

编者按:本刊曾经发表了“超导临界温度理论综述”(7卷2期)与“超导微观理论及其进展浅说”(7卷5期)。前文侧重于超导微观理论的最新进展,后文侧重于早期微观理论的介绍。本期及下期将连续两期刊登“强耦合超导理论的物理基础”。该文将超导微观理论的物理图象以及从弱耦合到强耦合的发展作了深入浅出的介绍。

强耦合超导理论的物理基础(I)

龚 昌 德

(南京大学物理系)

一、理论的简单回顾^[1]

金属是由电子和离子晶格所组成。电子之间,离子之间以及电子和离子间都存在着相互作用。由于正离子背景的存在和电子之间排斥性这双重原因,结果电子之间的相互作用不再是长程的库仑作用而是矩程(约 10^{-7} — 10^{-8} cm)的屏蔽库仑作用,作用力的大小比库仑力弱。其次,通过电子和离子间的互作用,一个电子在运动过程中会激起周围离子的振动,离子之间是相互牵制的,某个(或某些)离子的振动必然引起离子集体(或晶格)的振动,也即声子的产生,我们把这种电子在运动中激起声子产生的机制叫做电声子相互作用。激发的声子通过电声子相互作用也会改变其他的电子的运动状态,这样就造成一个电子通过声子和其他电子发生了间接的相互作用,它可以是吸引也可以是排斥的。对于能量在费密面附近,厚度在德拜频率 ω_D 以内的电子,这种间接的互作用是吸引的。因此,在金属中的两个电子和自由态的两个电子不同,它们之间既有比库仑力弱的屏蔽库仑斥力,又有间接的吸引力,这两种力离开晶格和电子气体是不可能产生的。如果吸引力大于排斥力,一对电子之间就会出现束缚态,它的能量较低。更确切地说,粒子间出现吸引力,将导致多粒子系的吸引相关性,系统的能谱将发生变化。为了能充分发挥吸引力的作用,不仅一对

电子的能量限于在费密面附近,而且还要求它们的动量和自旋相反。结果,在金属中的电子气体存在一个比正常金属的最低能态(费密球分布)更为稳定的状态,即超导态。在超导态中,费密面附近的一对对动量和自旋相反的电子结成束缚对,或更确切地说,它们的吸引相关性最强。BCS正是根据这样的图象建立了他们的超导理论。按BCS的理论计算,超导态的电子能谱结构和正常金属的很不相同,在正常态中激发一个电子的能量是 $\epsilon_p = p^2/2m - \epsilon_F$ (ϵ_F 是费密能),它可以是无限小量。但是在超导态激发一个电子的能量是

$$E_p = \sqrt{\epsilon_p^2 + \Delta^2}, \quad (1)$$

这里 Δ 是一实常数,最低激发能为 Δ ,所以在费密面处出现有能隙 Δ 。电子的状态密度也和正常态的不同。正常金属中电子的态密度随能量的变化设为 $N_n(\omega)$ (能量可以表示为 $\hbar\omega$, 以 \hbar 为能量单位时, ω 就可以表示能量),而在超导态则为

$$N_s(\omega) = N_n \left| \operatorname{Re} \frac{\omega}{\sqrt{\omega^2 + \Delta^2}} \right|. \quad (2)$$

因此在费密面上下 Δ 宽度内不存在电子的状态,而在 $|\omega| = \Delta$ 的邻近态密度变大。能隙 Δ 是来于全部超导电子集体互作用的结果,其大小由下式决定:

$$\Delta = N(0)V \int_0^{\omega_D} \frac{\Delta d\omega}{\sqrt{\omega^2 + \Delta^2}}$$

或

$$1 = N(0)V \int_0^{\omega_D} \frac{d\omega}{\sqrt{\omega^2 + \Delta^2}}, \quad (3)$$

这里 $N(0)$ 是费密面处正常态电子的态密度, ω_D 是德拜频率, V 代表电子间吸引力强度的参量。

以上结果是属于绝对零度情形,在 $T \approx 0K$ 时,由于热激发有些电子脱离对态而成为正常电子,超导电子数下降,因而能隙变小,当温度接近转变温度 T_c 时,能隙变成一微量.决定转变温度的方程可以在(3)式右方积分号下引入因子 $\tanh \omega/2T_c$ 得到,考虑到 Δ 是一微量,(3)式中根式中的 $\Delta^2(T)$ 可略去:

$$1 = N(0)V \int_0^{\omega_D} \frac{d\omega}{\omega} \tanh \frac{\omega}{2T_c}. \quad (4)$$

