

2

专 论

120134/1102

高温超导电性机制研究近况

• 谢雷鸣 雷啸霖

一、前 言

1988年和1989年是氧化物高温超导体研究稳步前进的二年。除了原来发现的镧系(La)和钇系(Y)超导体外1988年又增加了铋系(Bi)和铊系(Tl)铜氧化物超导体。各系中的最高临界温度(T_c)依次为40K、94K、110K及125K。这段时期,对每一系都进行了大量元素替换和增添的实验,发现了不下几十种 T_c 略低的高温超导体。其中有一类属于电子掺杂的超导体, $NdCeCuO^{11}$,它与其他大多数空穴掺杂的超导体不同而引起重视。值得一提的是,在早期 $BaPbBiO(T_c \approx 13K)$ 低温超导体的基础上,经过较为复杂的工艺条件制备出了 $BaKBiO(T_c \approx 30K)$ 高温超导体¹²。由于它不同于其他氧化物超导体,没有铜氧平面,没有反铁磁性,具有三维的电子结构,而受到理论界的注意。它是属于传统低温超导体的高温代表,还是属于当前高温超导体(机制)的低温代表,目前尚无定论。此外,对于更高临界温度材料的报道都没有得到证实。

除 $BaKBiO$ 外,所有目前发现的高温超导体都有一个共同的化学结构特征,即它们都有由铜和氧原子组成的平面;铜处在正方格子的结点上,氧原子构成铜之间的桥,处在网格的边线上。它们组成网格状二维平面。有三类这样的铜氧(Cu-O)平面。平面内所有的铜原子上下各有一个氧原子和平面内的四个近邻氧组成八面体,称为 T 类Cu-O平面。在铜原子一边有氧原子和平面内的氧组成四面锥形,称为 T' 类平面。铜上下都没有氧原子的单一Cu-O平面,称为 T'' 类平面。这些名称是从对 Nd_2CuO_4 进行元素替换或增补后的不同物相的分类中引伸过来的¹³。这些Cu-O平面一般由正离子键合成层状结构的材料。不同的键合层得到不同的物相的超导体。

现已公认,超导电性和其他许多电磁性质都发生在这些Cu-O平面内。经验指出,每一晶胞中含有Cu-O面的层数和临界温度有明显关系。层数越多越有可能出现更高 T_c 的物相。这说明层间是有耦合的。这种耦合效应可以提高 T_c 。事实上,层数越多晶体结构越复杂,越不容易得到稳定的物相。

• 谢雷鸣 中国科学院上海冶金研究所研究员
雷啸霖 中国科学院上海冶金研究所研究员

当然也越难制备。何况层数对 T_c 的影响也有限制。因此用继续增加Cu-O面层数的方法来获得更高临界温度(例如室温)超导体的想法看来是很难有希望成功的。

铜氧化物高温超导体在临界温度上已远远超过了传统的低温超导体,但它的块材、线材或带材的临界电流密度, J_c ,和传统超导体相比还差一大段。1989年春曾有一阵悲观的论调,如纽约时报的评论,认为氧化物超导体在强电应用方面的希望在消亡。这是对高温超导体的各向异性、多晶材料的弱连接性、小的相干长度引起的磁通线的高度柔软性以及磁通的被钉扎能力等早期实验结果作了悲观分析的结果。实际上,自从熔融淬火法(MQT)^[1]和中子辐照等实验结果^[2]发表后,很少有人再提这类悲观意见了。因为,这些实验说明,引入大量弥散的微细杂质或缺陷还是有可能钉扎住细软的磁通线,从而使 J_c 有较大幅度提高的。这就是说,过去的实验并没有穷尽所有可能性,进一步解决问题的门还开着。当然要得到实用价值的强电超导材料可能还要经过多年的努力。

1989年以来超导界较普遍地认为,在继续找寻各种新的超导体的同时有必要弄清现有铜氧化物高温超导体的正常态和超导态的基本性质,找到可靠的超导电性发生的机制,以及混合态时磁通线的动力学性质。只有在这些问题基本清楚后才能对进一步提高 T_c 和 J_c 的研究方向提出有实效的意见。

本文将对铜氧化物超导体的电子结构和磁结构的实验、理论以及相应的各种超导机制的研究进展作一简要的介绍。

二、是费米液体还是强关联电子系统?

自铜氧化物高温超导体问世以来,人们对它们的电子结构和磁结构进行了大量的计算和实验研究。实验结果表明,这类材料的“母体”(即掺杂前的氧化物,如LaSrCuO掺杂前是 La_2CuO_4 , $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 掺杂前是 YBa_2CuO_6 等)有一些共同的特点:它们都有半满的能带,但却不是金属,而是具有较高奈耳(Neel)温度 T_N 的反铁磁结构的绝缘体(半导体)。

使用当今较为成熟的局域密度法(LDA)进行能带理论计算,得到的结果都给出费米能量处没有能隙的半满金属性能带中。如果考虑晶格发生Peierls畸变,晶胞扩大一倍,倒易晶格缩小一倍,费米能量处出现能隙,半满成了全满能带,从而晶体成了绝缘体。但实验没有发现这类畸变。

当时有人还根据能带论的计算结果发现 La_2CuO_4 的铜氧网格上的呼吸振动模不稳定,有软化现象,并据此提出电声子强耦合超导机制。但实验没有发现呼吸模的软化,反而发现硬化迹象。

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (Y-123O₇)的能带计算预言光电子能谱存在一个明显的费米吸收边。当时的实验没有证实这个预言,即没有发现吸收边。另一方面,尽管经过多次尝试,能带论的计算没有获得反铁磁性结果^[3]。

所有这些能带论的失败,都成为铜氧化物超导体不能用能带图像来分析问题的证据。弱关联费米液体理论和能带论是一致的,也是单粒子图像。因此费米液体图像的有效性也遭到怀疑。

与此同时,基于有许多过渡金属氧化物,如NiO和FeO等都属于电子强关联体系,即具有反铁磁性的莫特(Mott)绝缘体,有不少理论界人士认为铜氧化物超导体也属此类物体,可以用强关联理论来处理。

实验证明,这类氧化物超导体的母体确实具有上述性质。在这基础上已提出了许多与磁性(电子自旋态)有关的非金属性超导机制的模型。这可分两类:(1)掺杂(减少电子数,增加空穴数)将破坏长程反铁磁有序,但短程反铁磁有序还有残留。加入的空穴和环境交换自旋涨落而配成库珀对,或

形成具有相互吸引的“自旋极化子”；(2)掺杂后系统已无反铁磁有序，自旋系统成为无序的自旋液体，超导电性在此基础上产生。

第一类磁性模型有个典型例子。Cu-O平面内的Cu²⁺的自旋还残留反铁磁有序的区域，掺杂引入的空穴在氧上，使O²⁻变成O⁻。氧空穴的自旋和近邻铜的自旋有铁磁性的相互作用，即要求自旋平行。这样O⁻两边的Cu²⁺的自旋中有一个必须反转。反转的那个自旋就和它周围的四个Cu²⁺上的自旋成了铁磁性关系，即平行排列。这需要破坏四个能量较低的反铁磁关系，从而提高了系统能量。如果另一个引入的空穴不是处在较远的氧上而是在前一个氧空穴的近邻，那么它就不必打断新的反铁磁关系，从而能量上占了便宜。因此，引入的空穴有配对的趋势。这些空穴对是玻色子，在低温时(T_c以下)有凝聚为超导态的可能^[7]。

第二类的典型例子是安德逊(P. W. Anderson)的价键共振论。他认为平面内的Cu²⁺自旋处在自旋液体状态，即取向无序但互相关联的状态。一个格点处的Cu²⁺自旋可以和周围其他格点上的自旋配成自旋相反的单重态对。各种可能的配对方式线性组合起来构成一个单重态的相干态。这有些象共价键内的单重态电子对，另外，这种线性组合类似泡林(Pauling)的共振论，因此这种单重态的相干态称为价键共振(RVB)态。RVB态被认为是系统的基态，它比初始的自旋液体能量略低。RVB态有二类元激发。一类是有自旋而无电荷的元激发，称为自旋子(Spinon)；另一类是有电荷而无自旋的元激发，称为空子(holon)。这和费米液体的二类元激发，即空穴和电子，有很大的区别。因此RVB态不是费米液体。掺杂引入的空穴可以增加这类元激发(自旋子和空子)的数量。临界温度以下，空子进入玻色凝聚状态而出现超导。这是RVB理论的最初版本^[8]。后来由于实验指出超导电流的载流子由二个单位电荷组成，具有和传统超导体类似的库柏对；同时，理论上发现空子要服从分数统计规律，它不是玻色子^[9]，不可能发生玻色凝聚。RVB理论作了重要修正。认为平面内空子不能凝聚，但可通过交换自旋子，相邻平面内的空子可以配成对，空子对(玻色子)凝聚导致超导。

