

## 高温超导体电子态相图的新认识\*

闻海虎

(中国科学院物理研究所 国家超导重点实验室 北京 100080)

**摘要** 简要介绍了高温超导体的电子态相图及最近的一些发展.通过测量高温超导体的抗磁信号,发现在过掺杂的高温超导体中存在着抗磁信号的第二个异常转变.分析发现这个转变可能对应着超导畴之间的耦合场,从而推论高温超导体在过掺杂区可能存在着电荷在介观尺度或宏观尺度上的不均匀.结合国际上非弹性中子散射的数据和超流电子密度的数据,文章作者第一次对电子态相图提出了一个自洽的解释.这个结果如果得到其他方面的进一步验证,将对高温超导体机理的理解和更完善模型的建立起到重要指导作用.

**关键词** 高温超导体, 电子态相图, 超导凝聚, 相分离

## NEW UNDERSTANDING OF THE ELECTRONIC PHASE DIAGRAM OF HIGH TEMPERATURE SUPERCONDUCTORS

WEN Hai-Hu

(National Laboratory for Superconductivity, Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China)

**Abstract** Recent developments concerning the electronic phase diagram of high temperature superconductors (HTS) are presented. By measuring the diamagnetic superconducting signal, an unexpected second transition on the  $M(T)$  curve was observed in several types of overdoped HTS. Further analyses reveal that this is probably related to the coupling between superconducting clusters which are resulted from mesoscopic or macroscopic electronic phase separation in overdoped regime. To interpret the electronic phase diagram of HTS, we propose for the first time a picture that explains both the inelastic neutron scattering data and the superfluidity data. Our model, if further verified by other experiments, will certainly provide a useful guidance for theoreticians to establish a final model for HTS.

**Key words** high temperature superconductor, electronic phase diagram, superconducting condensation, phase separation

高温氧化物超导体都有一个铜和氧构成的铜氧面(CuO plane).理论计算和实验测量都发现,这个由 $\text{Cu}^{2+}$ 离子(外层有一个 $3d^9$ 电子)和 $\text{O}^{2-}$ 离子(外层为 $2p^6$ 电子)所构成的铜氧面(如图1所示),在未掺杂多余电荷时,具有反铁磁绝缘特性.这种二维反铁磁,借助于面间耦合而出现三维长程反铁磁.随着掺杂的进行,该铜氧面上的电子被拿走,在 $x = 0.02$ 时( $x$ 为每个铜位所拿走的电子数),长程的三维反铁磁被迅速压制,取而代之的是短程的二维反铁磁.随着掺杂的增加,到 $x = 0.05$ 左右时,超导开始出现.在 $x = 0.02$ 到 $x = 0.05$ 之间,一般认为出现的是自旋玻璃相,并且此区域对不同系列的超导体大小不一.当 $0.05 < x < 0.16$ 时,超导转变温度随着 $x$ 的增

加而增加.在此区域中,正常态电阻和其他性质的测量均表现出异常,集中表现为在远高于超导转变温度的地方,电子能量激发谱上出现了能隙.这与常规BCS型超导体的能隙打开与超导转变发生在同一温度的现象很不相同,因此人们把这一能隙称为赝能隙.目前关于这个能隙是否就是超导能隙还存在着很大的争议.另外正常态的很多特性都表明,在这个区域内,电子的运动行为不能用通常能成功描述金

\* 国家自然科学基金委杰出青年基金(批准号:19825111)资助项目,国家自然科学基金(批准号:10074078)资助项目,科技部主持的国家重点基础研究发展规划项目(批准号NKBRF-G1999064602)

2000-10-24收到初稿,2000-11-13修回



分成两个不同的区域(如图 2 所示),因此人们把这一点称为最佳掺杂点,其左边( $x < 0.16$ )是欠掺杂区,其右边( $x > 0.16$ )为过掺杂区<sup>[1]</sup>.关于这个电子态相图目前存在不同的解释,可以说理解这种抛物线形状的电子态相图及各个相区内所发生的物理过程就构成了高温超导体机理研究的关键.

