

超导“小时代”之二十三

异彩纷呈不离宗

罗会仟[†]

(中国科学院物理研究所 北京 100190)

2017-08-23 收到

[†] email: hqluo@iphy.ac.cn

DOI: 10.7693/wl20170908

千举万变，其道一也。

——《荀子·儒效》

我们生活在一个变幻万千的世界，一切万物，从微观到宏观都在不断变化。宇宙膨胀、太阳聚变、地月绕转、四季更替、云卷云舒、花开花落、细胞代谢、分子振动、电子成云等等，变化着的世界看似非常复杂，却也蕴含着基本的物理规律。就像一幅绚烂多彩的分形图，看起来复杂无比，其实不过是几个简单分数维度造成的结果(图1)^[1]。复杂和简单，之间只不过一层窗户纸。所谓“纵横不出方圆，万变不离其宗”，纵然孙悟空有七十二般变化，却怎么也遮掩不了他的猴子尾巴。在变幻之中，总有一些不变的本质可循。

铜氧化物高温超导材料的基本特质就是“善变”。在它们的种种复杂物理行为中，超导只是其一而已。如何认识清楚高温超导体的物理性质，寻找到根本的物理规律，深入理解超导的物理过程，成为超导物理学家数十年来最为头疼的问题之一。

铜氧化物高温超导材料复杂多变的行为最明显的体现，是它们往往具有非常奇怪且复杂的电子态相图。也就是电子体系可以出现各种复杂且稳定的状态。我们首先来认识一下粗略的电子态相图(图2)^[2]。铜氧化物超导材料的母体(如 La_2CuO_4)是一个反铁磁莫特绝缘体，它里面的铜离子自旋是反铁磁排列的，铜

离子核外电子数处于半满壳层的状态^[3]。在通常意义下，这类材料应该是处于金属态，但它却反其道而行之，是一个处于绝缘态的反铁磁体，这种绝缘态以物理学家莫特命名^[4]，在下篇我们将会进一步加以解释。对于这么一个绝缘体，其中的载流子浓度是很低的，几乎没有可参与导电的载流子。要想把它变成超导，必须要对其进行所谓的“掺杂”，也就是想办法引入电子或空穴载流子。可以通过调节氧含量或者金属离子替代的方法来实现，例如 La_2CuO_4 中掺入比La价态更低的Ba或Sr就是空穴型掺杂，掺入比La价态更高的Ce就是电子型掺杂^[5]。空穴型掺杂和电子型掺杂构成了铜氧化物超导材料电子态相图的两大

部分。这两部分并不是完全对称的，一般来说，空穴型掺杂的最高超导温度要比电子型掺杂高一些，形成的超导区域也更大。即便是它们的母体，也不是完全相同的，在结构上虽然相似却略有区别，掺杂后的反铁磁区域也不一样。从相图上可以看出来，铜氧化物并不是“天然”超导的，它的超导临界温度可以随着掺杂浓度的变化而变化，从

一开始的不超导，到超导出现，临界温度不断提高，到最大值后又下降，直至另一边不超导区域。我们称最高临界温度的掺杂点为“最佳掺杂”，低于该掺杂浓度的区域称为“欠掺杂”，高于该掺杂浓度的区域称为“过掺杂”。这种“变幻式”超导给高温超导材料探索带来了极大的困难，即使你找对了结构和元素成分，没有找对合适的掺杂点，材

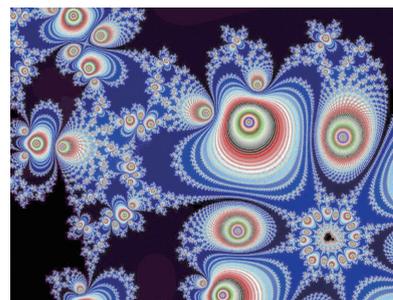


图1 绚烂多彩的分形图
(来自 www.58pic.com)

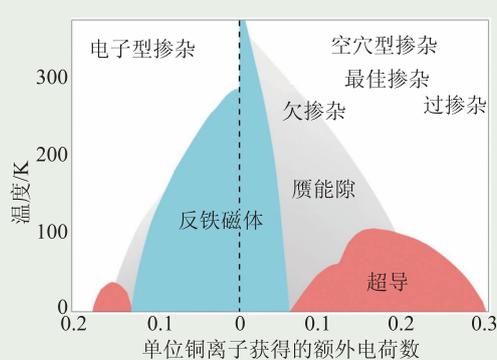


图2 铜氧化物高温超导材料的粗略电子态相图
(来自 www.mrsec.umn.edu)

