

# 重电子体系及其超导电性

赵忠贤 陈赓华

(中国科学院物理研究所)

在本刊第 15 卷第 1 期,章立源<sup>[1]</sup>对重费米子系统及其超导电性已经作了介绍。在该文的基础上,本文主要谈及有关的一些实验和非常性质的,也简述目前在解释这些实验现象时提出的一些理论,作为补充。

## 一、一些实验结果

### 1. 正常态的性质

让我们来看一看实验中观察到的重电子材料在低温下的一些与一般金属迥然不同的性质。先看电阻率  $\rho$ 。在 300K 往下,通常金属的电阻率从 1 到  $10 \mu\Omega \cdot \text{cm}$  开始,随温度降低很快。而在重电子材料中,  $\rho$  在室温下约为  $10 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ , 并随温度降低而上升,一般在 50K 以下会有一个极大值,然后才随  $T \rightarrow 0\text{K}$  下降。

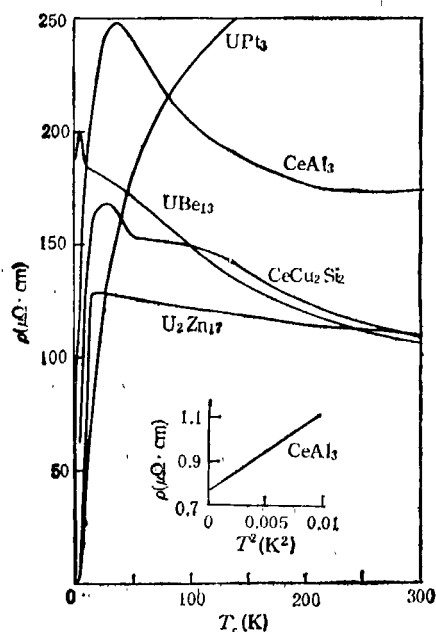


图 1 几种重电子材料的电阻率与温度的关系

图 1 给出  $\text{CeCu}_2\text{Si}_2$ ,  $\text{UBe}_{13}$ ,  $\text{CeAl}_3$ ,  $\text{U}_2\text{Zn}_{17}$ ,  $\text{UPt}_3$  的电阻率随温度  $T$  变化的实验结果。其中  $\text{UPt}_3$  是一个例外,它的电阻率在 300 K 以下随温度的改变是单调的。除此之外,其他材料的  $\rho \sim T$  关系都有类似的情况。 $\text{CeAl}_3$  是首先被认定的重电子材料,它在低到  $10^{-2}$  K 时仍是正常态。它的电阻率  $\rho$  在 35 K 处有一个峰值为  $200 \mu\Omega \cdot \text{cm}$  量级,在  $T = 0\text{K}$  处,  $\rho$  降到小于  $1 \mu\Omega \cdot \text{cm}$  的值。如通常金属那样,这个剩余电阻也是由杂质和缺陷造成的。饶有兴味的是在极低的温度下  $\rho$  正比于  $T^2$ , 并且有一个相当大的比例因子  $35 \mu\Omega \cdot \text{cm}/\text{K}^2$ 。这表明在非常低的温度下,仍然存在一个与温度有关的很强的散射机制。另一个与它有类似特性的 Ce 的化合物是  $\text{CeCu}_5$ 。

$\text{CeCu}_2\text{Si}_2$  是首先被意外地观察到的具有超导转变的材料。由图 1 可见,它的正常态电阻率随温度也有类似的变化趋势。 $\rho$  从室温起随温度下降而上升,到 100 K 处,  $\rho$  似乎上升到了一个饱和值(肩结构),然后再度上升,在 10 K 附近达到一个极大值,随后很快下降,直到超导转变点(约 0.5 K 处)突然消失。

$\text{UBe}_{13}$  在 1 K 以下转变为超导态,它的  $\rho \sim T$  特性很象  $\text{CeCu}_2\text{Si}_2$ , 只是肩部和峰值都移向了较低的温度而已。 $\rho$  的峰值在 2.5 K 处,然后急剧下降,在 0.9 K 处转变到超导态。

再一个例子是  $\text{U}_2\text{Zn}_{17}$ , 它是一个具有磁有序的材料,类似的材料有  $\text{UCd}_{11}$  和  $\text{NpBe}_{13}$ 。它们在 100 K 以上时,  $\rho \sim T$  曲线都较平缓,峰值不很明显,  $\rho$  在一定温度以下急剧下降。 $\text{U}_2\text{Zn}_{17}$  的  $\rho$  值从 17 K 到 10 K 几乎下降了两个量级,这可能是与自旋无序(涨落)散射的减少有关。