这是1988年初的形势。能带论，连同费米液体理论得不到完整的实验支持而被许多理论家放弃。安德逊为首的价键共振论几经修正成为当时影响最大的理论模型。

但这不是定局。1988年2月C. M. Varma在一次会上认为RVB理论有其独立存在的价值，但和理解高温超导机制毫不相干。他特别对RVB理论认为超导体的正常态不是费米液体表示反对。他提出验证RVB理论的一个关键性实验就是检查铜氧化物超导体的正常态是否有服从Luttinger定律的传统费米面。如果有这样的费米面，即使由于关联效应而和能带计算的结果有些出入，价键共振论也必须被放弃^[10]。

为了认识问题的重要性，我们现在来考察一下氧化物超导体正常态电子结构以及自旋结构。为此，首先介绍一下问题发生的理论背景。

三、准粒子和费米面

相互作用着的大量费米粒子组成的凝聚系统，如³He液体和金属中的电子气，称为费米液体。名称来源于朗道(Landau)的费米液体理论。我们以处在均匀正电荷背景中的电子系统(凝胶模型)为例来说明问题的实质。

设想把粒子间的相互作用“关掉”，这个费米液体就成了自由电子气体。它可以用平面波描述，在k空间(动量空间)中存在一个封闭的费米面(费米球)。面上的电子具有不同方向的动量，称为费米动量， k_F ，但都有相同的能量——费米能量， E_F 。绝对零温时，费米面以下的动量状态(k态)全被电子占领，

费米面以上的 k 态全部空着。因此电子的动量分布 n_k ，在 k_f 处有个突变。这个突变的位置定义了电子气的费米面。给予一定的能量和动量 q 可以把费米面以下的一个 k 态电子激发到面以上 $k+q$ 态处，产生一对空穴和电子。粒子和空穴是电子气的基本元激发。用微弱的能量就能在费米面附近产生电子-空穴对是金属导电性的原因。

现在设想把粒子间相互作用重新“打开”。电子间由于库仑散射不断交换状态，并且由于库仑斥力一个电子的存在会影响周围电子的运动(关联作用)，每个电子处在某一 k 态的寿命成为有限的了。如果寿命足够长，那么电子经过能量和质量的修正(重整化)后还是可以看成自由粒子——准粒子。这种带着环境对它的影响的准粒子在 k 空间中，在费米动量处还是有一个明显的费米面的。实际上，由于粒子间的相互作用，即使在绝对零度，费米面以下也分布着空穴，费米面以上分布着准电子，在费米动量处电子的动量分布有一个突变。这个突变的位置定义了准粒子气的费米面^[11]。

除了上述的空穴电子对元激发外，由于粒子间的相互作用，还有一种集体激发状态。准电子相对于正电荷背景作集体振荡，称为等离子振荡。这种振荡的量子称为等离子激元(plasmon)。等离子振荡形成电荷波动，其色散关系，即频率 ω 和波矢 q 的关系 $\omega(q)$ ，有自己的特点。 $q=0$ 处的频率 ω_p 是费米液体的一个特征量，它和粒子数密度 n ，有效质量 m^* ，以及介电常数 ϵ_r 有关。如果能测得 ω_p 、 n 及 ϵ_r ，可以估计准电子的有效质量。有效质量越接近自由电子质量，表示质量的重整化修正越少，准粒子就越象自由电子。

现在考虑正电荷背景不是均匀，而是以正离子形式分布在晶格上的情况。如果正离子有一个空着的电子能级和准电子费米能级接近，则可能发生共振。这样，费米面上的“自由电子”不得不化些时间围着正离子转，从而失去了一些自由，增加了一些局域性。如果粒子间的库仑排斥势被充分屏蔽，它们还是能够离开局域位置而在晶格间巡游。因此，重整化以后可以用 k 空间的布洛赫函数来描述这些准电子在周期性晶格中的运动。

这时，可以用能带论方法来计算电子的能量色散关系 $E(k)$ 。在晶体中 $E(k)$ 是周期函数，并且分布在一定能量区间之内，即具有一定的能带宽度(带宽) W ，因而称为能带。复杂的晶体可以有許多支能带。带间可能存在无电子状态的所谓带隙。电子从低能量带填充到高能带。如果电子最终正好填满一个能带，和上面的能带之间有带隙，我们得到的是绝缘体或半导体。如果填到一些能带的中间，得到的是金属。最高填充能量就是费米能量 E_f ，对应的 k 值就是费米动量 k_f 。复杂的晶体可能有好几支能带通过费米能量，费米动量随不同的能带而有所不同。同一能带的 k_f 矢量的端点的集合将定义 k 空间中的一个闭合的面，这就是该支能带的费米面。总的费米面内可以有不同能带的成分。

四、莫特绝缘体和自旋密度波绝缘体

现在考虑另一种情况：粒子间库仑势屏蔽得不够，斥力较大。设想一个电子以动能 t 开始离开某一点的局域态转移到邻近的局域态上去，但此时那个局域态上已有一个电子占着，企图共占这个态需要克服库仑排斥势 U 。如果 $U \gg t$ ，动能不足以克服排斥势，转移失败，退回原处。电子要能够在这样的晶体中转移，成为载流子，就必须具有足够大的能量进入双占态。因此，局域的单占态和导电的双占态之间存在一个能隙。费米能级进入这个能隙中间，电子系统成了绝缘体——电荷转移型绝缘体，或称为莫特(Mott)绝缘体。

这些准粒子在动量 k 态上的寿命已短到完全不能称为自由运动的准电子了。此时 k 已远不是好量子数。如果电子所处的量子态还用 k 空间的平面波来描写的话，则需要用大量的 k 态波函数线性

组合起来才能表示。人们一般认为到此费米液体理论(能带论)失效,必须让位给电子强关联理论。

到目前为止,电子的自旋自由度还未提及。电子是自旋 $1/2$ 的费米粒子,有一定的本征磁矩。这些电子的自旋在晶体中的行为,它们的取向关系将决定该电子系统的磁结构。例如被局限在离子上的电子,若没有其他电子和它配对成为无磁矩的单重态,则会和近邻同类电子发生互作用。这种互作用的不同可能性则会造成出现若干不同的磁结构。如相邻自旋之间无作用,自旋取向随机并能独立自由转向,则系统表现顺磁性。量子力学的交换作用可能使相邻自旋取向相反(或取向相同),这将造成晶体电子自旋的反铁磁(或铁磁)有序结构。有时由于晶胞中其他离子的影响,或次近邻电子之间的交换作用可以产生“挫折”(frustration),破坏自旋的有序状态,使系统成为取向无序的自旋液体(自旋可以带动周围自旋一起转向)或自旋玻璃(自旋互相牵制而很难转向)。自旋取向的振荡可以在这类自旋系统中传播成为自旋波。自旋波的量子称为磁振子(magnon),它和声子以及等离子激元一样是玻色子,是系统集体振荡的量子。反铁磁有序结构可以看作是冻结的自旋密度波。

除了上面提到的电荷转移型绝缘体外,在具有反铁磁性磁结构的电子系统中还可能存在着另一种机制使原来的巡游电子系统成为绝缘体^[12]。

当 U 较小不足以阻挡自旋相反的电子同时经过一个离子,系统将呈现金属性。但是,如果在相邻离子上的电子的交换作用要求它们的自旋取向相反(反铁磁性取向),那么具有相反费米动量的巡游电子波函数的二个自旋相反的状态将发生位相差锁定的倾向,企图使波函数的峰位分别处在相邻的离子处,从而产生自旋密度波(SDW)。视自旋密度波的波长和背景晶格参数是否公度面分成无公度SDW和有公度SDW。很多电子系统中(如这里要讨论的Cu-O平面)往往有所谓的相套的(nesting)费米面,即费米面上有几乎平行的面存在,平行面之间的波矢差为 Q 。这时基态对具有 Q 波矢的自旋密度波涨落是不稳定的,一般将出现无公度的SDW,使原有的平移对称性遭到破坏,费米面处的状态将转移,费米能级处状态密度减少,形成能隙,从而系统的电阻率增大。当交换能足够大, Q 矢大小合适,巡游电子将产生有公度的反铁磁自旋密度波。这时费米能级处出现能隙,系统变成绝缘体——自旋涨落型绝缘体。

至此,考虑的是具有半满能带的电子系统。由于大的 U 和交换作用,这些电子被局限在各个晶胞内成为反铁磁绝缘体。或由于这些巡游电子进入有公度反铁磁自旋密度波状态而成为反铁磁绝缘体。

五、掺杂的效应,多种超导机制

掺杂可以改变系统的电子数。 n 型掺杂将增加电子数,有时也可说成减少空穴数。 p 型掺杂则相反。以电子为例,增加的电子将进入已被一个电子占据的局域态,每增加一个电子系统,能量增加一个 U 。如果没有周围自旋涨落的阻碍,这些增加的电子可以在各双占态上自由转移。但在自旋系统中这种转移将在路径上破坏周围单占态上的自旋构型,例如反铁磁排列变成铁磁性排列,从而阻碍电荷转移。但如果有两个电子在相邻的双占态上一起转移,那么前一个电子破坏的自旋关系可由后继的电子修复。这样就克服了自旋涨落的阻碍,成为系统的载流子。由于它们是配对的准电子,是玻色子,没有费米面。低温时有可能凝聚成超导态。

