

- [7] I. Suemune et al, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 27(1988), L2195.
- [8] A. Taike et al, *Appl. Phys. Lett.*, 56(1990), 1989.
- [9] M. A. Hasse et al, *Appl. Phys. Lett.*, 59(1991), 1272.
- [10] 王迅,王杰,朱自强,物理22(1993),187.
- [11] H. Okuyama et al, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 30(1991), L1620.
- [12] M. A. Hasse et al, *Appl. Phys. Lett.*, 63(1993), 2315.
- [13] H. Amano et al, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 28(1989), L2112.
- [14] S. Nakamura et al, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 30(1991), L1708.
- [15] S. Nakamura et al, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 32(1993), L8.
- [16] S. ChiChibu, *J. Appl. Phys.*, 70(1991), 1648.
- [17] S. Chichibu, *J. Crystal Growth*, 126(1993), 635.
- [18] K. Koga et al, *Prog. Crystal Growth and Character.*, 23(1991), 127.
- [19] T. J. Whitley et al, *Electronics Lett.*, 27(1991), 1785.
- [20] L. Wetenkamp et al, *J. Non-Crystalline Solids*, 140(1992), 35.

固体 ^3He 中的核磁有序和固体 ^4He 中的超流动态¹⁾

曹 烈 兆

(中国科学技术大学物理系,合肥 230026)

摘要 固体 ^3He 在 1mK 附近发生核磁有序,本文介绍了它的磁相图、物理性质和理论模型。固体 ^4He 中有可能存在像液体 ^4He 和液体 ^3He 中出现的超流动态,对理论预言和实验上的探索进行了评述。

关键词 量子晶体,核磁有序,超流动态

Abstract Solid ^3He undergoes a nuclear magnetic ordering around 1mK. Its magnetic phase diagram, physical properties and theoretical models are discussed in this paper. A superfluid-like state might exist in the solid ^4He (this is called a supersolid state) as in liquid ^4He and liquid ^3He . The theoretical predictions and experimental Researches are reviewed.

Key words quantum crystals, nuclear magnetic ordering, supersolid state

氦原子是一个特别简单的体系。由于它们的相互作用势的吸引部分很弱,到低温下,量子力学的零点运动能量将起很大作用,使得氦在一个大气压下直至绝对零度也不固化。只有在高压下,减小每个原子可移动的空间才能使其固化。 ^4He 在 2.5MPa 变成固氦。 ^3He 由于质量更小,在 3.4MPa 才变成固体(图 1)。液体 ^4He 在 2.17K 发生玻色-爱因斯坦凝聚,从正常液体变成超流体。液体 ^3He 在 3mK 以下变成超流体。图 1 画出了相变曲线。所谓超流体,简单地说就是它们可以无阻地通过极细的毛细管或窄缝。这时粘滞系数实际上等于零。超流氦还有很多与普通液体不同的特性,有兴趣者

可看有关专著^[1]。

固体 ^4He 和 ^3He 也有很多有趣的现象,通常称它们为量子固体,它们的特性是量子力学的直接结果。固体 ^3He 中的核磁有序和固体 ^4He 中的超流动态是目前国际上的两个热门课题。

1 固体 ^3He 的核磁有序

^3He 固体有三种结构。从 3.4MPa 的熔化曲线向上,分别为体心立方 (bcc)、六角密堆

1) 1994 年 4 月 15 日收到初稿。

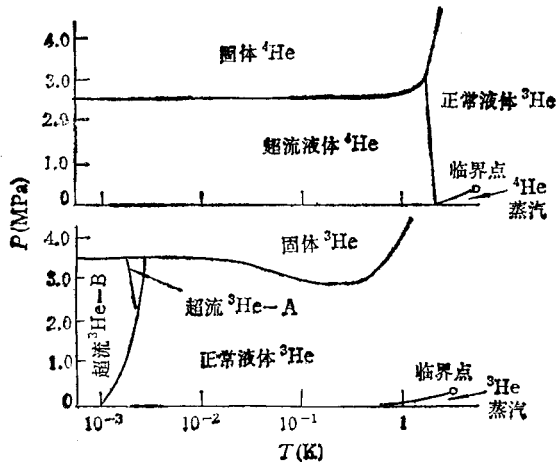


图1 ^4He 和 ^3He 的低温相图
(上下两图的温度坐标相同)

