

# 过渡金属化合物中的竞争序与多体合作现象\*

王楠林<sup>†</sup> 雒建林 陈根富

(中国科学院物理所 极端条件物理重点实验室 北京 100190)

**摘要** 文章简要介绍了过渡金属化合物所体现的层展现象和近几年作者所在研究组在几个不同过渡金属化合物系统开展的部分研究工作.

**关键词** 过渡金属化合物, 层展现象, 竞争序

## Competing orders and collective phenomena in transition metal compounds

WANG Nan-Lin<sup>†</sup> LUO Jian-Lin CHEN Gen-Fu

(Key Laboratory of Extreme Conditions Physics, Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

**Abstract** We present a brief introduction to emergent phenomena in transition metal compounds and highlight some of our recent research on several different transition metal systems.

**Keywords** transition metal compounds, emergent phenomenon, competing orders

在韩国浦项最近召开的一个关于 Emergent Materials Research 研讨会上,会议的组织者美国 Rutgers 大学的韩裔物理学家 Sang-Wook Cheong 教授问本文作者(之一)emergence 一词的中文汉字是如何翻译的,作者写出为“层展”或“呈展”. Emergence 是近年来在凝聚态物理前沿研究中出现最为频繁的词汇之一,但中文尚无标准译法.上述翻译源于冯端和金国钧先生的《凝聚态物理学》专著中<sup>[1]</sup>出现的译法和于渌先生多次报告所用的词汇.按照现在广泛接受的解释,emergence 是指复杂系统会呈现出其组成单元本身完全不具有的全新的集体行为和性质.虽然早在 19 世纪,心理学家 G. H. Lewes 就使用和指出 emergence 的上述意义,但在凝聚态物理领域,emergence 概念的流行源于凝聚态物理领域两位诺贝尔奖获得者 P. W. Anderson 和 R. Laughlin 思想的影响和广泛传播.在物理学科,传统上人们自觉或不自觉接受的理念是还原论,即把认识物质世界归结于认识构成物质的分子、原子,或组成原子的原子核、基本粒子等等,以为理解了基本粒子的性质和它们间的相互作用就会对宏观物质的性质完全理解.1972 年,Anderson 在“Science”杂志发表一篇题为“more is different”的文章<sup>[2]</sup>,文中指出:“将万事万物还原成简单的基本规律的能力,并不蕴含着从这

些规律出发重建宇宙的能力.……面对尺度与复杂性的双重困难时,重建论的假定就崩溃了.由基本粒子构成的巨大的和复杂的的集聚体的行为并不能依据少数粒子的性质作简单外推就能理解.与此相反,在复杂性的每一个层次之中会出现全新的性质,……我们看到总体并不仅仅是变多,而是与其部分之和非常不同.”Anderson 的思想与还原论观念尖锐对立,但得到 R. Laughlin, D. Pines 等著名凝聚态物理学家的极力支持和宣扬<sup>[3-5]</sup>.在国内,于渌先生在多次报告中介绍层展现象,指出相变和临界现象是层展现象的最好例证.

的确,在凝聚态物理前沿研究领域,最受关注的现象是各种合作现象、竞争序、自发对称破缺等等,它们不是每个分子、原子、电子自身所具有的性质,而是当它们作为整体集合所展现出来的.这在过渡金属化合物和相关材料中有大量例证并正在不断积累新的现象.过渡金属化合物中由于存在电荷、自旋、轨道、晶格等多重自由度以及它们之间的复杂相

\* 中国科学院知识创新工程、国家自然科学基金(批准号:10774181)、国家重点基础研究发展计划(批准号:2006CB921301)资助项目

2008-05-25 收到

<sup>†</sup> 通讯联系人. Email: nlwang@aphy.iphy.ac.cn

互作用,不同的量子涨落互相竞争或合作. 很多人相信,这些材料中所表现的“非常规的”、“奇异的”的电子态行为,如超导电性,庞磁电阻、电荷或自旋密度波不稳定性,各种电荷有序或轨道有序,金属-绝缘体转变,量子相变,重费米子现象及很多不清楚的“hidden order”等等,均是复杂体系的层展现象.

在过去的几年中,我们工作在这一领域,经历了几个不同过渡金属化合物前沿研究中出现的令人激动的、有重要科学意义物理现象的发现和进展. 本文选择几个体系所开展的部分工作简要介绍,它们均具有复杂的竞争序和不同的自发对称性破缺.

