

高温超导材料、物理、应用和实验方法研究进展

邱祥冈 郑东宁 何豫生 周兴江 闻海虎[†]

(中国科学院物理研究所 超导国家重点实验室 北京 100190)

摘要 文章介绍了中国科学院物理研究所超导国家重点实验室在新超导材料探索合成、高质量样品的制备、超导机理和物理性质研究、以及仪器建设方面的研究进展。在超导材料方面,生长出具有国际一流水平的氧化物高温超导单晶;在铁基高温超导材料方面,获得最高的超导转变温度;在超导机理的研究方面,建立了一些行之有效的实验手段,如低温比热、隧道谱、角分辨光电子谱、红外光电导谱等等。利用这些重要手段获得了一些重要结果,如从比热角度提出欠掺杂氧化物超导体应该具有一个费米弧基态,利用高精度角分辨光电子谱测量第一次观察到 115meV 和 150meV 两个新的高能量精细结构。另外,还在介观尺度超导薄膜上面观察到一些有趣的现象,如磁通系统和人工微结构之间的匹配效应。

关键词 新超导材料 机理 应用 实验方法

Progress in research on the materials , mechanism , application and experimental techniques of superconductors

QIU Xiang-Gang ZHENG Dong-Ning HE Yu-Sheng ZHOU Xing-Jiang WEN Hai-Hu[†]

(National Laboratory for Superconductivity , Institute of Physics , Chinese Academy of Sciences , Beijing 100190 , China)

Abstract During the past three years the National Laboratory for Superconductivity has made significant progress in research on high temperature superconductivity and other related topics such as new materials synthesis , growth of high quality single crystals , mechanism studies and the development of advanced research equipment. We have grown high quality single crystal samples both for our own studies on the mechanism of high temperature superconductivity and for collaboration with leading research groups in the world. Some of the single crystals we grow are recognized as the best. Searching for new superconductors has always been one of our primary directions. The work on newly discovered iron-based superconductors has attracted international attention , and the highest T_c reported is from our laboratory. To study the mechanism of high temperature superconductors a number of facilities have been set up or developed. These include instruments for low temperature specific heat measurements , tunneling spectroscopy , angular resolved photoemission spectroscopy , and optical conductivity spectroscopy. Various important results have been obtained with these facilities. The Fermi arc ground state picture derived from specific heat data and new modes in electronic states observed by high precision angle-resolved photoemission spectroscopy developed in house are two examples. Work on mesoscopic superconducting films has demonstrated interesting new features associated with the interplay between fluxions and artifacts. Extensive work has also been performed on superconducting and other related thin film materials and the applications of superconducting thin film devices.

Keywords new superconductors , mechanism , application , new experimental technique

1979年2月,中国科学院物理研究所(以下简称物理所)成立了超导研究室,标志着物理所在超导领域研究新里程的开始。1987年,经国家计委批准筹建,1991年4月通过验收,超导国家重点实验室被列入国家重点实验室系列,并正式向国内外开

放。超导国家重点实验室目前已经发展成为具有一定规模和综合实力并具有国际影响力的实验室,成为国内超导研究的重要基地和国际学术合作与交流

2008-05-26 收到

[†] 通讯联系人, Email: Hhwen@ssc.iphy.ac.cn

的重要窗口. 本文将简要介绍超导实验室近五年来取得的重要研究进展.

1 新型超导材料探索和其他非常规超导材料和物理研究

1.1 铁基新超导材料物理研究

1995 年, 科学家合成出具有层状结构的氧磷类化合物, 分子通式为 LnOMPn , 其中 Ln 为从 La 到 Gd 的轻稀土元素; M 为 Mn, Fe, Co 和 Ni; Pn 为 P 和 As (图 1). 2006 年, 日本东京工业大学的细野秀雄等合成了这种材料中的一部分 (LaOFeP , LaO-NiP), 并发现温度在 4K 左右有超导转变. 2008 年 2 月 23 日, 同一个小组发表文章, 如果把镧氧铁磷中的磷用砷替换, 同时对氧用少量氟替换, 会出现 26K 的超导转变^[1]. 这是继 1986 年的氧化物超导体、2001 年的二硼化镁超导体 (40K) 发现后的又一重要发现, 引起了超导界的广泛关注, 并掀起了研究新型超导材料的新一轮热潮.