对(3),(4)完成积分得到绝对零度时的能隙参数和转变温度 T_c 的公式:

$$\Delta = \Delta(T=0) = 2\omega_D \exp\left[-\frac{1}{N(0)V}\right], \quad (5)$$

$$T_c = 1.14\omega_D \exp\left[-\frac{1}{N(0)V}\right]. \quad (6)$$

比较(5)和(6)式得到

$$\frac{2\Delta}{T_c} = 3.52. \quad (7)$$

二、修正 BCS 理论的必要性

在前面 BCS 理论所得到的 T_c 公式中,德拜频率 ω_D 和费密面态密度 $N(0)$ 是可以由实验测定的量,因而由各元素的电声子相互作用参量 V 可以计算出 T_c ,和实验测定的相比较可以检验(6)式的正确性.由于 T_c 和 V 间的指数关系, T_c 对 V 的变化极为灵敏,因而需要相当精确地给出 V 的值,这在理论上计算是困难的.通常是从实验可精确测量的 T_c 值倒过来求参数 V .

$$N(0)V = \frac{-1}{\log(T_c/1.14\omega_D)}. \quad (8)$$

这样得到的各元素的 $N(0)V$ 值不超过1/2.如果用这里得到的 $N(0)V$ 值去计算其他物理量,发现对于大多数元素,BCS理论是成功的,但是对于有些金属,例如: Pb, Hg, 理论和实验

物理

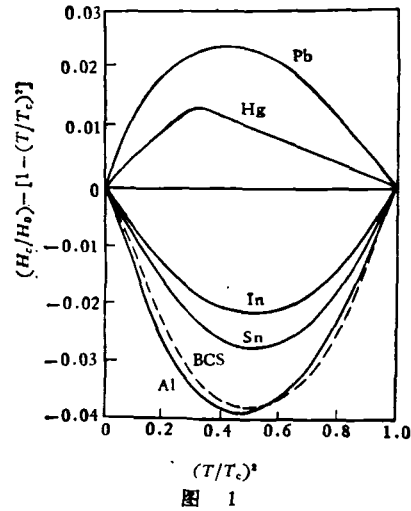


图 1

的偏差相当显著.例如^[2]

1. BCS 理论给出的比值 $2\Delta(0)/T_c = 3.53$,但实验上对 Pb 给出的这个比值是 4.3,对 Hg 是 4.6.

2. 二流体模型给出临界场 $H_c(T)/H_0 = 1 - T^2/T_c^2$ 因而 $D(T) = (H_c/H_0) - [1 - (T/T_c)^2]$ 是和温度无关的,在 $D(T) \sim (T/T_c)^2$ 的图上它是 $D(T) = 0$ 的直线,按 BCS 理论计算的结果,要比二流体模型的低,有负的偏差.但对于 Pb 和 Hg 的实测值 $D(T)$ 要比二流体模型的高,有正的偏差,见图 1.

3. 在图 2 中给出的是几种元素的超导态和

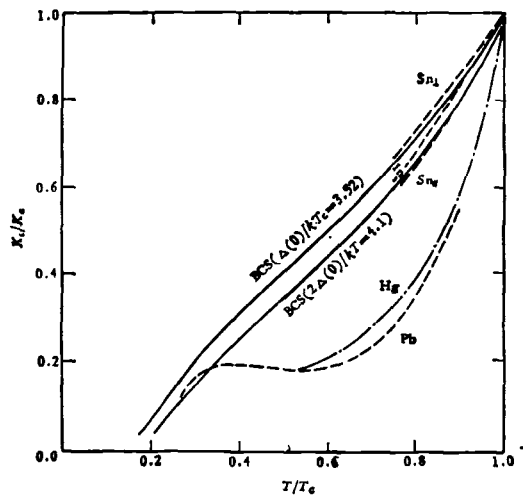


图 2

正常态的导热率的比值。图中同时给出 BCS 理论所给的曲线,可见对 In 和 Sn 理论和实验符合较好,而对 Pb 和 Hg 理论和实验差别较大,尤其在 $T = T_c$ 处,曲线的斜率按 BCS 理论为 1,但对于 Pb 和 Hg 则接近于 10。