另有一种更重要的情况。如果在晶胞中还有一个离子在能隙中有空轨道,局域态到这个空态的电荷转移能 Δ 小于 U ,则掺杂的电子自然地进入这些空态而和周围的局域态相邻。铜氧化物超导体正是这个情况。由于电子和空穴的对称性,把电子改为空穴,以上的所有议论还是正确的。因此,在这

里局域态在 Cu^{++} 离子上,相邻的O⁻离子提供一个空轨道,当增加的空穴进入这个空轨道时,O⁻变成 O^{2-} 。这种情况下,掺杂前的绝缘体还是电荷转移型的,转移势垒不是 U 而是 Δ 。这个空态可能是局域的也可能是扩展的。

设空态是扩展态,即是空着的导带底。掺杂的电子占据后费米能级进入导带,自然将出现费米面。这意味着产生了费米液体。巡游电子穿过相邻的局域态并与那里的局域电子及其自旋涨落发生相互作用而成为重整化的准粒子。

在以上的电子结构背景上(巡游电子和单占态电子共存——双能带模型)可能建立多种超导机制。例如局域电子可能受巡游电子激发而向同一离子上的其他电子态转移。如 Cu^{++} 中 $\text{Cu}_{d_{x^2-y^2}} \leftrightarrow \text{Cu}_{d_{z^2}}$,这是保持化学价不变的内部电荷转移。这种被称为d-d转移的涨落性极化过程是一种虚激发,可以作为传导电子配成库柏对的媒介^[14]。又例如,当 Δ 不太大,离域动能 t 不太小的情况,铜氧之间电荷转移引起的极化涨落,如 $\text{Cu}^{++}-\text{O} \leftrightarrow \text{Cu}^{+}-\text{O}^-$,也可作为传导电子配对的媒介^[15]。这类极化机制不需要磁性离子,只需要较低的费米电子态密度和较强的离子性涨落。铜氧化物超导体的电子结构似乎具备这些条件。

掺杂引入的电子(空穴)可能和背景中的自旋结构相互作用,交换自旋涨落而配对。这类机制也有很多,前面提到的价键共振论(RVB)以及自旋极化子模型是典型的例子。

设想氧上的空态是局域的。引入的电子除了可以通过破坏背景(参考态)中的电荷或自旋等有序状态而产生配对趋势外,还需要引入一种机制使它们能离域而成导电的载流子。在二维系统中有一种机制模型认为粒子对受周围粒子对排斥力的挤压造成零点振动能升高。随着掺杂浓度的提高,这种能量将成为离域的动能,使粒子对能够自由运动^[16]。

对于自旋涨落型绝缘体,引入的电子(空穴)将使周围的反铁磁有序受挫,从而使局部能隙减小,电子被陷在自己造成的自旋缺陷之中,施里弗(Schrieffer)称它为自旋包(袋)(spin bag)。掺杂引入的二个粒子有同占一个自旋包的趋势,因为这样做比制造两个分开的自旋包在能量上有利。这就成了粒子配对的一种机制^[17]。

六、铜氧化物超导体的电子结构和磁结构

以上我们对系统的电子结构和磁结构的讨论还是相当一般的。只提巡游的电子态和离子上的局域态等,实际上铜氧化物超导体中铜和氧原子的具体电子轨道及其对称性对建立超导理论和解释实验结果倒是很重要的。让我们继续追踪国际学术界对这方面问题的主要观点。

在Cu-O平面内,铜有四个氧原子近邻。铜原子的一个4s电子能量较高,首先贡献出来和四个氧形成离子性键。氧的最外层三个2p轨道已有四个电子,因此剩下一个空态可以容纳二个电子而成为负二价离子。现在氧原子从二边的铜各得到1/2个电子。这种一个电子的离子键当然对平面构型是不稳定的,Cu的3d轨道和四个氧的2p轨道有较大的重迭。3d和2p轨道的杂化打破了 $3d^{10}$ 的满壳层构型使Cu又贡献一个d电子出来和2p构成极性共价键。具有极性是因为它们的轨道能量不同。 Cu_{3d} 留下一个空穴成为 $3d^9$,为正二价 Cu^{++} 离子。在Cu-O网格上一个晶胞内,铜有五个3d轨道,四个氧只有六个2p轨道参与晶胞内的成键(相邻的铜共用这十二个2p轨道),总共十一个轨道,可容纳二十二个电子。晶胞内有十九个电子(Cu十一个, O_2 八个)可填充这十一个轨道,还留下三个电子的空缺。这时平面是电中性的。

为了要把这些Cu-O平面堆积成层状晶体,一般还需要一些起电子施主作用的离子存在。例如

Y-123O 中的钇提供三个电子成为三价离子, Y^{3+} , 其中钡提供二个电子成为 Ba^{2+} 等。这些施主供应的电子将进入 Cu-O 平面。平面内的每个晶胞一般可分到二个电子。这样 Cu-O 平面夹在正离子平面之间成为负电性平面 $(CuO_2)^{-2}$ 。这时, 平面晶胞中还存在一个电子的空缺(这就是能带半满的原因)。

晶体中正负离子的存在使 Cu3d 轨道受到四方对称晶场的作用而分裂成 e_g 二重态, 包含 $3d_{x^2-y^2}$ 和 $3d_{z^2}$ 二个轨道, 以及 t_{2g} 三重态, 包括 $3d_{xy}$ 、 $3d_{xz}$ 及 $3d_{yz}$ 。 e_g 态能量高于 t_{2g} 态。 e_g 态受到垂直平面 (c 轴方向) 的马德隆 (Madelung) 电场以及顶角上的氧离子 (T 类及 T' 类平面都有) 的作用进一步分裂。 $3d_{z^2}$ 被推到 $3d_{x^2-y^2}$ 能级之下。在晶场中 $Cu_{3d_{x^2-y^2}}$ 能级已升到 O_{2p} 能级附近(可能略高)。

平面单胞中 $3d_{x^2-y^2}$ 、 $2p_x$ 和 $2p_y$ 三个原子轨道杂化成三个价键轨道——成键轨道, $pd\sigma$ 、反键轨道, $pd\sigma'$ 以及非键轨道。在晶体的周期场中这些键的能级都展宽成为能带。在这三个能级中只有五个电子, 因此最高反键能级上只有一个电子, 使展宽的能带半满, 从而成为金属性能带。

以上分析所用的原则是这五个电子可以独立地运动(单电子模型)。实际上问题要复杂得多。如前所说, 这些电子的运动是互相关联的。 $3d_{x^2-y^2}$ 轨道如已有一个电子到周围 $2p$ 轨道中去运动了, 那么留下的电子就不能再离开。硬要使之离开就必须供给相当大的电离能, 因此使原来的能级向高能方向移。由于这个电子不能出来参与成键, 成键和反键轨道中似乎冻结了一个电子, 都成了只能容纳一个电子的轨道。非键轨道中没有 $3d$ 成分, 因此还是可以容纳二个电子。现在五个电子, 冻结了一个, 剩下的四个电子占了全部可占的状态。 $3d_{x^2-y^2}$ 轨道, 由于关联效应, 存在二个能量不同的状态, 一个是电子被冻结的状态, 即上面提到的单占态, 另一个是电子被解冻的能量较高的双占态(指空穴)。它们之间的能量差(电子关联能) U 如果比反键带宽 W 大, 就出现一个能隙, 晶体成为绝缘体(半导体)。

现在我们知道, 除一个被冻结的电子外, 有一个电子在反键轨道上, 它的位置偏在 Cu 处还是偏在 O 处取决于 $3d_{x^2-y^2}$ 和 $2p$ 轨道在反键轨道中所占的分量。通常有二种极端的离子模型。一种模型认为电子在氧上, 铜成了二价正离子, 氧为二价负离子。这种情况要求 $3d_{x^2-y^2}$ 能级比 $2p$ 能级高。另一种模型认为电子在铜上, 这样铜成了一价正离子, 氧为一价负离子。能带论计算表明电子在键中间略偏氧处。这是极性共价键的特征。有人把这种中间状态看作以上两种极端情况的混合, 按一定比率分布在晶体中, 并称之为电荷涨落^[10]。

氧还有二个 $2p$ 轨道, 一个在平面内, 和 $Cu_{3d_{xy}}$ 组成 $pd\pi$ 杂化轨道。还有一个属于“平面外”的 $2p_z$, 和 Cu 耦合较弱。这些轨道的能级有可能在能隙之间。 p 型掺杂增加的空穴就有可能处在 $pd\pi$ 或 $2p_z$ 能带中成为载流子。如果它们在能隙之下, 当然掺杂的空穴就在 $pd\sigma'$ 能带中。掺杂的空穴在哪里? 这将决定很多超导机制模型的命运。弄清这个问题是很重要的。