(hcp) 和面心立方 (fcc)。我们讨论的磁有序仅限于低压下的 bcc 固体。

与通常的固体不同，氦固体由于原子之间的间隙比较大(在 ^3He 固体中, 间隙约为原子间距的 30%), 原子和原子的交换过程极为重要。氦原子是核自旋为 $\frac{1}{2}$ 的费米子, 上述的交换就引起一个有效的核自旋之间的相互作用, 导致 ^3He 的核自旋在极低温下 (1mK) 有序, 引起从顺磁到反铁磁的相变。 ^3He 是目前在实验上观察到的由整个原子交换而引起核磁有序的唯一固体。图 2 给出了在熔化压力下的磁相图。实验上发现低温下有两个反铁磁相: 一个叫低场相, 磁场低于 0.45T; 另一个叫高场相, 在 $H > 0.45\text{T}$ 区域。下面分别对顺磁相、相变性质和两个反铁磁相的实验结果作一介绍, 然后给出目前的理论解释。

1.1 高温顺磁相的实验结果

当 $T > T_N$ (T_N 为反铁磁相变温度), 固体 ^3He 的核自旋体系处在顺磁相(图 2)。实验工作首先是在这个范围开展的, 就是在核磁有序发现以后, 仍有不少研究工作在 T_N 以上测量各种数据。这对理解反铁磁相的特性极为重要, 并且也给理论工作者提供了量上的信息。

实验工作始于 60 年代, 从测量的磁化率、比热和压强随温度的变化等数据可以看到早期

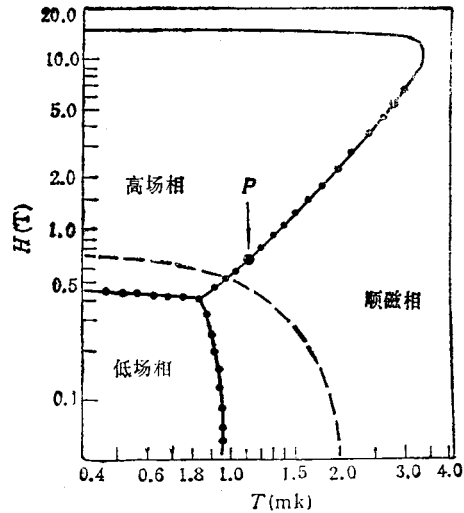


图2 固体 ^3He 在熔化压下的磁相图

●代表实验已经做到的区域, 实线代表环交换模型的理论曲线, 虚线代表海森伯模型的理论曲线。P 点表示从一级相变向二级相变的过渡点

的实验与人们已知的海森伯反铁磁性模型比较一致。海森伯模型考虑的是最近邻交换相互作用。70 年代初, 极低温技术得到较大的发展, 稀释致冷机可以在 10mK 左右稳定工作, 把它作为预冷级, 下面再接一级核去磁致冷或波美伦丘克致冷, 可使样品温度降至 1mK 左右^[2]。这时实验工作就延伸到更低的温度, 发现与海森伯模型相违背。

在 2—20mK 的比热测量^[3]表明:

$$C_v(T) = \frac{R}{4} \left(\frac{e_2}{T^2} - \frac{e_3}{T^3} \right),$$

其中 R 为气体常数, e_2 和 e_3 为系数。拟合数据得 $e_3 = +11(\text{mK})^3$, 但根据海森伯模型, e_3 应是一个大的负值。

用核磁共振技术测量了 10mK 以下的磁化率^[4], 发现与居里-外斯定律的偏离向正的方向; 而符合海森伯模型的反铁磁材料 (如 KNiF_3), 磁化率向负的方向偏离。对 ^3He 固体, 测得 $\theta = -3\text{mK}$, θ 是 $\chi = \frac{C}{T - \theta}$ 中的居里温度。 θ 的负值表明低温下的相变为反铁磁相变。

