

3

进 展

N372/1852

物理学进展

半导体物理学

• 谢希德 钱佑华

在若干年前的一次国际半导体物理会上曾有人认为半导体物理的黄金时代可能将过去,因为所要探索的新问题将不多了。现在时隔十余年,由于材料,器件和物理的相互促进,相互影响,新实验手段日新月异。半导体物理的研究不仅没有象所预计的那样逐步衰退,反而出现了许多值得探索和研究的新现象和新课题。

1980年第15届国际半导体物理会议上日本物理学家植村泰忠(Uemura)曾预言半导体物理研究的对象将从晶态逐步转向非晶态,从体内转向表面,从天然存在的材料转向人工设计的材料。对半导体中缺陷的研究将从浅能级转到深能级,对稳态过程的研究逐步转到对瞬态的研究。近十年的进展充分说明这些预测,而且目前可以说研究人工设计的新半导体材料已成为研究的主流。

一、种类繁多的人造材料

1969年江崎和朱兆祥提出在外延过程如将材料的成分或掺杂情况做周期性的变化,可能获得有负阻效应的导电特性。他们最先获得的是将两种成分的材料以薄层形式交替排列而形成的超晶格。每层厚度可从几个埃到几百埃,层的数目可达数十到数百。为了能很好地控制生长速率,防止外来的沾污,生长出完善的单晶,发展了结构相当复杂的生长设备,例如分子束外延,金属有机物汽相淀积以及超高真空蒸发和溅射等。近二十年来由于

生长和监控技术的发展,生长速率可控制在1Å/秒,可以严格控制材料成分和界面的平整度。对于能隙不同的两种材料,如果窄能隙的半导体的导带底低于宽能隙的导带底,可在导带中形成电子的势阱,同理在价带顶附近也有空穴的势阱。由于势阱很窄,如果宽能隙的材料足够厚,能隙的差别足够大,则阱与阱之间的作用很小,这样形成的结构称为量子阱。近年来,超晶格与量子阱的研究,发展极为迅速。通过调制掺杂使载流子与电离杂质分离,提高了载流子迁移率,发展了制备高速场效应晶体管的材料。利用这种材料导致了整数与分数量子霍尔效应的发现。Klaus Von Klitzing 因发现整数量子霍尔效应而获得1985年诺贝尔物理奖。

分数量子霍尔效应(FQHE)的发现是在比整数效应(IQHE)晚两年的1982年。现在在Stanford大学的Laughlin做了FQHE的理论工作,一般说来其主要概念为人们所接受。从1982年以来的几乎所有关于FQHE的实验研究中,霍尔电导 $i \frac{e^2}{h}$ 中的填充因子 i 的分母,始终是奇数。人们对FQHE的奇数分母台阶(横向电阻)和凹谷(纵向电阻)规律,可说已经达到深信不疑的程度,即 $i = \frac{1}{3}, \frac{1}{5}, \frac{1}{7} \dots$ 。可是1987年的9月,出现了一

• 谢希德 复旦大学校长、教授
钱佑华 复旦大学物理系副教授

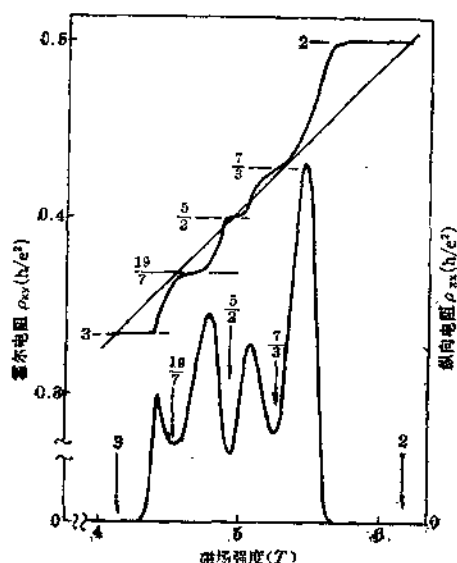
个令固体物理学界再次感到震惊的消息：FQHE 竟然存在 $i = \frac{5}{2}$ 的偶分母状态。文献报道的第一作者 Willett 是美国麻省理工 (MIT) 的研究生^[1]，合作者中包括 Bell 实验室、普林斯顿大学、麻省理工的好多位著名学者。他们的样品 GaAs/AlGaAs 界面性质突出地优异，非常之清洁，迁移率达到 $10^6 \text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{S}$ 。输运参数的测量温度低至 25mK，磁场一直扫到 30Tesla。实验结果如图所示，在 5Tesla 处， ρ_{xy} 和 ρ_{xx} 分别都出现填充因子 i 为 5/2 的平台和凹谷。这是现有的 Laughlin 理论所无法给予解释的。在 QHE 领域的研究史上，实验又一次把问题摆在理论物理学家的面前，要后者去寻求答案。对偶分母 FQHE 已作出初步解答的加州 San Diego 分校的 Haldane 颇感遗憾地说：“我们做理论工作的好象是自己在绊自己的脚，早在 1986 年的夏天，我们就在注意第一 Landau 能级的自旋态如果是向上向下混杂的，将会产生什么结果？而对未填满的第二 Landau 能级，则以为它的自旋总是充份极化的，竟然根本未曾怀疑第二能级的量子霍尔态也会是混杂自旋态。终于又让实验数据先放在我们的面前。”原来 Haldane 和合作者加州州立大学的 Rezayi 确实在时间上只差一点而未能赶在实验之前预告偶分母态的存在。大家知道，Laughlin 理论包含了自旋充份极化的假设。Haldane 等为了寻找是否会有 $i = \frac{1}{2}$ 的态，尝试把 Laughlin 模型推广到第一个 Landau 能级具有杂化自旋的情况，而保持第二个 Landau 能级的全极化自旋不变。结果他们找来找去，没有找到 $i = \frac{1}{2}$ 的偶分母态。看到 Willett 等的实验结果后，他们赶紧把数值计算进一步推广到第一、第二能级均为混合自

旋态的假设之中，采用可解的“模型势”（不是标准库仑相互作用和磁相互作用势的形式），很顺利就算出了基态，其中的自旋为单态 $2 + \frac{1}{2}$ ，即 $\frac{5}{2}$ ^[2]。这个结果自然否定了 $i = \frac{1}{2}$ 和 $\frac{3}{2}$ 的可能性，另外在理论假设中，还包括 Landau 能级的 Zeeman 裂距很小，也就是磁场不太强，正好与在 5 Tesla 处出现 $\frac{5}{2}$ 态的事实一致。总之，偶分母 $\frac{5}{2}$ 态的理论说明，在推广 Laughlin 模型的基础上，便初步达到令人满意的程度。当然，深入的探讨和论证仍然是需要的。例如，偶分母 FQHE 和奇分母态两者客观上是否真能用统一的理论来概括？偶分母态难道没有可能属于一种全新的物态？再讲一段科学上屡见不鲜却发人深省的史实：早在 1986 年约第 18 届国际半导体物理会议 (ICPS) 上，英国牛津大学 Clarendon 研究所的 Clark 和他的 Philips 公司实验室的合作者们，就已经从测量上报道过 $i = \frac{5}{2}$ 纵向量子霍尔电阻 ρ_{xx} 的凹谷^[3]，然而连作者们自己都对这个凹谷持疑惑态度，当然不会去强调它的重要意义，不会去发掘它的丰富内涵。从这个最新的例子，可以再次体会科学道路上非凡的细数和充份的自信之重要性。1987 年在 QHE 研究的理论领域中的另一项引人注目的工作，是 Kalmeyer 和 Laughlin 尝试把 Anderson 的共振价键 (RVB) 概念同 FQHE 态联系起来^[4]。自旋 $\frac{1}{2}$ 中性激发的量子液体的 RVB 概念，可用来阐明二维海森堡反铁磁基态。同样，玻色子分数量子霍尔波函数也能解决这个问题。在超寻理论备受重视的今天，尝试 RVB 与 FQHE 理论内在的统一性，这条路子无疑是可取的。

量子阱结构由于对称性的变化，能量状态与体材料很不相同，因而许多光学性质与体材料有较大差别，激子的稳定性较高，可在室温观察到激子共振。施加平行于阱壁或垂直于阱壁的电场对激子会有不同的影响。量子阱的这些特异光学性质为人们提供了制备短脉冲光源，谐振腔中的光开关，高速光调制器以及其他新型光电子器件的可能性。

异质界面的能带边的不连续性 ΔE_c 和 ΔE_v 对量子阱和超晶格的性质起决定的作用，也是器件设计者必须知道的参数，因此如何从理论上和实验上来定出 ΔE_c 、 ΔE_v 是目前一个尚待解决的问题。

除去成分周期变化的超晶格外，也发展了 n-i-p-i 型超晶格，由掺杂的周期性变化来控制带边的起伏。当这种超晶格受到光照后，光生电子和空穴分别处于导带底和价带顶，由于这种因光产生的电子—空穴对在空间



上是分隔的,因而有特别长的寿命。

由于生长技术的进步,发展了许多种超晶格来满足各种不同的应用。除去两种成分交替变化的超晶格外,也发展了三种成分交替变化的超晶格。由于能生长超薄层的超晶格,对于晶格匹配的要求不再是十分严格。只要晶格失配的两种材料可以在界面处弹性地调整原子间距,使两者都达到一个使界面原子排列仍保持匹配的晶格常数,这样的超晶格称为形变层超晶格(SLS),当SLS的层厚改变时,能带结构因超晶格的布里渊区的折叠效应,由间接能隙的材料制备的SLS有可能成为直接能隙,使光学性质发生较大的变化。

总之,可以看出人们已有可能根据需要,设计具有某些电学特性和光学特性的材料,并可以相当灵活地调整其能带特性,发展了所谓“能带”工程,既为半导体的应用开辟了广阔的天地,也为理论研究提出了新的挑战。