关于母体的反铁磁性自旋结构的看法较一致。掺杂前平面内的 Cu_{3d} 有九个电子 ($3d^9$) (即有一个空穴), 没有配对的电子(空穴)被局限在 $3d_{x^2-y^2}$ 轨道中。透过中间的氧离子, 近邻的 $Cu_{3d_{x^2-y^2}}$ 轨道还是有重迭的。这将产生交换作用而使近邻 Cu 的两个电子(空穴)的自旋取向相反。如果平面上的所有近邻 Cu 都进入这种取向相反的自旋状态, 一个长程反铁磁有序状态就形成了。至于夹在 Cu 之间的氧对磁结构的影响却很微妙而有趣。氧二边 Cu 上的自旋取向已固定(反铁磁有序), 只有氧的自旋相反的电子才能接近 $3d_{x^2-y^2}$ 电子, 自旋相同的电子由于泡利原理而被排斥。在这情况下氧有二个自旋相反的电子可以分别去和二边二个自旋相反的 Cu 电子接近而组成杂化轨道。这时二个 Cu 电子可以通过氧电子而发生超交换作用从而增强它们之间的反铁磁性。由此我们得到了 Cu-O 平面在奈耳 (Néel) 温度, T_N , ($\sim 400K$) 以下的长程反铁磁有序结构。这对于所有铜氧化物超导体的母体是共性。掺杂的空穴进入氧, 使 O^{2-} 变成 O^- 。这时氧上的一个电子要去和二边铜上自旋相反的电子组成单重

态共价键电子对,从而出现了自旋取向的矛盾。只要条件合适最好的解决办法是使二个铜的电子自旋取向相同。这就成了铁磁性取向了。这种使原来反铁磁性关系受挫而成铁磁关系的机制已被人们广为引用^[19]。

Cu-O平面之间的层间耦合可以产生三维的有序磁结构。以Y-123 O₆为例。被钇离子隔开的二层Cu-O平面(CuO₂ 双层)的铜离子之间没有中间原子,可以发生直接交换作用产生反铁磁性自旋关系,即二平面上相对的Cu的电子自旋是取向相反的。被二层钡氧层隔开的Cu-O平面上的铜(Cu(2))还可以通过夹在中间的铜(Cu(1))并通过氧(O(4))发生较弱的超交换作用而使它们的自旋取向相反(反铁磁性关系)。沿C轴方向观察各Cu-O平面上对应的Cu(2)自旋取向将是:正,反,正,反……得到一个三维的反铁磁有序结构。文献中称之为第一类磁结构^[20]。

对Y-123O₆ 补充氧(掺杂)Cu(1)3d¹⁰将转变为具有磁矩的Cu(1)3d⁹,不配对的电子(空穴)在3d_{xy}²-z²轨道上,透过夹在中间的氧离子(O(4))和Cu(2)3d_{x²-y²}轨道正交。因此,类似洪德(Hund)原理,要求Cu(2)上的电子的自旋和Cu(1)的平行取向。这种铁磁性的交换作用使Cu(1)两头的Cu(2)电子自旋取向平行。这种挫折作用可以破坏Cu-O平面之间的长程反铁磁有序。但是,如果掺入的氧处在同一Cu(1)平面内,则有可能使这Cu(1)平面成为两个第一类磁结构相反相界。氧补充到Y-123 O_{6.5}时,所有的Cu(1)都成3d⁹,这时将可能出现新的三维有序磁结构。观察沿C轴方向对应的Cu(2)自旋的取向将发现如下的次序:正,正,反,反,正,正……。这被称为第二类磁结构。C轴方向的交换作用比平面内的要弱得多,所以出现三维长程有序磁结构的临界温度要比二维的低得多。实际上,这种第二类磁结构很少有人直接观察到^[21]。

七、众说纷纭的理论模型

小结一下以上的讨论。铜氧化物超导体掺杂前的母体是反铁磁有序的绝缘体。对这一实验事实目前有两种主要的理论解释。

1. 同一位置(on-site)的库仑斥力大(U 大)而使系统成为电荷转移型绝缘体。由局域的粒子之间的交换作用而进入反铁磁长程有序状态。系统不是费米液体。
2. U 不大但有强的交换作用,并且晶体的能带有适当的相套费米面。这将使费米能级附近的巡游电子状态失稳,自旋按取向改组,出现较低自由能的有公度的反铁磁性自旋密度波,从而使费米能级处出现能隙。系统成了绝缘体。这时,类似BCS (Bardeen-Cooper-Schrieffer)理论,系统是改组了的费米液体。

掺杂使这类绝缘体变成无长程磁有序的导体,在临界温度以下进入超导态。对这一关键实验事实的解释,理论很多并且分歧极大。能够区分真伪的实验结果还不成熟。因此,现在还处在一个各家争鸣的阶段。归纳一些主要的理论观点可以分为如下几种。

1. 单带模型。强关联效应(大 U)分裂出一个占满电子的单占态能带。掺杂引入空穴,在带顶出现可转移的空穴(载流子)。这种转移机制的不同又可区别出不同的理论模型。克服势垒,从一局域态到另一局域态的跳跃,使粒子转移,这是非费米液体的理论。还有一种,单占能带原来就是扩展态,粒子可以在整个晶体中运动(费米液体)。这些粒子又可以通过不同的中间媒介(一种玻色子系统)而配成对,在低温时这些对可以凝聚成超导体。由于假设的中间玻色子系统不同面分成若干不同的理论派别。交换自旋密度涨落而配对的磁性机制,在目前占主导地位。其中又可根据正常态磁结构是自旋液体还是短程有序的反铁磁结构而分成两大理论体系。价键共振论属前者,自旋包理论属后者。

具有细节差别的各种其他理论模型都可归入这两类。还有一种交换电荷涨落而配对的电性机制。这里有激子模型、等离激元模型以及相邻离子间电荷转移等电荷密度波的极化涨落模型。近来发现了无磁结构的BaKBiO($T_c \approx 30K$)的超导体,电性机制又开始受到重视。

2. 多带模型——主要是二带模型。一个能带由Cu_{3d_{x²-y²}}的局域态(单占态)组成,具有磁结构。另一能带由O²⁻的2p轨道组成,并假定它的带边在能隙中间。掺杂的空穴进入这个能带成为载流子。但空穴进入氧的哪一个2p轨道却存在分歧。进入dp σ 反键中的2p_{x(y)}中的模型占多数。进入平面内的和dp σ 键垂直的2p_{y(z)}能带的模型也很受重视。还有人认为空穴进入指向平面外的2p_z能带中。这些空穴与交换前一能带中的磁的或电的极化涨落而配对。配对机制基本上是单带模型中已提到的两类。实际上有些研究者认为可以通过正则变换化二带模型为单带模型^[23]。有些人不同意这种观点^[24]。

由此可见,目前理论分歧很大。理论探讨可以澄清一小部分问题。绝大多数带根本性的分歧必须通过实验事实才能澄清。例如实验如果能证明正常态是费米液体,那么载流子不是空穴或电子的理论就很难成立。又如实验若能证明引入的空穴在氧上,那么空穴进入铜离子的所有理论都不会被接受。再如实验若证明正常态和超导态没有反铁磁近程有序存在,那些建立在这个基础上的理论就不能立足。反之,要求自旋液体为背景的理论就失去了根据。

下面将介绍光电子能谱(PES、XPS、XAS等)、角分辨高能电子能量损失谱(EELS,AREELS)、核磁共振谱(NMR、NQR)等实验结果在澄清以上一些问题中取得的进展。

八、光电子能谱

光以能量 $h\nu$ 入射固体,表面附近的电子(具有能量 E_f),吸收这一入射光子后将逃离固体。光子能量是已知的,如果测得出射电子的能量,就可用爱因斯坦公式计算该电子在固体内的能量。例如测得的出射电子等于光子能量,我们就知道这电子来自费米能级处。根据这类电子数在各种能量的出射电子总数中的权重就能反映出费米能级处的电子密度。分辨率足够高的仪器能观察到有限温度下被费米-狄拉克分布截下的吸收边。比光子能量小的出射电子显然是从费米能级以下激发出来的,它们的能谱反映那里的能带分布。

用更高能量的光子(X射线)可以把晶体中离子内部的电子激发出来。这类电子仅受到晶体场微弱的影响,还保留该原子的特征,因此可用来区分晶格中不同的原子。根据谱线和原子谱线的微小差别可以知道该类原子在不同晶格环境中所处的状态。例如X光电子能谱(XPS)可以用来区别铜氧化物超导体中不同位置的铜的价态:用Cu3p芯电子能谱可观察这些3p电子处在怎样的环境中。实验证明Cu3p电子没有三价铜的环境,只有一价和二价两种状态。

回到费米吸收边的问题上来。前面已提到,1987年光电子能谱没有发现Y-123O_{7-x}超导体的正常态有费米吸收边,从而费米液体图像被否定。但这不是公认的结论。特别当Bi系超导体观察到具有明显的吸收边后引起人们对钇系结果的反省。氧在YBCO中的微妙行为使研究者注意到氧极易从表面逃逸而使表面层失去超导性。光电子能谱一般只能探测表面附近约30Å内的电子态,这就解释了吸收边失踪的秘密。20K温度下在真空环境中用在位解理的单晶表面重做了实验,明显的吸收边终于出现了。把这样品放在50K以上几十小时吸收边就开始消失。所以室温甚至77K测试,都不能获得吸收边的数据。后来的实验反复证实Y-123 O₇和其他铜氧化物超导体一样有费米吸收边存在^[25]。

