

在 μm 尺度,也许这是世界上最小的. 这表明我们已有相当的微加工能力. 目前介观物理的研究已列入国家基础研究的攀登计划,相信我国的物理学家定能在这一领域做出自己的贡献.

作者的研究工作受国家攀登计划资助,特此致谢.

- [1] G. J. Dolan and D. D. Osheroff, *Phys. Rev. Lett.*, **43**(1979),721.
- [2] E.世光,物理,19(1990),597.
- [3] A. D. Benoit et al., *Phys. Rev. Lett.*, **56**(1986), 1765.
- [4] R. A. Webb et al., *Phys. Rev. Lett.*, **54**(1985),

2696.

- [5] B. L. Altshuler, *JETP Lett.*, **41**(1985),648.
- [6] P. A. Lee and A. D. Stone, *Phys. Rev. Lett.*, **55**(1985),1622.
- [7] 顾本源,顾雷,物理,19,(1990),586.
- [8] 蒋平,物理,20(1991),11.
- [9] M. Büttiker et al., *Phys. Lett. A*, **96**(1983),365.
- [10] L. P. Lévy et al., *Phys. Rev. Lett.*, **64**(1990),2074.
- [11] V. Chandrasekhar et al., *Phys. Rev. Lett.*, **67**(1991),3578.
- [12] 周义昌,物理,22—11(1993).
- [13] B. J. van Wees et al., *Phys. Rev. Lett.*, **60**(1988), 848.
- [14] 郑厚植,物理,21(1992),646.

高温氧化物超导体:费米液体抑或非费米液体?

章立源

(北京大学物理系,北京 100871)

文章对高 T_c 氧化物超导体是否为费米液体问题作一评述. 文中以五条标准作为费米液体的定义. 就电阻率、霍耳效应、温差电势率、核磁弛豫、正电子湮灭、光电发射谱等一系列现象中出现的有关问题作了评估, 对有关各主要流派作了评论.

Abstract

In this paper the problem whether a high- T_c oxide superconductor is a Fermi liquid or not is reviewed. The Fermi liquid is defined by five criteria. The relevant problems which occur in a series of phenomena, including resistivity, Hall effect, nuclear magnetic relaxation, thermoelectric power, positron annihilation and the photoemission spectra, have been discussed. Some comments on the main schools have been made also.

迄今(1992年)人们对高温超导电性的机制问题尚未达成共识. 原来在1957年由巴丁、库珀和施里弗发展的对低温超导体有效的BCS超导微观理论是否仍适用? 是需要改造它还是需要全新的理论? 新材料的超导机制是否仍是电子与声子相互作用? 还是另外什么机制? 高温氧化物超导体正常态性质的诸多“反常”是否意味着费米液体描写在此已不适用? 当前众说纷纭,没有定论. 本文目的在于扼要描绘一下这种纷纭情况的轮廓,引出有关文献,并试图作一定的评论.

一、什么叫费米液体

什么是费米液体? 历史上一个重要的里程碑是朗道-费米液体理论,这是零温极限附近关联费米子系统低激发态理论. 概括地讲,费米液体有如下含义:

(1)准粒子概念有效. 这要求准粒子有足够的寿命 τ .

(2) 准粒子具有电荷($\pm e$)和自旋(σ).
(3) 系统在动量空间有费米面存在, 费米面内的体积与理想气体的相同^[1].

(4) 准粒子分布满足玻耳兹曼方程.
(5) 低温下比热随温度(T)的变化是线性关系(γT); 磁化率为常数.

上述第五条并非是独立的一条, 而是费米液体理论重要的标志. 在朗道-费米液体理论中, 当以裸粒子重组为诸准粒子时, 其质量重正化, 即 $m \rightarrow m^*$, 称 m^* 为准粒子的有效质量. 当 $m^* \rightarrow \infty$ 时, 则准粒子概念失效.

截至 1992 年, 人们对高温超导体的认识, 就其基本定性而论, 可分为费米液体与非费米液体两大派别(自然还有一些属于折衷的观点). 大家知道, BCS 超导微观理论是建立在费米液体框架内的, 所以, 高温氧化物超导体是否可归入费米液体范畴这一问题与其超导机制问题是密切相关的.

