

# 超导理论研究进展

马永利 杨宏秀 马忠乾

(兰州大学材料科学系)

本文概述了超导微观理论研究的最新进展。首先简述了超导微观理论研究的主要成就和重费米子库珀对态的原子表示;然后综述了高温氧化物超导体的微观电子理论和超导机制,其中包括共振价键理论、局域反铁磁交换作用理论、多极化子理论和超导弦理论等。

1986年,IBM公司苏黎世研究实验室的J. G. Bednorz和K. A. Müller<sup>[1]</sup>,由于在发现陶瓷材料超导电性方面的重要突破而荣获1987年的诺贝尔奖金物理学奖。从此掀起了发展超导科学技术的空前高潮,经过许多科学家的艰巨劳动,超导研究已举世瞩目,人们期待着它对世界社会经济的发展产生重大影响。

## 一、超导微观理论的成就

### 1. 唯象概貌和BCS理论

1935年,伦敦兄弟认为,与正常电子欧姆定律等效的超流密度 $\mathbf{j}(\mathbf{r})$ 与同一点的磁势 $\mathbf{A}(\mathbf{r})$ 成正比。1950年,皮帕德对伦敦理论作了推广,即超流密度由超导电子相互协调的某一区域的磁势所决定,从而解释了磁场穿透深度的变化。金兹堡和朗道于1950年用复数有序参数——有效波函数描述凝聚态,戈尔柯夫于1959年对金兹堡-朗道方程作了微观推导。弗列里希于1950年提出了电子-声子相互作用是超导电性的根源。不久,同位素效应的发现,使人们认识到一条辩证的物理规律:高温下引起电阻的原因,正是低温下导致超导电性的机制。

超导量子理论的基础是由巴丁、库珀和施里弗(简称BCS)在1957年发表的经典性文章中建立的。巴丁清楚地认识到,建立正确的新的超导态物理图象,必须弄清三个问题:导电电子与晶格振动之间的相互作用;能隙;动量凝聚。1956年,库珀首先注意到能隙问题,他证明了超导体电子是以晶格波为媒介而相互吸引的。施里弗认为,不同的库珀对通过集体合作

形成了凝聚态。超导电性起源于费米面附近相互吸引的电子对。拆散这些电子对中的任何一对所需的最小能量就是能隙 $\Delta$ 。

### 2. 脏超导体强耦合理论

Tang<sup>[2]</sup>研究了局部自旋涨落超导体的强耦合理论。在米格达尔-爱立希伯格的理论模式下,用重正化方法导出了d电子的正常和反常传播函数。推广这些结果以用于超导态,并在描述超导态的爱立希伯格方程中仅保留线性项,则从该方程得到相对转变温度为

$$\frac{T_c}{T_{c0}} = \exp \left[ -\bar{n} \frac{1+\lambda}{\lambda-\mu^*} \cdot \frac{1/(1+\lambda) + U_{\text{eff}}\chi(0)/(\lambda-\mu^*)}{1-\bar{n}U_{\text{eff}}\chi(0)/(\lambda-\mu^*)} \right], \quad (1)$$

式中 $\lambda, T_{c0}$ 分别为纯超导体的耦合常数和转变温度;  $\bar{n} = n_i N_d(0)/N(0)$ ,  $n_i$ 为杂质浓度,  $N(0)$ 为纯超导体中费米面上的电子态密度,  $N_d(0)$ 为含杂质的超导体中费米面上的d电子态密度;有效库仑能 $U_{\text{eff}} = U/[1 + N_d(0)U]$ ;自旋涨落引起的状态磁化率为 $\chi(0)$ ;库珀对中两电子的库仑排斥势为 $\mu^*$ 。局部自旋涨落引起 $T_c$ 值下降。

Belitz<sup>[3]</sup>发展了脏超导体理论。标准无序超导理论的核心是确定对无序敏感的密度相关函数。但是,微观相互作用是以相当复杂的方式依赖于无序,而唯象模型忽略了其中许多参数的影响。这就要求对能把强耦合型和BCS型超导理论相互分开的许多无序效应进行统一描述,即计算本征体系中所有的六个哈特里-福克自能。为此,需要首先写出基本的电子-杂