料还是不超导的。原本母体是绝缘体的铜氧化物，必须通过合适的掺杂，才会调节成金属性，才有可能在低温下形成超导电性，这就是柏诺兹和缪勒探索高温超导的正确打开方式。因此，高温超导的发现从某种程度上来说也是偶然机遇和重重困难并存。

在不同掺杂区域，除了超导电性在不断变化之外，电子的实际状态行为要复杂得多。我们可以从更精细的电子态相图来一窥端倪(图3、图4)。对于空穴型铜氧化物高温超导材料来说，电子的电荷、自旋、轨道都可能形成有序态。母体中的反铁磁序就是一种自旋有序态，随着掺杂增加，反铁磁序会不断被抑制，也有可能转为自旋序的另一种状态——自旋玻璃态，自旋在宏观上无序，但在局域范围看似有序。超导是电荷和自旋的共同量子有序态，担负超导重任的仍然是和传统金属超导体一样的库珀对，它们是自旋相反、动量相反的“比翼双飞”电子对，共同凝聚到了稳定的低能组态。在超导区域的上方和下方，都可以形成若干电荷有序态——电荷密度在空间分布存在不同于原子晶格的周期。在欠掺杂区域还可能会形成电子轨道有序态。最令人头疼的是，超导区域上方，也就是临界温度之上的正常态区域，有所谓的“赝能隙态”、“奇异金属态”等等，其物理性质的复杂性甚至可能超越了我们对于金属电子态的理解，在后文

我们将略为介绍(图3)。如此之多的各种有序电子态，可以归因于零温下因掺杂浓度变化诱导出的相变，对应的掺杂点又称之为量子临界点，可能(只是可能，且不限于此)的临界点如图3中标的 p_{min} 、 p_{c1} 、 p_{c2} 、 p_{max} 等^[6]。电子型掺杂铜氧化物高温超导材料的精细电子态相图要相对简单一些，它没有那么多奇怪的正常态行为，但仍然保留反铁磁态和超导态，两者之间还存在共存区域(图4)。当然，如果仔细研究 $La_{2-x}Ce_xCuO_4$ 正常态下的电阻行为，也会发现电阻的温度指数 n 在不同的掺杂区域是很不一样的，三者可能交于一个量子临界点 x_c 。类似的费米面的掺杂演变也趋于另一个临界点 x_{FS} ^[7]。

怎么样，单看这么些奇奇怪怪电子态，已经够令人头疼不已了吧？事实的真相远非如此！以上介绍的只是冰山一角。举例来说，由于空穴型铜氧化物中的空穴位置并不总是随机分布的，在某些情况下会串联在一起，并且形成固定的分数周期结构。在超导区域的上方和下方，都可以形成若干电荷有序态——电荷密度在空间分布存在不同于原子晶格的周期。在这种结构下，电荷、自旋、晶格都会形成特定的有序态，称之为“条纹相”(图5)^[8]。如果我们再足够细致地去研究相图的话，还会发现超导区域并非是以最佳掺杂为轴心严格对称的。而且在某些特定的掺杂点，超导甚至会突然消失，如 $La_{2-x}Ba_xCuO_4$ 的 $x=1/8$ 掺杂点，其实就是形成了条纹相^[9]。也有某些掺杂点的超导电性特别“皮实”，雷打不动，周围的掺杂点通过退火等方式稍微调节一下就会落到这些掺杂点上，称之为“魔数”掺杂点。根据材料中空穴和电子的分布，结合晶格的对称性，可以用数学的方法推断出“魔数”载流子浓度分别对应 $(2m+1)/2^n$ (m, n 均为整数)一系列奇怪的分数的(图6)， $1/8$ 不