非费米液体派认为不能在费米液体理论框架内描写高温氧化物超导材料. 其基本论据为:

(1) 基于电声机制的传统的 BCS 理论无法解释处于液氮温区的超导转变温度值.

(2) 高温氧化物超导体正常态性质具有一系列“反常”表现.

(3) 高温氧化物超导材料具有一些不寻常的根本性特点, 例如低维性, 超导相与反铁磁的邻近性, 载流子密度低等. 人们设想由此可能产生与费米液体的根本不同的体系. 例如, 载流子密度低可引起足够强的未屏蔽的库仑作用, 这可能导致朗道-费米液体理论中的绝热近似不再成立.

持费米液体观点的人则强调问题的另一面.

(1) 已有若干理论可在 BCS 理论框架内经过推广或修正而得到处于液氮温区以上的超导转变温度值.

(2) 1991 年发现的大量实验事实表明: 基于局域密度近似(LDA)的能带理论, 在预测高温氧化物超导体的费米面以及费米面形状上取得了相当的成功^[2].

物理

(3) 在高温铜氧化物超导体正常态性质上所表现的一些“反常”现象并非它们所独有, 在以往历史上已有先例.

(4) 并非全部高温氧化物超导体全是低维的与反铁磁邻近的, 例如 $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$ 材料是三维结构各向同性, 而且这类材料中不含磁性离子, 因此, 在这类化合物中, 磁性不可能是对高温超导机制起作用的因素.

有些折衷意见, 如近费米液体态, “边缘”费米液体, 近磁费米液体和近局域化费米液体等. 在下面将稍提及.

二、来自实验的信息

下面看看有关实验给出的信息及讨论.

1. 电阻率

高温铜氧化物超导体的电阻率(ρ)在一个相当宽的温度范围内随温度(T)呈线性关系, 这被认为是一“反常”. 诚然, 按照费米液体而言, 电阻率的电子库仑散射贡献部分应是与 T 的平方成正比; 然而在一般金属中(如金属元素), 这个 T^2 行为通常只是在约小于 10K 左右的低温下才能观察到, 这时它是对杂质散射所引起的常数电阻项的一个修正; 在这样的金属中, 于室温下从未观察到上述的 T^2 行为. 另一方面, 电声作用对金属电阻率的贡献是:

$$\begin{aligned} \rho^{\text{ph}} &\propto T^5, & \text{当 } T \ll \omega_{\text{D}}, \\ \rho^{\text{ph}} &\propto T, & \text{当 } T > \omega_{\text{D}}. \end{aligned} \quad (1)$$

ω_{D} 为德拜频率. 求解电阻率的玻耳兹曼方程并作数值分析, 在计入电声作用的贡献后, 一般金属的电阻率从室温直到相当低的温度($\sim 50\text{K}$)范围内与温度 T 成线性关系是可能的. Pb 和 Nb 的实验数据就是如此, 而一般公认 Pb 和 Nb 属费米液体常规金属. 以上讨论只是说明, 就目前的 $\rho(T)$ 实验数据看来, 绝不能断然否定高温氧化物超导体为非费米液体. 然而, 与 Pb, Nb 等常规金属相比, 高温铜氧化物超导体电阻率值高, 而且在 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$ 中 $\rho-T$ 线性关系竟延伸到 10K 左右, 仍是奇异之处.

2. 霍耳效应

费米液体在抛物线结构情况下有 $R_H = \pm \frac{1}{ne}$ (R_H 为霍耳系数). 对于碱金属此式适用, 另外, 即使对于具有复杂费米面的常规金属, 如 Cu, Ag, W, Mg, Ca 等, 它们的霍耳系数在温度超过 $0.2H_D$ 到 $0.4H_D$ (H_D 为德拜温度) 时对温度的依赖也不那么明显了. 因此, 相比之下, 高温氧化物超导体霍耳系数随温度的显著变化行为是“反常”的. 它们的 R_H 在温度比超导转变温度稍大处有一极大值, 继而随着温度的上升; R_H 单调下降, 近似地有 $R_H^{-1} = \alpha(T + T_0)$ 的关系 (其中 α_0, T_0 均为正的常数).