质,电子-电子和电子-声子相互作用的表达式. 在一组电子相关函数中,该体系产生顶角的无序重正化,并采用与相关函数技术比较的图解法进行表述.其次完善了正常自能的表述,即再引进一个重正化函数.最后进行自能的具体计算,自能包括声子贡献和库仑贡献两部分,在其正常自能中又分为交换能和杂质引起的固有能量的变化.无序重正化要求在最低级的对称化过程中,仅保留最重要的无序贡献.计及无序效应仍可用麦克米兰方程描述超导态,从这个方程可得到脏导体转变温度的如下公式:

$$T_c = \frac{\Theta}{1.45} \exp \left\{ - \frac{1.04(1 + \lambda f_1 + f_2)}{\lambda f_1 - \mu^* [1 + 0.62 \lambda f_1 / (1 + f_2)]} \right\}, \quad (2)$$

式中库仑势  $\mu^*$  和无序重正化函数  $f_{1,2}$  均与  $\rho = k_F / 6\pi^2 N(0)D$  有关,  $k_F$  为费米波数,  $D$  为扩散系数.

### 3. 重费米子库珀对态的原子表示

重费米子超导理论包括两个基本问题:多体效应控制的准粒子行为和库珀对相互作用;能带结构和自旋-轨道耦合效应决定的库珀对对称性.在布洛赫表示中,在  $\epsilon_F$  处的  $K$  空间的对称特征决定了超导相平衡和传输性质.在原子表示中,即在计及周期自旋-轨道耦合的瓦尼尔表象中,重费米子超导体的  $f$  电子紧束缚在  $f$  原子晶格上,声子和局域自旋使两电子之间相互吸引,并由短程声子的格林函数确定.重费米子占据的狭窄带已被稀有金属离子和转变金属离子的紧束缚  $f$  轨道或  $d$  轨道所跨越,并被部分填充.在杂化  $f$  电子的情况下,  $f$  电子或  $d$  电子绕其自身原子旋转并运动到下一个晶格.从而可以作出如下假设:具有固定晶格和自旋-轨道对称性的瓦尼尔轨道可表述为“弹性”布洛赫函数.

在原子表示的顶角函数中,对称化库珀对轨道的结果表明,库珀对轨道的特征依赖于两配对间的距离和点群  $G$  的不可约表示  $i_c$ , 该点群用来调节库珀对的对称行为;由于库珀对核在晶体对称算符作用下具有不变性,便可由顶角本征函数的低阶耦合积分方程组解出  $T_c$ .

( $i_c$ ). 由于库珀对核与库珀对相互作用的细节有关,所以一定的  $i_c$  值可产生较高的  $T_c$  值.为了探讨费米面附近库珀对的  $K$  空间对称性,建立了库珀对在原子表示与布洛赫表示之间的关系.  $K$  空间对称性不仅由库珀对相互作用的物理性质决定,还要由基本的能带结构和周期自旋-轨道耦合所决定.

