

高温超导体的电子结构、反铁磁交换和磁性超导机制*

韩汝珊 郭卫[†]

(北京大学物理学院 北京 100871)

摘要 高温超导体中电子的自旋和电荷一样重要. 文章对高温超导体的电子结构、磁性相互作用和关于单层 $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ 存在超导态的最新实验结果作了扼要的介绍, 并指出, 电子的有效自旋耦合应当是产生高温超导电性的原因.

关键词 高温超导电性, 电子结构, 反铁磁交换, 电子自旋态

The electronic structure of high- T_c superconductors, anti-ferromagnetic exchange and the magnetic superconducting mechanism

HAN Ru-Shan GUO Wei[†]

(School of Physics, Peking University, Beijing 100871, China)

Abstract Electron spin is as important as electron's charge in high- T_c superconductors. In this article we give a brief overview of the electronic structure, magnetic interaction and recent experimental results for superconducting one-unit-thick layers of $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$. We conclude that the effective spin coupling of electrons is responsible for the origin of high- T_c superconductivity.

Key words high- T_c superconductivity, electronic structure, anti-ferromagnetic exchange, electron-spin state

关于超导电性的起源, 俄罗斯物理学家 Ginzburg 和 Landau 在 20 世纪 50 年代初就指出: 超导是一种电子有序现象. 1957 年美国伊利诺大学的 Bardeen, Cooper 和 Schrieffer 三人提出了著名的 BCS 理论, 从微观上解释了超导的起源. 在一般金属及化合物超导体中, 电子和晶格的相互作用会引起具有相反动量和自旋的电子之间的有效吸引势, 形成电子束缚对. 金属中处于正常态的电子服从费米统计, 而临界温度以下的超导电子则处于量子凝聚状态. 从量子统计理论可知, 量子凝聚通常是相互作用玻色系统的特征. 基态的粒子数占据为宏观数量级, 通常具有超流性. 超导基态即是由自旋 $S=0$ 的电子束缚对凝聚而成的宏观量子态. 超导转变从本质上说是晶格中的电子发生了超流转变. 而在 1986—1987 年间人们相继发现一些掺入杂质的铜氧化物具有很高的超导临界温度, 其中像钇钡铜氧化物的临界温度在 90K 以上. 在传统物理学中, 超流是一个低温概念. ^4He 的超流临界温度为 2.17K, 而大多数金属及化合物超导体的超导转变发生在 10K 以下. 高温超

导体的发现改变了人们的传统物理观念, 引发了广泛和深入的研究工作.

1 高温超导体的电子结构

高温超导现象存在于一类很特殊的铜氧化物中. 在强关联电子体系、非费米液体 $d-f$ -金属、乃至钙钛矿结构材料中, 超导铜氧化物是惟一具有高临界温度的超导体, 其中电子-晶格相互作用不是主导因素. 高温超导体不同寻常的物理特性是由它们的电子结构决定的. 所有的高温超导体都含有一个共同的结构单元 CuO_2 平面(见图 1), 人们相信它与高温超导的起源有直接的关系. CuO_2 面中 Cu^{2+} 离子的原子组态为 $3d^9$, 由于晶体场的作用, 原子能级发生劈裂(见图 2), 最外层的单能级 $d_{x^2-y^2}$ 轨道可以容纳两个自旋相反的电子. 如果考虑两个电子之间的库仑在位能, 则来自旋简并的 d 带又分裂成上

* 2003-06-20 收到初稿, 2003-07-17 修回

[†] 通讯联系人. E-mail: guow@pku.edu.cn

Hubbard 带和下 Hubbard 带. p 电子填充的 O 带则位于两个 Hubbard 带之间. 由于 O 带为满带, 具有这样电子结构的绝缘体称为电荷转移型绝缘体. 图 3 (a) 是 Uchida 等人通过光学测量方法确定的 La_2CuO_4 (LCO) 的电子结构^[1]. 如果我们在 LCO 中掺入一些 +2 价的 Sr 来置换 +3 价的 La, O 带中会出现空穴^[2] [见图 3(b)]. 在掺杂达到一定浓度时, 电子结构会发生显著的变化 [见图 3(c)], $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ (LSCO) 不再是绝缘体而是超导体.