在欠掺杂区, Uemura 等人发现了超导转变温度随着超流电子密度( $n_s$ )<sup>2/3</sup>呈很好的线性关系.加上正常态能隙的出现,因此他们提出在此区域中发生了玻色凝聚从而导致超导转变,到了过掺杂区,正常态出现类费米液体行为而提出了 BCS 型凝聚的图像<sup>[2]</sup>.因此,对于高温超导体这样一个单一的体系,存在着两种凝聚过程导致超导,这在物理上是不好理解的一件事.另外,把过掺杂区的超导转变考虑成 BCS 型凝聚,从概念上讲也有问题. BCS 型凝聚是指在费米面附近德拜温度薄能量壳层之内,波矢约为  $k_F$  的电子才有配对的可能,而对于过掺杂的高温超导体,他们的相干长度为 1nm 左右,这就意味着广阔动量空间里的电子都有可能配对.另外一个解释高温超导体抛物线型电子态相图的图像是量子临界相变<sup>[3]</sup>,它假设欠掺杂区和过掺杂区对应不同的基态,在零温发生量子临界相变.因此弄清楚过掺杂区的超导凝聚的过程对理解高温超导电子态相图极其重要.

超导体由于量子相干的结果,具有零电阻和宏观抗磁性能.我们通过测量欠掺杂和过掺杂样品的抗磁信号来研究上临界场的行为,因为它们能给出超导凝聚的信息.图 3 显示的是一块欠掺杂的超导体和一块过掺杂的超导体,它们的转变温度大约为 25K 左右,在弱磁场下只表现出一个转变,几乎没有太大的差别.这样两个转变温度相当,在电子态相图上以最佳掺杂点( $T_c = 36K$ )为中心对称的样品为我



图 3 具有相近转变温度的欠掺杂和过掺杂超导体在 20 Oe 外场中的超导转变

图 1 高温超导体所共有的铜氧面

[它是由  $Cu^{2+}$  和  $O^{2-}$  离子所构成四方网格.尽管  $Cu^{2+}$  的最外层是  $3d^9$  电子,属于半满填充,但由于电子之间的相互作用势太强(相对于带宽而言),以致于电子系统会形成电子晶体而非电子气体.铜位  $3d^9$  电子的轨道与氧位  $2p^6$  轨道杂化产生交换作用,最后形成绝缘的反铁磁长程序]

图 2 高温超导体的电子态相图

(对反铁磁母相进行掺杂后,电导会慢慢出现,超导会在右边的抛物线形状之下出现.最高转变温度的地方叫最佳掺杂,其左边称为欠掺杂区,右边称为过掺杂区)

属的费米液体理论来描述,因此人们把这个区域中的电子的行为称为非费米液体行为.当  $x > 0.16$  时,超导转变温度随着掺杂浓度的增加开始下降,而此时的正常态表现出类似于费米液体行为.角分辨光电子谱等实验发现正常态没有出现能隙,而扫描隧道谱的实验在正常态却看到了出现能隙的证据.当  $x > 0.30$  时,样品的超导转变温度为零,而在全温区表现出良好的金属特性.由于  $x = 0.16$  时,样品的超导转变温度最高,而且此掺杂浓度把电子态相图划

们研究电子态相图提供了很好的条件.当给这两个样品加上 1T 的磁场后(如图 4 所示),两个样品表现出了很大的差别:欠掺杂的样品只有一个超导转变,与很多欠掺杂和最佳掺杂的样品(如  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ )所表现的行为一样,过掺杂的样品具有两个转变,第一个转变发生的温度与欠掺杂的样品几乎在同样的温度(预示着两个样品的上临界场很接近),而在较低的温度发生了第二个转变.这与我们早先在过掺杂的  $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_6$  上所发现的结果一致<sup>[4]</sup>.