## 二、 $\text{La}_{2-x}\text{A}_x\text{CuO}_4$ ( $\text{A} = \text{Ba}, \text{Sr}, \dots$ ) 体系研究

### 1. 能带计算

贝德诺尔兹和米勒发现,在氧化物  $\text{La-Ba-Cu-O}$  系有  $T_c \sim 30\text{K}$  的超导电性,并被 Takagi 等<sup>[5]</sup>的实验所证实,同时证明了这种化合物的化学式为  $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_{4-y}$  ( $y$  很小). 随即在  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4-y}$  ( $x \sim 0.5$ )<sup>[6]</sup> 发现  $T_c \sim 40\text{K}$ , 进一步判明了超导相是层状钙钛矿结构,空间群为  $I4/mmm$ . 下面首先用一简单模型定性描述  $\text{La}_{2-x}\text{A}_x\text{CuO}_4$  ( $\text{A} = \text{Ba}, \text{Sr}, \dots$ )<sup>[7]</sup>. 在正方相  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  的纯离子情况下,  $\text{Cu}_{3d}$  构型受配位体  $\text{O}_6$  势场影响,使能级退简并,从而形成了  $z$  方向拉长而  $x-y$  方向缩短的八面体.用简单紧束缚模型描述  $\epsilon_F$  附近的能带结构,并考虑  $\text{Cu-O}$  交叠积分  $t$  和铜相对于氧的能量  $\epsilon_d$  的影响,则可得到三个能级  $\epsilon_k^{(0)}, \epsilon_k^{(\pm)}$  的值分别为  $\epsilon_k^{(0)} \equiv 0, \epsilon_k^{(\pm)} = \epsilon_d/2 \pm (\epsilon_d^2/4 + t_k^2)^{1/2}$ , (3) 式中  $t_k^2 = 4t^2 [\cos^2(ak_x/2) + \cos^2(ak_y/2)]$ . 设  $\epsilon_d > 0$ , 则  $\epsilon_k^{(0)}$  和  $\epsilon_k^{(-)}$  能级被全部充满而  $\epsilon_k^{(+)}$  能级被半充满,其二维费米面是边界满足  $|k_x| + |k_y| = \pi/a$  的正方形.在波矢  $[110]$  和  $[\bar{1}10]$  方向出现了空位,它与八面体畸变的观察值相联系.当添加离子  $\text{A}^{2+}$  ( $\text{A} = \text{Ba}, \text{Sr}, \dots$ ) 部分取代  $\text{La}^{3+}$  时,会引起  $\epsilon_F$  降低,使二维费米面上的空位减少,从而抑制了皮尔斯畸变.采用全势线性缀加平面波方法和态的局域密度近似理论,可以发现电子结构和性质是由  $\text{Cu}_{3d}-\text{O}_{2p}$  相互作用的层状特征决定的<sup>[8]</sup>. 给母体化合物添加元素  $\text{A}$ , 可以改变传导电子的密度,抑制费米面空位的不稳定性,并可稳定  $\text{La}_{2-x}\text{A}_x\text{CuO}_4$  的 bct 结构.

下面探讨一下  $\text{La}_{2-x}\text{A}_x\text{CuO}_4$  的超导电性的起源。用冻结声子的方法来计算声子发散曲线,由此可定性地显示超导电性的图象。随着计算能力的提高,有可能完全做到从头计算,以便求出力常数,从而定出声子谱和  $T_c$  值。Mattheiss<sup>[9]</sup> 用线性缀加平面波的自洽场方法,完成了  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  的能带结构计算,绘出了具有二维特征、近似正方形的费米面和布里渊区,  $\text{Cu}_{3d}$  与  $\text{O}_{2p}$  组成的 17 条能带中,  $\text{Cu}_{3d_{x^2-y^2}}-\text{O}_{2p_{||}}$  键是强相互作用键,其能带是半充满的。当沿 [110] 方向畸变时,由于部分费米面的空位来适应其余部分的费米面,所以在费米面上存在一个半导体能隙,从而破坏了潜在的超导电性。Weber<sup>[10]</sup> 计算了电子-声子耦合理论模式下的  $T_c$  值。当氧展宽模的频率范围  $\nu_{\text{IR}} = 550-690\text{cm}^{-1}$  时,与其对应的最强键力常数  $f_1 = 7.5-11.0\text{eV} \cdot \text{\AA}^{-2}$ 。设点阵具有稳定性的最小频率为  $\nu_{\text{min}}$ , 选择  $x = 0.3-0.1$ , 计算出  $T_c$  值的范围如图 1 所示。  $f_1$  的增加推迟了皮尔斯畸变,使  $T_c = 30-50\text{K}$ 。此时  $\lambda = 2.0-2.5$ , 所以不仅较强的电子-声子耦合作用,而且轻质量的氧都会引起较高  $T_c$  值。

## 2. 共振价键理论

氧化物超导体的新数据足以使人们摒弃传统的电子对与声子之间的强耦合。当建立比库珀对作用强的新超导对理论时,由于氧化物超导体的母体存在反铁磁性,所以必须考虑电子间的短程强排斥<sup>[11]</sup>。由排斥力组成的交换模型,用量子力学的语言就是电子交换激发<sup>[12]</sup>, 交换过程的主要特征是阻滞几率。在  $T_c$  以上温区,对氧化物超导体的电阻分析<sup>[13]</sup>, 表明了电子经费米面散射到未占据态并且激发粒子-空穴对,而通过计算得出的非弹性散射几率  $\hbar\tau_{\text{in}}^{-1}$  是  $k_B T$  的数倍。是  $\hbar\tau_{\text{in}}^{-1}$  而不是  $k_B T$  抑制了  $T_c$ , 而强的超导电性预示着电子对的能量很大,导致 d 波成对。这种短寿命的非弹性散射意味着声子不再担负电子对间的相互作用,必须寻求合适的  $\lambda$  值和大的能量交换反铁磁自旋涨落来建立电子对机制。人们注意到 Cu-O 二维层状的重要性,并指出了自旋间的反铁磁关联<sup>[14]</sup>。安德森