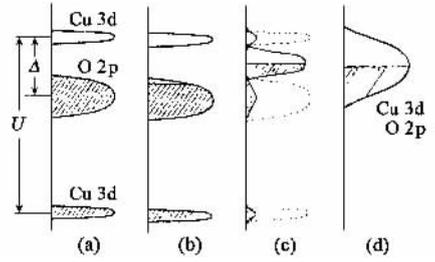


图 3 $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ 的电子结构

(a) 掺杂浓度 $x=0$ 时为电荷转移型绝缘体 (b) 掺杂使 O 带出现空穴; (c) 隙间态的形成 (d) 费米液体

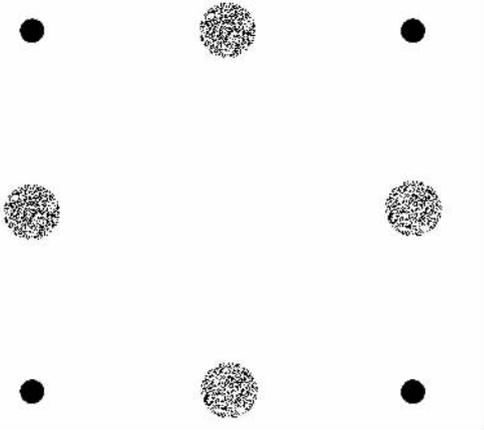


图 1 CuO_2 平面

(深色的点为 Cu, 浅色的为 O)

是空穴超导载流子, 然而, 人们观察到的反常霍尔效应又暗示 d 电子不应当是巡游的而是局域的 (在正常金属中, 电子由于受到外磁场作用偏转产生霍尔偏压, 霍尔数不随温度变化. 若金属中存在局域磁矩, 电子的轨道磁矩和局域磁矩的相互作用会产生左右不对称的散射, 霍尔系数随温度变化, 称为反常霍尔效应). 如果 d 电子是局域的, 那么超导电子对的 $d_{x^2-y^2}$ 对称从何而来? 什么是造成电子配对的相互作用? 这些问题构成了高温超导之谜. 关于二维结构中超导态的形成, 有些研究者认为, 需要引入层间耦合机制来说明载流子的配对凝聚. 人们如何从实验上肯定或否定层间耦合机制?

Bozovic 等人最近发表了关于单胞层厚度的 LSCO 超导结的测量结果 (Nature 2003 422 873). 由于 LSCO 单胞层只含有单层 CuO_2 面, 这项工作对于我们了解高温超导体的电子结构和超导态的形成具有重要意义. Bozovic 等使用改进了的分子束外延技术 (MBE) 生成单胞层厚度的最佳掺杂浓度的 LSCO 层, 相隔以未掺杂的 LCO 单胞厚度的绝缘层, 合成出 LSCO/LCO 层状结构. 关于掺入 CuO_2 平面的载流子的属性, Bozovic 等通过精确测量指出: LSCO 与 LCO 单个单胞层之间的绝缘态和超导态是不相混的. 两个层之间的电子能量差约为 $1 eV$. 在 LSCO 中, 存在有准二维的隙间态, 即超导态的能量位置是在 LCO 的能带隙中间. Bozovic 的结果和 Uchida 用光学测量方法得到的结果一致, 特别是被隔绝的单胞层 LSCO 仍保持有超导态.

那么, 单层 CuO_2 面是如何产生超导态的? 我们知道, 电子波函数由电荷和自旋两部分组成, BCS 超导体中的电-声相互作用是一种电荷耦合方式. 而高温超导体是磁性的. 电子强关联不是直接通过在位库仑作用, 而是以间接的方式通过自旋耦合表现出来的. 为了解磁性超导的物理图像, 我们首先