4. 对 Al/Al₂O₃/Pb 的超导结隧道效应实验所给出的超导态和正常态的电导率比值 $\left(\frac{dI}{dV}\right)_s / \left(\frac{dI}{dV}\right)_n$ 随电压变化的曲线如图 3 所示。由图可见,实验结果和 BCS 理论的预言的相差很大,并且表明 Pb 在某些特征能量上有细致的结构。

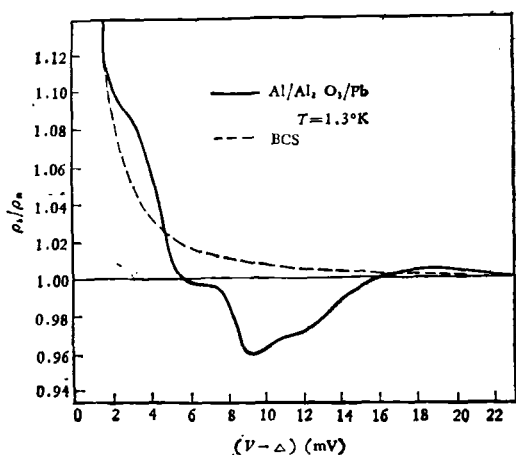


图 3

理论和实验的不符合在其他的物理量上也有反映。在上面已提到(8)式所计算的 $N(0)V$ 参数不超过 1/2,对于强的电声子耦合元素(如 Pb, Hg)当 $N(0)V$ 大于 1/2 时,显然就不能用(6)式来描述。BCS 理论实际上只是适用于弱耦合情形,因此修正理论是必要的。为此,必须对 BCS 理论的基本假定重新进行审查。

首先,BCS 对电子间的吸引作用,只考虑了发生在动量和自旋相反的一对对电子间的效果的最大部分,而忽略了其余的。如果要作更严格的考虑,就不能作这种忽略,在强耦合的情形就需要如此。

其次,无论对于正常态或超导态,以上我们总是使用“一个电子的状态”这个概念。在正常态,我们提到动量为 p , 能量为 $\epsilon_p = p^2/2m - \epsilon_F$

的单个电子态,在超导态,我们提到动量为 p , 能量为 $E(p) = \sqrt{\epsilon_p^2 + \Delta^2}$ 的单个电子态。这种单电子态的概念,严格说来,只有在电子间完全没有相互作用,互相独立地运动时,才能成立;在相互作用弱的情形,也可以近似地应用。这时所谓“一个电子”这样的概念,其实应该由下面要说明的准电子或准粒子的概念来代替。如果相互作用或者耦合很强,那么这种单电子态的概念就完全不符合实际了。这时假如我们注意一个电子,它有某个动量 p 和能量 ω , 由于耦合很强,另外任何一个电子的任何跃迁,要影响和改变这个电子的动量和能量。也就是说,每个电子的状态已不能由它自身的动量来决定,它还和其他粒子的状态有关,因此说某个电子具有确定的能量和动量这句话的意义已变得含糊不清,因为随着时间的推移,这些量都迅速地变为其他值。单粒子态已不能从整个系统的状态中简单地孤立出来。BCS 理论既然是建立在单粒子态的概念能适用的基础上,它就只能在弱耦合的情形才是正确的。

再次,BCS 假定一对电子间的吸引作用是瞬时发生的,实际上,按前面所说,从一个电子引起晶格的振动到另一个电子感受到晶格传过来的吸引力,必然有时间上的推迟,在更严格的理论中也应考虑到这一点。

最后,要指出吸引力的一个重要性质。如同 BCS 理论所表明的,不管吸引力 V 再弱,只要它存在,就会出现超导态,与正常态相比,电子能谱发生质的变化,在一般情况下会出现能隙,能谱的连续部分的结构也不一样,如(2)式所示。BCS 理论能反映出这些特征,这是它取得成功,能够定量地解释许多弱耦合超导材料,也能够定性地说明一些强耦合超导材料性质的基本原因。在进一步发展强耦合超导理论时,这些主要特征应当被保留下来。

三、库仑作用和电-声电子相互作用^[2]

由上所述,我们现在要重新考察电子间的相互作用和研究对电子的正确描述方式。

1. 屏蔽库仑作用

如果电子之间不存在库仑作用,而电子与正离子所组成的晶格之间的相互作用仅相当于一平均势,则电子的基态是充满动量空间半径为 p_F 的球——费密球这样地分布,这时系统的动量为 \mathbf{p} (大于 p_F), 能量为 ω 的单粒子激发谱,即系统的激发态,就是单个电子的激发,它的能量和动量间的关系(叫做色散关系)简单地

$$\omega = \frac{p^2}{2m} - \mu_0 = \epsilon_p, \quad (9)$$

这里 μ_0 是电子的化学势或称费密能 ϵ_F .

