

铜氧化物超导体的电子结构

沈 电 洪

(中国科学院物理研究所, 北京 100080)

本文主要根据光电子能谱和电子能量损失谱的实验结果, 综述目前对铜氧化物超导体的铜原子的价态、强电子相关作用、反铁磁性、空穴导电及其对称性和费米面的性质等电子结构问题的认识。

1986年9月瑞士IBM公司苏黎士研究实验室的J. G. Bednorz和K. A. Müller^[1]发表了La-Ba-Cu-O系氧化物高温超导体的论文后, 中国科学院物理研究所赵忠贤小组^[2], 美国休斯顿大学的朱经武和阿拉巴马大学的吴茂坤^[3]分别于1987年2月研究出90K级的Y-Ba-Cu-O系的超导体。在此一年以后, 在日本和美国^[4,5]又分别发现了115K级的Bi-Sr-Ca-Cu-O系和125K级的Ta-Ba-Ca-Cu-O系的超导体。1988年, 在日本^[6]又发现了所谓电子导电的Nd-Ce-Cu-O系超导体, 其零电阻尽管只是在28K时出现, 但因载流子性质和上述超导体不同, 有研究价值而受瞩目。现在, 正推进其实用化。但是, 在新材料的开发和实用化的研究中, 工作愈来愈难做, 这就必然要涉及到氧化物超导体的起源等基本问题。对于这些超导体, 虽然在原子结构上已经比较清楚了, 但是在缺陷和超导性的关系、氧的成分、氧原子的位

4—9个量级, 自电离态之间的跃迁截面比光电离截面平均大两个量级, 饱和自电离所需的激光能量密度值比饱和光电离所需值小3—4个量级, 但却可产生比光电离大两个量级的离子产物。这些都是很吸引人的特性。

以上简要地介绍了激光分子光谱学的特点以及有关的几个研究方面。由于该领域的范围如此之广, 进展如此之快, 它对基础研究和技术应用的影响如此之大, 以致无法在此一一涉及。但已不难看出, 该学科分支的确可认为是激光发明后所取得的最重要的成就之一, 如果进一

置、结构距离和长周期的调制构造方面, 还有不清楚的问题。

图1(a)—(c)画出了最具有代表性的 $\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_4$, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ 和 $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$ 的结构。我们可以看到, 不管是何种铜的氧化物超导体, 它们都有共同的特点, 即不管是六配位的八面体, 或者五配位的四面体, 都有 CuO_2 二维的(准)正方格子面。这就很自然地联想到这个 CuO_2 正方格子面可能会在高温超导体中起关键性的作用。为了考察其对超导体的作用, 就一定要搞清楚Cu和O原子之间的相互作用, 要从实验上搞清楚其电子构造。本文根据已发表的实验结果和有关的综述文章^[7], 描述目前对氧化物超导体的电子结构的认识。

一、Cu 原子的价态

首先要搞清楚Cu原子价态。Bednorz和

步发展激光光谱技术并扩大研究面, 它将对科学和技术的发展产生更大的影响。

- [1] 王祖康、夏慧荣, *Molecular and Laser Spectroscopy*, Springer-Verlag, (1990).
- [2] 夏慧荣、王祖康, *分子光谱学和激光光谱学导论*, 华东师范大学出版社, (1989).
- [3] W. Demtröder, *Laser Spectroscopy*, Springer-Verlag, (1982).
- [4] S. H. Lin et al., *Multiphoton Spectroscopy of Molecules*, Academic Press Inc., (1984).
- [5] V. S. Letokhov, *Nonlinear Laser Chemistry*, Springer-Verlag, (1983).