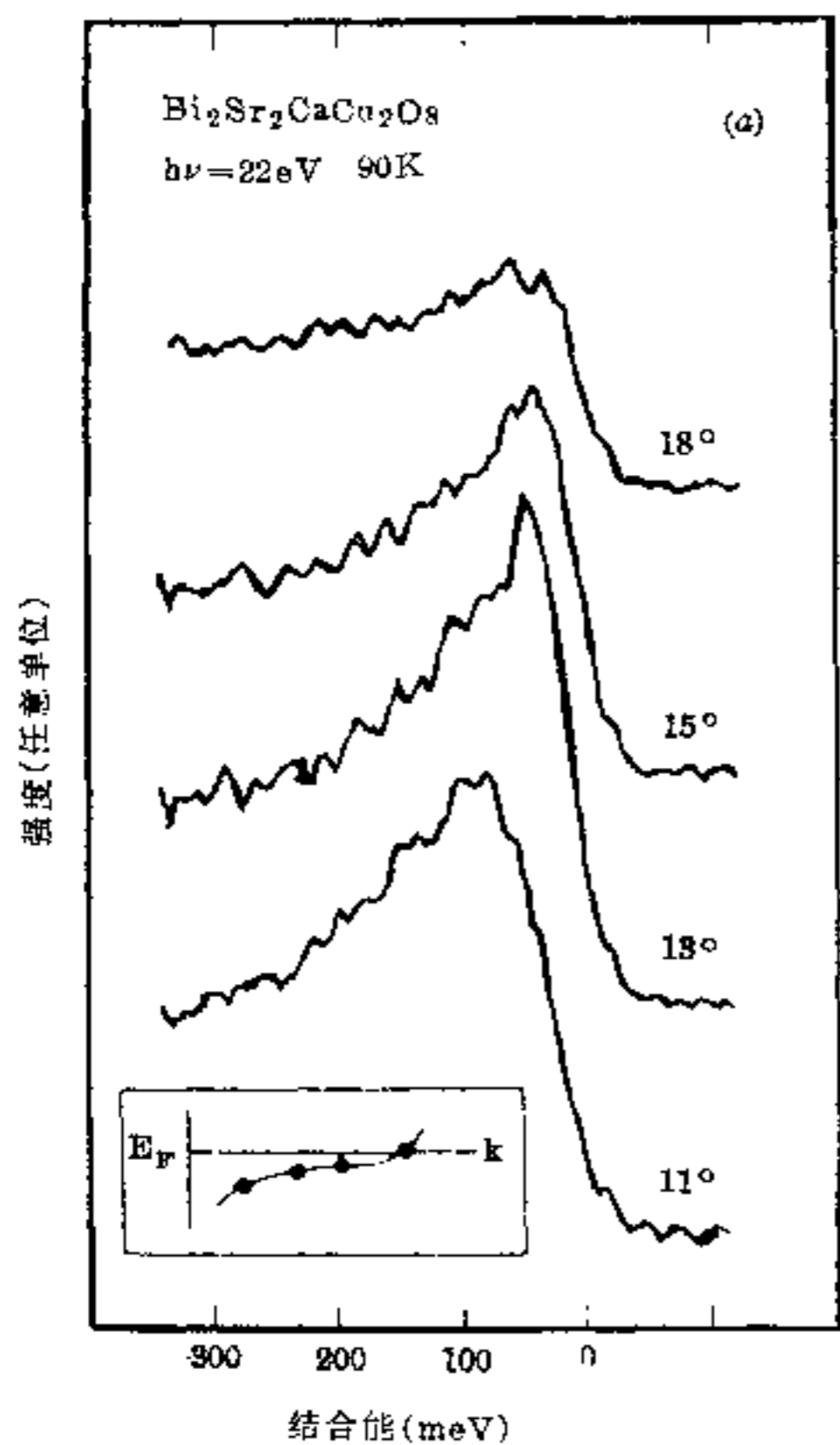
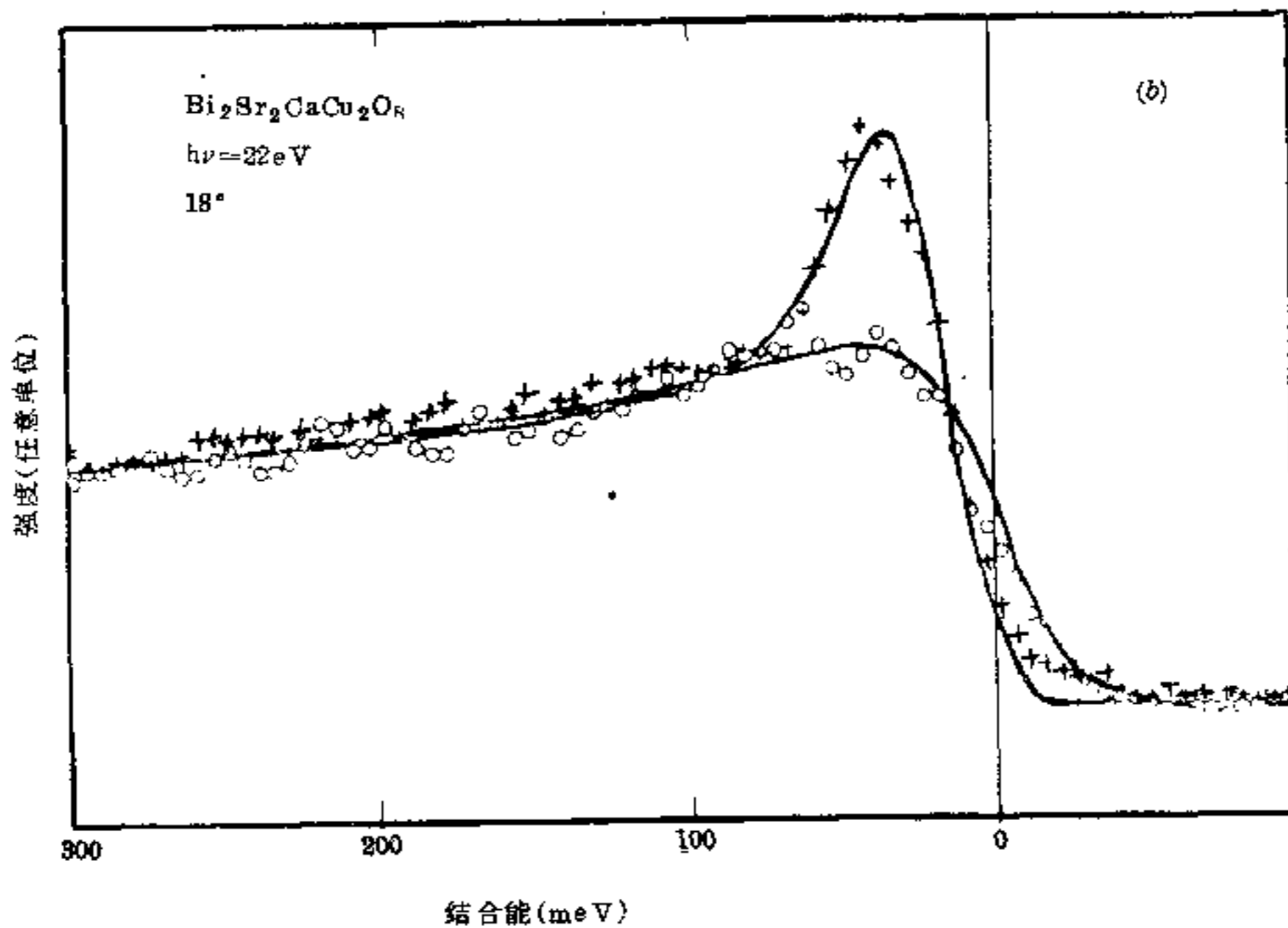


图1 Bi₂Sr₂CaCu₂O₈ 表面测量的角分辨光电子能谱。
取自文献[24]。

- a) $T = 90\text{K} (> T_c = 82\text{K})$ 的测量结果。曲线上标明电子发射角。图中小框内示出按费米液体理论的解释：不同角度时始态的能量位置， 18° 时刚好在费米能级处。
- b) 电子发射角为 18° 时在 T_c 以上(90K)及 T_c 以下(20K)的测量结果。曲线是用 Fermi-Dirac 分布函数(对正常态)以及 BCS 理论(对超导态)拟合的结果。



用铋系(BiSrCaCuO)单晶(其中没有氧逃逸的问题)比较正常态和超导态的吸收边的谱形有可能得到超导能隙的数据。事实表明,正常相的吸收边可以用费米-狄拉克分布函数来拟合,结果很好。从超导相的吸收边可以清楚地看到费米能级处的电子状态转移到能级以下。用BCS能隙理论得到的曲线能很好地和实验线型吻合,并从中得到能隙值为 $\sim 24\text{meV}$ 。这似乎进一步证明这类超导体的正常态可以用费米液体图像来描述。见图1和文献[24]。

