

超导“小时代”之二十四

雾里看花花非花

罗会仟[†]

(中国科学院物理研究所 北京 100190)

2017-09-06收到

[†] email: hqluo@iphy.ac.cn

DOI: 10.7693/wl20171008

譬则镜花水月，体格声调，水与镜也，兴象风神，月与花也。

——明·胡应麟《诗薮》

一说到天气，许多人都会联想到近年来肆虐中国的雾霾。雾霾来袭，呼吸的空气都不安全，路人的视野也很有限，生活基本上毫无美感可言^[1]。如果生活可以没有雾霾，蓝天不再是奢望，或许我们还可以重拾欣赏朦胧美感之心。“雾里看花，水中望月，你能分辨这变幻莫测的世界。”在朦胧的雾气(而非雾霾)里，这种看得到又看不清的感觉，是充满诗情画意的(图1)。

正如上篇讲到，铜氧化物高温超导材料的基本物理性质，就是如同迷雾一样变幻莫测。待我们欲想进一步理解其中的物理时，更像是雾里看花一样，正所谓“看物理，如雾里，雾里物理”。这种雾里物理，恰恰是高温超导最难以理解的地方，也是最令人着迷的地方。雾里看到的

高温超导之花，看似像花，却貌不似花，或者不是你所想象中的那朵花。

卿本绝缘何导电。话说铜氧化物高温超导材料和大多数过渡金属氧化物一样属于陶瓷材料，其母体一般都是绝缘体。然而根据传统的固体物理理论，材料中费米能附近的电子填充数目决定其导电性(见第五篇《神奇八卦阵》)^[2]。铜氧化物这类材料中铜离子含有的电子是半满壳层填充的，也就是说铜离子可以贡献大量的电子到费米能附近，材料中应会充斥大量可以自由导电的电子，理应是导电良好的金属！本该好端端的导电金属，为何实际上却是个绝缘体呢？看来铜氧化物高温超导从母体一开始，就不走寻常路^[3]。实际上，早在1937年，科学家就注意到了金属电子论的局

限性，某些过渡金属氧化物天生就是绝缘体，无法用简单的固体能带理论来解释。N. Mott(莫特)和R. Peierls(派尔斯)最早指出之前的理论出错是因为太简单粗暴了，金属电子论过于简化材料中的相互作用为电子与原子实，而忽略了电子之间的

相互作用，莫特据此提出了他的理论模型^[4]。1963年，J. Hubbard(哈伯德)简化了莫特的模型，发现：如果电子之间存在较强库仑排斥能 U ，以致能使得费米能附近本来合为一体的铜离子 $3d$ 轨道电子，会劈裂成上下两个不同的能带(又称上哈伯德带和下哈伯德带)，中间隔着一个电荷能隙。由于电子都填充在下哈伯德带中，空穴都填充在上哈伯德带中，费米能附近就没有可参与导电的载流子，于是绝缘态就形成了^[5]。如此机制形成的绝缘体，又称之为“莫特—哈伯德绝缘体”，或简称“莫特绝缘体”。莫特绝缘体理论在解释氧化物材料的导电机制问题取得了成功，但并不是铜氧化物母体绝缘性的唯一可能解释。例如另一种解释就是电荷转移型绝缘体，这种情况下氧离子和铜离子的轨道距离很近，具有较小的电荷转移能。库仑排斥能使得铜离子 $3d$ 轨道劈裂的更大，中间隔着氧离子的 $2p$ 轨道，同样费米能附近没有可参与导电的载流子，属于绝缘体^[6]。莫特绝缘体和电荷转移绝缘体之间的区别在于，电子受到的铜离子位库仑排斥能 U (由电子间相互作用决定)，和铜—氧离子轨道之间电荷转移能 A (由离子间电负性差距决定)相比，看谁大谁小。如果 $U < A$ ，



图1 雾里看花(来自 dp.pconline.com.cn)

意味着电子更倾向于在两铜离子位置之间(不同元胞间)跃迁,属于莫特绝缘体;如果 $U > \Delta$,电子则更倾向于在铜—氧离子位置之间(同一元胞内)跃迁,属于电荷转移型绝缘体(图2)^[7]。