## 1 $\text{Na}_x\text{CoO}_2$ 体系性质研究

$\text{Na}_x\text{CoO}_2$  是 2003 年之后受到广泛关注的一个过渡金属化合物系统. 该系统引起人们的兴趣首先在于发现其特殊的热电行为. 当 Na 含量较高时( $x \sim 0.7$ ),该系统具有很大的热电势但同时又有较好的导电性,作为一种奇特的热电材料具有潜在的应用价值<sup>[6]</sup>. 随后由于发现 Na 含量较低时(1/4 至 1/3 之间)通过在晶体结构中插入水分子使得 Co 的 3d 电子可超导<sup>[7]</sup>,该系统受到人们极大的重视并形成研究热潮. 很多人认为它可能是除了铜氧化物高温超导体之外的又一种掺杂的 Mott 绝缘体. 由于该系统具有二维三角格子结构,因而被认为是自旋液体理论合适的模型系统<sup>[8]</sup>. 另外,细致的研究表明,该系统实际上具有非常丰富的物理相图(图 1),呈现不同有序相和涨落的竞争. 该系统在 Na 含量较高时( $x > 3/4$ )具有长程磁有序;低于 3/4 高于 1/2 时被称为居里-外斯金属,即其导电性方面具有较好的金属行为,但磁性表现出局域磁矩行为,更类似于绝缘体,与此相关联,其高温的热电势也比通常的金属至少高出一个量级;在  $x = 1/2$  附近,则首先在室温附近会开始出现 Na 原子有序排列,降温到 88K 时,出现 Co 自旋的有序排列,形成另外一种长程磁有序相,50K 左右进一步形成电荷有序,同时发生金属绝缘体相变,进一步降低 Na 含量( $x < 1/2$ ),系统又进入金属状态,但其磁性与 Na 含量较高时完全不同,被称为顺磁金属<sup>[9,10]</sup>. 需要说明的是,该图所显示的复杂相图不过是诸如铜氧化物、锰化合物等众多材料各自层展的复杂相图的一个例子<sup>[11]</sup>.

虽然插入水分子后超导电性的发现是导致人们广泛关注该系统的直接原因,但由于获得高品质水分子插层单晶样品的困难,已有的研究主要集中在不加水的  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  系统物理性质上. 理解该系统的

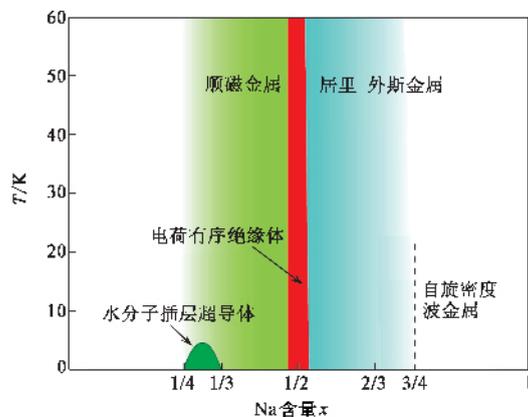


图 1  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  体系的电子相图<sup>[10]</sup>

出发点可从  $x = 0$  或  $x = 1$  开始. 当  $x = 1$  时, Co 是 3+ 价, d 轨道有 6 个电子. 在  $\text{CoO}_6$  八面体晶体电场下,  $\text{Co}3d$  轨道能级发生劈裂, 形成  $t_{2g}$  和  $e_g$  能带. 对  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$ , 其  $\text{CoO}_6$  八面体被倾斜和压缩,  $t_{2g}$  和  $e_g$  能带会进一步发生劈裂, 其中  $t_{2g}$  能带劈裂为一个  $a_{1g}$  和两重简并的  $e'_g$  能带. 由于  $t_{2g}$  和  $e_g$  能带间劈裂很大 (LDA 计算约为 2.5eV), 6 个 d 电子将不再按照洪特规则占据, 而是占据低能的  $t_{2g}$  相应的三个能带 (即所谓低自旋态). 这样  $t_{2g}$  能带全满,  $e_g$  能带全空, 系统是宽带绝缘体. 而当  $x = 0$  时, Co 是 4+ 价, d 轨道有 5 个电子. 这样  $t_{2g}$  的最高一个能级只有一个电子, 相应的有一个半满能带. 考虑到可能的强电子关联效应, 该半满能带发生劈裂, 则  $x = 0$  情形被认为是 Mott 绝缘体. 这样, 当  $0 < x < 1$  时, 一种观点认为, 该系统是由  $x = 0$  的 Mott 绝缘体掺杂电子而来, 而另一种观点认为是由  $x = 1$  的宽带绝缘体掺杂进空穴而来. 哪种图像更合适依然是目前争论的课题.

依照 LDA 计算,  $a_{1g}$  能带跨越费米能形成一个以  $\Gamma$  为中心的大费米面, 而  $e'_g$  能带也跨越费米能, 形成布里渊区边界附近 6 个小的费米面<sup>[12]</sup>. 角分辨光电子能谱证实大费米面的存在, 但并未观察到 6 个小的费米面<sup>[13,14]</sup>. 最近细致的光电子能谱实验表明, 这些  $e'_g$  构成的能带实际上位于费米能以下 200 meV 处, 且不随 Na 含量和温度发生变化<sup>[15]</sup>. 另外能带计算也表明, 如果考虑进适当的电子间库仑排斥能  $U$ , 这些  $e'_g$  能带的确可能完全沉入费米能以下<sup>[16]</sup>.

我们利用输运、磁性、热力学、光学等手段对该体系的物理性质进行了系统研究, 揭示了一系列新的现象和其中的物理过程. 例如, 在我们在对 Na 含量较高的样品初期研究时, 虽然当时有部分实验表

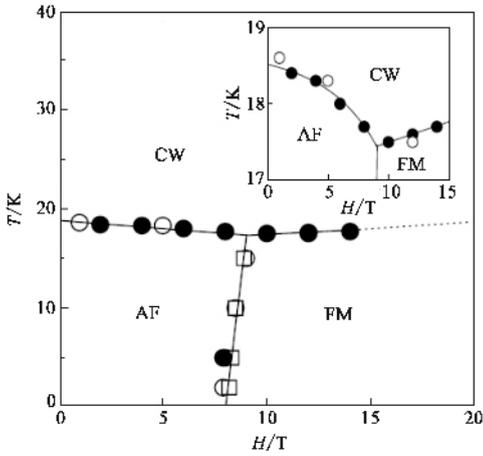


图2  $\text{Na}_{0.8}\text{CoO}_2$  具体磁场下 ( $H//c$  方向) 的相图<sup>[17]</sup> (图中, CW 表示居里-外斯顺磁性, AF 表示反铁磁性, FM 表示铁磁性)