指出,  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  具有半导体性质是因为其基态是莫特绝缘体的基态。由于电子与电子之间的强相互作用,每个电子局域在晶格上。处于该绝缘态的成对的最近邻电子总是自旋单重态,不具有长程反铁磁性。当束缚电子对处于单重态时,其键的变形图象是: 在某一时刻,电子自旋向上(因其右近邻的电子自旋向下),而在下一时刻,则向下(因其左近邻的电子自旋向上),这称为共振价键态,简称 RVB 态。在适当掺杂后,原先的对单重态变成了超导对态。安德森从赫伯德模型出发,假设纯  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  处于 RVB 态,并用运动电子态的投影方式来表述。设电子对产生算符为  $b^+$ , 投影算符为  $p_d$ , 则 RVB 态和 BCS 态的波函数分别为

$$\phi_{\text{RVB}} = p_d(b^+)^{N/2}\phi_0, \quad (4)$$

$$\begin{aligned} \phi_{\text{BCS}} &= \prod_k (\sqrt{1-h_k} + \sqrt{h_k} b_k^+) \phi_0 \\ &\propto \exp[\sum_k \sqrt{h_k/(1-h_k)} b_k^+] \phi_0, \end{aligned} \quad (5)$$

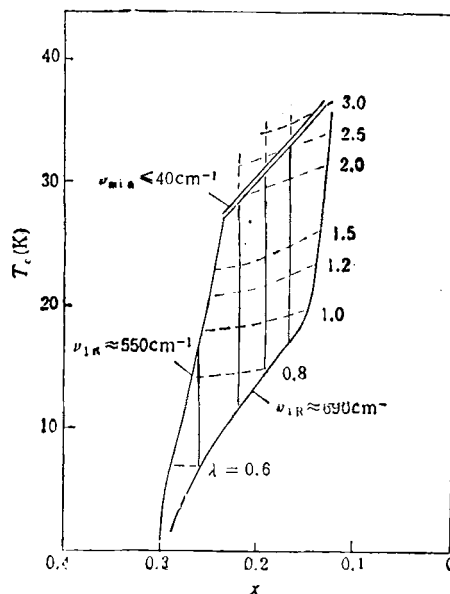


图1  $T_c$  与  $x, f_1, \lambda$  的关系曲线<sup>[10]</sup>

----- 为  $\lambda$  曲线; — 为  $\nu_{\text{min}}$  曲线;  $\nu_{\text{IR}}$  与  $f_1$  有关  
式中  $h_k$  是 BCS 振动参数,  $b_k^+$  满足

$$b^+ = \sum_k a_k b_k^+,$$

在全充满绝缘态的情况下,  $a_k = \pm 1$ , 则 RVB 态中存在一个以  $a_k$  改变负号为标志的费米面,它满足二等分  $K$  空间的条件。把  $N/2$  对电子投影到  $\phi_{\text{BCS}}$  态,给  $a_k$  乘以位相因子  $\exp(i\theta)$ ,

则有

$$\psi_{RVB} = p_d \int d\theta \exp(-iN\theta/2) \Pi_k [(1 + a_k b_k^+ \exp i\theta) / \sqrt{1 + a_k^2}] \phi_0. \quad (6)$$

此式表述了位相在一定范围内的能量状态。当元素A被添加后,从平均场观点看,RVB态业已存在的电子对使系统容易转变成超导态。由于拆散价键对需要能量  $\sim 4J$  ( $J = t^2/U$ ,  $U$ 为排斥能),所以  $T_c$  与  $J$  同量级。当  $t/U \sim \delta$  ( $\delta$ 为添加因子)且动能  $t\delta$  与电子对结合能相匹配时,  $T_c$  值达最大。

研究新的多体或量子场问题的基础是验证合理的“真空”。例如,验证海森堡自旋1/2反铁磁体的RVB态或与其等价的莫特-赫伯德绝缘体的RVB态。安德森等<sup>[15]</sup>根据海森堡模型的平均场理论,并利用该理论的RVB态的转变,验证了高温下  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  发生相变时产生的晶体结构畸变。这种畸变是由电子对波函数的库仑关联所引起。RVB态的孤子可以激发费米自旋子和带电量为  $e$  的玻色空穴,而这两者的产物是真实的电子或空穴。在纯  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  中,费米面的不稳定性使这两个自旋子之间产生一种相互作用,这种相互作用能够引起在约为240K处的反铁磁转变。添加元素A之后,因空穴经历玻色凝聚而发生半导体-超导体转变。

