O}$ 链. 它的氧含量可有很大变化, 从每晶胞6个到7个原子 ($0 \leq x \leq 1$). 这一氧含量的变化是 $\text{Cu}-\text{O}$ 链中的氧原子变化引起的. 当每晶胞有7个氧原子时, 氧原子是完全结构有序的, 并形成 $\text{Cu}-\text{O}$ 链. 当这些位置上的氧原子逐渐丢失时, 有序化程度也相应地降低, 也就是—些氧原子转移到位于两个 $\text{Cu}-\text{O}$ 链之间的 a 轴的中点上去, 直至最终在这两类位置上氧原子的占有率相同(参见图33. 7), 发生正交到四角相变.

以上氧含量变化的主要影响是改变链上铜原子的氧化态. 一般来讲, 其氧化态决定于它周围氧原子的数目及配位. 氧含量改变的次要影响是在贮电层和导电层间转移电荷. 在电子转移到贮电层时导电层中就产生了空穴载流子. 这种电荷重新分布可由导电层中铜原子氧化态的变化测出. 一种比较精确量度这种氧化态变化的方法是利用这种铜原子($\text{Cu}2$)的价键长来计算价键和(bond valence sum). 这样的计算给出 T_c 与导电面上铜原子的有效电荷之间的关联(图33. 16). 此图示出的惊人的相关性是电荷转移模型在理解层状氧化物超导体时的可靠性及用途的证据.

类似的电荷转移思想也可以用来说明其它层状氧化物超导体的超导性质与其结构之间的关系. 在每种情况下, 单层或复层 CuO_2 面可当作导电层, 嵌入的金属-氧构成的一层或多层可当作贮电层. 改变贮电层的化学方面就能通过电荷转移过程改变导电层的载流子数目. 改变贮电层化学方面的方法一般可由结构缺陷的产生而达到.

(b) 缺陷的掺杂效应 在 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ 中, 上述缺陷就是按有序或无序方式占据这一结构中链区位置的氧原子. 缺陷密度可在很大范围变化, 致使其性质可从绝缘的变到超导的. 虽然并非所有

铜氧化物超导体都有如此大的缺陷密度范围,但大部分都可由取决于贮电层中缺陷的掺杂效应来理解。

贮电层中产生缺陷有一个简单的几何解释.对于大部分铜氧化物结构,导电层 CuO_2 面和贮电层的金属-氧平面并不匹配. CuO_2 面控制单位胞的尺寸,而嵌入的贮电层被迫与之匹配.嵌入面上的原子被迫弛豫到可接受的价键长的位置上.因此而产生的多余空间有利于填隙缺陷(如填隙氧原子)的形成或金属原子位置上的代换缺陷的形成。

这种行为的最简单的例子可能是 La_2CuO_4 . 这里 La_2O_2 层中的填隙氧原子就和掺杂效果相同:使导电层 CuO_2 中产生载流子(空穴). 图33.17示出 $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ ($\delta \geq 0.08$) 的缺陷结构. 将 La_2CuO_4 掺 Sr 以代换部分 La 原子(形成 $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$)或掺 O 以形成有填隙氧的 $\text{La}_2\text{CuO}_{4.08}$ 都能获得 T_c 约为 35K 的超导体. 假设 Sr, La 和 O 的氧化态分别是 2+, 3+ 和 2-, 则这两种掺杂机制产生的自由电子数的净变化是一样的。

从结构观点看,最复杂的掺杂和电荷转移的例子是在层状铜氧化物超导体中插入 Bi 或 Tl 层. 我们已知,这些化合物的一般的分子式可写成 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4}$ 或 $\text{Tl}_m\text{Ba}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+m+2}$ (m 和

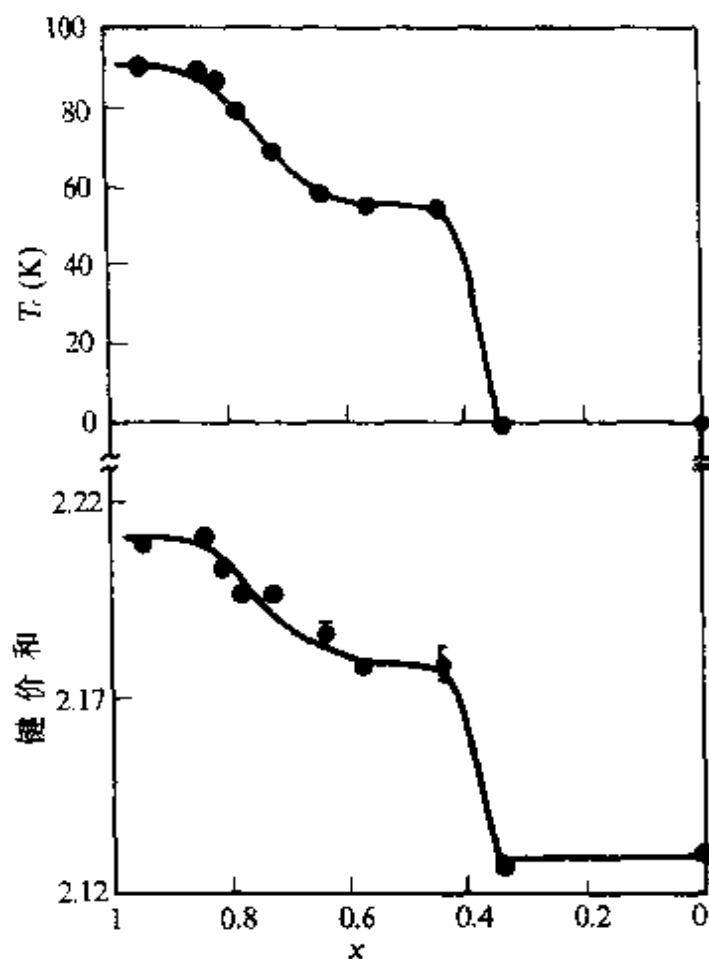


图33.16 电荷转移模型的证据.上部:转变温度 T_c 与氧含量 x 的关系;下部:导电层中铜原子键价和与氧含量 x 的关系。

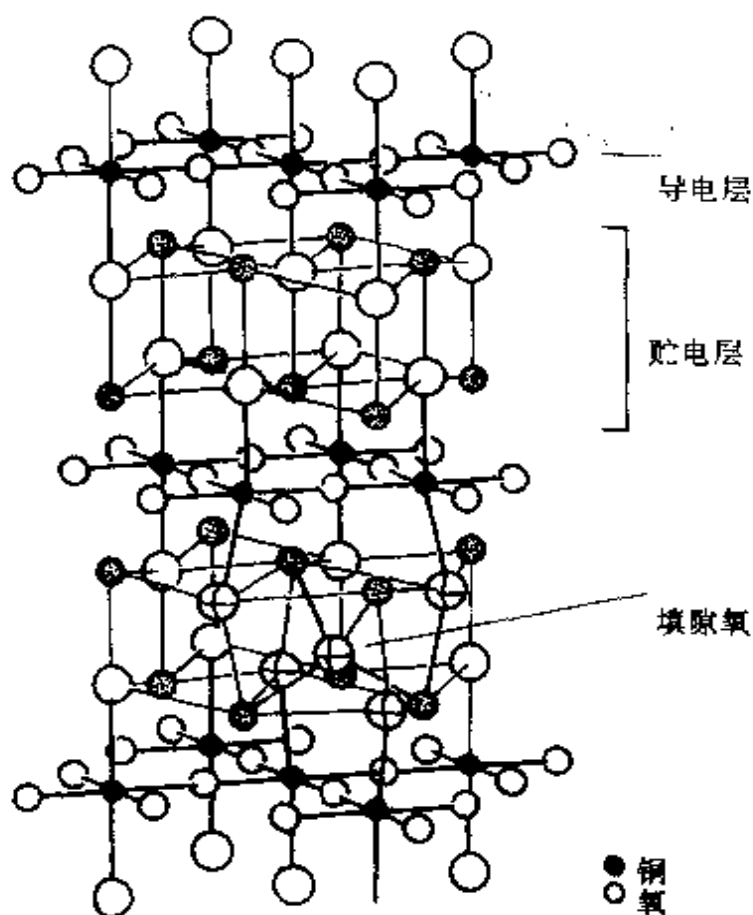


图33.17 $\text{La}_2\text{CuO}_{4-x}$ 的缺陷结构. 缺陷氧离子占据和贮电层中4个 La 原子配位的位置. 为此, 最近的氧原子被推离它们的正常位置约0.05nm.

n 都是整数). 此时, 贮电层中可能的缺陷有金属位置的缺位或错位, 氧空位或填隙氧. 由于有这样的话, 至今为止还未完全弄清楚这些缺陷是怎样控制导电层中载流子浓度的.

以 Bi 系为例, CuO_2 层与嵌入层的失配是如此严重, 以致结构表现出无公度的调制. 这就使情况大为复杂化了. 在这一系统中, 原子位置不再有原胞中的理想平移对称性了, 而是从其理想的有

周期性的位置发生位移, 不再和它们下面的原胞有公度 (参见图 33.14 和图 33.15). 对 Bi 系, 调制包括原子的位移和金属原子的错位, 这些都会影响 CuO_2 和嵌入的贮电层. 对有调制结构的 Bi2212, 深入的 X 射线衍射研究证明, 其中的缺陷包括 Bi 替代了部分 Sr 和 Ca 原子, Sr 原子又替代了部分 Ca, Sr 位置的空穴以及调制边缘的氧填隙. 尽管如此复杂, 计算得到导电层中 Cu 原子的氧化态是 2.21, 和其它铜氧化物超导体中的最佳值符合得很好. 因此可以说, 即使对 Bi 系和 Tl 系这样的复杂系统, 只要弄清各种缺陷, 电荷转移模型仍很有效.

有些化合物, 电荷转移与贮电层中的金属离子的氧化或还原

之间的竞争会使缺陷化学、电荷转移及超导电性复杂化. 例如, 对 $\text{Pb}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_x\text{Y}_{1-x}\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$ (参见图 33. 12), 导电层是由 Y 或 Ca 分开的两个 CuO_2 层, 和 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$ 是一样的. 贮电层是 $2\text{SrO} + 2\text{PbO} + \text{CuO}_2$, $0 < \delta < 2$. 和 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$ 类比, 人们会预期贮电层中氧含量增加将提高 T_c , 但情况恰好相反. 有最高 T_c 的超导成分相当于贮电层中 Cu 为 $1+$, 而导电层中的 Cu 则有所需要的 $2+$ 以上的氧化态. 因此此化合物铜的平均氧化态低于 $2+$. 过量 O 离子会氧化 Cu^{1+} 为 Cu^{2+} 以及氧化一部分 Pb^{2+} 为 Pb^{4+} . 结果使 Pb^{2+} 和 Pb^{4+} 有序化, 它正好阻止电荷转移和导电层中载流子的产生. 导电层中 Cu 离子的氧化态降低了, 超导电也被破坏了. 导电层中 Cu-O 键长的测量确认这种化合物电荷转移模型仍旧成立, 不过嵌入层中复杂的氧化和还原使解释复杂化了.

(c) 缺陷破坏超导电性 缺陷也能破坏那些本来是超导的铜氧化物的超导电性. 研究得最多的可能就是那些涉及各种位置上元素的代换引起的缺陷. 例如 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ 中 Pr 代 Y, Fe, Co, Ni 等代 Cu. 这类人为缺陷对探测铜氧化物超导体的性质是很有用的. 但这里讨论那些本征缺陷 (即在正常合成这些物质时产生的缺陷), 因为理解这些缺陷对合成新型高温超导体可能更有用.

最重要的例子是在导电层中形成的缺陷. 最先在 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ 的 CuO_2 导电层中的氧空位的形成中发现了这种情况. 此材料的 T_c 随 Sr 含量增加到 $x = 0.15$ 时达到最高值 35K. 对于在 1atm 的氧气中制备样品, 如果进一步增加 Sr ($x > 0.15$), 则氧空位将在导电层中形成, 其结果就破坏了超导电性. 不过, 现在还不清楚是氧空位抵消了所掺的 Sr 还是打乱了导电层.

在最近发现 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CaCu}_2\text{O}_6$ 中的 60K 超导电性也使人们注意到缺陷破坏超导电性的重要性. 这个系的结构示于图 33. 18, 过去一直未观测到它的超导电性, 尽管人们把它的成分调整到使 CuO_2 上的铜离子达到对超导最有利的 $2.2+$ 到 $2.3+$. $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CaCu}_2\text{O}_6$ 的超导成分的特征是导电层中两个 CuO_2 平面间的金属原子位置 (即 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$ 中 Y 的位置) 为 Ca 独占. 而当在它的

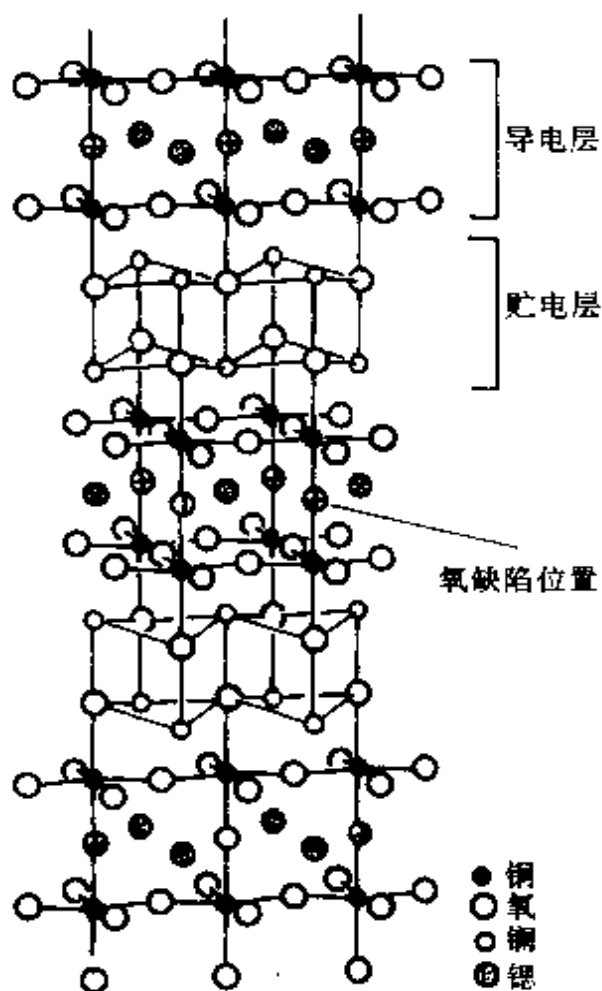


图33.18 $\text{La}_2\text{SrCu}_2\text{O}_{6+x}$ 结构, 当氧原子部分占据导电层中接近锶位置的缺陷时, 就破坏了超导电性, Ca 替代 Sr, 以及 La 和 Sr 替代一些 La 就得到超导的 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CaCu}_2\text{O}_6$, 较小的 Ca 离子半径阻止 O 原子占据缺陷位置。

$x=1$ 到 $x=0$ 时, 结构就可以从正交逐步变成四方, 有序程度也发生相应的变化, 实际上在高温时确实观测到这种正交到四方相的连续相变过程。

在低温时行为就较复杂, 因为链上的和链间的氧原子间的相互作用会引起各种有序结构, 图 33.19 示出的是计算出的 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6-x}$ 的相图, O I 是 123-O 相 (正交相), T 是 123-T 相 (四方相), 都已讨论过了, O II 相是有序的正交结构, 其特征是在理想

非超导成分时这一位置为大的 La 或 Sr 离子占据, 从而允许氧原子来占据靠近 La 或 Sr 原子的位置 (图 33.18 中示为氧缺陷位置) 和 CuO_2 面中 Cu 原子之间的位置, 显然, 是这些过量的氧原子打乱了 CuO_2 导电层的二维性质而破坏了超导电性。

(d) 缺陷有序化与超导电性 现在越来越明白, 缺陷的有序化对超导电性也有重大影响, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ 一直是研究这种影响的模型系统, 因为它的缺陷密度和有序化程度的变化范围大, 此点前已提及, 在氧浓度最大 ($x=1$) 时贮电层中氧原子位置的一半是被占据的, 即沿 b 轴的氧位置全被占据而形成完整的 Cu—O 链, 结构是正交的 (图 33.5), 当氧浓度最小 ($x=0$) 时不存在 Cu—O 链, 结构为四方的, 因而当氧浓度从

成分 $x=0.5$ 时有填满的和全空的交替 Cu—O 链而形成参数 a 扩大一倍的超晶胞. 这样的计算还得到另外的相当于较复杂氧有序化的一些相, 不过图中未示出. $O\text{I}$ 相及许多这些计算所预言的相都为缺氧样品的衍射实验所证实. 但是缓慢的扩散运动仅导致短程有序的各种相的形成, 因此, 妨碍了实验上证实另一些计算所得到的相图.

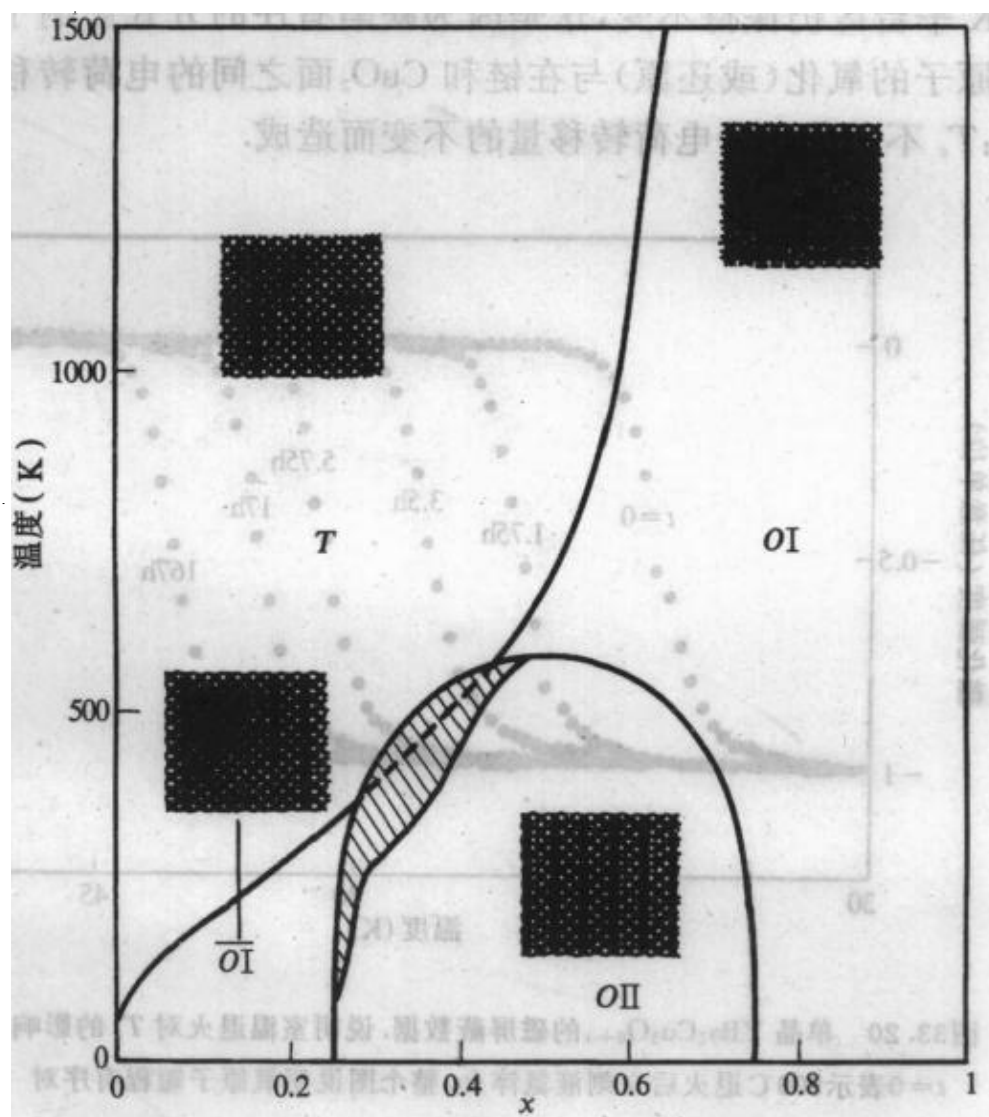


图33.19 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ 的相图. $O\text{I}$ 是正常的正交相, T 是正常的四方相. $O\text{I}$ 是有序的正交相. 其中点和圈是占据的 O 位和空着的 O 位. 链示意 Cu—O 链的交替, 产生了沿 a 轴的超晶胞. 各插入图示意蒙特卡罗模拟所得的结构图.

尽管有这类实验上的困难,这种缺陷有序化对超导电性的影响却是很清楚的.特别是所谓的 $\text{YBaCuO}_{60\text{K}}$ 平台[氧含量变化时 T_c 保持不变(见图33.16)]是与 O II 有序相的形成有关的.最能直接证实这一结论的实验可能就是观测从高温淬火的缺氧 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6-x}$ 的样品未见有60K平台,而用低温方法制备的同类样品确有明确的60K平台.人们认为,转变温度 T_c 在氧含量变化时,在60K平台区仍保持不变,这是因为缺陷有序的方式影响了链上的铜原子的氧化(或还原)与在链和 CuO_2 面之间的电荷转移间的竞争; T_c 不变是由于电荷转移量的不变而造成.

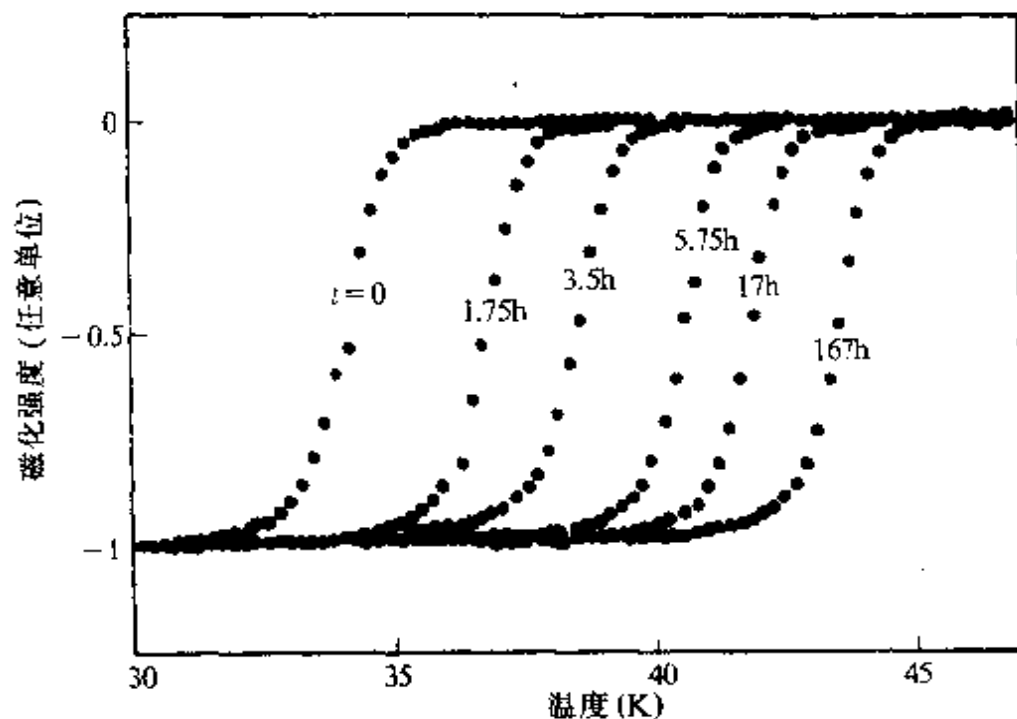


图33.20 单晶 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6-x}$ 的磁屏蔽数据,说明室温退火对 T_c 的影响.

$t=0$ 表示500°C退火后立刻液氮淬火.整个图说明氧原子短程有序对 T_c 的影响.

缺陷的短程有序也强烈地影响超导电性.如下的实验使这一结论变得很清楚:当缺氧的 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6-x}$ 样品中的氧原子在室温下向有序态扩散时,同时监视它的结构和超导性质.在室温,扩散长度是短的,约为1nm/24h,因而结构有序只发生在短程上,譬如

是几个原胞的尺度,但对超导 T_c 的影响却很大(图33.20),先将 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.15}$ 单晶在500°C平衡化处理,这时的氧气压要适当(图33.9),然后将它用液氮淬火以冻结已得到的500°C时的氧原子状态,并立即测量 T_c 。此后再将样品反复加热到室温,每退火一次就测量一次新 T_c 。结构测量肯定, T_c 的系统增加是由于氧原子的扩散以更接近其室温平衡相图造成的短程有序化所致。这些测量使我们要提出的问题是:如何定量地估价缺陷的短程有序化对超导性质的影响。很清楚,短程有序化使导电层中有了额外的载流子,导电层中 Cu—O 键长,显示出根据电荷转移模型预期的由 T_c 增加造成的收缩。一种简单的解释是短程有序化使贮电层中配位不利的铜原子数减少。按化学术语来讲,这时的电荷转移是因为链上 Cu 原子的氧化态是配位几何学及配位数的函数。如果链上的 Cu 原子的氧化态变了,则面上 Cu 原子也要响应。成熟的电子结构计算得到相同的结论:小段 Cu—O 链的形成或贮电层的有序态提高了导电层载流子的浓度。

我们现在讨论的问题是有棘手之处的,即对超导性质产生影响的有序畴,若由实验来测定是太小了。蒙特卡罗(Monte Carlo)计算机模拟提供了讨论这一问题的途径。有人用这种方法能预言 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.15}$ 的 T_c 如何随氧含量变化。不过目前这仍是一种需要发展的方法。

总之,虽然所有已知的铜氧化物超导体的平均结构都已确知了,但只有当结构知识扩展到局域尺寸时,我们才能由结构信息来理解超导性质。我们必需研究缺陷和它们的有序态。目前,只有少数铜氧化物的结构知识达到这样的水平。现有的大部分实验技术还不足以研究缺陷的局域有序化,而这种短程有序化却足以显著地改变超导性质。

但已详细研究过的一些系统的结果说明了电荷转移模型的成功,同时也说明了铜氧化物高温超导体的高温超导电性的惊人的结构敏感特性。

Ⅲ 正常态性质^[181]

铜氧化物高温超导体的正常态性质表明它属于普通金属,不过这种金属又和一般金属不一样.正是这种与众不同的金属性引起了人们极大兴趣,人们把研究和理解它们的异常作为理解高温超导电性的一个极重要的方面.本节扼要讨论正常态性质的几个方面:输运性质,磁性质,电子结构和费米面等等.

§ 33.8 铜氧化物的相图

据上节讨论,铜氧化物可以看成是这样的特殊材料:它由导电层和贮电层交替堆积构成,导电层含一层或多层 CuO_2 面.导电层对超导电性是关键性的,其中的载流子的多少和有无(或正负)可通过调节与其相邻的贮电层的缺陷或自身层内的缺陷而完成.例如用“ Ce^{4+} ”代换 Nd_2CuO_4 中的“ Nd^{3+} ”(在贮电层中)便可在导电层中形成负载流子(电子),如此等等.由于掺杂数量不等,可使母体物从绝缘体变为超导或进一步变为正常导体.

图33.21示出 p 型铜氧化物高温超导体的相图,它表示当载流子(空穴)浓度变化时,其电和磁的性质的变化情况.从图的左边的绝缘的、长程有序的反铁磁体开始,在空穴浓度变化约0.01—0.02(个/ CuO_2)时,有序温度(即奈尔温度)就迅速降低.当电子浓度偏离母相(未掺杂相)约0.1个/ CuO_2 时,金属的输运性质($T > T_c$)和超导电性($T < T_c$)同时出现了.可以看到,在低温区($T \rightarrow 0$),在电子浓度小于约0.2个/ CuO_2 时是没有金属(输运)性质的,也就是绝缘或超导的.在进一步向右时,材料变成有金属性但无超导电性,就和普通的非超导的金属一样了.实验证明,铜氧化物超导体虽有多种,但各种材料在其成分为能出现最高转变温度的成分时,物理性质却惊人地相似.下面以 p 型高温超导体为例说明这些共同性质.

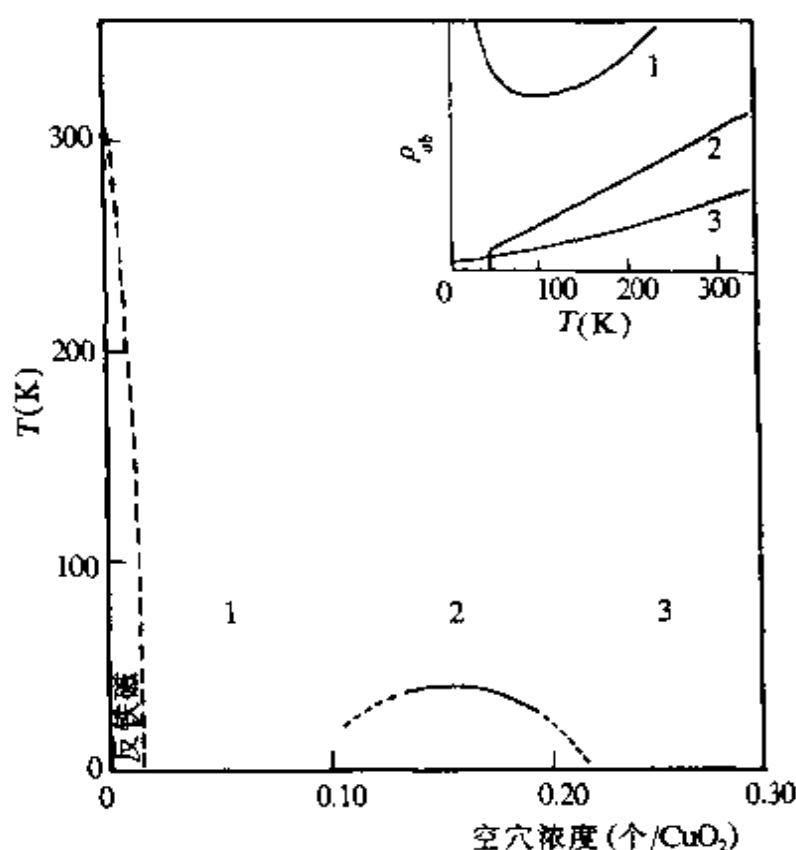


图33.21 铜氧化物超导体的相图. 当 CuO_2 导电层中载流子浓度增加时, 从左边的绝缘的、长程反铁磁有序的母亲相变到, 1: 短程磁有序的绝缘体 (自旋玻璃基态); 2: 有超导基态的金属; 3: 正常的金属. 右上角插图示出三种不同掺杂水平的材料的和 CuO_2 面平行方向的电阻率 ρ_{ab} 随温度的变化状况.

§ 33.9 正常态输运性质

正像我们从晶体构造可预计的那样, 层状结构的铜氧化物的电学性质是高度各向异性的. 例如, Bi2212 单晶沿 c 方向的电阻率 ρ_c 比 ab 平面内的 ρ_{ab} 高5个量级. 当然, 各向异性的程度随化合物而变, 并且反映了贮电层阻止电子在导电层之间运动的能力. ρ_c 和 ρ_{ab} 的特性也不同. ρ_{ab} 和普通金属一样, 随温度升高而增加. ρ_c 却类似于半导体, 随温度升高而降低. 可能的例外是各向异性程度最低的 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$. 有报道说, 它的 ρ_c 虽然仍比 ρ_{ab} 大10倍, 但具有金属

特征.

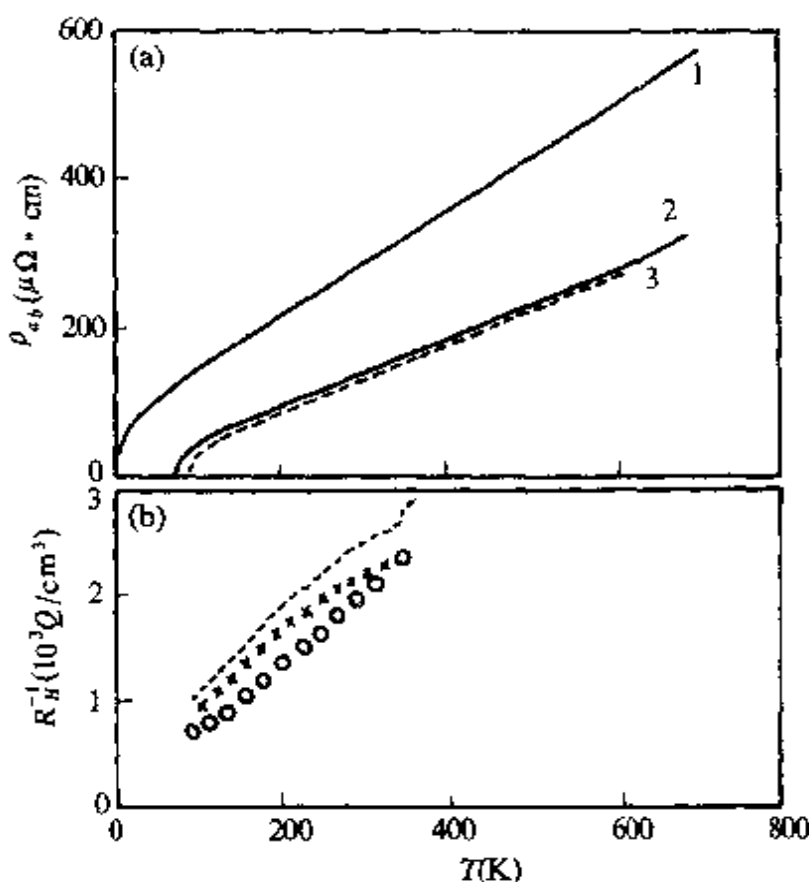


图33.22 不同铜氧化物的电阻率和霍尔系数. (a)电阻率 ρ_{ab} 都相似并随温度线性地变化, 线性温区也很宽. 1. $\text{Bi}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_6$; 2. $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{Ca}_{x-1}\text{Cu}_2\text{O}_8$; 3. $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$; (b)霍尔系数的倒数. 由3个不同 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 单晶的测量所得结果(由点, 叉和圈号分别标出)显示了整个测量温区的强烈温度关系.

图33.22示出若干单晶体的 $\rho_{ab}(T)$ 曲线. 值得注意的是, 不同铜氧化物的电阻率数值接近. 在很宽的温区中, 它们近乎线性地随温度变化而变化(外推到绝对零度的), 剩余电阻率非常小. 这些 $\rho(T)$ 曲线惊人的相似性是不同的晶体结构的物质中都是由 CuO_2 平面起关键作用的很有说服力的证据. $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 的电子平均自由程在100K时的估计值为10–20nm. 这和它的0.38nm的晶胞参数相比是算长的了. 因而其中的电子受到散射是弱的, 属于“净极限”. 各材料的电阻率随温度的变化率 $d\rho_{ab}/dT$ 集中于 $0.5 \mu\Omega \cdot$

cm/C 的狭窄范围内.

撇开直流电导率 $\sigma_0(T) \equiv 1/\rho_{ab}(T)$ 来看由光学法测量的依赖于频率的电导率 $\sigma(\omega, T)$ (图33. 23), 则可以更清楚地看到其“不正常”的正常态性质. 粗看起来, 迅速减小的 $\sigma(\omega)$ 曲线的低频部分使人想到载流子是受到与频率无关的概率 $1/\tau_0$ 的散射, 这和简单金属相同. 但是这种具有常 τ_0 模型 (洛伦兹型, 宽度 \hbar/τ_0 近似地为 kT) 预言的最简单的散射形状严重地偏离了实测的 $\sigma(\omega)$ 曲线. 在因载流子受激 (诸如受声子等) 散射的模型中, 所测的 $\sigma(\omega)$ 曲线的自洽描述需要散射概率依赖于温度和频率这两者. 铜氧化物的奇特的电荷动力学特征是反映在散射概率的形式: $\hbar/\tau^*(\omega, T)$ 是由 kT 或 $\hbar\omega$ 中的大者给出. 所提出的具体的函数关系中有一种是 $(\hbar/\tau^*)^2 = (\alpha kT)^2 + (\beta \hbar\omega)^2$, α 和 β 都是数量级为1的常数. 这些结果意味着载流子与一个频率远高于声子, 而且能量范围很宽的激发谱相互作用着. 在激发能为几十个电子伏特范围内, 电导能力的增强也表示有不同能带之间的电子激发.

拉曼散射研究发现的电子激发则很可能与导致 $\sigma(\omega, T)$ 的散射密切相关. 普通金属的经验是, 因导至粒子-空穴激发的光散射频谱大约只延伸到频率为 50cm^{-1} 的量级 ($1.5 \times 10^{12}\text{Hz}$). 与此相反, 铜氧化物的电子激发谱是连续而宽广的. 拉曼光谱响应函数的虚部 R'' 的若干重要特征示于图33. 23(b) 中. 图中表示出一些声子散射引起的明锐谱线条. 在能量低于 $k_B T$ 的低能部分, 谱线随 ω 趋向零而线性地趋近于零 (图中点线示出). 插图示出谱线的斜率在 T_c 以上温度正比于 $1/T$. 谱的高能部分是一个宽平台, 延伸到 1eV (约 8000cm^{-1}), 说明高能激发的连续而宽广谱. 现在还不清楚这种宽频范围的激发是自旋激发还是自旋与电荷激发并存引起的. 从输运和光散射实验得出的一个重要结论是低能激发, 并无和温度本身以外的任何其它量的关联.

和电阻率紧密相关的是霍尔效应. 霍尔效应是电导率能量的非对角元素的量度. 在简单金属中, 霍尔系数 R_H 反应载流子浓度, 因而只与温度有很弱的关系. $1/R_H$ 与温度的关系已示于图

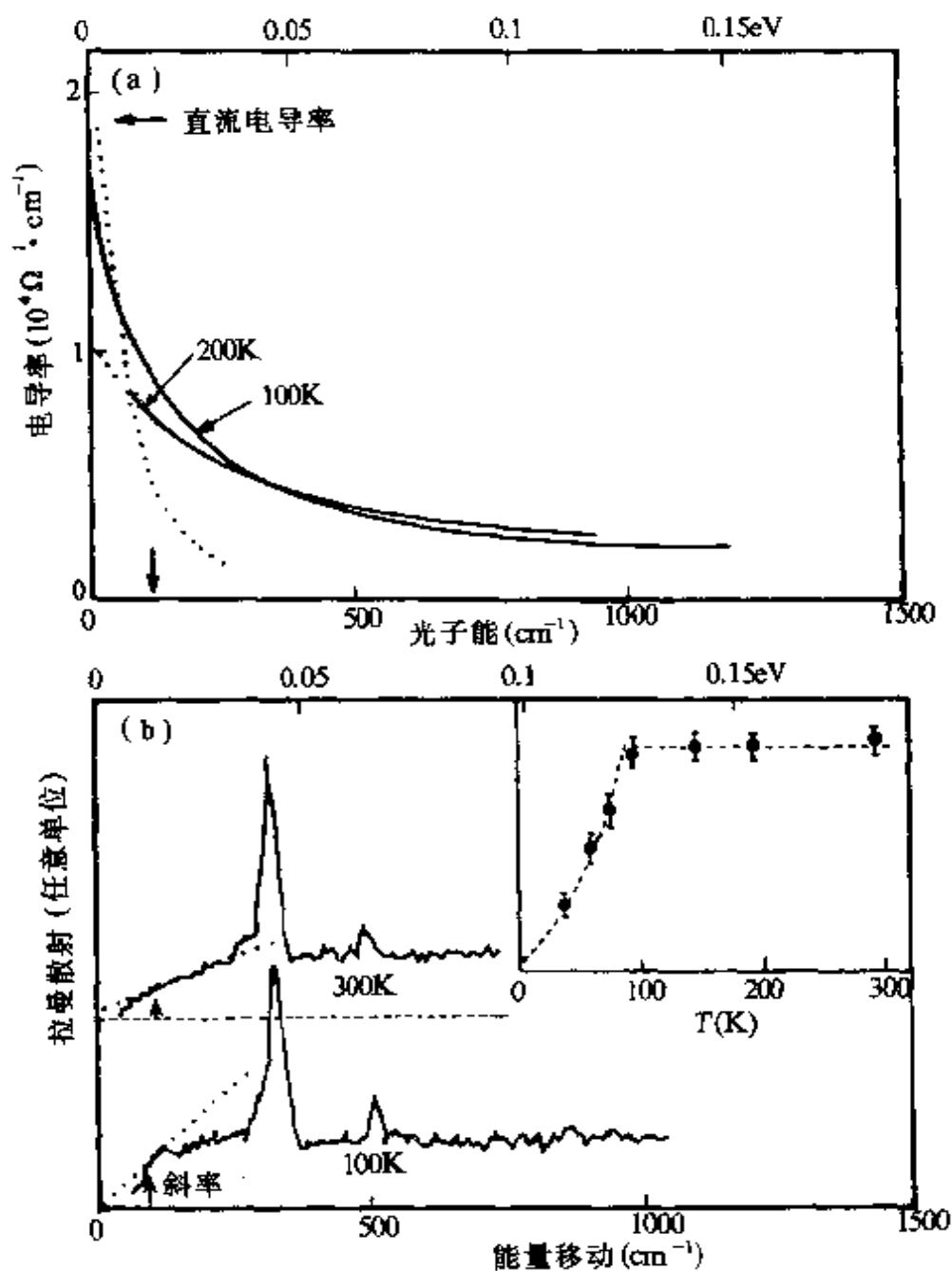


图33.23 处在92K以上的金属态的 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 的电荷动力学特征, (a)与频率和温度有关的电导率 $\sigma(\omega, T)$, 说明载流子与能量范围很宽的激发谱相互作用, 右实线是100K;左实线是200K;点线是由简单常散射概率 $1/\tau_0 \approx kT/h$ 模型计算的 σ . 箭头所示能量为 $k \times 200\text{K}$; (b)拉曼散射谱, 说明不同温度时有相同的特征, 详见文内说明. 插图是说明 T_c 以上温度谱线斜率正比于 T^{-1} 的.