以上的光电子能谱是对大角度范围的发射电子累计的方法获得的。如果用固定角度收集从一定方向发射来的电子的能谱就有可能进一步获得关于电子色散关系(k 空间能带图像)的信息。特别当系统是二维时,垂直于平面的电子的动量变化不影响面内的电子动量,因此可以得到较为可靠的结果。角分辨光电子能谱方法在La系,Y系和Bi系超导体上都获得了重要结果。实验中,用一系列角度,可以观察到一些能带的能谱前沿在某一角度通过费米能级,并被费米-狄拉克分布截去。把角度换算成动量后就可直接和单电子能带论计算的结果比较,发现两者在费米能级处符合得很好。整个色散关系也基本上对应得起来。当然由于电子关联效应,磁结构的影响,两者差别还是有的^[25]。

九、电子能量损失谱

用高能量($> 30\text{keV}$)的电子束入射固体。这些入射电子将原有的电子激发到对称性合适的空能态中去,从而失去一定的能量和动量。测量出射电子损失的能量就可以推知固体中电子态密度的分布。固定转移的动量 Q 的方向(具有角分辨能力的谱仪)从能量损失谱中可以获得空态的对称性质的信息。这种探测深入到样品内部 1000\AA ,因此对样品表面质量不敏感。使用电子能量损失谱仪(EELS)及其具有角分辨能力的谱仪(AREELS)证实了以上光电子能谱的结果,即铜氧化物超导体的正常态存在费米面,具有与单电子能带论基本符合的色散关系^[26]。

AREELS方法的一个独特贡献是弄清了掺杂的空穴进入Cu-O平面内的氧2p轨道中,并且指出空穴不可能处在指向平面外的 O_{2p_z} 有关的能带中。 O_{1s} 电子接受足够的能量可以激发到较高的 O_{2p} 空能级上去。由于 O_{2p} 轨道和周围许多原子轨道杂化成不同能量的能带,因此 O_{1s} 电子可以探测到许多更高能量的空能态分布(导带)。例如在 530.2eV 处观察到 O_{2p} 和 Cu_{3d} 杂化的反键轨道。这里 Cu_{3d} 有一个电子的空态, O_{1s} 电子通过 O_{2p} 进入这个空态。光电子能谱(XPS)证明 O_{1s} 的束缚能约为 528.5eV ,这就是EELS的费米能级位置。观察超导材料的母体(La_2CuO_4 , Y-123 O_7)在费米能级处的谱线,没有发现明显的吸收谱。这说明费米能级处 O_{2p} 态是满的。对母体掺杂,引入空穴,开始出现明显的吸收。吸收峰强度和掺杂浓度成正比。这一实验结果显然证明空穴进入 O_{2p} 轨道从而使 $O_{1s} \rightarrow O_{2p}$ 跃迁成为可能。见图2a,b。

空穴进入 O_{2p} 为主的能带,成为载流子,使绝缘体转变为金属,低温时出现超导态。在一定范围内临界温度 T_c 随掺杂浓度的增加而增加。掺杂引入空穴对产生超导态起着决定性作用。但是用三价镨(Pr)取代三价Y($Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_7$),EELS谱观察 O_{2p} 空态密度的变化。实验证明 O_{2p} 的空穴密度和Pr的掺入无关,还保留掺杂前的值。然而Pr的掺入使临界温度大大减低,甚至失去超导性。这说明空穴的掺入是产生超导态的必要条件但不是充分条件。

O_{2p} 有三个互相垂直的轨道都和Cu的对应 $3d$ 轨道杂化成能带。空穴进入哪一个 O_{2p} 轨道对超导机制的研究是极为重要的。观察转移动量 Q 平行Cu-O平面($Q//a,b$)和平行 c 轴($Q//c$)两个垂直方向的EELS谱有助于澄清这个问题。

$Q//a,b$ 的谱反映 O_{1s} 电子跃迁到 $O_{2p_{x,y}}$ 的空态的情况,而 $Q//c$ 的谱反映 O_{1s} 电子激发到 O_{2p_z} 空

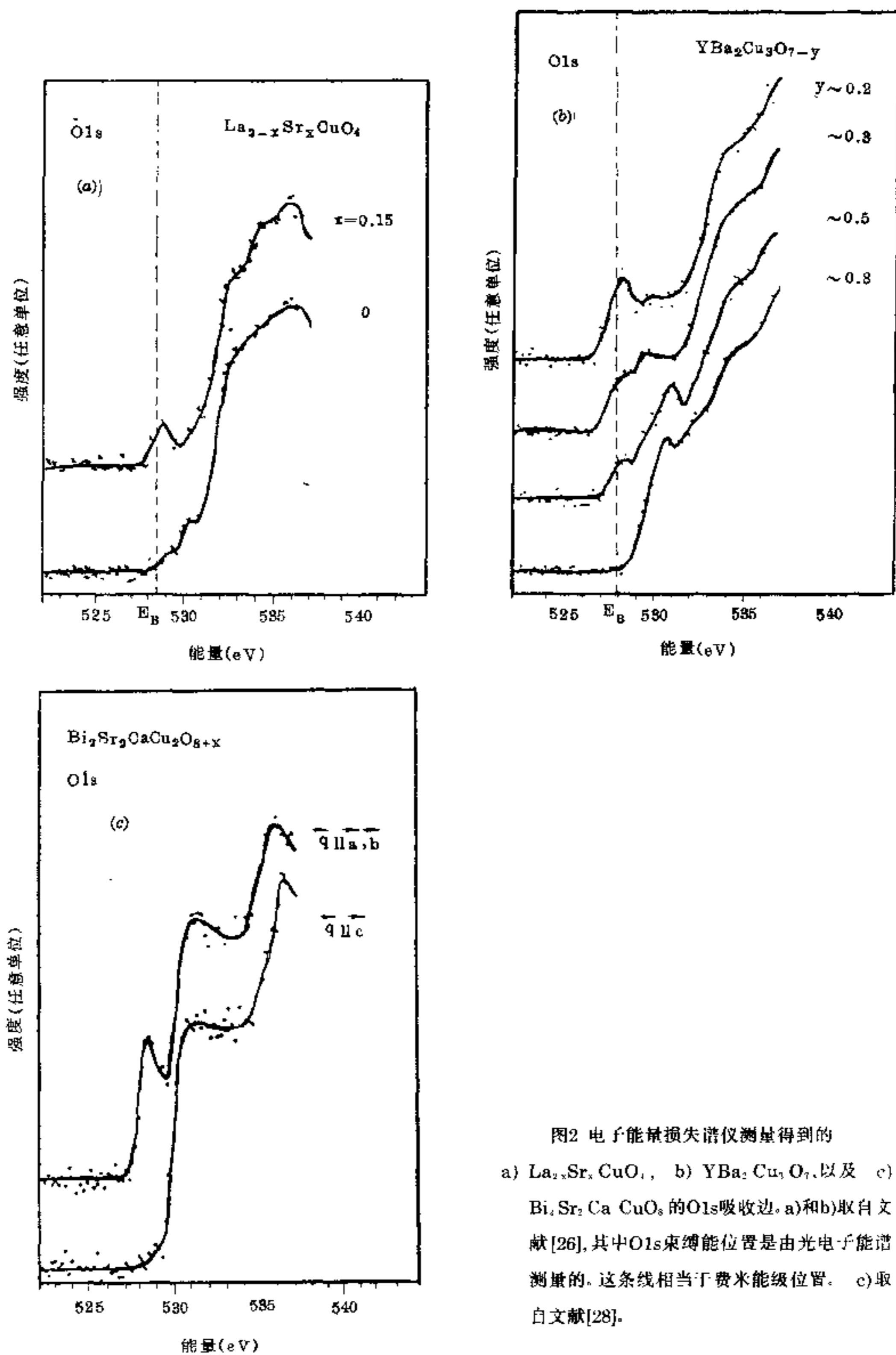


图2 电子能量损失谱仪测量得到的
a) $\text{La}_2\text{Sr}_x\text{CuO}_4$, b) $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, 以及 c)
 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ 的O1s吸收边。a)和b)取自文
献[26], 其中O1s束缚能位置是由光电子能谱
测量的, 这条线相当于费米能级位置。 c)取
自文献[28]。