其次我们来看磁化率。由于在重电子体系

中存在单个原子的非满  $f$  电子壳层, 使高温磁化率具有居里-韦斯型行为, 即  $\chi^{-1} \propto (T + \theta_c)$ . 其中  $\theta_c$  为居里温度. 图 2 给出了  $\text{CeAl}_3$  和  $\text{UBe}_{13}$  的  $\chi^{-1} \sim T$  的关系. 在 100 K 以下, 实验值偏离了这个直线关系, 但仍可归结为由原子的局域  $f$  电子结构引起. 但在 1.5 K 以下时,  $\text{CeAl}_3$  的磁化率  $\chi$  突然地变得与温度无关而趋于一个常数值, 这表明  $f$  电子从局域态转变为巡游电子,  $\chi$  的温度关系的这一改变正是电子的巡游性质影响的结果. 在 1.5 K 以下,  $\text{CeAl}_3$  的  $\chi$  值约为  $3.6 \times 10^{-2} \text{ emu/mol}$ .

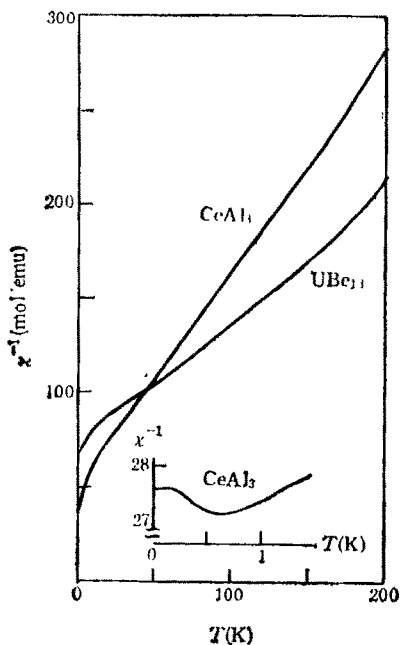


图 2  $\text{CeAl}_3$  和  $\text{UBe}_{13}$  的  $\chi^{-1} \sim T$  关系  
(中间的插图为  $\text{CeAl}_3$  在低温下趋于饱和的情况)

$\text{UBe}_{13}$  的磁化率  $\chi$  在稍高于超导转变点时饱和, 然后不连续地跳到具有完全抗磁性的值  $(4\pi)^{-1}$ . 图 3 给出了  $\text{U}_2\text{Zn}_{17}$  的  $\chi \sim T$  关系. 在 100 K 以下,  $\chi$  逐渐趋于饱和, 到 17 K 时, 达到最大. 由于存在反铁磁相变, 在 10 K 以下时, 下降变得很快. 这两种 U 的化合物的  $\chi$  饱和值都正好出现在稍高于相变点的温度.

下面我们来看一些重电子材料在低温下的比热  $c_p$  与温度的关系. 在通常的金属中, 比热可以用  $c_p = \gamma T + \beta T^3$  来描述, 在低于 10 K

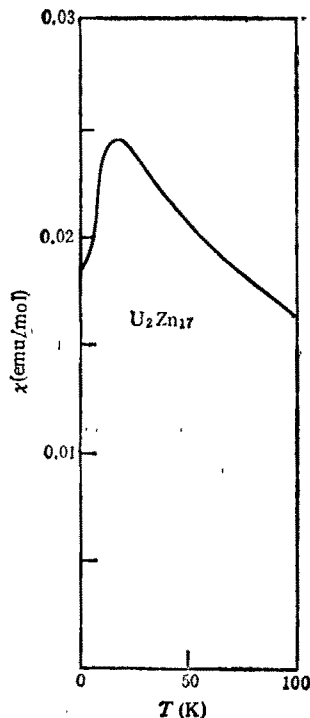


图 3  $\text{U}_2\text{Zn}_{17}$  的  $\chi \sim T$  关系  
(稍高于相变点时有一个饱和值)