33.22(b)中(也是 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 单晶样品的). 由 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 和其它体系的高质量单晶的研究发现, 实验观测到的 R_H 的强烈温度关系是铜氧化物超导体的一种共同内禀特性. 对普通金属, 只有温度降低到远低于它们的德拜温度 Θ_D 时(一般是 $T < \Theta_D/2 \sim \Theta_D/5$)才发现霍尔效应与温度有很强的关系. Θ_D 是材料的声子特征能量的量度. 对于123化合物, Θ_D 约为400—450K. 因而所观测到的霍尔效应与温度强烈相关现象并非由电子-声子散射引起的. 假设存在几种载流子, 譬如说由不同能带激发的、有效质量不同的所谓重的和轻的电子和空穴, 并以此来解释上述的 $\rho(T)$ 和 $R_H(T)$ 的反常也不成功, 因为这将导致载流子浓度和迁移率与温度的关系发生混乱.

§ 33.10 正常态磁性质

未掺杂的超导铜氧化物的母相是一些磁性绝缘体, 其磁性质已经清楚了. 近乎填满的 Cu^{2+} 的 $3d^9$ 壳层的磁矩在二维方阵上形成 $\frac{1}{2}$ 自旋的海森堡系统. 强反铁磁超交换 J (10—130 meV) 是相邻铜位置间的主要相互作用. 弱的层之间的耦合导致长程三维反铁磁有序(发生于温度远低于 Cu_2O 面内的交换能区). 对奈尔温度约为330K 的 La_2CuO_4 已进行了系统的研究, 以期发现量子效应. 然而人们却发现, 静磁化率和自旋激发都可以用经典模型来很好地描述. 量子效应只引起小的数字上的修正, 不导致量子挫败 (quantum frustration) 或其它新性质的动力学.

引入载流子后就观测到磁响应的逐渐变化. 在 T_c 和400K 之间的温度, 高品质样品 (T_c 最高) 的静磁化率仅与温度有很微弱的关系. 但对具有不同 CuO_2 层的体系, 静磁化率却随导电层中 CuO_2 层数的增加而系统地增加, 每一平面约贡献 $1.5 \sim 1.8 \times 10^{-2}$ SI/mole 的自旋磁化率.

核磁共振和核四极共振已被用于自旋动力学的研究, 因为核磁矩耦合到电子自旋自由度, 并可探测磁化率的低频极限. 基本是

探测局域磁化率的核磁共振耐特移动(NMR Knight shift)在铜和氧位置上表现出相同的温度关系,与宏观测量的静磁化率相似,因而单种自旋系统的描述似乎是恰当的.

自旋动力学的另一个方面可用核磁矩弛豫率来描述.实验发现,铜和氧的核弛豫率在大小和温度关系上都显著地不同.这一差别是铜氧化物在金属态时候的另一个特点,并且一直被解释为源于磁化率 $\chi(q, \omega \rightarrow 0)$ 的某种波矢(q)关系.根据Cu原子和O原子的几何位置,从这些核磁弛豫得到结论: $\chi(q, \omega \rightarrow 0)$ 在布里渊区的角上 $[q = (\pi/a_0, \pi/a_0), a_0$ 是点阵参数]增强了.这种增强被解释成自旋之间存在强反铁磁相关的证据时就成了一些高温超导理论的基下内容.有可能支持这种解释的、判断性的中子散射实验目前还没有,因为现在还不能制备尺寸足够大的高质量单晶样品以进行这种实验.

对 T_c 较低的、成分接近反铁磁区的超导体(即图33.21中所示的低载流子浓度区)的自旋动力学却十分不同.静磁化率、耐特移动以及核弛豫率都在室温以下的温区随温度降低而减小.一般认为,这些减小说明低频自旋激发的抑制,它来源于激发谱中的膺能隙,情况和 $s=1$ 的反铁磁体的线性链的自旋能隙相似.

§ 33.11 电子结构和费米面

在费米能 E_F 附近的电子态是很重要的,因为它们决定着输运性质. Cu^{2+} 和 O^{2-} 之间的键合具有离子键和共价键两种特征,并包括着 $\text{Cu}3d$ 和 $\text{O}2p$ 轨道.共价键合的根本原因是 $3d$ 能级和 $2p$ 能级的接近,因而是这两种元素的特殊结合. $\text{BaBi}_{1-x}\text{Pb}_x\text{O}_3$ 超导体中 Pb 和 Bi 的 $6s$ 能级和 O 的 $2p$ 能级也具有相似的能量简并度.各种类型的电子谱都证实了 Cu 和 O 的共价混合,并揭示那些最高的电子占据态即接近 E_F 的那些态有 $3p$ 和 $2p$ 两者的特征,而后者的特征($2p$)更明显.结果,由掺杂而引入导电层中 CuO_2 面的空穴,并不仅仅位于 Cu 或 O 的位置,而是有混合的特征.

更重要的是费米面是否存在及其形状如何的问题.我们知道,

费米面是动量空间中电子占据态急聚变化,产生粒子-空穴对需要的能量降为零的那些态的轨迹.在费米面为球面的简单金属中, $T=0$ 时动量 k 小于费米动量 k_F 的态全被占据,而 $k > k_F$ 的所有态全空着.一般来讲,费米面的形状决定于电子能量的动量关系 $E(k)$, $E(k)$ 也体现出电子能带结构.不同材料的 $E(k)$ 是不同的.各种材料,包括复杂的铜氧化物的能带结构的计算已取得了很大进展.当人们考虑到铜氧化物中电子的强相关作用时,费米面的存在并不是很明摆着的事.

光发射电子谱是一种用于研究 $E(k)$ 的实验工具.实验中,测量发射强度与能量及发射角(相对于晶体的对称主轴)的函数关系.现有的最好结果是 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ 的.样品是在真空中解理,因而有干净和稳定的表面.主要结果是,所测得的、经能带计算的、在 k 空间中跨过费米面的那些点的 $E(k)$ 肯定了费米面的存在.此外,比较难的、但也是重要的一些细节,诸如峰的形状和背景强度等也能进行分析,以确定用普通费米液体描述是否合适.虽然近年来实验技术已有显著进步,但现有的分辨能力还不足以给出不含糊的答案.但也有些论证说,现有的谱结果已显示非常规的费米液体性质.关于这点的一个迹象是能量为 E 的电子态的寿命延长,以 $|E - E_F|^{-n}$ 的形式增长,其最佳值是 n 接近于1.而对通常的郎道费米液体, $n \geq 2$.

比热和自旋磁化率的测量能探测能量在 E_F 附近约几倍 kT 的范围内的电子态密度.实测的态密度值和带结构计算结果相差不超过2倍,因而说明了由于相互作用(譬如说与声子的相互作用)只导致态密度的小增加.

因而,从所考虑过的如下性质中:电子态密度展宽;电导率测量推得的电载流子弛豫时间与温度和频率的特征关系;拉曼散射谱中宽广的电子激发谱和 Cu 与 O 的核弛豫率的不同,人们从不同方面看到了近二维的铜氧化物电子态的特殊性.

IV 超导态性质^[161]

铜氧化物高温超导体的超导态性质和经典的低温超导体的超导态性质没有定性上的差别. 它们是 T_c 高的、各向异性的高 GL 参数的 II 类超导体. 对这个问题人们并无争议. 这一节的讨论集中在超导性质概貌、能隙的测量结果及有关机制上的内容.

§ 33. 12 超导态的概况

发现铜氧化物具有高温超导电性后, 很快就知道此中包含有准粒子(电子)的配对, 也就是存在库伯对. 有效电荷 $e^* = 2e$. 与此有关的实验有交流约瑟夫森效应的观测, 磁通跳跃的测量, 直接测量磁通量子 ϕ_0 的大小和李特尔-派克斯(Little-Parks)振荡实验等. 安德列也夫(Andreev)散射实验结果则表明, 库伯对是由动量相反的电子组成的. 超导电性涉及的方面很多, 这里只述及一些最有兴趣的方面, 也就是配对机制的研究, 能隙 $\Delta(k, T)$, 相干长度 ξ 和磁穿透深度 λ .

铜氧化物的令人瞩目的层状结构不仅影响正常的电子性质, 而且也影响超导态. 在某些方面, 这些化合物表现为弱耦合的超导片(即导电层)的组合. 从用各种方法的大量实验结果所得到的平行于和垂直于 CuO_2 平面的 ξ 和 λ 值已基本集中. 能搜集到最完整数据的是 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$. 此材料也是各向异性最低的. 在低温极限, 其 $\xi_{ab} = 1.4 \pm 0.2 \text{ nm}$, $\xi_c = 0.15 - 0.3 \text{ nm}$, $\lambda_{ab} = 140 \text{ nm}$, $\lambda = 700 \text{ nm}$.

作为比较, 低温超导体铌的 $\lambda = 35 \text{ nm}$, $\xi = 40 \text{ nm}$. 因而铜氧化物的这些特征长度就显得是(ξ_c 和 ξ_{ab})“两极分化”了, 这与这些材料的具体性质有关. 铜氧化物高温超导体是极端的 I 类超导体, 其 GL 参数 $K = \lambda/\xi \gg 1$, 并且属于“纯极限”. 即 $\xi(T=0)$ 远小于电子平均自由程(在 $T \rightarrow T_c$ 时为 $10 - 20 \text{ nm}$).

λ 大意味着外场穿透样品深度是大的. 这是由于载流子浓度低(典型浓度为 $2 - 5 \times 10^{21} / \text{cm}^3$), 因而不能有效而很快屏蔽外场

所致. 作为超导电子对即库伯对在空间延伸尺度的 ξ 非常小则是由一套具体材料参数决定的. 在 BCS 理论框架内, $\xi_0 = \hbar v_F / [\pi \Delta(0)]$, 式中 v_F 是费米速度, $\Delta(0)$ 是 0K 温度的能隙参数, 它正比于 T_c (BCS 超导体的 $\Delta(0)$ 是 $1.76kT_c$). $\xi_0 = 1.5\text{nm}$ 相当于 $v_F = 1.1 \times 10^7 \text{cm/s}$, 这和 Y123 化合物的典型测量值 $2\Delta(0) = 6kT_c$ 一致. 由于 c 轴方向的相干长度 ξ_c 仅为 0.2nm 的量级, 所以像 Bi 系超导体这样的材料中导电层被由两层 BiO 构成的贮电层隔开, 导电层之间只能是弱耦合相关联.

这种超导各向异性既对实际工作有很大的影响, 因为不利于大的载流能力, 也会产生磁通动力学方面的一些新奇的物理现象. 短的相干长度在理论和实践两方面都引起很大的兴趣. 对于每个 CuO_2 的电子不到 1 的低电子浓度, 相干体积中仅含有 5—10 个单位的 CuO_2 , 所以一个相干体积所具有的电子对数将小于 5. 这比低温超导体的情况小几个量级. 例如, 铅的一个相干体积中约有 10^4 个电子对. 它的超导电性可以由 BCS 配对理论很好地描述. 小的 ξ 使得样品在由正常态向超导态转变时产生显著的涨落现象.

短相干长度使制作超导器件遇到相当的麻烦. 这些器件都是基于隧道效应和邻近效应制作的. 这里会要求控制材料质量 (例如均匀性) 的尺度不能超过 $0.5\text{—}1\text{nm}$. 譬如说, 在制作超导电子学的关键元件“超导—绝缘—超导结”时需要淀积很薄的绝缘层时就要求这样的高质量. 但是短相干长度是有利于低温高场应用的, 这方面内容后面将有较多讨论.

短相干长度和高 H_{c2} 相联系 ($\mu_0 H_{c2} = \phi_0 / (2\pi \xi^2)$). 对 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, $\mu_0 H_{c2}$ ($\parallel \text{CuO}_2$ 面) 在低温时超过 100T . 这使高场强电应用的前景诱人.

§ 33.13 能隙

我们知道, 拆散一个超导电子对需要的最小能量是 $2\Delta(T)$, 也就是能谱中有能隙 $2\Delta(T)$. 对低温和高温超导体都是如此. 不过低温超导体的能隙一般是各向同性的, 也就是在费米上的任何位置

基本上有相同的 Δ 值. 在超流 ^3He 中以及重费米子超导体中, 在费米面上的某些点或某些线的位置上 $\Delta=0$. 至于配对机制, ^3He 是磁激发作媒介的, 重费米子超导体也可能是磁相互作用机制, 而不是声子机制. 因而对铜氧化物的配对机制就引起了很大的兴趣.

各种测量说明, 费米面上各点都有能隙, 也就是说对任何 k 都有 $\Delta(k) \neq 0$. 这一结论的根据是低温下超(电)流密度随温度的变化关系 $n_s^*(T)$ 的形状. n_s^* 正比于序参量的平方 $|\varphi|^2$, 可以认为是凝聚到超流基态上的载流子的百分率. 根据上述可知, $n_s^* = \lambda^2(0)/\lambda^2(T) = H_{c1}(T)/H_{c1}(0)$. 在像铝这类低温超导体中, n_s^* 在极低温 ($T \rightarrow 0$) 时是常数, 当温度升高时以 $\exp(2\Delta/kT)$ 方式下降, 这是因为有热激发. 相反, 如果 $\Delta(k)$ 在某些点或线上是零, 则就没有能隙. 而态密度就随能量 E 按线性律或抛物线律增加, 结果, n_s^* 随 T 增加就按幂律变化. 它和指数律变化的区别可由实验方式确定.

图 33.24(a) 示出有关 $n_s^*(T)$ 曲线的代表性结果, 是用 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 样品进行不同方法测量所得. 这些曲线在低温部分的“平台”清楚地证明, 在整个费米面上拆开库伯对都存在一个非零的能隙. 在 $T \leq T_c$ 时超流密度随温度升高而降低, 但降速快于弱耦合的 BCS 曲线, 并和电子比热在 T_c 反常所定出的 $2\Delta/(kT_c) = 6-7$ 曲线符合得很好. 在 $T \rightarrow 0$ 时的电子自旋磁化率曲线也说明肯定的非零能隙的存在.

还使用好几种谱线方法来测量超导能隙的大小及其与温度的关系 $\Delta(T)$. 例如已用了样品和计数电极之间排列方式不同的电子隧道谱, 高分辨的光发射谱, 光学谱和拉曼散射谱等等. 在 T_c 以下温度所作的拉曼谱中看到, 在某一特征能量 Δ 以下有一个上面讨论过的宽电子激发谱的减小以及声子频率和寿命的小小的变化, 相当于 $2\Delta/(kT_c)$ 是在 5 到 8 的范围, 比弱耦合的 BCS 值 3.5 大. 当然也有实验报道比值 $2\Delta/(kT_c)$ 是 3—4 范围的, 甚至还有些结果暗示能隙在 CuO_2 面上不是各向同性的. 值得一提的是, 有些结果还不能理解. 例如, 有的谱结果表明, 当能量低于 Δ 时态密度并不立即为零. 另一种是与能隙 Δ 相关联的特征谱线. 当温度趋近于

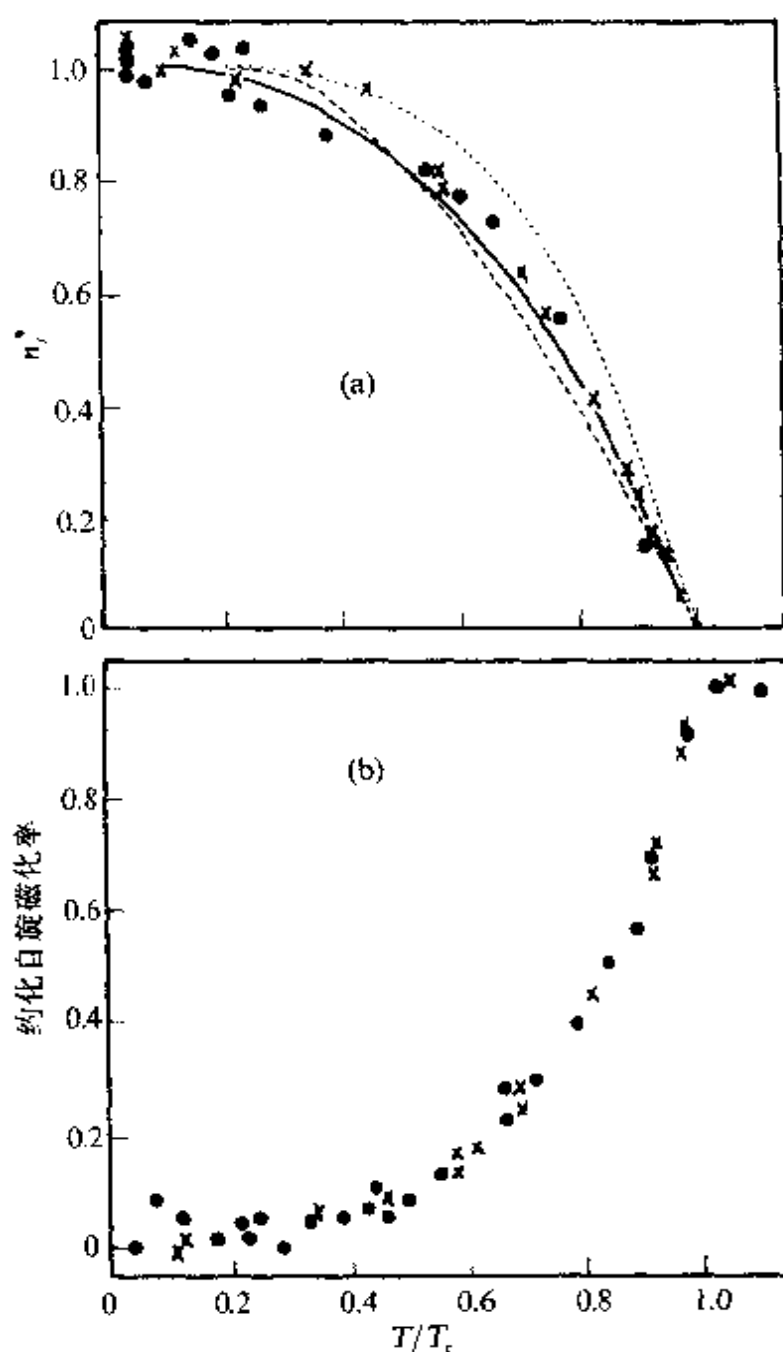


图33.24 非零的能隙存在于整个费米面上,它由低温下各种数据给出的“平台”证明。(a)由 $n_s = \chi'(0)/\chi'(T)$ (点和实线)和 $n_s = H_{c1}(T)/H_{c1}(0)$ (X)的实验数据及弱耦合的BCS(虚线)和唯象的二流体模型(点线)分别给出;(b)自旋磁化率(核磁共振耐特移动),由O位置(X)和Cu位置(•)分别给出,数据是不同小组的,整个图都是 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 样品。

T_c 时与能量有关的谱线几乎没有移动,这是直到 T_c 时 Δ 近似为常数的表示.

§ 33.14 配对机制

到目前为止,导致 T_c 超过100K 的配对机制仍不清楚,也不可能以较短的篇幅来介绍各种有关的论证.已提出的机制从通常模型(以各种玻色型激发配对)到以二维准粒子激发为基础的激子模型,还没有出现能完全肯定激子模型的实验.通常模型中的玻色激发类型有:普通声子或与假设的氧反常极化有关的反常点阵振动;电子激发;磁激发;等等.后两类激发的能量可以高于声子能量,因而可以产生高 T_c .

最理想是希望能有这样的理论,它能解释已有的各种实验数据,而且该机制特有的一些特征已为实验所证实.现有的各种模型,包括 BCS 和新提出的都还不能达到这种程度. BCS 的电声子机制已有数十年历史,十分成熟,现在有许多讨论都是发掘在多大程度上它还可能应用.现在的问题不是有无电声子相互作用,而是这种相互作用是否已强到足以产生如此高的 T_c 值.铜氧化物高温超导体中载流子与晶格有相互作用是有多方面的实验证据的.例如,声子热导率在 T_c 以下温度增加了,声子频率和寿命在 T_c 以下改变了,原子的位置在 T_c 以下温度也改变了,等等.

然而,现在还没有电声子耦合强度的直接测量.根据实验得到的声子谱,人们提出了各种论证,表明高 T_c 值要求强耦合.于是有一部分人以大的 $2\Delta/(kT_c)$ 比作为有强耦合的非直接的证据.另一些人则指出,更直接的电子态密度和 $\sigma(\omega, T)$ 测量说明是弱耦合,也就是说耦合强度 λ 小于约0.4. 大的 $2\Delta/(kT_c)$ 比并不一定说明耦合是强的,而可能是由大的拆对效应引起的.

实验发现,对于成分适当而有最高 T_c 的样品,同位素效应很小甚至是零,而对成分不能获得最佳 T_c 的同系样品,同位素效应却较明显.这也引起理论上的兴趣.还有其它一些模型,如强的非均匀的点阵缺陷模型等等,但是现在还难以进行实验验证.

以上例子说明了理论工作所遇到的挑战,5年的高温超导电性研究已积累了大量分散性的和不同质量的数据(这里已提到的实验当然只是一小部分),看来需要多学科共同努力以制备更高质量的样品,并运用更精巧的先进测量技术,才能使研究深入下去.

V 静态磁性质

本节先介绍静(平衡)态磁性质的唯象理论描述(§ 33.15, § 33.16),然后叙述高 T_c 超导体的实验结果(§ 33.17—§ 33.20).唯象理论是为描述常规超导体性质而发展起来的,但实践证明对高温超导体也很有用.有关高 T_c 氧化物超导体的第二类超导电性的研究工作很多,我们只能重点介绍高温超导体的特色,也就是与高度各向异性和高 K 等相关联的性质,并且主要介绍物理结果.对于理论推导和实验技术的细节感兴趣的读者请参阅有关文献.

§ 33.15 三维各向异性磁性质^[162]

我们熟悉描述各向同性连续介质磁性质的 GL 理论.此理论本来只适用于 T_c 附近的温区,但实际上人们也把它用于远低于 T_c 的温度.在无外场和电流的一般情形下,GL 序参量可以是实数,现记为 φ_e ,脚标 e 表示平衡值.在有局域场 \mathbf{b} 和局域电流密度 \mathbf{J} 时, φ 是复数,可写作 $\varphi = \varphi_e f \exp(i\gamma)$,式中 f 和 γ 都是实数,且 $f < 1$ (在 $b=0, j=0$ 时, $f=1$).超导体性质由下列两个方程的解决定:

$$\xi^2 \nabla^2 f = -(1-f^2)f + [a_s/(2H_c^2 \lambda^2)]f, \quad (33.1)$$

$$\mathbf{J} = -a_s f^2 / (\mu_0 \lambda^2), \quad (33.2)$$

式中 ξ 是相干长度,描述 φ 在空间有显著变化的尺寸,而穿透深度 λ 是超流 \mathbf{J} 的变化尺度, $\mathbf{a}_s = \mathbf{a} + [\phi_0/(2\pi)] \nabla \gamma$, \mathbf{a} 是矢量势, γ 是位相, ϕ_0 是磁通量子.

因为铜氧化物高温超导体是高度各向异性的,所以描述这些材料性质的理论也应当是各向异性的,并且必须能说明这种各向

异性.

将有效质量张量引入各向同性的 GL 理论即可适合各向异性系统. 令晶体的主轴 a, b 和 c 分别为参考系的主轴 X, Y, Z 后, 质量张量就对角化了. 将对角元素 $m_i (i=a, b, c \text{ 或 } x, y, z)$ 作如下约化: $m_a m_b m_c = 1$. 此时穿透深度 $\lambda = \lambda \sqrt{m_i}$, 描述沿主轴 i 的超流的变化尺度. 相干长度 $\xi_i = \xi / \sqrt{m_i}$, 表示序参量沿主轴 i 的变化尺度 (图 33. 25) 显然 $\lambda_a \lambda_b \lambda_c = \lambda^3, \xi_a \xi_b \xi_c = \xi^3$. λ_i 和 ξ_i 间的联系是 $\mu_0 H_c = \phi_0 / (2 \sqrt{2} \pi \lambda_i \xi_i)$, H_c 是热力学临界场, 仍由凝聚能密度差定义: $G_n - G_s = \mu_0 H_c^2 / 2$. GL 参数仍然是 $K = \lambda / \xi$. H_c 和 K 都是标量.

实验得到, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 的 $\lambda_a : \lambda_b : \lambda_c \approx 1.2 : 1 : 5.5$, 相当于 $m_a = 0.4, m_b = 0.3, m_c = 8.8$. 为了定性地理解这些实验结果, 我们可以说 λ_a 和 λ_b 远小于 λ_c 是因为超流容易在导电的 CuO_2 面中流动, 沿 c 轴方向流动则困难得多. 而 λ_b 略小于 λ_a 是由于超流沿 $\text{Cu}-\text{O}$ 链 (b 方向) 方向流动比垂直于链的方向 (a 方向) 略容易些. 对 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ 的实验发现, 其各向异性更大: $m_a \approx m_b$, 各向异性比 $\Gamma = \gamma^2 = m_c / m_a \approx 3000$, 相当于 $m_a \approx m_b \approx 0.07, m_c \approx 200$.

需要强调指出的是, 穿透深度决定于屏蔽超流的方向, 而不是局域磁场的方向 (参见图 33. 25). λ 的脚标是指超流方向.

(a) 孤立涡旋线的结构 磁场的穿透受麦克斯韦方程和第二 GL 方程制约. 引入有效质量张量后的第二 GL 方程为

$$\mathbf{J}_i = -[f^2 / (\mu_0 \lambda_i^2)] \mathbf{a}_i, \quad (33.3)$$

此方程给出超流密度 \mathbf{J} 和规范不变矢量势 $\mathbf{a}_i = \mathbf{a} + [\phi_0 / (2\pi)] \hat{\nabla} \gamma$ 的第 i 个分量间的联系 ($i=a, b, c, x, y, z$), 和各向同性的情况式 (33. 2) 相当. 同样, \mathbf{a} 是矢量势, γ 是约化序参量 $f \exp(i\gamma)$ 的位相, 序参量可当作库伯对波函数.

考虑低场情形, 有一根孤立涡旋线, 其中心位于 X 轴. 按伦敦理论 (芯外 $f=1$) 有

$$b_z(y, z) = [\phi_0 / (2\pi \lambda_b \lambda_c)] K_0 \{ [(y/\lambda_c)^2 + (z/\lambda_b)^2]^{1/2} \}, \quad (33.4)$$

式中 K_0 是修正的贝塞尔函数. 局域磁场 b 在 Y 方向以衰减长度 λ

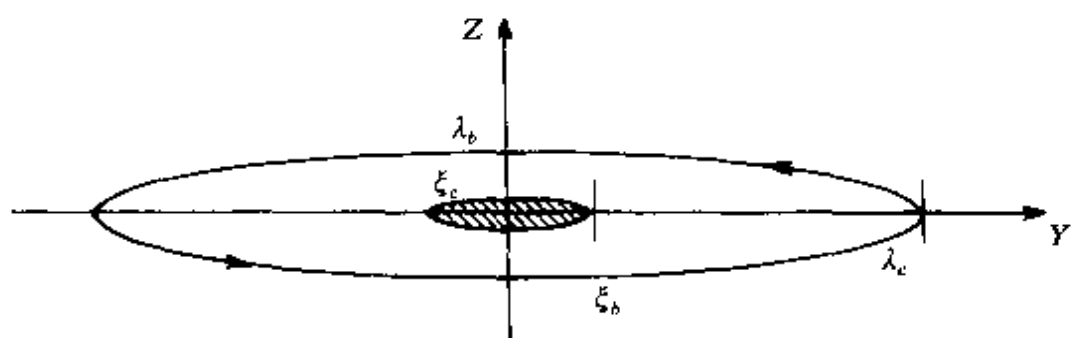


图33.25 磁场平行于 ab 面(沿 X 轴)时孤立 Abrikosov 涡旋截面示意图. 外面的椭圆是超流线或等磁感线, 阴影是涡旋芯区. Z 轴平行于 ab 面法线.

近似指数式衰减, 沿 Z 方向则以衰减长度 λ_b 同样地衰减. 等磁场线和电流流线是椭圆: $(y/\lambda)^2 + (z/\lambda_b)^2 = \text{常数}$ (参见图33.25). 涡旋芯由椭圆: $(Y/\lambda)^2 + (Z/\lambda_b)^2 = (\xi_c/\lambda_b)^2 = (\xi_b/\lambda)^2 = m_a/\kappa^2 = 1/\kappa_a^2$ 定义. 超流密度在芯周界上达到极大. 上式中 $\kappa_a = \kappa/\sqrt{m_a}$ 是沿 a 方向的涡旋的有效 κ .

按上述伦敦模型, 芯内 $b_i = \text{常量}$, $f = 0$. 然而, 按各向异性的 GL 理论, 序参量向中心光滑地趋近于零, 在芯的中心才精确地为零. 假如涡旋中心(即磁场方向)沿其它主轴, 则 b_i (因而 j_i) 可由轮转脚标 ($x \rightarrow y \rightarrow z \rightarrow x$, $a \rightarrow b \rightarrow c \rightarrow a$) 而得到.

(b) 下临界场 单位长涡旋线的能量 ε_1 也由第二 GL 方程求得. 在涡旋线沿 a 轴时, ε_{1a} 和下临界场 H_{c1a} 的关系为 $\varepsilon_{1a} = \phi_0 H_{c1a}$. H_{c1} 加上脚标是因为它也是各向异性的. ε_{1a} 是磁能和超流电子动能的总贡献. 如果只考虑到对数衰减精度, 则

$$\mu_0 H_{c1a} = \phi_0 \ln \kappa / (4\pi \lambda_b \lambda).$$

对各向异性的 GL 方程数值解得到 ($\kappa_a \gg 1$)

$$H_{c1a} = \phi_0 (\ln \kappa_a + 0.50) / (4\pi \mu_0 \lambda_b \lambda). \quad (33.5)$$

假如涡旋中心沿 Y 轴或 Z 轴, 则 H_{c1b} 和 H_{c1c} 可以和上面一样由轮转脚标 ($x \rightarrow y \rightarrow z \rightarrow x$, $a \rightarrow b \rightarrow c \rightarrow a$) 得到.

(c) 磁化强度和磁通点阵 利用 GL 理论或伦敦理论, 可以得到各向异性超导体在低场和中场 ($H_{c1} \ll H \ll H_{c2}$) 时的磁化强度和

磁通点阵. 这里, 虽然不允许我们作具体的推算, 但总的特征仍旧是简单的. 由于各向异性的影响, 或具体地说, 超流倾向于优先在导电的 ab 面上流动, 局域磁通线的方向和外场方向并不一致. 结果, 当外场为一般取向时磁通线阵仍然存在, 但等边三角形的三角点阵发生了择优取向, 三角点阵(二维)的初基原胞参数也发生了改变. 也就是说, 各向异性材料的阿勃里柯索夫磁通点阵不再是正三角形的了. 磁化强度也受到了类似的影响. 这表现在, 当外场不平行于晶体主轴时, 磁化强度矢量一般不再平行于外场方向. 换言之, 除了平行于磁场方向的分量外, 一般还有垂直于磁场的横向分量. 而且除了磁场严格平行于 ab 面外, 垂直于 c 轴的磁化强度分量几乎为零. 精确地说, 除 H 和 ab 面夹一个小角度外, 磁化强度沿 c 轴分量都比较大. 这是因为超流(产生抗磁性的电流)所在的平面择优于 ab 面(导电面).

(d) 上临界场和磁化强度 考虑高场情况, $H \lesssim H_{c2}$. 各向异性的 GL 理论可以求得各向异性的上临界场 H_{c2} . 和各向同性的情况相同, 可以将各向异性的第一 GL 方程线性化而求得 H_{c2} . 假定磁场 H 和 c 轴的夹角是 θ , 用 ϕ 表示 H 在 $xy(ab)$ 面中的分量 ($H\sin\theta$) 和 X 轴(a 轴)的夹角, 即

$$H = H(\sin\theta\cos\phi, \sin\theta\sin\phi, \cos\theta),$$

则各向异性的上临界场为

$$H_{c2}(\theta, \phi) = \sqrt{2} \kappa_c(\theta, \phi) H_c = \phi_0 / (2\pi\mu_0\xi^2 m_c), \quad (33.6)$$

$$m_c = m_a \sin^2\theta \cos^2\phi + m_b \sin^2\theta \sin^2\phi + m_c \cos^2\theta.$$

如外场分别沿主轴 a, b, c 时, 我们可得到3个主轴方向的上临界场, 即

$$H_{c2a} = \phi_0 / (2\pi\mu_0\xi_a\xi_c), \quad (33.6a)$$

$$H_{c2b} = \phi_0 / (2\pi\mu_0\xi_b\xi_c), \quad (33.6b)$$

$$H_{c2c} = \phi_0 / (2\pi\mu_0\xi_a\xi_b). \quad (33.6c)$$

和中低场时磁化情况相似, 当外场为任意方向时, 磁化强度也有横向分量. 但是当外场沿任一个主轴方向时, M 却相对地简单(无横向分量), 即

$$M_i = (H - H_{c2}) / [(2\kappa^2 - 1)\beta_A] \quad H // i \text{ 轴}, \quad (33.7)$$

式中 i 可取任一主轴方向 (a, b 或 c), β_A 是 Abrikosov 参数, 三角点阵 $\beta_A = 1.16$, 四角点阵 $\beta_A = 1.18$. 式 (33.7) 形式上和各向同性的情况相同. 当外场近似平行于主轴时也只有平行于主轴的分量. 对于外场为一般方向时的磁化强度问题可在文献中找到^[162].

§ 33.16 层状结构材料的磁性质^[162-164]

上节的各向异性连续介质唯象描述方法对 ξ_c 远小于导电层间距 s 的层状结构二维性超导体已不适用. 从物理上说, ξ_c 也不应当进入各表达式. 不同体系的铜氧化物高温超导体的各向异性是很不同的. Y 系和 La 系就接近于各向异性的三维连续介质, 而 Bi 系和 Tl 系一般更接近于层状结构的二维材料. 此外, ξ_c 在低温和高温的值很不相同, 因而一种超导体在低温下接近于二维系统, 而在 T_c 附近则可以变成三维性明显的连续介质. 因此当某种高温超导体在高温下可用 GL 的连续介质理论描述, 到低温下就可能不再恰当了. 二维或准二维系统可用劳伦斯-唐纳奇 (W. E. Lawrence-S. Doniach) 模型 (LD 模型) 描述^[163].

LD 模型处理的是层状结构的超导系统, 它们由超导层周期性堆积所构成, 层间又有约瑟夫森耦合. 超导层性质由二维 GL 理论描述, 序参量变化的空间尺寸 ξ 小于层间距离 s . 如果 $\xi > s$, 则这种分立的二维系统就退化为上节的三维情形.

在 LD 模型中, 假定所有超导层中的序参量大小不变 (在 $\xi < s$ 时, 这个假定是很可靠的), 相邻两层的位相差一定. 序参量沿 Z 方向的梯度就用 $[\Psi_n(x, y) - \Psi_{n-1}(x, y)]/s$ 来代替. 用 LD 模型计算的层状结构超导体中的一个孤立涡旋结构示于图 33.26. 在外场是如图所示的情形下, 涡旋周围的场是

$$b_x(y, z) = [\phi_0 / (2\pi\lambda_b\lambda_c)] K_0(\tilde{R}), \quad (33.8)$$

式中 $\tilde{R}^2 = \tilde{u}_0^2 + \tilde{y}^2 + \tilde{z}^2$, $\tilde{u}_0^2 = s / (2\lambda_b) \ll 1$, $\tilde{y} = y/\lambda_c$, $\tilde{z} = z/\lambda_b$. 跨过每个约瑟夫森结的超流只有 Z 分量 $J_E = J_0 \sin \Delta\gamma$, $\Delta\gamma$ 是规范不变局域跨结位相差. 在涡旋中心层, $z = 0$ (第 n 层 $z = ns$), 有

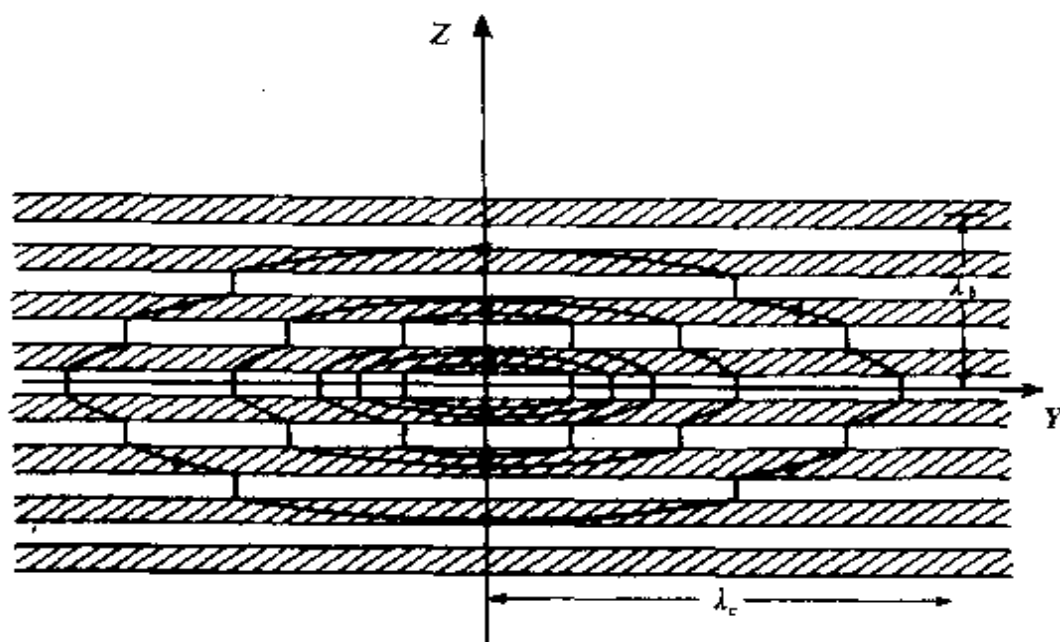


图33.26 层状结构超导体中平行于X(a)轴的孤立涡旋. 箭号表示超流和流线. 超导层有阴影.

$$J_z(y, 0) = J_0(s/\lambda_b) K_1(\tilde{R}_0) (\hat{y}_0/\tilde{R}_0), \quad (33.9a)$$

式中 $\tilde{R}_0^2 = \tilde{u}_0^2 + \hat{y}^2$. 对 $|\hat{y}| \ll 1$, 有

$$J_z(y, 0) = 2J_0 \tilde{u}_0 \hat{y} / (\tilde{u}_0^2 + \hat{y}^2). \quad (33.9b)$$

此式在 $\hat{y} = \tilde{u}_0$, 即 $y = y_m \equiv (s/2)(\lambda_c/\lambda_b)$ 时取极值, $J_z(y_m, 0) \approx J_0$. 由于超流 J 在 $y = \pm y_m$ 和 $z = \pm s/2$ 处极大, 因而可想象涡旋芯是椭圆. 此椭圆的半轴比是 $(s/2)(\lambda_c/\lambda_b)$; $(s/2) = \lambda_c/\lambda_b = (m_c/m_b)^{1/2}$, 恰好就是 GL 理论给出的各向异性超导体中的孤立阿勃里柯索夫涡旋的芯, 与图33.25所示出的结果相同.

如图33.26所示的孤立涡旋线的单位长的能量是 $\epsilon_{1a} = \phi_0 H_{c1a}$, 而 H_{c1a} 是 a 方向的下临界场

$$H_{c1a} = (\phi_0 / [4\pi\mu_0\lambda_b\lambda_c]) (\ln[\lambda_b/s] + 1.12). \quad (33.10)$$

对连续介质中的阿勃里柯索夫涡旋, 式(33.10)中对数项内是 $\kappa_c = \lambda_b/\xi_c$, 而这里用层周期 s 代替了 ξ_c , 因而是较低的截止.