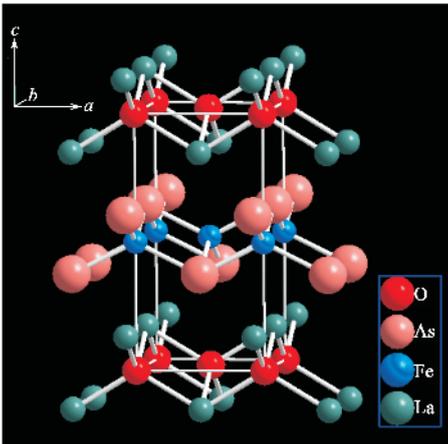


图 1 LaOFeAs 材料的结构图, 一层 LaO 和一层 FeAs 交替堆砌成一个层状结构. F 替代 O 元素, 给系统提供电子, 而将 La 位置换成其他轻稀土元素, 可以获得超导转变温度高达 50 几 K 的超导体

在得知消息后, 物理所超导实验室立即进行了合成工作. 在 2008 年 3 月初, 闻海虎研究组利用不同于日本小组的方法成功制备出了这种新超导体, 并测量了很多输运特性的第一手资料. 紧接着, 闻海虎小组发现不用 F 代替 O, 而是 Sr 代替 La, 也在 Sr 掺杂 LaOFeAs 中发现有 26K 的超导电性^[2]. 赵忠贤院士小组将 La 换成其他轻稀土元素 Ce, Nd, Pr, Sm 和 Gd, 发现高达 55K 的超导电性 (Sm 替换 La), 同时展示了高压方法在制备铁基超导材料中的优越性^[3-5]. 另外, 赵忠贤院士小组还第一次利用高压

方法制备出不含 F 但是缺氧的超导体, 超导转变温度最高也可以达到 55K. 此外, 闻海虎小组还在物理性质方面开展了深入研究, 发现了正常态的非常规金属特性和超导态的奇异超导配对特性. 他们利用低温比热、隧道谱和磁穿透手段首先证明了此类超导体中的配对能隙具有节点, 引起国际同行的广泛关注, 得到核磁共振等手段的证明. 从闻海虎小组目前所测量到的数据看, 这种材料的临界磁场很高, 有重要应用价值, 比如在高磁场磁体方面的应用. 另外, 这种材料具有一些奇特的性质, 有些像 1986 年发现的氧化物超导体. 果真如此的话, 在该系统中应该能够发现更高温度的超导体, 突破液氮瓶颈的限制. 这也是我们正在努力追求的目标.

1.2 轻元素和硫族化合物超导体的超导电性研究

单态配对的超导态需要有两种对称性: 时间反演对称性和空间反演对称性, 如果调节系统的对称性, 可以达到调节超导波函数对称性的目的. 我们制备出高质量的 MgIrB 超导体, 它具有非中心对称性质, 转变温度达到 5.7K, 保持目前最高记录. 在这个超导体中, 我们发现主要的配对对称性是 s-波, 并且其超导特性具有非常有意思的可调节性^[6]. 目前这方面的研究正在深入.

1.3 2H 结构 Na_xTaS_2 体系超导电性和 CDW 特性研究

利用光反射谱技术, 我们研究了 2H- TaS_2 体系的电荷密度波机制和 Na_xTaS_2 中电荷密度波与超导电性的竞争. 与先前文献报道在 2H- NbSe_2 和 2H- TaSe_2 上光学谱没有看到与电荷密度波相联系的特征结构不同, 我们在 2H- TaS_2 样品上明确观察到在电荷密度波态费米面存在部分能隙特征. 我们与复旦大学合作, 利用角分辨光电子能谱 (ARPES) 在 2H 型二硫族过渡金属化合物 Na_xTaS_2 (一种存在着很强的电声子相互作用的体系) 中发现了一种新的 CDW 形成机理. 同时证明在这个体系中, 遍布整个布里渊区的所谓 "Fermi patches" 和体系的 CDW 转变相关, 而且在 CDW 能隙打开时, 体系的 ARPES 谱线只有费米能量附近的部分谱重被移开 (图 2). 以往一些长期困扰 2H 型二硫族过渡金属化合物 CDW 转变研究的问题, 如 CDW 转变时的调制波矢和费米面大小不匹配, 发生 CDW 转变时费米面附近测量不到能隙打开等奇异现象, 都得到了很好的解释. 考虑到在很多复杂体系中都发现了类似的 "Fermi

patches”的特征,这种新的由“Fermi patches”引起的 CDW 转变机理在强电声子相互作用体系中有普遍的意义^[7].