的温区, 只考虑电子的贡献  $\gamma T$  即可给出很好的近似. 如果作出  $c_p/T$  与  $T$  的关系曲线, 则此曲线应该有正斜率, 在  $T = 0 \text{ K}$  处应有  $\sim 1 \text{ mJ/mol} \cdot \text{K}^2$  的值. 对于重电子材料, 情况却并非如此. 图 4 给出了  $\text{CeAl}_3$ ,  $\text{CeCu}_2\text{Si}_2$  和  $\text{UBe}_{13}$  在  $1 \text{ K} < T < 10 \text{ K}$  温区中  $c_p/T$  与  $T$  的关系. 在该温区,  $c_p/T$  一般随温度降低会从  $100 \text{ mJ/mol} \cdot \text{K}^2$  量级明显地增加, 这种与温度的关系可以不严格地说成  $\gamma$  参数不再为常数, 而是强烈地依赖于温度. 在 1 K 以下,  $\text{CeAl}_3$  的  $c_p/T$  值随温度  $T$  的下降而上升, 约在 0.5 K 处达到一个大于  $2 \text{ J/mol} \cdot \text{K}^2$  的极大值, 然后随  $T \rightarrow 0 \text{ K}$ , 饱和在  $1.6 \text{ J/mol} \cdot \text{K}^2$  左右.

$\text{CeCu}_2\text{Si}_2$  和  $\text{UBe}_{13}$  的  $c_p/T$  值随温度下降以非常相似的方式上升, 在 1 K 处达饱和值, 并保持在该值, 直到在更低的温度下由于向超导态转变而引起的比热反常时为止. 图 5 给出了  $\text{UBe}_{13}$  的这种超导转变的比热反常. 顺便指出, 在  $\text{CeCu}_2\text{Si}_2$  和  $\text{UBe}_{13}$  的超导转变中, 比

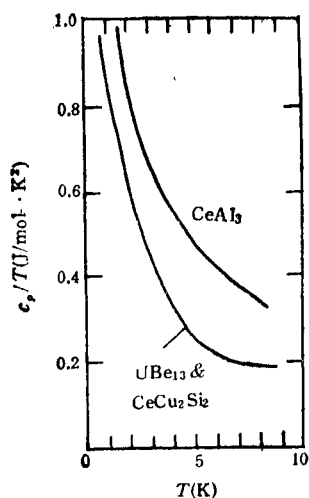


图4  $\text{CeAl}_3$ ,  $\text{UBe}_{13}$  和  $\text{CeCu}_2\text{Si}_2$  的  $c_p/T$  与  $T$  的关系,表明它们的低温比热  $c_p$  远比通常金属要大

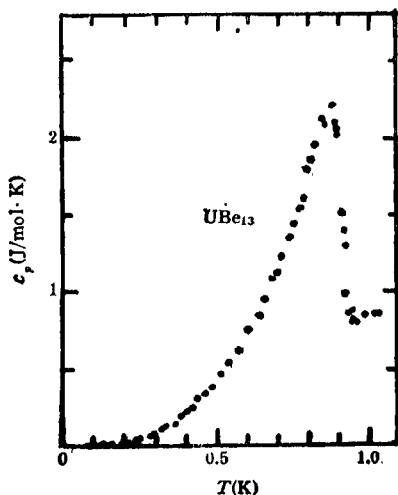


图5 在 0.9K 处,  $\text{UBe}_{13}$  向超导态转变引起的比热反常

热  $c_p$  的大的不连续性证实了在重电子体系中, 大的比热确实来自于电子的贡献。到目前为止, 这种比热随温度的依赖关系的解析表示还没有被发现。但是对于另一个重电子超导体  $\text{UPt}_3$ , 似乎有可能做到这一点。应用  $c_p/T = \gamma + \beta T^2 + \delta T^2 \ln T$  (文献 [1] 的图 2 中的实线), 能相当好地与实验数据(文献 [1] 的图 2 中的点)符合。这已成为一种理论解释的出发点。

在  $T \rightarrow 0\text{K}$  时, 重电子体系有非常大的  $\gamma$  值。这表明, 在低温下这些体系的电子态密度在费米面附近大得非同寻常。换句话说, 处于

这些态中的电子具有非常大的有效质量。有趣的是, 虽然这些材料的  $\gamma$  和  $\chi$  值都远大于通常金属的值, 但是比值  $\gamma/\chi$  则可与通常金属给出的值相比拟, 因此有理由认为这两个量的增强效应出于同源。

