

对新型超导体的研究使旧问题复苏

A. Khurana

镧-铜氧化物被看作是新型高温超导体的原型。它会发生反铁磁相变，即铜离子上的磁矩成为反铁磁有序，相变的临界温度敏感地依赖于氧含量。证实 $\text{La}_2\text{CuO}_{4-y}$ 中存在这种反铁磁相，并用中子散射确定其中磁矩的排列，为磁现象在新型超导氧化物中的重要性提供了确凿的证据。1987年1月，P. Anderson 曾预言，掺 Ba 或 Sr 的 $\text{La}_2\text{CuO}_{4-y}$ 具有的超导电性起源于新奇的铜自旋之间的短程反铁磁关联。

美国和日本的两个研究小组最近报道， $\text{La}_2\text{CuO}_{4-y}$ 中铜离子的磁矩甚至在远高于 Néel 温度 T_N 下是长程反铁磁关联，在 T_N 为 $195 \pm 5\text{K}$ 的 $\text{La}_2\text{CuO}_{4-y}$ 单晶样品中，300K 时相关长度超过 300 \AA 。这些关联图案随时间迅速变化：一对磁矩保持相关仅 10^{-14}s ，这比由于热涨落引起的磁矩方向随机改变的时间尺度小一个量级，而且要比在相关长度相近的反铁磁系统中通常观察到的时间尺度小许多个量级。

镧-铜氧化物在高温下具有四方结构，但在 450K 到 530K 之间会转变为正交结构，其转变温度的精确值依赖于氧含量。四方结构由 CuO_2 和 LaO 平面沿四方轴交替堆积而成。在正交相中， CuO_2 层有皱折，沿四方轴的 Cu-O 键稍有倾斜。前述用于进行实验研究的是正交相样品。令人惊奇的是，磁相关仅存在于 CuO_2 层内，并在任一给定瞬间，每个 CuO_2 层具有它自己的关联图形，与相邻的上、下层的图形无关。这种关联的二维性质与晶体冷却时最后的反铁磁有序明显地不同，因为 T_N 以下的反铁磁有序以三维形式扩展(见《今日物理》1987年9月号第17页)。

用中子散射研究多种系统的磁相和相转变，结果表明 $\text{La}_2\text{CuO}_{4-y}$ 的磁性行为与以前研究过的任何一种都不一样。六十年代末和七十年代初广泛研究过的 K_2NiF_4 晶体结构与 $\text{La}_2\text{CuO}_{4-y}$ 的四方结构相似， K_2NiF_4 中 Ni^{2+}

离子上的自旋-1 磁矩象 $\text{La}_2\text{CuO}_{4-y}$ 中 Cu^{2+} 离子上的自旋-1/2 磁矩那样反铁磁相关。有序是三维的，但高于 Néel 温度(约 97K) 时，在四方相 K_2NiF_4 的 NiF_2 平面层上，Ni 磁矩之间有强反铁磁关联。然而，在高于 T_N 时， K_2NiF_4 中的关联可以被适当地描述为一个二维系统的关联趋近于—临界点(或在 T_N 时的一个二级相变)，这不同于 $\text{La}_2\text{CuO}_{4-y}$ 中的关联。趋近临界点的一种表现是， K_2NiF_4 中关联的时间尺度随着接近临界点而增长，并在临界点处代数发散。这种临界减慢在 $\text{La}_2\text{CuO}_{4-y}$ 中未观察到。之所以称为临界减慢，是因为具有长寿命关联的系统受到干扰时趋于平衡所需的时间长。 $\text{La}_2\text{CuO}_{4-y}$ 中铜磁矩间关联的时间尺度在很大的温度范围内变化不大，但如用关联长度来衡量，则它们的空间范围随温度的增加而减小，对一个 T_N 为 195K 的样品，相关长度从 300K 时的约 200 \AA 减到 500K 时的约 50 \AA 。

AT&T 贝尔实验室的研究人员从 $\text{La}_2\text{CuO}_{4-y}$ 和 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ 单晶的非弹性散射光中确定了对中子散射中观察到的关联有贡献的交换相互作用的数值，并且在 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ 超导样品中也观察到了磁性元激发。由于用中子散射研究的 $\text{La}_2\text{CuO}_{4-y}$ 样品不是超导体，贝尔实验室的这项工作直接提供了高 T_c 材料中超导电性与磁涨落之间相互关联的证据。同时， μ 子自旋旋转和中子散射的研究都证实 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ 也发生反铁磁相变，这使得 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ 的磁性研究又前进了一步。当 $y = 0.85$ 时，Néel (温度 T_N 约 400K，当 $y = 1$ 时， T_N 高于 500K)。