二、表面研究的蓬勃发展

由于超高真空技术的发展,研究表面的手段日新月异。在半导体器件发展的初期,科学家们就认识到表面态的存在会影响着肖特基势垒的高度。MOS器件和集成电路的稳定性又是与氧化层中的钠离子沾污和缺陷,以及氧化物-硅界面的界面态有关。高精度的表面分析手段发展后,人们又开始从原子尺度来研究半导体的清洁表面,了解由于悬挂键的存在,表面原子有不同程度的弛豫,因而产生了周期性表面完全不同的新界面结构。由于硅是半导体集成电路的基础材料,很自然地对硅的天然解理面Si(111)清洁表面的研究成为二十多年来半导体表面研究中最热闹的课题。这里简单介绍近年来在这方面的进展。

实验指出,如在真空中将硅进行解理,表面具有 2×1 再构,在 600°C 退火后,表面不可逆地变为 7×7 再构,说明 2×1 再构只是亚稳的。多年来动用了各种实验手段,目的在于了解Si(111) 2×1 和Si(111) 7×7 再构的本质。经过二十余年的研究,1981年Pandey用键链模型解释了 2×1 再构。理论计算也说明这种模型比Hane-man提出的凹凸模型可以得到更低的表面能量,而且由此得到的表面能的色散曲线与角分辨光电子谱的实验结果比较符合,表面能隙的值也和光学数据比较接近。然而问题并没有完全解决,究竟键有没有起伏或倾斜,还是有争论的问题。要解释低能电子衍射(LEED)的数据还要引入键的起伏。

至于Si(111) 7×7 的结构,从1959年起却用了近27年的时间,提出过许许多多的模型,诸如Morrison的表面空位,附加原子(adatom)模型, Bennett的表面层错模型,层错加原子配对模型等。在扫描隧道谱的研究中,观察到 7×7 的原胞中有12个可能由外加原子引起的最大

值。在前人许多模型的基础上,东京工业大学的Kunio Takayanagi及其合作者利用超高真空的透射电子衍射显微术,试用了近百种结构模型,最后利用DAS(Dimer Adatom-Stacking Fault)模型,悬挂键从49个减少到19个。钱国新和Chadi把Takayanagi的DAS模型作为Si(111) $(2n+1)\times(2n+1)$, $n=1, 2, 3, \dots$ 中 $n=3$ 的特例。他们计算了由于配对(dimer),外加原子(adatom)和层错对总能量的影响,结果说明当 $n=3$ 时能量减少最多,说明Si(111) 7×7 是最稳定的结构。DAS模型与其他实验结果有较好的符合。最近Takayanagi用透射电子衍射显微术研究了稳定的Si(111) 7×7 表面,用DAS模型解释 5×5 和 7×7 结构,也研究了从 (7×7) 到 (1×1) 的相变。许多实验都支持DAS模型,由此得到的表面形貌也和扫描隧道谱得到的结果相同,很多研究说明可以通过改变表面的应力来控制再构的详细模式,因此对这些问题了解使人们开始有可能设计自己所愿看到的再构。

虽然DAS模型取得了较大的成功,然而在 7×7 原胞中一些原子位置的确定还是未来的事。

除去硅以外,Ⅲ-V族化合物是目前另外一类应用最多的半导体材料,它具有闪锌矿结构,天然解理面是(110)面,表面原胞中包含Ga, As各一个原子。虽然低能电子衍射图像显示出 1×1 结构,表明表面原胞的形状,大小并无改变,表面周期与体内相同。但为了使实验结果和根据结构模型计算出来的强度和能量关系曲线(常称为LEED谱)拟合,必须考虑到表面砷原子与镓的弛豫,即As原子要向外移动, Ga原子要向里面动,从而使表面的As-Ga键从原来平行于表面变成与表面具有 27° 夹角的键。经过多年的争论,目前 27° 这个结果已为大部分实验工作者和理论工作者所承认。实验表明这种弛豫是Ⅲ-V族化合物半导体(110)面的共性,只是弛豫的多少和键倾斜的角度有所不同。

理论指出,解理的(110)面由于表面原子的弛豫表面态分别位于价带内和导带内,在能隙内不存在本征的表面态。如果不计原子的弛豫,将有表面态存在于禁带之中。因此目前认为弛豫“赶走了”Ⅲ-V族化合物能隙中的表面态。显然,对于这种半导体,金-半接触的势垒高度应当随金属而异。然而,实验事实证明,对于GaAs(110), GaSb(110)和InP(110)等面,肖特基势垒高度却与金属无关,而且当金属的覆盖度很小时,费米能级钉扎的现象就已经发生。显然,传统的肖特基模型或巴丁模型都不能解释这种现象。因此也先后提出了不少模型,例如“统一缺陷模型”,缺陷引入的电子态起着费米能级钉扎的作用,也有人认为钉扎是由于金属原子波函数全部伸入半导体与金属界面引起的态,也有可能

是由于表面吸附金属原子后表面原子弛豫角度减小,因而使表面态返回禁带,对费米能级起钉扎作用。迄今为止,这仍是一个有争论的课题。这个课题具有很重要的实际意义。如果能彻底搞清楚费米能级钉扎的本质,就有可能按器件的需要来设计制造具有特定肖特基势垒高度的二极管或没有势垒的欧姆接触。虽然这仍是一个有待于解决的问题,但可以看出对材料有关的各种物理性质的深入了解必将对器件的设计和应用产生积极的影响。因此,对半导体表面金属原子的吸附,了解在亚单层吸附情况下,表面结构和电子状态的变化,都是具有很强的应用背景的基础研究,近年来受到广泛的重视。

除去天然解理面外, Si(100), GaAs(100) 是做器件常用的表面,但它们的结构也相当复杂,与表面缺陷和原子成分密切相关,仍是引人注目的研究课题。

另一个受到重视的领域是硅与硅化物的界面,其中最受到重视的是 NiSi_2 和 CoSi_2 与 Si 的界面。 NiSi_2 与 CoSi_2 具有氟石结构,与金刚石界面有很好的匹配,目前已能用外延的方法生长出 A 型和 B 型 $\text{NiSi}_2/\text{Si}(111)$ 界面, B 型相对于衬底旋转了 180° 。IBM 组的人认为只要界面高度完整,则 A 型和 B 型界面给出的肖特基势垒高度是相同的,但不完整性的存在可能降低势垒高度。Bell 实验室的研究人员却认为 A 型和 B 型给出不同的势垒高度。目前这仍是一个尚未解决的分歧。深入了解界面处原子的组态与电子结构将有助于对这些问题的阐明。

用分子束外延已成功地制成 $\text{Si}/\text{CoSi}_2/\text{Si}$ 异质结构。这种 SMS 结构有可能发展成为一个超低基区电阻的可在毫米波段获得应用的器件。

关于硅化物 NiSi_2 和 CoSi_2 与硅的界面结构、电子态和肖特基势垒的问题,1987 年 Bell 实验室和 IBM 研究所没有进一步发表有份量的报道,看来要澄清有分歧的结论还需要做一些非常基础性的研究。这一年值得一提的有两项较重要的实验工作和两项理论分析。实验方面,大家公认 X 射线驻波分析在硅化物界面研究中是很有效的。荷兰 FOM 原子分子物理研究所的 Van der Veen 与联邦德国洪堡大学、DESY 同步辐射实验室合作,用 X 射线驻波分析进一步测量了 $\text{CoSi}_2:\text{Si}(111)$ 界面的结构^[9]。他们得到界面上的 Co 原子具有 5 度坐标。跨越界面的键长伸张约 $0.05 \pm 0.03 \text{ \AA}$ 。当 CoSi_2 点阵的厚度为 $9 \sim 28 \text{ \AA}$ 时,垂直于界面方向上, CoSi_2 膜几乎不存在什么应变。FOM 研究所是较早采用同步辐射驻波法的单位,他们的报道常受较高的重视。可是美国纽约州立大学布法罗分校与 GE 公司合作的一个小组,利用 Bell 实验室和国立同步光源中心的 $15 \text{ \AA}$ X 射线进行测量^[10],发现 $\text{CoSi}_2:\text{Si}(111)$ 界面上 Co 原子有向外弛豫的 5 度坐标,这与 FOM 的定性结论一致,但是弛豫伸

张的量并不相同。另外他们发现 $\text{NiSi}_2:\text{Si}(111)$ 界面的 7 度坐标 Ni 原子是向内弛豫,而且 A 型 NiSi_2 中 Ni 的弛豫量比 B 型要大。这与 FOM 研究所的结果也不太一致^[7]。总之,硅化物界面的先进手段精确测量,尚有待进一步取得公认的可靠数据。理论方面的一项基础工作是 IBM 的 Tersoff 与 Stanford 大学的 Harrison 合作,用缺陷分子模型对半导体中过渡金属阳离子替位杂质能级做了自洽计算。同样的紧束缚法也适用于异质结界面的能带衔接及 Schottky 势垒高度计算^[11]。他们认为“钉扎”米源于一种静电自洽作用,导致一定程度的局部电中性条件,电中性能级由悬键能级决定。在这种近似模型下,实验报道的异质结衔接和 Schottky 势垒高度等,可以得到满意的解释。此外,联邦德国马普学会固体所的一项研究是关于 NiSi_2 和 CoSi_2 在体材料情况下的电子态结构^[12],这方面的工作显然会有助于弄清硅-硅化物界面上的一些复杂问题。他们对 NiSi_2 、 CoSi_2 可能具有的氟石结构和“类”金刚石结构(Si 原子周围为四面体填隙 Ni 或 Co)进行了比较。发现用线性 muffin-tin 轨道法的计算结果是:氟石结构的总能比后者要低 1 eV ,其原因或许是氟石结构中的电荷转移以及形成 Ni-Si 共价键的趋势,使它显得较为稳定。

三、半导体结构和表面结构的计算

近十余年来由于计算方法的进展,有可能相当准确地计算一些固体及其表面的结构和电子性质。例如利用密度泛函势方法计算总能量可取得许多有意义的结果。对七种不同结构, Cohen 等计算了硅的总能量作为体积的函数,由此得出金刚石结构的总能量最低。当然,这个熟知的半导体可以作为验证理论的实例。下表给出硅和锗几个重要参数的实验值和理论值。