## 2. 超导态的特性

$\text{CeCu}_2\text{Si}_2$  的超导电性是由 Steglich 等人发现的。由于高温下有居里-韦斯型磁化率, 一般认为在 Ce 原子中存在局域磁矩, 它们将严重破坏通常的 s 波超导电性。但在  $\text{CeCu}_2\text{Si}_2$  中看到的在  $T_c = 0.6\text{K}$  处的比热反常, 确实证明了超导转变的存在。比热出现大的跳跃也证实了大的  $\gamma = c_p/T$  值的确是由费米面处大的电子态密度引起。因而超导能隙恰好落在一个有效质量很高的电子能带中, 从而使 f 带中的电子参与到超导态中来, 即大量的 f 电子将转变到超导态。这当然与通常的磁性超导体不同, 通常的转变是独立的磁性离子晶格的磁的序参量与传导电子的超导序参量之间竞争的结果, 而在重电子体系中则是同一组电子本身在磁性与超导电性之间的抉择。

有人认为, 在这些材料中观察到的超导电性可能并不属于通常 BCS 理论中阐明的各向同性的 s 态类型(在某些情况下, 可以由能带结构引起弱的各向异性)。

磁性杂质能够导致一个无隙态, 其中在费米面处准粒子态密度是有限的, 并随能量缓慢增加。

大量的实验指出, 在重电子超导体  $\text{UBe}_{13}$  和  $\text{UPt}_3$  中的能隙, 既不是弱的各向异性, 也不是完全无隙的, 而更象是属于推广的 BCS 理论中的各向异性 P 态或是 d 态类型。这种在超流  $^3\text{He}$  中已经建立起来的类似理论是否有可能在重电子体系中也会获得成功? 这种各向异性超导态的能隙在动量空间可以具有零点, 这将导致测量结果在  $T_c$  以下具有非指数的温度依赖关系。例如, 比热、热导、超声吸收和 NMR 弛豫率等的温度关系都将不是指数的了。

由图 5 可以看出,  $\text{UBe}_{13}$  在  $T_c$  处的比热跳跃比弱耦合 BCS 理论所预言的要高出 50%,

并测得在  $0.15 < T/T_c < 0.8$  范围内比热满足  $T^3$  规律<sup>[2]</sup>, 而不是通常的指数规律. 这种幂函数规律与按能量  $E^2$  增加的准粒子态密度相联系, 因而要用一个有能隙节点的态来解释(如果能隙函数在动量空间中有节线, 则准粒子态密度随能量  $E$  线性增加).  $UPt_3$  的超声吸收实验表明, 在  $0.14 < T/T_c < 0.6$  的温区中按  $T^2$  变化<sup>[3]</sup>.  $UBe_{13}$  的核磁共振实验给出逆向自旋-晶格弛豫率按  $T^3$  规律改变. 图 6 给出了  $UBe_{13}$  和  $UPt_3$  的这些幂函数规律.

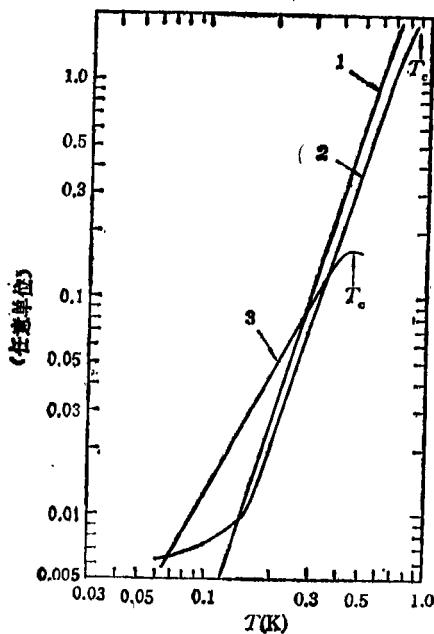


图 6 处于超导态的  $UBe_{13}$  和  $UPt_3$  的一些物理参量随温度的幂函数关系

1.  $UBe_{13}$  的比热 ( $T^3$ );
2.  $UBe_{13}$  中的逆向自旋-晶格弛豫率 ( $T^3$ );
3.  $UPt_3$  中的超声吸收 ( $T^2$ )

此外, 在  $T_c$  以下的温区,  $UBe_{13}$ ,  $UPt_3$  和  $CeCu_2Si_2$  的热导率  $\kappa$  满足  $\kappa = \alpha T^2 + \beta T$ . 对于  $UBe_{13}$ , 线性项系数  $\beta$  为零; 对于  $CeCu_2Si_2$ , 却存在线性项, 这是由于样品中存在正常相的缘故; 而在  $UPt_3$  中, 温度的线性项的由来还不清楚.