然而, 一个很有意思的事实是, 将重费米子超导体的霍耳系数行为与高温铜氧化物的作对比, Levin 指出^[3], 当对其温度轴重新标度后, 重费米子超导体的霍耳系数行为与高温铜氧化物的对应行为十分相似. 重新标度为对 T 重新定标:

$$T^* = 100T \frac{\gamma}{\gamma_{CeCu_6}}, \quad (2)$$

γ 是电子比热线性项系数, $\gamma_{CeCu_6} \approx 1600 \text{ mJ/mol} \cdot \text{K}^2$. 有兴趣的读者可以参看文献[3]. 这里只是指出, 重费米子化合物中的 f 电子与高温铜氧化物中的 3d 电子相对应, 而在重费米子化合物中的 f 电子与传导电子之间的杂化则与高温铜氧化物中的 Cu 3d 及 O 2p 之间的杂化相对应. 对于重费米子化合物讲, 有一个相干温度, T_{coh} . 当 $T < T_{coh}$ 时, 重费米子化合物行如常规费米液体, 在这区域内, 霍耳系数为常数; 而在较高温下 ($T > 10\text{K}$), 重费米子化合物则向非正则费米液体行为过渡. 从理论上研究重费米子系统与高温氧化物超导体之间的霍耳系数对比是有待深入的有趣问题.

3. 温差电势率 (S)

温差电势率也是最常测量的一种输运性质, 它不仅可以给出有关载流子的信息, 且和技术应用有关. 高温铜氧化物超导体温差电势率最突出的特征是: 恰好在超导转变温度之上附近有一温差电势率的峰; 当温度继续上升时, 温

差电势率的值单调减小, 这似乎和半导体的温差电势率行为相近, 但是, 温差电势率的大小却是典型金属一般应具有的值, 即数量级约为 $10\mu\text{V/K}$, 这些“反常”行为令人注目.

4. 核磁弛豫现象

对于正则费米液体, 核磁弛豫时间 (T_1) 服从 Korringa 定律

$$\frac{1}{T_1} \propto T. \quad (3)$$

对于 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 系统, T_1 的“反常”在于: 对其氧位, T_1 服从 Korringa 定律; 而对其 Cu 位, 则在 $T > 120\text{K}$ 时, T_1 与 Korringa 定律的行为有显著偏离. 在其他高温铜氧化物超导体中于 Cu 位也观察到类似的结果.

然而, 问题的另一面是: 当将高温铜氧化物与重费米子化合物的核磁弛豫时间作对比时, 也看到两者间惊人的相似^[3], 这与霍耳系数的对比情况类似.

5. 有关高温铜氯化物超导体的费米面问题

高温氧化物超导体电子结构中的费米面是许多人关注的焦点. 费米面是否存在? 其性质如何? 角分辨光电发射谱(ARPES), 德哈斯-范阿耳芬效应(dHVA)以及正电子湮灭辐射角关联(ACAR)等是目前探测材料电子结构的有力的实验技术.

P. Lee 和 Nagaosa 使用正电子湮灭技术对非孪晶 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 的电子结构进行了研究^[2], 对其费米面的存在提出了强有力的实验证据. 分析结果表明, 至少对 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 的正常态而言, 其相当复杂的正电子湮灭谱可在常规能带理论框架内给予描述. 通过正电子湮灭技术研究 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 系统强有力地肯定了在二维 ACAR 实验数据中, 表现出 LDA 能带理论所预言的与 Cu-O 键带相关的费米面信号. 文献[2]还肯定 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 系统的费米面与 Luttinger 定理一致^[1]. 然而, 反对用费米液体描写高温铜氧化物超导体的一派仍然认为, Luttinger 费米面的存在并不意味着对其用费米液体描写是恰当的, 问题的关键是其准粒子概念是否有效.

其他还有如比热与磁性质,这里不一一叙述,读者可以参看文献[3].总起来讲,对于正则费米液体,在一些物理量中的电子贡献部分应为

磁化率 $\chi \propto$ 常数, $C_v \sim T + T^3 \ln T$, $\rho \propto T^2$,

$$R_H \propto \text{常数}, \quad \frac{1}{T_1} \propto T.$$

如上所述,高温铜氧超导材料的许多性质表现得相当复杂,目前需要的是对各种性质进行深入细致的实验及理论工作.没有明显论据可使人认为它完全不能用费米液体描写,但有奇异性有待研究.