用自旋子算符空间的电子算符可以证明以上论点。二级海森堡哈密量  $H = -J \sum_{ij} b_i^+ b_j$ , 用算符  $b_{ij}$  描述四方点阵中铜原子与最近邻四个氧原子所产生的价键对。这四个键的序参数为

$$\Delta_i^+ = J \sum_k \langle c_{ki}^+ c_{ki} \rangle \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i), \quad (7)$$

其位相在密度相关函数中控制着“相关峰”的形状,而电荷相关函数的峰正比于交迭电荷的积。对于  $\Delta_1 = \Delta_2 = -\Delta_3 = -\Delta_4 \equiv \Delta$  的特殊情况,两个氧离子之间的密度相关函数在I, III象限是相互排斥的,而在II, IV象限是相互吸引的,导致了原子位移,并在550K处观察到了这种现象。添加元素A使空穴在  $\delta$  较小的情况下运动,作为二维系统,超导转变温度的表达式为

$$T_c = (2\pi\hbar^2/m_n^*)(n - n_c), \quad (8)$$

式中空穴有效质量  $m_n^* \sim m_0$ 。当添加元素A的

浓度小但又足以抵消反铁磁有序时,  $T_c$  可达100K。

### 三、 $\text{ABa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ ( $A = \text{Y, Eu, Lu, \dots}$ ) 体系的研究

#### 1. 能带计算

Wu等<sup>[16]</sup>首次报道了Y-Ba-CuO体系  $T_c \geq 90\text{K}$  的超导电性,随后被许多研究组所证实。根据高分辨中子粉末衍射数据,可以确定  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  的结构为正交相,空间群为  $Pmmm$ <sup>[17]</sup>。这是一种三层钙钛矿型结构,它存在严重畸变和氧缺位。  $\text{CuO}_2$  平面层中发生电子对吸引的原因是:  $\text{Cu}^{2+}(d^9)$  经歧化反应生成  $\text{Cu}^+(d^{10})$  和  $\text{Cu}^{3+}(d^8)$ , 导致铜晶格上交替出现电子组态  $d_{x^2-y^2}^0$  和  $d_{x^2-y^2}^2$ , 这种构型等价于电子对的动态局域。  $d_{x^2-y^2}$  轨道的动态空位与占据使层状 Cu-O 键发生胀缩,并对  $T_c$  有很大的影响。

Ching等<sup>[18]</sup>利用原子轨道正交线性组合自洽场方法计算了正交相  $\text{YBa}_2\text{CuO}_7$  的能带。结果表明,  $\epsilon_F$  以上确有四个空穴,若填充四个剩余电子,则形成典型的多能谷半导体,其中的空穴可代替电子来进行传导,这不仅符合测量结果<sup>[17]</sup>,而且还符合激子增强机制。这种超导机制的基本思想是价带空穴与导带电子之间形成了紧束缚<sup>[14]</sup>。类激子电荷云的部分移动降低了系统的基态能量,激子是电子对的中间媒介。设激子带隙为  $\epsilon_g$ , 激子能为  $\Delta_{ex}$ , 单激子束缚能为  $|\epsilon_B|$ , 把激子与单激子的状态进行比较,可知仅当  $|\epsilon_B|$  略高于  $\epsilon_g$  时,才存在超导相。  $|\epsilon_B| \propto m_n^*$ , 氧缺位会导致  $m_n^*$  增加,从而使  $|\epsilon_B|$  满足激子机制的要求。在BCS型能隙的基础上叠加载流子密度对能隙的贡献,求得总激发能隙为

$$\Delta_T^2 = \Delta_{BCS}^2 + \Delta_{ex}^2 \approx \Delta_{BCS}^2 + [|\epsilon_B|^2 - \epsilon_g^2]/4. \quad (9)$$

若  $|\epsilon_B|$ ,  $\epsilon_g \sim 1\text{eV}$ , 且  $|\epsilon_B| - \epsilon_g = 10^{-4}\text{eV}$ , 则  $\Delta_T$  值在  $\Delta_{BCS}$  值的基础上增加80K,而  $|\epsilon_B| - \epsilon_g = 10^{-3}\text{eV}$  时,则增加260K,即有可能获得室温超导体。