$\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ ,  $\text{Bi}-2212$ <sup>[5]</sup>,  $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  中发现. Geshkenbein, Joffe 和 Millis 提出,在过掺杂样品中可能由于氧的不均匀而导致超导电性的不均匀,因此他们提出所谓约瑟夫森耦合模型来解释输运中测量到的所谓的上临界场<sup>[8]</sup>.我们认为过掺杂区的电子相是不均匀的,也正是超导颗粒之间的约瑟夫森耦合导致第二个转变的出现.但是我们第一次提出在过掺杂区由于电子相的不稳定而导致了宏观尺度的相分离(这里的宏观尺度指颗粒尺寸至少大于超导相干长度).按照我们的模型,相分离的结果是出现超导畴和包围这些畴的不超导的良好金属相<sup>[9]</sup>.上临界场对应的是超导畴上开始出现超导电性的临界场,而第二个转变对应的是这些超导畴之间的约瑟夫森耦合(如图 5 所示).



图 4 欠掺杂超导体和过掺杂超导体在强磁场下超导转变 (可以看出,欠掺杂的超导体只有一个转变,然而过掺杂的超导体具有两个转变,其中第一个转变与欠掺杂的样品几乎在一起,表明两个样品具有相近的上临界场)

这里的第二个转变不可能是由于磁通体系的相变,而只能是对应样品超导抗磁的迈斯纳电流发生突变.在所谓场冷(FC)磁化的测量过程中,样品在磁场中被冷却到一个较低的温度,然后在升温过程中测量它的抗磁磁化.如果没有迈斯纳电流的显著变化,在此过程中,磁通线会逐渐地从超导体中排出体外,其结果是样品的抗磁磁矩会逐渐增大[如图 4 所示,两个样品在低温段的场冷(FC)磁化值会随温度缓缓升高].对于过掺杂样品在  $T_{c2}$  点所出现的抗磁磁化突然有一个减小,即所谓第二个转变确实不能用单一磁通体系的相变来描述<sup>[5]</sup>.这里的第二个转变只能理解为样品的迈斯纳抗磁突然有一个转变.值得提出的是,这里的第二个转变与 Mackenzie<sup>[6]</sup>等人 and Osovsky<sup>[7]</sup>等人较早期对过掺杂的  $\text{Tl}-2201$  样品的电输运的测量中所得到的所谓的极度正曲率的上临界场的结果重合.我们的结果清楚地显示,过掺杂区超导体的上临界场在转变温度附近也是具有很高斜率的,而不是像 Mackenzie 等人 and Osovsky 等人所认为的极度正曲率特性.

对于过掺杂区通过磁阻测量到的所谓异常上临界场行为,已经在诸多样品,如  $\text{Tl}-2201$ ,  $\text{Bi}-2201$ ,

图 5 欠掺杂样品和过掺杂样品的上临界场 [第二个转变可以被解释成因电子相分离所导致的超导畴之间的约瑟夫森耦合(如虚线所示)]

在同样的过掺杂样品上进行的磁输运测量也正好说明了我们这个观点<sup>[10,11]</sup>.我们的模型比 Geshkenbein, Joffe 和 Millis 提出的氧不均匀的说法更合乎逻辑.这是因为,第一,如果是氧不均匀所造成的不均匀超导电性,那么其颗粒尺度不会太均匀,因此不会对应一个明确的相变,而如果是电子态的相分离,则完全可以形成尺度均匀的相分离,从而在  $T_{c2}$  点导致一个明确的相变,如发生在约瑟夫森网络阵列中的相变;第二,对于很多高温超导体,在欠掺杂区掺杂氧是容易的,而在过掺杂区掺杂多余的氧极其困难,因此如果说第二个转变是由于氧不均匀造成的,

1) 对于像  $\text{Bi}-2212$  这样极度各向异性的超导体,即使是在欠掺杂区,由于层间耦合的建立,也可能使样品总体的迈斯纳抗磁有一个显著变化,因此有必要对获得极度过掺杂的样品进行仔细的甄别.