明低温下 (小于 20K) 存在反铁磁有序, 但并不知道 Co 离子平面内是铁磁还是反铁磁关联. 我们系统研究了高 Na 含量样品的比热、磁化率和电阻率, 首次在  $x=0.85$  的样品中发现低温下存在由磁场诱导的反铁磁有序到弱铁磁关联的混磁相变, 这一相变仅发生在磁场沿  $c$  轴方向且高于 8 T 条件下, 近一步的分析揭示出这一混磁相变是磁矩由  $c$  方向突然躺倒到面内的 spin-flop 导致. 我们指出, 高 Na 含量样品的基态是面内铁磁, 面间反铁磁的 A 型反铁磁结构, 并得到了  $\text{Na}_{0.85}\text{CoO}_2$  晶体在低温下的完整的磁相图 (图 2)<sup>[17]</sup>. 混磁相变以及所提出的磁性关联图像被随后的中子实验所完全证实<sup>[18]</sup>. 我们研究了具有电荷有序的  $x \approx 0.5$  晶体样品磁阻随角度变化规律 (磁场在  $ab$ -平面内转动), 发现  $c$  方向电阻随磁场在面内转角的变化出现 2 度、4 度和 6 度的振荡. 由这些振荡以及它们随温度的变化证明,  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  体系具有很强的自旋-电荷耦合, 揭示出此材料中的磁有序、电荷有序以及它们的竞争关系<sup>[19]</sup>. 与中国科技大学陈仙辉研究小组合作研究了  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  样品各向异性电阻率以及电子输运性质随 Na 含量和插层水分子的演化规律<sup>[20]</sup>. 研究了 oxonium ( $\text{H}_3\text{O}$ ) 插层导致的掺杂效应和电荷有序<sup>[21]</sup>. 从磁输运测量确定出 Na 含量  $x=0.55$  样品低温下存在  $ab$  面内的铁磁关联, 以及电荷与磁结构的强烈耦合<sup>[22]</sup>.

光电导谱是物性研究的一个重要实验手段, 它可提供固体中准粒子激发和材料中电子状态与电子结构方面的丰富信息, 对认识材料的物理性质和背后的机理有很重要作用. 我们研究了不同 Na 含量区域的光电导谱, 对  $x=0.7$  附近的居里-外斯金属

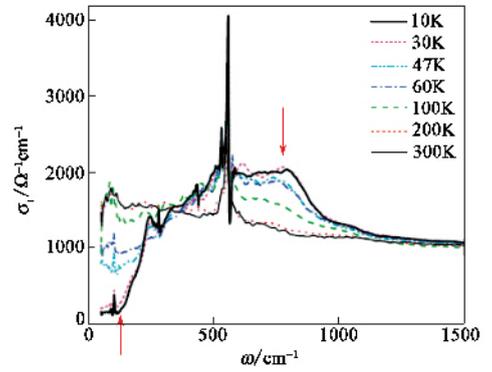


图3  $\text{Na}_{0.5}\text{CoO}_2$  晶体在不同温度的光电导谱<sup>[25]</sup>

样品, 我们发现低能电荷动力学严重偏离自由电子的 Drude 响应行为, 表现出非相干输运特征<sup>[23]</sup>. 该特征与角分辨光电子能谱准粒子峰的消失相联系<sup>[24]</sup>. 对于金属样品, 这是很难理解的奇异行为. 对  $x=0.5$  的电荷有序样品 (图 3), 光谱研究揭示, 低温下电荷激发谱打开约 15 meV 的完整能隙. 能隙只与电荷有序相变相联系, 与 88K 磁性相变无关. 能隙大小与电荷有序相变温度满足 BCS 平均场理论  $2\Delta/kT_c = 3.5$ . 同时还观测到低温下在 100 meV 附近存在电子集体共振激发, 我们的分析表明, 这是电荷形成两种不等价的条纹之后, 由两个纵向的等离子体振荡耦合所产生的横向等离子体振荡模式所导致<sup>[25, 26]</sup>. 我们研究了  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  体系红外光学性质随 Na 含量变化的系统演化, 揭示出低频下光电导谱的谱重或有效载流子浓度随 Na 含量的减少单调增加, 从而指出,  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  体系并不能简单看作是掺杂的 Mott 绝缘体, 而是由宽带绝缘体掺杂空穴演化而来. 这对理论工作的出发点具有重要意义. 此外, 红外光谱实验还揭示, 低 Na 含量的  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  样品与欠掺杂的高温超导体很相似, 其低频光电导率谱重受到压制. 细致的分析表明, 这一压制是由于电子与玻色型集体模式耦合与赝能隙共同存在导致的, 而赝能隙则主要源于  $t_{2g}$  之内的带间跃迁效应<sup>[27]</sup>.