## 2. 局域反铁磁交换作用理论

高  $T_c$  超导理论的核心就是要了解超导态的微观性质和探索引起超导电性的电子相互作用的本质。通量实验证实了电子对的存在<sup>[19]</sup>。以  $^{16}\text{O}$  替 75%  $^{18}\text{O}$  的同位素效应测量发现<sup>[20]</sup>, Cu-O 键胀缩频率的减小和  $T_c$  值的下降均在实验误差范围内。

Emery<sup>[21]</sup> 根据高  $T_c$  超导体的电子在  $\text{CuO}_2$  平面上运动的准二维特征, 并假设添加元素 A (对于镧系,  $A = \text{Ba}, \text{Sr}, \dots$ ; 对于钇系,  $A = \text{Y}, \text{Eu}, \text{Lu}, \dots$ ) 后在氧上而非铜上产生空穴, 提出了局域自旋图象的强耦合模型。  $\text{CuO}_2$  的平面结构见图 2, 扩展赫伯德模型的哈氏量为

$$H = \sum_{ij} \varepsilon_{ij} c_i^\dagger c_j + \frac{1}{2} \sum_{iij'} U_{ij} c_i^\dagger c_{ij'} c_{ij'}^\dagger c_i, \quad (10)$$

式中  $c_i^\dagger$  为空穴产生算符, 自旋为  $s$  的  $\text{Cu}_{3dx^2-y^2}$

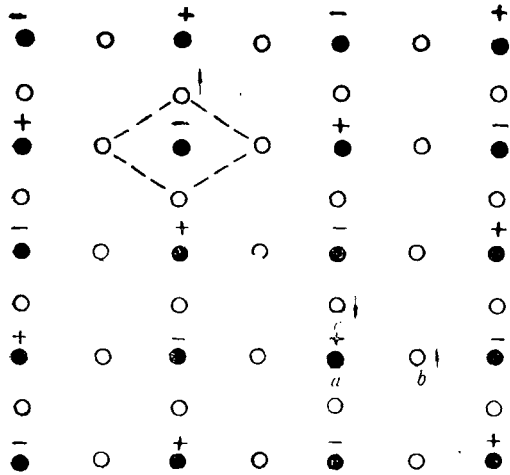


图2 二维 Cu-O 点阵

与  $\text{O}_{2p}$  轨道的强杂化是用交叠积分表示的<sup>[17-19]</sup>,  $(\varepsilon_{ii}, U_{ii}) = (\varepsilon_p, U_p)$  和  $(\varepsilon_d, U_d)$ ,  $(\varepsilon_{i\pm 1}, U_{i\pm 1}) = (\pm t, V)$ , 空穴能差  $\varepsilon_p - \varepsilon_d \equiv \varepsilon > 0$ 。计及  $t^2$  时,  $\text{O}_{2p}$  空穴的有效动能

$$H_0 = \sum_{\mathbf{k}, i} t^2 c_{\mathbf{k}} G_{\mathbf{k}} (\varepsilon + 2V - \mu) c_{\mathbf{k}'}^\dagger c_{\mathbf{k}}, \quad (11)$$

式中  $c_{\mathbf{k}} = 2(2 - \cos k_x a - \cos k_y a)$ ,  $c_{\mathbf{k}, i}$  是  $c_{ii}$  的傅里叶变换式,  $G_{\mathbf{k}}$  是单粒子格林函数。对于适当的铜态,  $t_d = t^2/(\varepsilon + V)$ , 氧原子携带空穴电荷, 其窄带  $\varepsilon_{\mathbf{k}} \equiv -i c_{\mathbf{k}}$  ( $i \approx 0.08t$ ),

密度  $n_c = n_0 \delta$ ,  $\text{O}_{2p}$  空穴间的有效吸引作用对超导电性起重要作用。如图 2 所示, 氧空穴  $b$  和  $c$  的自旋相反, 其交换可通过  $(a, b)$  进而  $(a, c)$  互换完成, 能量为

$$\nu_0 = \langle (n_{d_1} - n_{d_2})^2 \rangle (t^4/2J) [1/(U_p + \varepsilon) + 1/(U_d - \varepsilon)], \quad (12)$$