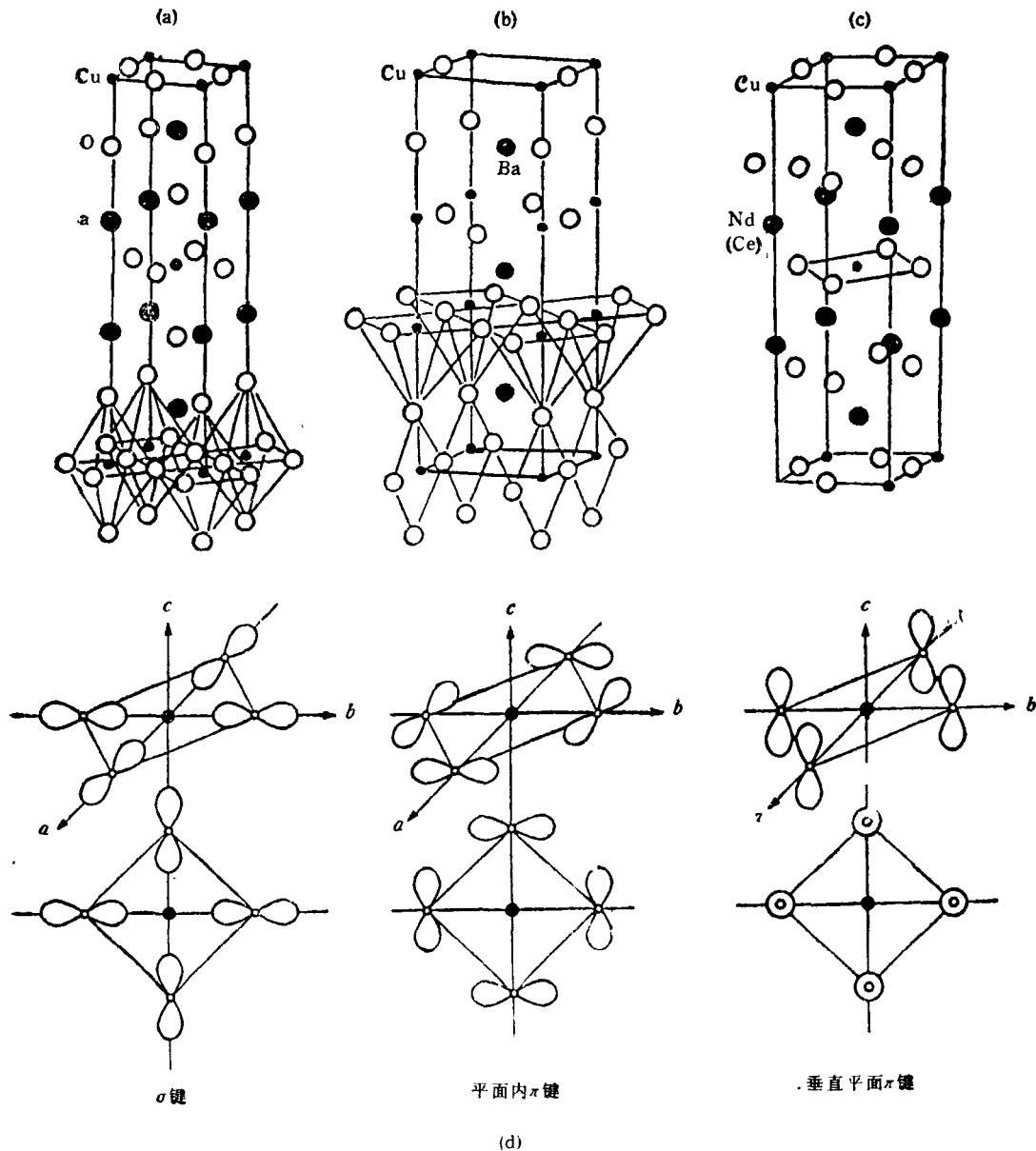


图1 $La_{2-x}M_xCuO_4$ (a) $YBa_2Cu_3O_{7-y}$; (b) 以及 $Nd_{2-x}Ce_xCuO_4$; (c) 的原子模型;
(d) 在 $YBa_2Cu_3O_{7-y}$ 中, O空穴的不同的对称性

Müller 在发现氧化物高温超导体之前,曾研究过具有钙钛矿结构的 $BaPb_{1-x}Bi_xO_{3-x}$ (B-P-B-O), 它的 T_c 为 13K。他们注意到 B-P-B-O 中的载流子浓度很低, 只有 $2-4 \times 10^{21}/cm^3$, 因而费米面处的态密度也低, 费米面处态密度和电子-声子相互作用常数与 T_c 之间有一定关系。按照 BCS 理论, 提高费米面处态密度或增强电子-声子相互作用均能提高 T_c , 说明在 B-P-B-