这些幂函数规律为重电子超导电性不属于通常的各向同性能隙的超导电类型提供了一个强有力的证据. 应该认为, 这种证据对于  $UBe_{13}$  和  $UPt_3$  系统的确是强有力的, 但是 Steglich 等

人给出的在  $CeCu_2Si_2$  中的另一些证据却是对通常的超导电性有利.

替代性杂质对超导转变温度  $T_c$  的效应常常给出有用的信息. 局域磁矩对  $s$  波超导体中的 Cooper 对有很强的拆对作用, 因而磁性杂质会按能预料的方式把  $T_c$  压低. 当然这种效应因杂质而异. 在  $UBe_{13}$  中, 具有局域磁矩的稀土元素对 U 原子的替代, 可使  $T_c$  降低得非常快. 但是, 对于带有局域磁矩和不带有局域磁矩的稀土元素的替代之间却并没有看到特别明显的不同. 一定的非磁性杂质可以容易地抑制重电子超导电性这个实验事实也被认为是它不属于通常的超导电性类型的一个引证. 由 Anderson 的理论知道, 只有偶宇称各向同性能隙的超导电性, 对无序才是不敏感的.

在  $UBe_{13}$  中, 含 3 at% 的 Lu 已使  $T_c$  压低到 20 mK 以下,  $\gamma$  值也减小到  $600 \text{ mJ/mol} \cdot \text{K}^2$ . 可见在费米面附近电子的状态发生了很大变化. Th 对 U 的替代则更为奇特, 在  $UBe_{13}$  中 ( $U_{(1-x)}\text{Th}_x\text{Be}_{13}$ ),  $T_c$  随 Th 的成分增加不是单调下降, 而是开始降低, 当 Th 含量为 2 at% 到 4 at% 时,  $T_c$  在 0.6 K 处出现一个平台, 甚至略有上升, 而后  $T_c$  随 Th 的增多又下降, 在 Th 的含量为 6 at% 处, 比热跳跃有很大减少 (如图 7 所示), 完全没有料到在平台区会有两个紧接着的二级相变发生. 前一个是超导转变, 较低温度的一个相变发生在大约 0.4 K 处<sup>[4]</sup>. 实验表明, 在第二个相变温度以下, 样品仍然是超导的. 对于第二个相变的性质, 目前仅有一些猜测. 它可能是自旋波有序, 或是一种超导态到另一种更为有序的超导态的转变, 也可能是与结构变形有关, 从超声吸收的实验看, 说明第三种猜测正确的可能性很小.

与此有关的另一件有趣的事情是, 在  $UBe_{13}$  中加入 Th 会使  $\gamma$  大为增加, 当 Th 的含量为 3.3 at% 并且  $T \rightarrow 0 \text{ K}$  时,  $\gamma$  值由  $\sim 1100 \text{ mJ/mol} \cdot \text{K}^2$  增加到超出  $2000 \text{ mJ/mol} \cdot \text{K}^2$  的值. 如果认为较低温度的相变对应自旋波有序, 则对于自旋波和超导电性是怎样能够在同一个高质量电子带中共存的这个问题, 到目前为止人

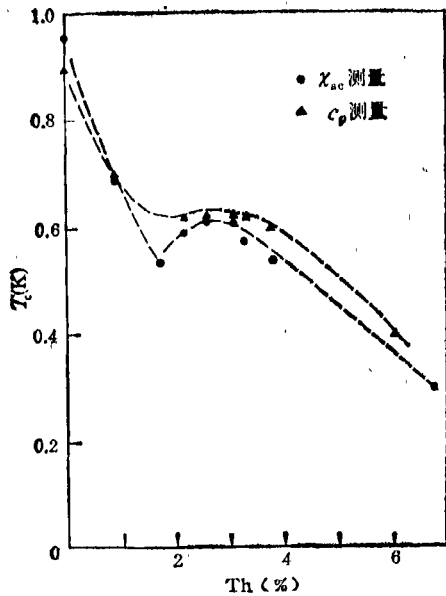


图7 在  $UBe_{13}$  中 Th 原子对 U 的替代引起的临界温度  $T_c$  的改变

在  $0.02 < x < 0.04$  区间中, 存在第二个相变, 并出现在 0.4K 处. 它的性质目前还不清楚

们还没有提出过任何的看法.