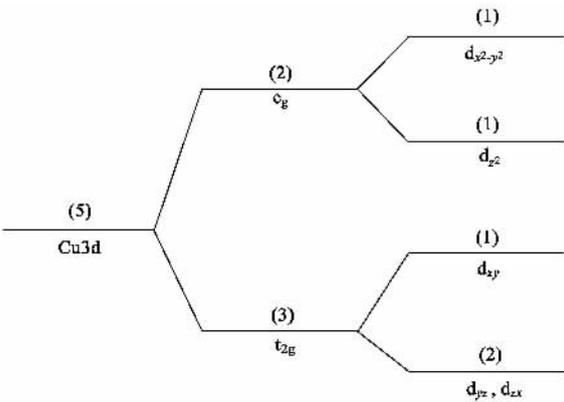


图 2 $Cu3d$ 能级在晶体场中的劈裂

人们通过磁通测量证实: 高温超导电流的最小电荷单位为 $2e$, 具有高临界温度的超导态仍由凝聚的电子对构成, 电子相干长度 ξ_c 约为 $15-20 \text{ \AA}$, 远小于 BCS 超导体的电子相干长度 ($\sim 10^4 \text{ \AA}$), 具有明显的局域特征. 许多实验显示出高温超导体的电子输运具有各向异性和准二维结构特征. 在 CuO_2 层面上, 电子对的轨道波函数呈现 $d_{x^2-y^2}$ 对称而不是像 BCS 超导体那样具有简单的 s 波对称. 由于 Hubbard 带的 d 电子具有 $d_{x^2-y^2}$ 对称性, 使人容易猜想 d 电子

需要考察高温超导体内的反铁磁交换作用。

2 高温超导体中的反铁磁交换作用

高温超导体的磁性来源于 CuO_2 面内的 Cu^{2+} 未满 d 壳层, 自旋 $S = 1/2$ 。Cu 自旋之间存在反铁磁交换。在 CuO_2 面内, Cu 位的间距为 3.8\AA 。由于相邻 Cu3d 电子轨道只有微弱的交叠, Cu 自旋之间的反铁磁交换来自于以 $\text{O}2p$ 电子为媒介的超交换作用(见图 4)。超交换作用的哈密顿量具有如下形式:

$$H_S = K \sum_{ij} S_i \cdot S_j,$$

其中 i, j 为相邻格位。反铁磁交换常数 K 与 p 电子跃迁至相邻 Cu 位 d 轨道的几率 ρ 有关

$$K \sim \rho^2 J_d,$$

K 的数量级为 0.1eV 。跃迁积分

$$\rho = \int d^3x \phi_d^*(x) V \phi_p(x),$$

其中 $\phi_p(x)$ 和 $\phi_d^*(x)$ 分别为 p 和 d 电子的 Wannier 态。 O^{2-} 离子的原子组态为填满的 p 壳层。掺杂使 O 位的 p 电子轨道有一定的空态几率占据。O 位缺少 p 电子将抑制 Cu 自旋之间的超交换。以 LSCO 为例, 随着空穴掺杂浓度 x 的增加, 反铁磁转变温度 T_N 下降。在 $x = 0.02$ 处, 反铁磁长程序消失。

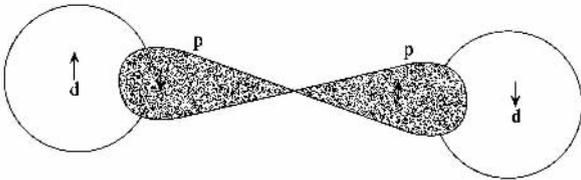


图 4 $\text{O}2p$ 中的一个电子跃迁到 $\text{Cu}3d$ 轨道上, 而另一个 $\text{O}2p$ 电子和另一端的 $\text{Cu}3d$ 直接交换, 在两个 Cu 自旋间形成超交换

超交换反映了局域 d 电子之间的自旋关联。而空穴掺杂将导致局域自旋和巡游电子自旋之间发生相互作用。这是因为 O 位的空穴占据抵消了 p 电子的在位库仑能, 使 p 和空穴附近的 d 电子能级发生相对位移和杂化。实验观察指出, 在最佳掺杂下, 轨道 $\text{O}2p$ 与 $\text{Cu}3d$ 之间存在混杂, 比例为 8:2。这个态是有相当的巡游性的扩展态, 具有金属性的迁移率。巡游性的 p 电子和局域 d 电子之间的杂化作用改变了母体化合物的电子能带结构, 电子态出现在原来的能带隙间位置[见图 3(c)]。p-d 电子的杂化导致巡游电子自旋和局域磁矩之间的反铁磁交换(近藤交换)作用, 其哈密顿量为

$$H_{pd} = -JS \cdot \sigma,$$

其中 $J < 0$, 取为常数, S 为局域磁矩, σ 为巡游电子的自旋。 J 的数量级为 10^{-2}eV 。如果仅考虑一个孤立的局域磁矩和巡游电子的相互作用, 那就是所谓的近藤问题。高温超导和近藤问题的区别在于: 局域磁矩之间存在关联。那么, 铜氧化物内的自旋相互作用如何产生超导?