三、对各派理论、观点的简要评论

反对用费米液体描写高温铜氧化物超导体的代表人物是美国的 P. W. Anderson. 初期(1987 年),他提出了共振价键态(resonant valence bond state, 简写为 RVB 态)理论^[4]. 这一理论是基于高温铜氧化物的低维性, 反铁磁的邻近性和载流子密度低等特点提出的. 与此相关的问题有 Luttinger 液体绘景^[5]以及对高温铜氧化物超导体的规范场表示^[6]. 这些理论的基本突出点是: 电荷和自旋自由度明确分开, 这与前述费米液体含义中第二点不同. Anderson 理论中的元激发是自旋子(spinon)和空穴子(holon). 他们提出的自旋子 S_α 无电荷但有自旋(自旋 \uparrow 或 \downarrow), 而空穴子(e_α)则具电荷 $+e$ 而无自旋. 在 $T=0\text{K}$ 下, 自旋子在动量空间占据 $k < k_F$ (k_F 为费米波矢) 而形成赝费米海(pseudo Fermi sea); 如果用其共振价键的初始想法, 这相当于 RVB 基态. 对母化合物绝缘体掺杂后, 系统偏离了半填充带, Anderson 在此得到一个自洽解表示: 掺杂后产生了空穴子; 当开始只有很少量的掺杂(δ)时, 空穴子很少并可能是局域化的; 当掺杂量增加时, 这些空穴子逐渐形成具有迁移性的“气体”; 在低温下, 空穴子“气体”发生玻色凝结从而导致超导. Anderson 理论认为, 在这种超导态中, 那些自旋子组成赝费米面依然无能隙, 于是当 $T \rightarrow 0\text{ K}$ 时就会有来自自

物理

旋子所贡献的线性比热项($\gamma^* T$). 许多高温铜氧化物超导体, 在其超导态, 当 $T \rightarrow 0\text{ K}$ 时, 观察到有一随温度线性变化的比热项. 对于本文第二节第 1 小节所讲的 $\rho(T)$ 线性关系也可由 Anderson 理论予以解释. 从物理上讲, 在高温铜氧化物的正常态下($T > T_c$), 只有那些在赝费米海表面附近数量级为 $k_B T$ 能量范围内的自旋子对玻色空穴子存在有效散射, 因而可以预期 $\rho \sim T$. 在文献[7]中, Anderson 还列举了其理论所能解释的其他实验事实, 读者可以参考.

值得指出, 一维 Luttinger 液体模型具有与 Anderson 上述理论相似的元激发. 然而, Anderson 理论目前要害问题是二维是否仍如此?

在简要介绍了 Anderson 派的观点后, 我们介绍一些近费米液体流派. 我们着重谈一下近局域化费米液体理论的观点. 这派观点, 在高温铜氧化物超导体系中, 载流子的局域化与退局域化的竞争对体系的性质起着重大作用. 从中子散射实验看出, 高温铜氧化物超导体在其母化合物绝缘态(掺杂为零)下具有局域化自旋. 当由于掺杂使系统中附加的空穴浓度增加乃至逐渐进入金属态时, 系统中的载流子局域化程度会逐渐变小, 但仍可保存有某种程度的、残存的准局域化. 前述的与重费米子化合物实验数据相对比, 更有力地增强了这种近局域化观点. 与重费米子化合物理论中的 T_{coh} 相类似, 在近局域化费米液体理论中, 对高温铜氧化物系统也假设有一个低能尺度, 以 ω_c 表示, 它大体上与系统中近局域化的 d 电子窄带宽度相当. 图 1 在温度(T)与铜氧化物空穴浓度(x)的相图中标出了 ω_c 作为 x 的函数(即图中阴影区). 在图 1 中左边低 x 区是绝缘态区; 在低 x 处, ω_c 变小(带宽愈益狭窄), 而在半填充能带极限, 则系统是 Mott 局域化绝缘体, 费米液体概念失效($m^* \rightarrow \infty$). 从图 1 看来, 当掺杂增大以至超过了高温铜氧化物超导电性的“最佳”组分以后, 系统进入了“过掺杂”区(图 1 中的大 x 值区), 这时系统行如费米液体. 在 ω_c (相当于