与普林斯顿大学物理系 Hasan 教授小组合作对 Na 含量  $x=0.5$  样品的角分辨光电子能谱进行细致研究, 观察到明显的单粒子能隙和能带折叠效应. 观察到的能隙在费米面所有方向均存在, 并且其能隙大小也与红外谱得到的结果完全一致. 两种测量结果互补和印证<sup>[28]</sup>. 研究了费米面随 Na 含量的演变, 发现费米波矢随 Na 含量增加而下降, 但当体系进入 A 型反铁磁有序区域后, 费米波矢 (因而费米面) 反而增大. 另外观察到  $x=0.3$  附近样品费米面与  $\sqrt{3}$

$\times\sqrt{3}$ 超格子布里渊区基本重合,隐含暗藏的电荷密度波不稳定性<sup>[29]</sup>.研究了能带色散关系,由此定出费米波矢和费米速度并进而导出了电子比热系数.发现仅由围绕布里渊区中心的大费米面得到的电子比热系数与比热实验测量结果很接近,基本上排除了布里渊区边界处 6 个小费米面存在的可能性<sup>[30]</sup>.

## 2 $\text{Cu}_x\text{TiSe}_2$ 体系的电荷密度波与超导电性

层状过渡金属二硫族化合物是一类具有丰富物理现象的材料,一般具有  $\text{MX}_2$  型结构( $M$  为过渡金属离子, $X$  为硫族离子).硫族原子层和过渡金属原子层按照  $X-M-X$  的顺序交替排列.一套  $X-M-X$  夹层结构为一个层状单元,各层状单元之间只有弱的范德瓦尔斯作用力.因而  $ab$  平面和  $c$  方向具有显著的各向异性,是典型的准二维材料.同一组分的材料由于  $M$  离子周围  $X$  离子的配位情况、 $X$  层离子堆积方式以及层间关系不同而具有不同的结构.最常见的结构类型是 1T 型和 2H 型.在 1T 结构中, $X$  离子的配位为八面体,一个单胞只包括一个层状单元,面内具有三角(trigonal)对称性.而在 2H 结构中, $X$  离子的配位为三棱柱,由于某个层状单元在结构中均相对上一层旋转了 60 度,故一个单胞包括  $c$  方向的两个夹心层,同时晶体结构点群具有六角(hexagonal)对称性.通过不同离子的插层和浓度调控,可实现多种不同的有序态以及它们的竞争.近来一系列新的发现使得它们成为研究不同起源电荷密度波不稳定性、超导电性、巡游电子与磁有序相互作用等等量子集体现象的重要体系.

1T 型的二硫族过渡金属化合物 1T-TiSe<sub>2</sub> 以往只观察到电荷密度波不稳定性,相变发生在 200K,结构发生  $2 \times 2 \times 2$  畸变.2006 年,美国普林斯顿大学 Cava 小组发现 Cu 插入 1T-TiSe<sub>2</sub> 后可以迅速压制电荷密度波不稳定性,随后出现超导电性(图 4)<sup>[31]</sup>.对  $\text{Cu}_x\text{TiSe}_2$  体系,当  $x=0.04$  附近时,体系低温进入超导态,超导转变温度  $T_c$  随  $x$  增加而升高,在  $x=0.08$  时,  $T_c$  达到最大(约为 4.15 K),之后  $T_c$  随  $x$  增加而下降.人们立刻注意到该体系的电子相图与高温超导体的电子态相图很类似,区别在于:高温超导体系统,超导态是从反铁磁 Mott 绝缘体掺杂而来,超导和反铁磁自旋涨落密切相关,而这里超导态是从电荷密度波态掺杂而来,超导和电荷涨落似乎密切相关.这一发现引起了国际同行的广泛关注.