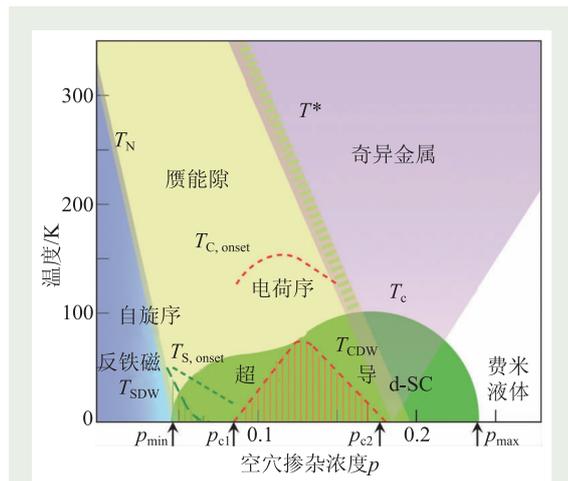


图3 空穴型铜氧化物高温超导材料的精细电子态相图

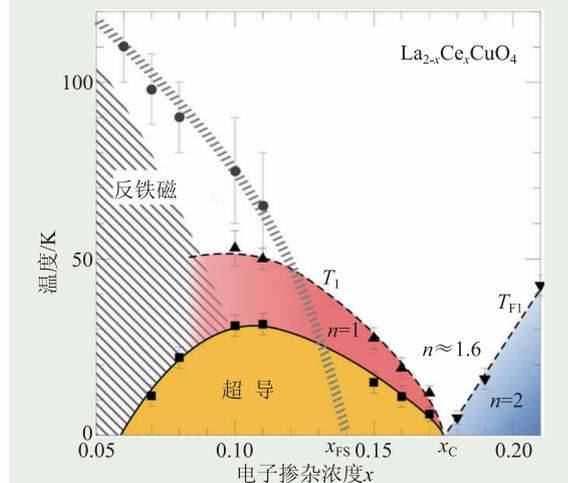


图4 电子型铜氧化物高温超导材料的精细电子态相图 (来自 www.nature.com)

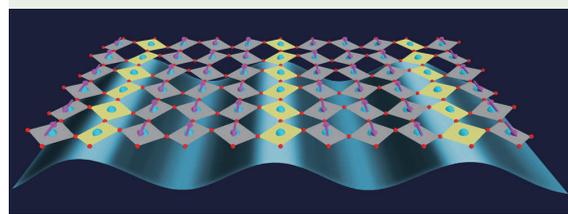


图5 铜氧化物高温超导材料“条纹相”中的电荷、自旋、晶格排布示意图(来自 qcemd.mpsd.mpg.de)

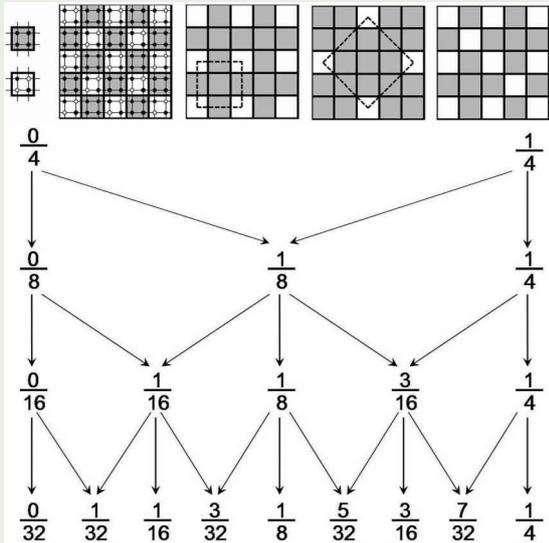


图6 高温超导材料中的“魔数” $((2m+1)/2^2)$ 掺杂点
(由斯坦福大学张首晟提供)

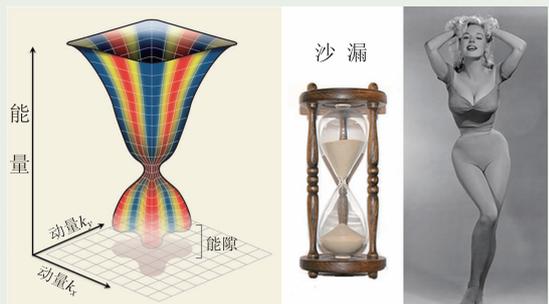


图7 铜氧化物高温超导材料中的“沙漏型”自旋激发、真实的沙漏和“沙漏型”女性身材(来自 www.nature.com 和 www.parisciel.com)