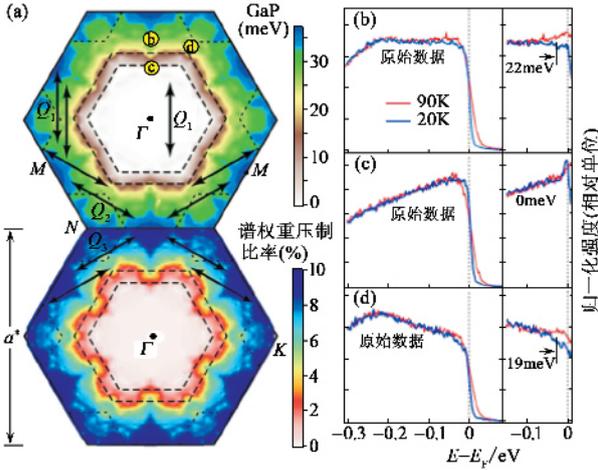


图 2 根据对光电子能谱实验数据(图(b))的分析,发现用布里渊区的一些费米补丁之间的叠套效应解释此系统中的电荷密度波序更好

1.4 层状和多带超导体的物理性质研究

在二硼化镁薄膜上面,我们与美国宾州大学的郗小星教授合作开展了大量的工作.首先我们发现,纯净的薄膜具有高达 100% 以上的磁阻效应(9T 磁场),并且具有强烈各向异性关系,这些均反应出二硼化镁中奇特的多带行为^[8](图 3).

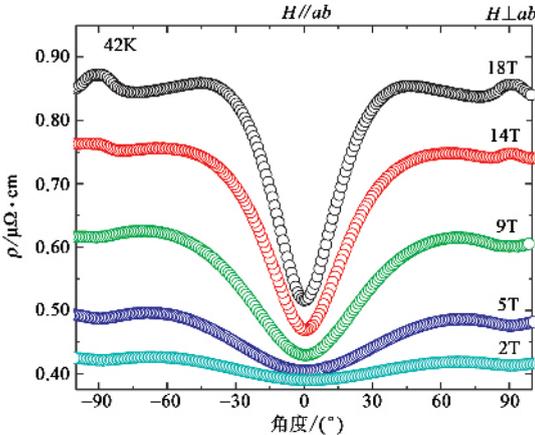


图 3 在多带材料系统中,我们发现很强的磁阻效应.并且,当磁场沿不同方向时会表现出磁阻振荡行为,主要是费米面上不同地方的电子对磁阻有不同反映的结果.利用这个效应,可以调节带间散射,进而调控超导态性质

另外,我们开展了大量的运输测量,发现在较低磁场时, $I-V$ 曲线可以用涡旋玻璃标度理论进行描述,说明磁通的三位特性以及 π 带所起到的重要作用.当磁场高于 5T 左右后,即便在很低温度下仍然

没有零电阻态出现,我们认为这是由于 π 带超流被破坏殆尽后,磁通系统很难维持超导相位刚度所致,其 $I-V$ 曲线也不能用任何现有的标度理论加以描述^[9].

2 高温超导机理研究

2.1 高温超导体低能准粒子激发和费米弧上形成超导能隙的物理图像的的建立

我们对系列掺杂高温超导单晶开展了低温比热的研究,获得了低能准粒子激发的重要信息.首先,我们基于空穴掺杂超导体低温比热数据,得到了超导能隙在节点处的斜率随着欠掺杂的加重而增加的信息,与赝能隙随掺杂浓度的规律一致,提出赝能隙基态是具有一定态密度的一个金属态(零温下),这个基态可能具有费米弧特性.基于这个物理图像,我们提出欠掺杂区的超导转变过程是在费米弧上面建立一个新的能隙,而超导能量尺度是费米弧端点处的能隙大小^[10](图 4).因为这一系列工作,我们被邀请在全球超导大会作邀请报告^[11].随后,我们研究了过掺杂高温超导体单晶的比热,发现它能很好地符合弱耦合 BCS 的描述.与此同时,我们用比热数据验证了在过掺杂区有大量未配对电子的观点,指出系统出现了相分离,这进一步支持了我们早期