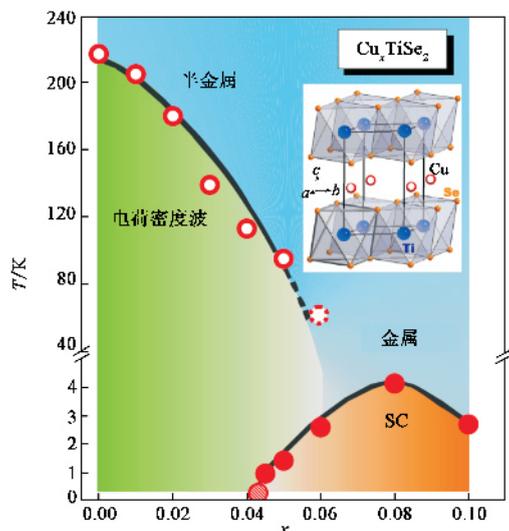


图 4  $\text{Cu}_x\text{TiSe}_2$  体系的电子相图<sup>[31]</sup>

尽管该体系的母体 1T-TiSe<sub>2</sub> 是人们早就知道的电荷密度波材料之一,但关于其相变失稳的机制仍然不清楚. Cu 插层超导电性的发现使得人们重新仔细考察母体的电荷密度波失稳.电子结构计算表明,1T-TiSe<sub>2</sub> 是一个低载流子浓度的半金属(semimetal),费米能级附近存在空穴和电子型两个能带,分别位于布里渊区中心  $\Gamma$  点和布里渊区边界 L 点,另在 M 点和 A 点有两个能带很靠近费米能级(图 5)<sup>[32]</sup>.角分辨光电子能谱(ARPES)实验结果与第一性原理的能带计算大体一致.但由于有限的能量分辨率和矩阵元效应,ARPES 实验不能清楚地给出相变前后 1T-TiSe<sub>2</sub> 到底是间接能隙很小的半导体还是能带交叠很小的半金属.实验结果也表明,电荷密度波失稳不是由费米面的叠套所驱动的.诺贝尔奖获得者 W. Kohn 在 1967 年提出过一个关于小间接能隙半导体或低载流子浓度半金属由于激子形成导致电荷密度波相变的机制<sup>[33]</sup>.但由于缺乏实际的例子,该相变机制未被写入固体物理教科书乃至关于电子密度波相变的专著中. Kohn 指出,对于间接能隙很小的半导体或电子和空穴能带交叠很小的半金属,由于电子和空穴的库仑相互作用,可能导致形成电子和空穴的束缚态——激子.稳定的激子态只能存在于激子束缚能小于能隙的情形,如果激子束缚能大于间接能隙则会导致电子结构不稳定性,伴随晶格失稳发生电荷密度波调制,重新进入一个新的、具有稳定激子态的物相.联系电子和空穴能带的波矢刚好与结构相变后超格子相应的电荷密度波波矢相一致.但对半导体和半金属,电子空穴相互作用导

致的激子机制并不相同. 对半导体情形, 存在通常意义的激子能级. 但对半金属而言, 电子、空穴相互作用则是混合电子和空穴能带, 它们的杂化导致打开能隙, 降低体系的能量. 这种情形的电荷密度波称为 Overhauser 电荷密度波. 虽然人们早就意识到 1T-TiSe<sub>2</sub> 很像 Kohn 提出的激子驱动电荷密度波相变, 但由于很多基本问题不清楚而无法得到明确结论, 特别是区分 1T-TiSe<sub>2</sub> 是半导体还是半金属对认识其电荷密度波机制至关重要. 我们与 Cava 小组及普林斯顿大学物理系从事角分辨光电子能谱

(ARPES) 研究的 Hasan 小组合作, 利用高能分辨率的光反射谱技术研究了材料在相变前后的电荷动力学响应, 揭示出电荷密度波相变是从一个半金属态到另一个半金属态的相变, 其中的载流子数目和载流子散射率在相变前后发生剧烈变化. 通过与电子结构计算的细致比较, 我们进一步指出了相变后新的半金属状态在不同波矢方向电子型和空穴型能带的起源. 该结果强烈支持 Kohn 提出的在半金属材料中激子驱动的 Overhauser 类型 CDW 相变(图 6)<sup>[34]</sup>.

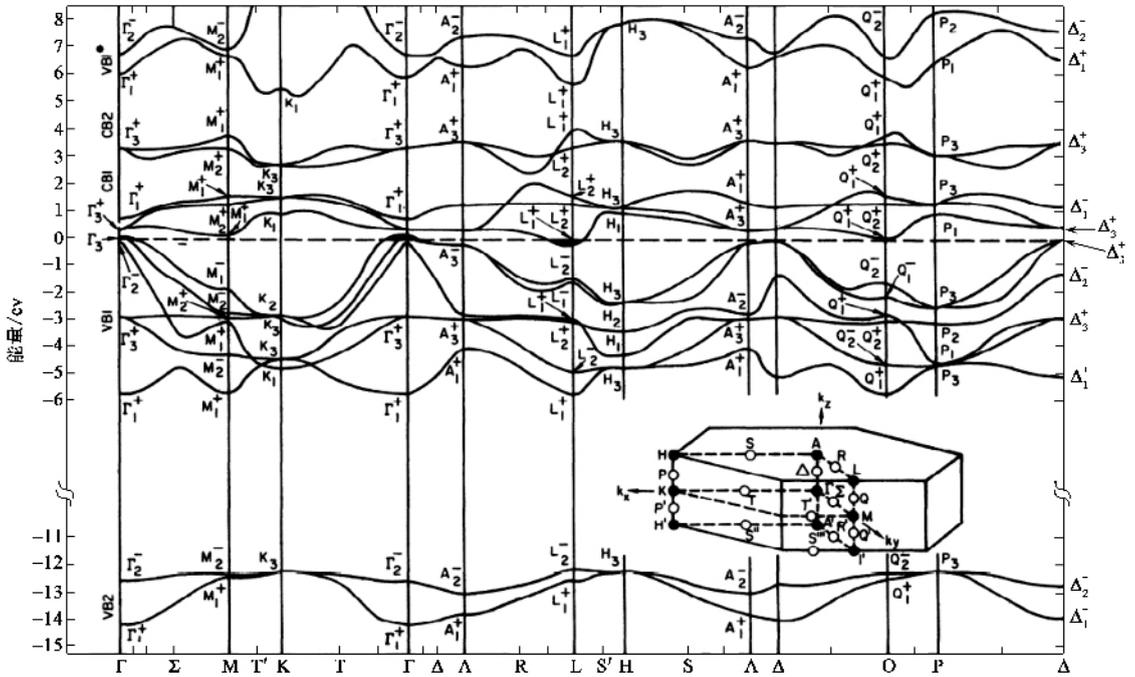


图 5 1T-TiSe<sub>2</sub> 的电子能带色散关系<sup>[32]</sup>

Cu 插层到母体结构中, 提供额外的电子, 升高体系的化学势, 布里渊区 L 点处的电子型能带填充增加, 体系由母体的半金属态向 L 点附近电子型能带支配的金属转化, 这由 ARPES 实验清楚观察到<sup>[35]</sup>. 我们进一步详细测量了 Cu<sub>0.07</sub>TiSe<sub>2</sub> 超导体单晶样品正常态的光学性质, 发现体系等离子体频率随温度的降低向高能方向显著增大(蓝移). 对于金属样品这是一个十分罕见的现象. 对于单带的金属, 体系的等离子体频率简单正比于载流子浓度, 反比于电子有效质量. 这意味着随温度降低, 要么电子浓度增加, 要么电子有效质量减轻(所谓 undressing 效应). 经过细致的研究, 我们提出该现象是由于费米能级附近电子的有效质量随温度降低而减小所导致的. 这种减小源自于两个方面: 首先布里渊区 L 点附近电子与声子存在很强的相互作用(在母体中 L