O 中电子-声子相互作用是很强的。他们想利用 Jahn-Teller^[8] 效应来增强电子-声子相互作用。经过了三年的努力, 他们终于找到了具有 K_2NiF_4 结构的 La_2CuO_4 [图 1(a)]。二维 Cu-O 层被 La-O 原子层隔开。最初以为处于 Cu-O 八面体中心的铜离子, 由于 Ba 和 Sr 等元素的掺杂, 出现 Cu^{3+} 和 Cu^{2+} 离子, 晶格发生畸变, 从而产生 Jahn-Teller 效应。但是, 事

实证明这种假设是不准确的。

那么铜原子究竟是几价呢？最直接的方法是用光电子能谱来判断。光电子能谱是用真空紫外线或软X射线激发其壳层中的电子。当能量超过某个阈值时，放出光电子，通过测量光电子的动能来推算某个能级电子的结合能。元素化学状态的改变会改变价电子的数目。由于屏蔽效应使得内壳层的能级的结合能发生位移，并由此来推测其化合价。但是Cu的氧化物中Cu离子的不同价态的位移不太明显，因此通常借助于卫星峰来分析。光电子能谱的分析，除了要考虑其基态外(未被激发的态)，还必须考虑其终态(电子被激发后的状态)。特别是过渡元素的d电子之间库仑作用力较大，当失去一个d电子以后，原子能级会发生很大变化。如图2所示， $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.8}$ 、 $\text{La}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CuO}_{4-y}$ 和 CuCl_2 的 $\text{Cu}2\text{P}$ 的光电子能谱^[9]，在结合能933eV和953eV处劈裂的主峰是由于电子自旋和轨道耦合造成的分裂，其基态是几乎处简并状态($\Delta \approx 0\text{eV}$)的 d^9 和 $d^{10}\text{L}$ (L表示 $\text{O}2\text{p}$ 轨道上的一个空穴)的组合，即 Cu^{2+} 状态和 O^{2-} 离子上的

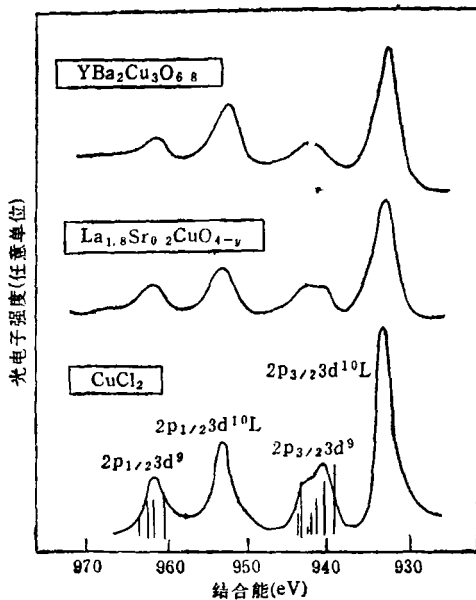


图2 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4-y}$ 、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.8}$ 和 CuCl_2 的 $\text{Cu}2\text{P}$ 光电子能谱， CuCl_2 谱中的线谱表示 $2\text{p}3\text{d}$ 终态的多重谱线^[9]

电子转移到 Cu^{2+} 上去，形成 Cu^+L 状态的组合。当 $\text{Cu}2\text{P}$ 能级上的电子被激发出去后，形成内壳层的空穴 2P ，其终态为 $2\text{p}d^{10}\text{L}$ 和 $2\text{p}d^9$ 。它们的能量差 Q 正好是内壳层的空穴 2p 和d电子之间的库仑作用能，也就是反映出离主峰(8eV)高结合能方向有二个卫星峰。通常用这两个卫星峰来判断铜是二价的。由于基态 d^9 和 $d^{10}\text{L}$ 能量很接近，所以两者为1:1地混合起来。因此 $\text{Cu}3\text{d}$ 的电子数是9.5个^[9]，也就是 $\text{Cu}-\text{O}$ 间有很强的共价结合。 Cu 的磁距不是 Cu^{2+} 离子的 $1\mu\text{B}$ 而是 $0.5\mu\text{B}$ 。这和 La_2CuO_4 中子衍射结果符合很好。