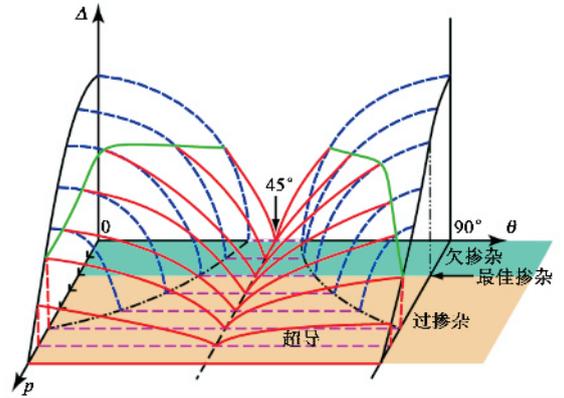


图 4 氧化物超导体中的准粒子能隙 Δ 随着空穴掺杂 (p) 和动量空间角度 (θ) 的变化关系.在欠掺杂正常态(underdoping, $T > T_c$),能隙在 45° 角的节点附近为零,形成了费米弧.当进入到超导态后,在此费米弧上面逐渐建立一个超导能隙(红色实线).超导能量尺度由超导能隙在费米弧端点附近的能量所决定.在零温极限下,闻海虎等人的低温比热数据和 Campuzano 等人的角分辨光电子谱数据均说明超导能隙和赝能隙可能是密切相关的,并且随着欠掺杂的程度逐渐增加.这个结果强烈暗示自旋配对对超导态的形成起到关键作用

提出的高温超导体在过掺杂区存在电子相分离的观

点^[12].

在电子型掺杂高温超导机理方面,我们也取得了重要进展.我们利用点接触隧道谱测量了电子型掺杂超导体 NdCeCuO 的隧道谱,通过对这些谱线进行拟合,发现在节点和反节点方向均没有出现零偏压电导峰,与纯 d-波的情况相违背^[13].此外,我们与美国橡树岭国家实验室和田纳西大学的戴鹏程教授合作,对电子型掺杂的 PrLaCeCuO 超导体的超导凝聚过程进行了深入研究.在克服了很多的技术障碍之后,在宽温区我们测量到高质量的超导态比热数据,并准确地获得了凝聚能随磁场的演化关系^[14].美国合作者利用中子散射实验测量了磁激发谱上面的共振峰,发现它被磁场压制的规律与比热测量到的超导凝聚能随磁场的变化规律完全一致(图 5).磁场高于上临界磁场以后,超导凝聚能和磁共振峰同时消失,随之出现的是反铁磁长程有序.这个多手段实验结果说明,高温超导与自旋涨落和自旋关联密切关系,同时也说明配对是非同寻常的.至于自旋涨落导致配对还是促进凝聚,是下一阶段要弄清楚的问题.此外,超导和反铁磁长程序相互竞争,它们是自旋涨落导致的两种不同基态.这些重要发现将会促进高温超导机理问题的认识和发展.

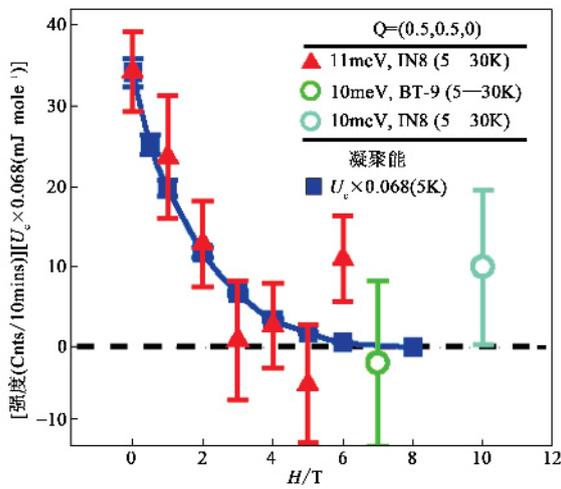


图 5 蓝颜色点表示比热测量到的凝聚能,红颜色点和空心点表示磁激发谱共振峰强度随磁场的变化,它们具有一致的变化关系.很明显,超导与磁涨落密切相关.通过加磁场可以调制量子基态,压制超导态,使得反铁磁态浮现出来