但是,当考虑到电子之间的库仑排斥作用以后,单粒子激发问题就变得比较复杂. 作为第一步考虑可以取如下模型: 由于正电荷背景的屏蔽作用(因排斥周围的电子,某一电子周围受到正离子的包围,从而改变该电子对其他电子的作用势),电子之间已不再是长程的库仑作用,而是作用距离短得多的屏蔽库仑作用. 如果略去这种作用,电子可作为准独立的,但这时的电子已不象自由状态的“裸”电子,而是受着正电荷云所包裹着的准粒子或准电子. 这种准粒子的色散关系仍然可写为(9)式形式:

$$\omega = \frac{p^2}{2m_c} - \mu = \epsilon_p^c, \quad (10)$$

这里的 m_c 是经过库仑作用修正后的有效质量. 电子运动由于受着一团正电荷云的牵连而质量发生变化,同样 μ 是修正后的化学势.

但是,这些准粒子不是独立的,它们之间通过屏蔽库仑作用还会改变其运动状态,因而单粒子激发的谱不能如(10)式那样,还必须把这种相互作用导致的修正考虑进来. 一般地,这种相互作用能还和准粒子的动量和能量有关:

$$\omega = \epsilon_p + \Sigma_c(\omega, \mathbf{p})$$

或

$$f_c(\omega, \mathbf{p}) = \omega - \epsilon_p - \Sigma_c(\omega, \mathbf{p}) = 0, \quad (11)$$

Σ_c 是相互作用修正后的附加能量.

单粒子激发的色散关系就是通过(11)式对 ω 求解 $\omega = \omega(\mathbf{p})$ 得到,它的解一般是复根,

其实部代表单粒子能量,而虚部代表这种激发的衰减(或谱的宽度)¹⁾经过足够长的时间,激发的能量就通过相互作用而分散到系统中去,原来的激发消失. 因此,只有当谱的宽度远小于谱的能值,激发才能长时间存在,而对它应用准粒子的图象才具有意义.

相互作用之所以会造成衰减和能谱的宽度是因为在粒子间不存在相互作用时,每个粒子只能处于一个确定的态,当相互作用出现后,粒子将发生向各个态的迁跃,因而对于给定动量的单个粒子,其能量不能具有确定的值,所以建立在相互独立,具有确定的动量和能量,并遵从费密统计分布的准粒子模型基础上的 BCS 理论,不能反映由于实际上存在的准粒子之间的相互作用所带来的各种效应. 但是,在屏蔽库仑作用情形,进一步分析表明,对于动量在费密面附近的激发,由于泡里原理和动量、能量守恒定律的限制,激发谱的宽度和激发能相比是小的,或衰减很慢,它和 $(p - p_F)^2$ 成比例,因而准粒子图象仍然近似成立,并且互作用对准粒子的能量修正不大,色散关系仍然可近似地用(10)式表示,虚部是小量.

既然在超导态中,凝聚主要发生在费密面附近,可以预计,屏蔽库仑作用将对 BCS 理论作出修正,但不会给出大的修正,特别是因屏蔽库仑作用仍然是排斥的,所以它不会导致能谱发生根本性的改变.

2. 电子-声子相互作用

除了电子之间的库仑作用之外,电子和正离子之间还有吸引作用. 这种相互作用和单个自由态的电子与离子间的作用不同. 因为(1)其他电子所形成的电子云对离子的静电势也有屏蔽作用;(2)所考虑的电子对离子附近的电子云的排斥作用导致电子云的畸变. 因此,在多电子系统中,电子和离子之间的吸引作用是经过

1) 如果粒子能量是 ω , 它的量子力学波函数 $\psi \sim e^{-i\omega t}$. 如果 $\omega = \omega_1 - i\omega_2$, 则 $\psi \sim e^{-i\omega_1 t - \omega_2 t}$, 在 $t \sim \omega_2^{-1}$ 的时间内衰减 $1/e$, 又既然有衰减,那就不是只有单一能量的定态,而有一个能量变化的范围或宽度.