在把上述结果与 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 的实验数据比较时发现, 定义“中间夹了一层 Y 原子面的两个 CuO_2 面的组合”作为一个超导层更恰当. 于是, 层周期 s 就是 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 的晶胞参数 c ($=1.17\text{nm}$). 其

中的 BaO 和 CuO 层就自然是绝缘层(贮电层). 对 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$, 则把半个晶胞参数 $c/2$ 当作 s ($s=c/2$) 更合适.

当外场沿 c 轴时, 涡旋线也沿 c 轴. 平行于 ab 面流动的屏蔽电流的流线呈圆 ($\lambda_a=\lambda_b$) 或椭圆 ($\lambda_a\neq\lambda_b$) 图案. 沿 c 方向无电流, 于是在这种情况下约瑟夫森耦合不起作用. 从各向异性的伦敦方程轮转脚标就得到此种孤立涡旋线的磁场

$$b_z(x, y) = (\phi_0/[2\pi\lambda_a\lambda_b])K_0\{[(x/\lambda_b)^2 + (y/\lambda_a)^2]^{1/2}\}. \quad (33.11)$$

这个结果在阿勃里柯夫涡旋芯区以外的远处成立.

已经证明, 这个结果也可以由一系列独立的, 沿 c 轴排列的, 二维“饼涡旋”(pancake vortex)[或“点涡旋”(dotted vortex)]产生的场叠加而成^[164]. 每个“饼”(“点”)都位于一个导电层中. 图33. 27 示出一个饼涡旋(它含有一个磁通量子 ϕ_0)的磁场. 图33. 28(a)示出在低温 ($T\approx 0$) 时, 一系列堆积的饼涡旋(上)及其合成磁场(下). 如果 $\lambda_a\neq\lambda_b$, 则饼涡旋的流线是椭圆. 如果 $\lambda_a=\lambda_b$, 则流线是圆. 在相邻两个导电层间(弱耦合的层间)有约瑟夫森电流, 它们形成所谓“约瑟夫森涡旋”. 在同一导电层中的饼涡旋间是相互排斥的. 相邻两层中的饼涡旋则是吸引的. 吸引一般很弱, 并与层间耦合的强弱有关. 在很低的温度下, 饼涡旋排成点阵. 每个饼运动的“激活能”很小, 所以磁通线阵即饼涡旋点阵只有在足够低的温度下才会稳定. 当温度升高时就逐渐不稳定了. 在温度升到某个值 $T_{KT}=\phi_0^2 s/(8\pi\mu_0 k_B \lambda_a \lambda_b)$ 时单根涡旋线就“蒸发”为一些独立的饼涡旋了[图33. 28(b)]. T_{KT} 和 一对正反涡旋分离的温度(即 $K-T$ 相变的温度)是一致的.

在磁场不平行于主轴的一般情形, 如果温度足够低, 则涡旋排列如图33. 29所示. 注意到每个饼涡旋的方向基本上没有改变. 磁通线也出现了大量的弯结(kink)或台阶.

§ 33. 17 磁通点阵

在低温第二类超导体的发现及其性质的研究中, 磁通(涡旋)点阵(线阵)的直接观测是最重要的实验方法之一. 发现铜氧化物

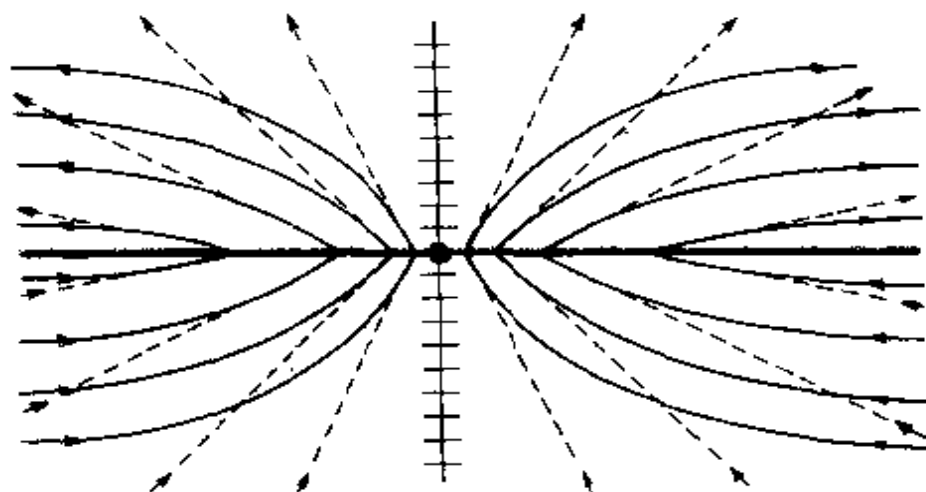


图33.27 一个饼涡旋产生的磁场示意图. 虚线是一个孤立饼涡旋在真空中的磁场, 实线是沿 c 轴有一系列导电层时一个饼涡旋的磁场. 这磁场被限于一个层中.

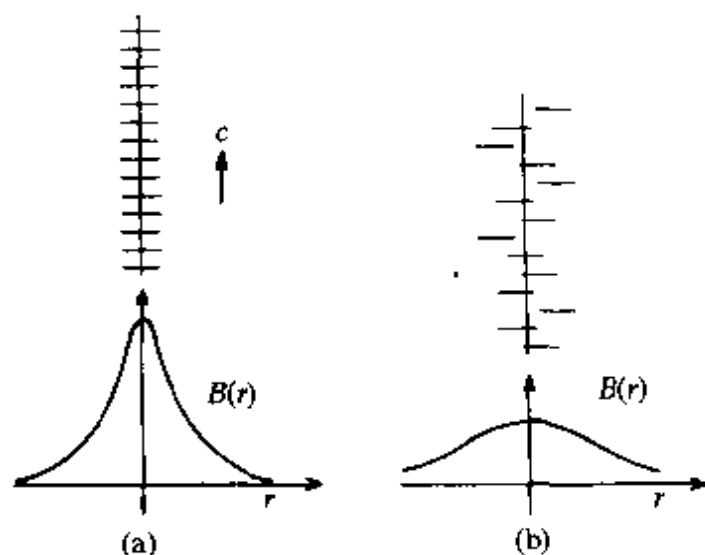


图33.28 (a)排列在 c 轴上的一系列饼涡旋的磁场, 磁场 B 只有 z 分量, 为式 (33.11) 所表示, 导电层(饼所在平面)中的分量为零. 磁场的范围主要限于 $2\lambda_c \approx 2\lambda_L$ 中; (b)饼涡旋的热涨落可以使涡旋线蒸发. 随着温度增加, 涡旋的磁场逐渐变成宽而平, 在一定的“融化温度”时磁场变成无限的“平坦”. 图中短的水平横线表示饼涡旋.

高温超导体后, 直接观测磁通点阵也受到重视, 得到许多重要结果.

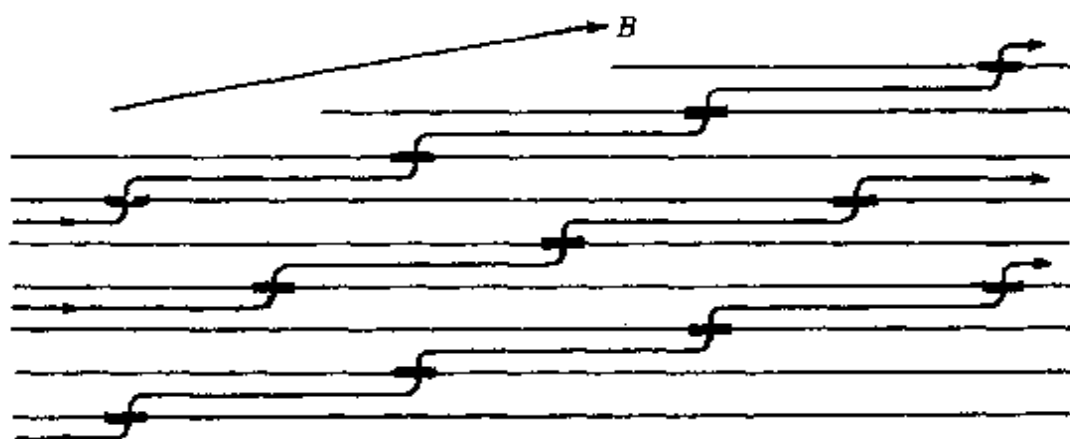


图33.29 磁场和导电层近于平行时层状超导体中的涡旋示意图. 如果层间耦合很弱, 由层中的饼涡旋和层间的约瑟夫森涡旋构成的涡旋线是有弯结的.

最早发展的观测技术是中子衍射和缀饰法. 这两种方法对认识第二类超导电性(由阿勃里柯索夫理论上预言)的存在起了重大作用. 近年来又发展了电子全息照相(electron holography)^[165]和扫描隧道谱(scanning tunneling spectroscopy)等技术来直接观测涡旋线及涡旋点阵^[166].

缀饰法是利用超细铁磁微粒“缀饰”样品表面涡旋露头处后再观察缀饰图案的办法来探测涡旋线的存在及其排列^[167,168]. 扫描隧道谱法则是将样品和针尖作为两个电极, 加上一定偏压后, 让针尖贴近样品表面扫描, 并测量隧道 $I-V$ 曲线, 从而可以通过探测样品表面涡旋芯和其周围电子态的方法来确定涡旋芯露头的位置以及能隙等^[169]. 这两种方法都只能探测样品表面涡旋的情况. 中子衍射法是根据中子磁矩与磁场的相互作用, 周期性的磁通线排列将导致中子束的布拉格衍射. 衍射线的位置和强度给出样品内部磁场的分布信息^[169]. 磁通线的全息照相原理是基于磁场会改变电子波的位相^[165]. 相干平面电子波(束)经过不同强度的磁场后位相将有不同的改变, 再由干涉电子显微镜精确测定电子波的位相分布, 便可探测磁力线的分布. 利用这种和普通光学全息照相原理相同的方法, 目前已能探测低温超导体(例如铌膜环和铅膜)所捕获的磁通线和穿透超导体的磁通线. 而且因这种方法是对磁场线的

直接观察而不是像缀饰法等那样只观测到磁通线的“象”，所以能对它进行动态观察，这种动态过程可由录相带记录下来。

目前，对高温超导体中磁通点阵进行了观察的是缀饰法和中子衍射法。尤其是缀饰法相对简便，技术也成熟，获得的信息最多，我们主要讨论这种方法所获得的结果。

缀饰法要求样品表面磁场不均匀。为此，磁通线间距即磁通点阵参数 $a_0 \approx (\phi_0/B)^{1/2} = 45\text{nm}/\sqrt{B}$ 要超过 2λ ，式中 B 的单位是 T (特斯拉)。设 $\lambda \geq 170\text{nm}$ ，则 $B < 20\text{mT}$ ，所以只能适用于低磁场下的磁通线观测。在惰性气体的背景中蒸发铁磁材料，被蒸发的原子和惰性原子碰撞后减速并凝聚，形成“磁烟”。高质量的单晶具有新鲜解理表面，先场冷以捕获磁通。尺度约为 5nm 的微粒构成的磁烟随后形成，烟中微粒沿磁力线漂移到样品表面后就淀积在磁通线的露头处，并在范德瓦耳斯力的作用下而固定下来。然后将样品升温到室温，用扫描电镜或高倍光学显微镜观察所形成的图案。这个方法常称作毕特技术，和低温超导体使用的是一样原理及技术。

用缀饰法已在 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 的单晶和薄膜、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ 和 $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ 等单晶样品上观察了磁通线和磁通点阵图案。磁通点阵都是在液氮温区缀饰所得。在液氮温区缀饰得到非晶态分布的磁通线，被解释为磁通液态。实验还得到一系列其它结果，包括能给出样品各向异性的有椭圆形截面的涡旋线，作为磁通点阵存在相变证据的六角对称图(hexatics)，证明存在本征钉扎(intrinsic pinning)揭示与高度各向异性有关的磁通线链，等等。实验还证实每个磁通线的磁通量是 ϕ_0 ，磁通线与晶体缺陷(如孪晶界等)间的钉扎效应，磁通密度梯度(体临界电流)的存在，测量了穿透深度等等。所有这些高温超导体的第二类超导电行为的直接证明^[170-177]。

图33.30示出一个缀饰图案^[168]。这种图案直接证明了高温超导体存在混合态，其性质和常规第二类超导体完全相似。例如，低温下涡旋线形成规则的三角点阵，其中含有大量的缺陷(不是晶体缺陷)，涡旋线受到钉扎作用，等等。

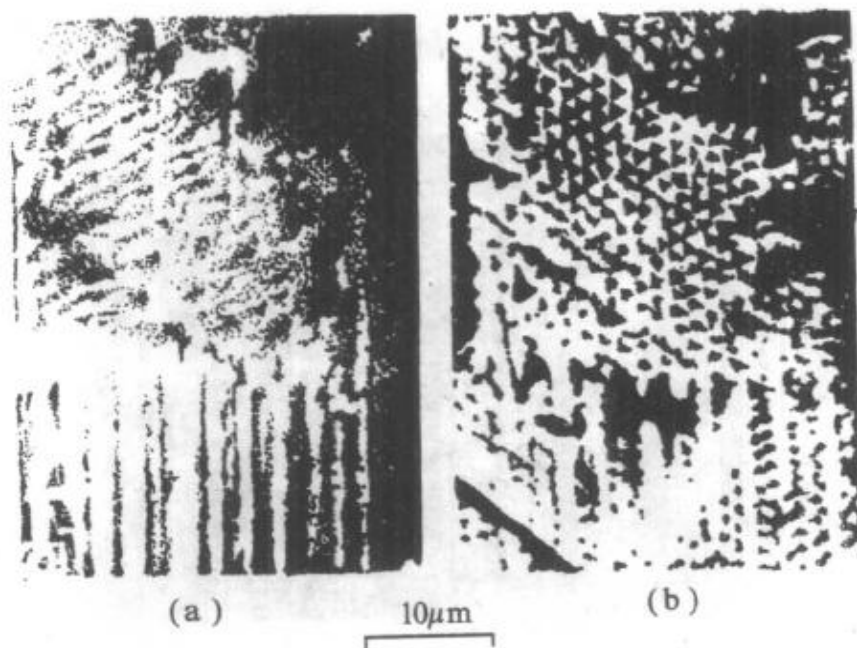


图33.30 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 单晶 ab 面上的 Bitter 图案. (a) 是用偏振光而 (b) 是用非偏振光的光学显微镜观察的结果. (a) 中可见到孪晶界, 主要位于下半部. (b) 中可见到涡旋排列的情形, 说明涡旋优先聚积于孪晶界上, 故孪晶界是吸引涡旋的, 这是弱超导区钉扎磁通. 即使是在无孪晶区, 磁通线排列也非完全有序, 暗示有其它未分辨出的钉扎中心的存在. 样品是在 1mT 的磁场中冷到液氮温度的^[168].

图33.31示出的是高温超导体有奇异宏观磁性质的一例, 它说明在通常磁通线格子的背景上出现的磁通线链. 这种链的出现被解释为高度各向异性导致磁通线间除了排斥力外还有吸引力的存在.

图33.32示出的是低温下阿勃里柯索夫点阵变为六角涡旋玻璃 (hexatic vortex glass) 的例子. 涡旋玻璃理论预言, 像 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ 这样的高温超导体“在低场和低温下的涡旋系统的有序相是一种凝聚态奇异相”, 其主要特征为涡旋位置短程有序 (有序空间尺寸为几个涡旋点阵参数) 和方向对称的长程有序 (有序空间尺度为几百个涡旋 (线) 点阵参数).

图33.33示出的是 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 在磁场平行于 c 轴时涡旋 (线) 点阵的傅利叶交换, 它说明因 λ_a 和 λ_b 不同导致三角点阵畸变, 由

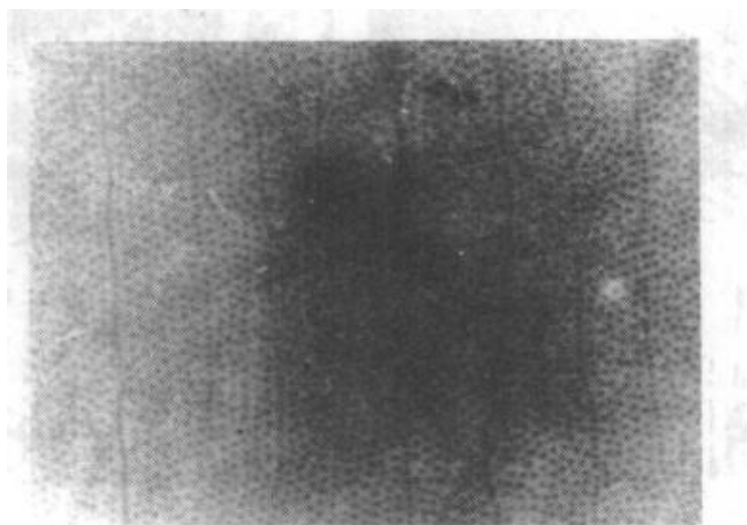


图33.31 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ 单晶的磁通点阵中的磁通线链. 黑点是磁通线. 涡旋点阵中有相距约 $10\mu\text{m}$ 的磁通线链. 观察面是 ab 面. 样品在 3.5mT 的磁场中冷却. 磁场相对 c 轴倾斜 70° . 此现象被解释为处于倾斜磁场中的各向异性材料, 其磁通线间有吸引作用^[172].

此图结果可定出 $\lambda_b/\lambda_c = 1.15 \pm 0.02$.

利用中子衍射方法已对磁场高达 4T 的情况进行了磁结构观测. 中子衍射对 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 单晶在 2T 外场下磁结构与温度关系的研究结果说明, 在 $4\text{K} \lesssim T \lesssim 80\text{K}$ 的温区中并未发现磁结构有任何异常. 这和磁通(格子)融化理论的预言是不相符合的^[169].

§ 33.18 磁化曲线

我们熟悉第二类超导体的磁化曲线 $M(T, H)$ 的特征. 比较高温超导体和低温超导体的磁化特性是研究高温超导体宏观电磁行为的重要方法之一. 图33.34示出 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 单晶样品的一种磁化曲线 $M(T)$, 即外场一定[可以场冷(先加磁场后冷却样品)也可以是零场冷(先冷却样品到实验温度再加磁场)]时磁化强度(或磁化率)随温度的变化. 由图中可见, 低外场(例如 0.1mT)时 M 迅速降为饱和值 M_0 , 这一性质通常被用来测定样品的抗磁转变温度. 对

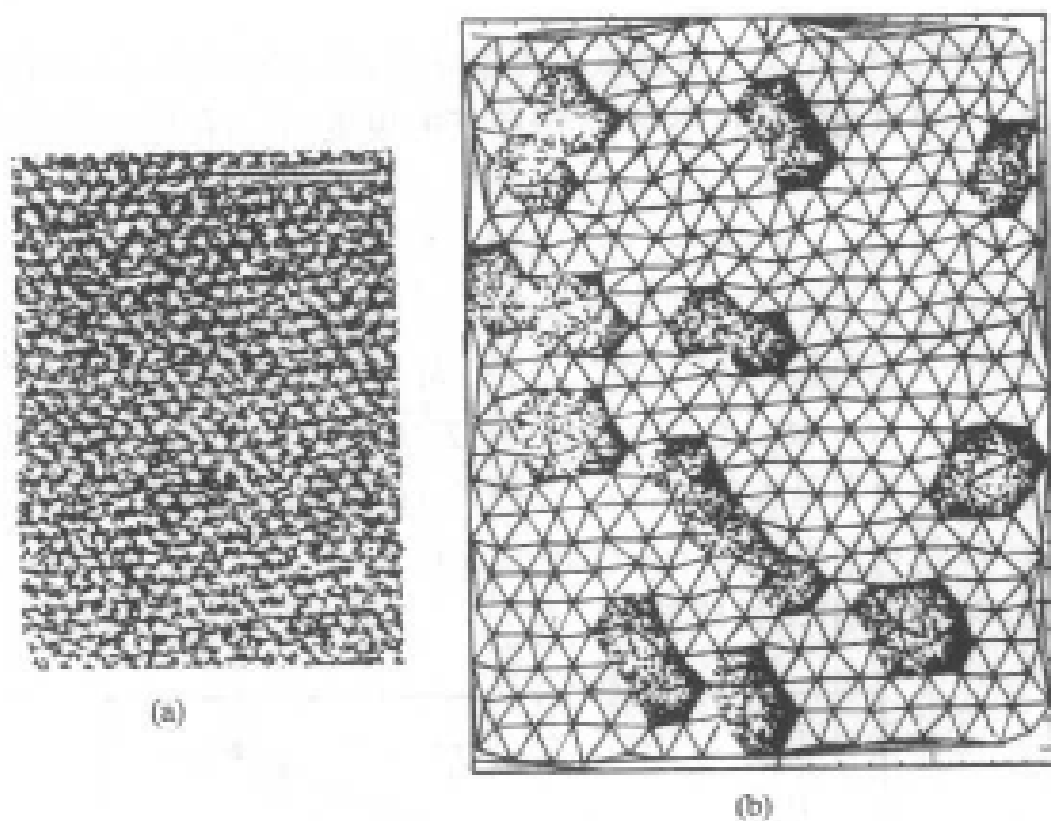


图33.32 六角有序涡旋玻璃。(a)4.2K 时 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ 的显微图, $B=2\text{mT}$; (b)(a)图中左上方一个小区域的德劳耐(Delaunay)三角网, 一个交点为一个涡旋, 阴影表示有缺陷的非六配位晶胞, 注意左上方有一个孤立位错^[172]。

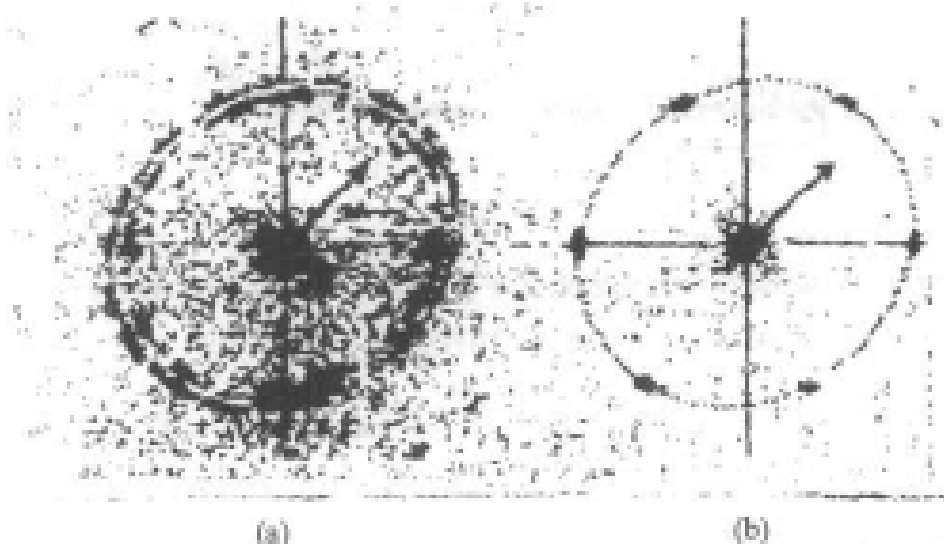


图33.33 磁通点阵的数值傅利叶变换, $H \parallel c$, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 晶体, $T=4.2\text{K}$. (a) $\mu_0 H=4\text{mT}$ ($\bar{B}=3.5\text{mT}$); (b) $\mu_0 H=8\text{mT}$ ($\bar{B}=6.5\text{mT}$). 箭头指 a 轴方向, 椭圆反映 $\lambda_a \neq \lambda_b$.

于不存在磁通钉扎效应的理想Ⅱ类超导体,饱和磁化强度(完全抗磁) $M_0 = -H$ (退磁因子为零),饱和点的温度(T_{c1})和所加的外场决定了 $H_{c1}(T)$,开始转变的温度(T_{c2})和所加的外场决定了 $H_{c2}(T)$.但是由于理想样品难以制备,所以发展了不同的方法来测定 $H_{c1}(T)$ 和 $H_{c2}(T)$,下面将专门讨论这些方法和测量结果.总之对于理想Ⅱ类超导样品,在 $T \geq T_{c2}$ ($M=0$)的温区是正常态, $T \leq T_{c1}$ ($M = -H = M_0$)是迈斯纳态,在 $T_{c1} \leq T \leq T_{c2}$ 时是混合态.图33.34所示的虽不是理想样品,其 $M(T, H)$ 曲线与磁通钉扎,磁通运动,冷却方式和退磁因子等多种因素有关,但定性上完全可以说明 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 是第二类超导体.

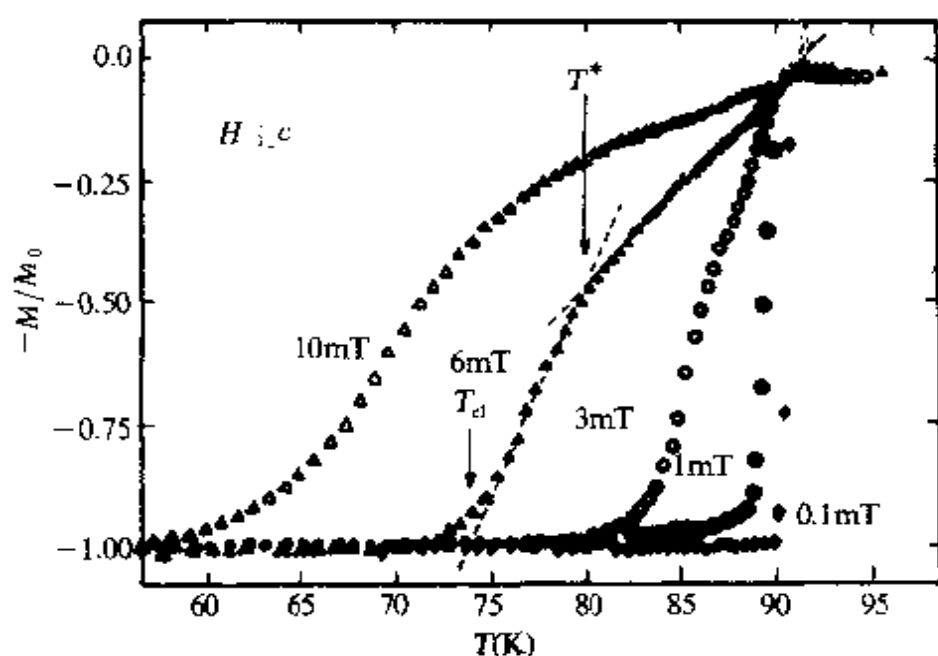


图33.34 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 单晶的磁化曲线 $M(T, H)$. T^* 被认为与磁通钉扎有关, T_{c1} 被用作确定下临界场 $H_{c1}(T)$ ^[173].

图33.35示出常见的另一种形式的磁化曲线 $M(H)$.它说明 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 单晶完全是一个非理想的第二类超导体,和普通低温超导体不同的是有明显的各向异性.在低温下其近似矩形的磁滞回线表示单晶体中有较强的钉扎效应和临界电流随磁场变化较小等性质.

图33.35中示出的初始磁化曲线(通过坐标原点)也表现为直

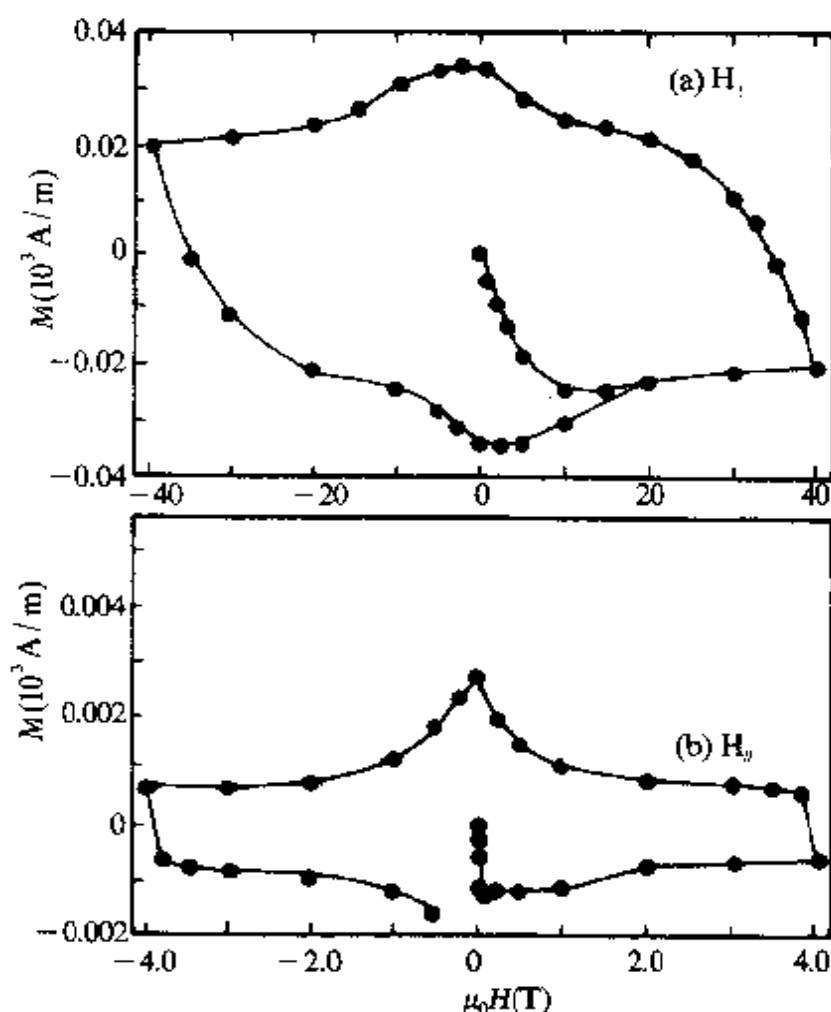


图33.35 在液氮温度 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 单晶的磁化曲线 $M(T, H)$ ^[179], H_\perp 和 H_\parallel 分别表示外磁场垂直和平行于 $\text{CuO}_2(ab)$ 平面.

线,但是,由于磁通钉扎效应(有磁滞回线)较强,说明至少在低温时用初始磁化曲线偏离直线的温度和磁场来确定 $H_{c1}(T)$ 是不可靠的.

§ 33.19 下临界场

测量 H_{c1} 的经典方法是 $M(H)$ 法,即在给定的温度下测量初始磁化曲线 $M(H)$,把 $M(H)$ 开始偏离线性的磁场定为 H_{c1} . 改变温度即可得到 $H_{c1}(T)$. 这种方法较简便,但要求样品无磁通钉扎现象,且退磁因子容易确定. 没有磁通钉扎的样品实验上难以制备,而钉扎效应很弱的样品是可以制取的. 我们曾使用一种消除弱磁通钉扎的方法来研究 $H_{c1}(T)$ ^[180].

白梅本瓦 (Iimazawa) 築田 $M(H)$ 注漏量 $\text{VR}_{20}\text{-Cu-O}$ 单晶的

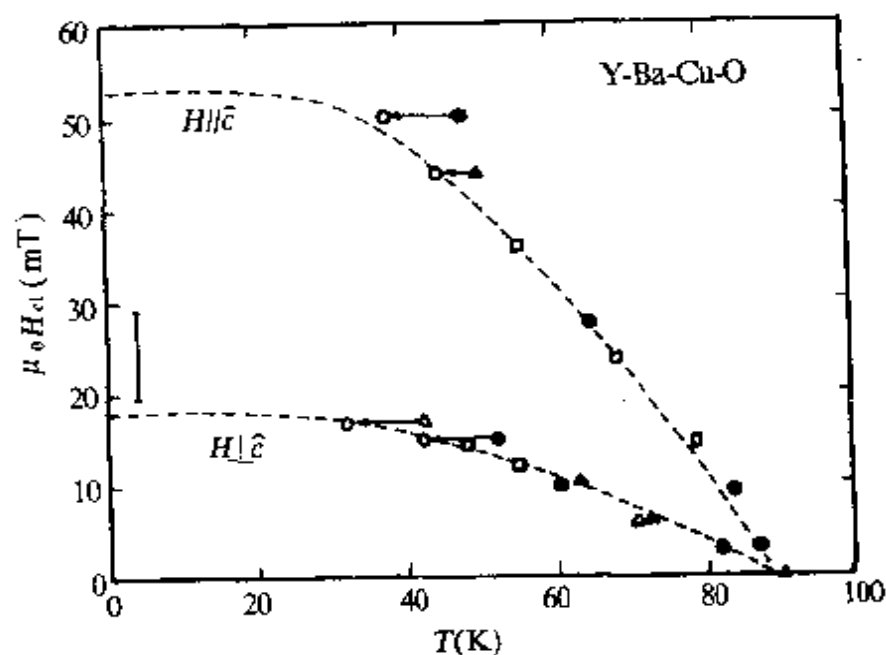


图33.36 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 的 $H_{c1}(T)$. 虚线是弱耦合的 BCS 理论值^[178].

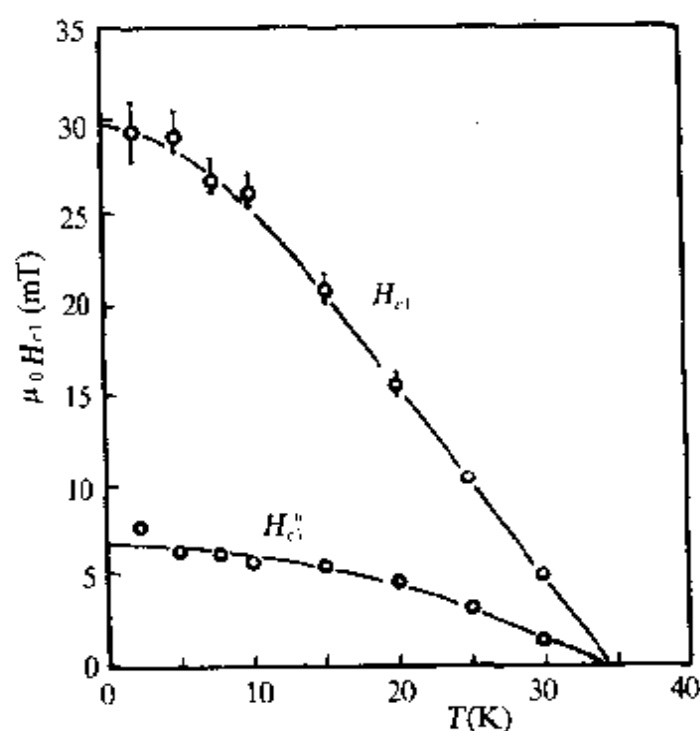


图33.37 $(\text{La}_{0.93}\text{Sr}_{0.07})_2\text{CuO}_4$ 的 $H_{c1}(T)$ ^[184].

导体的混合态性质是“正常的”(和低温超导体定性一致). 还应指出, 由于 K 值近乎和温度无关, 从式(33.5)中可见, H_0 和 λ^{-2} 的温度关系相同. 用介子自旋弛豫等测量 $\lambda(T)$ 后也发现超导态性质

“正常”。不过总的说来,实验的 $H_{c1}(T)$ 和弱耦合的 BCS 理论预测的 $H_{c1}(T)$ 并不完全一致,如图 33.24(a) 所示。

从图 33.36 得到 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 的各向异性比 $H_{c1c}/H_{c1ab} \approx 4-5$, 从图 33.37 得到 $(\text{La}_{0.93}\text{Sr}_{0.07})_2\text{CuO}_4$ 的 $H_{c1c}/H_{c1ab} \approx 4$, 这些结果比从缀饰法和 H_{c2} 法(见下节)所得的各向异性比略小。从 H_{c1} 的实验还得知, $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ 和 $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ 的各向异性比更大,这定性地得出结果与用其它方法测得的结果一致。表 33.16 列出了有关 H_{c1} 的一些实验结果。这些结果在定量上还不完全一致,但是可以使我们对下临界场的数值有一个量级上的概念。目前,对于实验的下临界场值分散的原因(可能是样品成分、形状、测量方法等)并无一致的看法,但倾向于磁通钉扎效应、表面效应和退磁因子不易估计是 H_{c1} 难以准确测量的主要原因。

表 33.16 $T=0$ 的 H_{c1} 值(mT)

材料	$\mu_0 H_{c1c}$	$\mu_0 H_{c1ab}$	方法	文献
$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$	25	12	$M(H)$	181
	53 ± 5	18 ± 2	$M(T)$	128
	90 ± 1	21 ± 5	$M(T)$	185
	270 ± 40	60 ± 10	$M(H)$	183
$\text{HfBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$	54 ± 7	15 ± 1	$M(H)$ a, c, x	182
$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$		17 ± 1	$M(H)$	187
		8-14	$M(H)$	188
	12.5	0.25	$M(H)$	190
$\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$	>800	>120	$M(H)$	191
$(\text{La}_{0.93}\text{Sr}_{0.07})_2\text{CuO}_4$	30 ± 4	7	$M_r(H)$	184

§ 33. 20 上临界场

测量 H_{c2} 的经典方法主要是 dc 电阻法和 dc 磁化强度法, 即测量样品在一定磁场 H 中的转变温度. 一般记作 $T_{c2}(H)$, 也就是 $H_{c2}(T)$, 表示发生超导电成核相变的位置. 在 $H_{c2}(0)$ 很大时直接测量用的外场太高, 所以先测量 $T_{c2}(H)$, 即 T_c 附近的 $H_{c2}(T)$, 再采用 WHH 理论公式

$$H_{c2}(0) = 0.7 T_c [\partial H_{c2} / \partial T]_{T_c} \quad (33.12)$$

得到 $H_{c2}(0)$, 式中的 T_c 就是零外场的转变温度. 在研究高温超导体高潮中还提出过几种其它方法, 如 ac 磁化率法、力学法和钉扎方法等等. 前者原理和直流法同, 后者则定义使磁通钉扎强度为零的外场为 H_{c2} . 实验发现, 各种方法测得的表观 $H_{c2}(T)$ 很分散, 并且有 $H_{c2}(T)$ 曲线“凹向上”的奇异性[按平均场 GL 理论, $H_{c2}(T)$ 为式(33.6), 在 $T \rightarrow T_c$ 时 $H_{c2} \propto (T_c - T)$]. 起初人们还以为这是高温超导体的特征, 后来才认识到上述大部分方法测到的不是 $H_{c2}(T)$, 而是与磁通动力学有关的现象(参见 § 33.23), H_{c2} 的行为还是属于第二类超导体的“正常”行为, 所以这里不讨论它们. 此外, 由于各向异性, 多晶样品的实验数据只能是各向异性 H_{c2} 的某种平均值, 我们也不讨论.

韦尔普(U. Welp)等同时测量了品质基本相同的两块 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 单晶样品的 H 对 T_c 的影响 $T_{c2}(H)$, 发现静场 H 对 dc 磁矩法的转变温度的影响 $T_{c2}(H)$ 远小于 dc 电阻法的, 而且样品在磁场中发生零电阻转变时, dc 磁矩没有任何可察觉到的变化(参见图33.38), 因而提供了一个有说服力的证据, 证明磁场中的零电阻转变点不对应抗磁性的改变, 电阻法表观 $T_{c2}(H)$ 也不是 $H_{c2}(T)$.

韦尔普等测量了一系列的 $M_i(T, H)$, 然后用式(33.7)将 M_i 外推到零, 得到 $\mu_0 H_{c2i}(T)$ [或 $B_{c2i}(T)$]. 在 T_c 附近, $M_i(T, H)$ 偏离线性被解释为涨落效应所致, 而在较低温下, $M_i(T, H)$ 的线性被认为是平均场 GL 理论预期的“正常”的第二类超导体的行为. 所

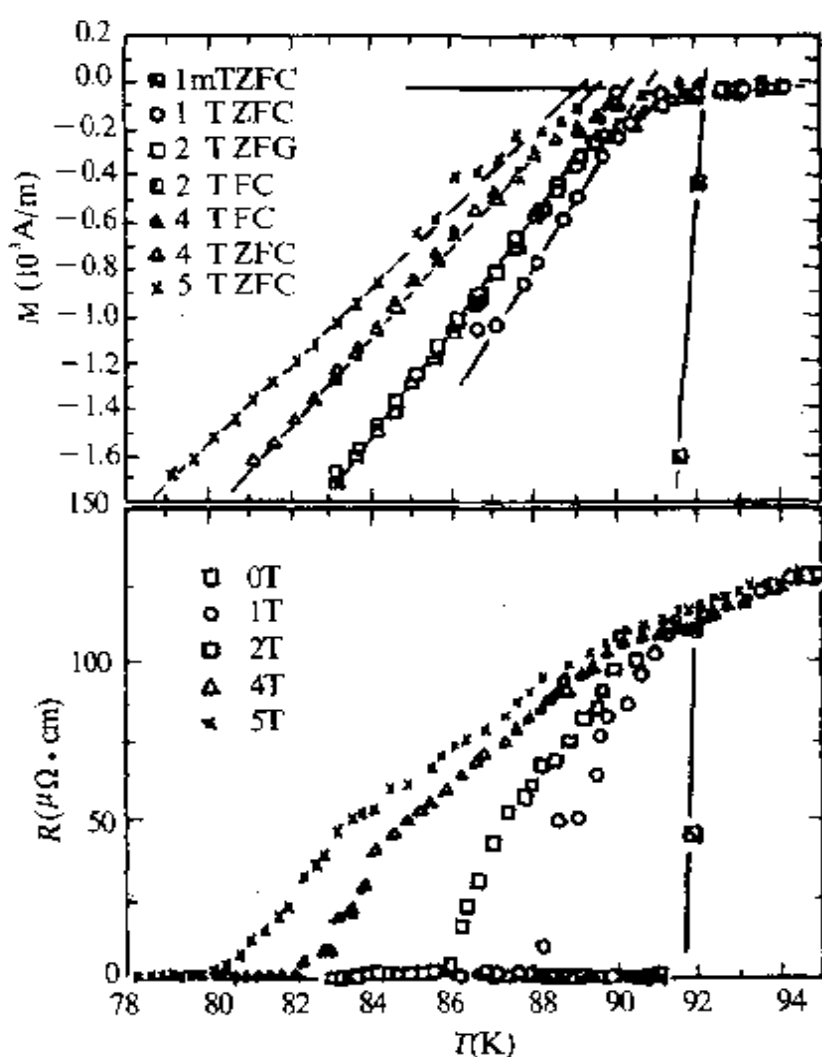


图33.38 静磁场对 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 单晶 T_c 的影响. 上半: $\text{dc} M(T, H)$ 曲线, $T_{c2}(H)$ 由线性外推 $M(T, H) \rightarrow 0$ 得到. 稍低温时的 $M(T)$ 线性很好, T_{c2} 附近数据的分散归因于热涨落; 下半: $\text{dc} R(T, H)$ 曲线. 注意在 $R(T, H) = 0$ 决定的转变温度处, M 无任何异常, 因而由 $R(T, H) = 0$ 测得的不是 $T_{c2}(H)^{[19]}$.