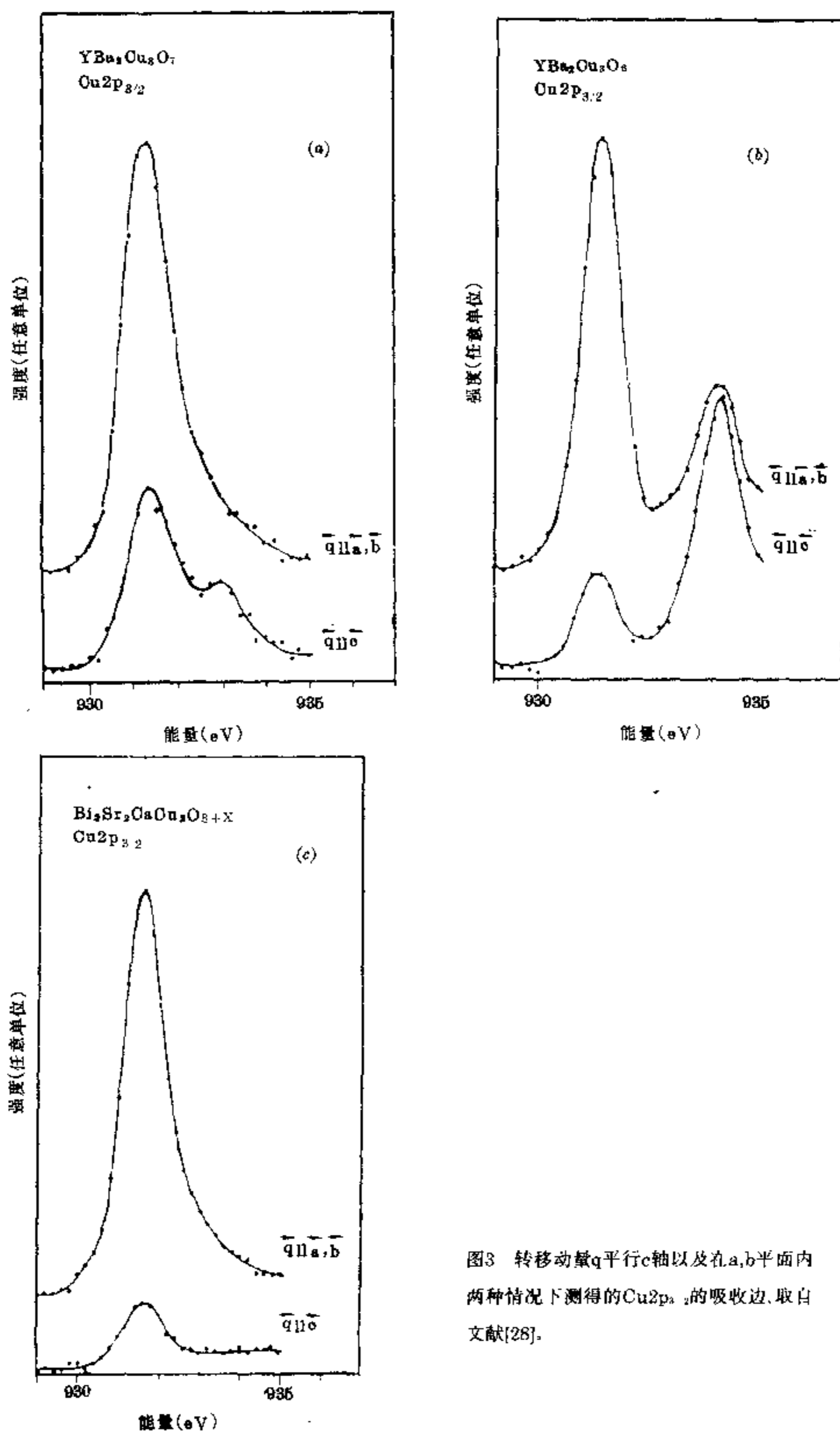


图3 转移动量 q 平行 c 轴以及在 a, b 平面内两种情况下测得的 $\text{Cu}2p_{3/2}$ 的吸收边,取自文献[28].

态的情况。Bi-2212及Tl-2212单晶样品都给出费米能级处(528eV)只有Q//a,b的吸收峰而没有Q//c的吸收峰(图2c)。这说明空穴进入后O2p_z有关的能带还是满的,而O2p_{x,y}有关的能带开始出现空态。Y-123O₇的谱较为复杂,因为有一维链的沿c轴方向的Cu(1)-O(4)共价键组成的能带也通过费米面,谱中出现较强的Q//c吸收峰。利用能带论的计算结果^[27]可以证明这一Q//c峰确实主要来自O(4)1s电子到O(4)2p_z空态的跃迁。这就证明了空穴进入Cu-O平面内O2p_{x,y}有关的能带。现在还不能区分具体是进入dpσ带还是dpπ带。其他实验方法(如NMR)在回答这个问题上也还有分歧。

观察Cu-O平面内Cu2p_{3/2}芯电子到Cu3d空态的AREELS谱,可以提供关于费米能级附近能带中含有3d轨道对称性质的信息。见图3和文献[28]。

从初态Cu2p⁶3d⁹跃迁到末态Cu2p⁵3d¹⁰吸收931eV能量。在931eV处Q//a,b的吸收峰对应的末态是3dx²-y²,而Q//c吸收峰则对应3d3z²-r²。这是因为晶体场的作用使这二个3d轨道(属于e_g对称性)靠近费米能级,有可能存在空态。观察Bi-2212及Tl-2212单晶样品,931eV处同时存在Q//a,b和Q//c吸收峰。后者是前者的20%左右。Y-123O₇由于有Cu(1)的存在,它提供较大的Q//c方向的吸收。用Y-123O₆,这里Cu(1)成为一价(3d¹⁰),没有3d空态,Q//c峰应该消失。然而实际上还存在相当于Q//a,b~15%的Q//c峰。这和Bi系,Tl系结果一致。由此可推测Cu-O平面内费米能级附近的能带中含有百分之八十几的3dx²-y²成分,百分之十几3d3z²-r²成分。这就是说,3d⁹构型中空穴可以在这一对e_g轨道内转移(涨落)。保持化学价的d-d电荷转移激发超导机制就是基于这一实验结果^[14]。

用低能EELS,通过观察损失函数Im(-1/ε(q,ω))可以得到在1 eV附近的等离激元激发谱。随动量q增大峰向高能移动,并且峰宽增大(阻尼增加)。假定系统是二维的,分析这些谱可以算得费米电子的速率v_F=0.3~0.5×10⁸ cm/sec。这和单电子能带论计算的结果,0.49~0.6×10⁸ cm/sec很接近。利用霍尔(Hall)效应测得的载流子浓度n=3×10²¹/cm³以及介电常数ε_r=4.8,还可以从谱分析中算得载流子的有效质量m*=m。这就是说,在1eV激发能量,载流子已几乎是自由的^[29]。

十、核磁共振谱

有些原子核具有本征自旋,例如⁶³Cu和⁶⁵Cu都是天然铜的同位素,具有自旋3/2,¹⁶O具有5/2自旋,⁸⁹Y有1/2自旋。在外磁场中,在未配对价电子的自旋及轨道磁矩以及经过核的传导电子的自旋磁矩产生的超精细场中核自旋能级将分裂:3/2自旋分裂成四条能级,5/2六条,1/2二条。另外原子核往往不是球形,可能有电四极矩,在晶体内感受电场梯度的作用其能级要进一步分裂。在热平衡状态下核按自旋取向分布在这些能级上。晶格中的超精细场总是要围绕其平均值而涨落的。这将驱使核自旋在这些能级间来回转移,但不破坏热平衡分布。外界的电磁场扰动可以产生不平衡分布,但一旦扰动消除后核自旋系统立即按上述磁涨落机制回复到热平衡分布。这种回复过程所需的时间称为自旋-晶格弛豫时间,T₁。

选择适当的射频电磁场,使其频率和相邻能级一致(一般在几十MHz量级),这时交变电磁场和核自旋发生共振。在外加磁场中测得的这种共振现象称为核磁共振(NMR)。不加磁场也可测得核四极矩的共振峰(NQR)。比较同一元素的核在不同晶体中的共振频率,并用频率变化的相对百分数,K(%)来表示它们之间的差别,就可以推测晶体内部局域超精细场的变化。在外界电磁场扰动停止后,测量共振峰随时间的变化又可以得到自旋-晶格弛豫时间,T₁。如前所述它反映超精细场的动态涨落。

原子核处在自己的电子云的包围之中。除非在外界强的干扰下发生极化,一般闭壳层电子系统

没有平均磁矩,因此对核自旋能级分裂无贡献。只有未配对价电子有净的轨道和自旋磁矩。

原子的s电子在核位出现的几率很大,传导电子也有一定的s分量,因此核可以和这些电子的自旋“直接接触”。如果s电子受到周围环境的影响,发生轨道杂化等,它的局域密度将改变。这将使超精细场发生相应的变化。这种变化可以直接从共振频率的移动上观察到。测量这一频移量, $K(\%)$,就可分析内部价电子状态的微小变化。

与s电子相比,p电子和d电子除自旋磁矩外,轨道磁矩对频移也有贡献。由于p和d电子具有轨道角动量,它们在核位出现的几率很小,核不能“直接接触”这些电子,但还是可以感受到它们产生的超精细场的变化。