3 电子自旋配对

未经掺杂的铜氧化物母体化合物中没有 p-d 杂化, 局域磁矩间的反铁磁交换很强。在这种情况下没有近藤相互作用发生。而空穴掺杂会在 CuO_2 面的反铁磁键中造成一些“缺陷”, 产生出一些准自由的局域磁矩^[3]。设想在这样一个准自由磁矩的附近有两个巡游电子和局域磁矩发生相互作用:

$$H_{int} = -JS \cdot (\sigma_1 + \sigma_2),$$

其中 S 为局域磁矩, σ_1, σ_2 为电子自旋。通过微扰论计算 H_{int} 产生的能量变化, 可以导出电子间的有效自旋耦合^[4]

$$H_{eff} = -\frac{1}{4}\lambda K (\sigma_1^- + \sigma_2^-)(\sigma_1^+ + \sigma_2^+),$$

其中 $\lambda = J/2K$ 为小参数。 H_{eff} 是吸引性的, 有束缚态的本征解。以局域磁矩为媒介的交换作用所导致的电子配对具有短的相干长度。潘庶亨等人用 STM 方法观察到 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ 的超导态在原子尺度下的不均匀性^[5]。这应当是实空间局域配对的特征。由于电子配对发生在与空穴相邻的 Cu 格点上, 所以自旋配对理论能很好地解释高温超导体的低超导载流子密度特征:

$$n_s \propto x.$$

上式的物理内涵未如其数学形式那样简单。因为超导载流子是电子型的而 x 为空穴浓度。和晶体内的晶格缺陷不同, 反铁磁背景中的“缺陷”是随空穴移动的。因而电子对可以从一个格点跳到相邻格点。电子通过自旋配对可使准二维的单胞层 LSCO 具有超导性, 而不需要借助更复杂的层间耦合机制。另一方面, 作为有效电子自旋耦合媒介的局域磁矩必须是 $S = 1/2$, 这又说明了 Cu 的特殊性。如果我们用 Zn 或 Ni 置换 Cu, 那么, 超导态和反铁磁性都会受到破坏。

4 电子对的自旋态

和 BCS 理论中的 Cooper 对有显著不同, 有效电子自旋耦合产生的电子束缚对自旋波函数是对称的而不是反对称的

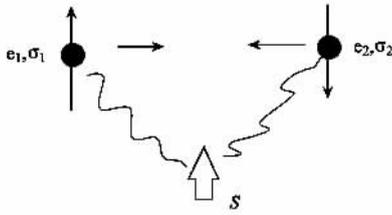


图5 两个自旋相反的电子和一个准自由的局域磁矩发生交换作用可以形成束缚对. 准自由磁矩的位置随空穴的移动变化

$$\chi_+ = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle),$$

BCS 超导体中 Cooper 对的自旋态为 $S = 0$. 高温超导体中电子对的自旋态应为 $S = 1, S_z = 0$. 由于电子对的自旋波函数是对称的, 它的轨道波函数必须是反对称的, 排除了 s 波配对的可能性. d 波对称是由于自旋波函数的对称性和晶场的对称性造成的. 这个问题容易发生误解, 这是因为二维的 $d_{x^2-y^2}$ 轨道波函数具有空间反演对称性. 从二维模型考虑, 自旋波函数必为自旋单态. 实际上, 高温超导体的 CuO_2 结构是准二维的, 电子对沿垂直于 CuO_2 面方向的运动受到限制. 我们观察到的电子对轨道实际上是三维电子对轨道波函数在 CuO_2 面内的投影. 三维空间反对称波函数的二维投影可以是对称的. Bloch 电子的 $l = 2$ 分波构成的电子对波函数在 CuO_2 面的投影具有 $d_{x^2-y^2}$ 对称. 超导态的 d 波特征应当是由 O2p 而不是由 Cu3d 电子造成的.