2.2 “魔数”掺杂点和“复合载流子”研究

赵忠贤院士小组通过直流磁测量发现, $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ (LSCO) 单晶的超导转变宽度、Meissner 分量等超导性质在电荷浓度 $x = 1/16$ 和 $1/9$ 附近出现反常,并确认了在这些特定空穴浓度附近,存在

T_c 分别为 15K 和 30K 的本征超导相(表现出相对窄的超导转变, $\Delta T \approx 2K$).他们把这些特定的空穴浓度称为“魔数(magic number)”载流子浓度.同时提出,这些反常物理现象与体系本征的电荷不均匀性密切相关.相关结果引起国际同行的关注和引用,并被邀请在 2003 年第 7 届超导与高温超导材料与机理国际会议上作邀请报告(后因逢“非典”期间未赴会,但相应文章已被作为邀请报告发表)^[15].

通过与 P. H. Hor 教授(美国休斯顿大学)和 Y. H. Kim 教授(美国辛辛那提大学)合作的远红外电荷动力学研究,尤其是基于对 $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ 单晶低波数特征集体模的实验观察,合作提出了“复合载流子”物理模型,即欠掺区的电荷动力学取决于共存的二维有序化电荷和自由载流子($T > T_c$)的共同作用.这一观点受到越来越多的国际同行的关注.我们还合作提出,欠掺杂 LSCO 单晶 c 方向的电荷输运是本征相干的^[16,17].

3 介观尺度超导体中的物理现象

3.1 量子限制效应对超导薄膜性质的影响

赵忠贤院士小组与物理所表面实验室合作,研究了超导 Pb 薄膜的尺寸量子限制效应对超导转变温度和其他物性的调制作用.研究人员在大面积的 Si 基片上制备了原子尺度精度的 Pb 薄膜.当薄膜的厚度一个原子层一个原子层地增加时,我们观察到超导转变温度的振荡行为.这种振荡可以看成是薄膜中电子德布罗意波的法布里-泊罗干涉,它调制了费米面附近电子的态密度和电声子耦合强度这两个影响超导转变的因子.这个结果表明,通过很好地控制与厚度相关的量子尺寸效应,可以调制薄膜的超导性质和其他物理性质.研究结果已发表在 Science 杂志上^[18].最近,同样是在这套薄膜上面观察到上临界磁场的振荡效应,而且上临界磁场与转变温度的振荡方向相反^[19].

3.2 超导体中的人工钉扎与磁通匹配效应

当超导体样品的尺度与其相干长度和超导穿透深度相当时,超导体的性质会表现出尺寸效应.我们在具有介观尺度周期性结构的超导体薄膜样品上,对其中的磁通动力学行为以及远红外光学性质进行了研究.通过测量在不同温度下电阻随磁场的变化,观察到了磁通量子数与人工钉扎中心的数目成整数倍时的“匹配效应”所产生的电阻极小值(图 6).在满足这种所谓的“匹配条件”时,超导磁通量

子均匀地分布在每个孔的周围,使得超导体的宏观波函数的位相具有很大的刚性,超导的位相涨落被很大地抑制,表现为超导体的 T_c 得到了提高。

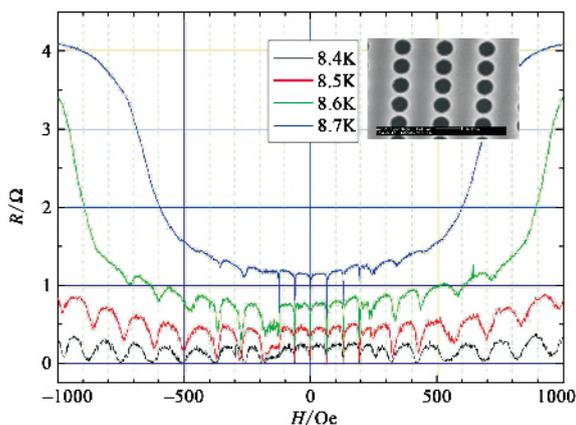


图 6 不同温度下具有周期为 $400\text{nm} \times 800\text{nm}$ 的圆孔点阵的 Nb 膜的 $R-H$ 曲线,插图为该圆孔点阵的扫描电镜图