在铜氧化物母体材料中,是否存在严格意义上的莫特绝缘体,或者,它们是否应该是电荷转移型绝缘体,是难以界定的,因为 U 和 Δ 很难直接准确地由实验测量得到^[8]。可以说,理解铜氧化物高温超导电性,一开始就遇到了困难。接下来更麻烦的困难是,为何掺杂空穴或者电子之后材料会导电?作为一个空穴载流子,如何在铜氧平面内移动呢?这个问题最早由P. W. Anderson(安德森)提出,他同时给出了一个非常优美的共振价键理论(RVB理论)^[9],但在面临实际问题时,RVB理论显得不够实用。解决这一关键问题的,是华人物理学家张富春和他的博士后导师T. M. Rice(莱斯)。通过借鉴重费米子材料中的近藤屏蔽理论,他们认为若考虑氧的 $2p$ 轨道,其上带一个自旋和铜的 $3d$ 轨道发生杂化,氧离子上的空穴载流子和铜离子上的自旋磁矩就可以形成一个自旋单态的复合粒子。该有效空穴在铜氧晶格平面就可以移动起来,可以用强相互作用下的单带有效哈伯德模型来描述(图3)。这个理论模型被称之为Zhang—Rice单态,也被华人物理学家们戏称为“张大米态”,在高温超导微观模型上迈出了重要的一小步^[10]。

真真假假赝能隙。铜氧化物高温超导体的正常态,也是极其“不正经”的。我们知道,超导体进入超导态时会打开一个能隙,形成的库珀电子对会发生相干凝聚到低能组态(见第十三篇《双结生翅成超导》)。正是因为超导能隙的存在,

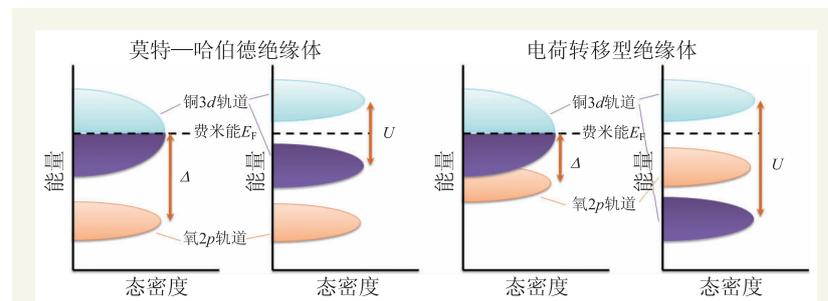


图2 莫特—哈伯德绝缘体与电荷转移型绝缘体示意图

才保证了超导态的稳定性,超导能隙一般在超导临界温度之下开始形成。然而,铜氧化物高温超导体不走寻常路,即便在超导临界温度之上,体系也会打开一个“能隙”。这个“能隙”很奇怪,它不是严格意义上的能隙(态密度在某能量范围为零),只是电子体系的态密度有所“丢失”,但是在某些行为和超导能隙又特别像,所以干脆叫做赝能隙(意指“这个能隙有点假”)^[11]。赝能隙产生的温度一般来说都要远远高于

超导临界温度,尤其在欠掺杂区更为明显,一直延伸到过掺杂区。因为欠掺杂区往往涉及各种磁有序态或电荷有序态,赝能隙也有可能是这些超导之外的电子态造成的,在某些材料中,赝能隙态甚至和超导态在共存的同时又存在剧烈竞争(图4)。赝能隙究竟是不是超导能隙形成的“前奏”,或者根本与超导态无关,赝能隙本身的机理到底又是怎

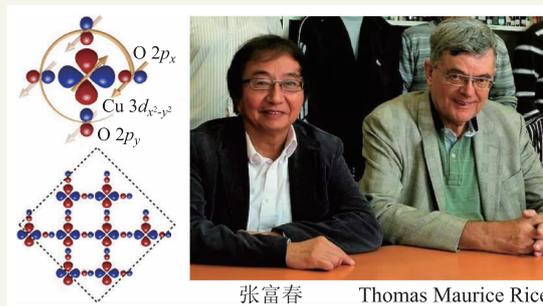


图3 (左) Zhang—Rice单态(来自www.aps.org);(右)张富春与T. M. Rice(由戴希提供)