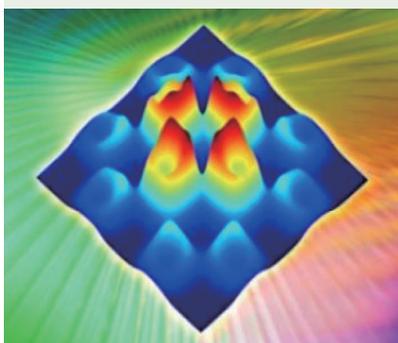


图8 高温超导材料中自旋共振现象
(来自 sott.net/en202385)

过是其中之一！似乎冥冥之中，铜氧化物的高温超导电性由某个“魔法大师”在幕后控制^[10]。

如此变幻多端的铜氧化物高温超导材料，到底有没有一个不变的

“猴子尾巴”呢？当然有，且不多，“魔数”载流子也可以算是其中之一，至今有多少个“魔数”靠谱也说不准。进一步举例来说，在自旋相互作用方面，科学家们经过多年的艰辛努力，大致找到了一些“普适规律”。对于大部分铜氧化物超导材料来说，它们的自旋激发谱，也即动态自旋相互作用方面，在动量和能量分布上存在一个共同的“沙漏型”色散关系。在零能附近没有磁激发态，存在一个自旋方面的能隙，当磁激发出现的时候存在一个四重对称的动量分布，随着能量的增加在动量空间的分布将会收缩到一个点附近，随后又再次扩

展分布开来。就像社会上某些美女们追求的胸大、腰细、臀宽的身材审美风靡一时，这种“沙漏型”自旋激发谱在铜氧化物超导材料中是普遍存在的(图7)^[11]。不仅如此，在自旋相互作用方面，科学家还发现自旋激发态会和超导态发生“共振效应”，表现为在某个能量附近的自旋激发会在超导临界温度之下突然增强，简称“自旋共振”(图8)。自旋共振一般集中分布在特定的动量空间区域，在能量和动量上的分布往往对应于“沙漏”的腰部，即自旋激发在动量空间最为集中的那个点附近。十分令人惊奇的是，自旋共振的中心能量，往往和超导临界

温度成正比。也就是说，自旋共振能量越高，超导临界温度也就越高^[12]。因此，目前科学家们普遍认为，铜氧化物高温超导电性的形成，和该体系的自旋相互作用紧密相关，理解清楚自旋是如何相互作用并影响超导电性的，或是打开高温超导机理大门的一把金钥匙。

总之，相比于传统的金属合金超导体，铜氧化物高温超导材料的物性是极其复杂的，许多现象甚至超出了我们对传统固体材料的理解范围。铜氧化物高温超导材料也是典型的非常规超导材料，它们的超导机理已经远非传统BCS理论可以解释。看透这些复杂现象背后的物理本质，是铜氧化物机理研究的关键，也是将来指导探索更高临界温度超导材料的基础。虽然目前科学家已经找到了一些疑似的线索，但到最终的高温超导微观机理目标还有一定的距离。未来，仍需努力！

参考文献

- [1] Peitgen H, Jürgens H, Saupe D. Chaos and Fractals: New Frontiers of Science, 2nd Edition. Berlin: Springer, 2004
- [2] <http://www.mrsec.umn.edu/research/seeds/2011/greven2011.html>
- [3] 向涛. d波超导体. 北京: 科学出版社, 2007
- [4] Lee P A, Nagaosa N, Wen X G. Rev. Mod. Phys., 2006, 78: 17
- [5] Whittler J D, Roth R S. Phase diagrams for high T_c superconductors. Westerville: American Ceramic Society, 1991
- [6] Keimer B *et al.* Nature, 2015, 518: 179
- [7] Jin K *et al.* Nature, 2011, 476: 73
- [8] Tranquada J M. Proc. SPIE, 2005, 5932: 59320C
- [9] Hucker M *et al.* Phys. Rev. B, 2011, 83: 104506
- [10] Komiyama S *et al.* Phys. Rev. Lett., 2005, 94: 207004
- [11] Zaanen J. Nature, 2011, 471: 314
- [12] 戴鹏程, 李世亮. 物理, 2006, 35(10): 837