3.3 薄膜表面等离子激元和增强透射效应

在前期于对生长在 Si 基片的 Au 薄膜的人造材料 (metamaterial) 的研究基础之上,我们将近年来在人造材料上开展的亚波长光学研究拓展到超导的研究中,利用这种亚波长表面等离子体的波长可以人工调制以及与材料的介电常数相关的特点,对具有周期性圆孔点阵的 MgB_2 , NbN 薄膜的远红外光学性质进行了研究,观察到了其中的表面等离子体现象以及由此导致的增强透射现象.发现当表面等离子体频率大于超导能隙时,用超导体做成的人造材料的透射谱不随其进入超导态而发生改变,然而,当表面等离子体频率小于超导能隙时,用超导体做成的人造材料的透射谱随着超导体进入超导态而发生显著改变.该工作将有可能为材料物性的研究探索出一种新方法^[20].

4 高温超导及其他氧化物薄膜材料的制备、物理性质和器件研究

超导薄膜材料是电子学应用的基础.由于氧化物超导体和巨磁电阻材料是一类复杂的多元氧化物材料,其组分、非均匀性和各类微结构对超导电性有十分重要的、甚至是本质的影响,这就对高温超导薄膜材料的制备提出了很大的挑战.在薄膜生长过程中,会伴随在薄膜内部、表面和界面产生种种缺陷,影响到薄膜和器件的性质.因此,为了确保制备高质量的薄膜,有必要对薄膜的生长予以原位观察.我们将自行研制的国内首台可用于监测 PLD 薄膜生长过程的高气压高能电子衍射 (RHEED) 系统,应用于

薄膜的制备研究中,不但制备出了高质量的薄膜,而且可以通过调节生长参数,获得一些特定的微观结构^[21].例如,在利用氧化锆为过渡层的硅基衬底上生长 LaCaMnO 薄膜的过程中,通过原位检测获得了具有面内两种取向畴的薄膜,在这样的薄膜上测量到了由于自旋极化引起的加大的低场磁电阻^[22].

与高温超导体一样,许多铁电、巨磁电阻氧化物功能材料都具有类似的钙钛矿结构,将这些具有不同性质的材料以多层薄膜或超晶格的形式集成起来,有可能出现新的现象和构成新的器件.研究超导与铁电、CMR、半导体等材料的异质多层薄膜的制备和性质无疑是这一方向的体现.我们完善了自行研制的激光分子束外延-磁控溅射复合原位成膜系统,制备出了具有很好表面及界面质量的电子型高温超导体 LaCeCuO 薄膜,利用这些薄膜观察到最佳掺杂和过掺杂样品中的面内电阻符合 T^2 的关系,基本符合二维费米液体行为.我们研制成功 $\text{LaCeCuO}/\text{BST}/\text{LaCaMnO}$ 全钙钛矿结构 p-i-n 结,得到了 10^4 以上的整流效应,该整流效应从室温到 5K 很宽的温区内都保持良好的整流特性,这为新型器件研制提供了新思路^[23,24].

对于高温超导微波器件的研制,高质量大面积的双面超导薄膜至关重要.我们对于这种薄膜制备中所遇到的许多关键技术问题进行了认真研究,制备出了 2 英寸高温超导双面 YBaCuO 和 TlBaCaCuO 薄膜,临界温度、临界电流密度和微波表面电阻以及这些参数的均匀性等关键指标达到了与国际相当的水平,已提供用于多种超导滤波器的研制,获得较好的结果.多次比对测试(包括在日本 AIST)显示性能良好.

5 高温超导滤波器及子系统的研制和实验

在超导薄膜的微波器件应用方面,我们从相关超导物理机制等基础性原理入手,开展了超导微波非线性机理和微波滤波器件设计原理等的基础研究,发展了高温超导滤波器新的设计理论和方法^[25],解决了实际应用中提出的设计、制作和系统集成中的关键问题,已经形成了从器件设计、仿真、制作到封装、调试和子系统集成的能力,掌握了关键技术.先后研究了适用于移动通信、卫星和气象雷达等微波接收机前端的高温超导滤波器及其子系统,并开展了与卫星接收机联机(地面)试验和应用于边界层风温廓线气象雷达(系国际首次)的现场试