关于高温超导体中电子对的自旋态人们已经做了不少研究工作. 人们通过核磁共振、中子散射等实验测量了超导电子的自旋磁化率 χ_s , 人们得到的结果是:

$$\chi_s = 0.$$

这些结果被许多研究者引为高温超导体中电子对为自旋单态的实验证据. 实际上, 从核磁共振实验和中子散射实验得出的磁化率测量结果并不能确定由两个相反自旋电子构成的自旋波函数是对称的还是反对称的. 人们忽略了实验结果中隐含的 $S = 1, S_z = 0$ 对称自旋态的解释. 测量自旋态的有效实验途径是检测时间反演破缺效应. 如果高温超导体中电子对的自旋不为零, 以及背景磁场会使左旋光产生的电子跃迁几率 P_{fi}^+ 不等于右旋光产生的电子跃迁几率 P_{fi}^- , 即

$$P_{fi}^+ \neq P_{fi}^-.$$

不久前, Argonne 实验室的 Kaminski 等人通过圆偏

振光光-电效应发现 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ 的超导态存在时间反演破缺效应. 左旋光产生的光电流和右旋光产生的光电流存在 4% 的差异, 这个差异在 $T > T_c$ 时仍存在, 只是显著减小(见 Nature 2002 416 610). 时间反演破缺效应是磁性系统的物理特征之一. 而 Lake 等人通过对自旋隙对外场响应的测量, 也指出高温超导体中电子的微观相互作用是磁性的^[6].

5 电子相图

高温超导体家族具有一些普适的物理特征. 这些特征与它们共同具有的 CuO_2 结构有关. 从高温超导体的电子相图(见图 6)我们可以看到: 超导相在一定的掺杂浓度范围内存在, 在最佳掺杂附近, T_c 随掺杂浓度 x 的变化可以用普适的抛物型经验公式^[7]来表示, 即

$$\frac{T_c}{T_m} = 1 - \kappa(x - x_0)^2,$$

其中 T_m 为最佳掺杂浓度所对应的临界温度. $\kappa = 82.6, x_0 = 0.16$ 是两个无量纲的数. 正确的理论模型应给出 T_c/T_m 随 x 的变化, κ 和 x_0 的数值, 以及超导临界温度的上限 T_c^{max} . 从平均场理论我们可以得出 T_c 和电子束缚 E_b 之间的关系为

$$T_c = |E_b| \exp\left(-\frac{1}{N(0)V}\right),$$

其中 $N(0)$ 为费米面态密度. 自旋配对理论给出的电子束缚 E_b 与 λ , 以及 J 的大小有关. E_b 是高温超导体中电子耦合的一个特征能量, 它是随掺杂浓度 x 而变的. 这是因为超交换常数 K 随 x 的增加而减小. 如果我们计算 E_b 至 λ^4 项, 结果显示, 在 $\lambda^2 = 2/3$ 时 E_b 的强度达到极大, T_c 也达到极大. 因为 CuO_2 面内的电子对分布是准局域的, 跃迁能较大. 电子对之间等效的范德瓦尔斯势 V 较之电-声耦合要强约两个数量级. 取 J 的上限至 50meV, 我们可以得出 T_c^{max} 值约为 150K, 接近实验给出的数值. 对一个理论模型的判断往往要看它能否用基本相互作用常数给出实验规律中的无量纲数. 在自旋配对理论中, κ 值由反铁磁交换的两个基本常数 K 和 J 的比值决定:

$$\kappa = \left(\frac{2K_0}{J}\right)^2,$$

其中 K_0 是未经掺杂的母体化合物超交换强度, 比近藤交换 J 大一个数量级, 因此 $\kappa \sim 10^2$, 在实验参数范围内. 所以, 自旋配对理论又称为“K-J”模型. 尽管实验上测得的 κ 和 x_0 的值相差近三个数量级, 但这

两个量不是独立的. 如果我们取 $\kappa = 82.6$, 理论估算给出的 x_0 值为 0.17. 当掺杂浓度 $x > 0.2$ 时, 高温超导体的电子态变为普通的费米液体, 这是由 d 电子的褪局域化造成的. 随着 d 电子的褪局域化, 反铁磁关联消失, 超导态也随之消失. 由于篇幅所限, 我们省略了对高温超导体的元激发的讨论, 如自旋隙、赝隙和电阻率随温度线性变化等.