1.2 磁有序相

探索 ^3He 固体中磁有序的实验工作是从 70 年代初开始的。1971 年美国康奈尔大学的 Osheroff 等^[5]在 ^3He 熔化曲线在 3mK 以下发现了液体 ^3He 的超流动性。其实他们的本意是寻求固体 ^3He 的磁有序相变,但由于在熔化曲线上固液共存,没有找到固体中的磁相变,却意外地发现了人们多年期望的液体 ^3He 的超流转变。1974 年 Halperin 等^[6]首先观察到了 1mK 附近 ^3He 固体的熵 S 有一突然下降,并指出是一级相变。到 80 年代,进一步肯定了低场相的相变是一级相变,测出 $\Delta S = 0.442R \ln 2$ 和磁化强度 M 的突变。同时当 $H > 0.45\text{T}$ 时发现了高场相。低场相至高场相的相变也是一级相变。但从顺磁相至高场相的相变类型一直混乱不清,直至 1993 年才从实验上澄清。在 $H < 0.65\text{T}$ 时,属于一级相变;以上是二级相变,分界处在图 2 中的 P 点——三临界点 (tricritical point)。

低场相和高场相的磁结构是用核磁共振技术定出的^[7]。低场相的磁结构在图 3(a) 中给出。它是两个简单立方格子套起来的。磁场垂直于磁矩取向平面。如果把图 3(a) 整个转一个 90° ,磁矩取向就是上上下下 (up-up-down-down),故低场相的磁结构简称 uudd 结构。

高场相的磁结构是从磁化强度的测量获得信息的。实验上从 $H = 0.45\text{T}$ 至 7.2T 测得磁化强度 M 从 $0.6M_0$ 变化到 $0.75M_0$, 其中 M_0 为饱和磁化强度。由此可见,此相有很强的铁磁趋向。但在高场下已趋平,没有达到饱和磁化强度,不属于铁磁相。它的磁结构表示在图 3(b) 中,被认为是成角的正常反铁磁体 (canted normal antiferromagnet)。

1.3 理论解释

^3He 固体中发现的磁有序完全违背海森伯模型,主要表现在以下几方面:理论预言只有一个相(图 2 中虚线),实验发现两个相;理论预言 T_N 随磁场增加而降低,实验发现高场相的 T_N 随磁场增加而增加;理论预言在 2mK 发生二级相变,实验在 1mK 发现的是一级相变;再加上前述的高温数据上的矛盾。海森伯模型不

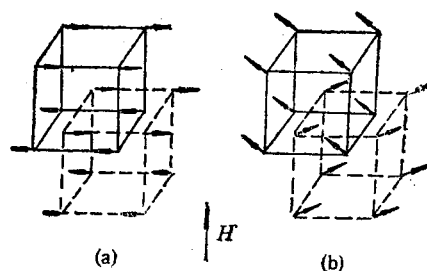


图 3 在体心立方的 ^3He 固体中磁有序的结构
(a) 为低场相的磁结构; (b) 为高场相的磁结构

能用于 ^3He 固体的磁有序解释。

在 ^3He 固体中引起磁有序的交流机制与电子磁性材料中的交流机制是完全不同的。 ^3He 中是整个原子的交换,不仅仅是电子,而且是电子加核,是实实在在的“硬球”之间的交换。在 ^3He 晶体中,虽然原子之间的间隙比其他固体都大,但此空间还不足以使两个原子可以互换,因而提出了三原子或四原子一起交换的环交换模型 (ring-exchange model)。1980 年 Willard^[8] 形象地描绘了这个图象:假如你在上班高峰期乘坐巴黎地铁,人与人之间挤得不能动弹,你想和前面的人直接对调位子,这简直是不可能的。你只有设法动员你周围邻近的两人或三人一起和你转动,才能换到前面一个位置去。这种情况正是大密度的 ^3He 固体中,把原子看作“硬球”的实际情况。

从量子力学的基本原理进行交换相互作用的计算是一件艰巨的工作。但对不同交换类型之间的关键却简单地由两个互相制约的效应所决定。量子晶体中交换的出现实际上是隧穿一势垒,势垒高度减小,交换增加;另一个因素是环交换中的路程长度,当长度增加,交换减小。三自旋和四自旋的交换比两个自旋的交换有更长的路程,但却有小得多的势垒高度,因为硬球的心是远远分开的。当交换数目 $n > 4$, 势垒高度将不会降低很多,但环的路程长度增加了。所以三粒子和四粒子的交换是有利的。在 bcc 晶格中,四粒子的环交换占优势,这是从理论计算与 ^3He 固体的实验结果比较而得出的,但不能忽略三粒子的环交换。