得的 $H_{c2i}(T)$ 如图33.39所示. 在 T_c 附近, $H_{c2}(T)$ 偏离直线也是涨落引起的(见插图). 由图可见, 不存在所谓的凹向上反常.

根据式(33.6)和式(33.12), 可由 $H_{c2}(T)$ 曲线得到 $\xi_i(T)$, $\xi_i(0)$, $H_{c2i}(0)$. 由此得到 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 的各向异性比 $H_{c2ab}/H_{c2c} \approx 25$, 和用缀饰法等所得的结果一致.

在 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 中, 沿 b 轴的 $\text{Cu}-\text{O}$ 链对超导电性的贡献问题也是重要的. 通过非等轴应变技术已可制备无孪晶 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 单

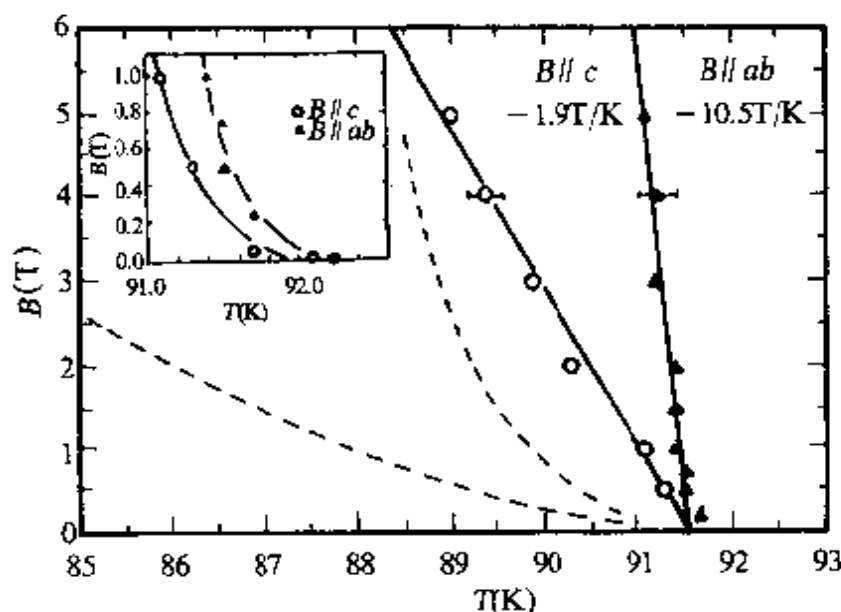


图33.39 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 的上临界场与温度的关系. 图中 $H_{c2}(T)$ 曲线右边的数字是斜率 $\mu_0 dH_{c2}/dT$. 在 T_c 附近, $H_{c2}(T)$ 实验点的分散归因于热涨落. 虚线是电阻法的结果. 插图是 $H_{c2}(T)$ 在 T_c 附近的放大^[192].

晶体,使 a 轴和 b 轴在一个晶体中的方向得以固定. 图33.40示出无孪晶 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 的 $H_{c2}(T)$. 由图可知, Cu—O 链对 H_{c2} , 因而对超导电性的影响并不大.

实验的 $T_{c2}(\theta)$ 和由式(33.6)预言的 $T_{c2}(\theta)$ 的比较示于图33.41(理论公式取参数 $m_a=m_b, \phi=0, m_c/m_a=25$), 两者符合得较好, 这说明 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 可当作各向异性的三维超导体, 因为二维薄膜的 $T_{c2}(\theta)$ 在 $\theta=90^\circ$ 时有尖顶^[193], 如图中虚线所示. 此外, 这些结果也再次说明平均场的各向异性 GL 理论是适用的.

由于高温超导体的 ξ 很小, 可以推测它们是“纯极限”的第二类超导体, 即电子平均自由程 $l > \xi$. 至少对电流平行 CuO_2 面是正确的. 测量 H_{c2} 与正常态电阻率 ρ_n 的关系的实验也支持上述推测. 因为在“脏极限”时, H_{c2} 和 ρ_n 成正比, 而实验没有表明这一点.

值得注意的是, 由于磁通动力学现象的复杂性, 也由于涨落效应(尤其在高温和高场时)的显著, 使 H_{c2} 的测量增加了困难. 特别对 Bi 系和 Tl 系, 可靠的 H_{c2} 数据还没有见到^[194]. 就是对

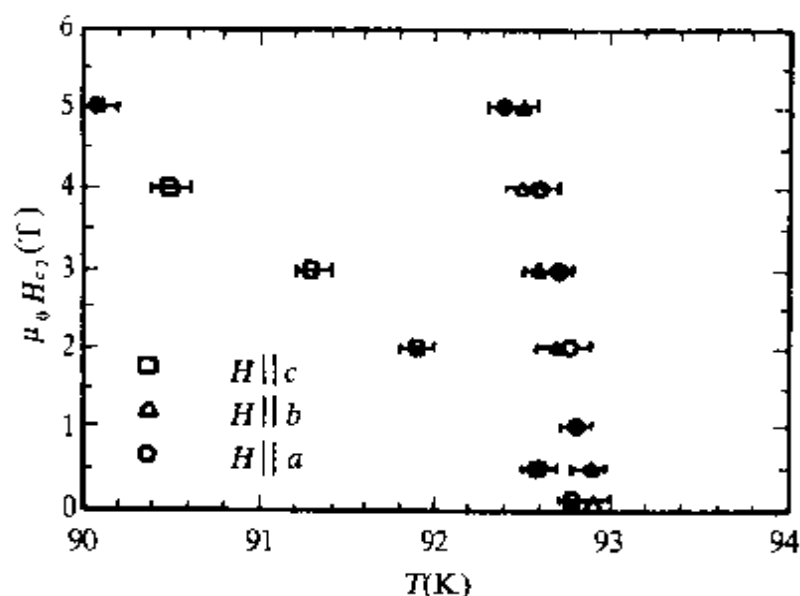


图33.40 上临界场的各向异性. 样品是无孪晶的 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, 其中 a, b 和 c 3 个方向都确定不变. 说明 $\text{Cu}-\text{O}$ 链对 H_{c2} 没有显著影响^[192].

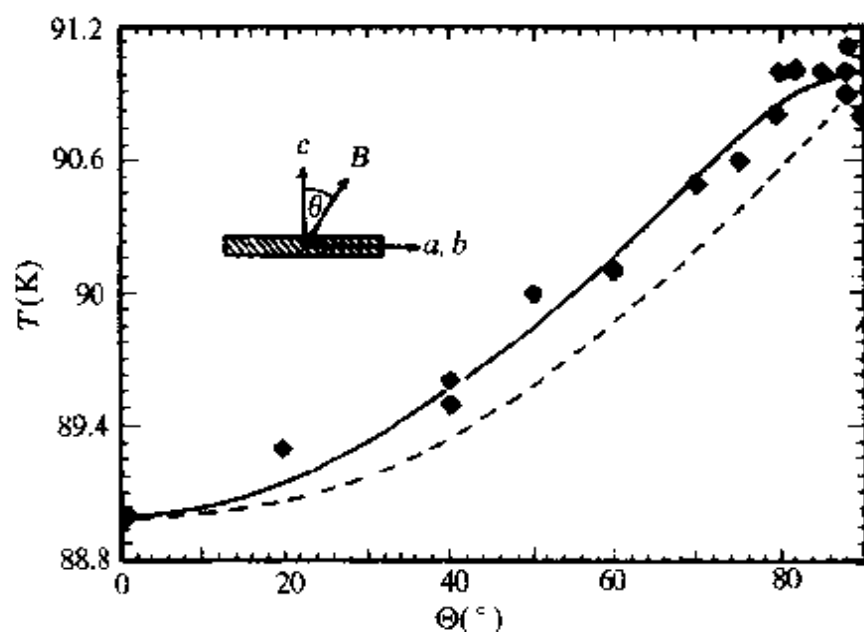


图33.41 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 在 T_c 附近的 $H_{c2}(\theta)$ 关系. 实线是三维各向异性的理论值 ($m_c/m_{ab} = 25$), 虚线是二维薄膜理论值. $\mu_0 H = 5 \text{ T}$.

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, 由于高温 (T_{c2} 附近) 和高场时热涨落效应大, 其 H_{c2} 的可靠值也有争议. 例如, 不同方法测得的 $\mu_0 dH_{c2}/dT$ 从 1.6 T/K (磁化强度法)^[195] 到 7 T/K ^[196] [由爱丁豪森 (Ettingshausen) 效应测量得到].

VI 磁通动力学

与热涨落激活和磁通钉扎有关的磁通动力学是高 T_c 铜氧化物超导体的第二类超导电性的另一个特征,也是目前十分活跃的研究领域. 现有的研究结果已大大丰富了磁通耗散动力学和混合态相图的内容. 本节先概要介绍有关磁通动力学性质研究的重要实验结果,然后介绍有较广泛影响的磁通动力学机制和混合态相图问题.

§ 33. 21 不可逆线

发现高温超导体后不久,缪勒等又报道了氧化物超导体的磁性质有新特征^[197]. 他们测量了烧结块状样品 La-Ba-Cu-O 的磁矩,发现在磁场中冷却 (FC) 和零场冷却 (ZFC) 样品的磁化曲线 $M(T)$ 或 $\chi(T)$ 被一个与磁场有关的温度 T_{CH}^* 划分为两个区域: $T < T_{CH}^*$ 时, FC 和 ZFC 的磁矩不同,是不可逆的, $T > T_{CH}^*$ 时, FC 和 ZFC 的磁矩相同,是可逆的 (见图 33. 42). 改变 H , T_{CH}^* 也改变,并遵从如下实验规律:

$$1 - T_{CH}^*/T_{c0} = AH^q, \quad (33. 13)$$

式中 T_{c0} 是零场转变温度, A 是常数, $q \approx 2/3$. 这表示 T_{CH}^* 是 H - T 平面中的一条曲线,它把混合态分为两个区域. 在 $T > T_{CH}^*$ ($1 - T/T_{c0} < AH^q$) 区是磁矩可逆区,反之则是不可逆区. 现在把 T_{CH}^* 称为“不可逆线”. 后来大量实验证明,不可逆线不是多晶样品的特征. 各种单晶样品都有不可逆线 (图 33. 43). 指数 q 随样品和测量方法不同而有小的变化,其范围为 $1/2 \lesssim q \lesssim 3/4$. 常数也随样品体系而变. 实验发现,不同材料的约化不可逆温度 T_{CH}^*/T_{c0} 不同, Y 系的最高, Bi 系和 Ti 系各相都较低.

后来发现,低温超导体 Nb_3Sn , $NbTi$ 等也存在不可逆线,不过它们的约化不可逆温度 T_{CH}^*/T_{c0} 较高,不可逆线接近 $H_{c2}(T)$ 曲线. 图 33. 44 示出的是典型的低温与高温超导体不可逆线的比较^[198].

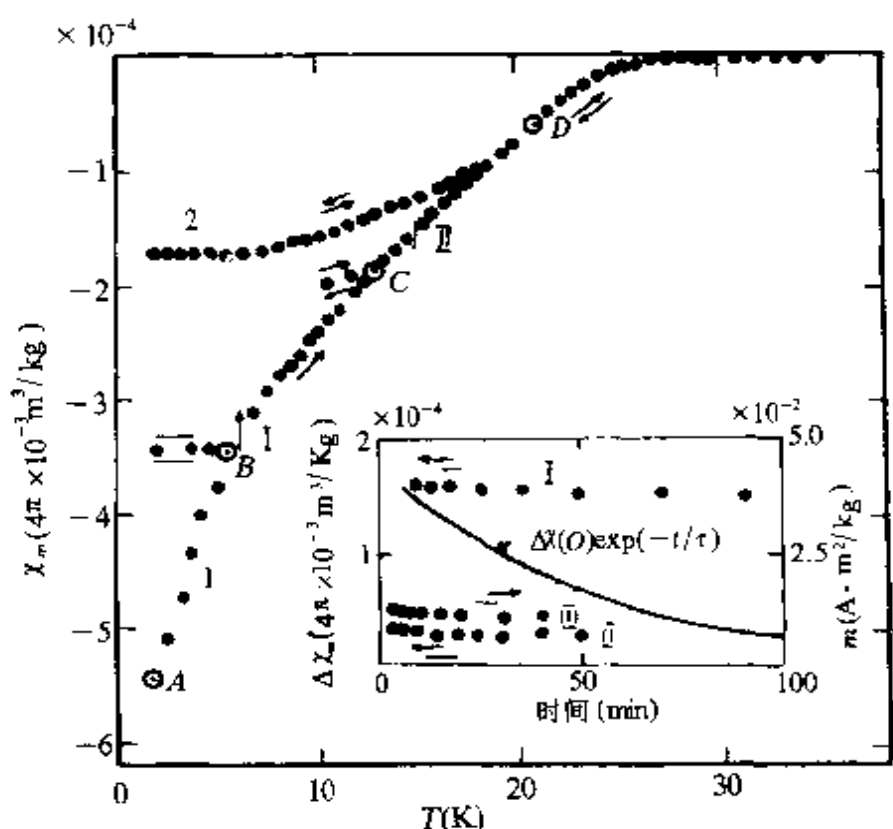


图33.42 ZFC 磁化曲线1(ABCD)和 FC 磁化曲线2. $\text{La}_{1.85}\text{Ba}_{0.15}\text{CuO}_4$ 烧结多晶样品, $\mu_0 H = 30 \text{ mT}$, $T_D = T_{CH}$, $T > T_{CH}$ 时, 磁化率 χ 可逆, 与冷却样品方式无关, $T < T_{CH}$ 时, χ 是不可逆的, 与冷却样品方式有关. 改变 H , T_{CH} 也改变. 插图中 I 和 II 分别表示图中点 I 和点 II 处 FC 和 ZFC 的剩余磁化率差 $\Delta\chi(t)$ 随着时间的变化, ■ 是剩余磁化强度随着时间的变化, 其位置在图中未示出. 插图说明磁化强度随时间衰减的规律不是普通指数规律^[197].

因为高温超导体的磁化强度往往随时间变化(即磁通蠕变, 参见下节), 所以实验测量值与何时读数有关. 这意味着不可逆温度也与采集数据等待时间有关. 尽管如此, 不可逆线反应了超导体磁性质的一个真实而重要的特征. 此外, 它还可以从测量一定温度下升场与降场磁滞回线的交点得到.

粒子辐照实验发现, 快中子 ($E > 0.1 \text{ MeV}$) 在通量 $\geq 10^{20} / \text{m}^2$ 时的辐照, 使 Y 系和 Bi2212 单晶的不可逆温度有明显提高, 并伴随有零场转变温度 T_c 的降低, 磁滞回线面积(因而磁 J_c)增加^[199](图

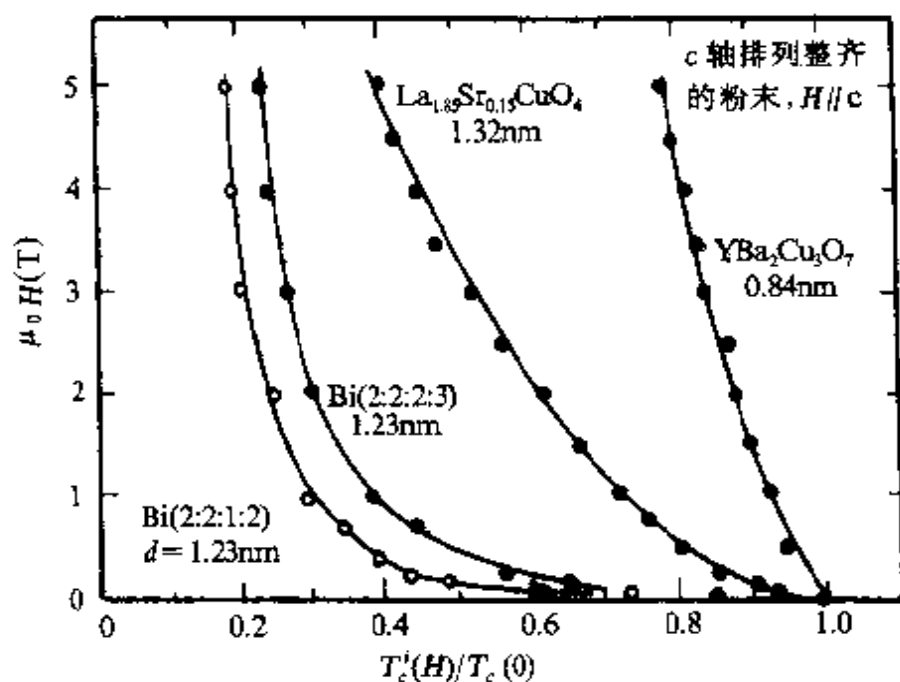


图33.43 不同高 T_c 体系材料的不可逆线, 磁场均平行于 c 轴, d 是样品尺寸^[198].

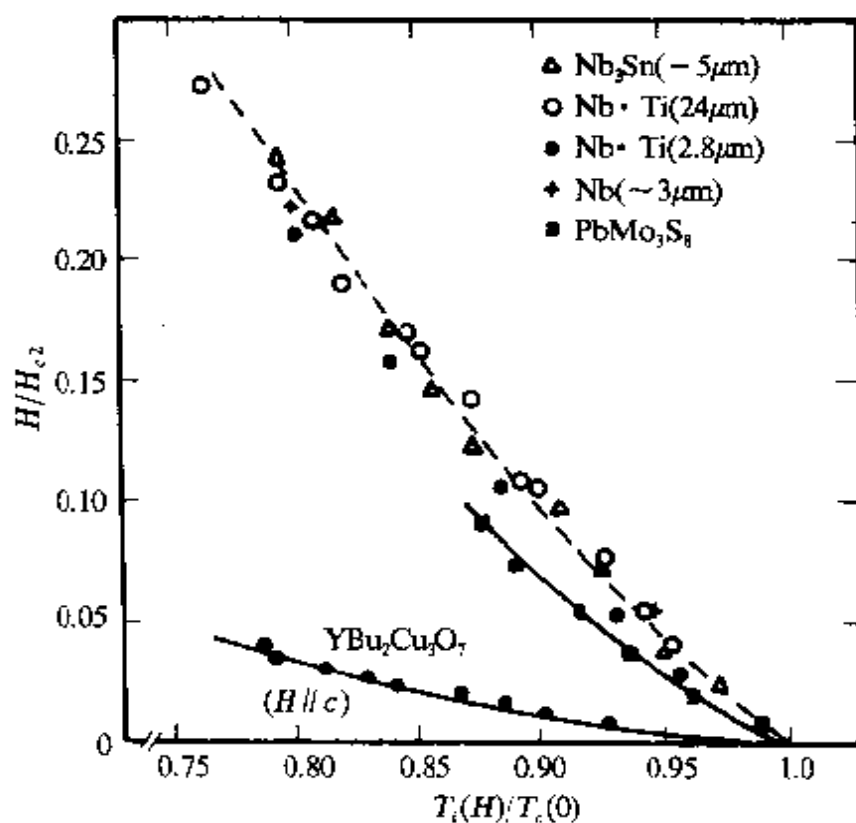


图33.44 几种低温超导体的不可逆线与 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 的比较^[198].

33.45 和图 33.46). 后来的实验发现, 离子辐照, 例如能量为 580MeV 的锡离子照射 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 单晶后, 使不可逆线向高温高场移动, 磁滞回线面积增加, 微结构观察证明这是辐照产生的柱状缺陷增强钉扎所致.^[200]

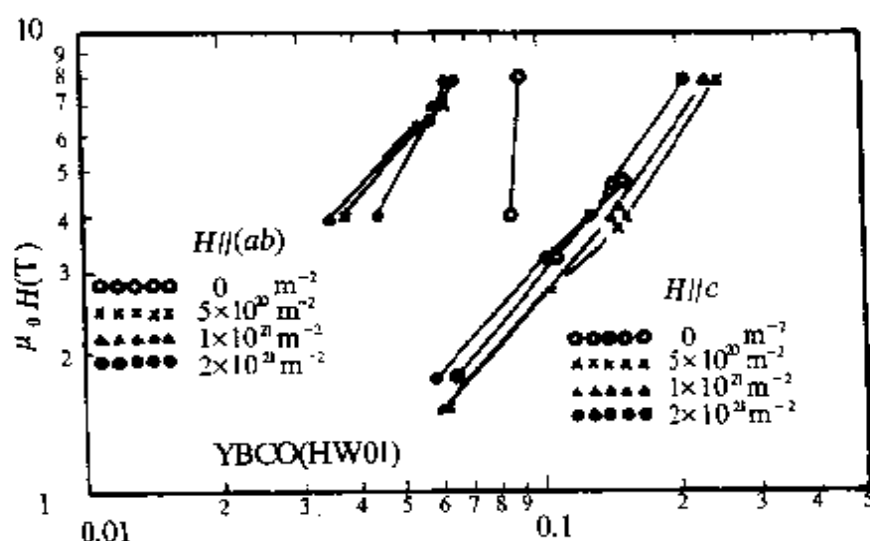


图 33.45 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 单晶不可逆线与中子辐照的关系^[199].

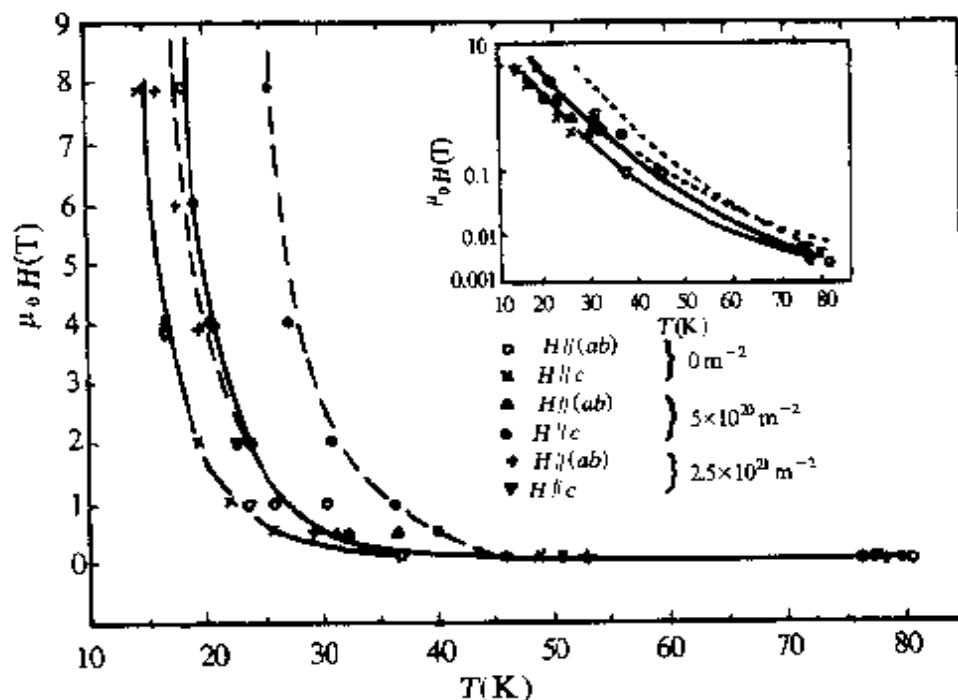


图 33.46 中子辐照对 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ 单晶不可逆线的影响^[199].

总结以上实验结果可得出, 不可逆线与材料的各向异性、 T_c

以及磁通钉扎有关.

§ 33. 22 巨磁通蠕动

上节中已提到, $\text{La}_{1.85}\text{Ba}_{0.15}\text{CuO}_4$ 多晶和 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 融熔样品的磁化强度明显地随时间变化(弛豫). Müller 等的这一发现和关于不可逆线的发现一样是开拓性的. 继他们的工作发表后, 已对各种体系(La, Y, Bi, Tl 等体系)的多种类型的样品(单晶, 薄膜, 结构块材和多晶等)进行了大量研究. 实验结果表明, 高温超导体的上述磁弛豫现象比低温常规超导体的要严重得多, 所以往往被称为“巨磁通蠕动”(giant flux creep)^[201].

实验结果表明, 大部分样品的磁通蠕变率在测量的时间范围内仍和低 T_c 常规超导体相似, 遵从安德森-金(Anderson-Kim)经典模型所预言的对数律, 即

$$s \equiv -(dB/B_0)/d\ln t = -(dM/M_0)/d\ln t = \text{常量},$$

或

$$M(t) = M_0[1 - (k_B T/U_0)\ln(t/t_0)], \quad (33.13a)$$

式中 B_0, M_0, U_0 和 t_0 都是常量. 实验也观测到 s 有偏离对数律的情况.

图33.47和图33.48示出了一些实验研究的实例. 它们表明蠕变规律与样品种类、磁场强度、温度及测量时间范围等有关.

对融熔织构 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 样品(含有211相粒子)的 J_c, T_{cu} 及211相粒子尺寸和含量关系的研究发现, 随着211相粒子尺寸减小, 数量增加, 磁 J_c 增加, 弛豫率 s 降低, T_{cu} 升高(参见图33.49). 这表示高 T_c 超导样品的磁通蠕变也是与磁通钉扎有关的. 由于磁 J_c 是磁通钉扎敏感的量, 如果认为不可逆温度也是与磁通钉扎有关的, 那么这些实验结果就容易理解了.

在经典磁通蠕变机制中, 即式(33.13)所示的关系中, U_0 是钉扎能, 它表示磁通钉扎的强弱, 是一个很重要的物理量. 磁化强度弛豫实验是测定 U_0 的一种重要方法. 但是如何从实验测定 U_0 与磁通蠕变机制有关. 一般可以直接得到的是磁通蠕变率. 为了

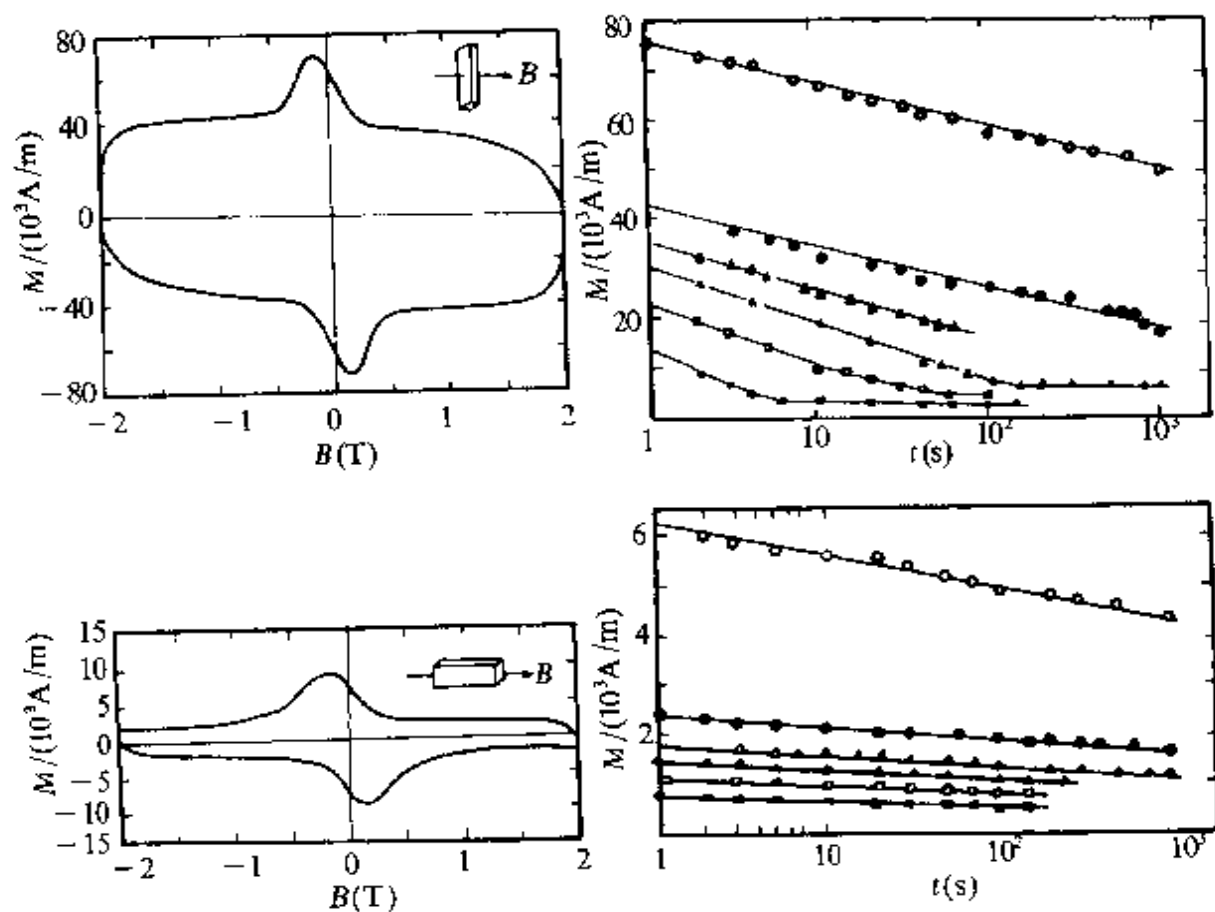


图33.47 熔融织构块样品 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 的磁滞回线和磁弛豫^[202], 上半 $B // c$, 下半 $B \perp c$, 外场: $\circ B=0\text{T}$; $\bullet B=0.27\text{T}$; $\triangle B=0.7\text{T}$; $\blacktriangle B=1.0\text{T}$; $\square B=1.5\text{T}$; $\blacksquare B=1.9\text{T}$.

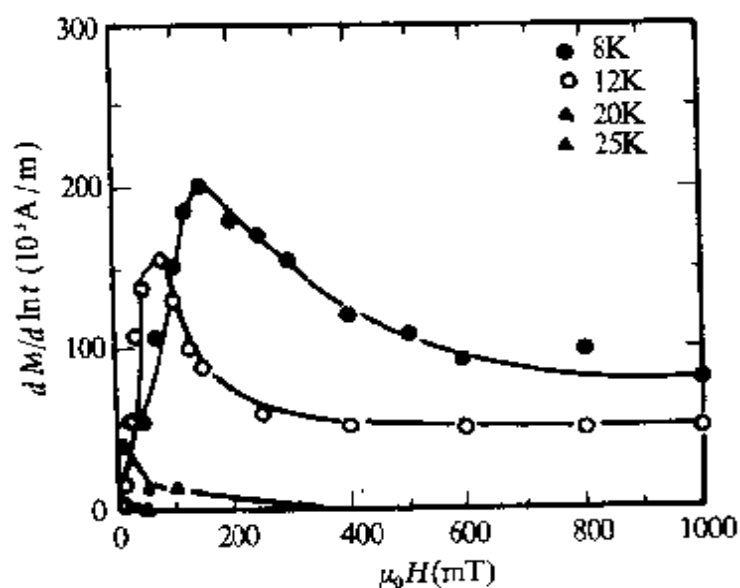


图33.48 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ 单晶的磁弛豫率与温度和磁场的关系^[203].

消除未知量 M_0 , 最通常的是测定约化磁通弛豫率 $-d\ln M/d\ln t$. 显然, 按经典公式 (33.13), 它反映钉扎能和温度等量的组合. 图 33.50 示出的是约化磁化强度弛豫率与温度和磁场的关系的例子^[233]. 图中结果不能仅用式 (33.13) 来解释.

在高 T_c 样品中还观测到, 温度降到很低时仍有一定的磁通蠕变. 按经典理论, 蠕变率 s 随温度降低

而减小, 如式 (33.13) 所示. 图 33.51 示出的是 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 单晶和薄膜的实验结果^[205]. 由图可知, 在温度低于 1K 时, 蠕变率不趋向零, 而是保持为常值, 直到温度接近 1mK 都基本不变. 这一现象称为“量子隧道磁通蠕变”或“涡旋(磁通)量子隧道运动”, 被解释为涡旋段的隧穿运动所致. 而较高温 ($T > 1\text{K}$) 的蠕变被认为是热激活的磁通运动.

与经典超导体相比, 高 T_c 超导体的磁通蠕变确实很大, 它和不可逆线的存在一样, 反映了磁通动力学的特征.

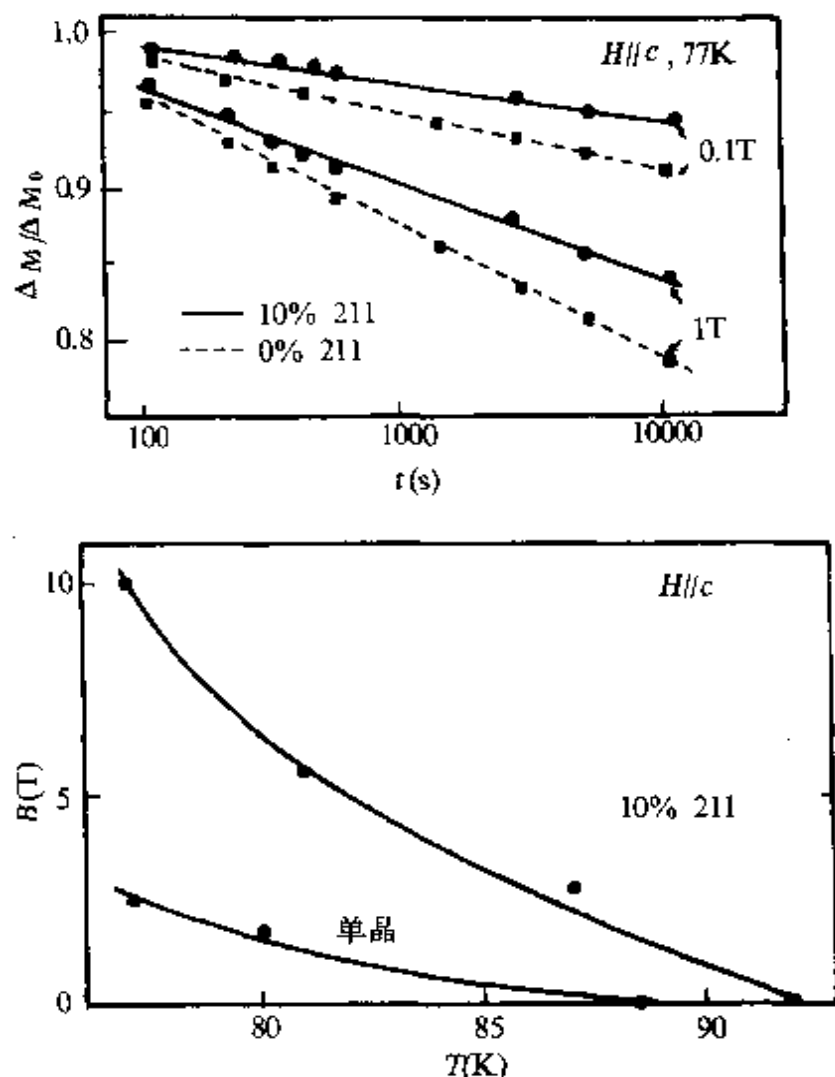


图33.49 融熔结构的 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 样品的磁弛豫率(上)和不可逆线(下)与211相微粒含量的关系^[206].

§ 33.23 交流磁化率损耗峰的移动

众所周知,在超导体的复交流磁化率 $(ac\chi)x = x' + ix''$ 中,实部 x' 的变化 $\Delta x'$ 反映的是超导样品的抗磁性变化,而虚部 x'' 的峰则对应磁通运动损耗的极大值.把 $ac\chi$ 法应用于测量超导磁转变温度时,不加静场或只加弱场,频率也较低.所得的 T_c 与由电阻法测出的值基本一致.人们也施加不同强度的静磁场 H 来测量转变温度,即 $T_c(H)$ 或 $H_c(T)$,希望用此方法测量上临界场.图33.52示出对 $YBa_2Cu_3O_7$ 单晶测量所得的一些结果.此图说明表观的 $T_{c2}(H)$ 呈现“凹向上”的奇异性.为了弄清高 T_c 超导体的 $H_{c2}(T)$ 是否真的有奇异性,人们又测量了交变场频率对表观 $T_{c2}(H)$ 的影响,结果如图33.53所示.此图上的结果证明, $ac\chi$ 法测量的表观 $T_{c2}(H)$ 不是上临界场,而是与磁场变化速度有关的(即磁通动力学)性质.马洛塞莫夫(A. P. Malozemoff)等认为这 $T_{c2}(H)$ 也是不可逆线,也起源于磁通耗散运动,故我们记这 $T_{c2}(H)$ 为 T_{cH}^{χ} [206,207].实验表明, T_{cH}^{χ}

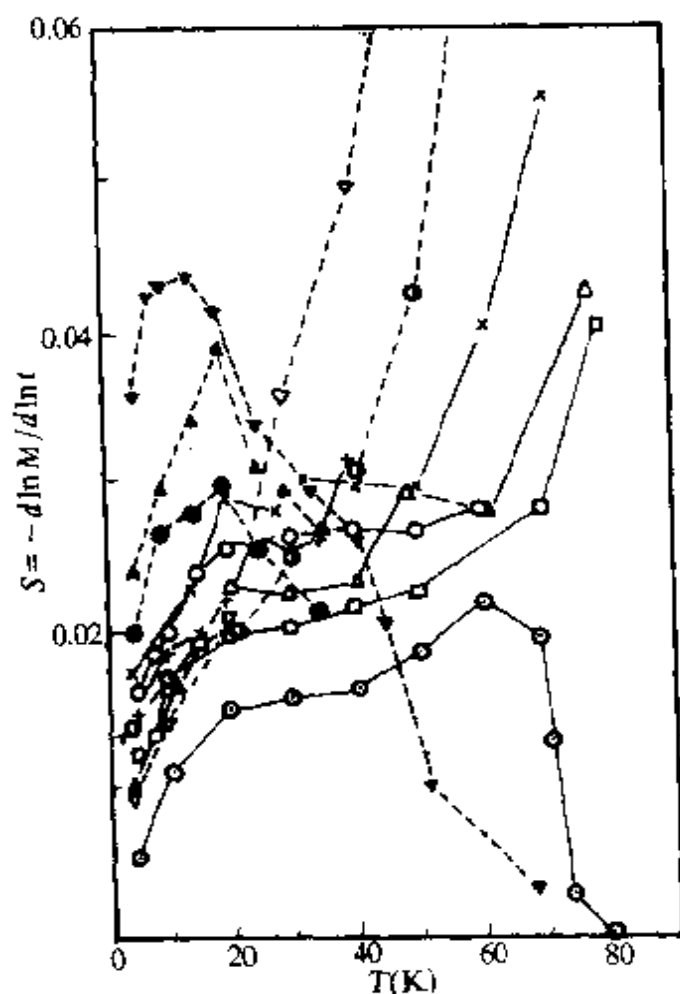


图33.50 不同 $YBa_2Cu_3O_7$ 样品的约化磁通蠕变率 $^{[205]}$, 磁场平行于 c 轴, 除注明的外都是1T. ▲, ●, $B = 2T$, 晶粒定向排列 (grain-aligned) 样品, △, ⊙, $B = 4T$, ∇, $B = 8T$, 中子辐照的晶粒定向排列样品; ▼ $B = 1.5T$, 单晶; ○, □ 质子辐照的单晶; ⊕, ⊙ 电子束蒸发, $SrTiO_3$ 基片膜; ×, $B = 0.9T$, 溅射, MgO 基片膜.