兰物理学家 Onnes 发现超导电性以来, 超导研究已经持续了九十多年. 时至今日, 人们对超导的认识仍未完全. 超导铜氧化物研究又显示出电子通过磁耦合方式实现超导的可能性. 超导和磁性是电子有序状态的不同表现. 超导序表现为巡游电子间的电子对关联, 而磁有序则表现为局域电子间的自旋关联. 这两种电子有序状态在高温超导体中是共存的, 其中 p 电子是局域 Cu 自旋间反铁磁关联的媒介, 空穴掺杂活化了 p 电子并弱化了反铁磁关联. 准自由的 Cu 自旋又成为以 p 成分为主的巡游电子配对的媒介. 高温超导体中的超导序和反铁磁序的共存表现为 O2p 和 Cu3d 电子之间的“互为媒”, 这应当是高温超导电性的核心物理图像. 导致高超导临界温度的原因是 CuO₂ 面内可以维持到较高温度的短程有序的反铁磁关联和有效电子自旋耦合, 而非载流子间直接的强相互作用.

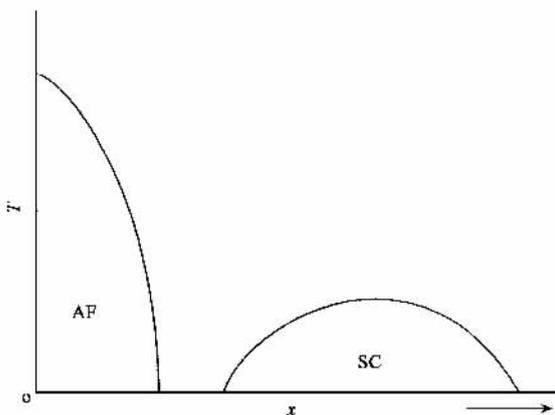


图 6 高温超导体的电子相图

AF 表示反铁磁相, SC 表示超导相. x 为空穴掺杂浓度, T 为温度

6 磁性和超导

早在 19 世纪人们研究总结电磁现象的规律时就发现了电与磁之间的对称性. 自 1911 年荷

参 考 文 献

- [1] Uchida S *et al.* Phys. Rev. B ,1991 43 7942
- [2] Romberg H *et al.* Phys. Rev. B ,1990 42 8768
- [3] Lavrov A N *et al.* Phys. Rev. Lett. 2001 87 :17007
- [4] Guo W , Han R S. Physica C ,2001 ,79 :364 ;2003 ,arXiv : cond-mat/0303155
- [5] Pan S H *et al.* Nature 2001 413 282
- [6] Lake B *et al.* Science 2001 291 :1759
- [7] Tallon J L *et al.* Phys. Rev. B ,1995 ,51 :12911



· 书评和书讯 ·

《如何提高科学基金申请质量》出版

自 1986 年国家自然科学基金委员会成立以来到现在, 年资助经费已从当时的 8000 万元人民币增长到 2002 年的近 20 亿元人民币. 国家自然科学基金对我国科技发展特别是对基础研究发挥着越来越重要的作用. 尽管资助面在不断扩大, 但资助率仍仅有 20% 左右. 显然, 这与人们普遍关注基金项目申请数量, 而忽视其质量有关. 《如何提高科学基金申请质量》一书由国家自然科学基金委员会靳达申研究员和车成卫副研究员 根据他们长期从事基金项目管理工作的体会编著而成. 本书以“如何提高国家自然科学基金面上项目的申请质量”作为主题篇, 就为什么要提高申请书质量; 填写申请书应注意的问题, 如何组织好基金申请等方面进行较为详细的解析. 此外, 本书又增加了有关科技管理、教育和人生方面的一些看法, 形成管理篇、学术篇、人才篇、道德篇、教育篇和人生篇等内容. 本书的内容互为表里, 道与术兼顾, 不仅仅从简单的技术层面谈问题, 而是从基金的本质出

发, 讨论了一些值得大家思考的问题. 相信这些问题清楚以后, 大家对基金申请会有更深入的认识和理解.

本书适用于科学基金的申请、执行和管理人员, 对广大科教界的人士也有一定的参考价值. 特别是对刚进入科研领域工作的青年学者寻求成功之路的起点大有帮助.

《如何提高科学基金申请质量》一书将于 2003 年 9 月由上海科学技术文献出版社正式出版发行. 定价 25 元/本. 欢迎各届人士购买. 欲订本书者请与上海大学科研处刘桂华联系.

通信地址 :上海市延长路 149 号

邮编 200072

E-mail : ghliu@mail.shu.edu.cn

联系电话 021 - 56331527

传真 021 - 56333049