式中  $n_{d_i}$  是铜的空穴数算符,  $J = t_d^2/U_d$  ( $U_d$  较大)。量  $\nu_0$  是电子对的基本能量源泉。设  $\delta = 0.15$ , 则有

$$k_B T_c \approx E_0 \exp(-7\pi t/\nu_0), \quad (13)$$

式中  $E_0 \approx \varepsilon_F(\text{O}_{2p})$ 。若  $\nu_0 \approx 1\text{eV}$ , 则  $T_c \approx 40\text{K}$ 。而钇系比镧系的  $\text{CuO}_2$  平面小, 密度大, 作用强, 因而产生了较高的  $T_c$  值。

Hirsch<sup>[21]</sup> 在 Emery 的理论基础上, 证明了铜的瞬间反铁磁有序会导致氧空穴局域化和形成电子对, 讨论了电子对相互作用的磁各向异性效应, 并指出这个效应大大加强了系统的超导电性。铜原子上的空穴间有效交迭能  $t_d = t^2/(\varepsilon + V)$ 。根据交换机制, 系统会产生海森伯反铁磁性, 并使铜原子上的自旋间交换能  $J = t^2/U_d$ 。由于自旋-轨道耦合, 假设铜自旋间的磁相互作用为各向异性, 氧空穴的有效交迭能  $t_0 = -t^2/(U_d - \varepsilon - V)$ 。当氧空穴传播时, 其自旋只随其周围铜自旋的改变而改变, 同时也使铜自旋产生瞬间倒向, 这样形成的 Cu-Cu 反铁磁键链使氧空穴不能传得很远。然而, 紧跟这个氧空穴的下一个氧空穴使铜自旋复原, 提供了氧空穴间的强吸引作用。在较高温度下, 氧空穴将局域在四个氧原子围成的“网”内。温度下降会使空穴对间产生较强的耦合, 结果是空穴对凝聚而形成超导态。这种空穴对的有效交迭能  $t_p = 0.16t_0^2/(6J - 1.09t_0)$ , 而  $T_c \approx t_p n_c$ 。由于 Cu-Cu 耦合效应会引起铜自旋间的交换, 从而使  $J$  减小, 并且随着  $t_p$  的增加,  $T_c$  值大幅度增加。

Parmenter<sup>[22]</sup> 在金属赫伯德模型的基础上, 证明了有效反铁磁交换作用可以同时产生反铁磁性和超导电性。系统哈氏量由扩展赫伯德量 ( $H_1$ )<sup>[21]</sup>、RVB 量 ( $H_2$ )<sup>[23]</sup> 和交换作用量 ( $H_3$ ) 组成, 其中  $i$  处铜自旋经  $i$  处与  $l$  处铜自

### 旋交换的相互作用哈氏量

$$H_3 = J \sum_{i,j} s_i \cdot \left( s_{ij} - \frac{1}{2} s_i - \frac{1}{2} s_j \right).$$

设铜原子点阵由两个亚点阵相互交错而组成, 利用布洛赫波把哈氏量( $H$ )化成 $K$ 空间的有效哈氏量( $H'$ ), 解运动方程  $[\hat{Q}, H'] = \hbar\omega\hat{Q}$ , 分别得到以反铁磁序参数  $\varepsilon_{0k}$  和超导序参数  $\Delta_k$  描述的能隙方程:

$$\begin{aligned} 1 &= \frac{1}{16} J N^{-1} \sum_{qk} \bar{\gamma}_k (\varepsilon_{0k}^2 + \Gamma_k^2)^{-1/2} \\ &\quad \cdot (1 - \varepsilon_{qk} F_{qk}), \quad (14) \\ 1 &= \frac{3}{32} J N^{-1} \sum_{qk} \gamma_k F_{qk}, \end{aligned}$$

式中  $\gamma_k$  和  $\bar{\gamma}_k$  分别为最近邻位相因子和非最近邻位相因子,  $\Gamma_k$  由  $\gamma_k$ ,  $t$  和  $J$  确定,  $F_{qk}$  与费米分布有关, 能量  $\hbar\omega_{qk} = (\varepsilon_{qk}^2 + \Delta_k^2)^{1/2}$ . 当  $\varepsilon_{ik}$  满带而  $\varepsilon_{rk}$  空带时, 仅发生反铁磁性. 满带的部分空缺抑制着超导电性. 电子对相互作用影响整个布里渊区的子带  $\varepsilon_{ik}$  和  $\varepsilon_{rk}$ , 这一点与 BCS 理论的费米面附近能差特小相抵触, 从而揭示了导致大于 BCS 理论给出的  $T_c$  值的主要原因.