度时,不加静场或只加弱场,频率也较低.所得的 T_c 与由电阻法测出的值基本一致.人们也施加不同强度的静磁场 H 来测量转变温度,即 $T_c(H)$ 或 $H_c(T)$,希望用此方法测量上临界场.图33.52示出对 $YBa_2Cu_3O_7$ 单晶测量所得的一些结果.此图说明表观的 $T_{c2}(H)$ 呈现“凹向上”的奇异性.为了弄清高 T_c 超导体的 $H_{c2}(T)$ 是否真的有奇异性,人们又测量了交变场频率对表观 $T_{c2}(H)$ 的影响,结果如图33.53所示.此图上的结果证明, $ac\chi$ 法测量的表观 $T_{c2}(H)$ 不是上临界场,而是与磁场变化速度有关的(即磁通动力学)性质.马洛塞莫夫(A. P. Malozemoff)等认为这 $T_{c2}(H)$ 也是不可逆线,也起源于磁通耗散运动,故我们记这 $T_{c2}(H)$ 为 T_{cH}^{χ} [206,207].实验表明, T_{cH}^{χ}

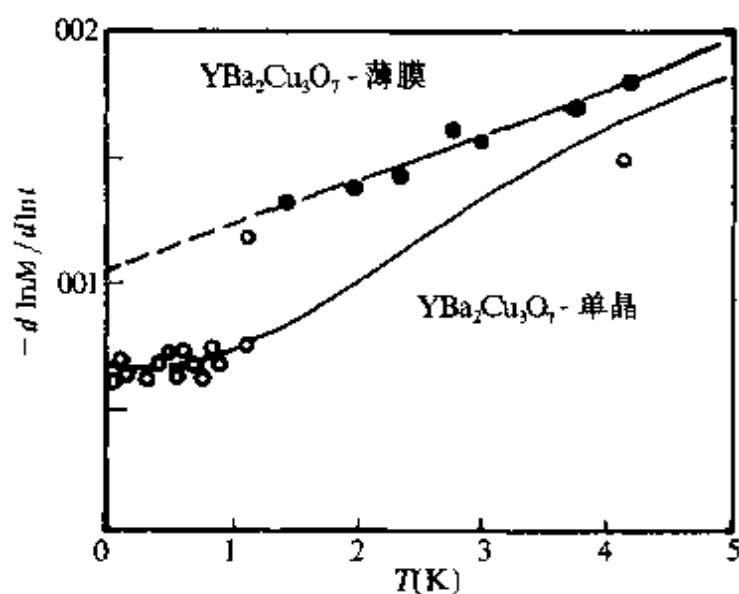


图33.51 80nm厚的外延膜和单晶样品的约化磁弛豫率, $B // c$,
膜0.26T, 单晶0.2T^[206].

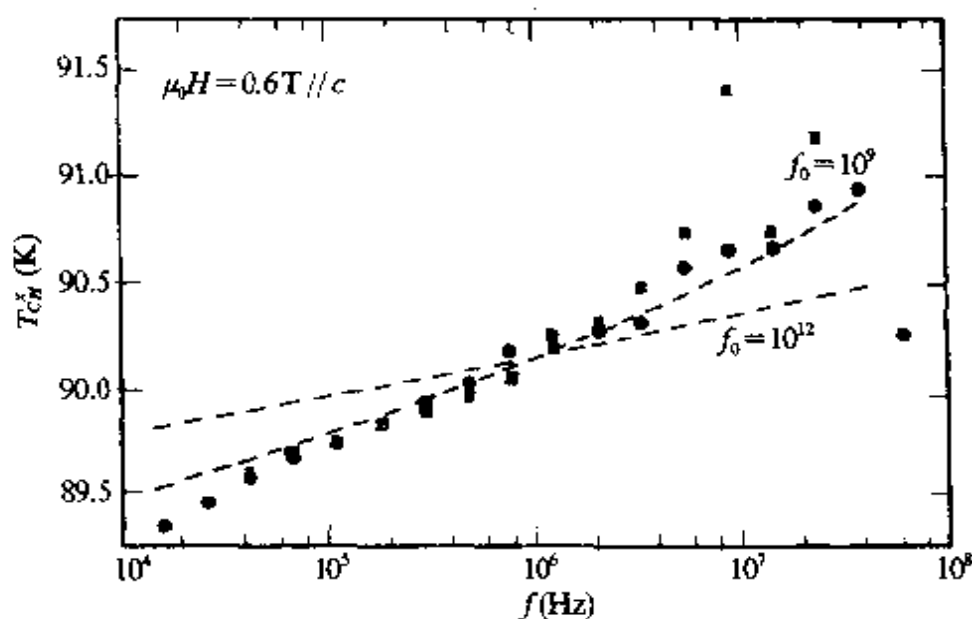


图33.52 $ac\chi$ 法和力学法(\square)测量的损耗峰位置 $H(T)$, 实线和虚线是热激活磁通蠕动模型预言的不可逆线^[206, 208].

和 T_{CH} 所遵从的规律基本一致. 这个实验是证明不可逆线起源于磁通耗散运动的重要实验.

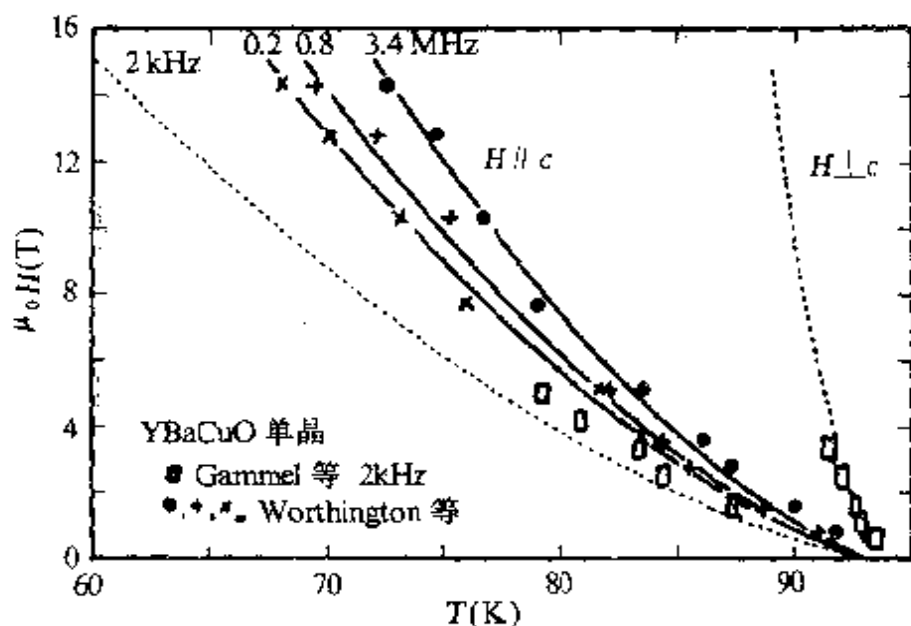


图33.53 $\text{ac}\chi$ 法 χ' 峰位置 T_{cH}^* 与频率的关系, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 单晶^[207]. 这个实验结果提供了 T_{cH}^* 是磁通动力学性质而不是静态性质 $H_{c2}(T)$ 的证据.

§ 33.24 直流磁化曲线的特征:蝴蝶形

直流磁化强度实验发现,单晶 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 和织构化的单晶 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ 样品的磁化曲线在某些温区表现为蝴蝶状(butterfly like)或叫鱼尾状(fish tail like),参见图33.54、图33.55和图33.56 (主要是对外场平行于 c 轴)^[209,210]. 从这些实验发现,磁滞回线在外场为零附近有一尖峰,随后,当外场增加时,磁化强度绝对值出现极小,进一步增加外场时,磁化强度绝对值增加,并达到极大. 这一现象在较高的温区表现得特别清楚. 有的实验说明,上述低场部分的磁化曲线低谷对应着磁化强度弛豫率 $s = -d\ln M/d\ln t$ 的极大^[210], 因此,磁化曲线形状的这种鱼尾状特征被解释成由不同的磁通钉扎和蠕变机制引起的. 在图33.57示出磁化曲线形状和磁化强度弛豫率的对应关系,图中 μ 的不同数值对应着不同的磁通蠕变机制. 然而,有人也提出了其它一些解释,所以这一现象的机制尚待进一步研究.

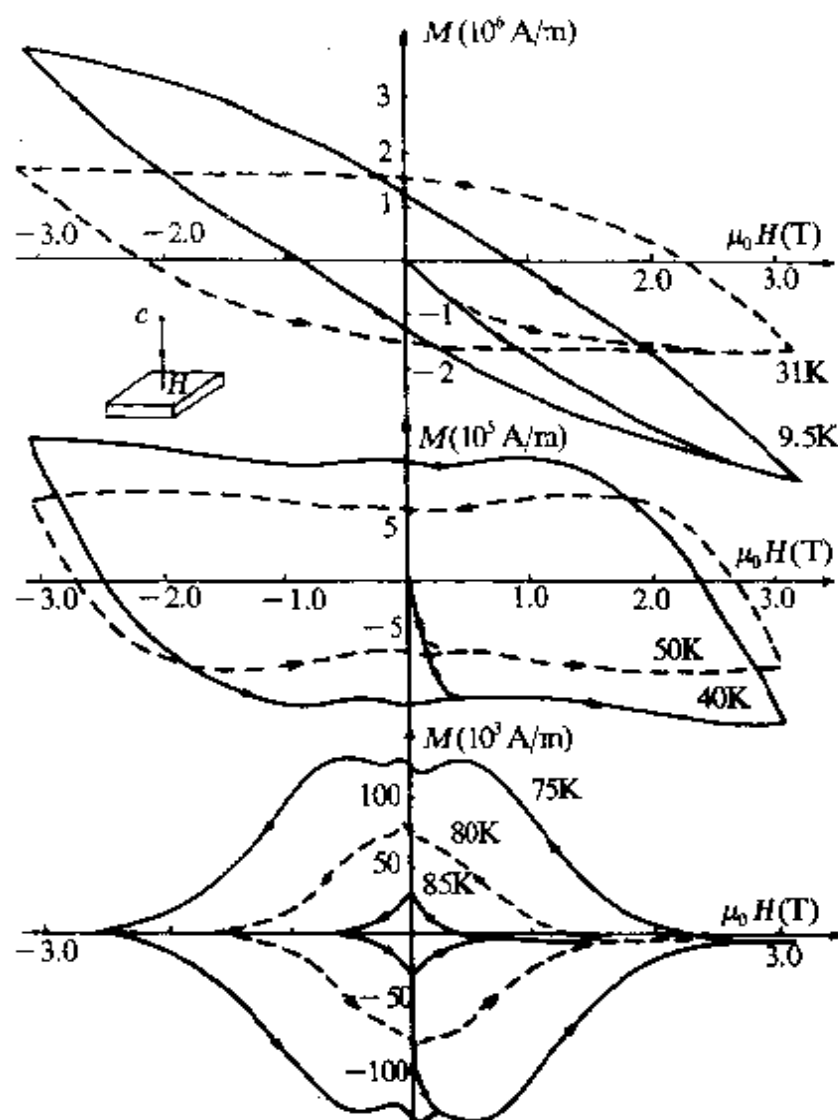


图33.54 融熔结构 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 的磁化曲线 $M(T, H)$, $H \parallel c$ [269].

§ 33.25 力学法研究结果: 磁通融化与脱钉

力学法是使样品在静外场中振动, 它刚好在物理上与 $ac\chi$ 法等价, 因为二者都是样品和外场有相对运动加麦尔 (D. L. Gammel) 等的力学实验装置见图33.58. 较大样品直接在静磁场中作机械振动 (较小样品用基片支撑), 振幅足够小. 振子 (样品) 的固有振动频率与其弹性常数有关. 样品在磁场中时有磁通线在其中, 如晶体和磁通点阵因钉扎效应完全耦合 (固连) 在一起, 则振子固有频率较高, 相反 (不耦合) 则频率较低. 所以振子的固有频率的改变对应着晶体和磁通点阵的耦合与去耦 (脱钉). 此去耦也恰好是

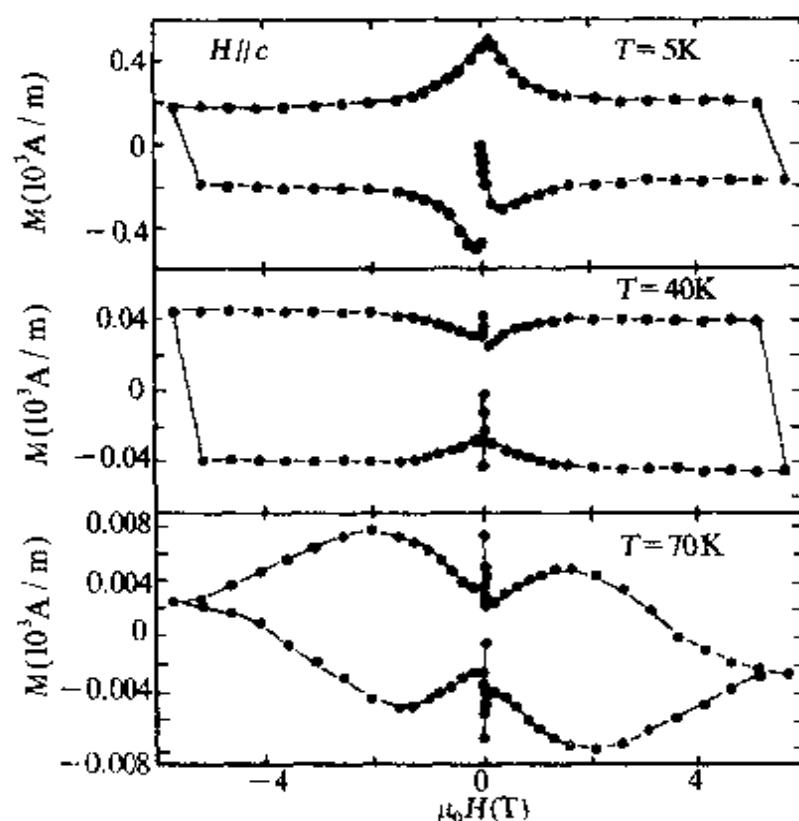


图33.55 YBa₂Cu₃O₇单晶的磁化曲线($H \parallel c$)。

使磁通线耗散运动的每周损耗极大,用共振法测出频率突变以及损耗峰值出现的位置(H, T) (我们以下记此位置为 T_{CH}^m),则在 H - T 平面上也得到一曲线,加麦尔等用这种簧片振动的力学方法测得的部分结果示于图33.52以及后面图33.67中,然而他们认为 T_{CH}^m 是磁通点阵融化曲线(磁通点阵相变曲线):在 $T_c(H) > T \gg T_{CH}^m$ 时涡旋线系统是液体(vortex liquid),在 $T \ll T_{CH}^m$ 时是涡旋点阵,在 $T = T_{CH}^m \equiv T_c$ 时,涡旋点阵融化,他们对实验结果的阐述是:当 $T \ll T_{CH}^m$ 时,磁通线形成点阵,并受到钉扎作用,当其受到压缩后,弛豫时间 τ 很大,致使 $\omega\tau \gg 1$,涡旋点阵跟随晶体一起振动,所以涡旋点阵中相当于纵声波的弹性模量就和振子的(力学)弹性模量相加,从而决定了振子的共振频率 ω ,当 $T \gg T_{CH}^m$ 时,涡旋的运动主要为热涨落控制,液态涡旋将迅速弛豫, $\omega\tau \ll 1$,从而使涡旋系统对振子的弹性响应没有明显的贡献,当温度接近融化温度时,弛豫率强烈地依赖于温度,在 $\omega\tau \approx 1$ 时产生了损耗峰并确定融化温度

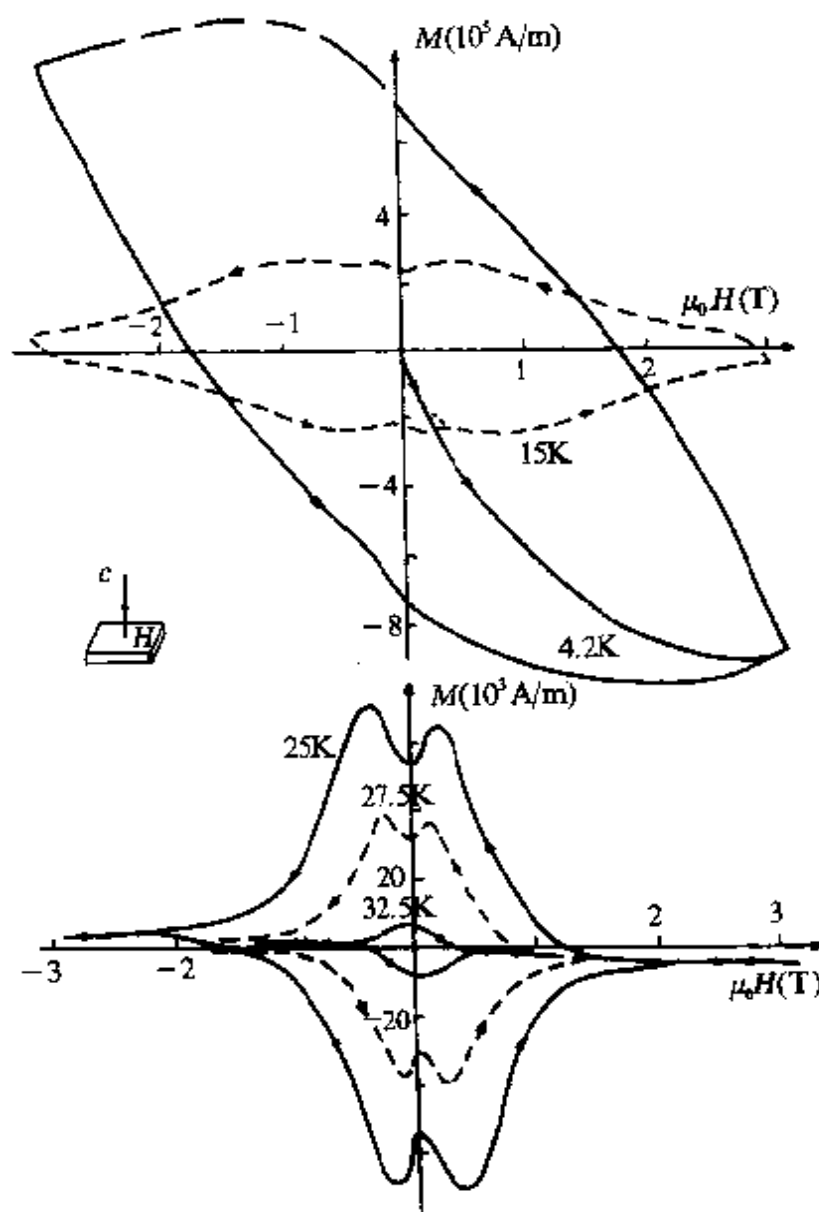


图33.56 单晶 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ 的磁化曲线 $M(T, H) (H // c)$ [209].

T_{CH}^m . 这种特征在各种企图测定 $T_{c2}(H)$ 的动力学实验中都被观测到. 他们特别指出这不是磁通流产生的损耗峰.

但是, 加麦尔等测得的 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 的 T_{CH}^m 在 $H // ab$ 时和交流磁化率的 T_{CH}^x 一致, 在 $H // c$ 时, T_{CH}^m 约小于 T_{CH}^x 3K, 即图33.52和图33.69中所示出的结果. 现已确定, T_{CH}^x 不是 $T_{c2}(H)$, 而是一种磁通耗散动力学线. 此外, 加麦尔等的结果, 分别被马洛塞莫夫等 [207] 和帕尔斯特拉 (T. T. M. Palstra) 等 [212] 用热激活的磁通蠕动机制所解释. 所以磁通格子融化的解释还不是唯一的. 实际上还有别的

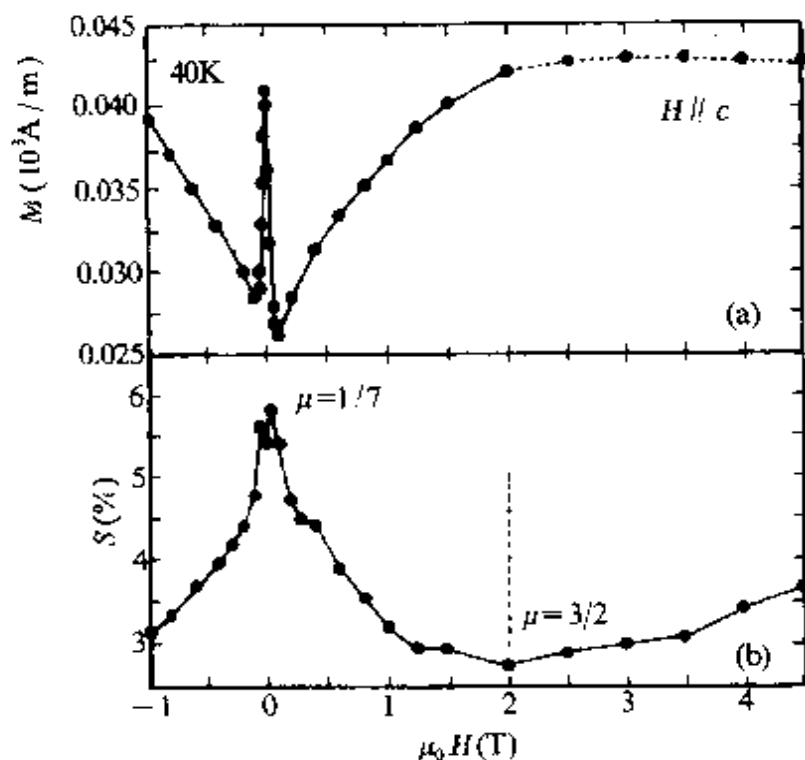


图33.57 单晶 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 的磁化曲线形状和磁化强度弛豫率间的关系^[210], 图中 μ 的不同值对不同弛豫机制。

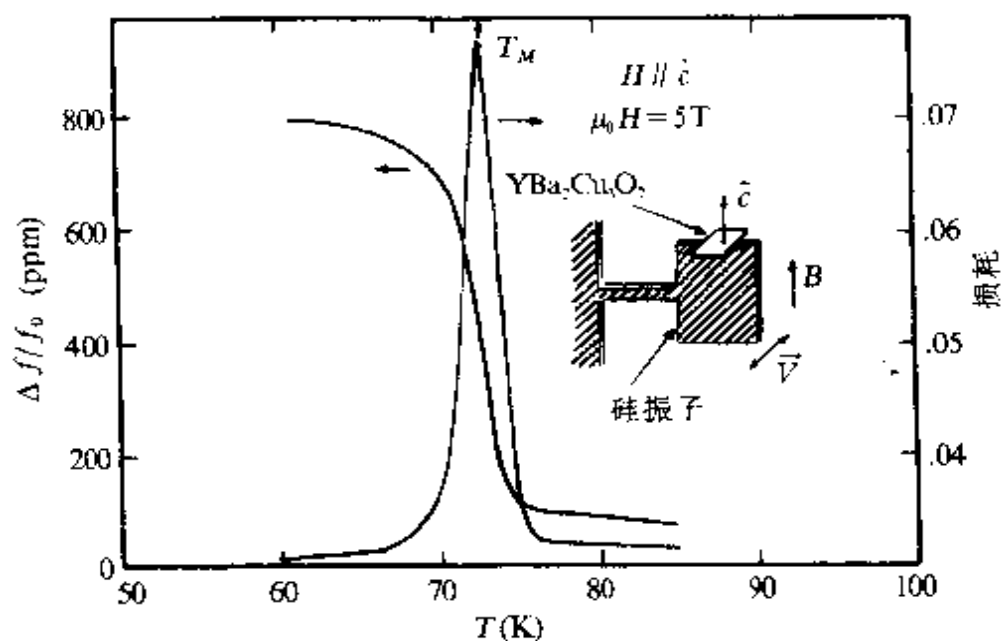


图33.58 加麦尔等关于磁通格子融化温度 $T_g(H) = T_{g0}$ 的实验装置和结果示意. 图中 V 指振子的振动方向^[211].

解释,如 T_{CH}^m 是脱钉线,或简单的就是不可逆线等等. 尽管如此,加麦尔等的实验结果及解释有广泛的影响,被许多研究磁通格子融化的理论文章引作实验证据.

勃兰特等^[213]用振动簧片法测量了大尺寸多晶的低 T_c 和高 T_c 超导样品的共振频率突变和损耗峰的位置 T_{CH}^m . 他们把 T_{CH}^m 解释为磁通脱钉线(depining line). 所得的结果与上述实验定性一致,只是频率突变和相应的峰很宽.

潘寇特(J. Pankert)等^[214]研究了 Bi 系 2223 相大尺寸多晶样品的超声声速突变以及超声衰减峰的温度随外场的变化 T_{CH}^m 曲线. 声速改变的宽度及峰的宽度也较大. 这是用多晶样品的结果.

我们知道,样品(振子)中的声速与其弹性模量有关,所以振子固有频率和声速的变化都起源于其弹性模量的变化,声振动的衰减峰当然就是损耗峰. 所以这些力学振动实验的结果相似是容易理解的. 它们所测量的频率和损耗的变化都与磁通线系统与晶体点阵系统间的耦合(钉扎)强度变化有关,而这耦合强度又与磁通点阵本身的强度及钉扎效应(晶体缺陷与磁通间的相互作用)有关. 潘寇特等用这种热激活磁通线脱钉运动(扩散)机制来解释他们的实验结果. 他们认为,这是排斥磁通融化等其它任何机制的唯一解释^[214].

§ 33. 26 磁阻曲线的反常展宽

伊亦(Iye)等首先报道 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 单晶在磁场中的电阻转变的温度区域显著地比零场中的宽^[215]. 现在常称这一现象为电阻转变的展宽效应(磁阻曲线的反常展宽). 廷汉姆(M. Tinkham)^[216]把展宽效应解释为磁通流的结果. 帕尔斯特拉等^[217]对 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ 单晶样品的展宽实验发现, $R(T, H)$ 的低值部分(图 33. 59)遵从扩散现象中的阿伦纽斯(Arrhenius)关系(图 33. 60)

$$\rho(T, H) = \rho_0 \exp[-U_0/(k_B T)], \quad (33. 14)$$

式中的 U_0 为扩散激活能,它是温度、磁场和电流密度的函数, ρ_0 为常量(不是 ρ_n). 这就说明,至少 ρ 的低值部分(ρ 的“拖尾”)展宽与

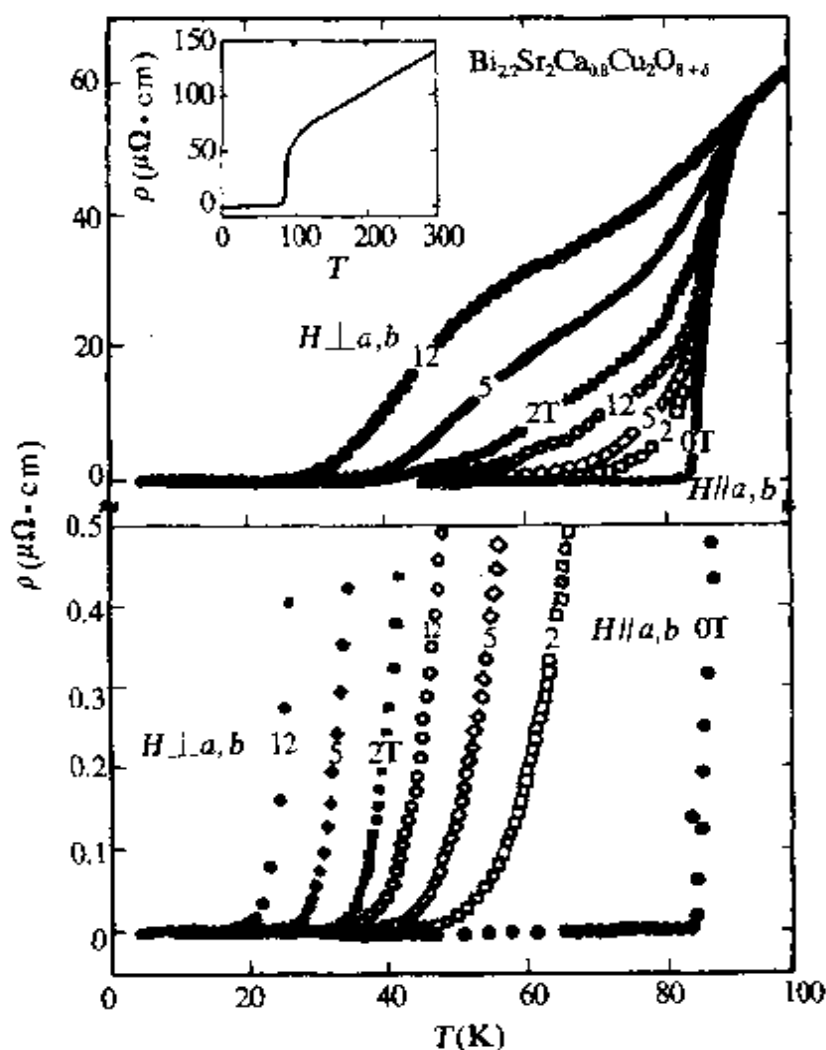


图33.59 磁场中电阻转变的展宽现象^[212]. 上半: $\rho(T, H)$ 曲线; 下半: 低 ρ 部分的放大.

磁通扩散运动有关. 各种体系样品的研究得到电阻转变展宽现象有如下一些实验规律和性质: (1) 磁场中的零电阻转变温度 T_{cH}^0 不是超导电性成核温度 $T_{c2}(H)$, $T_{cH}^0 < T_{c2}(H)$, 这点在图33.40中 (韦尔普等的实验) 已清楚. 所以早期用磁场中电阻转变展宽法 (即电测 H_{c2} 法) 测量的 H_{c2} 值实际上是与磁通运动有关的场, 而不是真正的上临界场; (2) $\rho(T, H)$ 满足阿伦纽斯关系式 (33.14); (3) $\rho(T, H)$ 曲线低值部分有“膝盖” (也叫“足”, “肩膀”等, 参见图33.61和图33.62, 记这膝盖处的温度为 T_{cH}^* , 因为它也与 H 有关). 注意到 $T_{cH}^0 < T_{cH}^*$; (4) 低 ρ 值附近的展宽程度与电流和磁场的夹角有关, 即和洛伦兹力有关. 在 $\rho \sim \rho_n$ 附近的展宽与洛伦兹力

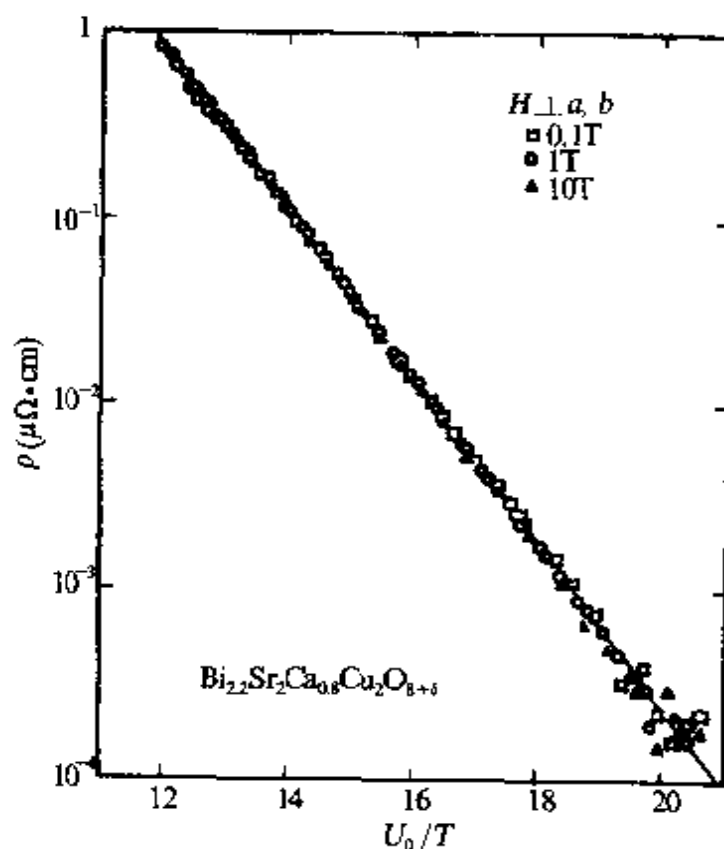


图33.60 ρ 的阿伦纽斯关系: $\ln \rho = \ln \rho_0 - U_0/T$.

无关;(5)一般地随着样品的各向异性程度增加展宽显著,例如 Bi 系比 Y 系的展宽效应显著。(6) $H//c$ 时的展宽效应大于 $H \perp c$ 时的;(7)La-Sr-Cu-O 单晶样品的电阻转变展宽与洛伦兹力无关^[184], T_{CH}^* 曲线和式(37.13)的 T_{CH}^* 相似,即

$$1 - T_{CH}^*/T_c = A' H^q, \quad (33.13b)$$

其中 A' 为常量, $q \approx 2/3$. 式(33.13b)暗示我们,电阻转变展宽现象和不可逆线现象的机制有联系或者是一样的.

因为有电阻区是超导体中磁通线的耗散运动区,所以电阻转变曲线的反常展宽反映了铜氧化物超导体磁通动力学的新特征,引起了广泛的兴趣.

克拉伯特利(G. W. Crabtree)等对有孪晶的 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 单晶样品进行微结构观察和电阻转变曲线测量(图33.61),结果证明, ρ 的低值部分是磁通钉扎敏感的磁通线运动引起的^[217].

混合态的热电和热磁效应研究也表明,电阻转变展宽和温度

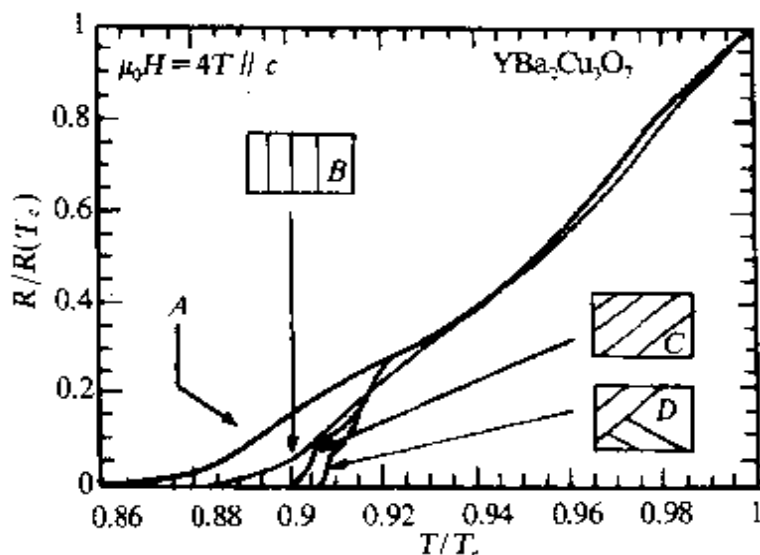


图33.61 四块有不同李晶界的 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 单晶体样品的 $R(T)$ 曲线^[217]. A. 无李晶的; B. 只有一组李晶界, 其取向由图中直线表示, 电流垂直于李晶界; C. 只有一组取向的李晶界并和电流成 45° 角; D. 有两组相互垂直的李晶界, 都和电流成 45° 角.

梯度引起的磁通运动是同步发生的^[218], 参见图33.65.

§ 33.27 I - V 特性曲线

除 R - T 曲线(在一定 H 时)外, 电压-电流(I - V 或 E - J)曲线也是研究高温超导体的输运性质的重要方面. 图33.62示出两个 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 单晶样品的 $R(T, H)$ 曲线^[219]. 图33.62(a)示出的样品的微结构的主要特征是李晶间距大, 而图33.62(b)示出的样品是李晶很小. 可以看到, $R(T, H)$ 曲线的形状即展宽效应与微结构有关. 图33.63示出样品 a 在不同温度下的 E - J 曲线. 由图可见, 确实存在一个温度 $T = T_{CH}^V$, 在此温度时, E - J 曲线是线性的, 而 $T > T_{CH}^V$ 时凹向上, $T < T_{CH}^V$ 时, 凹向下. 这意味当 $T < T_{CH}^V$ 时才有零电阻电流, 也就是严格意义的临界电流, 而 $T \geq T_{CH}^V$ 时就无零电阻电流(即 ρ 一定), 像式(8.14)所表示的那样. 式(37.14)表示, 除非 $U_0/T = \infty$, 否则 $\rho \neq 0$ 的. 这样一个 T_{CH}^V 的存在是磁通格子融化理论预言的, 且就是磁通线系统从磁通线固态或磁通玻璃态($T < T_{CH}^V$)到液态的融化温度. 文献中多按费许(Fisher)的习惯, 记 T_{CH}^V

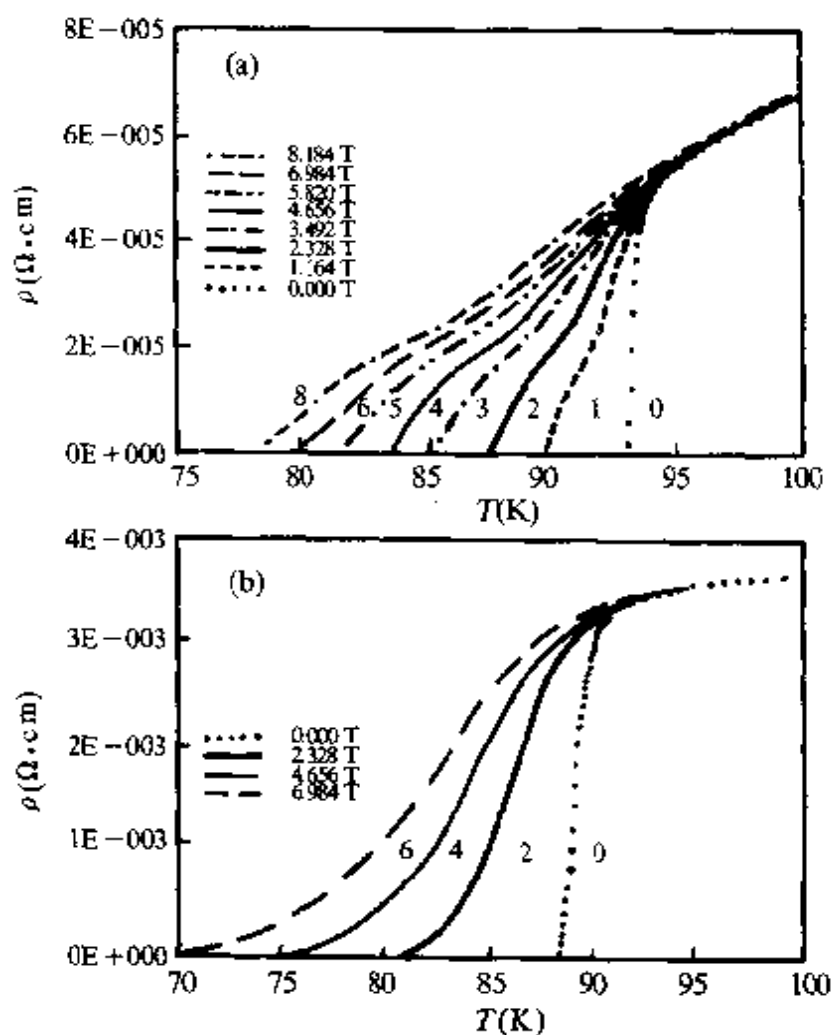


图33.62 两块具有不同微结构(孪晶)的 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 单晶样品的 $R(T, H)$ 曲线^[219]. (a) 样品 a , 孪晶较大; (b) 样品 b , 孪晶较小.

$\equiv T_g^{[220]}$. 样品 b 也有这样一个 T_g , 但和样品 a 的不同. 这样的结果首先在 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 薄膜, 而后也在 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 单晶及 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ 单晶等上被观察到了, 被认为是磁通融化和磁通玻璃理论的重要实验证据之一^[221]. 改变外场 H , 用图33.63所示的方法可得到 $T_g(H)$ 曲线, 它被认为是磁通线系统的二级相变曲线. 由图33.63还可以求出相变的临界指数 ν 和 z , 改变磁场可以得到 $\nu(H)$ 和 $z(H)$ 关系. 对图33.62示出的样品 a , 在 $\mu_0 H \leq 6\text{T}$ 时, $z \approx 3$, 而 $\nu \approx 0.35$. 就定量而言, 临界指数还不能和磁通玻璃理论一致.