		晶格常数 (埃)	结合能 (电子伏/原子)	体弹性模量 (兆巴)
硅	计算	5.451	4.84	0.98
	实验	5.429	4.63	0.99
锗	计算	5.655	4.26	0.73
	实验	5.652	3.85	0.77

从上表可以看出理论和实验符合得很好。这种方法也推广到 III-V 族化合物。由于可以相当准确地计算总能量,因此也可以计算一些声子的能量和研究压力下的结构相变。总之,理论和实验的符合,使人们认识到有可能通过计算来预测一些未知的结构和性质。

虽然密度泛函方法取得了一定成功,但多年来也注意到它的不足之处。很多研究指出用这个方法计算基态是成功的,但对于激发态却不能得到好的结果。对于半导体计算得到的体能隙,表面态的色散,表面态的能隙

都偏小。最近雷干城等用多体理论发展了研究激发请求费粒子能量的方法。由此计算的体能隙,和实验符合较好。这个理论也比较成功地用于研究 As 稳定的 Ge(111) 1×1 和 Si(111) 1×1 表面态,得到和实验符合较好的色散曲线。对于 GaAs-AlAs(100) 界面的台阶(band offset)得到 $E=0.53\text{eV}$, 也与实验比较符合。

四、半导体的“中观”体系物理效应

1987年是“中观”凝聚态研究在广泛的基础上展开的一年。“中观”(mesoscopic)一词,顾名思义就是介于宏观(macroscopic)与微观(microscopic)之间的意思。中观体系的尺寸(例如 $1000\text{\AA}$ 以下)、中观体系所遵循的物理规律,也都介于宏观体系向微观体系转变的过渡段落。不过目前在凝聚态体系中,中观一字所包含的概念似乎还有另一层限制:在维度上它专指一维(1D)和零维体系,许多场合下称之为量子线或量子点(dot),后者实际上是一种十分微小的三维体系,而量子阱(QW)和超晶格(SL)这类体系一般被视为二维(2D),便不属于今天越来越常提到的中观体系之列。

中观体系研究的发展具有很实在的应用背景,就是微电子学、光电子学、超导电子学等领域中实用元件的几乎无止境似地微型化。好些年以前就从物理的角度提出应该研究这些元器件微型化的“量子极限”问题。但是当时对此问题好象并没有真正的紧迫感,因为亚微米的线和点的工艺现实性,实际上并不明朗。近二、三年,随着薄膜工艺、分子束外延(MBE)和有机金属化学汽相淀积(MOCVD)一类准 2D 工艺技术的日臻完善和普及,只需将 2D 体系再进一步分割,无疑就能获得 1D 线或零维点体系。问题终于真正提上了日程。

举一个例子来说,医疗诊断技术的电脑化,先后产生了 X 射线电脑断层术(CT)和顺磁共振成像仪(MRI)。现在世界上已有 20 多个医用设备研制单位在进行第三代脑神经疾患诊断仪的研究。这种第三代的脑部成像设备称为神经磁像仪(NMI),可在一分钟内将脑部纵深各种神经摄片^[10]。NMI 的技术关键是需要有一个极度灵敏的微弱磁场探测器,否则即使是地磁波动、环境磁场的微小变化,就会将“磁脑图”(MEG)淹没得无法分辨脑神经疾患的部位所在。目前这个探测器仍然使用着超导量子干涉器件(SQUID)组成的阵列。在这种 SQUID 阵列中,至少需要将 20 只以上的单个元件浸于液氮中,不难想象这台诊断仪体积之庞大和开机费用之昂贵。高温超导(HTSC)材料的发现为 NMI 诊断仪的普及开辟了光明前景。但是怎样用 HTSC 材料制成微小型的 SQUID,以便在面积不大的阵列中容纳数目多得多的单只分立元件,来提高脑像的立体度,仍然是值得潜心研究的题目。HTSC 中准 1D Josephson 结的制造和特性研究,正是一个以中

观体系物理效应为基础的、有明显实用价值的课题^[11]。

不妨说 1985 年是中观体系量子效应研究的发端年。当时美国 IBM 研究所的 Webb 等^[12]和普度大学的 Datta 小组^[13],分别观察到 $0.03\mu\text{m}$ 细金环和半导体(GaAs)异质结构中的 Aharonov-Bohm 效应。A-B 效应是当电子受限制而只能作准 1D 运动时所产生的一种量子物理现象。在量子线中流动的电子由于散射几乎完全是弹性的,具有很长的电子波和良好的长程相干性,因而可以观察到干涉引起的量子振荡。例如把细小的金属环放在磁场中,可测量到磁电阻的 A-B 振荡。在 Webb 等的实验中,穿过金环的磁通每改变 h/e (h 是 Planck 常数, e 是电子电荷),电阻就作一个周期(76 Gauss)的振荡变化。本来人们以为象 A-B 效应这类量子相干现象只存在于同超导相联系的体系中,诸如 Josephson 振荡,磁通量子化等等。上述实验竟然在正常金属(甚至还是无序化很严重的多晶金丝环^[1])和 GaAs 微细异质结中观察到它的存在,不能不引起人们对中观物理的浓厚兴趣。

1986 年,英国 Glasgow 大学的一个研究小组在瑞典 Göteborg 举行的第二届超晶格微结构和微器件国际会议上,报道了怎样在诸如 $500\text{\AA}\text{n}^+-\text{GaAs}/\text{Si-GaAs}$ 薄层上制作宽度为 $1000\text{\AA}$ 的量子线,以及如何制作断面为 $200 \times 200\text{\AA}$ 金属回线的工艺过程^[14]。自此以后,步骤可能有各式各样的改革,但工艺原则基本上相同。

1987 年中观体系方面的研究工作数量相当多。有金属的、合金的(包括硅化物)、超导体的,也有半导体的(习惯上似不把聚乙炔之类的准一维有机导体包括在内)。从研究的物理性质上看,以输运最多,也有不少光性研究。这里就半导体中观体系方面较好的工作,作简短的引述:

1. 量子霍尔效应 中观体系的 QHE 研究正在起步。有些这方面的工作,只说是研究“磁电导”,究其原因也许是由于其规律显出与 2D 体系的 QHE 有相当大的不同。ATT Bell 实验室 de Vegvar 等测量了 $\text{GaAs-Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 一维沟道的 QHE^[15],发现效应的临界电流在好几方面与宏观(2D)样品不一样,能量耗散起点的滞后很短,而且与电流和磁场的相对取向有关。临界电流的大小则在霍尔平台的磁强范围内不依赖于填充因子。他们认为 1D 体系 QHE 的耗散临界电流问题需要在理论上重新考虑。MIT 的 Field 等对宽度为 $1000\text{\AA}$ 的硅反型层的磁电导进行了测量,温度 0.1°K , 磁场达 8T , 发现了一些反常现象^[16]。当磁场超过 4T , 电导出现非常陡的上升。在这个阈值磁场以上,随着载流子密度增高,电导才出现一系列阶梯,可是平台的量子化并不以 e^2/h 为单位,只是最大的一个阶梯确实出现在 $2(e^2/h)$ 。他们同时也测量了宽样品以进行对比,最大的不同在于窄样品的纵向电阻在任何电子密度下均很低,

甚至趋于零。另外,两者平台的特点也不一致。把填充因子算出来,发现1D磁电导中 e^2/h 前面只能是奇数,而偶数阶梯受到很强的抑制。这个研究组还观察了磁电导的温度关系^[17]。在略高的温度(1°K至2°K之间)下,平台即从低向高逐个消失。最高平台的温度特性尤其反常:载流子密度增高时,此平台消失的温度也提高。每一平台消失所对应的临界温度依赖于磁场强度,所以可得出一幅相图。这部分工作也同样与低维电子气理论做了比较。该小组研究工作的第三部分内容是改变栅极的设计,将反型沟道进一步做得更窄,提高温度至0.5°K的同时,磁场增强至23T,发现在11T以上处有一个电导平台为 $2(e^2/h)$,其电阻与沟道长短无关^[18]。总之,MIT小组关于Si MOS 1D沟道的磁电阻实验,还是做得相当系统的,发现了一系列有别于2D宽沟道的“反常”现象。理论方面,在Bell通讯研究所工作的Peeters认为^[19],量子线的QHE与2D情况至少有三方面定量或定性的差别:(1)霍尔阶梯的数目在1D线中要少些;(2)霍尔阶梯所对应的电阻,并不是非常确定的;(3)在弱磁场下,霍尔电阻以四次方规律趋于零。

2. 电导中的万有涨落现象^[20] 其实,中观体系的QHE问题应该被置于更广阔的视野中加以研究和考察。MOS器件中沟道的窄化所造成的直接结果,就是载流子的空间局域化和粒子总数的减少。准1D局域化的电子电流,具有很强的量子相干性,使Aharonov-Bohm效应在散射强的固体中也能被观察到,这是问题的一个方面。另一方面,粒子稀少的体系,其统计涨落必然明显化。因此可以认为,中观MOS沟道电流的内在规律,并不是一定要把它放在磁场中通过磁电导的形式来观察;源漏电压和栅压等等,也只不过是改变电子分布、局域化程度和密度的一些手段而已。本质的东西还是存在于中观体系的本身之中。IBM研究中心的Kaplan用硅亚微米MOSFET的电导不对称性来证明他所说的“万有”涨落现象^[21]。当源漏电压很小时,磁电导受万有涨落的影响是主要的。随着源漏电压增大,电导变得越来越非线性和不对称。最大的不对称磁电导恰巧是以低源漏电压下的“万有”磁涨落电导幅度的均方根值为极限。由此他认为,电导与欧姆的偏离,起源于中观体系所固有的量子干涉效应^[22]。前面提到的MIT小组的Kastner和ATT Bell的Bishop等提出的一项报告,把窄沟MOSFET的电导涨落问题说得更具体^[23]。他们的理论图景是这样的:在 $T=0$ 时,如果电子局域化长度 ξ 比样品沟道 L 短,则改变栅压使Fermi能改变,必然引起共振隧道电流出现指数型大涨落;反之如果 $\xi>L$,涨落保持 e^2/h 的值。当 T 升高,出现 $\xi<L$,虽然电导仍为指数涨落,但电流不再是共振隧道性质,而