点处的声子会完全软化), 而沿色散能带离开 L 点后电声子相互作用减弱; 其次该体系费米温度很低, 化学势随温度由 300K 降低到 0K 附近时约有 5%—10% 的上升, 导致费米能级位置逐渐远离 L 点. 这样费米能级附近的电子随温度的降低所经受的电声子相互作用会显著减弱, 相互作用对电子有效质量重整化修正变小<sup>[36]</sup>.

### 3 Re(O<sub>1-x</sub>F<sub>x</sub>)MAs (Re = La, Ce, 等稀土元素, M = Fe, Ni) 新超导体

高温超导性是一个有巨大应用前景和重要科学意义的研究课题. 1986 年铜氧化物高温超导体的发现极大地推进了强关联电子系统这一凝聚态物理前沿研究领域的发展. 但二十多年过去, 高温超导的物理机制依然没有取得共识, 它已成为凝聚态物理

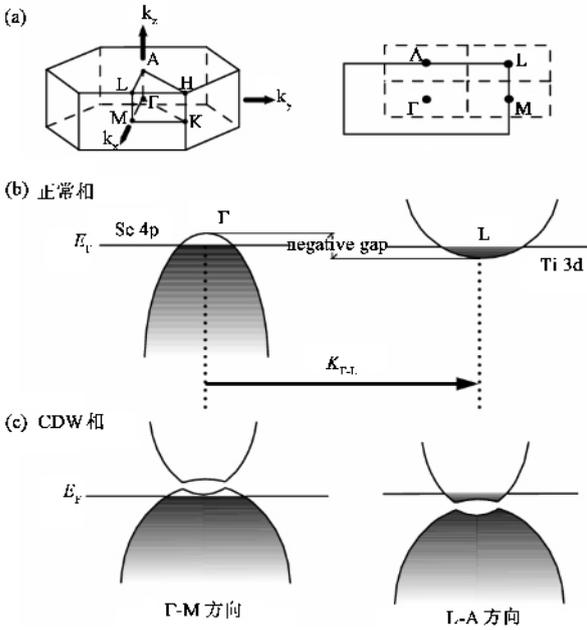


图6 (a) 1T-TiSe<sub>2</sub> 的布里渊区. 经过 2 × 2 × 2 结构相变后,  $\Gamma$ 、M、A、L 点均变为新的布里渊区中心 (b) 高温相  $\Gamma$  点和 L 点的示意电子结构 (c) CDW 相变后, 沿  $\Gamma$ -M 和 L-A 方向能带杂化打开能隙, 但对新的半金属态<sup>[34]</sup>

工作. 由于 Fe 基超导体已成为除铜氧化物高温超导体之外超导转变温度最高的材料, 目前已经形成了对该 Fe 基超导体的研究热潮.