验,以及在大唐移动通信设备公司的实验室测试,均取得成功。

在卫星应用方面,与卫星接收机联机(地面)实验结果表明,使用高温超导滤波器子系统不仅能够极大地提高微波接收机的抗干扰能力,而且大幅度地降低了微波接收机的噪声系数(约 73% 左右)。与此同时,我们研制的滤波器还通过了严格的模拟卫星发射的航天飞行器力学环境模拟试验^[26],目前与空间技术研究院联合申请的《通信超导滤波器验证试验装置》项目,已被确定为我国首颗新技术试验卫星上的优选项目。

我们与航天集团 23 所及北京市气象局合作,在国际上率先开展了高温超导滤波器在风廓线气象雷达的应用研究。现场实验结果表明:采用高温超导微波子系统,雷达整机灵敏度提高了 3.8dB;抗干扰能力提高了 48.4dB。在邻频电磁波的干扰下,使用常规器件的雷达系统不能正常工作而采用高温超导微波子系统后,即使在更强的邻频电磁干扰下,仍能保证雷达系统正常工作。目前,正在建设高温超导气象雷达应用示范站,将为 2008 北京奥运提供高质量气象服务^[27]。

我们在适用第三代(3G)移动通信基站的超导滤波器研究方面也取得了重要进展,先后在自均衡、外均衡线性位相滤波器的研究中取得了重要成果,有关论文已经引起了国内外同行的关注^[28]。

6 先进仪器建造及应用

6.1 真空紫外激光角分辨光电子能谱仪的研制

周兴江研究组与中国科学院理化技术研究所陈创天研究组和物理所许祖彦研究组合作,成功研制了国际上第一台超高能量分辨率真空紫外激光角分辨光电子能谱仪(图 7)。该能谱仪系统采用了我国具有自主知识产权的真空紫外激光产生技术——KBBF 非线性光学倍频晶体和棱镜耦合器件。真空紫外激光不仅为角分辨光电子能谱技术提供了一种新的光源(已有光源包括同步辐射光源和气体放电光源),更显著提升了光电子能谱仪的关键性能:(1)超高能量分辨率:真空紫外激光的能量分辨率可达到 0.26meV,远好于目前同步辐射普遍能达到的工作能量分辨率(10—15meV),实现了长期以来人们孜孜以求的 1meV 的梦想;(2)高动量分辨率:采用真空紫外激光后,动量分辨率比同步辐射要提高近 3 倍;(3)超高光束流强度:真空紫外激光的光束流强度比同步辐射光源或气体放电光源要高 2—

3 个数量级,这不仅可以大大提高测量效率,而且高质量数据的获得为揭示电子结构的一些精细结构提供了可能(4)对体效应测量的增强:这是采用真空紫外激光的一个显著特点。真空紫外激光对应的光子能量为 6.994eV,相对应的光电子逃逸深度可达到 30—100Å 埃,这远大于目前使用的同步辐射光源或气体放电光源所对应的 5—10Å 埃。因此,真空紫外激光的使用,为解决光电子能谱技术长期存在的对样品表面效应极端敏感的问题提供了新的途径,把已有的角分辨光电子能谱技术提高到一个新的台阶,不仅可以开展现有其他其他的角分辨光电子能谱仪难以开展的研究,而且可能取得一些意想不到的新的发现。该仪器的设计、测试和性能相关的工作参见文献[29]。



图 7 真空紫外激光角分辨光电子能谱仪

6.2 高温超导体中观察到一种新的电子耦合

高温超导体的奇异物性与电子和电子之间的强关联作用以及电子电荷、自旋和晶格的相互作用有关。如何探测和分离这些多体相互作用,对研究高温超导电性机理,建立新的理论将具有重要的意义。随着实验精度的不断改善,角分辨光电子能谱已从传统的能带测量工具,发展成为研究材料中多体效应的重要手段。当材料中的电子与其他其他的电子、晶格振动(声子)或磁结构等相互作用时,会导致电子自能的变化,这可以通过角分辨光电子能谱进行直接测量。对这种精细电子结构本身的研究,特别是要进一步研究这种精细结构在超导转变前后的细微变化,对光电子能谱的精度和稳定性提出了极高的要求。

利用真空紫外激光角分辨光电子能谱仪具有的超高分辨率的独特优势,周兴江研究组、陈创天研究组、许祖彦研究组、赵忠贤研究组、美国 Brookhaven 国家实验室的 Genda Gu 博士和日本东京理工大学的 T. Sasagawa 博士共同合作,在高温超导体 Bi2212 中,除了观测到 70meV 的结构的演变外,在