转化为一维声子协助的跳跃电导。如果 T 更高一些,以致两次非弹性散射间的扩散长度 L_{in} 缩短到接近 $L_{in}\approx\xi$,状态就从局域转变为扩展。要是能将沟道长度制作成 $L\approx L_{in}$,则能观察到电导及其涨落维持在 e^2/h ,即 $\xi>L_{in}\approx L$,此时电导具有较高的值。可惜目前他们的Si MOSFET为700Å,实验温度又不够低,所以只看到 $L_{in}>\xi$ 的跳跃电导,而未能测到共振隧道区域。理论图景的验证还不是完备的。Texas A&M大学Palm等用有效质量很小的 $Hg_{0.78}Cd_{0.22}Te$ MISFET做了一项有趣的研究^[24]。尽管所用的器件尺寸在 $10^3\mu m$ 量级,不很小,在4.4°K至32°mK仍观察到磁电导的万有涨落 $\delta G=0.01$ 至 $0.07(e^2/h)$,而此时栅压不能加得太高。他们用Fukuyama等^[25]的理论公式 $\delta G = \left(\frac{L_{in}}{L}\right)^3 \left(\frac{e^2}{h}\right)$ 作了估

算,得到低栅压时的 $L_{in}\approx 1\mu m$ 。Purdue大学的Datta和Melloch小组是国际上开展GaAs微结构的A-B效应研究较早的单位。他们继1986年^[26]提出利用A-B效应制造名为“量子干涉晶体管”(QUIT)的设想以后,1987年又从弹道输运的观点,对半导体微结构的A-B效应作了一些理论分析工作^[27]。ATT Bell (Holmdel)实验室的Howard小组则观察了 $\omega_c\tau>1$ 的A-B效应, ω_c 为GaAs/AlGaAs中载流子的回旋频率, τ 为散射时间。他们发现电阻的涨落与磁场有关,叠加于Shubnikov-de Haas周期振荡之上^[28]。美国Texas仪器公司中央研究所的Reed等观察了零维半导体毫微米(10Å 量级)结构中的分立电子态,研究了其中的电子输运^[29]。他们看到了穿过量子“点”的共振隧道效应的精细结构,这隧道过程发生在零维体系分立的态密度之间。

3. 光学性质 中观体系是靠工艺加工制作出来的准一维或准零维体系,对微加工(microfabrication)有严格的要求。输运研究的中观器件(样品)不易制造,光性测量需要的样品更难加工,这是因为既作光性研究,一般就要求研究GaAs之类化合物中观体系,而化合物工艺与硅工艺相比,微加工水平还是有差距的。另外,中观尺寸样品的光学测量本身,也比较难做。1987年Bell通讯研究实验室的Kash和Worlock小组测量了GaAs-AlGaAs微结构中激子的光性^[30]。他们拿P型调制掺杂GaAs-AlGaAs量子阱作为基础材料,先用电子束曝光做成尺寸为620Å至2500Å的“线”或“点”的腐蚀掩模,然后用反应离子刻蚀去刻这些线或点的AlGaAs层,到将要刻到而未碰上GaAs阱时,即告刻蚀停止。由于离子刻蚀引起损伤,电荷转移到损伤区,阱层平面内的能带便发生弯曲,掩模下部未损伤的线或点,就有空穴被禁闭其中。他们测量了这些量子线和点的光致发光谱及发光激发谱,发现重空穴激子发光的蓝移比普通2D量子

阱的情况要大些;发光激发谱则表明阱内空穴处于耗尽状态;激发光的强度较弱时($<100\text{Wcm}^{-2}$),非辐射复合率随光强而增大。另外,Bell电话电报(ATT)实验室的Weiner、Gossard和English等则研究了GaAs/AlGaAs单量子线和量子箱(实际是“点”的别称)的阴极射线致发光,而且采用了低温时分光谱技术^[31]。样品制作中,用到Ga⁺的选择注入及退火。发光的检测是靠单光子计数,得到了这样的量子线和量子箱的发光谱以及随温度的变化。西德洪堡大学的Hansen等与马普学会固体所的Ploog合作,用红外光谱研究GaAs-AlGaAs异质结和InSb的MOS中的准一维反型沟道的子带间共振激发^[32],通过直接观察子带之间的共振跃迁,证实了准1D子带的进一步量子化。中观体系光学性质的研究,工作数量较电性方面少得多。

4. 电子态的理论计算 理论计算方面的工作,目前也还不是很多。美国麦道(McDonnell Douglas)飞机公司研究所的Bryant^[33]着重研究了零维箱中的电子和激子结构。他们用多电子有效质量Schrödinger方程,计算了禁闭在准零维箱内的、少量而存在相互作用的电子体系的结构。用组态相互作用法将电子关联计入在内。关联效应在“大箱”中是主要的,电子形成Wigner点阵。然而在“小箱”中,子带间距变得主要,载流子被冻结在最低的子带。Bryant的计算还给出了“大”“小”量子箱的过渡尺寸。激子计算采用变分激子波函数,同样对有效质量Schrödinger方程求解。量子禁闭效应和电子-空穴库仑关联是两个彼此竞争的效应。在 $L>1000\text{Å}$ 的大箱中,激子强关联是主要的,禁闭效应可忽略。反之,对于 $L<100\text{Å}$ 的小箱,禁闭效应显得重要,电子空穴占据单粒子能级的最低能量对。禁闭使激子态和 e - h 库仑能增强,但使关联效应减弱, e 与 h 靠近,振子强度增加。小箱的这些特征是很有价值的,即使在 $100\text{Å}<L<1000\text{Å}$ 的过渡尺寸情况,激子振子强度的增加也大有利于光电性质的改善。另外一项工作是法国Grenoble的Cibert和美国加州大学Santa Barbara分校的Petroff合作,研究用离子注入增强内扩散法制成量子阱线(GaAs-AlGaAs)的禁闭势^[34]。不难理解,量子线的禁闭势边界依赖于工艺,扩散法制成的是缓变势。用变分法计算得电子的第一第二两个能级,与实验结果相符。

中观体系物性是一个崭新的研究方向,它顺应了器件高度集成化的历史潮流,今后必然会有广泛深入的发展。

- [1] Willett R., Eisenstein J., Störmer H., Tsui D., Gossard A., English J., *Phys. Rev. Lett.*, **59**, (1987) 1776
- [2] Haldane F., Rezayi E., *Phys. Rev. Lett.*, (1987)
- [3] Clark R., Nicholas R., Mallett J., Suckling A., Usher A., Harris J., Foxon C., *Proc. 18th Int. Conf. on*

Physics of Semiconductors, Stockholm 1986, Engstrom O., ed., *World Scientific, Singapore*, (1987) 393

- [4] Kalmeyer V., Laughlin R., *Phys. Rev. Lett.*, 2 Nov. (1987)
- [5] Fischer A., Vlieg E., Van der Veen J., Clausnitzer M., Materlik G., *Phys. Rev.*, **B36** (1987) 4769
- [6] Huang K., Zegenhagen J., Gibson W., Hunt B., Schoualter L., *Bull. Am. Phys. Soc.*, **33** 3 (1988) 715; *APL*, **51** (1987) 1176
- [7] Vlieg E., Fischer A., Van der Veen J., Dev B., Materlik G., *Surf. Sci.*, **178** (1986) 36
- [8] Tersoff J., Harrison W., *Phys. Rev. Lett.*, 25 May (1987)
- [9] Lambrecht W., Christensen N., Blöchl P., *Phys. Rev.*, **B36** (1987) 2493
- [10] Ilmoniemi R., Hari R., Reinikainen K., *Electroenceph. Clin. Neurophysiol.*, **58** (1984) 473
- [11] Mullen K., Ben-Jacob E., Wilkins R., Ruggiero S., *Bull. Am. Phys. Soc.*, **33** 3 (1988) 489
- [12] Webb R., Washburn S., Umbach C., Laibowitz R., *Phys. Rev. Lett.*, **54** (1985) 2696
- [13] Datta S., Melloch M., Bandyopadhyay S., Noren R., Vaziri M., Miller M., Reifengerger R., *Phys. Rev. Lett.*, **55** (1985) 2344
- [14] Wilkinson C., Beaumont S., *Superlattices and Microstructures*, **2**, 6 (1986) 587
- [15] de Vegvar P., Chang A., Timp G., Mankiewich P., Cunningham J., Behringer R., Howard R., *Phys. Rev.*, **B36** (1987) 9366
- [16] Field S., Kastner M., Park S., Licini J., *Bull. Am. Phys. Soc.*, **33**, 3 (1988) 488
- [17] Park S., Kastner M., Field S., Licini J., *ibid*, **33**, 3 (1988) 489
- [18] Scott-Thomas J., Kastner M., Field S., Antoniadis D., Smith H., *ibid*, **33**, 3 (1988) 489
- [19] Peeters F., *ibid*, **33**, 3 (1988) 488
- [20] Feng S., Lee P., Stone A., *Phys. Rev. Lett.* **56** (1986) 1960
- [21] Kaplan S., *Bull. Am. Phys. Soc.*, **33**, 3 (1988) 629
- [22] Altshuler B., Khmel'nitskii D., *Pisma Zh. Eksp. Teor. Fiz.*, **42** (1985) 291
- [23] Kastner M., Kwasnick R., Licini J., Bishop D., *Phys. Rev.*, **B36** (1987) 8015
- [24] Palm E., Szott W., Kobiela P., Kirk W., Scheib-I R., Reed M., *Bull. Am. Phys. Soc.*, **33**, 3 (1988) 630
- [25] Fukuyama H., Abrahams E., *Phys. Rev.*, **B27** (1983) 5976
- [26] Bandyopadhyay S., Datta S., Melloch M., *Superlattices and Microstructures*, **2**, 6 (1986) 539
- [27] Datta S., Bandyopadhyay S., *Phys. Rev. Lett.*, 16 Feb (1987)
- [28] Timp G., Chang A., Cunningham J., Chang T., Mankewich P., Behringer R., Howard R., *Phys. Rev. Lett.*, 29 June (1987)
- [29] Reed M., Randall J., Aggarwal R., Matyi R., Moore T., Wetsel A., *Phys. Rev. Lett.*, 8 Feb (1987)