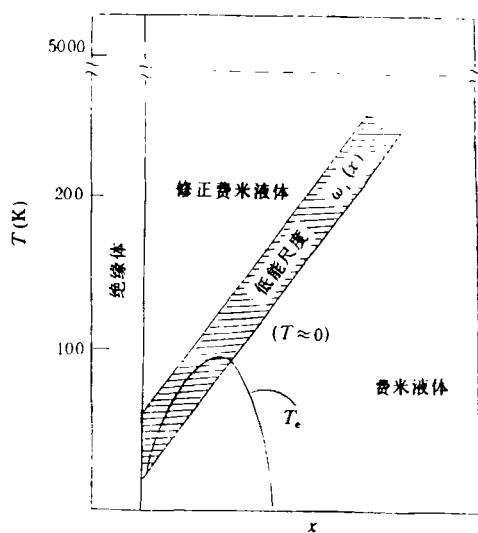


图 1 近局域化费米液体理论所建议的 T - x 图
 T_{coh})之上的区域,则与费米液体发生偏离.

在“最佳”掺杂以及“最佳”掺杂以下的 x 值下,高温铜氧化物的超导转变温度与 $\omega_c(x)$ 值非常接近,因此,在这些 x 区内的正则费米液体行为被其超导转变(转入超导态)所掩盖,而系统的正常态则在这些 x 区内不会表现出作为费米液体那样的随温度变化的经典关系.

双成分超导模型和近局域化费米液体理论密切关联. 高温氧化物超导体被发现之后,文献[8,9]分别独立地对高温氧化物超导电性提出双成分模型. 在文献[8]中,建议在高温铜氧化物超导体中有两个子系统(subsystems);一为传导载流子(巡游载流子或称自由载流子),另一为具有负关联能的近局域载流子成分. 双成分模型的基本点在于:(1)系统中存在局域化-退局域化的竞争;(2)高温氧化物超导体系统中有某种局域对关联存在. 自 1987 年以来,许多实验都表明,在高温氧化物超导体中有两类载流子共存,随着掺杂(掺 Sr, Ba 等)量的增加,这两类载流子之间的竞争有一个演化过程^[10-12]. 对于上述(2),最直接的实验证据是 Sugai 等人^[13]对 $Ba_{1-x}K_xBiO_3$ 系统的拉曼谱分析. 这一实验直接支持了文献[8,9]的观点,即巡游载流子与局域化双极化子的共存是导致高温氧化物超导电性的原因. 文献[13]以这种双成分机制

解释了高温超导电性,并且首次从理论上预言:由于这双成分的混杂(mixing)作用将引起在能隙区内有小量的载流子态密度存在. 后来的实验证实了这一点^[14]. 我们还曾指出,只要存在 λ (BCS 耦合参量),不管多么弱,都会在近局域化载流子系统中诱导出非对角自能从而产生相应的诱导能隙,因而混杂作用增强了超导态中的有效配对势;自由(或巡游)载流子的库珀对和近局域化对相互作用,彼此诱导产生了高温超导电性. 历史上在库珀提出库珀对概念之前,奥格(Ogg)曾提出局域化对以解释超导电性^[15]. 库珀对则是 1956 年提出来的. 上述对高温超导电性的图像可称为库珀对与奥格对相结合绘景. 用这种机制,我们对 $La_{2-x}Sr_xCuO_4$, $YBa_2Cu_3O_{7-x}$, $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10}$ 以及 $Ba_{0.6}K_{0.4} \cdot BiO_3$ 的超导转变温度、超导转变温度处的比热跳跃、超导相干长度、穿透深度和临界场等进行了理论解释^[16],对同位素效应, $2\Delta(0)/k_B T_c$ 比值以及 $T < T_c$ 靠近绝对零度的“剩余”电子比热线性系数也作了讨论^[17].

在 Varma 理论中^[18],其系统与费米液体有所偏离,但偏离的行为很弱,所以采用了“边缘”一词. 在 Varma 理论中存在着所有温度下对正则费米液体的偏离,这和近局域化(或近磁)费米液体方案不同. 后两者只是在充分高的温度下才与正则费米液体行为不同.

Schrieffer 提出自旋袋机制(spin bag)^[19]. 他们指出:两个空穴分别处于分开的两个“口袋”之能量代价比两个空穴共享一个口袋的要大;这就是说,自旋袋具有有效吸引势. Schrieffer 从理论上说明由此可产生 s 波配对的超导电性. 但 Schrieffer 与 Anderson 不同, Schrieffer 讲的是自旋 $\frac{1}{2}$ 的带电粒子之配对凝聚.