一般情况下,在核位处这些磁矩的取向是随机的,平均值很小。在外磁场中或内部其他部位产生的磁场中,这些磁矩将有一定程度的极化从而产生明显的超精细场。因此频移一般由正比于轨道的磁化率, χ_{orb} ,和正比于自旋的磁化率 χ_s 两部分组成。具体说,频移正比于磁化率的长波长静态部分,即 $\chi'(0,0)$ 。 χ' 是 χ 的实部。

磁化率的耗散部(即虚部), $\chi''(\omega, \mathbf{q})$,反映微观磁系统的涨落。因此和核弛豫速率, $1/T_1$,直接有关。共振频率 $\omega_N = \omega$ 处所有不同的波数 \mathbf{q} 的 χ'' 对 $1/T_1$ 都会有贡献。 χ'' 对 \mathbf{q} 的总和越大, $1/T_1$ 也越大。

显然在晶体中由于对称性的原因,不是任何位置的原子核感受相同的涨落效果的。有些晶位效果互相抵消而对 $1/T_1$ 没有影响,但另一些晶位效果可能很显著。晶位上的效果的大小由形状因子 $f(\mathbf{q})$ 来控制。实际上,磁化率虚部乘上形状因子的函数后对 \mathbf{q} 求得的总和才与某一晶位上的核弛豫率 $1/T_1$ 有关。若二个因子都大, $1/T_1$ 也大,若其中有一个因子很小则将大大减小弛豫速率。

考林加(Korringa)很久以前对s电子金属(自由电子气模型)的自旋-晶格弛豫时间进行了理论分析,根据费米面处电子的自旋涨落机制,得到了 $(T_1 TK^2)^{-1} = \text{常数}$ 的公式。其中 T 是温度, K 是传导电子产生的频移,称为奈特频移(Knight Shift)。有一个公认的观点,认为一个金属的核弛豫如果符合考林加公式(定律)就可下结论:该金属的核是处在准自由电子气中,也就是说,费米液体图像是适用的。

研究者选择了Y-123 O₇为核磁共振(NMR, NQR)实验的对象,主要因为它没有正离子无序分布的干扰,并且极易得到单相样品。文献中已报道了所有晶位上的元素的 K 和 $1/T_1$ 值。本文将主要介绍Cu-O面内的Cu,以及夹在两Cu-O面之间的Y的NMR结果。这是因为这些数值直接联系到那里的电子结构的性质,而这是本文的中心议题。

Y离子和两边的平面上八个氧离子接触而和八个铜离子几乎没有接触。这是因为氧负离子比铜正离子直径大一倍左右。费米能级附近,八个氧上的电子和钇的某些原子轨道(4f, 5s)有微弱的杂化,因此有可能逼近⁸⁹Y核使之发生相应的频移和弛豫速率。实验结果表明它们符合考林加定律。将 $(T_1 T)^{-1}$ 实验数据对频移 K (文献中有时用 ΔK)作图得到直线可以用来证明这一结论^[30]。见图4a。由此我们可以认为平面内氧(O(2,3))上的载流子形成费米液体。

平面内的Cu(2)和O(2,3)在正常态时的频移和弛豫率对温度的关系差别很大。¹⁷O的实验结果表明它的弛豫速率 $1/T_1$ 符合考林加定律。这似乎说明氧离子处的载流子象费米液体^[31]。但是和氧相邻的⁶³Cu(⁶⁵Cu)核却表现得非常特别^[32]。⁶³Cu的正常态 $1/T_1$ 数据要比相应温度时¹⁷O(2,3)的数据大20倍!随温度降低而弛豫逐渐减慢,但和考林加定律差别很大。见图4b。按公认的观点来分析,铜核感受的不是准自由载流子对它的影响。那里没有费米液体!

超导临界温度 T_c 以下¹⁷O和⁶³Cu的 $1/T_1$ 都急速地减小。用20倍的标度差别可以使两者的温度曲线重合(见图4b)。这似乎说明 T_c 以下它们又有共同的弛豫机制。如果只有正常态的实验结果,两

者的差别可以用二带模型解释。载流子在以氧为主的能带中流动,而铜还是处在局域态的窄带中,那里的反铁磁交换作用以及引入的空穴对它的挫折作用引起特强的自旋涨落,从而增强了弛豫。一段时期这个观点为人们满意地接受。但自从在超导态中发现两者规律的一致性以后,研究者已重新考虑这里内在的机制问题^[33]。

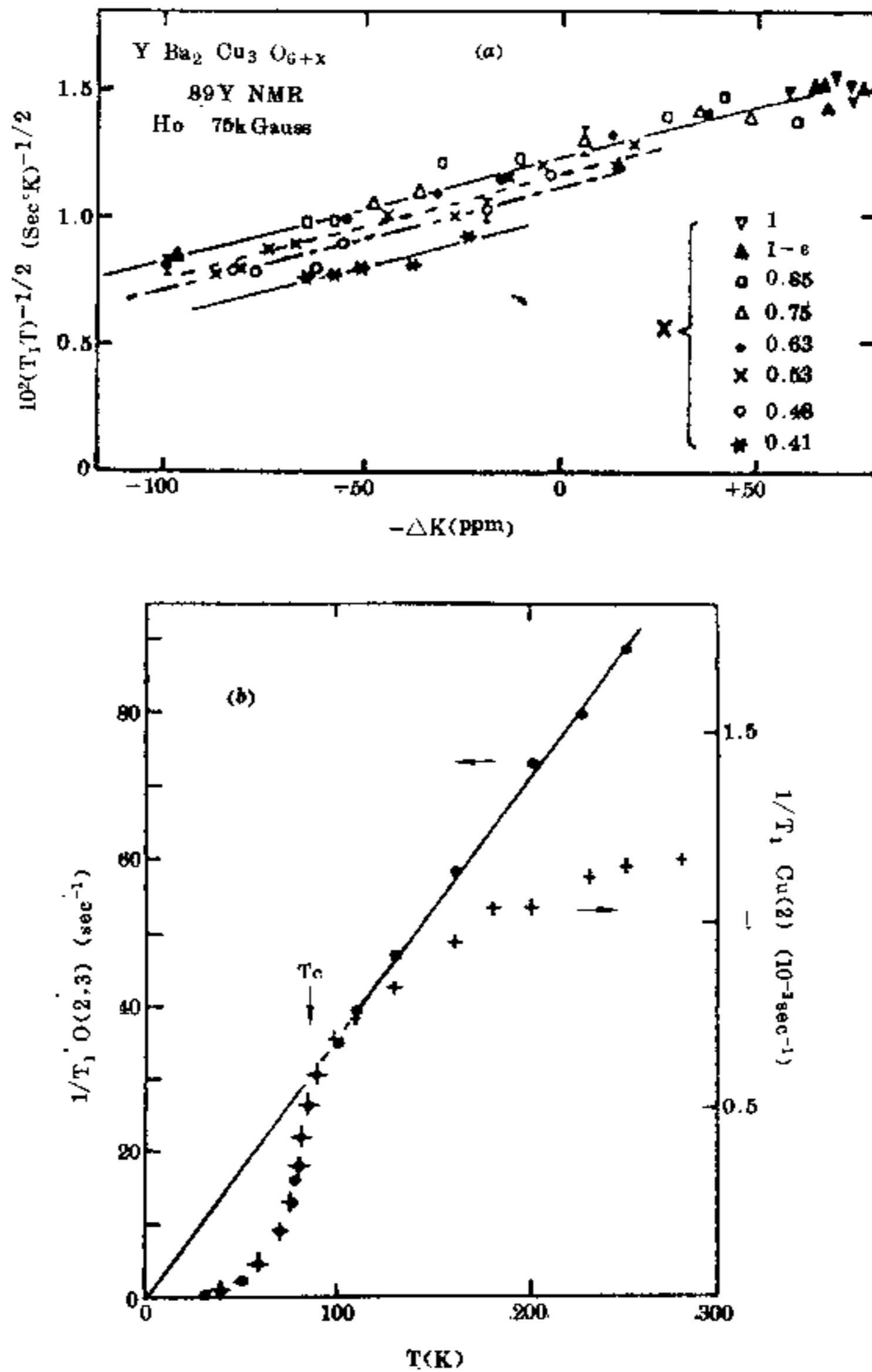


图 4 a) $(T_1 T)^{-1/2}$ 与频移 k 的关系,取自文献[30]; b) O(2,3)核(小圆点)及Cu(2)核的 $1/T_1$ 随温度 T 的变化,取自文献[31]。

比较成功的解释用的是一带模型。由于 $\text{O}_{2px,y}$ 和 $\text{Cu}_{3dx^2-y^2}$ 轨道杂化,那里的电子实际上组成统一的系统,它们给出统一的自旋磁化率 $\chi_s(\omega, \mathbf{q})$ 。前面提到过,二维方形晶格近半满的能带具有相套的费米面,有一个特征波矢 \mathbf{Q} ,使具有反铁磁交换作用的电子系统会产生接近有密度的反铁磁自旋公度波涨落。 $\chi''(\omega_N, \mathbf{q})$ 在 $\mathbf{q}=\mathbf{Q}$ 处会出现较大的峰值。这将给自旋弛豫速率一个很大的增强作用。现在要