用同步辐射的光电子谱(SR-DES)和X射线吸收谱(NEXAFS)测定的结果也支持Cu是二价的观点。也有人通过观察到的光电子发射谱(PES)的 $\text{Cu}2\text{p}_{3/2}$ 的卫星峰进行理论分析，认为在300K时 Cu^{3+} 的贡献是9%，80K时的贡献是1%，都在10%以下，和 Cu^{2+} 、 Cu^+ 相比可以忽略不计^[10]。

二、强电子相关作用

根据磁通量子化和交流约瑟夫森效应等实验^[11]，证实了氧化物超导体和传统超导体一样，都形成电荷为 $2e$ 的库珀对。根据BCS理论，

$$T_c \sim \langle \omega \rangle \exp(-1/\lambda), \quad (1)$$

λ 是费米面上电子-晶格结合强度， $\langle \omega \rangle$ 是晶格平均振动数，要 T_c 高，就要求 $\langle \omega \rangle$ 或者 λ 的数值大，但是中子散射实验没有发现异常高的声子。中子衍射的同位素效应的结果，即把 ^{18}O 替代 ^{16}O 后， T_c 平均下降 ΔT_c (约0.3—0.4K)。这说明晶格作用不大。另外，从氧化物高温超导体的电阻随温度的变化曲线来看，由于电子受到晶格的散射，在温度很高的区域还保持线性关系，而不象传统的金属超导体那样，在室温下，当载流子的平均自由程接近晶格常数时达到饱和。这说明在这种超导体中电子-晶格相互作用是比较弱的。

如前所述，铜氧化物的电导是在 CuO 面上发生的。铜的原子价是+2，即为 Cu^{2+} 。在 Cu^{2+} 的原子状态下，最外层的 3d 轨道上有9

个电子 ($3d^9$), 其能带是处于半填满状态。这样的由最外层是奇数个电子的原子组成的晶体, 一般来说是具有金属性。人们对 La_2CuO_4 进行了能带计算^[12], 都预言它有很大的费米面。这个费米面可以看成由 Cu-O 平面中的 $\text{Cu}3d_{x^2-y^2}$ 和 $\text{O}2p_{x,y}$ 键合 (σ_{sp}^* 反键) 而成的。

但是实验事实说明, 这类氧化物是有能隙的绝缘体, 只要在 La 位上有缺陷或有不等价离子掺杂, 或者在后者有不等价的 Cu 存在时, 才出现超导电性。Bi 系的氧化物也有类似情况。所以, 存在能隙可以看作是氧化物超导体的共同特征。因此, 为了解释 Cu 氧化物超导体的电子构造, 可以把 Cu 是二价的和具有能隙的绝缘体作为出发点。只是通过引入空穴以后才有导电性, 然后再考虑超导电性。这也是铜氧化物超导体具有低载流子浓度的原因。

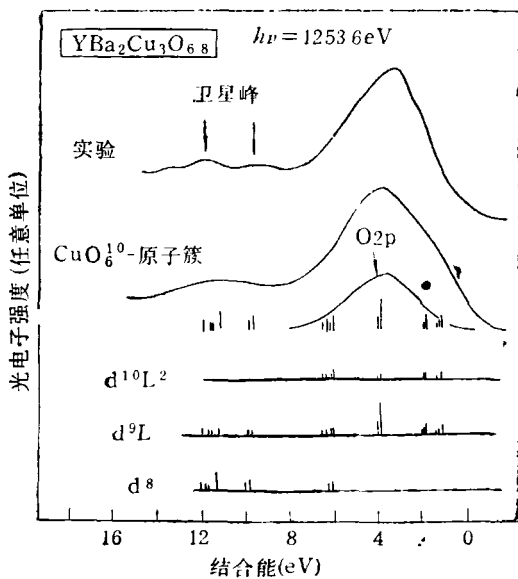


图3 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.8}$ 的价带光电子能谱和原子簇模型计算结果的比较^[13]