图33.64示出另一个 $T_c = 88.3\text{K}$ 的 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 单晶样品的电

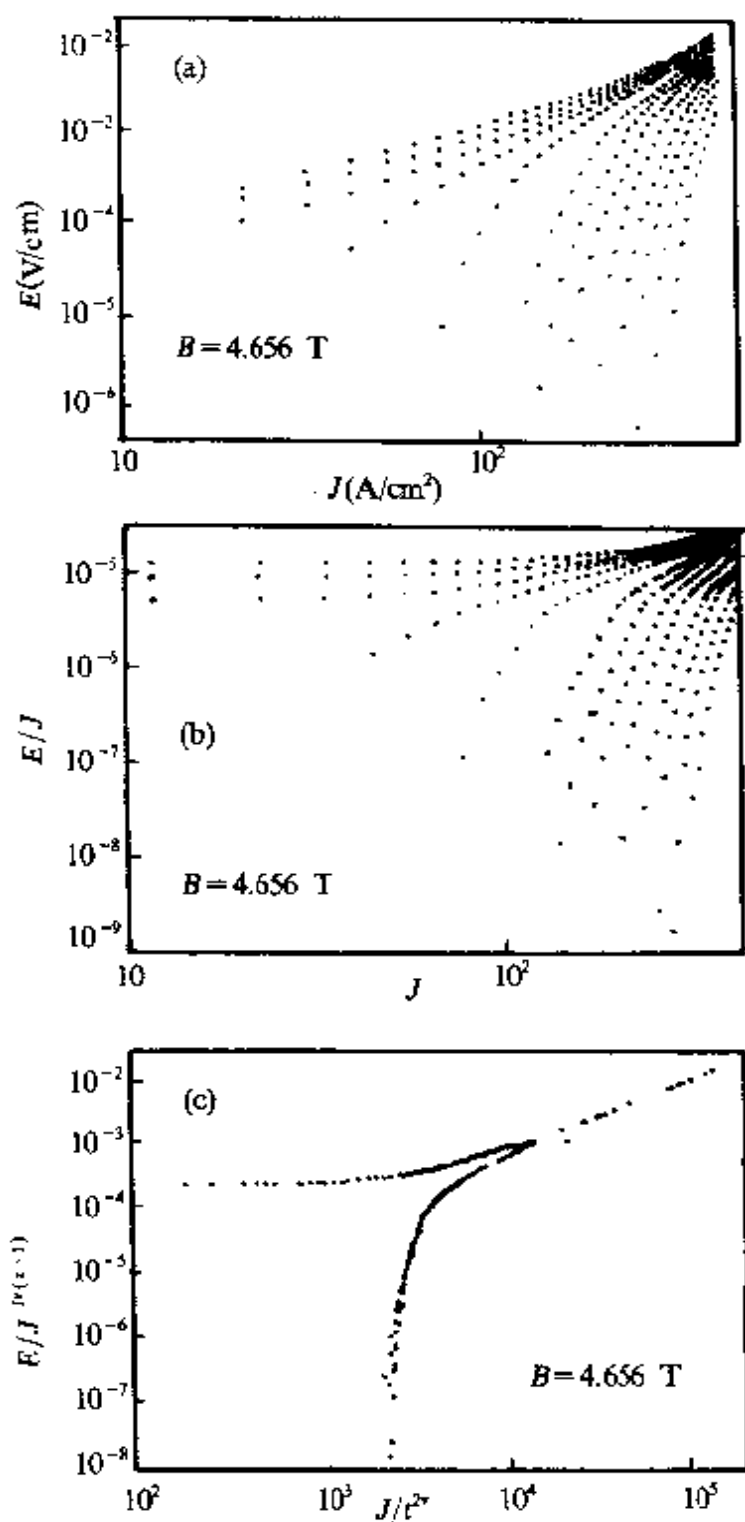


图33.63 上图样品(a)的 I - V 曲线与温度的关系^[215]. (a) E - J 曲线;
 (b) (E/J) - J 曲线; (c) $(E/J)/t^{2(x-1)}$ - J/t^{2x} 关系, $t = |T - T_g|/T_g$.
 $\mu_0 H = 4.565 \text{ T}$.

阻(R)和临界电流密度(在图中以 J_{sc} 表示)与温度的关系;即 $R \propto$

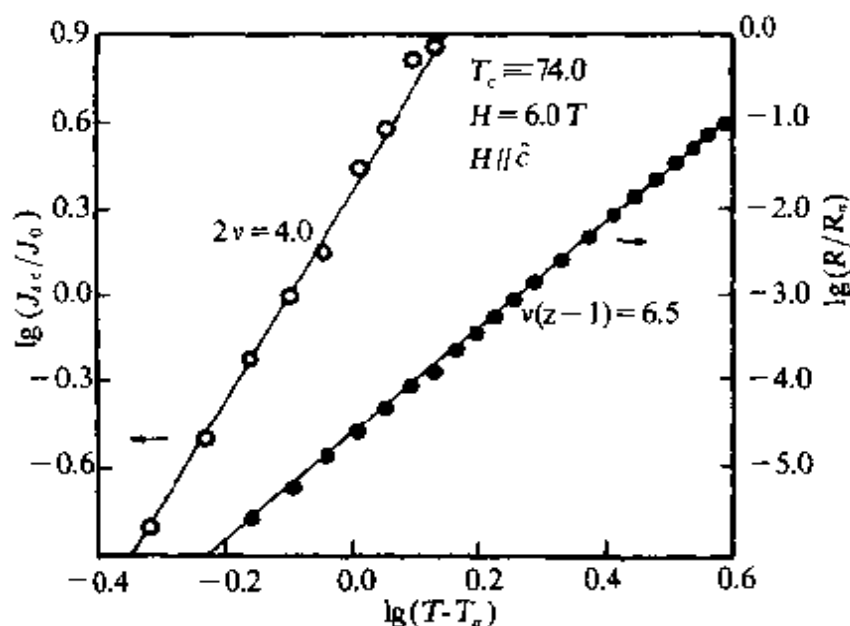


图33.64 YBa₂Cu₃O₇单晶样品的电阻和临界电流密度与温度的关系^[222]. 实线是磁通玻璃理论值, 点和圈是实验值. $R_n = 0.064 \Omega$, $J_0 = 2.5 \times 10^3 \text{ A/cm}^2$, 是 $T = 74.811 \text{ K}$ 的临界电流密度. 临界电流判据为 $V(I_{sc})/(I_{sc}R) = 2$, 和通常的判据不同.

$(T - T_g)^{\nu(z-1)}$, $T_g = 74 \text{ K}$, $\nu(z-1) = 6.5$, 和 $J_{sc} \propto (T - T_g)^{2\nu}$, $2\nu = 4$. 由这两条曲线得到 $\nu = 2 \pm 1$, $z = 4.3 \pm 1.5$ ^[220]. 这个结果和涡旋玻璃理论符合得很好. 值得注意的是, 这块样品在 $R/R_n > 10^{-3}$ 时的 $R(T, H)$ 曲线和热激活的经典磁通蠕动结果式(37.14)一致(图中未示出). 这表示较高电阻(即较高温度)时, 涡旋运动是磁通蠕动, $R(T)$ 曲线式(33.14)并不随温度突变. 当温度下降到 T_g 附近时, R 急聚下降, 在 $T = T_g$ 时, R 降为零, 所以 $T \lesssim T_g$ 开始存在真正的零阻电流, 这个实验结果正是磁通玻璃理论所预言的行为^[220].

§ 33.28 热磁效应

和常规的低温超导体相似, 铜氧化物高温超导体也存在热磁效应或能斯脱效应(Nernst effect)和磁热效应即爱丁豪森效应(Ettingshausen effect). 简单地讲, 能斯脱效应是由于磁通线系统(处于混合态的样品中)有温度梯度 ∇T (假设为 X 方向, 见图33.65, 图中磁场垂直于纸面)时, 磁通线将在热力的驱动下从热端

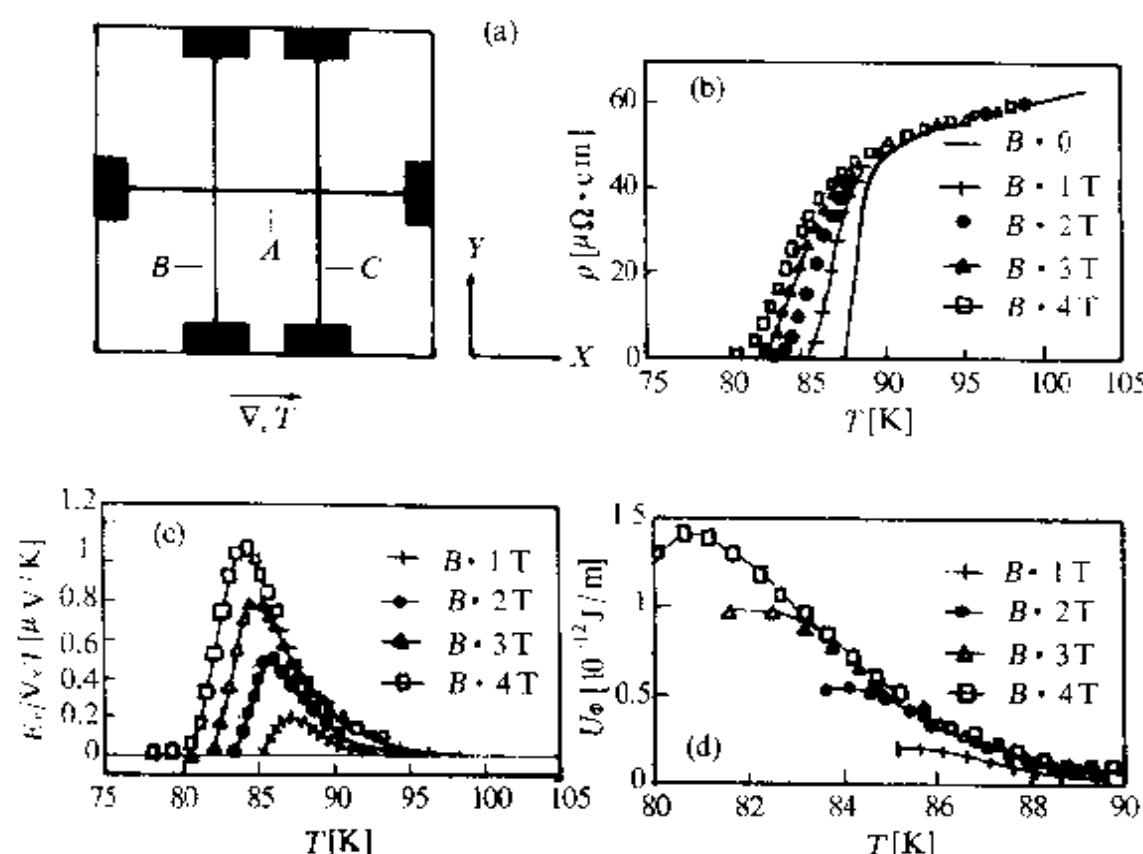


图33.65 $B//c$, 沿 c 轴织构的外延 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 膜的能斯脱效应^[218]. (a) 能斯脱实验示意, 样品是 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 膜, 磁场垂直于纸面, 狭条 A 中的磁通线从高温端向低温端运动, 狭条 B 和 C 作为温度计和电压测量用; (b) 电阻率 $\rho(T, B)$; (c) 能斯脱系数 $E_y(T, B)$; (d) 输运能流 $U_\phi(T, B)$. U_ϕ 是输运熵流产生的, 磁通线流动时其芯区的熵也随着一起输运, $U_\phi(T, B)$ 存在高温拖尾现象被解释为涨落所致.

向冷端扩散, 因而在 Y 轴方向将有电场 E_y . 能斯脱系数定义为 $E_y/\nabla_x T$. 图33.65(a)示出 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 薄膜被光刻后用作能斯脱效应测量的示意. 长条膜 A 测量温度梯度, 长条 B 和 C 可用作 E_y 测量和温度计. 对这样一个样品同时测量 $\rho(T, H)$, $E_y(H)/\nabla_x T$ 以及输运能 $U_\phi (= \phi_0 E_y / (\rho \nabla_x T))$, 便得到图33.65所示的结果^[218]. 特别值得注意的是, 此图(b)中出现电阻处(因而也是出现洛伦兹力驱动磁通线运动处)和(c)中出现 E_y 处(因而也是热力驱动磁通线运动处)是恰好在同一位置(同样温度), 这就提供了电阻转变展宽起源于磁通运动的独立的证据. 有人还指出, 用 U_ϕ 值可以推得

$H_2(T)$, 并且和磁测量结果一致^[218].

§ 33. 29 经典磁通蠕动模型

为解释各种实验所揭示的与磁通动力学相关的现象, 人们提出了包括经典磁通蠕动合作(集体)磁通蠕动、磁通融化、磁通流动、磁涨落(也叫巨涨落)、磁通脱钉和颗粒超导电性等多种理论模型. 目前的状况是, 不同的模型都既能解释一些实验结果, 但也存在一些困难. 本章我们仅讨论有较广泛影响的两个模型, 即热激活磁通蠕动模型和磁通融化和玻璃态模型.

(a) 热激活磁通蠕动的经典模型 耶什伦等最早提出“热激活的磁通蠕动”模型来解释他们在 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 晶体中所观测到的不可逆线等的实验结果^[201]. 这种模型认为互不相干的磁通线或磁通线束虽然受到的洛伦兹力仍小于最大钉扎力, 但在热激活的协助下能沿洛伦兹力的方向定向扩散(蠕动), 所以这实际上就是安德森-金的经典模型. 只是对高温超导体而言, 其激活能较低, 测量温度较高, 因而控制磁通扩散的玻耳兹曼因子 $\exp[-U_0/(kT)]$ 发生了数量级上的重要变化, 导致所谓的“巨磁通蠕动”现象.

按照安德森-金模型, 高度为 $U_0(J, B, T)$ 、相距为 $2x_c$ 的一系列周期排列的势井, 在无磁通蠕动时临界电流密度为 J_{c0} , 在有磁通蠕动和电流密度 $J(<J_{c0})$ 时, 有效的位垒将降为(X 方向)

$$U_J(T, B) = U_0(1 - J/J_{c0}), \quad (33.15a)$$

式中 $U_0 J/J_{c0} = U_L$, 是洛伦兹力所对应的势(参见图 33.66), 因而磁通向前跳(X 方向)的净频率为

$$f = 2f_0 \exp[-U_0/(kT)] \text{sh}[U_0 J/(J_{c0} kT)]. \quad (33.16a)$$

假如温度很低, 或 U_0 很大, 则 $U_0(J/J_{c0}) \gg kT$, 故

$$f = f_0 \exp[-U_J/(kT)],$$

式中 f_0 是固有振动频率. 上式可改为

$$J = J_{c0} [1 - (kT/U_0) \ln(f_0/f)]. \quad (33.16b)$$

按临界态模型, $J/M = J_{c0}/M_0$, 磁化强度随时间的变化为

$$M(t) = M_0 [1 - (kT/U_0) \ln(t/\tau)], \quad (33.16c)$$

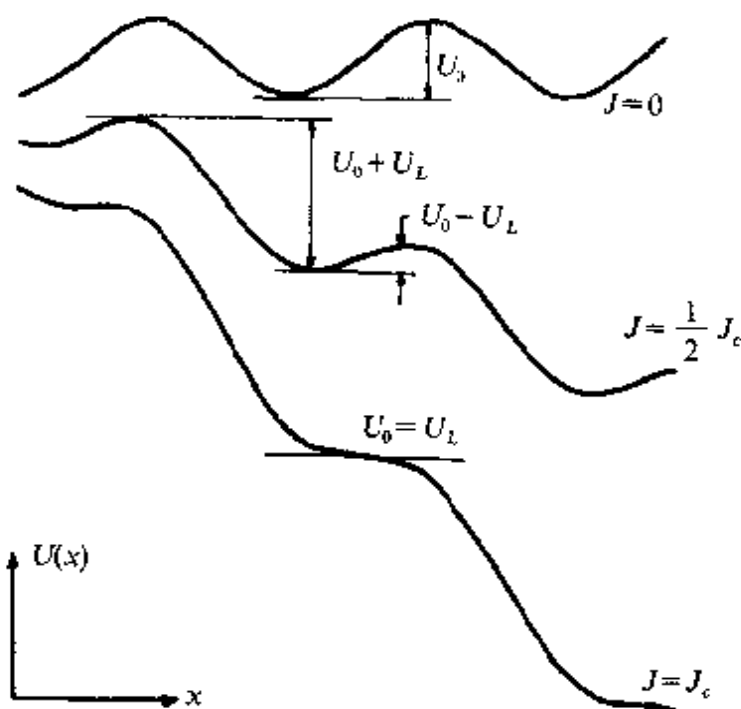


图33.66 热激活磁通蠕动的经典模型, 有电流时势井的有效值降为

$$U_I(T, B) = U_0(T, B)(1 - J/J_c),$$

式中 τ 是有效跳跃孕育时间 (effective hopping attempt time) 包括固有跳跃孕育时间 $\tau_0 (= f_0^{-1})$ 和其它样品几何因子和场因子, τ_0 约为 10^{-6} 到 10^{-12} s. J_c 和 M_0 是假设不发生磁通蠕动的量, 因而是一个未知量. 为消除 M_0 的困难, 定义蠕变率为

$$s = -d \ln M / d \ln t = -d \ln J / d \ln t,$$

将(33.16b)代入得

$$s = kT / [U_0 - kT \ln(t/\tau)].$$

因而由这样的测量可以得到 U_0 , 图 33.67 示出弛豫法测量的 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 的有效激活能.

然而, 对高温超导体, 条件 $U_0 \gg kT$ 不一定成立, 所以需要考虑一般情况, 但是磁扩散方程的解是很复杂的. 蒙特卡罗 (Monte Carlo) 模拟发现^[223]

$$M(t, T, B) = M_0(T, B) [1 - (kT/U_0) \ln(1 + t/\tau)], \quad (33.17a)$$

式中 $t \ll t^*$, 是以开始弛豫而不是以任意参考点 (例如以测量开始时 $t=0$) 计算的时间, t^* 是一特征时间, 它是温度、磁场, 样品种类

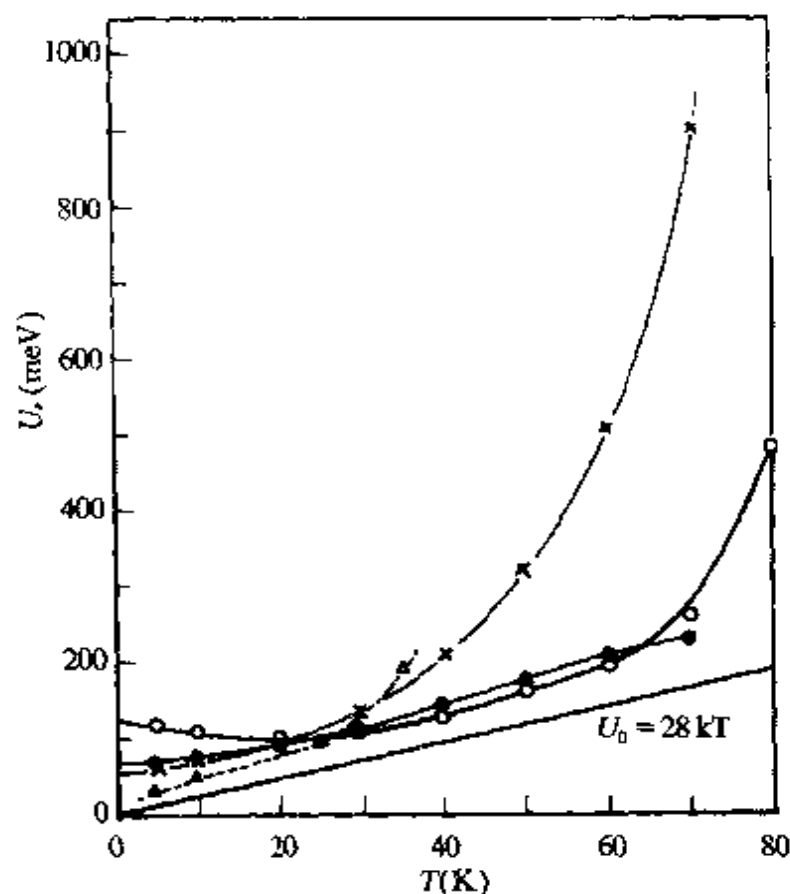


图33.67 磁弛豫法测量的 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 有效激活能 U_0 . \times 为多晶; Δ 为定向排列粉末, 其余是单晶^[223].

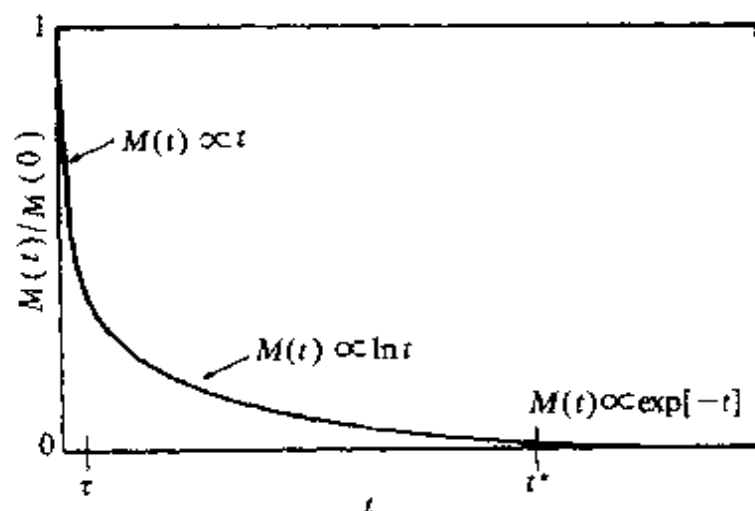


图33.68 蒙特卡罗模拟的磁化强度弛豫^[223].

和微结构的函数, 其定义为

$$t^* = \tau \{ \exp[U_0/(kT)] - 1 \}.$$

式(37.17)表明, 在 $t < \tau$ 时 (注意 $10^{-12}\text{s} \lesssim \tau \lesssim 10^{-6}\text{s}$)

$$M(t, T, B) = M_0(T, B) [5Tt / (U_0 \tau)], \quad (37.17b)$$

而在 $t \gg t^*$ 后, 式(37.17)不再能描述磁化强度弛豫现象. 这时有

$$M(t, T, B) \propto \exp(-t).$$

由蒙特卡罗模拟得到的 $M(t)$ 示于图33.68. 实验中, $t < \tau$ 和 $t \gg t^*$ 的测量都是难以进行的, 所以式(33.17)所表示的对数律应该是实验所遇到的情况, 这一式子也确能定性反映大部分实验结果.

(b) 不可逆线的热激活磁通蠕动模型 耶什伦等认为^[201], 从不可逆到可逆现象的转变(不可逆线)是因为 J_c 衰减随温度升高而加快, 即磁通蠕动到某一温时已足够快, 以致在测量时 J_c 已趋近于零(即实验不能测量到). 按式(33.16b)或式(33.16c), 或更一般地按式(33.16a), 不可逆线方程为 $J_c \rightarrow 0$ 或 $M = 0$, 即

$$U_0(J, T, B) = kT \ln \{ 2f_0 \text{sh}[U_0 J / (J_{c0} kT)] / f \}, \quad (33.16d)$$

式中的 J 很小, 这就是不可逆线的隐函数形式. 其显函数只有在知道 U_0 的具体形式后才能知道. 按耶什伦等和廷汉姆^[216]的意见, U_0 的具体形式可按如下方法求得. 在足够大的磁场中, U_0 由最小激活体积 $(\phi_0/B)\xi$ 和凝聚能密度 $\mu_0 H_c^2/2$ 所决定: $U_0 = (\phi_0/B)\xi (\mu_0 H_c^2/2)$, 式中 ϕ_0/B 是一根磁通线的截面积, ξ 是被激活的磁通线的最短长度. 当 $T \rightarrow T_{c0}$ 时, $H_c \sim H_{c0}(1 - T/T_{c0})$, $\xi \sim \xi_0(1 - T/T_{c0})^{-1/2}$, 因而

$$U_0 \approx \mu_0 H_{c0}^2 \xi_0 \phi_0 / (2B) (1 - T/T_{c0})^{3/2}. \quad (33.18)$$

在 T_{c0} 附近, 式(33.16a)右边取 $T = T_{c0}$, 而左边记 $T \equiv T_{cH}^x$. 得

$$1 - T_{cH}^x = A^x H^{2/3}, \quad (33.13a)$$

这就是式(37.13)形式的不可逆线, 其中 $B = \mu_0 H_0$ 而

$$A^x \equiv \{ kT_{c0} H_{c0}^2 \xi_0 \phi_0 \ln [2f_0 \text{sh}(U_0 J / (J_{c0} kT_{c0}) / s)] \}^{2/3}, \quad (33.19)$$

A^x 和磁通的跃迁(hopping)频率 f 成对数关系. 在交流磁化率测量中, χ'' 峰是由于交变场频率和 f 相同的“共振现象”, 表示外场变化部分到达样品的中心, 所以出现能量损耗的峰值^[212]. 这样便说明不可逆温度与交频场频率的对数关系. 相同的解释可以应用于各种力学方法. 因为样品在静场中的振动和磁场交变(样品不动)是等价的. 直流磁化强度测量则相当于磁场变化频率很小的极限,

所以令式(33.13a)中 $f \rightarrow 0$ 即可. 因而 $s, T_{CH}^s, T_{CH}^x, T_{CH}^m$ 等可以由这个模型统一解释. 尤其值得一提的是, $T_{CH}^s(f)$ 的对数律是热激活磁通蠕动机理的基本特征, 它恰好被实验证实.

在电阻转变展宽实验中, 认为电阻是由磁通扩散产生的, 所以 $J\rho = vB = 2x_0 f \cdot BV$, 式中 ρ 是流阻率, v 是磁通扩散速率, V 是磁通束体积, 利用式(33.16a)得

$$\rho(T, H) = \rho_0 \exp[-U_0/(kT)], \quad (33.14)$$

式中 $\rho_0 = 4f_0 x_0 BV \text{sh}[JU_0/(J_{c0}kT)]/J$. 因为电压测量的灵敏度较低, $E = \rho J$ 中, $J \rightarrow 0$, T 较大, 故 $JU_0 \ll J_{c0}kT$, 则 $\rho_0 = 2f_0 x_0 v B U_0 / (J_{c0}kT)$, $\rho(T, H)$ 与电流密度无关, 叫做线性电阻区. 线性电阻式(33.14)就是实验观测到的阿伦纽斯关系, 也叫 $\rho_{\text{TAF}}(\text{热激活磁通流阻})$.

因而在经典磁通蠕动机理的框架内, 交流磁化率、直流电阻率、力学振动等方法(包括超声衰减法)只是测量了同一现象的不同侧面, 测量所得的结果 $s(T, H), T(H, f), H(T, f)$ 或 $f(T, H)$ 应有相同的函数形式, 即由不同方法测量的结果之间应没有可调参数, 图33.69示出了从 $\rho(T, H)$ 实验定出的参数, 代入磁通蠕动理论公式后所得的在没有可调参数情况下的 $H(T, f)$ 曲线. 各种实验结果和理论预言(实线)间符合程度还是好的^[212].

在更一般的情况, 式(33.14)给出的电阻有三种情形:

$$\rho \approx \rho_0 \exp[-U_0/(kT)] = \rho_{\text{TAF}},$$

$$J \ll J_{c0}/(kTU_0) \equiv J_1, \quad (33.20a)$$

$$\rho \propto \exp(J/J_1) \quad J \approx J_{c0}, \quad (33.20b)$$

$$\rho \approx \rho_0 (1 - J_{c0}^2/J^2)^{1/2} \approx \rho_0 \quad J \gg J_{c0}. \quad (33.20c)$$

$J \gg J_{c0}$ 时的 ρ_0 就应表示磁通流动的流阻.

综上所述, 磁通蠕动模型成功地解释和联系了相当多独立的实验结果, 至少在定性上是如此. 因而有广泛的影响.

但是, 经典磁通蠕动模型仍旧不能解释前面已提到的或限于篇幅而未提到的若干实验结果. 一个例子是图33.70中所示的约化磁化强度弛豫率 $d \ln M / d \ln t$ 与温度的关系. 按经典磁通蠕变理论

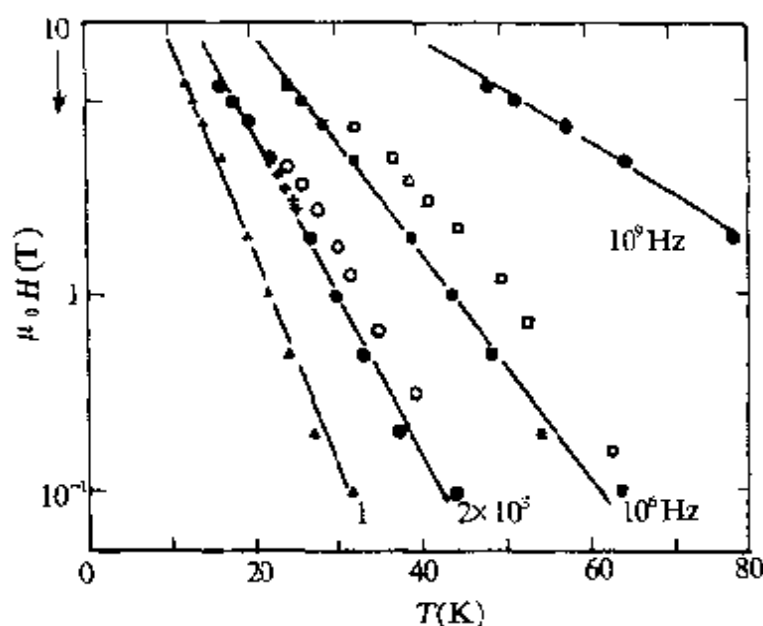


图33.69 经典磁通蠕动模型的预言和实验的比较. 实线是测量直流电阻率 $\rho(T, H)$ 后定出 U_0 和 ρ_c (假设 $f_0 = 10^{-12} \text{ s}^{-1}$) 再代入经典磁通蠕动模型预言的 $H(T, f)$ 曲线. 没有可调参数. 符号: 实心的为 T_{CH}^x , 空心的是其它方法的实验值. $\circ T_{CH}^x (f = 2 \text{ kHz})$, $\square T_{CH}^x (f = 1 \text{ MHz})$, $+ T_{CH}^m (f = 2 \text{ kHz})$. T_{CH}^x 和 T_{CH}^m 用式 (33.16a). $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 样品^[212].

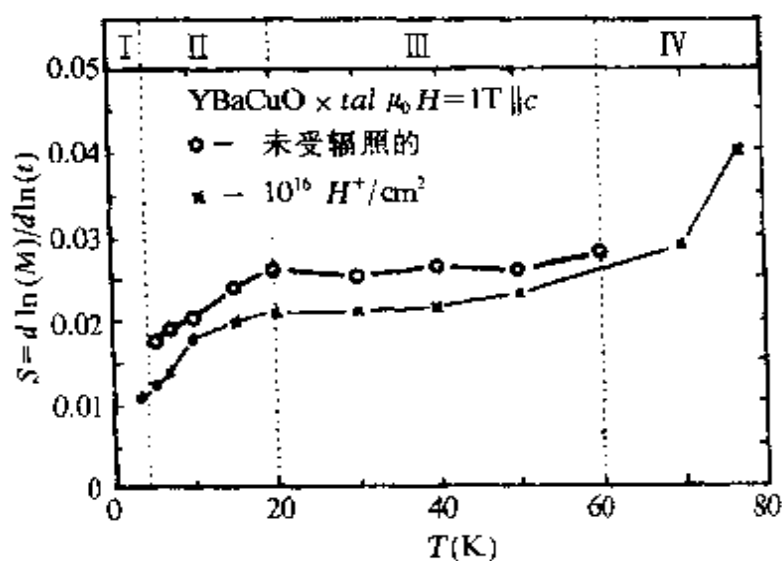


图33.70 约化磁化强度弛豫率与温度的关系. $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 单晶在质子辐照前(\circ)和辐照后(\times), s 都出现平台(标志 III 区)^[224]. 磁通蠕变的经典模型不能解释 s 平台的出现.

(其精华是磁通线或磁通线束是独立的), 弛豫率 s 将随温度升高而增加, U_0 则应随温度升高而减小. 但是图33.70所示中只有低温

部分(Ⅱ区)是如此,而到中温(Ⅲ区)时 s 有一个平台,这说明经典理论遇到了困难^[224].此外, U_0 随温度升高而增加(图33.67),甚至在某些较高温度发散也是经典理论遇到的主要困难之一^[224].从物理上讲,当温度升高时涡旋线间的关联也会跟着变化,当蠕动的磁通束体积随温度变化时,经典的“独立粒子式”的蠕动将会变为“集体蠕动”(collective creep)(即合作蠕动).高温超导体出现后提出的磁通(涡旋)融化(fluxmelting),磁通(涡旋)玻璃(vortex glass)等就是强调温度升高后磁通线阵的集体效应以及钉扎中心的影响的.此外,还有“巨涨落”(giant fluctuation)等解释磁通动力学行为的理论,但限于篇幅,下节将简要介绍涡旋融化和玻璃理论的实验和理论情况.

§ 33.30 磁通融化与磁通玻璃

磁通(涡旋)融化是指磁通线系统从固态经过相变变为液态.磁通液态有时也叫纠结的磁通液态(entangled flux liquid).磁通固态也包括阿布里考索夫点阵和磁通玻璃.这一领域的研究目前仍十分活跃.以下将介绍这方面的主要实验结果和理论基础.

(a)主要实验结果 加麦尔等较早地报道,由液氮温区的缀饰实验观察到了阿布里考索夫点阵,而在液氮温区则不存在磁通点阵.这可视为磁通线存在阿布里考索夫态和非晶态的早期证据.缀饰的实验揭示,在4.2K时 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ 中存在六角磁通玻璃(图33.32),这是磁通玻璃态的直接观察.后来,有人在15K的温度同时缀饰 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 和Bi2212相单晶,发现Bi2212相的磁通线分布不规则,而且容易移动,和 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 中的较稳的阿布里考索夫态显著地不同,他们认为这和Bi2212的磁通融化温度 T_c 比较低相关^{[117], [118]}.

前已提到,利用电子全息照相术已能观察铅膜这类低温超导体中的磁力线,在膜厚为 $2\mu\text{m}$ 时观察到和二类超导体的孤立磁通量子($h/2e$)线相同的磁力线.实验发现,当温度不超过5K时Pb膜中磁通线仍是稳定的,当温度再升高而接近 T_c 时,磁通线开始变

粗(λ 变大),在温度刚低于临界温度时磁通线就开始移动,从一种弯曲形状连续地向其它弯曲形状变化,这和融化的磁通线非常接近^[156]。

除了加麦尔等的力学实验外,他们的交流磁化率实验结果也被解释为从磁通格子到液态的相变证据^[222]。

在输运性质测量方面,例如电阻及 I - V 曲线测量方面也提供了存在此种相变的证据,其中柯奇(R. H. Koch)等关于 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 薄膜的 I - V 测量结果是比较早的^[223],随后,关于 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 的单晶 I - V 数据也表明融化温度 T_g 的存在^[224,225],已如前节所述。

此外,我们在图33.70中已看到,磁化强度弛豫实验数据中弛豫率以及激活能随温度的变化关系不能用经典(即独立的磁通线或磁通线束)蠕动模型加以解释,而可以较好地以合作(集体)磁通钉扎加以解释^[224]。合作磁通钉扎的一种表达方式就是磁通玻璃理论。

目前,存在磁通液态和玻璃态的实验证据还有增加的趋势^[210,225-227],理论研究也十分活跃,但是意见也还没有统一。就是说,磁通融化和冻结成玻璃态的理论在解释实验结果方面也有困难^[224,167]。然而,这一理论是高温超导研究中发展起来的,与高温超导体的特征有密切关系。

(b)有关理论的物理基础 把磁通线系统看成各磁通线之间有关联的集合,它在热涨落贡献足够大时导致磁通融化,而在温度降低时,随机分布的磁通钉扎作用又使系统冻结为磁通玻璃。

阿布里考索夫证明,对于常规第二类超导体,不考虑热涨落和磁通钉扎作用时,各向同性超导体中磁通线排成三角点阵时自由能最低。对于低温超导电性存在的温区,单位长度磁通线能量 $H_{c1}\phi_0 \gg kT$,涨落效应可以忽略。例如典型的高 K 低温超导体 NbTi 和 Nb_3Sn ,其 $\mu_0 H_{c1} \approx 10\text{mT}$, $T_c \lesssim 20\text{K}$,所以磁通线状态受温度的影响很小。如果有磁通融化,其 T_g 也和 $T_{c2}(H)$ 线无多大区别。拉金等证明^[138],随机分布的钉扎中心即使很弱,也将导致磁通线阵失去长程序而变成由许多局域有序的磁通线束(flux line

bundle)构成的“多晶的”磁通线系统. 弱钉扎时局域序的尺寸是大的. 当钉扎力增大或磁通格子的弹性模量减小时此尺寸将缩小.

低温超导薄膜的情况则有些不同. 柯斯特李次(J. M. Kostelitz)等证明^[228], 在特征温度 T_{KT} 时, 二维格子中束缚着的位错(涡旋)—反位错(反涡旋)对会游离成自由位错(涡旋)的“等离子体”, 从而破坏了格子的拓扑序, 这就是 K - T 相变. 存在 K - T 相变的条件是, 当体系增大时, 单根涡旋的能量发散和涡旋对间的相互作用能与它们的间距成对数关系(长程相互作用). 晶体中的位错和 He 膜中的涡旋满足这些条件, 所以存在 K - T 相变. 和低温超导体中的涡旋不满足这些条件的情况不同, 低温超导膜中的涡旋由于 $\lambda_{\perp} = \lambda^2/d$ (d 是膜厚)大而使互作用变为长程的, 故也可以发生 K - T 相变.

汉尔破林(B. I. Halperin)等证明^[229], 如果一种二维固体的融化过程是以涡旋(位错)对的分离为媒介的二级相变, 那么它不会经相变直接变成各向同性的液体, 而要经过一个各向异性的六角玻璃区. 固相是长程序的, 六角玻璃区则是有一定的方向序, 序参量按幂律在空间衰减, 当温度进一步升高时再变成无序的液相.

高温超导体的情况与低温超导体不同. 前面曾提到, 高温超导体的温度区扩大到120K 以上, 其热运动能 kT 一般要高得多. ξ 小, λ 大和高度的各向异性使单根涡旋线的能量(与 ξ 有关)较小, 但其相互作用的距离(与 λ 有关)较长, 磁通线阵的弹性模量(例如倾侧模量 C_{44})降低. 高度各向异性的准二维系统导致饼涡旋阵列的出现, 这样的饼涡旋点阵存在一个 T_{KT} , 当温度等于它时导致磁通涡旋的 K - T 相变(饼涡旋蒸发), 也就是一种磁通融化.

现在已发展了不同形式的磁通系统相变理论. 耐尔松(D. R. Nelson)等考虑磁通线与钉扎中心纠结引起的类似聚合物的玻璃态. 按耐尔松的图象^[230], 高温超导体磁通线能量线密度低, kT 高, 磁通线的一些段落将发生布朗式的运动, 使它们偏离其阿布里考索夫点阵位置的均方位移 $\sqrt{u^2}$ 也大. 依据晶体点阵融化(熔化)的

林德曼(Lindemann)判据,当 $\sqrt{u^2} > 0.1a_0$ 时,点阵就融化.按耐尔松的结果为

$$\sqrt{u^2} \approx \sqrt{n/\mu_0 kT / \sqrt{\mu k}},$$

式中 μ 是磁通点阵的拉梅系数,它和各向同性超导体的相近, $k \approx (m_{ab}/m_c)HB$ 是倾侧模量,它随各向异性增加而减小, $n = B/\phi_0 \approx a_0^{-2}$ 是磁通线的面密度.因此,较高的各向异性将有较低的融化温度,而高的测量温度就可能超过这个融化温度,导致磁通液态在测量温度下出现.

从不同角度出发得到这类形式的磁通线系统性质的还有费许等^[231]和范阶尔曼(Feigelman)和维纳库尔(V. M. Vinokur)等^[232, 233].他们的理论强调合作钉扎的贡献,并获得有些相似的结论.费许认为,随机的磁通钉扎相当于随机分布的磁场.这些钉扎中心存在某种合作效应.受钉扎的磁通线系统在某特征温度 T_g 以下时转变为磁通玻璃,而 $T > T_g$ 时为磁通液体.当温度降低而逐步接近 T_g 时,超导体的输运性质有显著的特征:电阻随温度以关系 $R \propto (T - T_g)^{\alpha(\alpha-1)}$ 降低, $I-V$ 曲线是线性的,表示有一定电阻.当 $T = T_g$ 时, $R = 0$,是一真实的零电阻超导体, $I-V$ 曲线遵从 $V \propto I^n$, $n = 3$ 的关系.因此由 $R(T)$ 和 $I-V$ 曲线可以从实验上测定 T_g .当 $T < T_g$ 时,电流-电压特性曲线变为 $E \propto \exp[-(J_1/J)^\alpha]$,式中 α 接近1, J_1 是一恒定值.

磁通融化和玻璃态理论除了能解释在本小节(主要实验结果一段)已提到的一些实验外,还正在获得逐渐增加的理论实验支持.但是对若干实验解释意见还不统一,或者同一实验可用不同的机制加以解释^[224].前面提到过的加麦尔等的力学实验和交流磁化率实验就是磁和力学测量的结果的例子.在输运性质上,热激活的经典磁通蠕动机制和磁通玻璃态机制也有类似的情况^[213, 221].而且,中子衍射实验在液氮温度到 T_c 附近的宽阔温区中并未观测到有磁通融化的证据^[169].