- [30] Kash K., Scherer A., Grabbe P., Harbison J., Lin P., Worlock J., Craighhead H., *Bull. Am. Phys. Soc.*, **33**, 3 (1988) 241
- [31] Weiner J., Dolan G., Dunsmuir J., Pearton S. Gossard A., English J., *ibid*, **33**, 3 (1988) 240

- [32] Hansen W., Horst M., Kottbus J., Merkt U., Sikorski Ch. Ploog K., *Phys. Rev. Lett.*, 15 June (1987)
- [33] Bryant G., *Bull. Am. Phys. Soc.*, **33**, 3 (1988) 240; *Phys. Rev. Lett.* 7 Sept (1987)
- [34] Cibert J., Petroff P., *Phys. Rev.*, **B36** (1987) 3243

固体物理学

• 陶瑞宝

材料物理的大突破

1987年是固体物理取得极其辉煌成就的一年,液氮温区高温氧化物超导体系列的发现,将使材料物理的这一飞跃载入史册。继1986年(Bednoltz和Müller)^[1]开创性的发现 30K 以上的高温氧化物超导体 La-Ba-Cu-O 以后,1987年2月美国 Houston 大学的朱经武^[2]等发现了 90K 以上的 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.9}$ 超导材料,它属一种层状 Perovskite 型的陶瓷氧化物,它的超导性的特征主要是由二层 Cu-O 平面和中间夹一层 Cu-O 链所决定,稀土元素 Re 起隔离层的作用。为什么会造成这类材料如此高的超导转变温度,是这一年中理论物理学家研究的中心课题之一。值得注意的 O^{18} 同位素效应的实验^[3]结果,指出 90K 的 $\text{ReBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ 系几乎不存在此同位素效应,而 La-Ba-Cu-O 系有约一半的同位素效应,虽然目前还有一些争论^[4],但是多数学者,基本上倾向于认为 La-Ba-Cu-O 系的 40K 左右的 T_c ,电-声子机制也许是重要,但可能混有其他新机制,但对于 90K 以上的 Y-Ba-Cu-O 系的高 T_c ,比较倾向于认为应该由新机制所决定。

通过一年多的探索,曾经提出各种各样的新机制,除了原先出现的强的电子与 Cu-O 平面氧的呼吸模振动所引起高 T_c 的寻常电-声子机制^[5],Anderson 提出了共振价键超导新机制^[6],还有不少人考虑了这种材料的 Mott 型转换的特点,从两维强关联的 Hubbard 模型出发,提出了各种解释高 T_c 的理论^[7],最近 Schrieffer 等提出了自旋袋模型^[8]。此外历史上还曾提出一些象电荷转移激发激子型超导机制、声学等离子激发交换机制等等。所有这些理论,目前还没有完全成功,但就能解释的实验来看,还是 Anderson 的共振价键 (RVB) 超导理论最令人注目。这个理论的基本思想是: Cu-O 平面对超导负责,而 $\text{Cu}^{2+}-\text{O}^{2-}$ 平面的价带是半满填充的,由于这些价电子之间的强烈的排斥关联,使不稳定的金属的半满状态过渡到绝缘的状态,例如 La_2CuO_4 体系,在高温下是金属状态,半满填充导带,但随着温度

下降,进入绝缘的反铁磁状态,格点磁矩分布在四方格子的 Cu^{2+} 离子上,自旋是按最近邻成相反排列的方式而组成 Neel 反铁磁态。如果用两价元素 Sr 或 Ba 部分代替 La,那末我们称之为掺杂。少量的掺杂可以很灵敏地把反铁磁的 Neel 态稳定到磁学的 RVB 状态。所谓 RVB 态是一种自旋 $S=\frac{1}{2}$ 的格点 (Cu^{2+}), 两两配成量子自旋 $S=0$ 的单重态,我们称这种配对为单重态配对。自旋网格中,格点两两配成单重态对的组态有许多许多, RVB 态就是这些可能的两两配成单重态对的组态的有利于能量最低的线性组合。因此 Anderson 从一开始就假定半满的没有掺杂的体系的基态是 RVB 态,在 RVB 态,所有价带电子是局域在格点上,不存在可以移动的载流子,每一格点由于与其他格点的自旋单重配对,在不考虑涨落情况下,是没有自旋的。进一步的掺杂,把 Cu^{2+} 变成 Cu^{3+} ,也就是说在共振价键态的格点上取走一个电子 (带自旋 $\frac{1}{2}$), 结果在该格点形成一个空穴,带正电,但没有自旋 ($S=0$), 同时造成一个单重态对的破坏,从而造成另一个格点的自旋为 $S=\frac{1}{2}$, 没有载流的电荷。所以一个 $S=\frac{1}{2}$ 电荷被分离成一个 $S=0$ 的带正电的玻色载流子 (空穴可以通过跳跃移动) 和一个 $S=\frac{1}{2}$ 的没带电的自旋子,它是费米子。这些中性费米型自旋子的基态,相当于一个费米球,它的低层激发是费米型的,没有能隙的。足够的掺杂,可以使体系从绝缘体变为超导体,它的超导性来自带电玻色的凝聚。Anderson 的这种全新的 RVB 超导理论,与寻常的依靠电子-电子有效吸引的 B. C. S. 超导理论全然不同, RVB 的超导性是依靠电子-电子之间强烈的排斥关联来达到的。一个完全排斥相互作用的电子体系,可以容纳有超导性的结论,是十分惊人的,这也许将开创超导理论的新阶段。

按照 Anderson 的 RVB 超导理论,由于玻色载流子

• 陶瑞宝 复旦大学物理系主任、教授。

的背景是RVB基态,它有一个费米面,并且自旋子的低层元激发是没有能隙的(至少Anderson在平均场近似下证明了这一点),所以在比热测量中可以提供 γT 型的线性项,这一点似被La-Sr-Cu-O, Y-Ba-Cu-O系的低温比热的测量所证实。

在通量量子化的实验中,这种高温氧化物超导体也与寻常的B. C. S.超导体一样显示出 $2e$ 的形为。如何解释以单个电荷为主的玻色型超导体的 $2e$ 成为RVB理论的一个重要课题。Thouless^[9]等研究了RVB态拓扑结构,指出一个 $+e$ 的电荷,在RVB的背景下,必须走两圈,或者两个 $+e$ 的电荷同时走圈,才能做到使包括RVB背景在内的状态完全回到原来的状态,这意味着通量量子化总是显示 $2e$ 的行为。在Anderson的平均场近似下,由于存在一个费米面,自旋子的低层元激发是没有能隙的,但是最近对此提出异议^[10],认为二维电子体系是很独特的,象在分数量子化霍尔效应的解释使人们接受分数统计的模型。Laughlin基态与Anderson的RVB基态在能量上仅相差5%,如认为等同,那末服从分数统计的激发态应该是有能隙的。究竟有没有能隙的争论还没有结束,可是这种材料的比热的实验倾向子认为低层激发谱中没有能隙的存在。

90K两位数字 T_c 的超寻记录,维持了一年之久,一直到1988年1月22日,日本Tsukuba金属研究所的Hiroshi Maeda宣称发现了3位数字的 T_c 新材料Bi-Sr-Ca-Cu-O系,其中可以有在110K左右的超导相,隔几天由朱经武等人重复^[11],肯定了在Bi-Al-Ca-Sr-Cu-O的复相系中,肯定存在 $T_c \sim 104K$ 的超导相。2月15日,美国Arkansas大学的Allen Hermann宣称,他们发现另一种三位数字的高 T_c 材料Tl-Ba-Ca-Cu-O,零电阻的 $T_c \sim 103K$ 。这两种新的三位数字超导材料,都是没有稀土元素的,这是值得注意的新事实。两周后,IBM的Almaden研究中心把这种材料的 T_c 升高到125K,创造了迄今为止的最高 T_c 的记录。

Bi基和Tl基的这两种材料在结构上十分相象,都是有几层Cu-O面决定超导性,在Bi-Ca-Sr-Cu-O和Tl-Ca-Ba-Cu-O的材料中,都没有Cu-O一维链的结构,从而似乎排除了 $YBa_2Cu_3O_7$ 材料中的高 T_c 来源于Cu-O一维链的特点。同时在这两种材料中,都存在许多相,如2122相($Tl_2CaBa_2Cu_2O_8$ 和 $Bi_2CaSr_2Cu_2O_8$),也有2223相($Tl_2Ca_2Ba_2Cu_3O_9$)和2021相($Tl_2Ba_2CuO_6$)。这些相的 T_c 是不同的。如Bi基材料的2021相 $T_c < 23K$, 2122相 $T_c \sim 80K$, 2223相 $T_c \sim 110K$, 而Tl基材料中的2021相 $T_c \sim 80K$, 2122相 $T_c \sim 110$ 及2223相 $T_c \sim 125K$ 。而2021相只有一个Cu-O平面层, 2122相有二个Cu-O平面层, 2223相有三个Cu-O平面层。因

此使一些人相信Cu-O层数的增加是有益于 T_c 提高的。因此有人说如果能制造Tl基的2324相,则可望有4个Cu-O平面层, T_c 可望达到150~160K。但按IBM的Almaden中心的Paul Grant的进一步估计,更多的Cu-O, T_c 增高不太明显了,10层Cu-O层, T_c 可达200K,以后 T_c 增高很少至饱和。而美国的朱经武认为实现 $T_c \sim 300K$ 的室温超导是有希望的。

新的三位数的超导体与90K的超导体有很大的不同,前者没有过渡元素,并且没有Cu-O链,在结构上更加稳定,容易制造,并且与氧含量不很灵敏,这是很大的优点,但是Tl元素有毒,给制造过程带来很大的不便,虽然产物Tl-Ca-Ba-Cu-O无毒,但仍限制了研究的广泛性和将来的可能应用。因此Tl材料只能是一种过渡,将来一定会被其他元素所替代。