我们可以从图3的谱图中看到在结合能为 12eV 附近, 有个能带理论不能说明的卫星峰 (这个卫星峰是用差分的方法把 $\text{La}5\text{P}$ 和 $\text{Ba}5\text{P}$ 的浅层能级消去以后显现出来的)。这个卫星峰在金属 Ni , NiO 等 d 电子间的库仑相互作用能 U_{dd} 和能带宽度相比不可忽略时也会出现。 CuCl_2 也有此卫星峰。 CuCl_2 是 d 电子完

物理

全局域的莫特 (Mott) 绝缘体。这说明 Cu 氧化物超导体的 U_{dd} 也很大, 因此 d 电子也是局域的, 或接近局域状态。图3下方是根据原子簇模型进行计算的结果。和这二个卫星峰相对应的是 d 能级, 即相当于 d 电子二个空穴的束缚状态。在实验上, 这个状态可用共振光电子谱的方法来确定^[14]。根据 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 的共振光电子发射谱, 可以估计出 $U_{dd} \sim 5-6\text{eV}$ 。它和价带宽度 (8eV) 相比不可忽略, 因此, Cu 的氧化物超导体和过渡金属类似, 具有很强的 d 电子的相关作用。这就是说在同一个 $\text{Cu}3d$ 轨道上, 如果进入二个电子, 由于相互作用库仑能 U_{dd} 较大, 它们之间排斥力较大, 因而导致在 $\text{Cu}3d_{x^2-y^2}$ 的轨道上的一个电子比较稳定, 这个电子不太可能克服 U_{dd} 而移动到邻近的 Cu 原子位置上。这就形成了所谓莫特绝缘体。

三、反铁磁性

对于莫特绝缘体来说, 由于位于每个原子上的具有 $1/2$ 自旋的电子间的交换作用, 可以设想它成为反铁磁性物质, 即在相邻原子位置上的电子自旋互相配对。在实验上, 从 La_2CuO_4 的磁化率和温度变化的关系曲线, 可以得到反铁磁性的转变温度在 240K 附近。这在中子衍射, μ 介子自旋共振以及核四极共振等实验中也得到了证实。从相图看, 反铁磁性状态随着 Sr 的掺杂量的增加而迅速下降, 显示出金属性并成为超导相。其中间区域, 根据核四极矩共振测量的结果证明是自旋玻璃相^[7]。

实验也证明这种磁的有序状态和超导相是共存的, 并说明 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ 的反铁磁性的自旋相关距离和成分的关系。其相关距离随 Sr 的掺杂量的增加而减少。相关距离和空穴的平均分布间距大约相等。二个自旋间的相互作用能不变, 只是由于存在空穴而使相关距离缩短。这表明在超导相区域也存在自旋的相互作用。有人提出了和磁性有关的超导成因机构, 甚至提出了将两个互相反向排列的自旋作为基态的 RVB (Resonating Valence Bond) 模型^[15]。

四、空穴导电和其对称性

对 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ 和 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ 等超导体在常温下测量其霍尔系数是正的，因此说明参与导电的载流子是空穴而不是电子。对于具有绝缘体性质的 La_2CuO_4 ，如果用二价的 Sr^{2+} 来部分替代三价的 La^{3+} ，由于氧原子得不到足够的电子，实际上在化合物内就形成空穴。同样 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$ 中氧原子的含量增加时，体内空穴也增加。空穴的多少可以从霍尔系数的倒数

推算出来。所以，以上化学成分的改变通常称为空穴掺杂。实验表明，刚开始掺杂空穴时， T_c 随着空穴的浓度增加而增加，但当空穴浓度增加到一定程度以后， T_c 又开始下降。这说明空穴掺杂的量有一个最佳值。对于 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ 和 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ 来说， $x \sim 0.15$ ， $y \sim 0.2$ 。Nücker 等人^[16]用电子能量损失谱得到了很好的结果，他用能量为 3170 KeV 的电子束穿透厚度为 1000 Å 的氧化物超导体薄膜，测量入射电子能量的损失，结果如图 4 所示。 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ 和 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ 两组样品都在 528.5 eV 处有能量