§ 33.31 混合态相图

高 T_c 的铜氧化物超导体的 H - T 平面相图在定性上和常规的第二类超导体的相同,但也有些特点.就其相图的特点而言,包含着静态和动态两个方面,但以后者为主(参见图33.71).

从静态磁性质看,高温超导体的 $H_{c2}(0)$ 很大, $H_{c1}(0)$ 很小.根据 $H_{c2}/H_{c1} \approx 2K^2/\ln K \gtrsim 10^3$,混合态的相界相距很远.其次,相界曲线(临界磁场 H_{c2} 和 H_{c1}) 是各向异性的,它们的大小与磁场相对晶体主轴的方向有关,因此相图也与这相对取向有关.这和各向同性的情况很不相同(常规低 T_c 超导体大部分都是各向同性的).

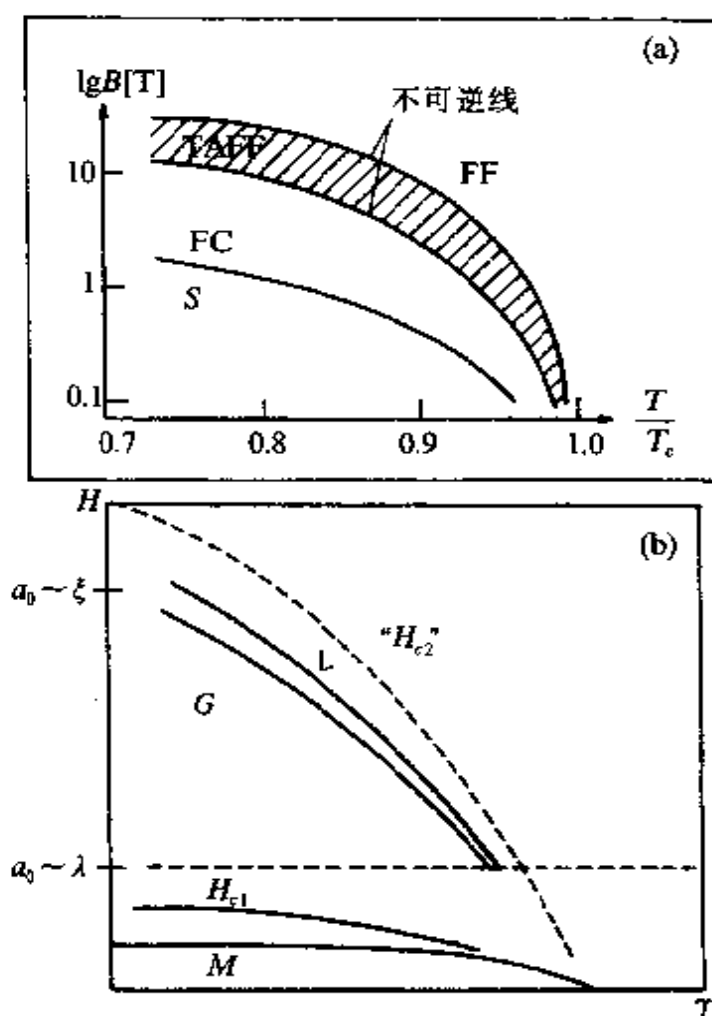


图33.71 混合态相图。(a)磁通蠕动模型下的相图(H_{c2} 和 H_{c1} 之间部分).FF 磁通流区,TAFF 热激活磁通流区,也是各种不可逆线所在区,不可逆线位置与钉扎强度,样品尺寸,测量方法等有关,FC 磁通蠕变区,S 固相区;(b)磁通玻璃模型下的相图.L 磁通液体,G 磁通玻璃,H 六角有序态,M 迈斯纳态, a_0 是磁通格子参数.

从动力学性质看,实验得到的各种不可逆线或融化线又将相图划分成不同区域.这些不可逆线在磁通蠕动的经典模型和磁通玻璃模型中有不同含义.图 33.71 示出这两种主要磁通动力学模型下的混合态相图的定性示意.对于低温常规超导体,虽然也存在不可逆线,但是和 $H_{c2}(T)$ 线很接近.这一点很可能是在高温超导体的不可逆线被发现之后才研究低温超导体的不可逆线的原因.

VII 临界电流

高 T_c 铜氧化物超导体中临界电流的情况远比常规超导体的复杂.小的 ξ 值使其磁通钉扎能低于低 T_c 超导体的,也使大量的小钉扎中心(如点缺陷等)的重要性增加,还会使大的晶体缺陷变成弱连接.小 ξ 和高度各向异性也可能导致新的钉扎机制,即本征钉扎,或者是本征弱连接的出现.弱连接使 J_c 很小,而且对磁场十分敏感.晶界是弱连接的重要起源.输运临界电流密度 J_a 必须通过(形成网络的)晶界,它和晶粒内临界电流(也称磁化电流)密度 J_{cm} 不同.所以 J_a 首先取决于弱连接, J_{cm} 则主要取决于钉扎效应.样品的高度各向异性使 J_c 也是各向异性的.低钉扎能和高运行温度还可能使磁通蠕动严重降低 J_c .对于这类复杂的课题在目前尚未有深入的研究.本节将概要讨论它们.

§ 33.32 晶体临界电流与磁通钉扎^[23]

(a)晶体临界电流的各向异性 对于各向异性的高温超导晶体,其临界电流密度 J_c 在忽略 ab 平面内的各向异性的条件下存在着 3 个主分量(如图 33.72 所示),即沿 c 轴方向的 $J_c^{c,ab}$, ab 平面内的 $J_c^{ab,c}$ 和 $J_c^{ab,ab}$.

晶体 J_c 的严重各向异性导致精确测量 J_c 很困难.例如采用磁测量方法,则 $H // ab$ 时屏蔽电流由 $J_c^{c,ab}$ 和 $J_a^{ab,ab}$ 构成(参见图 33.72).采用比恩模型时需将各向同性的 J_c 公式推广为^[235, 236]

$$\Delta M = I_{ab} \cdot J_c^{c,ab} [1 - I_{ab} \cdot J_c^{c,ab} / (3I_c \cdot J_c^{ab,ab})],$$

$$J_c^{c,ab}/J_c^{ab,ab} < L_c/L_{ab}, \quad (33.21a)$$

$$\Delta M = L_c \cdot J_c^{ab,ab} [1 - L_c \cdot J_c^{ab,ab} / (3L_{ab} \cdot J_c^{c,ab})],$$

$$J_c^{ab,ab}/J_c^{c,ab} < L_{ab}/L_c, \quad (33.21b)$$

式中 $\Delta M = M^- - M^+$ 是降磁场和增磁场时的磁化强度差, L_{ab} 和 L_c 分别为方形样品沿 c 轴和 ab 面的尺寸. 上式中未计及退磁因子的影响. 当 $H \parallel c$ 时, 由于样品往往具有 $L_c \ll L_{ab}$, 退磁因子特别大, 对于这种情形下, 磁测量方法在估算 J_c 时的精度是差的^[233]. 按熔融结构 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 样品的测量结果(输运的和磁的测量)看, $J_c^{ab,ab}/J_c^{c,ab}$ 在 10 到 100 之间^[237]. 但是, 因为单晶或结构 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 样品的质量不高(例如沿 ab 平面易有微裂纹)使沿 c 轴的电流的有效截面积(因而上数值)难以确定. 然而, 高质量的单晶薄膜目前已能制得. 而且由于 $\xi \sim 1\text{nm}$, 当薄膜厚为 100nm 时也可认为反映块样品性质了. 所以薄膜的研究是重要的, 尤其是 Bi 系和 Tl 系膜在

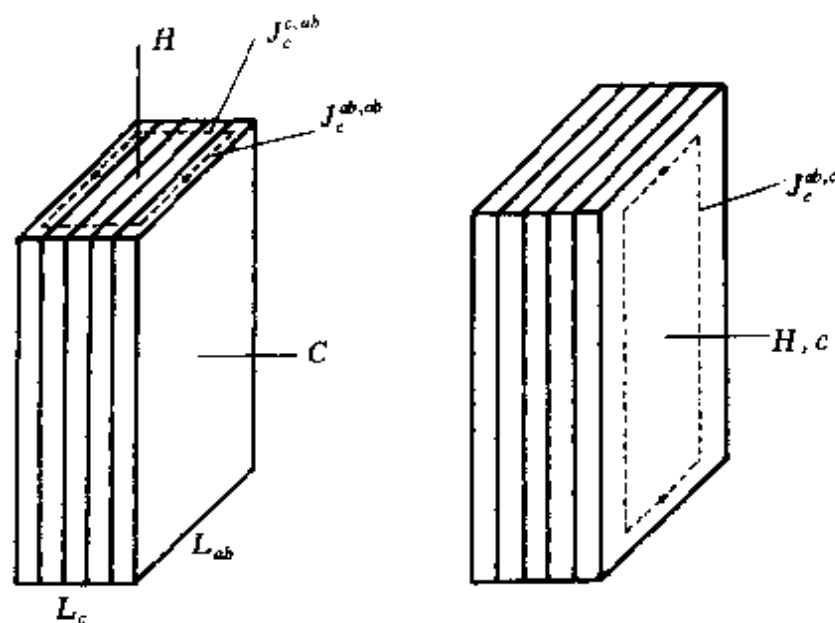


图 33.72 各向异性临界电流密度的 3 个主分量. 忽略 ab 面内的各向异性. 电流和磁场的方向如 J_c 的右上角标所示.

研究各向异性性质方面是很合适的. 可惜的是, 用薄膜几乎不能测量沿 c 轴的临界的临界电流 ($J_c^{c,ab}$). 最近的理论和实验指出, Bi2212 的 $J_c^{ab,ab}$ 与磁场几乎无关, 或只与外场在 c 轴方向的分量有

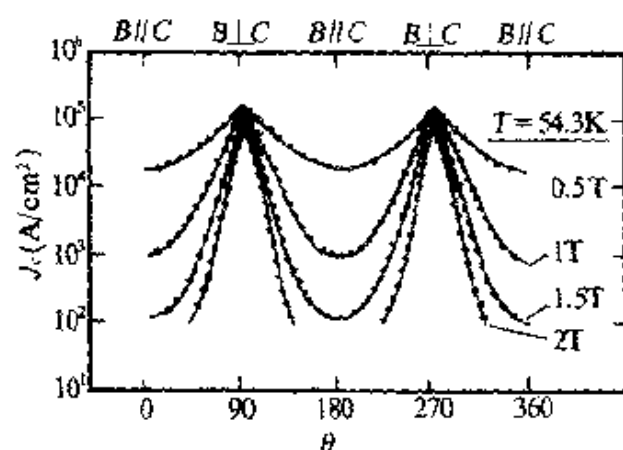


图 33.73 Bi 2212 薄膜的 $J_c(\theta)$. 电流平行 ab 面, 磁场与 c 轴的夹角为 θ [239].

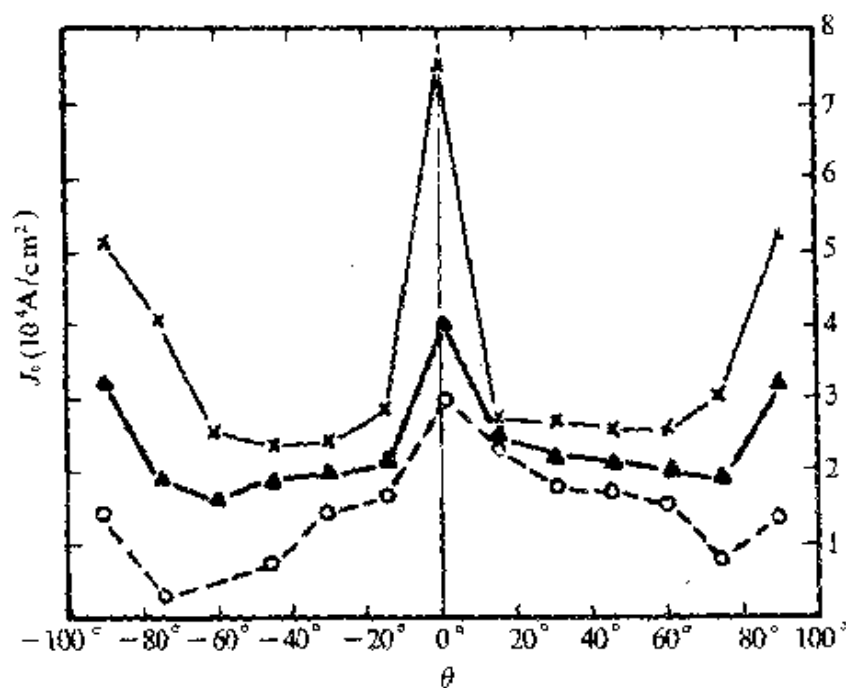


图 33.74 MTG(熔融织构生长)YBa₂Cu₃O_{7-x} 体样品临界电流的各向异性 [240]. 实验值由点表示, 各种点间连线仅为方便视线: \times 2T; \blacktriangle 4T; \bigcirc 6T. H 平行 ab 面时, $\theta = 0^\circ$, 是 $J_c^{ab,ab}$; H 垂直于 ab 面时, $\theta = 90^\circ$, 是 $J_c^{ab,c}$.

关, 而与 ab 平面上的分量无关 [236, 239]. 图 33.73 示出外延的高质量 Bi₂Sr₂CaCu₂O₈ 薄膜的 $J_c(\theta)$ 的关系, J_c 在 ab 面内, $J_c \perp H$, 但 H 和 c 轴的夹角为 θ , 这表示各向异性较高, 而且其程度与温度有关.

图 33.74 示出的是各向异性程度较低的 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 融熔织构样品的输运临界电流密度^[240]. 图 33.73 所示的结果是基本上支持“本征钉扎存在”这一看法的.

总的看, 临界电流的各向异性这一问题仍是可靠而且微结构清楚的实验测量不多. 所以这一问题的研究仍停留在定性的阶段上.

(b) 磁通蠕动 受磁通蠕动的影晌, 临界电流将从假设的未受影响的值 $J_c(0, T, H)$ 降到 t 时刻的 $J_c(t, T, H) = J_c(0, T, H) [1 - (kT/U_0) \ln(1+t/\tau)]$.

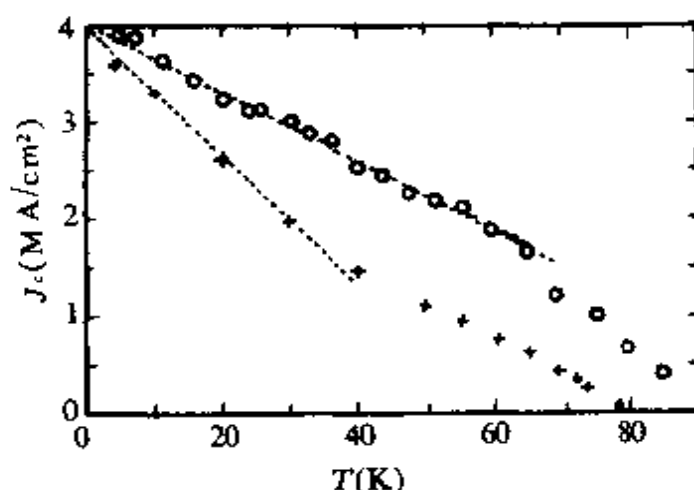


图 33.75 外延 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 膜的临界电流与温度的关系.

○输运测量, +磁测量^[241].

因此, J_c 除受钉扎力 (它决定 $J_c(0, T, H)$) 控制外, 还受温度、钉扎能及时间的影响, 而钉扎能和时间对低温超导体的影响是可忽略的. 但是高 T_c 样品的 U_0 较小, 在 77K 下的热运动能 kT 比 4K 时的大得多, 使 $(kT/U_0) \ln t$ 项即磁通蠕动的影晌变得严重了. 此外, 由于输运电流法测量得到的 J_c 受时间影晌小, 而作磁测量时需要等待一段时间以让 M 衰减速度足够小 (此时读数方才稳定), 这就使 $\ln(t/\tau)$ 很大, 所以磁测量的 J_c 一般比电测量的要低 (参见图 33.75).

我们应当注意的是, 钉扎能和钉扎力不是同一个物理量. 临

界电流密度 $J_c(0, T, H)$ 取决于体钉扎力密度 F_p , F_p 是元钉力 f_p 和钉扎中心密度 n_p 的函数. 一般说, 单位体积中钉扎中心越多 (n_p 越大), 每个钉扎中心的钉扎力 (f_p) 越大, F_p 也越大, $J_c(0)$ 也越大. f_p 和 U_0 的关系是 $f_p = |\nabla U_0| \approx U_0/\xi$. 而磁通蠕动主要只是与钉扎能相关的量. 高温超导体的 U_0 小, 但 ξ 也小, 所以钉扎力并不小. 但它的小 $U_0/(kT)$ 就有可能产生巨磁通蠕变. 此外, 增加钉扎中心密度一般将使钉扎力增大, 但不能提高 U_0 .

已有一些实验结果说明, 巨磁通蠕动对超导体临界电流有重要影响, 特别在 77K 下是如此. 例如, 已证实巨磁通蠕变的存在及其大体上的对数衰减律, 电测的输运 J_c 比磁测的磁 J_m 高 (参见图 33.75), J_c 随 T 增加而线性下降等.

严格说, 磁通蠕变使真正的临界电流 ($\rho=0$) 不存在, 但在实用上用 E 小于一定值 E_c 来作 J_c 的判据, 也就使只要 ρ 和 J 的乘积 ($\rho J = E$) 小于 E_c 就算是零电阻仍是允许的. 此外, 真正的零电阻实验上是难以测量的.

(c) 磁通钉扎 通常, 第二类超导体的磁通线 (阵) 与晶体缺陷的相互作用 (钉扎效应) 导致一定的体临界电流密度. 所以体分布的临界电流存在被当作第二类超导体存在的一种判据. 缀饰磁通线的实验发现, 磁通聚集于单晶 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 中的孪晶界上和融熔织构样品的 211 相粒子周围, 这是钉扎效应存在的直接证据^[168,174]. 后来, 其它实验也证明孪晶界确实有钉扎作用 (例如见 [217]). 用各种粒子 (中子和各种离子) 辐照高温超导体后发现其 J_c 可提高约两个数量级. 相应的微结构观察表明粒子辐照产生了多种晶体缺陷. 这也是存在钉扎效应的证据.

村上雅人 (M. Murakami) 等首先在融熔织构的 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 块材中引入 211 相粒子使临界电流密度有显著提高⁽²⁰⁴⁾. 一般认为, 211 相粒子及其周围的晶体缺陷 (位错, 层错等) 有钉扎效应. 最近报道, 单晶的 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 膜的 J_c 与其中的螺位错密度间有一定的比例关系, 这是单个位错产生钉扎作用的一种证据^[242].

高 T_c 的铜氧化物的钉扎效应有许多特征, 这些特征可以大体概括如下: (1) 由于 λ 大和 H_J 小, 在外场较低时 (譬如说 0.1T), 其内部的磁场就已基本均匀, 因此, 磁通线在样品内运动只是其芯的运动, 而不是局域磁场有变化, 这就是说, 以涡旋电流和局域场和晶体缺陷相互作用为机制的“磁钉扎”作用基本可以忽略^[243, 244]; (2) 由于 ξ 已小到和点缺陷 (如空位、填隙或替代原子)、单个位错等相当, 这些对低温超导体钉扎作用很小的钉扎中心都可能有显著的作用; (3) 需要同时考虑钉扎力与钉扎能的大小, 因为低 T_c 超导体的磁通蠕动可以忽略, 其 J_c 和 J_{co} 相同, 而高温超导体的 J_c 和 J_{co} 及 $U_0/(kT)$ 都有关; (4) 高温超导体的层状结构和小 ξ 使其中正常的贮电荷层本身也可能作为钉扎中心, 即“本征钉扎 (intrinsic pinning)”^[245]。

虽然如此, 作为第二类超导体的铜氧化物, 其钉扎效应的物理基础仍是和常规超导体一样的, 有关常规低温超导体的钉扎机制, 各种钉扎能以及钉扎力的估算, 读者可以参阅第三十二章。

(d) 单晶和织构短样品的临界电流密度值 图 33.76、图 33.77 和图 33.78 是三种有代表性的材料 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ 和 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ 的短样品在若干外场中的临界电流密度随温度变化关系的实验值^[246, 247]。由图 33.76 中可看到, 薄膜样品的 J_c 最高, 在零外场中超过 10^6 A/cm^2 ($T=77.3\text{K}$) 已很普遍, 有的已接近 10^7 A/cm^2 , 甚至还有更高的, 其次高的是取向排列的小晶粒 (由于单颗晶粒体积不够大, 造成测量困难, 把许多颗晶粒放在一起, 但某晶轴如 c 轴平行, 一般称为取向或定向晶粒), 尺寸较大的单晶或熔融织构生长的样品则 J_c 较低, 这一原因尚不清楚, J_c 值与样品尺寸有关是高温超导体的特征。

图 33.79 示出 MTG $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 块样品在沸腾液氮中的 $J_c^{ab, \omega}$ 与磁场的关系曲线^[248]。可以看到, 临界电流随磁场增加而减小是非常缓慢的, 高磁场中 J_c 达到技术应用的值 (10^4 A/cm^2 左右) 显示, 高温超导材料在经济的冷却液体 (液氮) 作强磁场应用的巨大潜力, 这类样品的微结构特征是存在大量的平行于 c 轴的孪晶

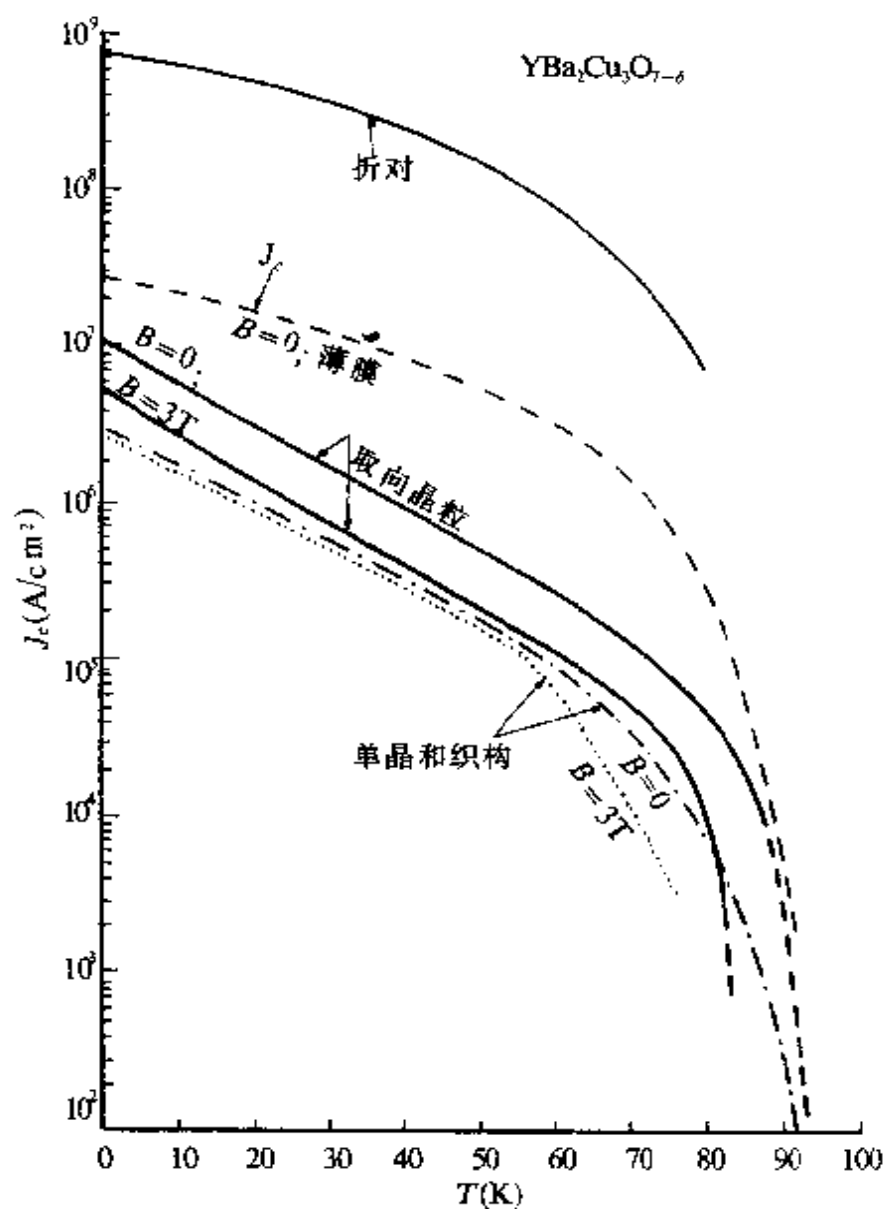


图 33.76 各种 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 样品的临界电流密度与温度的关系。^[1746]

——折对； - - - 薄膜、($H=0$)；
 ——取向晶粒； - · - · - 单晶和 MTG ($H=0$)
单晶和 MTG ($\mu_0 H=3\text{T}$)

界和平行于 ab 面的层错，而很少观察到 211 脱溶粒子，所以，211

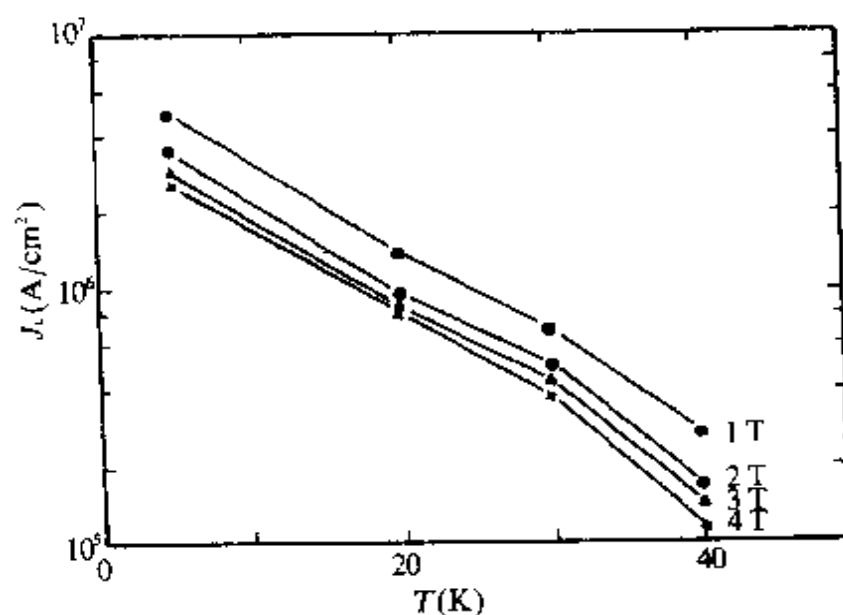


图 33.77 单晶 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ 的磁临界电流密度与温度的关系 ($H \parallel c$).

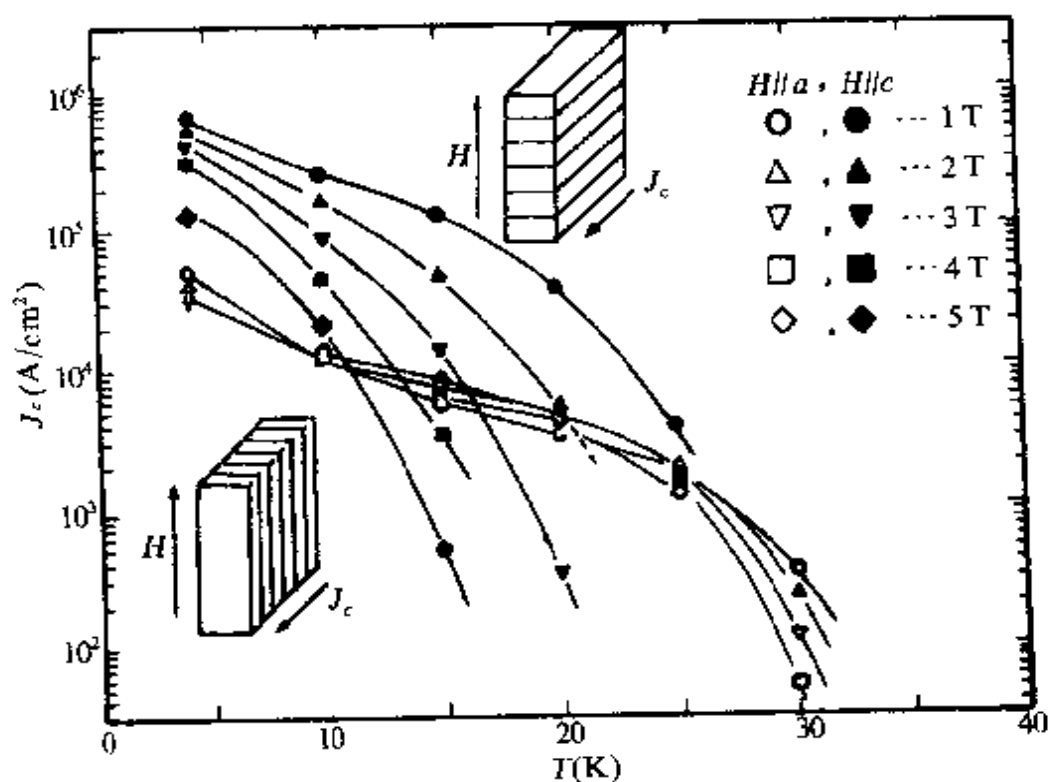


图 33.78 单晶 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ (尺寸 $4 \times 2 \times 1 \text{ mm}^3$) 的临界电流密度与温度的关系 ($H \parallel a$) [292].

相粒子不是引起 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 织构样品的高 J_c 所必需的条件. 实验

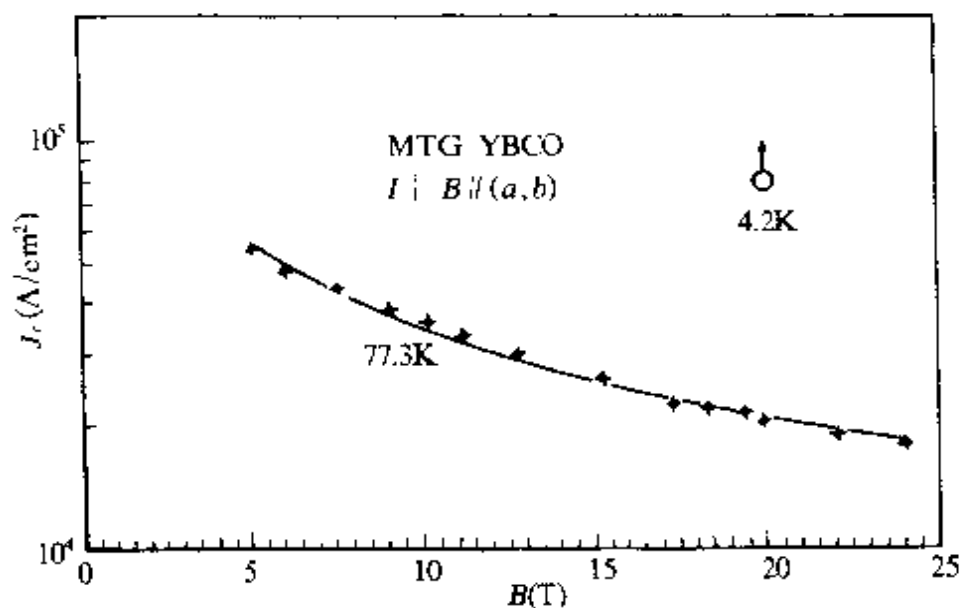


图 33.79 融熔织构 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 体样品在沸腾液氮中 (77.3K) 的输运临界电流密度与磁场的关系^[248]。○↑表示超过 0 位值。

发现, 这样的 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 中面缺陷对 J_c 有很大的影响。如图 33.74 示出的 $J_c^{\text{ab}}(\theta)$ 关系式中在 $\theta=0^\circ$ ($B//ab$) 和 $\theta=90^\circ$ ($B//c$) 有两个明显的峰。 $\theta=0^\circ$ 的峰应与层错和本征钉扎有关, 而 $\theta=90^\circ$ 的 J_c 峰则肯定是孪晶界的贡献。此图的结果还说明, 钉扎中心的性质对临界电流的各向异性也有很大的贡献。

实验发现, 影响 J_c 的主要因素是薄膜的质量和尺寸等。粒子辐照对提高单晶的 J_c 有效果, 对薄膜的 J_c 影响不大。但是, 门哈特 (J. Mannhart) 等发展了一种工艺, 能够控制 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 膜的螺位错密度, 并能用扫描隧道电子显微镜观察膜表面的螺位错, 因而能发现, 螺位错密度越高, 膜的 J_c 越高, J_c 随磁场增加而衰减的速度也越慢。从而能够说明, 螺位错对 J_c 的影响是显著的, 薄膜中的钉扎中心密度也没有饱和^[242]。而 MOCVD 膜在高场的优越 J_c 性能被认为与其中存在着富铜正常沉淀物有关^[249]。

制备后未经任何处理的高温超导单晶体, 其 J_c 一般较低。早期报道磁测量的 $J_{cm}(4.2\text{K}, 0\text{T})$ 仅为 10^4A/cm^2 量级, 而 $J_{cm}(77\text{K})$ 几乎为零^[179]。

如前所述, 村上雅人等首先采用“淬火融熔法 (quench and

melting growth) 把磁测量的 J_c 提高到 10^4 A/cm^2 (在 77K 和 1T), J_c 提高的原因被认为是 211 相粒子产生强的钉扎效应^[204].

由于这样的方法需要高温 (1400°C 左右), 产生的 211 粒子尺寸也较大, 周廉等发展了一种“粉末融熔工艺”(PMP), 在熔化反应前的原料中加入 211 相粉末, 以达到降低反应温度 (可降到 900°C 左右), 控制 211 粒子的尺寸和数量的目的, 从而提高 J_c . 已有人报道, PMP 的 J_c (77K, 1T) 达 10^5 A/cm^2 ^[250].

金 (Jin) 等报道了一种能把块状样品的 J_c (77K, 1T) 提高到 10^5 A/cm^2 的方法^[251], 它包括把预制好的 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 在 920°C 进行快速分解并产生尺寸约为 5nm 的无序物.

提高单晶体 J_c 的另一种途径是用各种粒子对高 T_c 样品进行辐照. 最常用的粒子是中子和各种离子. 范多福 (Van Dover) 等用中子辐照 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 后大大提高了此样品的 J_c , 在 77K 和 1T 下达 $6 \times 10^5 \text{ A/cm}^2$ ^[252]. 赛维耳 (L. Civale) 等用 S_x^+ 离子 (580MeV) 辐照 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 单晶, 使其磁 J_c (77K, 4.5T) 达 10^5 A/cm^2 ^[253], 微结构分析发现, 这种高能离子的辐照产生了直径 5nm, 长约 $15\mu\text{m}$ 的柱状空洞 (柱轴方向平行于粒子束方向), 当磁场平行于柱轴时, J_c 最高. 按钉扎理论, 这是柱状缺陷的最佳钉扎状态. U_0 也最大. 这就说明, 像这样大的缺陷对提高 J_c 仍很有效. 因此, 尺寸并不比它大的 211 粒子 (尺寸 $1\mu\text{m}$ 量级) 成为有效钉扎中心是可能的. 赛维耳等还发现, 辐照样品的 T_{CH} 也提高了, 这是 J_c 和 T_{CH} 同受钉扎中心控制的结果. 迄今所知的强磁场的输运临界电流密度是傅耀先等的 MTG $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, 在 20T 的强磁场中超过 $2 \times 10^4 \text{ A/cm}^2$ (77K)^[248].

§ 33.33 微桥的临界电流

我们知道, 微小单晶 (晶须) 的强度远高于普通尺寸的单晶体, 接近金属的理论强度. 类似地, 超导“晶须”, 即超导微桥的临界电流密度也很高. 我们这里的微桥的尺寸小到桥宽 l 满足 $\xi \ll l \leq \lambda$, 厚度大为 200—500nm. $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 薄膜刻蚀的微桥的输运

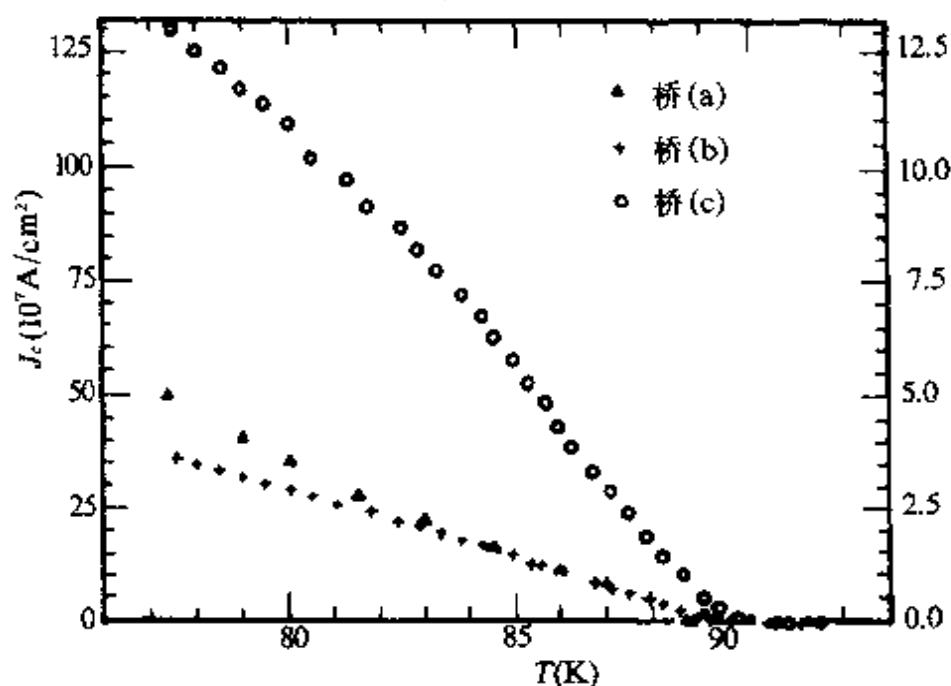


图 33.80 脉冲激光淀积的 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 膜被刻成微桥后测量的输运临界流与温度的关系^[254]. (a) $l=400\text{nm}$, $t=500\text{nm}$; (b) $l=50\text{nm}$, $t=500\text{nm}$; (c)

$l=50\text{nm}$, $t=200\text{nm}$, l 是桥宽, t 是刻桥用的膜厚.

临界电流密度非常高, 最高的达到 $J_c^{ab}(77\text{K}) = 1.3 \times 10^9 \text{A/cm}^2$, 如图 33.80 所示. 这是迄今所测量到的最高的输运临界电流密度, 达到了 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 的拆对临界电流密度 (depairing critical current density) J_{cd} 值. 按式 (31.161), $J_{cd} = \phi_0 / (3 \sqrt{3} \pi \xi \lambda^2 \mu_0) = 4H_c / (3 \sqrt{6} \lambda)$. 以 $\lambda = 100\text{nm}$, $\xi = 1\text{nm}$, $\phi_0 = 2.07 \times 10^{-15} \text{V} \cdot \text{s}$ 代入后得 $J_{cd} \approx 10^9 \text{A/cm}^2$ 和图中之最高值相符. 但是这样不能解释为什么较厚桥的临界电流密度比较低. 江 (H. Jiang)^[254] 等用昂萨格-费因曼 (Onsager-Feynman) 的临界速度机制解释微桥的这种高临界电流密度现象. 在这种 (临界速度) 模型中, 超导“对” (pair) 流的临界速度是由于涡旋环的产生

$$v_c \simeq (4\hbar / Ml_{\text{eff}}) \ln (l_{\text{eff}} / \xi),$$

式中 $M = 2m$ 是载流子的质量, l_{eff} 是桥的有效长度. 临界电流密度是

$$J_c = qn_c v_c,$$

式中 $q = 2e$ 和 n_s 分别是超导对的电量和密度. 利用 $\lambda_L^2 = M / (\mu_0 q^2 n_s)$, 可得

$$J_c = (4\hbar / (\mu_0 q \lambda_L^2 l_{\text{eff}})) \ln (l_{\text{eff}} / \xi).$$

于是 $l_{\text{eff}} \leq 50\text{nm}$ 时, $J_c \approx 10^9 \text{A/cm}^2$, 达到折对电流值, $l_{\text{eff}} \geq 50\text{nm}$ 时, $J_c \approx 10^8 \text{A/cm}^2$, 相当于较大有效尺寸样品值, 和实验结果达到比较满意的符合. 我们注意到, 有效尺度 l_{eff} 是随微桥的横截面积减小而减小的. 总之, 江等认为微桥中的临界电流密度大到了理论的极限值是由于桥的尺寸小到了使涡旋不能产生的结果. 在金属的强度理论中, 当材料的尺寸小到不能使位错产生时, 其强度也将达到理论极限值.