如果认为较低温度的相变是一种超导相向另一种超导相的转变, 则需要引入某种与通常不同的超导电机理. 在  $UBe_{13}$  中所做的超声吸收实验也倾向于这种结论, 吸收峰刚好处在  $T_c$  下面一点, 很象是处于各向异性的态中电子对所表现的很特殊的协作运动.

除了在  $UBe_{13}$  中观察到了两个接连发生的相变之外, 在  $T_c$  处, 它的上临界场的斜率达  $-420 \text{ kG/K}$ , 在其他超导体中也从未见过有这么大的值. 当  $T \rightarrow 0\text{K}$ , 上临界场约为  $100\text{kG}$  (见图 8).

最近,  $CeCu_2Si_2$  在  $T_c$  附近的上临界场及其对温度的梯度随压强的变化已由本文作者之一和他的合作者们测得. 测量结果表明, 在 9 万大气压下,  $CeCu_2Si_2$  仍为重电子超导体, 同时也表明它的超导转变温度  $T_c$  随压强的变化不是单调的.

在重电子超导电性研究中, 另一个突出的问题是如何从实验上来确定超导态的宇称性质, 以至序参量的确切的对称分类.

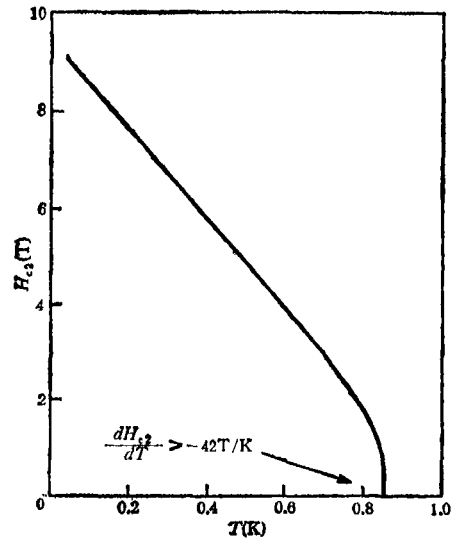


图8  $UBe_{13}$  的上临界磁场  $H_{c2}$  与温度的关系 (在  $T_c$  处, 这样大的斜率在其他超导体中从未测到过. 在  $T \rightarrow 0$  时,  $H_{c2}$  线性增加也很特别)

借助于 Josephson 隧道或临近效应来区别偶宇称或奇宇称态的讨论并不多见. 起初认为在宇称性质不同的超导体之间, 一级 Josephson 效应是被禁止的, 因而 Josephson 隧道可用来很好地鉴别超导态的这一对称性质. 在实验中, 一个相当大的 Josephson 电流在 Al 和  $CeCu_2Si_2$  之间的点接触上已被观察到, 因而得到了  $CeCu_2Si_2$  是一个偶宇称超导体的强有力的证据. 然而, Sauls 等人最近的工作指出, 如果在隧道结两边的自旋-轨道相互作用很不相同, 则在隧道哈密顿中存在一个附加项. 尽管两边超导体分别有奇的和偶的不同宇称, 这个附加项仍可导致一个通常的 Josephson 效应.

此外, 上临界场  $H_{c2}$  随温度的关系给出了存在一个与取向有关的 Pauli 极限的证据. Burlachkov 和 Gor'kov 已对不同的对称分类作出了  $H_{c2}$  各向异性的详细计算. Joynt 和 Rice 指出, 各向异性的超导态也可以引起一个很小的晶格畸变, 譬如它可以改变立方对称性.