图 2 中的实线是环交换模型的计算结果。为了清楚起见，图中忽略了小的差别。如低场相的理论相变曲线与磁场轴的交点在 0.8T，而实验值为 0.45T；P 点的数值理论计算为 11T，而实验值要小得多，是 0.65T。理论计算不可能在数值上得到精确的值，这是可以理解的。但是，环交换理论的确给出了 ^3He 固体中有序相的基本特征。理论计算的低场相和高场相的磁结构、两相的物理性质等基本上与实验相符。理论还预言了高场相的相变曲线在 12T 处拐弯，到 15—20T 时与磁场轴相交。这个预言还待实验进一步证实。

2 固体 ^4He 中的超流动态

至今发现的超流动态有：液体 ^4He 、液体 ^3He 和金属中的自由电子。人们关注的另一个可能存在超流动态的对象是固体 ^4He ，理论上和实验上都研究得比较多，而且它是存在于固体中，这就更为特别。国际上有名的理论家和著名的低温实验室都在此领域一显身手。

首先提出在量子固体中存在超流动态的是 Penrose 和 Onsager (1956)^[9]，其后是 Landau 和 Lifshitz (1958)。至 70 年代和 80 年代有很多理论家作了这方面的研究，一致认为在量子固体中将出现超流转变。基本思想是：在量子晶体中，粒子在晶格位子附近有一个大的零点振动，它的能量由测不准关系得到。 $\Delta p \cdot \Delta x \sim \hbar$ (\hbar 为普朗克常数)。 Δx 可看作原子间距 a ，零点振动能量为 $E_0 = (\Delta p)^2/2m \sim \frac{\hbar^2}{2ma^2}$ (m 为粒子质量)。粒子质量越小， E_0 就越大，产生的空间涨落也越大。这种量子效应使晶体中存在的空位或杂质原子退局域。在足够低的温度时，它们可以在晶体中自由运动（温度越低，退局域的空位或杂质原子受到晶格振动和电子的散射越小）。因而可以发生玻色凝聚（玻色型粒子）或库珀配对（费米型粒子），出现超流动态。

在量子固体中呈现超流动态的强弱可用无

量纲的 de Boer 参数来衡量：

$$\Lambda \equiv \frac{\hbar}{\sigma\sqrt{m\epsilon}}$$

式中 σ 和 ϵ 可从 Lenard-Jones 势估计：

$$U(r) = 4\epsilon \left\{ \left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right\},$$

其中 r 是两原子之间的间距，括弧中前一项为排斥势，后一项为吸引势， $U(r)$ 为两原子之间的势能。几种固体的 Λ 值为： ^3He : 3.1; ^4He : 2.7; H_2 : 1.7; D_2 : 1.2; Ne : 0.6。最佳对象应是 ^3He ，但 ^3He 在 1mK 发生磁有序，使超流动态无法观察。 ^4He 就成为实验观察的主要对象。

固体 ^4He 中出现超流动态的是空位或杂质。实验上最有希望的是空位。空位有两类：一类是热激活空位，密度 $n_{th} = n_0 \exp(-E/kT)$ ，当 T 趋于零， n_{th} 也趋于零。此类空位不会发生玻色凝聚；另一类是零点空位，当 T 趋于零，空位密度保持有限值，在极低温下可能发生玻色凝聚。

理论研究对实验工作提出以下几点预测：超流转变温度 $T_c < 1\text{mK}$ ，超流密度 ρ_s 与空位总密度之比 $\rho_s/\rho < 10^{-4}$ ，超流动态最有希望出现在熔化曲线附近，要求把最高密度的空位锁进固体。

探索固体 ^4He 中的超流动态的第一个实验是 Andreev 在 1969 年做的，但文章未发表，只在会议上作了报告。以后日本的 Suzuki (1973)、莫斯科大学的 Tsymbalenko (1976) 和 Dyumin (1989) 做了类似的实验。他们均采用塑性流方法 (plastic flow)，测量应力-应变关系，从而判断是否是空位的迁移引起和有无超流转变。

实验上把一个 $\phi 6.4\text{mm}$ 的不锈钢球放在钢制的样品室内。用 $\phi 0.5\text{mm}$ 的不锈钢丝悬挂，钢丝上面接负荷室（测拉力），再接十字头（拉伸机），十字头以 10^{-4}mm/s 至 10^{-1}mm/s 的不同速度向上拉钢球，测量拉力和钢球在固体 ^4He 中的位移。图 4 画出了实验装置的下半部及钢球向上运动时固体 ^4He 的流动花样^[10]。实验测出拉力-位移曲线。随着位移增加，拉力一