一、海森堡反铁磁

$\text{La}_2\text{CuO}_{4-y}$ 和 K_2NiF_4 中的磁关联主要是二维的，因为相邻的 CuO_2 或 NiF_2 层之间

的磁耦合比这些层内的磁矩间的耦合弱几个数量级。海森堡交换哈密顿函数对 CuO_2 或 NiF_2 层内磁矩间相互作用的模型是一个好的模型。模型是由能量函数或晶格中 i 位置上的自旋算符 S_i , 与其最近邻 j 位置上的自旋算符 S_j 间的相互作用的哈密顿算符

$$H = -J \sum_{\langle i,j \rangle} S_i \cdot S_j$$

来定义。对一对自旋, 如果 J 是正的(铁磁性), 则两自旋平行时能量低; 如果 J 是负的(反铁磁性), 则两自旋反平行时能量低。对自旋量子数的各种数值, 以及对不同维度的晶格, 确定海森堡反铁磁基态历来是量子统计力学中的一个重要问题。

Bethe 在 1931 年曾得到了一维自旋 $-1/2$ 反铁磁海森堡模型基态的精确解。他对一维海森堡模型的基态的开创性工作, 开辟了对一维多粒子体系进行理论和数学研究的全新领域。但是关于他的波函数的物理内含以及有关较高维度中海森堡模型的特征的问题, 只是现在才被认真地提出。有两点理由使人们对 Bethe 的波函数重新感兴趣: 第一, La_2CuO_4 中奇特的磁关联与一维自旋 $-1/2$ 海森堡模型中所预期的行为有些相似; 第二, 对不同自旋值的二维反铁磁海森堡模型的基态仍无一致的看法。

二、共振价键

Anderson 在 1973 年的一篇文章中认为, 具有长程反铁磁有序的 Néel 态也许不是二维三角格子自旋 $-1/2$ 反铁磁模型的基态。他提出了一个象一维模型 Bethe 基态那样的单重基态, 在这个基态中, 每个自旋都与另一自旋成单重组态配对, 因此整个格子的总自旋为零。配对不是固定的, 一个自旋具有有限的几率与其最近邻的任一自旋(或更一般地说, 与格子中的任一自旋)配对。因此, 基态波函数是格子上单重自旋对的不同组态的量子力学态的线性组合。如果自旋配对由连接相应格点的键来表示, 则可通过移动键使组态变换成另一种。或者如 Anderson 所说, 用一有机化学术语, 即自

旋对所确定的键在不同组态间“共振”。在共振价键态 (RVB) 的一些描述中, 自旋自由度的情况与液体中的位置和速度坐标相似, 两者都具有短程、或聚团关联特征, 它们可以稳定到一个在热力学极限下不发散的特征时间尺度上。相反, Néel 态中的自旋自由度与晶体中原子的位置坐标行为相似。

Anderson 在他的第一篇关于新型高温超导体理论的文章中曾假设, 纯的 La_2CuO_4 处于 RVB 态, 那时只有少数 La_2CuO_4 磁化率的测量结果支持他的假设。当时还未对二维方格子 RVB 态的稳定性进行详细理论研究。然而 Anderson 表明, 如果次近邻反铁磁相互作用破坏 Néel 态的话, 二维方格子无疑将出现 RVB 态。Cohen 和 Douglass 支持 Anderson 的关于有利于二维 CuO_2 层取 RVB 型基态条件的论证。

RVB 态的元激发不同于自旋波。自旋波是普通金属和半导体中的低能磁性元激发, 它们起源于自旋方向相对于完整 Néel 态的缓慢的空间周期性偏离。

普通固体中的元激发如果具有奇整数电荷, 则其自旋为 $1/2$ 并服从费米统计; 如果具有偶整数电荷, 则自旋为 1 或 0 并服从玻色统计。然而对 RVB 的元激发, 这种电荷和自旋之间的对应关系不成立, 只是自旋和统计之间的关系成立。因此存在带电荷的玻色子和中性的费米子。设想一个具有半满电子能带的晶格, 其电子数与格点数相同, 但每个格点可容纳两个自旋相反的电子。RVB 态的电子局域在格点上, 它们可以反转自旋, 以便保持与其它电子单重配对结合, 但它们不能自由地跳跃到不同的格点上, 因为两个电子处在同一格点上的态具有较高的能量。如果往这个晶格中再添加一个电子, 这个电子跳到任一格点上, 该格点即具有两个电子, 总自旋为 0。这样, 当这个电子从晶格的一端移动到另一端, 它传输了一个单位电荷, 而格子中运动的是一个自旋为 0 的玻色物体。当从这个半满带中取出一个电子时, 会出现相似的情形: RVB 态的空穴是玻色子, 称