§ 33.34 多晶的临界电流

(a) 烧结多晶样品的微结构形貌 在发现高温超导体的初期, 人们就发现烧结的样品是由大量的颗粒组成的, 具有颗粒性, 参见图 33.81. 颗粒大小不等, 平均约为微米量级的尺寸. 颗粒边界原子排列不完善, 成分也不符合化学配比成分 (nonstoichiometry), 其超导电性当然不好, 甚至是不超导的. 构成块体样品的各晶粒之间的连接质量一般就不好, 有效的连接面积也比较小, 弱连接烧结样品的质量密度也因此而减小到理论质量密度的三分之二左右. 例如, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 的理论质量密度约为 6g/cm^3 , 而烧结样品则只有约 4g/cm^3 , 这是因为晶粒之间有大量的空隙 (参见图 33.81). 这种多孔的疏松结构是陶瓷材料的特征, 也是氧化物超导体的一项重要特点. 因此, 氧化物超导体也是一种陶瓷材料, 有时称为颗粒性材料.

陶瓷材料的颗粒性对电磁性质和其它方面都有重大影响. 这一节我们主要讨论烧结多晶样品的电磁性质, 特别是临界电流性质.

(b) 烧结样品的磁化曲线 图 33.82 示出一组典型的烧结多晶 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 样品的磁滞回线. 图 33.82 (a) 表明在低于 $H_{c1}^w \approx 1\text{mT}$ 的磁场中没有磁滞现象, 样品近于完全抗磁: $M \approx -H$, H_{c1}^w

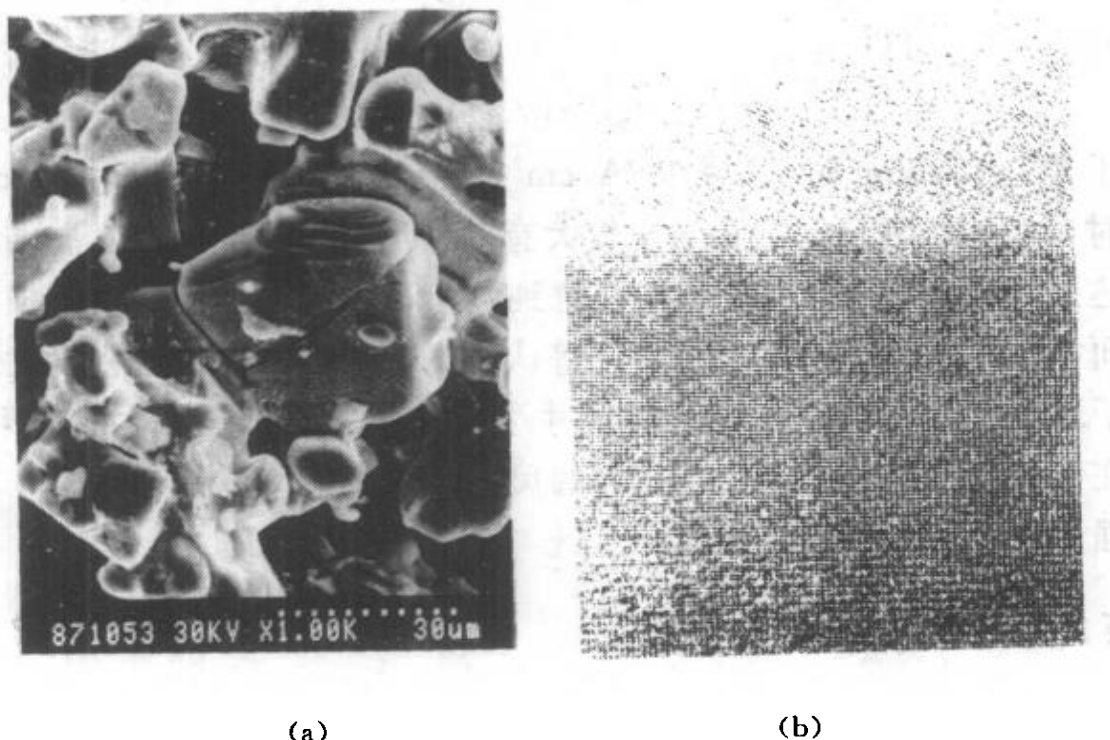


图 33.81 烧结 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 样品的显微形貌和结构.

(a) 扫描电镜照片; (b) 透射电镜照片, 显示晶粒边界原子排列已不整齐, 图中亮点是金属离子.

称为弱连接超导体的下临界场, 其大小取决于样品的质量. 有的烧结样品用高精度的磁强计测量时, 可发现外场小于 $1\% \text{mT}$ 时就有磁滞回线, 即 H_{c1}^w 可小于 $1\% \text{mT}$. 图 33.82 (b) 示出的是 $H_{c1}^w < H < H_{c2}^w$ 时的典型情形, H_{c2}^w 是弱连接超导体的上临界场, 其大小也视样品而定, 一般仅约数毫特 (mT). 在 $H > H_{c2}^w$ 的 [参见图 33.82 (c)] 部分, 磁滞回线又消失, 表示部分样品又出现完全抗磁性. 我们从此图的 (b) 和 (c) 可见到, $H > H_{c2}^w$ 的磁化曲线的斜率也小于通过原点那部分曲线的. 说明样品此时只有部分是完全抗磁的. 图 33.82 (d) 说明样品在更大的磁场中的磁滞回线形状已和单晶 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 的定性上一致. 图 33.82 (e) 定性反应更强外场中的磁滞回线形状.

为了理解烧结多晶样品磁滞的上述特征, 在图 33.83 中定性地示出在不同的外场中和上图磁化曲线相对应的磁化 (屏蔽) 电流的情况: (a) $H < H_{c1}^w$ 的情形. H 较低, 不仅不能透入晶粒 (穿

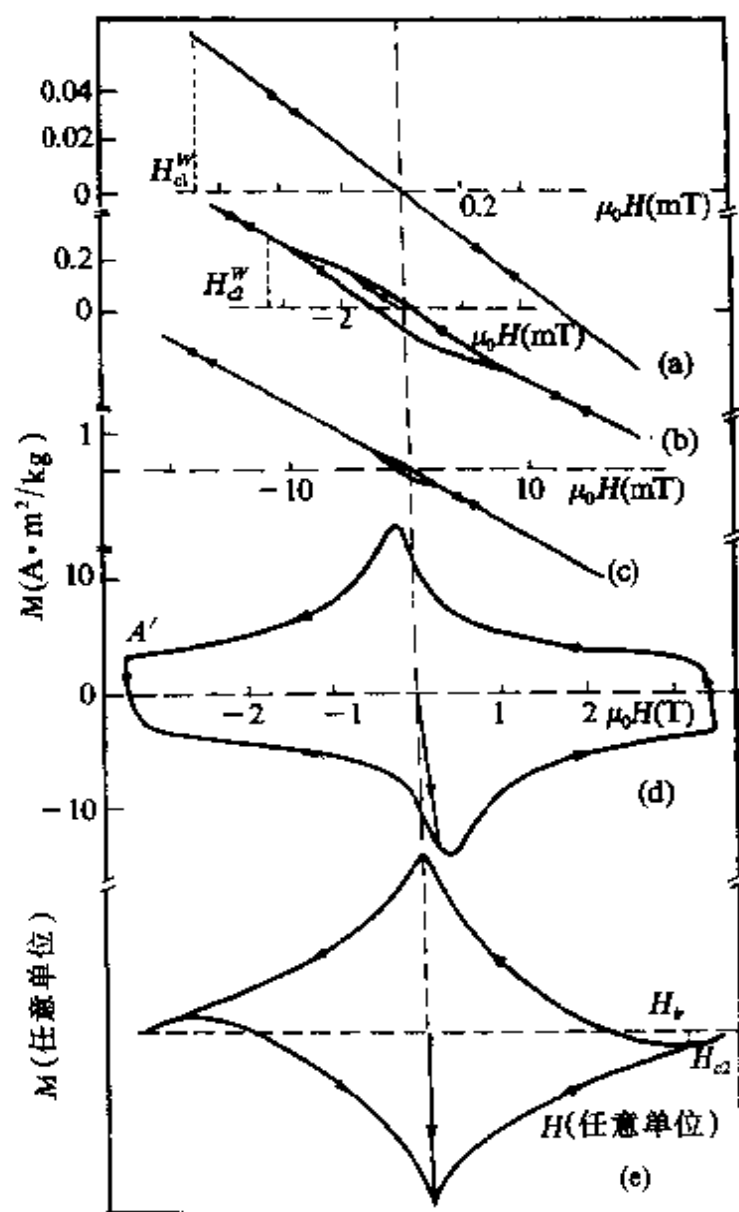


图 33.82 含有大量弱连接晶界的烧结样品的磁滞回线。
注意外磁场的最大值不同。

透深度为 λ_i), 而且也不能透过弱连接 (弱连接的穿透深度为 λ_j , $\lambda_i \ll \lambda_j$), 所以样品近于完全抗磁性. (b) $H_{c1}^w \leq H \leq H_{c2}^w$ 的屏蔽电流情况. 此时外场超过了弱连接的完全抗磁能力, 从弱连接处透入样品, 并可出现于内部的弱连接区域. (c) $H_{c2}^w \leq H \leq H_{c1}$ 的屏蔽电流情况, 它们只分布于晶粒表面, 因为外场 H 还低于晶粒的下临界场 H_{c1} , 样品中的晶粒内部有完全抗磁性, 但弱连接区此时已完

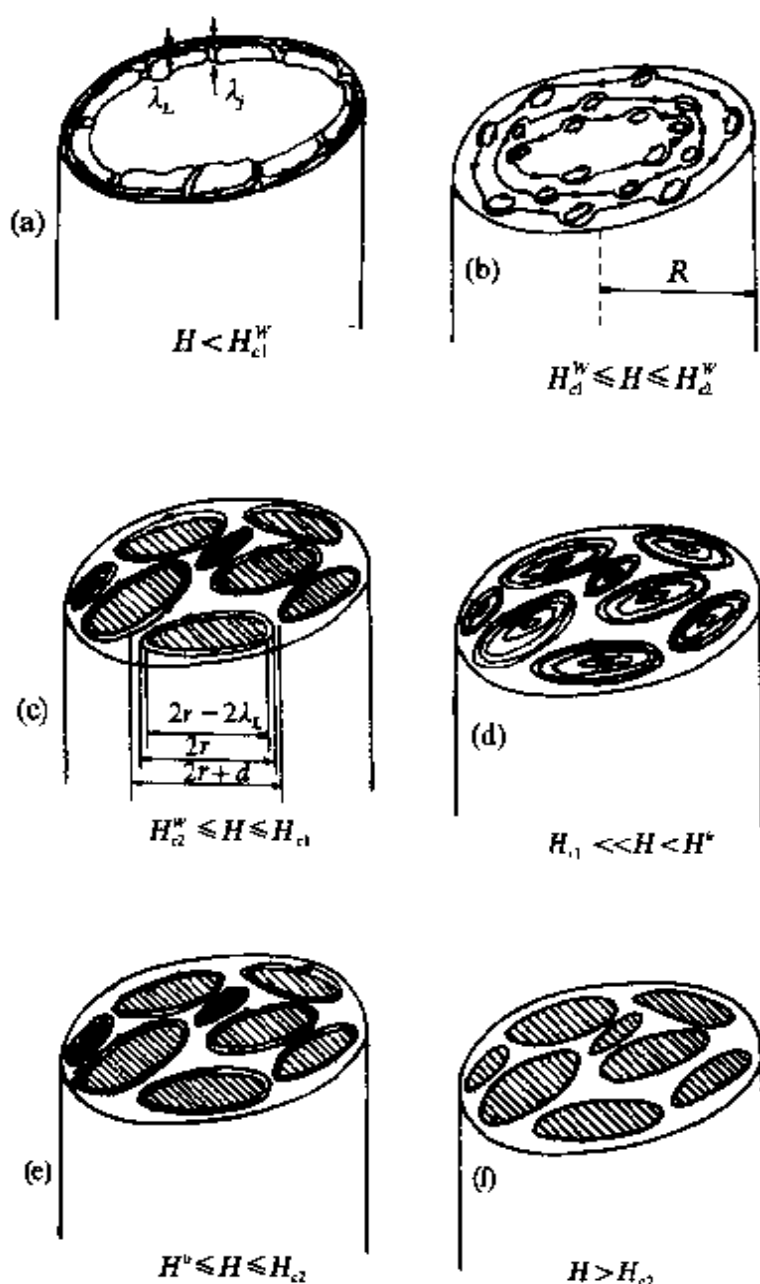


图 33.53 柱形烧结样品在平行于轴线的外场中的磁化电流。各图相应于不同强度的外场，图 (a) 到 (e) 分别示意产生图 33.82 中相应图号 (a) 到 (e) 的磁化电流。

全不超导了。(d) $H_{c1} \ll H < H^*$ ，外场已进入晶粒内（晶粒处于混合态），但此时钉扎力仍不为零，因 $H < H^*$ ， H^* 是不可逆磁场。也就是说，此时晶粒内有屏蔽电流。(e) $H^* < H < H_{c2}$ ，晶粒已相当于磁场中的理想的Ⅰ类超导体，屏蔽电流只处于晶粒表面。(f) $H_{c2} < H$ ，整个样品进入正常态。

值得指出的是，以上的样品磁化情况叫做“零场冷”，是先把样品冷到超导态温度 ($T < T_c$)，后施加磁场。显然， $H < H_a^*$ 时，ZFC 测得的烧结样品的磁化率不只代表其中超导区，也代表弱连接区和其它非超导区（空隙，杂质等）。如果想测出烧结样品中超导区域（通过抗磁区域大小的测量），则可用场冷的方法，即当样品还在正常态时就加磁场，然后再冷却样品至超导态，即所谓“场冷”。即便如此，由于晶粒内钉扎效应，晶粒也不会表现出完全排斥磁通的迈斯纳效应，显然 $H < H_a$ 。不过，在 $H < H_a$ 的情况下，烧结样品的磁化与加场的历史（场冷还是零场冷）有关是一个显著的特征，在发现高温超导体的初期，人就开始把这一现象称作“颗粒超导电性”，并且给予很大的注意。甚至人们发现，早期的单晶样品也具有和烧结样品相同的颗粒超导电性。但是，现在人们相信，单晶样品如表现出颗粒超导电性行为，则是样品的品质不高，其中含有弱连接。高质量的样品不具有颗粒超导电性。因此有关颗粒超导电性的问题我们不作深入的介绍。

实验还证明，烧结样品的磁化曲线与样品的表观尺寸 R 和形状无关，而和颗粒（晶粒）的平均半径 r_g 有关。图 33.84 示出外形相同、晶粒尺度不同的几个样品的磁化曲线^[255]。可以看到，晶粒 (r_g) 越小，磁滞回线越大。磁滞和样品表观性质无关是容易理解的，因为 H_a^* 很小， $H > H_a^*$ 后各晶粒几乎是磁性独立的。然而，磁滞和 r_g 的关系问题还不是理解得很清楚的。

(c) 烧结样品的临界电流 从上节可知，烧结样品的情况比较复杂。对于输运电流来讲，它必需跨过晶粒，所以晶粒及晶粒之间的连接都会影响它。实验发现，烧结样品的晶粒间的连接绝大部分是弱连接，它们对输运临界电流的行为起着决定性的作用。

实验发现，烧结高温超导样品的临界电流与磁场的历史关系特别显著（参见图 33.85）^[256]。由图可见，场冷和零场冷的 J_c 不同，因而形成了所谓的“输运临界电流滞后回线”。所以 J_c 一般需要说明是升场 (J_c^+) 还是降场 (J_c^-) 的，这和磁滞一样，同一外场有两个值。下面，我们不指明时的 J_c 是指场冷的 J_c ($\equiv J_c^-$)。

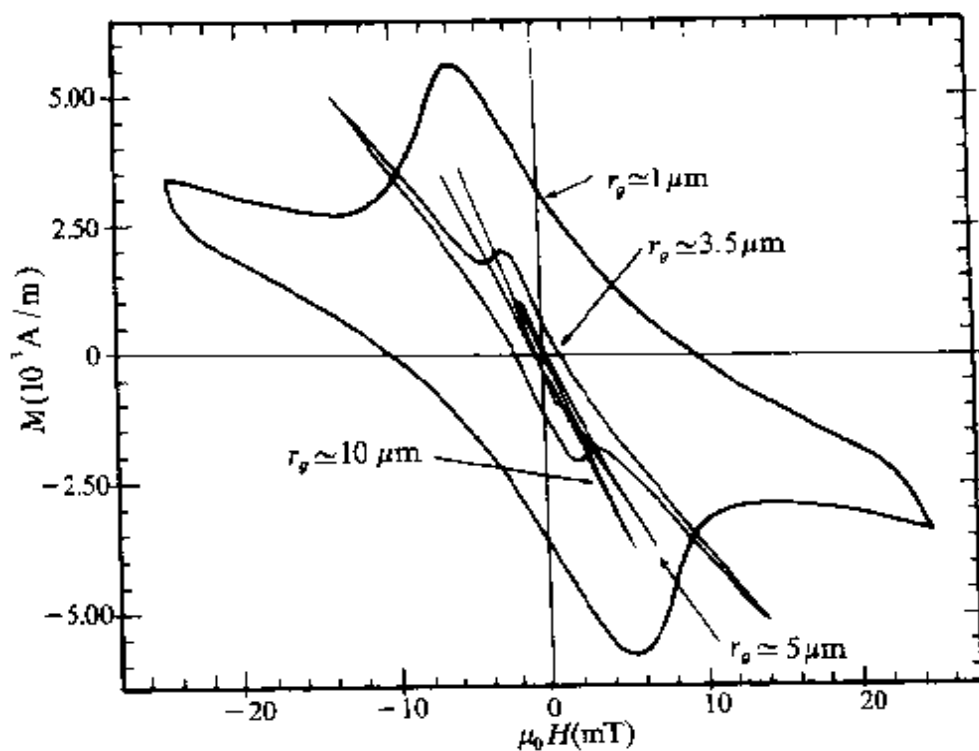


图 33.84 烧结 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 样品中晶粒尺寸对磁滞回线的影响^[255]。

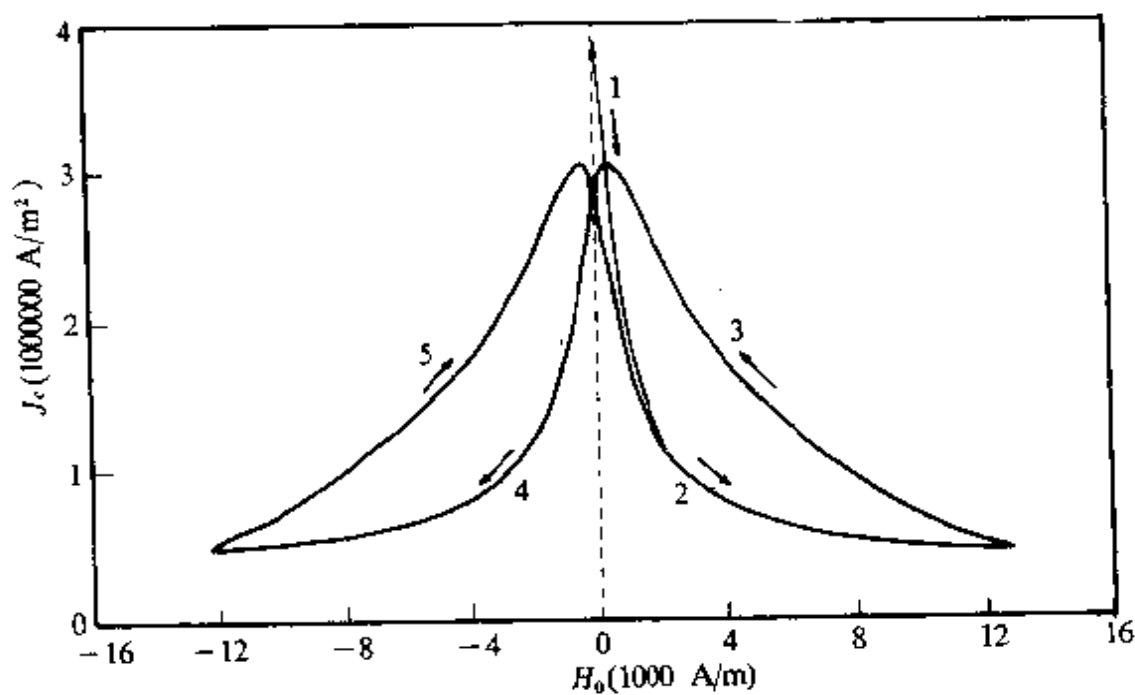


图 33.85 烧结 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 样品的临界电流回线。图中箭头示磁场改变方向，数字示磁场变化次序^[255]。

以上的实验已经说明， J_c 很低，并且对外场非场敏感。也就

是说, J_c 小, 而且随外场增加而迅速降低. 这是烧结样品的显著特征. 由于约瑟夫森临界电流 (通过约瑟夫森结的临界电流) 密度小, 又对外场非常敏感, 所以一般认为弱连接是约瑟夫森结. 由此, 也能容易地理解, J_c 的滞回是由于场冷和零场冷所致, 即使 在同一外场中, 样品内所捕获的磁通不同, 弱连接所感到的磁场不同, 其临界电流不同, 整个样品的 J_c 也不同了.

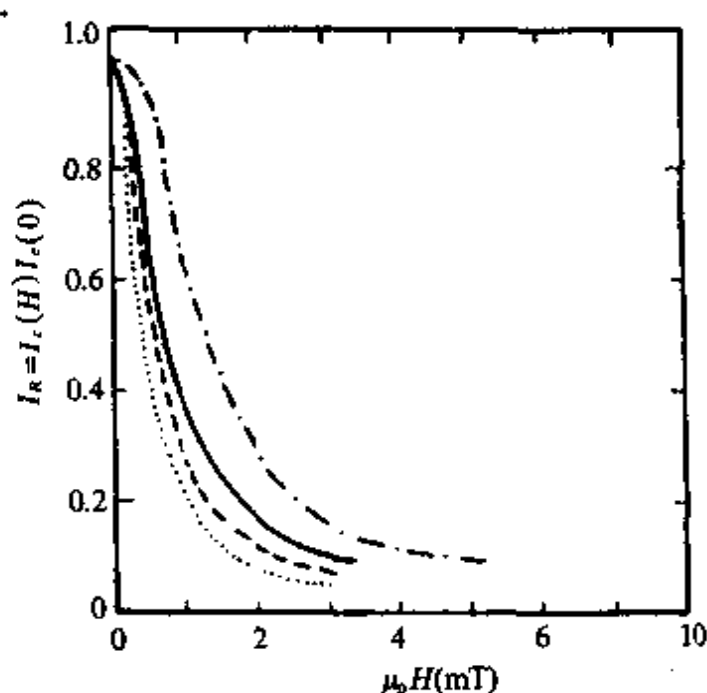


图 33.86 各种条件制备的 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 烧结颗粒样品的输运临界电流与外场的关系^[257]. — · — · — 940°C 烧结; ——— 910°C 烧结; — — — — 910°C + 0.1wt% SiO_2 烧结; ····· 910°C + 1wt% SiO_2 烧结.

烧结样品的临界电流密度与样品制备条件有关, 在图 33.86 中示出一些典型的研究结果^[253]. 显然这些不同的 $J_c(H)$ 是制备条件对弱连接的影响所致.

烧结样品的输运临界电流密度 (零外场) 和样品的表观半径 R 有关. 从已有的大量数据来看, J_c 基本上可认为与 R^{-1} 成比例, 参见图 33.87^[254]. 一般认为, 这是自场效应的结果.

图 33.88 示出的是烧结 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 体样品的临界电流密度与温度的关系 (零场)^[258]. 显然, 制备条件也影响这种关系. J_c 与 T

没有一个普适的函数关系，这也很容易从各样品中的弱连接随样品而异得到理解。

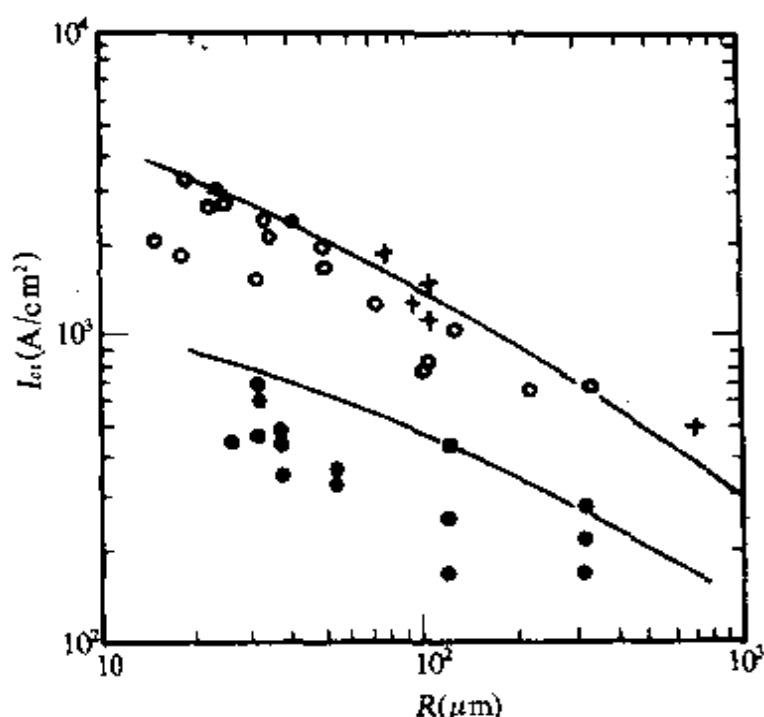


图 33.87 烧结样品 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 的运输临界电流密度 J_{ct} 与样品半径 R 的关系^[258]。

假定弱连接都是约瑟夫森结，则结的密度（指样品单位横截面中结的数目）、尺寸、品质等都影响 J_{ct} 。 J_{ct} 可由表面电流 J_s ，体钉扎电流等混合而成。图 33.89 是结的几何学与质量对 J_c 影响的示意。(a) 理想小晶粒小结，结中有电流；(b) 大晶粒大结，结只有表面电流，类似于理想 II 类超导体；(c) 非均匀大结，和上面两种理想的均匀结不同，结中的大空间和小空穴等各种不均匀性产生磁通钉扎，类似于非理想的 II 类超导体，具有体（结中）电流。当然，我们知道，由于结的品质或类型不同（SNS，SIS 等），其临界电流密度也不同。

图 33.90 示出各种样品的临界电流密度与磁场关系的定性比较（ $T=4.2\text{K}$ ）。此图说明，高度织构材料（膜、体材）的临界电流密度可以很高，随磁场增加而降低的速度也并不一定很快，虽然我们知道织构化材料不是单晶，其中是有很多晶界的。因此，晶界的情况不仅对决定 J_c 是极为重要的，而且情况十分复杂。这一

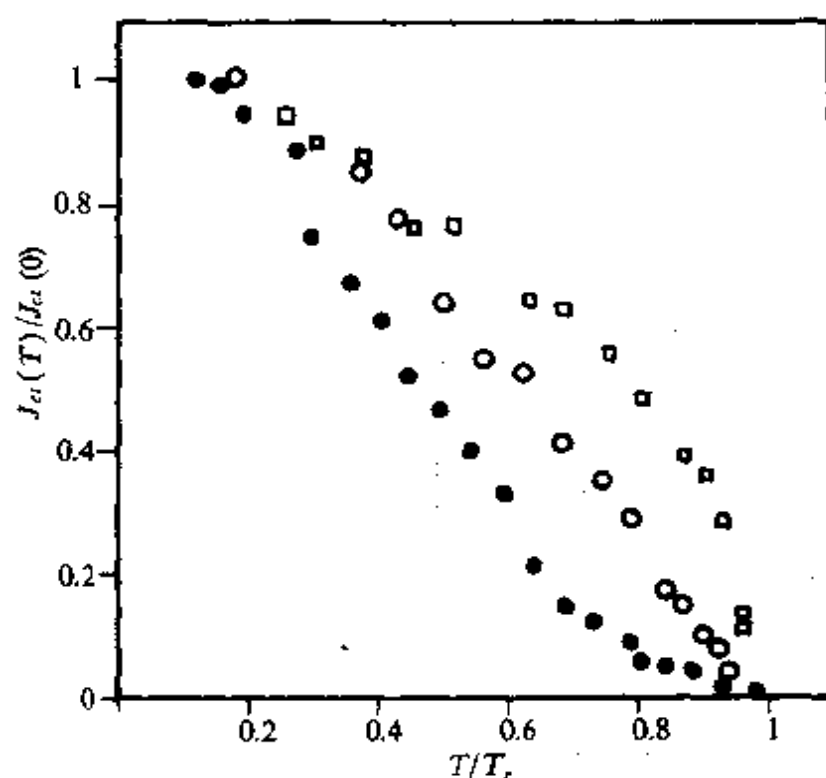


图 33.88 烧结 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 样品的输运临界电密度 J_c 与温度的关系与制备条件有关^[258]。

点非常值得研究。因为早期认为晶界都是弱连接，而弱连接使 J_c 值非常低，而且对磁场很敏感，实用长线材是多晶的又是不可避免的，所以早期对高温超导材料的强电流和磁场技术应用前景非常悲观。下面就介绍有关晶界对 J_c 影响的一些重要研究结果。

(d) 晶界的电磁性质

(1) 弱连接型晶界。 在研究晶界性质对 J_c 的影响时，狄莫斯 (D. Dimos) 等采用一种巧妙方法来研究晶界的失配角对 J_c 的影响^[260]。他们先制备具有不同失配角的双晶 SrTiO_3 基片，然后在这些基片上外延生长具有同样失配角的双晶 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 薄膜，再测量其晶间临界电流密度 J_{cg} 和晶内临界电流密度 J_{ci} 。实验结果示于图 33.91 中。此图说明，大角晶界的 $J_{cg}/J_{ci} \approx 50$ ，表示晶界失配对 J_c 有重大影响，至少薄膜是如此。此后的研究发现，对每一超导系统而言，存在一个临界失配角 θ_c ，当晶界角度 $\theta > \theta_c$ 时，晶界是弱连接，而 $\theta < \theta_c$ 时， J_c 由磁通钉扎效应控制^[261]。现在的制膜技术已能控制薄膜中晶界的角度 θ 。因而利用含晶界的膜作斯

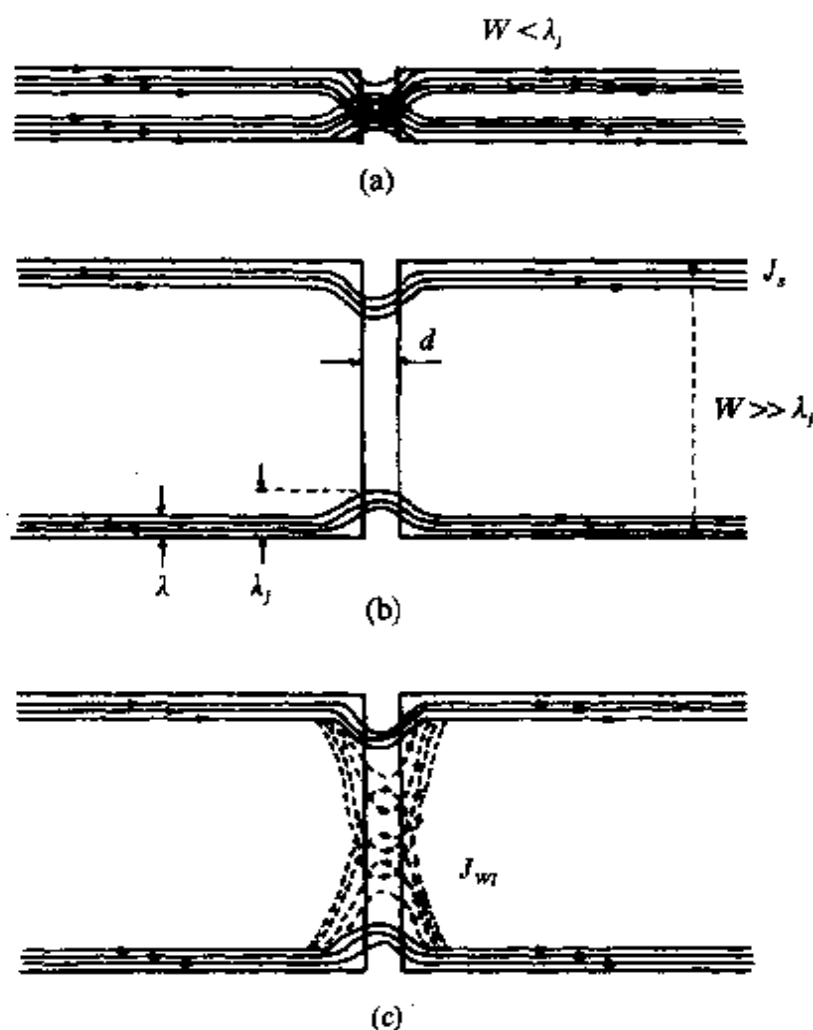


图 33.89 不同尺寸的和不同品质的结的临界电流示意.

(a) 理想小结; (b) 理想大结; (c) 非理想的大结.

遼得的约瑟夫森结时可以按需要设计 θ , 使噪声和其它性能达到最佳值. 利用这种方法, 使高温超导斯遼得的白噪声低于低温超导体制作的商晶斯遼得的工作已在进行中^[261].

(2) 晶界影响的缓解. 可以设想实用线 (带) 材中大角晶界在所难免. 假设材料中的晶界都是弱连接, 那么, 只要晶粒都是长板状或针状, 长度和电流两种方向平行, 就可使弱连接的危害大大减轻或消除. 这种晶粒几何因素对 J_c 的影响的物理基础示于图 33.92. 当电流由左向右时将不是直线式而是波浪式地前进, 以使晶界的局域电流密度 J_a 小于样品的平均值 J_c . 图 33.93 示出基于这种思想所作的一种模拟计算结果^[262]. 它说明, 随着晶粒长度

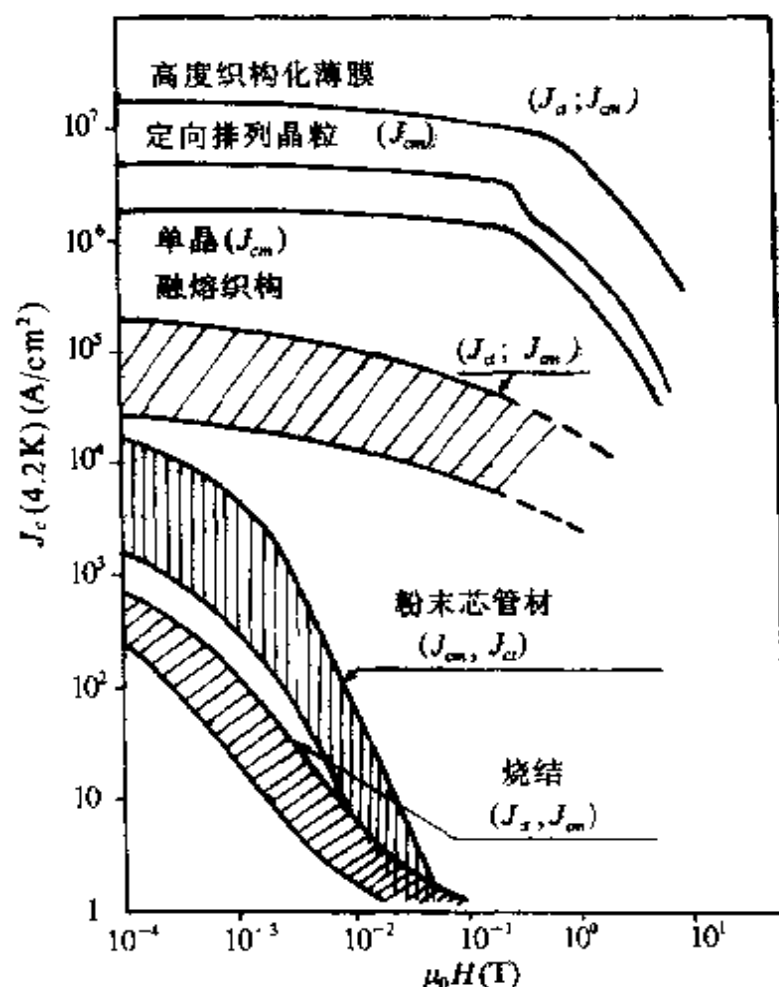


图 33.90 各种 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 样品的临界电流与磁场的关系^[259]。

D 的变长, J_c/J_a 可超过 10, J_c 可达 10^6 A/cm^2 。幸运的是, 这种有利于提高 J_c 的晶粒形状以及排列方式在用熔融织构法和挤拉法等制备的样品中很普遍。这也可能是熔融织构 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 和银包套的 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ 线材的 J_c 迅速提高的一个原因。

(d) 非弱连接型晶界。进一步的研究证明, 晶界失配角并不是形成多晶体中弱连接的唯一因素。柏考克 (S. Babcock) 等研究了有不同失配角的双晶块状 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 样品的电磁性能, 其结果示于图 33.94 中。他们发现, 含有直至 90° 的晶界扭转角时, 样品的输运 $J_a(H)$ 仍未表现出弱连接的特性, 从而证明了块状样品中非弱连接型的大角度晶界的存在。

到目前, 对于为什么有的大角度晶界是弱连接的而另一些又

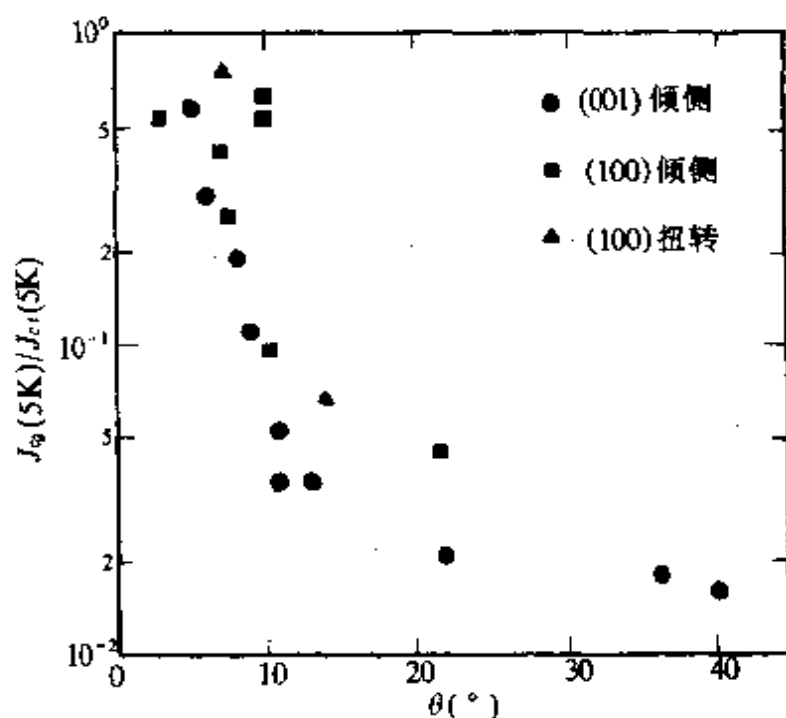


图 33.91 外延 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 膜的晶间 J_g 和晶内 J_{ci} 之比与晶界失配角 θ 的关系^[260].

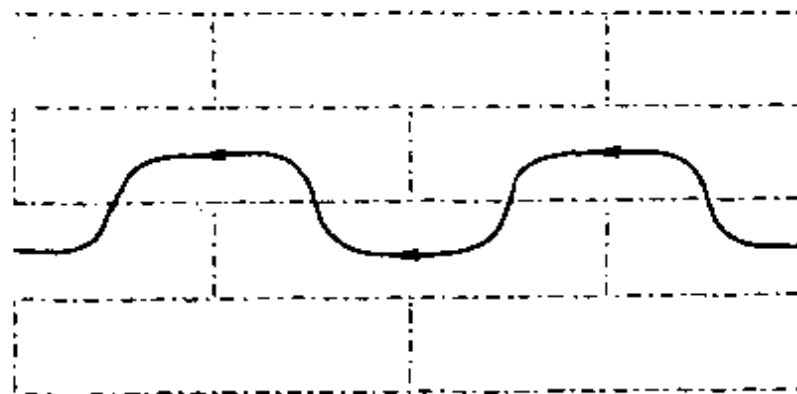


图 33.92 择优取向的长晶粒多晶体中电流通路 (箭头所示) 示意图.

锁线示晶界, 电流的路径是使通过晶界的电流密度最小.

不是仍未有共识. 但是一般说应与晶粒间界的结构、厚度、成份等有关. 晶界性质的研究很重要, 并已取得了大量的研究成果.

(e) 输运临界电流密度的提高 突破弱连接对 J_c 限制的第一个信息来源于金等的报道^[264], 他们发明了融熔织构生长法 (MTG) 并成功地用来制备 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 块状样品, 其 J_c 比当时的