开始迅速增加至最大值, 然后下降到一个稳定值。由于拉力正比于应力, 位移正比于切应变, 所以此曲线形状也是应力-应变的关系曲线。这种有一个尖锐的屈服点的曲线是典型的钻石结构的晶体(如 Ge) 的应力-应变曲线。后者却是人们早已研究清楚的, 这类晶体中的塑性流是由位错的运动引起的。在固体 ${}^4\text{He}$ 中的塑性流若是空位的运动所致, 拉力随位移的变化应是开始迅速上升, 然后达到稳态运动时趋一常值, 不会出现峰。塑性流的几个实验没有找到超流动态, 但从测量上给出了超流的临界速度 $v_c < 10^{-4}\text{cm/s}$ 。在理论计算中从未给出过 v_c 的任何信息。

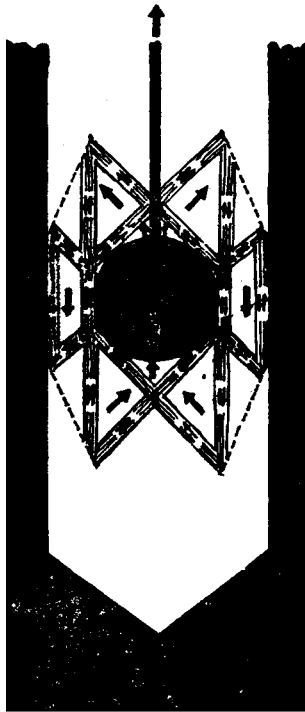


图4 钢球在固体 ${}^4\text{He}$ 中向上运动时, 固体 ${}^4\text{He}$ 在钢球周围的流动花样^[10]

后来一些著名的极低温实验室用传统的测量液氮超流转变的方法来探索固体 ${}^4\text{He}$ 的超流动态, 如扭摆法、有压差的液体(或固体)通过很细的毛细管、“U”管技术等。测量温度更低(4—30mK), 但仍是负的结果, 实验仅给出 $\rho_s/\rho < 5 \times 10^{-6}$ 。

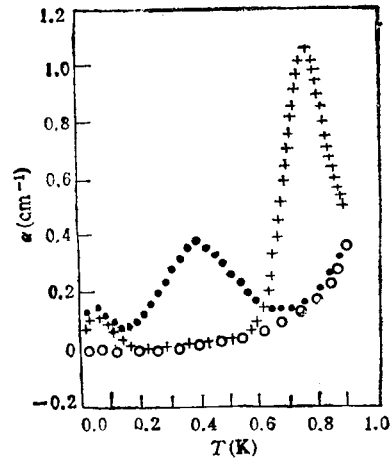


图5 超声波在固体 ${}^4\text{He}$ 中传播引起的衰减 α 与温度 T 的关系

○ 频率 10MHz; ● 频率 30MHz;
+ 频率 50MHz^[11]

1990年, Lengua 和 Goodkind^[11] 做了一个比较仔细的实验, 用的是超声方法。 ${}^4\text{He}$ 纯度很高, ${}^4\text{He}$ 中的 ${}^3\text{He}$ 杂质降低到 1.5×10^{-9} 。位错密度降低到 $7 \times 10^2\text{cm}^{-2}$, 以防止空位在缺陷处被钉扎。实验测量了不同频率下的声速和超声衰减随温度的变化, 其中衰减系数 α 的测量结果表示在图5中。在 30MHz, 50MHz 的衰减中存在两个峰, 而 10MHz 没有。理论分析认为: 10MHz 的衰减是由声子-声子和声子-缺陷子(defecton)的相互作用引起, 这些同样也应存在于 30MHz 和 50MHz 的衰减中。如果减去这部分, 剩下的两个共振峰到底是什么引起的? 作者认为高温部分较大的共振峰只有两种途径引起: 声波与局域的谐振子耦合(如位错), 此时共振频率与温度无关; 声波与行波(一种集体模)耦合。测量表明共振频率与温度有关, 应是后者。提出高温共振峰是超声波和空位气体的集体模引起的共振。这种气体当玻色气体处理, 对零点空位, 玻色凝聚温度 $T_c = 0.117\text{K}$ 。这刚好是图5中低温下的小共振峰的温度。这是第一个发现固体 ${}^4\text{He}$ 中空位超流动态的实验, 如果是真的, 将是一个很大的突破。但是凝聚温度竟然那么高, 其他的实验在此温度下都没有看到什么迹象, 的确让人怀疑。