为“空穴” (holon)。另一方面, 相邻格点上的电子相继自旋反转的元激发将传输 $1/2$ 自旋而不运载电荷, 这称为“自旋子” (spinon)。

自旋子和空穴子在固体物理中并不是不服从通常电荷-自旋关系的元激发的唯一例子, 事实上, 这种分析是受到在一维导体——聚乙炔中运载自旋或电荷的畴壁的启发而提出的。自旋子、空穴子和聚乙炔中的畴壁统称为孤子, 孤子这一术语最初产生于孤立波或非线性波动方程的非发散解。自旋子和空穴子不是这种原始概念上的孤子, 它们是一种拓扑元激发, 这种元激发不能局域地定义在任何格点上, 但其动力学和统计学却依赖于格点上单重配对的排布。象孤立波的解一样, 它们是广义的、遵从守恒定律的类粒子物体。

1987年1月以前, Anderson 于1973年提出的 RVB 态很少为人们所知。而目前, 实验和理论工作者正在共同努力, 以求对这种量子态有正确的了解。两个相距很远的粒子单重自旋配对会被任意小的能量拆散, 这意味着自旋子可具有任意小的能量, 或者自旋子的能谱是“无能隙”的。自旋子能谱的这一特性使 Anderson 解释了一个已完全证实了的实验事实, 即高温超导体的比热在低温下随温度线性变化。自旋子不带电荷, 但却是费米子。在费米液体理论中, 费米型无能隙元激发集合的比热在低温下随温度线性变化。

三、自旋子或自旋波?

Brookhaven-MIT-NTT 联合小组观察到的 $\text{La}_2\text{CuO}_{4-y}$ 在 Néel 温度以上的二维关联与 RVB 理论假设的 $\text{La}_2\text{CuO}_{4-y}$ 中铜自旋的二维量子自旋液体的行为定性相符。人们期望理论学家作出的预言能用中子散射实验来定量地验证。Anderson 认为, 由于自旋子能谱是无能隙的, 自旋涨落谱有一反比平方根奇点会在中子散射中给出一些峰。这些峰靠得很近, 至少需要将分辨率增加一个量级才能把它们分开。另一种方法是使用“热”或高能中子, 因为它们可以较好地探测色散曲线。

物理

对 $\text{La}_2\text{CuO}_{4-y}$ 中奇特的反铁磁关联有另一种较为传统的解释: 在有限的温度下, 甚至当忽略量子涨落时, 二维的 Néel 态也是不稳定的。为确定它是否是基态, 将重整化群过程用于热涨落和量子涨落, 以研究自旋波的劲度。劲度可量度自旋从 Néel 态的取向被扭曲的难易以及有效反铁磁相互作用。由此可以得出结论: 实验测量的相关长度和自旋波速度的数值, 表明 Néel 态是二维方格子上反铁磁海森堡模型的基态。有限温度下的反铁磁关联在形式上与 0K 下趋近于 Néel 态的系统中的关联相似, 但定量地说, 它们被量子涨落修正了。例如, 量子涨落使自旋劲度系数比其经典值减小了约 40%, 如果没有这种减小, 由自旋波速度的测量值得到的相关长度, 在 300K 下至少是 400 个晶格常数, 这比实际观察到的要大一个数量级。RVB 型基态(亦称为“量子无序”态)在一定条件下(例如次近邻相互作用的出现)对二维海森堡反铁磁是可能的。最近有人进行了蒙特-卡罗模拟和详细的定量分析, 结果表明, 标准的、最近邻的自旋为 $-1/2$ 的海森堡反铁磁的基态具有反铁磁有序。

Néel 态的涨落对中子的散射是一种准弹性散射。因此这种散射存在的证据将有助于回答 $\text{La}_2\text{CuO}_{4-y}$ 的单个 CuO_2 层在 0K 下处于 RVB 态还是 Néel 态。这需要对现有的数据进行更细致的分析和更精密的实验。如果自旋子产生它们自己的自旋波, 情况会变复杂。

四、中子散射

如果散射使中子的动量变为 \mathbf{K} , 能量变为 ω , 则固体中自旋对中子的散射截面正比于自旋-自旋关联函数的空间、时间傅里叶变换的 \mathbf{K} 和 ω 分量。在确定的动量值处的布喇格或弹性散射实验表明, 其结构为长程磁有序。另一方面, 在给定的动量值下将散射截面对 ω 积分可得到瞬时关联函数的傅里叶分量。

Brookhaven-MIT-NTT 联合小组巧妙地选择散射几何, 成功地将散射截面对能量积分。实验采用体积约为 0.5cm^3 的 $\text{La}_2\text{CuO}_{4-y}$ 单

晶,它是 NTT 小组用铜氧化物助熔技术生长的。安装样品时使 CuO_2 层垂直于散射平面。中子在 CuO_2 层法向散射所产生的动量沿 CuO_2 层的转移与最终动量值无关,因此收集最终动量垂直于 CuO_2 层的所有中子等效于一个宽的能量转移范围内散射截面对能量的积分。1971 年,有人利用同样的散射几何研究 K_2NiF_4 中的瞬时关联。