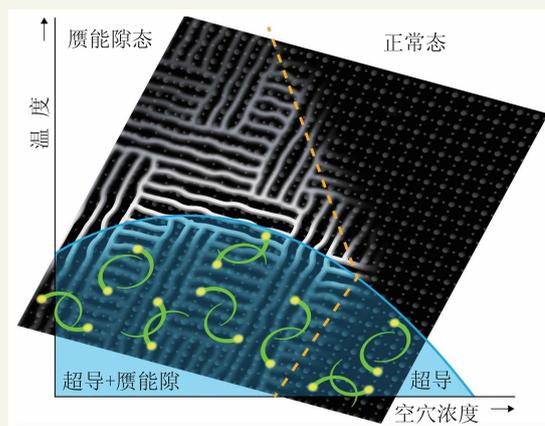


图4 赝能隙与高温超导态(来自www6.slac.stanford.edu)

么样的?这些问题至今仍是高温超导研究的一个谜^[12]。

断断续续费米弧。由于赝能隙的存在,在欠掺杂的某些区域,铜氧化物高温超导材料的费米面居然是不连续的!而是被打断的片状“费米弧”,在费米弧的不同位置,超导能隙或赝能隙的大小还会发生变化。费米弧的长短似乎和超导临界温度有一定的关系,但也不是很

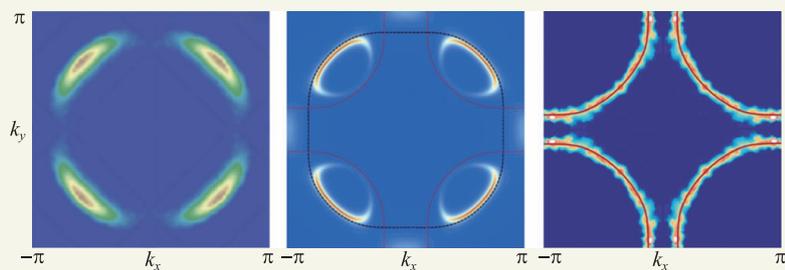


图5 费米弧、费米口袋与费米面(来自 inspirehep.net/record/1336409/plots)

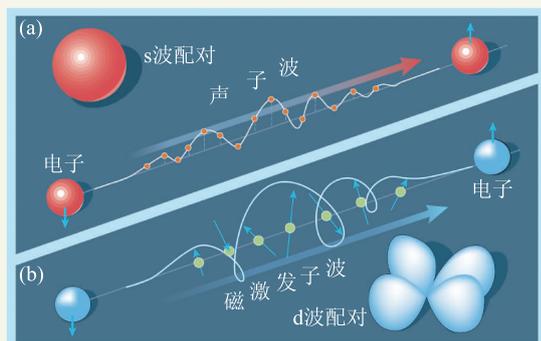


图6 常规超导体的s波配对与高温超导体的d波配对(来自 www.nature.com)

因为在欠掺杂区存在多种竞争电子序,这些有序电子态同样会造成费米面的折叠或变形。而铜氧化物材料在结构上的不均匀性,也会造成费米面的变化。整体来说,我们仍然不明白为何费米

形成,超导波函数自然也可能服从类似的对称性。更深层次的物理,可能是因为超导电子对的形成交换了磁性涨落量子,传统的声子媒介,在这里换成了磁激发子,导致了奇怪的d波配对模式。铜氧化物高温超导材料的d波超导能隙非常独特且又普遍,因为目前在多个体系都用精确的实验验证了这个结果,甚至在重费米子体系,也观测到了类似的d波配对行为^[21],它们又统称为“d波超导体”。后来证明,实际上超导配对并不必须是各向同性的s波,d波和p波也是可以的,前两者是自旋三重态(俩配对电子自旋相反),后者是自旋三重态(俩配对电子自旋相同)^[22]。真是“幸福的对儿,各有不同!”