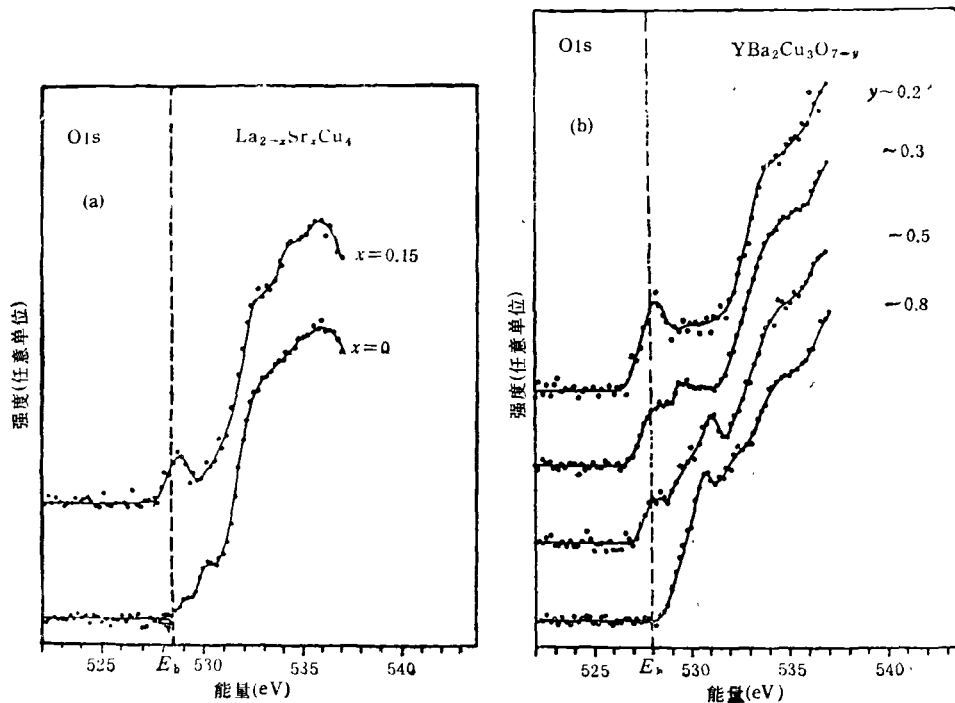


图 4 La 系和 Y 系烧结样品的电子能量损失谱仪 (EELS) 结果
可以明显看到由于空穴的存在导致在费米面附近产生新的状态

损失峰。前者当 Sr 掺杂恰好是 $x \sim 0.15$ 时，后者当氧的含量为 $y \sim 0.2$ 时，损失峰最为明显。这个能量损失值正好相当于电子从 $\text{O}1s \rightarrow \text{O}2p$ 跃迁的能量。这说明在 $\text{O}2p$ 上存在空穴。最近，他们对具有层状结构的 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ 单晶样品的测量结果表明，电子能量吸收具有各向异性，说明空穴上存在于 $\text{Cu}-\text{O}$ 二维平面上，即氧原子的电子轨道 $2p_x^2-y^2$ 和 $2p_x$ 的平面

上。Takahashi 等人^[17]用共振光电子谱的方法也得到了类似的结果。但是，还不能确定是 σ 键合还是 π 键合 ($\text{Cu}3d_{x^2-y^2} + \text{O}2p_{x,y}$)。对于 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ 有可能存在垂直方向的 π 键合 ($\text{Cu}3d_{z^2} + \text{O}2p_z$) [图 1(d)]。也有人认为空穴可能存在于正四面体顶端的 $\text{O}2p$ 轨道上。这些对称性的确定对于空穴和 $\text{Cu}3d$ 电子自旋相互作用的理解有重要意义。此外，当基态 d^9d^{10}

受激以后,可能形成 d^9L , $d^{10}L^2$ 和 d^8 的组态,其中 d^8 能级能量最高, d^9L 能量最低. 这也说明在 $O2p$ 上产生空穴比 $Cu3d$ 容易.