各向异性能隙的存在, 意味着如果能够得到一个单畴样品的话, 象超声吸收和  $H_{c2}$  这样的物理参量的各向异性也应该显现出来. 通过

在外场中降温或者先施加一个张力,然后在低温下将它撤去的办法,有可能得到一个单畴的样品。

## 二、一些理论解释

由于重电子体系在足够低的温度下的行为如同一种费米液体,朗道理论看来是适用的。但目前普遍认为,基于 Anderson<sup>[5]</sup> 模型的理论基本上能够解释重费米子体系的正常态的性质,特别是它给出的在费米能级处的 Kondo 共振峰可以较好地说明 f 电子在低温下的性质,因此,朗道的费米液体理论虽有它的吸引力,但至今为止还没有一种费米液体理论考虑过自旋轨道耦合或能带结构。

在超导电性方面,人们从理论上也作了不少探索。与通常金属不同,在重电子体系中存在很重要的“强相互作用修正”。把零温超导态和外推到零温的正常态之间自由能之差展开成  $T_c/T_F$  的幂级数,即

$$(F_s - F_n)/kT_F = -a(T_c/T_F)^2 + b(T_c/T_F)^3 + \dots,$$

其中  $T_c/T_F$  是转变温度与正常态简并温度之比。右边第一项为 BCS 理论的标准结果,第二项代表所有“强相互作用修正”之和。在大多数超导体中,  $T_c/T_F < 10^{-4}$ , 故第二项修正很小;在  $^3\text{He}$  中,  $T_c/T_F \sim 10^{-3}$ , 修正项比较重要。而在重电子体系中,特征温度将由  $T_0 \sim 10-100 \text{ K}$  给出,因此  $T_c/T_0 > 10^{-2}$ 。这意味着向人们提出了关于重电子超导理论的问题。

目前发现的三种重电子超导体  $\text{CeCu}_2\text{Si}_2$ ,  $\text{UBe}_{13}$ ,  $\text{UPt}_3$  的晶体结构都具有反对称中心,动量相反的一对  $k$  空间中的点对应在时间和空间对称操作下不变的四重简并 Bloch 态。由于在自旋空间中不存在旋转对称性,因而单态和三重态的分类只是一种近似的描述。但是序参量在反射变换下总是有确定的本征值,因而超导态总可以按具有奇宇称或偶宇称来分类。然而序参量的详细形式则受到晶体对称性的严格限制。Anderson 首先分析了在  $T \rightarrow T_c$  时序参

量的可能形式,发现如果正常态是立方结构,则对应四种对称性的奇宇称存在着四种表示,每种表示都具有各自的  $T_c$  值。

在 Los Alamos 的研究组认为,在重电子超导体中,配对不是由于交换声子的结果,而是由于电子-电子相互作用而引起。我们知道,由于费米理论上的电子-电子相互作用,可以导致  $^3\text{He}$  中的奇宇称的三重态配对。 $^3\text{He}$  的转变温度的计算首先是由 Patton 和 Zaringhalam 提出。他们考察了在粒子-粒子道上 Bethe-Salpeter 方程后得出,在向前散射极限下,散射幅可以用一组 Landau 参数来表示,应用 Dy 和 Pethick 的“s-p 近似”作外推,求出依赖于切断参数的费米表式,他们用在给定压强下的实验结果定出切断参数,算出了  $T_c$  与压强的函数关系,这个关系与  $^3\text{He}$  实验符合得很好。Valls 和 Tesanovic<sup>[6]</sup> 把处理  $^3\text{He}$  的这一方案用于重电子体系。他们根据 Landau 有效质量方程,取一组 Landau 参数,舍去  $l > 1$  的项,得到了配对费米。其结论是电子-电子相互作用有利于奇宇称配对而抑制偶宇称配对。

Fay 和 Appel 把 Boring, Albers, Stewart 和 Koelling 等人提出的唯象的自旋涨落模型与一个更微观的两参量自旋涨落模型联系起来,得到在单能带情况下该模型对奇宇称配对有利。Beal-Monod 考虑了弱的局域化和自旋涨落之间的相互影响,得出这些现象是相互增强的,从而对奇宇称配对有利。而 Hirsh 导出了有大  $U$  值的 Hubbard-Anderson 模型中最近邻相互作用,并作了 Monte-Carlo 模拟。该模型似乎有利于偶宇称配对。

另一方面,也有人仍坚持用电声子过程来考虑重电子体系的超导电性。由于带宽  $T_0 \sim 10-100 \text{ K}$ , 它比  $\theta_D \sim 200 \text{ K}$  小得多, Migdal 定理就不能用,看来必须修改只考虑单声子交换的理论。然而有人却采用对电声子相互作用事先作出估计,然后再用通常的近似的方法来导出转变温度。东京大学的 Ohkawa 和 Fukuyama 对具有最近邻吸引作用的 f 态的一个简立方晶

(下转第 416 页)