这样双重修正以后的相互作用。通过这种相互作用，一个电子会吸引其邻近正离子使其发生位移，从而产生极化场。随着该电子的运动，极化场不断地在某时某地消失而在他时他地产生——电子的运动激起晶格的振动（产生声子）。

正离子的振动或伴随它所产生的极化场反过来对于所考虑的电子的运动产生影响，结果导致系统中的单粒子激发谱发生变化：

$$\omega = \epsilon_p^c + \Sigma_{ph}(\omega, \mathbf{p})$$

或

$$f_{ph}(\omega, \mathbf{p}) = \omega - \epsilon_p^c - \Sigma_{ph}(\omega, \mathbf{p}) = 0, \quad (12)$$

这里 Σ_{ph} 是“电子”和极化场的相互作用或“电子”和声子的相互作用引起的附加能量。当激发能很低 $\omega \approx 0$ 时，电声子相互作用的贡献 Σ_{ph} 几乎是一实函数^[3]。激发的衰减甚微，准粒子的图象成立，并且(12)式的解仍可以用和(10)式相同的形式来表示：

$$\omega = \epsilon_p^{ph} = \frac{p^2}{2m^*} - \mu', \quad (13)$$

这里准粒子（即准电子）的有效质量 m^* 是 m_c 再经电声子相互作用修正后的质量； μ' 是 μ 再经修正后的化学势。

一般地，电子和不同频率的声子的相互作用强度不同。设 $\alpha^2(\omega)$ 代表电子和频率为 ω 的声子的耦合强度（实际上是和耦合强度的平方）成比例的参量，其次令 $F(\omega)$ 代表声子在频率 ω 附近单位频率间隔内的状态数，即声子态密度。显然，频率为 ω 的声子对电子的有效质量 m_c 的修正应当和 $\alpha^2(\omega)F(\omega)$ 成比例，理论的分析给出

$$\frac{m^*}{m_c} = 1 + \lambda = 1 + 2 \int_0^\infty d\omega \frac{\alpha^2(\omega)F(\omega)}{\omega}, \quad (14)$$

这里积分是考虑到各种频率的贡献。因此，电声子耦合愈强，电子的有效质量愈大。应该指出，如果耦合很强且激发能 $\omega > 0$ ，则电子激发会通过各种渠道发生跃迁，衰减不能忽略，(13)式所代表的准粒子图象不成立，但(12)式还是成立的，只不过此时(12)式的根 ω 是复数，它有不可忽略的虚部。

当然，电子运动所激起的极化场或声子不仅对该电子产生影响，它还会对其他电子的运动发生影响，从而造成电子间的间接的相互作用，或通过声子引起电子之间的有效相互作用。对于激发能较低的（在费密面附近 ω_D 厚度以内的）准粒子——电子，这种有效相互作用是吸引的。考虑到准粒子之间还存在着屏蔽的库仑排斥作用，因此一对准粒子之间的净的相互作用是吸引还是排斥，依这两种相互作用的相对大小而定。值得注意的是：

(1) 这种通过声子传递所引起有效相互作用是有推迟效应的。由于电子的运动远比离子的快，因而一个电子激起的极化场传递到另一个电子所显示的推迟现象要比屏蔽库仑作用严重得多。这种和推迟时间有关的相互作用，如果看作是各种不同频率声子贡献的总和，则不同频率声子的贡献决不是等同的，也就是说这种相互作用不仅和动量有关，而且也能量 ω 有关。

(2) 这种有效相互作用也会导致单粒子激发谱发生变化，应该一起包含在能量修正项 Σ_{ph} 中，考虑到相互作用能和 ω 有关，一般地 Σ_{ph} 也和 ω 有关。

(3) 如果净的相互作用是吸引的，准粒子会通过这种吸引形成束缚对，单粒子激发谱会发生质的变化——（一般地）能隙的出现，从而激发的衰减包含有新的机制：一个电子激发与另一个复合为电子对同时放出声子。

理论的分析表明，这时决定单粒子激发谱的方程 $f_{ph}(\omega, \mathbf{p}) = 0$ 变为

$$f(\omega, \mathbf{p}) = Z^2(\omega)\omega^2 - \epsilon_p^{c2} - Z^2(\omega)\Delta^2(\omega) = 0, \quad (15)$$

其中 $Z(\omega)$ 叫做重整化因子， $\Delta(\omega)$ 为能隙函数^[4]，它们来源于能量的修正项，在电声子耦合较强的情形下，如上所述单粒子激发的衰减是不能忽略的，因而一般地 $Z(\omega)$ 和 $\Delta(\omega)$ 都是复函数，而(15)中对 ω 的解也是复根。