五度对称与准晶体

自1934年D. Stechtman等^[12]在迅速冷却的 Al_3Mn 中发现了20面体的长程方向有序,准晶体物理已经成为固体物理学中一个新的重要的分支。

五度对称的发现,曾经引起过很大的震动。因为按照传统的固体物理学观点,在电子或X光衍射照片上尖锐的斑点意味着原子列阵在位置排列上一定存在着长程有序,否则散射的电子波或X光的相位是杂乱的,不会使空间的某些方向相干增强或减弱。可是原先一提到原子位置的长程有序,总是马上与位置的平移周期性有序联系起来,因此对于布满空间的周期性原子列阵来说,是不可能存在5次对称轴的。因此在1985年,二十面体五次对称性的研究,曾经是物理学界的一个热点。存在着一些不同的观点可以解释 Al_3Mn 实验上的20面体对称性,例如D. Levine等^[13]、V. Elser and C. L. Henley等的准晶体模型^[14]和P. Bak^[15]等的非公度调制相的模型。由于准晶体的模型蕴含了更丰富的物理内容,因此大量的研究工作集中在准晶体的性质研究上。在这一领域中,一部分实验物理学家这几年来致力于寻找其他元素化合物的五次对称性,如Al-Mn-Si, Al-Fe等二十面体对称性的发现,也发现了一些其他非晶体学点群的对称性:十边形^[16]和十二边形^[17]的准晶。

在准晶体的模型中,原子的排列虽然没有平移的周期性,但是位置仍有一定规则,它可以保证五次对称性,又可使原子点阵充满整个空间,没有大的空隙。一个简单的例子是Penrose Tiling的特技。我们知道如果用一种规格的正五边形去铺平面,那末总是无法铺满平面,而Penrose就用两种基本的图形(它们面积比是一个无理数 $\tau \approx 1.618\cdots$),可以天衣无缝地铺满平面,又可以使最后的图案具有5次对称轴(垂直于平面)。如果用原子来替代这些基本图形的公共角顶的话,这样的

点阵就成为一个二维 Penrose 晶格, 形成一个二维 5 度对称的准晶体。在这样的准晶体中, 格点的平移周期性不再存在, 但位置仍有一定规则, 存在一种更复杂的准周期性。这种格点分布的福里埃变换所得的结构因子, 可以得到 δ 函数状的分布, 这表示它的 X 光衍射或电子衍射图像中会出现 5 度对称的斑点, 表明准晶体的模型可以解释 5 次对称的长程方向有序性。

虽然准晶体失去了平移周期性, 但仍保持长程的方向有序性, 同时仔细分析它的点阵分布, 发现具有十分好的放大或缩小一定倍数的对称性, 简称自相似性或标度变换对称性。因此一个准晶体仍具有相当高的内部对称性。一些学者把这种几何上的内部高对称性, 在高维空间中把它解开来。例如一个一维的 Penrose 格子, 可以通过二维的正方格子中取一条带, 把带中的格点沿某一方向 (此方向与正方格子的两个垂直方向之一的夹角 α 的 $\tan \alpha$ 或 $\cot \alpha$ 是一个无理数) 的投影得到。这种一维

准晶格, 若 $\tan \alpha \approx \frac{1}{\tau} = 0.618 \dots$ 这个黄金分割比, 则相邻格点间距存在两个非公度的长度, 一长一短, 形成一个非周期的特定排列, 但具有无限长程的准周期性。至于二维五度对称的 Penrose 格子可以由 5 维空间中的正方格子, 取一带, 按一定的规则把带中的格点向某一二维平面投影获得。同样三维 20 面体对称的准晶体, 可以由 6 维空间中的正方格子按一、二维类似的方式得到。

由于准晶体具有准周期性, 与寻常的晶体不同, 这种自相似的准周期排列的体系具有许多独特的性质, 在这一年内, 物理学家研究准晶体形成的实验条件, 同时开始对这类体系的动力学性质进行研究。例如考虑到准晶体的自由能相对于既具有无限长程的准周期平移对称性又具有方向有序的对称性而极小这一特性, 就直接意味着存在两种类型的低能长波长的激发存在, 一种就是在固体物理中熟知的切变和压缩形变相关的长声学振动, 俗称“声”子。另一种是和某种新的连续对称性(这在周期晶体中是没有的)相联系的“相”的畸变有关, 人们称为“相子”^[16]。对于“相子”的研究已成为一部分人的焦点。一方面企图从实验去寻找它存在的证据或解释它为什么不易观察的原因^[17], 另一方面去弄清楚它的定义, 物理图像以及有关的相子动力学等^[18, 20]。其他关于准晶体的动力学性质的研究也渐增多, 如关于 20 面体对称的合金的比热、电阻率、磁阻、磁化率以及一些输运性质中的弛豫效应^[21-24], 状态方程^[25], 弹性^[26]等等。最近二年来, 理论上已进入对二维的准晶体的电子态性质及声子态性质进行较深入的研究。例如 2-维准晶的能谱与电导计算^[27], 二维准晶的电子谱和声于谱的计算^[28], 它们都显示了能隙与奇性, 二维 Penrose 格子

上的电子态^[29], 磁场下 Penrose 格子的电学性质^[30], 二维准晶格束缚电子的性质^[31]以及二维 Penrose 格子的 dc 电导率^[32]等等。由于准晶体失去了平移对称性, 因此给理论计算带来许多困难, 目前还没有一个有效的理论方法能把这无限自由度的问题化成寻常晶体那样只有少数几个自由度的问题求解。准晶的这自相似对称性还不能象平移对称性那样找到一组基展开。一些新的理论形式犹待建立。

- [1] Bednorz J. G. and Müller K. A., *Z. Phys.* **B64** (1986) 189
- [2] Chu C. W. et al., *Phys. Rev. Lett.*, **58** (1987) 405
- [3] Bourne L. C. et al., *Phys. Rev. Lett.*, **58** (1987) 2337
Batlogg B. et al., *Phys. Rev. Lett.*, **58** (1987) 2333
Leary K. J. et al., *Phys. Rev. Lett.*, **59** (1987) 1236
- [4] Grimsditch M., *Phys. Rev. Lett.*, **60** (1988) 752
Zetl A. and Kinney J., *Phys. Rev. Lett.*, **60** (1988) 753
Batlogg B. et al., *Phys. Rev. Lett.*, **60** (1988) 754
- [5] Weber W., *Phys. Rev. Lett.*, **58** (1987) 1371
Matheiss L. F., *Phys. Rev. Lett.*, **58** (1987) 1028
Yu J., Freeman A. J. and Xu J. -H., *Phys. Rev. Lett.*, **58** (1987) 1035
- [6] Anderson P. W., *Science*, **235** (1987) 1196
Baskaran G., Zou Z. and Anderson P. W., *Solid State Commun.*, **63** (1987) 973
Anderson P. W., Baskara G., Zou Z. and Hsu T., *Phys. Rev. Lett.*, **58** (1987) 2790
Wheatley J. M., Hsu T. S. and Anderson P. W., *Phys. Rev.*, **B37** (1988) 5897
- [7] Kivelson S. A., Rokhsar D. S. and Sethna S. P., *Phys. Rev.*, **B35** (1987) 8865
Emery V. J., *Phys. Rev. Lett.*, **58** (1987) 2794
Hirsch J. E., *Phys. Rev. Lett.*, **59** (1987) 228
- [8] Schrieffer J. R., Wen X. -G., and Zhang S. -C., *Phys. Rev. Lett.* **60** (1988) 944
- [9] Thouless D. J., *Phys. Rev. Lett.*, **59** (1987) 1752
- [10] Laughlin R. B., *Phys. Rev. Lett.*, **59** (1987) 2095
- [11] Chu C. W. et al., *Phys. Rev. Lett.*, **60** (1988) 941
- [12] Stechtman D. et al., *Phys. Rev. Lett.*, **53** (1984) 1951
- [13] Levine D. and Steinhardt P. J., *Phys. Rev. Lett.*, **53** (1984) 2477; *Phys. Rev.*, **B34** (1986) 596
- [14] Elser V., *Phys. Rev.*, **B32** (1985) 4892
Elser V. and Henley C. L., *Rev. Mod. Phys.*, (1987)
Henley C. L., *Progress in Phys.*, **7** (1987) 375
Mackay A. L., *Rep. Prog. Phys.*, (1987)
- [15] Bak P., *Phys. Rev. Lett.*, **54** (1985) 1517
- [16] Bendersky L., *Phys. Rev. Lett.*, **55** (1985) 1461
- [17] Steinhardt P. J., *American Scientist*, **74** (1986) 586
Gähler F. and Rhyner J., *J. Phys.*, **A19** (1986) 267
- [18] Socolar J. E. S., *Invited paper in APS March Meeting*, (1988) I5-1
- [19] Tang L. and Jarić M. V., *report in APS March Meeting*, (1988) I5-7

- [20] Gronlund L., Wright D. C. and Rokhsar D. S., report in APS March Meeting, (1988) 15-8
- [21] Ferreira I. B., Mayer J., Kronmüller H., report in APS March Meeting, (1988) N5-2
- [22] Gillis K. A. *et al.*, report in APS March Meeting, (1988) N5-8
- [23] Wagner J. L. *et al.*, report in APS March Meeting, (1988) N5-9
- [24] Yang D. P. *et al.*, Report in APS March Meeting, (1988) N5-6
- [25] Sato-Sorensen Y. and Sorensen L. B., Report in APS March Meeting, (1988) N5-7
- [26] Vancleve J. E., Knorr K. and Bancel P. A., Report in APS March Meeting, (1988) N5-1
- [27] Ueda K. and Tsubetsugu H., *Phys. Rev. Lett.*, **58** (1987) 1272
- [28] Odagaki T. and Nguyen D., *Phys. Rev.*, **D33**(1986) 2184
- [29] Kohmoto M. and Sutherland B., *Phys. Rev. Lett.*, **56** (1986) 2740
- [30] Hatakeyama T., Kamimura H., *Solid State Commun.*, **62** (1987) 79
- [31] Odagaki T., *Solid State Commun.*, **60** (1986) 693
- [32] Choy T. C., *Phys. Rev.*, **35** (1987) 1456