五、费米面

如上所述, La_2CuO_4 和 $YBa_2Cu_3O_{6.5}$ 是有能隙的绝缘体,空穴掺杂后逐渐由半导体变为超导体. 由于 $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$ 单晶在真空中有很好的稳定性,用同步辐射光源(光能量单色,可调)进行角分辨光电子能谱测量,可以测定其

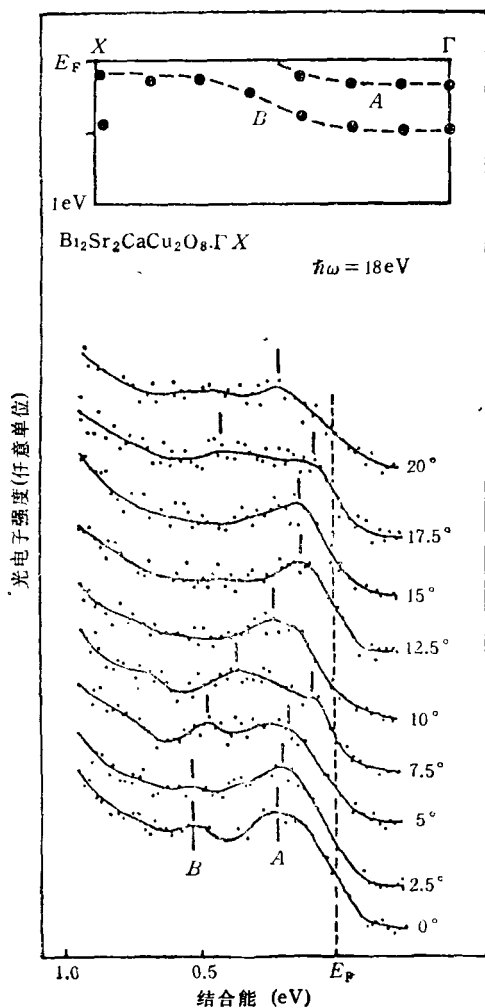


图5 $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$ 单晶在费米面附近的角分辨光电子能谱(图上部的小插图是根据该光电子能谱绘出的沿 ΓX 方向光电子的能量和动量的色散关系)^[17]

能带结构. 图5是它的角分辨光电子谱的结果和由此描绘出的费米面附近的能带的色散关系. $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$ 是层状结晶,能带的色散关系具有很强的二维特性. 根据能带计算,在沿 c 轴方向的能量色散很小 ($< 0.1eV$),可以忽略不计. 需要指出的是,图5中光源的能量为 $\hbar\omega = 18eV$,这相当于 $O2s-O2p$ 的激发能. 所以,当激发光源能量为 $18eV$ 时,产生了共振光发射. 如上所述,此时 $O2p$ 的离化截面最大. 从图5中可以看到明显的费米边. 这也说明对费米面能态密度的贡献主要来自 $O2p$ 的空穴,这和电子能量损失谱的结果一致.

在费米面附近,由于空穴掺杂形成一种“杂质态”,这种“杂质态”是由掺杂的 $O2p_{x,y}$ 空穴轨道和附近的 $Cu3d_{x^2-y^2}$ 空穴轨道的强杂化形成的,并且 $O2p_{x,y}$ 轨道成分占优势. 当空穴浓度增加时,这种杂质态的能级形成能带,在角分辨光电子发射中观察到 $0.5eV$ 的能量色散. 由此可以推测,氧化物超导体的电子构造可以分为两个部分,即在靠近费米面附近的区域内有能量色散,并形成费米面,另一部分是离费米面较远区域的由 $Ca3d$ 和 $O2p$ 杂化形成的局域态. 费米面的出现意味着存在一种所谓费米液体状态[有某一种相关作用的费米子(如电子、空穴)形成的状态,区别于金属中没有相关作用的电

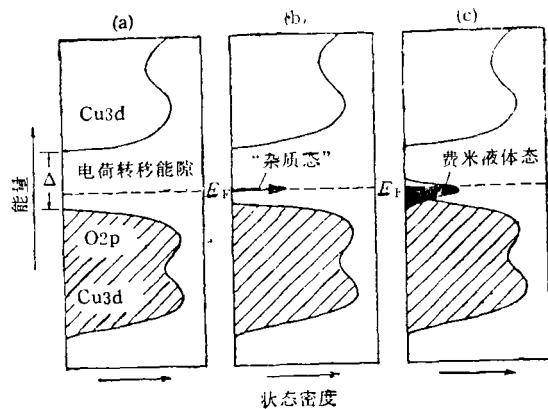


图6

(a) 根据扩展的 Hubbard 模型得到的电子构造模式图(未掺杂); (b) 当空穴掺杂后,形成“杂质态”; (c) 掺杂量增加到一定程度后,“杂质态”形成杂质能带,出现费米液体状态