Ruckenstein 等<sup>[22]</sup>在大排斥能极限下发展了扩展赫伯德模型的平均场理论, 其核心在于交换作用加强超导电性而库仑作用减弱超导电性. 系统的哈氏量由电子、电子对的交迭部分, 反铁磁交换作用部分, 库仑作用部分和拉格朗日不定乘子部分组成. 如果把哈氏量简化为 BCS 理论表述的形式, 这时出现了库仑排斥势, 则  $\Delta$  和  $\mu$  的能隙方程可写为

$$\begin{aligned} 2Z/I &= \sum_k [\tau(k)/E(k)] \text{th} [E(k)/2k_B T], \\ \delta &= \sum_k [\xi(k)/E(k)] \text{th} [E(k)/2k_B T], \end{aligned} \quad (15)$$

式中  $\tau(k) = 2(\cos k_x a + \cos k_y a)$ ,  $\xi(k) = -\delta t \tau(k) - \mu + \lambda_0$ ,  $I = 4J(1 + 3\delta) - V$ ,  $\delta = 2\delta/(1 + \delta)$ ,  $E(k) = [\xi^2(k) + I^2 \Delta^2 \tau^2(k)]^{1/2}$ ,  $\lambda_0$  为拉格朗日乘子. 由计算可知,  $T_c$  值随  $\delta$  的增加而增加, 到极大值后再急剧下降, 这由电子对交迭与单粒子交迭(即电子对被拆散)之间的竞争所决定.

## 四、其它超导微观理论探索

### 1. 多极化子模型

Nasu<sup>[23]</sup> 用三个基本量表征二维  $N$  晶格  $N$  电子系统 ( $N \gg 1$ ): 电子的晶格间传输能  $T$ , 电子-声子耦合能  $S$  和声子能  $W$ . 用极化子理论研究了晶格对角线电子-声子耦合系统的相图, 阐明了超导态与电荷密度波态之间的竞争.

计算结果给出的相图(用三角形坐标描述, 三角形的顶点仍用  $T$ ,  $S$  和  $W$  代表)表明, 在  $T$  与  $S$  的关系曲线附近的绝热极限区域, 当  $S/T$  增加时, 携带冻结声子的系统从超导态间断地转变为电荷密度波态; 在顶点  $W$  附近的反绝热极限区域, 由于声子的无阻滞效应, 超导态总比电荷密度波态稳定, 当  $T/W$  减小时, 极化子半径缩小和超导区域扩展. 对于给定的  $T$  和  $S$ , 在  $W$  与  $T$  的关系曲线的中间区域, 超导态的能隙变得最大, 表明了极化子效应的重要性. 在顶点  $W$  附近, 用无规位相近似方法研究了超导态能隙处最低的集体激发. 结果表明, 在强耦合极限情况下, 所有电子处于对单重态, 即发生玻色凝聚. 这就是 BCS 型态和超流型态的内在关联以及它们与电荷密度波型态之间的竞争, 即反绝热极限强耦合用超流型态描述, 而绝热极限强耦合用电荷密度波型态描述.

为了覆盖三角形  $TSW$  的整个区域, 该理论考虑了电子-声子耦合的主要特性(包括冻结声子的位移、声子半径的变化、极化子与新声子之间的相互作用). 当将该理论推广到有限温区时, 由于声子的软化可预言  $T_c$  与激发能同量级.

最近, 上述理论被推广到强耦合电子-玻色子系统<sup>[23]</sup>. 在变分条件下, 既考虑到随电子运动的玻色子云, 又考虑到在势加强近似下超导序参数的扰动, 用电子-玻色子耦合代替电子-声子耦合, 研究了  $T_c$  对  $T$ ,  $S$  和  $W$  的依赖关系. 结果发现, 在 BCS 弱耦合 ( $S \ll T$ ) 和双极化子强耦合 ( $S \gg T$ ) 之间的过渡区域 ( $S \approx T$ ),  $T_c$  值达到最大. 这个区域在绝热情况下很窄, 而在反绝热情况下较宽, 并可用较大的  $\Delta/k_B T_c$ .

(下转第 666 页)