为了了解(15)式的意义，让我们来看几个简单情形：

1) 由于 $\Delta(\omega)$ 本身和激发能 ω 有关（一般地还是复函数），所以它不能简单地理解为 BCS 能谱中的能隙。

(1) 如果 $\Delta(\omega) = 0, Z(\omega) = 1$, 这相当于完全不考虑电声子相互作用的情形, 则(15)式的解为 $\omega = \epsilon_p^c$, 它就是(10)式。

(2) 如果 $\Delta(\omega) = 0, Z(\omega) = Z(0)$ 与 ω 无关, 这相当于不考虑声子导致的吸引作用, 因而能谱没有根本的变化, 并且略去声子作用的推迟效应, 此时(15)式的解为

$$\omega = \frac{\epsilon_p^c}{Z(0)} = \frac{1}{Z(0)} \left(\frac{p^2}{2m_c} - \mu \right) \\ = \frac{p^2}{2m^*} - \mu' = \epsilon_p^{ph},$$

即为(13)式, 且

$$Z(0) = \frac{m^*}{m_c}.$$

不难由下面的(16)式证明

$$Z(0) = 1 + 2 \int_0^\infty d\omega \frac{\alpha^2(\omega)F(\omega)}{\omega}$$

它就是(14)式所给结果。

(3) 如果 $\Delta(\omega) = \Delta(0) = \Delta, Z = Z(0)$, 且都是实数。这相当于不考虑声子作用的推迟效应和单粒子的激发的衰减, 则(15)式的解为

$$\omega = \sqrt{(\epsilon_p^{ph})^2 + \Delta^2} = E(p).$$

这正是前面所讨论的 BCS 理论的准粒子能谱。由此可见, BCS 理论仅仅在略去电声子相互作用的推迟效应和准粒子图象成立的条件才能适用, 而这两个条件只有在电声子耦合强度不大的情形下才能得到满足, 所以 BCS 理论是属于弱耦合理论。但正如前面所说, 即使在弱耦合情形, 能谱已发生了很大的变化, 这不仅表现

在最低的激发能是一有极限值 Δ , 而且表现在准粒子的态密度 $N(\omega)$ 上, 如 $N_c(\omega) > N_n(\omega)$, 费密面附近的态向两侧 Δ 间隔以外聚集。

最后要指出的是, 上面只讨论了电声子相互作用对于电子能谱的修正, 显然相互作用对于声子能谱也会发生影响, 这从物理上来看是清楚的; 离子所组成的晶格存在着各种不同频率和偏振方式的简正振动, 这些频率决定于离子间静电力的大小和晶格的几何结构, 而各种频率和偏振方式的声子就是对应的简正振动的能量量子。既然电子和离子的相互作用会导致对离子势的屏蔽, 离子间的相互作用势必会受到某种程度的减弱, 此即为弹性软化, 对应的声子能谱也发生软化。如果电声子相互作用较强, 这种声子能谱的软化将有显著的表现, 并且和电子的能谱修正一样, 修正后的声子能谱还出现有代表声子激发的衰减的虚部, 但因为声子能量远小于费密能, 声子激发的衰减很弱, 所以对于声子, 准粒子的图象成立。

参 考 文 献

- [1] J. Bardeen et al., *Phys. Rev.*, **108**(1957), 1175.
- [2] D. J. Scalapino, *Superconductivity*, ed. R. D. Parks, New York, Dekker, (1969), 449—544.
- [3] A. A. 阿布里科索夫, Л. П. 戈尔可夫, И. Е. 加洛辛斯基著, 郝柏林译, 统计物理学中的量子场论方法, 科学出版社, (1963), 200—201.

1) 见下期。

(上接第 365 页)

(2) 显示相同亮度, EL 驱动电压可以降低 20V 以上。

(3) 降低了 EL 的功耗。

加电感补偿后, 对 EL 发光波形的影响及对发光效率的改进等问题有待进一步研究。

作者感谢对本实验测量工作给予热情帮助的王彦

物理

祚、郑忠厚、孙玉珩、谢景和等同志。

参 考 文 献

- [1] 铃木忠二ほか, メモリ付薄膜 EL キャラクタ ディスプレイ, 第 6 回画像工学コンファレンス論文集, (1975), 93.
- [2] B. エリス, 最新ディスプレイ・デバイス, エレクトロニクス, **11**(1975), 114.