由上所述可以看出,各流派之间最突出的意见分歧是元激发的自旋与电荷自由度是否应分开. 从实验上看,目前没有强有力的证据证实两者应分开,问题有待进一步考察. 另一方面,就目前而论也并非各理论没有任何共识之处.

一个共识为,在高温铜氧化物超导体系统中存在局域化与非局域化的竞争与演化,在 Anderson 理论中也含这个认识,不过对其作用大小则各理论有不同认识.近来,对不同理论之间关系的研究也已出现.例如文献[20]的研究指出:双成分模型可以导致一单粒子自能,它完全等同于 Varma“边缘”费米液体理论所假设的,这一进展很值得进一步深入.另外,1991 年在美国 Argonne 开了高温超导体费米面研究会^[2],此后大家对 LDA 能带理论对高温铜氧化物超导体的适用性也有了更深入的再认识.美国的主要流派(如 Anderson 派,Varma 派,Schrieffer 派)之间也出现互相寻求共识的倾向.这些都说明人们对高温铜氧化物超导体是费米液体还是非费米液体的问题正在有所互相靠拢,克服早年的某种片面认识或强调;人们也期待实验提供进一步的证据.笔者认为,近费米液体理论值得重视并应加以完善.

- [1] J. M. Luttinger, *Phys. Rev.*, **119**(1960),1153.
- [2] Proceedings of the Argonne Workshop (March, 1991), “Fermiology of High-T_c Superconductors”, Published in *J. Phys. Chem. Solids*, **52**(1991),1411, 1493.
- [3] K. Levin et al., *Physica*, **C**, **175**(1991),449.

- [4] P. W. Anderson, *Science*, **235**(1987),1196.
- [5] P. W. Anderson, *Phys. Rev. Lett.*, **64**(1990),839.
- [6] P. Lee and Nagaosa, *Phys. Rev. Lett.*, **64**(1990), 2550; *Phys. Rev. B*, **43**(1991),1223,1234.
- [7] P. W. Anderson, *Physica C*, **153—155**(1988),527.
- [8] Zhang Li-yuan, *Solid State Commun.*, **62**(1987),491; Chen Changfeng, Zhang Li-yuan, *Physica B*, **147**(1987),175.
- [9] S. Robaszkiewicz et al., *Phys. Rev. B*, **36**(1987), 180.
- [10] A. Bianconi et al., *Solid State Commun.*, **63**(1987), 1135.
- [11] A. Bianconi et al., *Phys. Lett.*, **127**(1988),285.
- [12] Y. Ando et al., *Solid State Commun.*, **70**(1989),303.
- [13] S. Sugai et al., *Physica B*, **165—166**(1990),1241.
- [14] S. L. Cooper et al., *Phys. Rev. B*, **37**(1988),5920.
- [15] J. M. Blatt, *Theory of Superconductivity*, Academic Press, New York, (1964), 86.
- [16] Zhang Li-yuan and Zho Yu-sun, *Physica C*, **198**(1992),378; 姚承远, 章立源, 低温物理学报, **11**(1989),364.
- [17] 冷满华, 申江, 章立源, 低温物理学报, **12**(1990),14; Su Xi-ju et al., *Phys. Lett. A*, **143**(1990),489.
- [18] C. M. Varma et al., *Phys. Rev. Lett.*, **63**(1989), 1996.
- [19] J. R. Schrieffer, et al., *Physica C*, **153—155**(1988), 21.
- [20] B. R. Alascio, *Solid State Commun.*, **75**(1990),217.

硅光电集成的曙光 ——多孔硅的电致发光

施洪涛 郑有炓

(南京大学物理系, 南京 210008)

近两年来,多孔硅的发光特性已经成为国际半导体界的研究热点.介绍了多孔硅器件电致发光方面的研究进展,给出了多孔硅器件的基本结构以及相应的光谱响应,阐述了多孔硅固态器件的电致发光在硅光电集成发展过程中的重要意义以及目前尚未解决的问题,展示了它们在技术领域中的潜在应用.

Abstract

During the past two years, many research groups have been focusing great interest on the study of properties of luminescent porous silicon (PS). In this paper, we describe the current progress in electroluminescent PS devices, various PS device structures and corresponding optoelectronic parameters, combining with our recent research in this region. The