正电子显微镜¹⁾

郁 伟 中

(清华大学现代应用物理系, 北京 100084)

用正电子代替电子作为入射束流可组成新的显微镜。正电子从固体表面的重发射受表面和表面层下空位型缺陷的影响, 因此正电子显微镜可用于无损探测和研究表面层下的缺陷。

自从电子显微镜发明以来, 其发展速度是极其迅速的, 已在各个领域发挥了重要的作用。目前人们正在为实现两个目标而努力。一是希望最大限度地提高空间分辨率。当电镜刚问世的时候, 其分辨率并不高, 而现在人们已用高分辨透射电子显微镜拍摄到原子点阵的清晰

子气体], 见图 6。

从能量的色散关系, 根据 $\frac{1}{m^*} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{d^2 E}{dk^2}$, 得到电子(空穴)有效质量和电子有效质的比 $\frac{m^*}{m} \sim 5-10$ 。

到目前为止, 氧化物超导体的超导机制尚未完全搞清。但根据现有的实验结果, 可以想象 Cu 在五个氧原子的配位场作用下原来五度简并的 d 能级分裂。其中能量最高的 $3d_{x^2-y^2}$ 能级配有一个电子。由于库仑相互作用大, 其局部的自旋和相邻原子的电子配对形成反铁磁性。O2p 轨道在费米面附近。由于掺杂空穴使费米面附近的态密度增加, 空穴在 $2p_{x,y}$ 轨道即 Cu-O 平面的几率最大。载流子空穴通过自旋相互作用形成库珀对, 呈现超导电性。高温超导体的电子状态, 似乎处在费米液体和被空穴掺杂的强电子相关的莫特绝缘体这样两种极端的概念之间的中间状态。当然上述说法并未得到普遍的认可, 如费米面和费米液体的存在, 空穴的形成和位置等还有争议, 特别对于电子导电的 n 型超导体 (Nd-Ce-Cu-O), 还有待于进一步研究。对于超导机制也有各种模型。这一切都期待着更精密的实验和更完美的理论解释。

的照片, 已使二千多年前德谟克利特的物质是由原子组成的大胆假设得到最直接的验证。另一个目标是利用各种束流(粒子或波)作为入射束流, 并结合各种不同形式的成象原理(如透

1) 本工作得到国家自然科学基金资助。

作者在写作过程中和赵忠贤、陈立泉、解思深、赖武彦等同志作过有益讨论, 在此表示感谢。

- [1] J. G. Bednorz and K.A. Müller *Z. Phys.* **B64** (1986), 189.
- [2] 赵忠贤、陈立泉等, 科学通报, **32**(1987), 661.
- [3] M. K. Wu et al., *Phys. Rev. Lett.* **58**(1987), 908.
- [4] H. Maeda et al., *Jpn. J. Appl. Phys.* **37**(1988), L209.
- [5] Z. Z. Sheng et al., *Nature* **322**(1988), 55.
- [6] J. Akimitsu et al., *Jpn. J. Appl. Phys.* **27** (1988), L209.
- [7] 北沢宏一等, 应用物理, **57**(1988), 2644; J. Fink et al., *IBM J. Res. Develop.*, **33**(1989), 372.
- [8] 李思和, 结构化学, 北京师范大学出版社, (1987), 175.
- [9] 藤森淳, 表面科学, **9**(1988), 19.
- [10] D. D. Sarma *Phys. Rev.* **B37**(1988), 7948.
- [11] D. E. Gough et al., *Nature*, **326**(1987), 855.
- [12] L. F. Mattheiss, *Phys. Rev. Lett.*, **58**(1987), 1024.
- [13] A. Fujimori, *Solid State Commun.*, **63**(1987), 657.
- [14] 石井等, 应用物理, **57**(1988), 828.
- [15] D. W. Anderson, *Science*, **235**(1987), 1196.
- [16] N. Nücker et al., *Phys. Rev.* **B37** (1988), 5158; *Phys. Rev.* **39**(1989), 6619.
- [17] T. Takahashi et al., *Nature*, **334**(1988), 691.