拉拉扯扯非常规。铜氧化物高温超导材料的d波配对模式,以及可能不再单纯借助声子配对,说明高温超导电性已经不同于传统的金属合金超导体了,基于电子—声子相互作用的BCS理论已经不足以描述高温超导现象,这是为何称之为非常规超导体的原因之一。说它“非常规”,实际上是因为我们之前对金属电子论的理解过于简单和“常规”了。因为物理学习上难以处理多体问题,往往喜欢采取理想化的方式来把复杂体系变成一个单体体系,从而使得数学模型变得简单。例如理想气体方程就是一个典型的例子,在完全不考虑气体分子之间的相互作用情况下,气体的压强、体积、温度就简单成了正反比的关系,一旦考虑分子大小和相互作用,就要改写成范德瓦尔斯方程^[23]。类似地,在金属材料中,人们也习惯性地忽略了电子之间的相互作用,而单纯考虑“金属电子气”,原子外层电子近乎自由地在

明确^[13]。这无论如何都是很难理解的,因为在传统的金属中(注:高温超导体掺杂后已经具有金属性),费米面都是连续的,甚至是完全闭合的球形,从来不会有如此“支零破碎”的费米面。看热闹不嫌事大,在人们为不连续的费米面困惑不已的时候,在高质量单晶样品上的更多实验证据说明体系还存在小的“费米口袋”,即费米面实际上由四个小袋袋组成^[14]。因为某些测量手段对内侧的“口袋壁”不敏感,所以造成了只测到半边口袋,看起来像是个弧。还有说法是“费米口袋”和“费米弧”两者是独立存在的,在外侧边比较靠近而已,真是越搞越糊涂。只有当进入过掺杂区后,体系空穴浓度大大增加,费米面才恢复到常见的连续费米面(图5)(注:图示是空穴型高温超导材料,所以费米面的曲率是朝外弯曲的)。费米面的不清不楚,很大程度也是

面会如此古灵精怪^[15-18]。

扭扭捏捏d波对。上面提及的都是正常态的反常性质,即使在超导态下,铜氧化物高温超导体也是有点奇怪。我们知道,对于常规的金属合金超导体,可以用BCS理论来描述。电子借助交换原子振动量子——声子来产生配对相互作用,形成的库珀对是空间各向同性的,也就是说超导能隙是s波^[19]。但是,在铜氧化物高温超导体中,超导的配对却是各向异性的d波——超导能隙分布在空间上看起来像个扭出来的十字梅花,不同“花瓣”之间存在能隙为零的“节点”,而且相邻“花瓣”的能隙相位是相反的(图6)。张富春和T. M. Rice作为先驱者之一,也较早指出高温超导波函数具有d波对称性^[20]。原因很直观——铜离子的3d轨道就是一个d波对称性的函数,在Zhang—Rice单态下,超导电性因两个空穴配对而

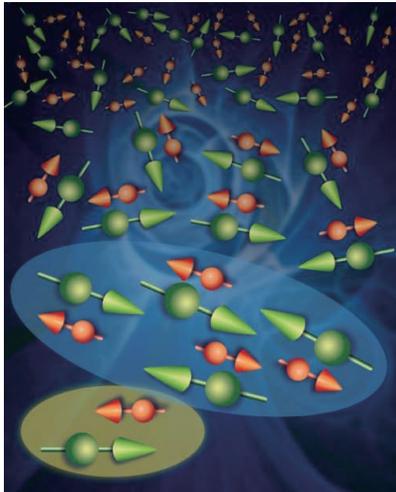


图7 非常规金属中的关联电子(来自 physicsworld.com)

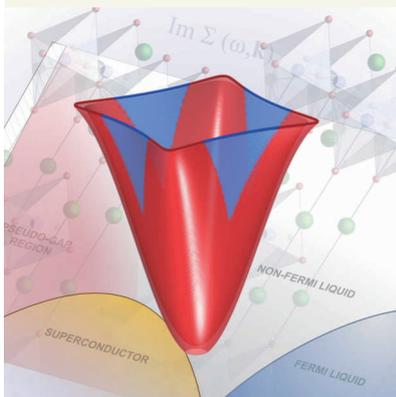


图8 高温超导体中的非费米液体态(来自 www.psi.ch/num/2013)