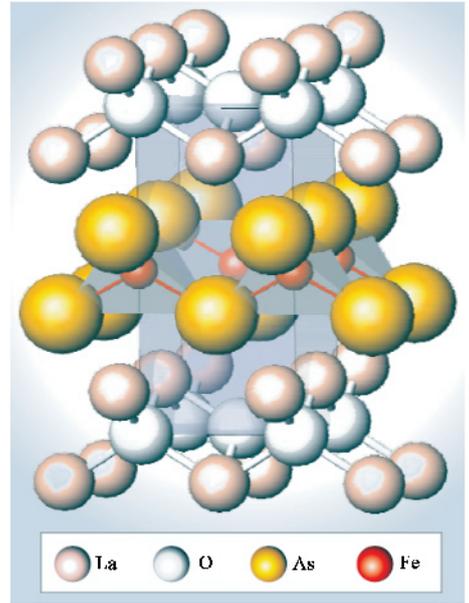


图7 LaOFeAs 晶体结构<sup>[39]</sup>

尚未解决的最重要科学问题之一. 在研究铜氧化物高温超导电性的同时, 人们也努力在其他过渡金属化合物中寻找超导电性, 这导致发现 4d 过渡金属 Ru 氧化物 Sr<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub> 超导体和 3d 过渡金属 Co 氧化物 Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> · yH<sub>2</sub>O (x < 0.35, y < 1.3) 超导体. 虽然它们都具有引人注目的奇特和复杂物理性质, 但超导转变温度都很低, 在 4 K 以下. 2006 和 2007 年日本东京工业大学 Hosono 小组分别报道在 LaOFeP<sup>[37]</sup> 和 LaONiP<sup>[38]</sup> 材料中发现 T<sub>c</sub> = 2—5 K 的超导电性. 在 Fe 基材料中, F 离子部分取代 O 可提高 T<sub>c</sub> 到 7 K 以上. 图 7 是该材料的晶体结构示意图. 2008 年, 该小组报道对 LaOFeP 材料, 如果用 As 置换 P, 以及部分 F 替代 O, 即合成 La(O<sub>1-x</sub>F<sub>x</sub>)FeAs, 则超导转变温度可上升至 26 K<sup>[39]</sup>. 这一发现立刻引发了人们对这一体系的强烈关注. 我们在 Hosono 小组的突破之后, 率先对该体系超导体的物理性质进行了物理研究工作, 发现有很高的上临界场, 有超导能隙打开, Hall 系数为负值, 主要导电载流子为电子, 且载流子浓度很低<sup>[40]</sup>. 之后我们发现 LaONiAs 是超导体, F 掺杂使得 T<sub>c</sub> 略有增加, 但超导样品品质显著提升<sup>[41]</sup>. 此外中国科学家快速响应, 通过用稀土离子 (Ce, Pr, Nd, Sm, Gd 等) 置换 La 使得 T<sub>c</sub> 迅速上升到 40 K 以上<sup>[42-44]</sup>, T<sub>c</sub> 最高已经达到 55 K<sup>[45, 46]</sup>, 并对其物理性质进行了开创性的研究

与铜氧化物高温超导材料相似, 新发现的 Fe 基超导材料也是准二维的层状材料, 沿 c 方向 La<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 和 Fe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> 层交替堆积, 过渡金属离子 Fe 位于周围 4 个 As 离子所形成的四面体中心, 导电和超导主要来自于 Fe 的 3d 电子. 我们与物理所方忠小组合作, 从实验和第一性原理计算指出, La(O<sub>1-x</sub>F<sub>x</sub>)FeAs 体系也存在竞争序, 该体系母体具有自旋密度波不稳定性, 超导与自旋密度波不稳定性相互竞争<sup>[47]</sup>. 方忠等从理论上提出的反铁磁格子结构被随后的中子散射所证实<sup>[48]</sup>. 图 8 是中子散射给出的 SDW 长程序出现温度和相应的磁结构. 进一步的研究表明, 对于 FeAs 为基的超导体, 自旋密度波不稳定性与超导的竞争是普遍现象. 与高温超导不同的是, 高温超导只有一个轨道贡献导电载流子, 而这里 Fe<sup>2+</sup> 有 5 个轨道贡献导电电子, 多带效应显著<sup>[49]</sup>. 目前对该类材料有一系列重要问题需要回答. 首先, 哪些能带对超导配对主要负责? 第二, 引起超导配对的机制是什么, 是电声子相互作用还是磁涨落所导致? 如果是后者的话, 是铁磁关联还是反铁磁关联诱导配对? 第三, 超导状态下电子配对对称性是什么样的, 超导能隙有无节点? 此外还应揭示 FeAs(P) 与 NiAs(P) 体系超导的物理起源是否相同.

从材料方面来讲, 一方面探索具有新结构类型的 Fe 基或 Ni 基超导体或更高转变温度的超导材料

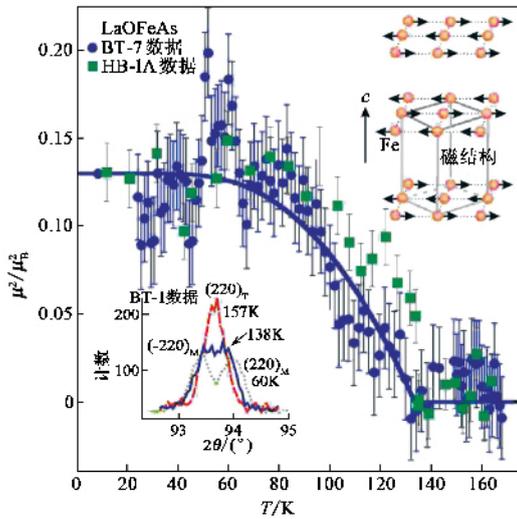


图 8 中子散射给出 LaOFeAs 母体长程磁有序出现温度和相应的磁结构<sup>[48]</sup>

是近期的重要目标之一。由于这一重大发现近期刚刚报道,有很大潜力发现新结构类型或  $T_c$  更高的以 FeP 或 FeAs 四面体为基的超导材料。另一方面,高质量样品的制备,特别是单晶样品的生长将成为可靠物理实验的基础。

#### 4 结束语

固体物理的基石是单电子近似的能带理论加上描述弱相互作用电子系统(费米子系统)低能激发行为的费米液体理论,它们在区分和解释绝缘体、半导体、金属和它们的物理性质上取得了巨大的成功。但是把包含大量电子和原子实构成的固体系统看成单电子在周期势场中的运动,这中间有巨大的物理简化,也体现着还原论的理念。这样的理论只是对一些相对简单体系有很好描述。虽然物理学家对复杂问题的处理往往是抓住核心问题、忽略次要因素,但近些年凝聚态物理的前沿研究已经使越来越多的人认识到众多的多粒子系统是不能仅作上面的简化处理,复杂性是必须考虑的。复杂体系物理突出的表现是层展性,即外界参量或某种相互作用的微小变化会导致体系性质的巨大差异,出现完全不能预期的集体现象和竞争序。对于不同的过渡金属化合物,其中的电荷、自旋、轨道、晶格等自由度扮演的角色各不相同,呈现的性质也千差万别。套用托尔斯泰的名言:“简单的系统表现都是一样的,复杂的系统则各有各的不同”。上述几个不同系统出现的不同现象正是这种层展现象的体现。发现新的层展现象,探究其规律和背后的机理是凝聚态物理发展的重要方