不过也不敢随便否定,因为谁也没有使用如此高纯度的 ^4He ,也没有制备出如此低密度位错的晶体,甚至没有一个实验测量过位错密度.作者本人也无绝对把握,要等待别人实验证实.几乎在同时或稍后,佛罗里达大学^[12]和莱顿实验室用测量压力与温度的关系 $P_v(T)$ 来寻找超流动态.这是一种热力学方法,它在超流 ^4He 、超流 ^3He 和固体 ^3He 的核磁有序的发现上有过历史功绩.压力测量精度达到 1Pa,温度可达 1mK,但仍未测出任何超流动态的转变.

固体 ^4He 中空位的超流动态的探索并未结束.从实验上讲,以前的实验仅仅是各人使用自己的实验手段去“看”一下有没有此转变存在,缺乏系统研究.对杂质水平、样品制备条件等影响也没有认真研究.实验还可以向更低温度做.这些工作要花费很大精力,但值得去做.总之,这种探索是前景诱人,路途艰难,还等待

实验工作者去继续攀登.

参 考 文 献

- [1] J. Wilks and D. S. Betts, *An Introduction to Liquid Helium*, Oxford Clarendon Press,(1987).
- [2] D. S. Betts, *An Introduction to Millikelvin Technology*, Cambridge University Press, (1989).
- [3] J. M. Dundon and J. M. Goodkind, *Phys. Rev. Lett.*, **32**(1974), 1343.
- [4] M. Bernier and J. M. Delrium, *Phys. Lett. A*, **60**(1977), 156.
- [5] D. D. Osheroff, R. C. Richardson and D. M. Lee, *Phys. Rev. Lett.*, **44**(1972), 792.
- [6] W. P. Halperin, C. N. Archie, F. B. Rasmussen et al., *Phys. Rev. Lett.*, **32**(1974), 927.
- [7] D. D. Osheroff, M. C. Cross and D. S. Fisher, *Phys. Rev. Lett.*, **44**(1980), 792.
- [8] F. D. C. Willard, *La Recherche*, **11**(1980), 973.
- [9] O. Penrose and L. Onsager, *Phys. Rev.*, **104**(1956), 576.
- [10] H. Suzuki, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **35**(1973), 1472.
- [11] G. A. Lengua and J. M. Goodkind, *J. Low Temp. Phys.*, **79**(1990), 251.
- [12] E. D. Adams, M. W. Meisel, E. Suaudeau et al., *Bull. Am. Phys. Soc.*, **35**(1990), 1080.

多孔硅发光机理的新探索

俞鸣人 王迅

(复旦大学应用表面物理国家重点实验室,复旦大学李政道物理综合实验室,上海 200433)

摘要 自从 90 年代初次发现多孔硅发射可见光的现象以来,人们在其发光机理和可能的技术应用上作了许多工作,而发光机理则是开发实用器件的重要前提.该文在对当前研究动态作介绍之后,分析了一个涉及载流子在约束态和表面态之间转移的综合的多孔硅发光模型,并在研究固态接触的多孔硅发光二极管结构的瞬态特性之后,提出了载流子注入、约束和复合机理的定性假设.

关键词 多孔硅,发光机理,量子约束,载流子注入

1 硅材料能否在发光的应用上有所作为?

硅材料长期以来一直被认为在光学上没有应用前途,主要问题在于其间接带隙能带结构所带来的在光致发光(PL)和电致发光(EL)方面十分低下的量子效率.所以,尽管硅是公认研究得最为透彻并且已成为微电子学中占主导地位的材料,但一直被看作不能用来制造

诸如发光二极管和激光二极管等半导体光源.硅在发光方面的无能大大地限制了我们实现全硅光电集成的手段,缺少了硅基光学元件就难于实现成本合理的大规模光电集成电路.数十年来,为了提高硅的光发射效率,人们不断地努力寻找并尝试各种方法,包括在硅中人为地引入起到发光中心作用的杂质(稀土金属)和缺陷(辐射或热处理)的缺陷工程以及锗硅超晶格、量子阱等由材料结构来改变硅能带结构的能带工程等.1990年,Canham首次发现了多孔硅