则此现象在欠掺杂区应该更容易出现,第三,过掺杂区的不均匀性已经在大部分的高温超导系列样品中出现,似乎是一个共性,而由于各个系列样品的结构有差异,如有些有双铜氧面,有些是单铜氧面,有些有铜氧链等等,因此氧进入的途径和数量也各不相同,所以更容易接受的图像是电子相失稳造成的不均匀,而非氧的不均匀。

下面,结合 Yamada 等人非弹性中子散射的数据<sup>[12]</sup>,我们用图 6 来明确我们的模型。如前面所说的,高温超导体的母相是一个绝缘反铁磁相。在非弹性热中子散射谱上,在 $(1/2, 1/2)$ 位置会出现对应反铁磁自旋涨落峰。当空穴掺杂到 0.05 后,伴随着超导的出现,这个峰会劈裂成 4 个小峰,它们的位置分别在 $(1/2 \pm \delta, 1/2)$ 和 $(1/2, 1/2 \pm \delta)$ 。这种劈裂被理解为来自自旋和电荷的非公度调制<sup>[13]</sup>。而  $\delta$  被称作非公度调制率。一般认为,电荷形成条纹后,条纹密度越高, $\delta$  会越大。Yamada 等人发现,当掺杂浓度达到最佳掺杂浓度即 0.16 时, $\delta$  达到最大。在过掺杂区, $\delta$  会基本保持恒定,表明电荷条纹的密度不会随着掺杂浓度的增加而继续增加。多余的掺杂电荷就会在电荷链上堆积,如原来是隔一个填一个,就可能变成全部填充,因此局域的超导电性就被破坏掉而出现金属性很好的区域,继续掺杂电荷,这个小的金属性很好的区域会逐渐长大并包围超导区。样品的总体超导(bulk superconductivity)只能通过超导颗粒之间的约瑟夫森耦合或邻近效应而建立起来。如果这些颗粒畴的相分离是静态的,则验证它的一个最有效的方法是采用可变温和可变磁场的扫描隧道显微镜(STM)。我们的模型急需理论工作者从电子态更细微和定量的角度去思考。最后,一切关于高温超导体的理论模型都必须能解释过掺杂区电子态的宏观相分离,因此我们的模型对将来的理论模型的建立起到很强的限制作用。

图 6 结合中子数据后对电子态相图提出的新的理解

致谢 感谢赵忠贤院士在此工作中给予的支持。此工作曾经得到甘子钊院士和 Thierry Giamarchi 博士的有益讨论,作者深表谢意。

### 参 考 文 献

- [ 1 ] Batlogg B. *Physica C*, 1997, 282—287 ; xxiv
- [ 2 ] Uemura Y J. *Physica C*, 1997, 282—287 ; 194 ;  
Uemura Y J. *Nature*, 1993, 362 : 605
- [ 3 ] Anderson P. *Science*, 2000, 288 : 480 ;  
Sachdev S. *Science*, 2000, 288 : 475
- [ 4 ] Wen H H *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 1999, 82 : 410
- [ 5 ] Wen H H, Li S L, Zhao Z X. *Phys. Rev. B.*, 2000, 62 : 716 ;  
Li S L, Wen H H, Zhao Z X. *Physica C*, 1999, 316 : 293
- [ 6 ] MacKenzie A P *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 1993, 71 : 1238
- [ 7 ] Osofsky M S *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 1993, 71 : 2315
- [ 8 ] Geshkenbein V B, Ioffe L B, Millis A J. *Phys. Rev. Lett.*, 1998, 80 : 5778
- [ 9 ] Wen H H, Chen X H, Yang W L *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 2000, 85 : 2805
- [ 10 ] Yang W L, Wen H H, Zhao Z X. *Phys. Rev. B.*, 2000, 62 : 1387
- [ 11 ] Wen H H, Yang W L, Zhao Z X. *Physica C*, 2000, 341—348 : 1735
- [ 12 ] Yamada K *et al.* *Phys. Rev. B.*, 1998, 57 : 6165
- [ 13 ] Tranquada J M *et al.* *Nature*, 1995, 375 : 561