向。对年轻的学子来讲,这是一个方兴未艾的领域,值得为之努力和探索。

致谢 感谢本课题组郑萍、陈兆甲、吴东、李岗、李政、吴丹、董静、胡婉铮、周军等老师和研究生在上述研究工作中的贡献,感谢多个合作课题组的密切配合和支持。

#### 参考文献

- [ 1 ] 冯端,金国钧,凝聚态物理学(上卷).北京:高等教育出版社,2003
- [ 2 ] Anderson P W. Science, 1972, 177 393
- [ 3 ] Laughlin R, Pines D. PNAS, 2000, 97 28
- [ 4 ] Laughlin R, Pines D *et al.* PNAS, 2000, 97 32
- [ 5 ] Laughlin R. A Different Universe: Reinventing Physics from the Bottom Down, Perseus Books Group, 2005.
- [ 6 ] Terasaki I *et al.* Phys. Rev. B, 1997, 56 :12685
- [ 7 ] Takada K *et al.* Nature 2003, 422 53
- [ 8 ] Wang Q H, Lee D H, Lee P A. Phys. Rev. B, 2004, 69 : 092504
- [ 9 ] Foo M L *et al.* Phys. Rev. Lett. 2004, 92 247001
- [ 10 ] Ong N P Cava R. Science, 2004, 305 52
- [ 11 ] Dagotto E. Science, 2005, 309 257
- [ 12 ] Singh D J, Phys. Rev. B, 2000, 61 :13397
- [ 13 ] Hasan M Z *et al.* Phys. Rev. Lett. ,2004, 92 246402
- [ 14 ] Yang H B *et al.* Phys. Rev. Lett. ,2004, 92 246403
- [ 15 ] Yang H B *et al.* Phys. Rev. Lett. ,2005, 95 :146401
- [ 16 ] Zhang Peihong *et al.* Phys. Rev. Lett. ,2004, 93 236402
- [ 17 ] Luo J L *et al.* Phys. Rev. Lett. ,2004, 93 :187203
- [ 18 ] Helme L M *et al.* Phys. Rev. B, 2006, 73 :054405
- [ 19 ] Hu F, *et al.* Phys. Rev. B 2006, 73 212414
- [ 20 ] Wang C H *et al.* Phys. Rev. B 2005, 71 224515
- [ 21 ] Wang C H *et al.* Phys. Rev. B, 2006, 74 :172507
- [ 22 ] Wang C H *et al.* Phys. Rev. Lett. 2006, 96 216401
- [ 23 ] Wang N L *et al.* Phys. Rev. Lett. 2004, 93 237007
- [ 24 ] Valla T *et al.* Nature. ,2002, 417 627
- [ 25 ] Wang N L *et al.* Phys. Rev. Lett. ,2004, 93 :147403
- [ 26 ] Dong J *et al.* Physica B, 2008, 403 569
- [ 27 ] Wu D *et al.* Phys. Rev. B, 2006, 73 :014523
- [ 28 ] Qian D *et al.* Phys. Rev. Lett. ,2006, 96 :046407
- [ 29 ] Qian D *et al.* Phys. Rev. Lett. ,2006, 96 216405
- [ 30 ] Qian D *et al.* Phys. Rev. Lett. ,2006, 97 :186405
- [ 31 ] Morosan E *et al.* Nature Phys. ,2006, 2 544
- [ 32 ] Zunger A Freeman A J. Phys. Rev. B, 1978, 17 :1839
- [ 33 ] Kohn W. Phys. Rev. Lett. ,1967, 19 439
- [ 34 ] Li G *et al.* Phys. Rev. Lett. ,2007, 99 :027404
- [ 35 ] Qian D *et al.* Phys. Rev. Lett. ,2007, 98 :117007
- [ 36 ] Li G *et al.* Phys. Rev. Lett. ,2007, 99 :167002
- [ 37 ] Kamihara Y *et al.* J. Am. Chem. Soc. ,2006, 128 :10012
- [ 38 ] Watanabe T *et al.* Inorg. Chem. ,2007, 46 :7719
- [ 39 ] Kamihara Y *et al.* J. Am. Chem. Soc. 2008, 130 3296.
- [ 40 ] Chen G F *et al.* 2008, arXiv 0803.0128
- [ 41 ] Li Z *et al.* 2008, arXiv 0803.2572
- [ 42 ] Chen X H *et al.* 2008, arXiv :0803.3603 ( Nature , in press )
- [ 43 ] Chen G F *et al.* 2008, arXiv :0803.3790 ( Phys Rev Lett. , in press )
- [ 44 ] Ren Z A *et al.* 2008, arXiv :0803.4283
- [ 45 ] Ren Z A *et al.* 2008, arXiv :0804.2053
- [ 46 ] Wang C *et al.* 2008, arXiv :0804.4290
- [ 47 ] Dong J *et al.* 2008, arXiv 0803.3426
- [ 48 ] Clarina de la Cruz. ,2008, arXiv 0804.0795 ( Nature , in press )
- [ 49 ] Lebegue S. Phys. Rev. B, 2007, 75 :035110