低温物理学

(高温超导电性)

• 雷啸霖 谢雷鸣

一、超导的春天

超导临界温度爆炸性的上升无疑是1987年低温物理乃至整个物理学界最重大的事件。它使低温物理学的其他进展相对黯然失色。

自从1911年卡末林-昂纳斯(Kammerlin-Onnes)第一次发现超导电性开始,科学家和工程师们就预料它会有巨大而广泛的实际用途,如果人们不用液氮就能得到超导电性的话。四分之三个世纪以来,人们梦寐以求地希望得到临界温度较高的超导体。这种追求在1957年著名的Bardeen-Cooper-Schrieffer(BCS)理论后的20年内又达到了一个高潮。但几十年探索的结果超导转变温度只以每年0.3K的平均速度增长;而且自从1972年得到23.2K的 Nb_3Ge 以后,一直到1985年,这个记录还没有打破,以致人们以为30~40K可能就是超导临界温度的上限了。

1986年Bednoz和Müller首先得到可以在30K转变为超导体的Ba-La-Cu的氧化物系统^[1]。这一发现开辟了通向高温超导崭新的道路,成为超导电性发展的一个里程碑。在此影响下,日本、中国和美国等国都转向氧化物超导体的研究,在1986年底几乎同时获得了转变温度在40K区域的La-Ba(Sr)-Cu氧化物超导体。

1987年争创超导临界温度记录之快,已经等不及学术会议或学术刊物报道,而是通过新闻发布和电台广播。这场争夺战以美国Houston大学和Alabama大学的朱经武-关茂昆小组宣布获得临界温度90K以上超导体而达到高潮^[2]。一周后,中国科学院物理研究所赵忠贤小组也宣布在Ba-Y-Cu-O系统中得到90K的超

导体^[3]。之后的几天内,世界上数以十计的研究小组很快地重复和证实了这些结果,并做了大量进一步的实验和理论研究。

1987年3月18日在纽约举行美国物理学会固体物理年会中的高 T_c 氧化物特别讨论会,盛况空前,会场1200个坐位,坐无虚席。还有上干的物理学家,包括许多著名的老教授,屈尊站立走道上。更多的人只得在会场外的大厅收看闭路电视,时间一直延续到翌晨三点。

现在,已经肯定的氧化物超导体至少有40K温区的 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ (214相)及90K温区的 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (123相)两个系列。它们的体超导电性不仅由从正常态到零电阻态及迈斯纳态的尖锐转变(转变温度小于0.02K)所确定(持续电流证明电阻率小于 $10^{-20}\Omega\text{cm}$,直流迈斯纳效应达到50%),而且为大量电磁的、热学的、声学的及隧道的测量所证实。

1986~1987年超导电性这一历史性的发展使Bednoz和Müller获得1987年度的London奖及诺贝尔物理奖;赵忠贤获得第三世界物理奖;朱经武和吴茂昆获得美国塞路斯康姆斯达克纪念奖。科学上的发现仅仅一年就获得诺贝尔奖,这在历史上是不多见的。

二、214相和123相

$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ 系列是 K_2NiF_4 结构的 La_2CuO_4 中部分La被碱土金属(Sr,Ba,Ca)替代所形成。它由钙钛矿结构的Cu-O1层与岩盐结构的La-O2层沿c轴方向交叠而成。以Cu原子为中心是一个沿c轴方向拉长了的Cu-O八面体;Cu-O2距离较远,耦合较弱;Cu-O1距离较近,耦合较强。对纯的 La_2CuO_4 ,四方相在较高的温度存在。

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

当温度降到 T_c (~550K)时经过一个二阶结构相变过渡到正交相。这个相是由Cu-O八面体略为倾斜造成。单电子能带计算表明,无论是四方相还是正交相, La_2CuO_4 都是金属^[4]。费米面附近的态都是由Cu-O1平面的轨道构成的,价电荷几乎完全集中在Cu-O1平面内,形成几乎是二维的带结构。但是实际上纯 La_2CuO_4 是半导体。使电子谱产生能隙的原因目前还有争议。但实验发现纯 La_2CuO_4 在大约200K以下Cu格点是反铁磁长程有序排列的,似乎表明它是一个强关联系统,而Mott隙可能是半导体性的原因。

90K临界温度的 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 系统的晶格结构如图1所示。它可看作是含有氧缺位的三个钙钛矿 ABO_3 结构的叠加。用 Y_2O_3 , BaCO_3 和 CuO 粉末烧结,在氧气中热处理、慢冷或骤冷,就可得到所要的材料。123相的性质强烈地依赖于氧含量 δ 。当 $\delta \sim 0$ 时 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 是正交结构,具有Pmmm对称性,超导转变温度 $T_c \approx 93\text{K}$ 。正交相可在 $0 < \delta < 0.5$ 的氧含量范围内存在,但随 δ 增加 T_c 下降。开始降得比较平缓,在 $\delta \approx 0.2$ 附近 T_c 可以很快降低30多度,然后在60K处又形成一个平台。到 $\delta \approx 0.5$ 时系统通过有序-无序相变进入四方相,超导电性也随之消失。在正交相及四方相中,O2、O3和O4位基本上是完全占据的;四方相中O1和O5位的占据率相同;正交相中O1和O5位的占据率依赖于氧含量,当 $\delta \sim 0$ 时O1位的占据率接近于1, O5位的占据率很低。高 T_c 的 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 正交相结构的基本特征是存在两个略为扭曲的二维Cu-O

平面(由Cu2、O2及O3构成)以及一维Cu-O链(由Cu1及O1组成)。当 δ 从零增加时,链上会略有缺陷,而O5位则被部分占据。

能带计算表明^[5], $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 中近费米面的带主要决定于Cu-O子晶格。这些带有明显的二维或一维特征,传导电子的电荷分布也主要集中在Cu-O子晶格, Y和Ba的原子球中只包含很少的价电荷,其轨道与Cu-O轨道杂化也很少。虽然它们对于形成晶格及离费米面较远的带是重要的,但其参与电性质主要是通过提供电子。由于这一原因,在123相中把Ba用Sr和Ca替代,或把Y用其他稀土元素,包括La, Nb, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb和Lu替代,仍然能得90K的超导体。尽管其中有些元素是磁性的,有的情况下(如Dy, Ho和Er)稀土离子可以通过磁偶极作用而出现磁有序,超导电性并不受影响。这表明 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 中的超导电性主要限于Cu-O于平面内,层间的关联很松。

三、正常和超导性质

对高 T_c 氧化物超导体的正常态和超导态的性质已做了大量的测量。早期的测量在陶瓷样品上进行,现在许多测量已可直接用单晶或定向薄膜,显示出强烈的各向异性。

电阻率和Hall效应 对 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 单晶电阻率的测量表明^[6]沿a或b轴方向的电导是金属性的。 ρ_{ab} 在100K时大约为 $180\mu\Omega\text{cm}$, 自100K起至少到300K以 $1.3\mu\Omega/\text{K}$ 的斜率线性变化。但沿C方向电阻率是非金属性质, ρ_c 随温度 T 的增加而略为下降, ρ_c/ρ_{ab} 在100K时约为100, 在300K时为30。对定向膜及 $\text{EuBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 单晶的测量也得到类似的结果。当然目前生长的单晶还有缺陷,如普遍存在孪晶(a, b轴反转),因此ab平面内的各向异性尚观察不到。

Hall系数 R_H 的测量是判断载流子类型及测定载流子浓度的简便方法。对抛物能带 $1/eR_H$ 值等于载流子浓度。目前在陶瓷及多晶的 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 上测得的 R_H 是空穴型的, $1/eR_H$ 正比于 T 而增加^[7]。但对于单晶,当磁场在Cu-O平面内时,发现传导是电子型的 $1/eR_H \sim 0.7 \times 10^{23}\text{cm}^{-3}$,基本上不随温度变化^[8]。磁场垂直于Cu-O平面的单晶Hall测量还未见报道。

上临界场和关联长度 高 T_c 氧化物超导体都是第I类超导体,有很高的低温上临界场 H_{c2} 。实验上直接测量 H_{c2} 的报道还不多见,但近 T_c 端 H_{c2} 是易于测量的。实验发现,无论是 $H_{c2}^{\parallel}$ (磁场平行于Cu-O平面)还是 $H_{c2}^{\perp}$,作为 T 的函数在近 T_c 处都呈现上翘。这似乎是层状结构材料的普遍特征。单晶样品的测量结果 $\left. \frac{dH_{c2}^{\parallel}}{dT} \right|_{T_c} = -2.4 - 3.8\text{ T/K}$, $\left. \frac{dH_{c2}^{\perp}}{dT} \right|_{T_c} = -0.4 - 0.7\text{ T/K}$ ^[9]。

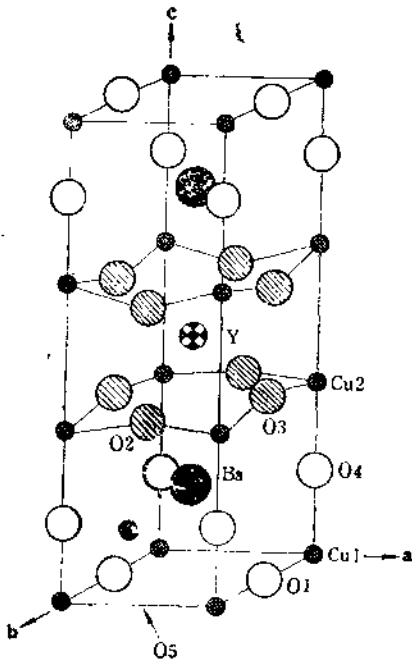


图1 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 的晶格结构

利用第Ⅰ类超导体清洁极限 (Clean limit) 下的关系 $H_{c2}(0) = 0.7 T_c \left(\frac{dH_c}{dT} \right)_{T_c}$, 可以推得 $H_{c2}(0) \approx 150 - 240 T$, $H_{c2}(0) = 24 - 45 T$ 。