五、光 散 射

用于 $\text{La}_2\text{CuO}_{4-y}$ 和 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ 研究的技术与早期用于研究 K_2NiF_4 磁涨落的技术相似。贝尔实验室小组发现, $\text{La}_2\text{CuO}_{4-y}$ 单晶的非弹性散射光谱在 3000cm^{-1} 附近有一个宽峰(入射激光波长为 $4579-5145\text{\AA}$)。当入射或散射光的电矢量垂直于 CuO_2 层时,此峰显著削弱或消失。这些极化选择定则与 K_2NiF_4 中观察到的以及人们对自旋配对元激发所作的预言相同,由此可判断 $\text{La}_2\text{CuO}_{4-y}$ 中的峰也是由于磁子对(magnon pair)散射造成的(磁子是自旋波的量子)。在双磁子散射中,入射和散射电矢量必须在沿散射过程中被反转的两个自旋之间的距离矢量方向有非零分量。将峰的位置对反铁磁自旋波的色散关系进行拟合,可以得到色散曲线的斜率为 $0.74\text{eV}\cdot\text{\AA}$, 由此可确定自旋波波速。对反铁磁交换相互作用,自旋波波速约为 1000cm^{-1} 。色散曲线的斜率值与中子散射研究得到的下限值 ($0.4\text{eV}\cdot\text{\AA}$) 相吻合,但明显偏大。 $\text{La}_2\text{CuO}_{4-y}$ 中的峰比双磁子理论所预言的要宽很多。实验数据与 RVB 理论相符,在这里它们表示的是四自旋子散射,而不是双磁子散射。

贝尔实验室小组研究的所有 $\text{La}_2\text{CuO}_{4-y}$ 样品都有光散射峰,甚至那些在 4K 到 300K 之间没有出现反铁磁相变的样品也出现了光散射峰。峰的位置和强度与温度关系不大,这一特性进一步支持了此峰是由高能二维磁涨落引起的这种观点。从 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ 单晶的非弹性散射光中也观察到了自旋对的元激发。 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ 的峰服从与 $\text{La}_2\text{CuO}_{4-y}$ 和 K_2NiF_4 中所

观察到的相同的选择定则,但峰位移动了,当 y 从 1 变到 0 时,波数从 2600cm^{-1} 变到小于 2000cm^{-1} , 且超导转变温度增至 90K。这个峰比 $\text{La}_2\text{CuO}_{4-y}$ 的还要宽,但它是迄今为止证明超导样品中存在高能自旋元激发的唯一证据。

六、各向异性?

K_2NiF_4 中的每个自旋都倾向于沿四方轴排列而和它与最近邻之间的交换相互作用无关。这种所谓的单格点各向异性,尽管它与交换相互作用 (9.68MeV) 相比很小(只有 0.073MeV),但仍然可以解释为什么 NiF_2 层中的磁矩不象对二维海森堡系统所预期的行为那样,而是在 97K 下整齐排列,也就是说在这个温度附近, NiF_2 层显示临界涨落。相反, $\text{La}_2\text{CuO}_{4-y}$ 中的单格点各向异性比交换相互作用值约小 5 个数量级,因此 $\text{La}_2\text{CuO}_{4-y}$ 的 CuO_2 层能很好地符合自旋 $-1/2$ 反铁磁海森堡模型。

尽管海森堡模型的基态和 $\text{La}_2\text{CuO}_{4-y}$ 中二维关联的性质及起因仍是未完全解决的问题,但已有不少机理可从电子与某种磁涨落之间的相互作用来推导出这些材料中的超导电性。例如, Schrieffer 等人在中子散射实验结果发表以前就提出了一种超导机制:当两个空穴之间的距离小于磁关联长度时,它们之间相互吸引。他们把 $\text{La}_2\text{CuO}_{4-y}$ 中的长程反铁磁有序看作是较普通态的一个特殊情况,称为自旋密度波态,其中自旋的空间排列具有正弦波形式。在这个态中,电子是“巡游的”或流动的。在 $\text{La}_2\text{CuO}_{4-y}$ 中掺 Ba 或 Sr,使得电子能带中产生空穴,这些空穴使自旋密度波局部畸变。我们用发生畸变的空间范围来定义一个区域,这个区域称为“口袋”。由于两个空穴倾向于呆在一个“口袋”中,两个这种“自旋口袋”相互吸引,这就是导致超导电性的原因。这种机理在概念上与 1970 年在“强子的口袋模型”中提出的从夸克得到强子的机理相似。

在 RVB 理论范围内提出了许多不同的超

(下转第 252 页)