有周期的晶格中运动,这就是金属电子论的基本思路。简单考虑较弱的电子-电子相互作用,“电子气体”就变成了“电子液体”,因为电子是费米子,而固体材料中的电子并不是“裸电子”,所以又通常称之为“费米液体”,这类理论以朗道为主发展成熟,也称“朗道费米液体理论”^[24]。在铜氧化物高温超导材料中,电子之间不仅存在相互作用,而且存在很强的相互作用,不仅有电荷之间的库仑相互作用,而且还有自旋之间的磁相互作用(图7)。如此复杂的相互作用,正是我们看到的种种“非常规”的根源,也超越了我们传统费米液体的理解。对于最佳掺杂附近的某些正常态区域,电子态并不像传统费米液体那样受到统一约束,而是在某些特定的动量空间点会出现非零的激发态^[25]。如果测量这个区域的电阻,就会发现电阻率随温度的演变并非如传统费米液体一样出现 T^2 关系,而是和温度成线性关系,甚至可能持续到几百K上千K的温度。如此奇怪的状态难以描述,就笼统称之为

“非费米液体”。非费米液体态的出现,还往往对应于电子态相图某些特定的掺杂临界点,因为非费米液体区域就像个锥形落在了零温的临界点——量子临界点(QCP)附近(图8)。在量子临界点附近,某些物理量会出现奇异行为,如载流子的有效质量会发散,体系的关联长度趋于无穷大,而一些动力学的行为则满足某些标度律^[2, 20]。因此,很多时候,这些超导材料中的“非常规”现象,又归因于量子临界点在捣鬼。

总之,看似金属的母体却是个绝缘体,本不该有能隙的正常态却有个赝能隙,好端端的费米面却被硬生生拽得支离破碎,安安稳稳的超导态却有个花花的配对能隙,拉拉扯扯说不清的相互作用导致了非费米液体……。这些也只是部分例子,铜氧化物高温超导材料的“雾里看花”特征,其实远远不止这些。尽管在不断增加载流子浓度以后,体系看似恢复到了费米液体态,如果详细研究,也会挖掘出一些不可思议的现象。高温超导这朵“雾中花”,真是充满着神秘的魅力!

参考文献

- [1] 冯博扬. 科技展望, 2017, 27(3): 234
- [2] 冯端, 金国钧. 凝聚态物理学. 北京: 高等教育出版社, 2013
- [3] 黄昆 著, 韩汝琦 编. 固体物理学. 北京: 高等教育出版社, 1998
- [4] Mott N F, Peierls R. Proc. Phys. Soc., 1937, 49(4S): 72
- [5] Hubbard J. Proc. Roy. Soc. Lon., 1963, 276(1365): 238
- [6] Lee P A, Nagaosa N, Wen X G. Rev. Mod. Phys., 2006, 78: 17
- [7] <https://www.quora.com/Why-do-charge-transfer-insulators-exist>
- [8] Olalde-Velasco P *et al.* Phys. Rev. B, 2011, 83: 241102(R)
- [9] Anderson P W. The theory of superconductivity in the high- T_c cuprates. Princeton: Princeton University Press, 1997
- [10] Zhang F C, Rice T M. Phys. Rev. B, 1988, 37: 3759
- [11] Hashimoto M *et al.* Nat. Mat., 2015, 14: 37
- [12] Kordyuk A A. Low Temp. Phys., 2015, 41: 319
- [13] Chowdhury D, Sachdev S. Proceedings of the 50th Karpacz Winter School of Theoretical Physics, 2-9 March 2014, Karpacz, Poland
- [14] Qi Y, Sachdev S. Phys. Rev. B, 2010, 81: 115129
- [15] Shen K M *et al.* Science, 2005, 307: 901
- [16] Doiron-Leyraud N *et al.* Nature, 2007, 447: 565
- [17] Julian S R, Norman M R. Nature, 2007, 447: 537
- [18] Meng J Q *et al.* Nature, 2009, 462: 335
- [19] Tinkham M. Introduction to Superconductivity. New York: Dover Publications Inc., 2004
- [20] 向涛. d波超导体. 北京: 科学出版社, 2007
- [21] Coleman P. Nature, 2001, 410: 320
- [22] Ghosh A. J. Supercond., 2002, 15(2): 129
- [23] van der Waals J D. On the Continuity of the Gaseous and Liquid States (Doctoral dissertation). Universiteit Leiden, 1873
- [24] Phillips P. Advanced Solid State Physics. Perseus Books. Boulder: West view Press, 2008
- [25] Chang J *et al.* Nat. Commun. 2013, 4: 2559