因为上临界场 H_{c2} 是与超导体的关联长度 ξ 直接联系的, $H_{c2}^{\perp} = \phi_0 / 2\pi\xi^2$ 及 $H_{c2}^{\parallel} = \phi_0 / 2\pi\xi_{\parallel}\xi_{\perp}$ ($\phi_0 = h/2e$ 是磁通量子)。由此 $\xi_{\parallel} \approx 27 \sim 30 \text{ \AA}$, $\xi_{\perp} \approx 4.5 \sim 7.5 \text{ \AA}$ 。关联长度 $\xi_{\perp}$ 的这个数值已小于 c 轴基矢的长度, 而且通常也低于载流子的平均自由程, 因此超导体已处于中间或清洁极限。在这种情况下 H_{c2} 是超导体的本征性质。在 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 中 $\xi_{\perp}$ 这样小, 说明导致超导的相互作用沿 c 轴方向只在极短的距离内存在。这就容易理解当 Y 被其他稀土元素 (那怕是磁性元素) 取代时, 系统的超导性质几乎不受影响。

临界电流 氧化物超导体的各向异性在临界电流上反映得更突出。测量单晶样品在垂直或平行于 Cu-O 平面方向磁场中的不可逆磁化曲线, 按照临界态的 Bean 模型可以估计临界电流值 j_c^- 或 j_c^+ 。对 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 单晶的结果是^[11], 4.5 K , 低场下 $j_c^+ = 3 \times 10^8 \text{ A/cm}^2$, $j_c^- = 1.6 \times 10^8 \text{ A/cm}^2$; 在 4 T 的磁场中 $j_c^+ = 1.7 \times 10^8 \text{ A/cm}^2$, $j_c^- = 9.2 \times 10^7 \text{ A/cm}^2$ 。随温度升高临界电流减少得快, 在 60 K 时低场下 $j_c^- = 4.2 \times 10^7 \text{ A/cm}^2$ 。

第Ⅰ类超导体的临界电流不是一个本征物理量而是取决于磁通的钉扎, 因而受工艺过程影响极大。在取向薄膜中已达到 10^7 A/cm^2 以上的临界电流密度, 在 77 K 时还有 10^6 A/cm^2 的量级。但是大块陶瓷材料中临界电流密度低得多。这主要是由于弱连接和各向异性效应。目前最好的结果是贝尔实验室用熔融法得到的微晶, 它的 j_c 是 $7.4 \times 10^5 \text{ A/cm}^2$ ^[10]。

比热 对氧化物超导体大量的比热测量也证实其超导相变是一个体效应。但不象常规超导体比热 C 在 T_c 附近有突然的跳跃, 氧化物超导体的 C/T 曲线在 T_c 附近出现一个峰, 峰宽比电阻测量的转变宽度大得多, 峰两边 C/T 曲线的斜率差别很大。估计 T_c 处比热的变化, 得^[10]

$$\Delta C/T_c \approx 14 \text{ mJ} \cdot \text{K}^{-2} \text{ mole}^{-1} \text{ Cu}^{-1}$$

对 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$

$$\Delta C/T_c \approx 13 \sim 16 \text{ mJ} \cdot \text{K}^{-2} \text{ mole}^{-1} \text{ Cu}^{-1}$$

对 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$

这后一结果与从 T_c 附近低场磁化曲线分析得到的热力学临界场斜率 $(dH_c/dT)_{T_c}$ 估算的值 $11.4 \text{ mJ} \cdot \text{K}^{-2} \text{ mole}^{-1} \text{ Cu}^{-1}$ 基本一致。如果认为这完全是由于电子超导凝聚的贡献并按照 BCS 关系 $\Delta C/\gamma T_c = 1.43$, 则可估计电子比热系数 $\gamma = 9 \sim 10 \text{ mJ} \cdot \text{K}^{-2} \text{ mole}^{-1} \text{ Cu}^{-1}$ ($\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ 及 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$)。

与常规超导体的情况不同, 氧化物超导体低温比热中有相当大的线性项。目前对此还没有肯定的解释。可能是由于无隙超导电性, 或是存在相当比例的正常电子; 也有人提出这是由于存在与氧缺陷有关的原子隧道系统。

能隙 能隙 Δ 是超导电性的一个重要参量。通常较直接测量能隙有两个方法: 红外及隧道技术。早期在多晶及陶瓷样品中进行的红外反射率及透射率测量多数得到较低的 $\beta \equiv 2\Delta(0)/k_B T_c$ 值 (从 $2.5 \sim 4.0$ 不等)。由于体系的各向异性, 特别是沿 c 轴传导的非金属性, 使得红外反射及透射谱中出现很强的声子结构, 推断 β 值十分困难。最近, 在 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 单晶上进行的红外反射测量^[12], 入射电场方向在 $a-b$ 平面内, 得出大得多的值: $2\Delta/k_B T_c \approx 8$ ($T < 50 \text{ K}$)。

早期对陶瓷样品作点接触及其他接触的隧道测量得到的 β 值很分散: 可小到 3.2 也可大到 13 。这可能是由于测量中往往是表面小尺度范围内取样所致。较近的隧道技术得出 $2\Delta(0)/k_B T_c = 4.8 \pm 0.5$ ^[13], 看来已与红外结果接近。当然能隙也应当是各向异性的。对 c 轴取向排列的样品不同方向进行的隧道测量给出 $2\Delta(0)/k_B T = 6$ 或 10 ^[13]。

Josephson 效应和磁通量子化 利用氧化物超导体作的点接触或其他形式的直流和交流 Josephson 结已在世界上许多实验室进行了研究。高度为 $h\nu/2e$ 的微波感应电压台阶为大家所看到。

直接观测由氧化物超导体做成的环内磁通的变化^[14], 证实了相关超导态和磁通量子化的存在。磁通量子与常规超导体是一样的, 都是 $\phi_0 = h/2e$ 。这似乎肯定地表明: 构成超导态的基本单元是电荷为 $2e$ 的准粒子。

四、模型和机制

90 K 温区超导体的发现 出人意料。 T_c 的这个数值远远超过了传统理解的电声子机制所望得到的上限 $\sim 40 \text{ K}$ 。因此, 从高 T_c 氧化物超导体的发现一开始, 机制问题就成为全世界固体物理学家注意的焦点。但迄今为止, 它仍然是一个远未解决的, 当今凝聚态理论中最富挑战性的问题。

同位素替代实验结果戏剧性的变化更使问题的研究处于迷雾之中。对 $T_c = 30 \sim 40 \text{ K}$ 的 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ 系统, 将 ^{16}O 用 ^{18}O 替代时实验上观察到十分之几度的 T_c 变化, 相当于 $\alpha = 0.1 \sim 0.3$ 的同位素效应^[14]。对 90 K 的 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, 最初的实验没有发现同位素效应^[15]。稍后又报道了 $0.3 \sim 0.5$ 度的 T_c 减少^[16]。最近, 有人提出, 气相交换法未必能保证 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 中不同氧位的 ^{16}O 都被 ^{18}O 均匀有效地替代, 因而有没有同位素效应的结论是不可靠的。不久前 Ott 等直接用同位素原料来制备 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, 惊人地看到 ^{18}O 的样品的 T_c 比 ^{16}O

样品的 T_c 低33度。超过BCS理论的最高估值的6倍。当然这个实验还需要进一步核实肯定。

一年来,已经提出数以百计的机制,但绝大部分只不过是能够产生超导电性的探索,能够与具体材料相联系的寥寥无几。迄今,还没有一种理论能够即使是定性地解释在高 T_c 氧化物超导体中看到的大部分实验事实。尽管如此,对超导机制的大规模研究将会对整个固体物理学产生深远的影响。下面,简略地介绍某些模型。

电荷密度波和强电声子耦合 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ 和 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 结构上的共同特征是存在 CuO_2 平面。几乎所有的理论模型都认为在 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ 中是二维 Cu-O 平面上的载流子贡献超导。对 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 意见不完全一致。多数人认为:在正交相中的一维 Cu1-O1 链固然重要,但直接参与超导电的还是二个二维 Cu-O 平面上的电子。目前多数理论模型是以 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ 为基础进行分析的。

$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ 系统存在同位素效应;同时,四方相 La_2CuO_4 单电子能带计算表明费米面有强烈的 $2k_F$ 移叠 (nesting) 特性。这很易使人们推测可能存在波长为 $\vec{Q}=(1, 1, 0)\pi/a$ 的电荷密度波 (CDW), 它驱动一个从四方相到正交相的结构相变,引起带的能隙,系统从而变成Peierls半导体。畸变的模式最可能是电子与相应于 Cu-O 键平面伸缩振动的呼吸模 (breathing mode) 的强烈作用而导致后者的软化。碱土金属的掺入 ($x \neq 0$) 破坏了 Fermi 表面的 nesting, 可使结构相变不发生, 但电子与呼吸模的强耦合仍然存在。假定 Cu-O 键很硬 (呼吸模的裸频率很高), 相互作用可以强到使 λ 达到2.5~3.0仍维持四方结构的稳定, 则声子贡献可以给出30~40K的 T_c [17]。这一模型初看起来既解释了纯 La_2CuO_4 为什么是半导体, 又可得到实验的高 T_c , 加上这个系统有同位素效应, 使不少人早期倾向于认为 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ 中起作用的就是通常的电声子机制。不幸的是, Hall 效应及其他测量结果与 CDW 的假定不相符 [18]。而且 La_2CuO_4 550K 以下实际存在的正交相结构中沿 c 轴有一个二重螺旋轴, 并没有造成不等价的 Cu 位, 单电子能带中不会在费米面处产生一个能隙, 因此不可能是 Peierls 相变造成的 [19]。这表明单电子能带基础上给出的传导电子与呼吸模的耦合可能并不存在, 纯 La_2CuO_4 的半导体性质需要寻找另外的原因。一个可能的解释是: 这个系统是强的电子-电子关联系统, 单电子能带理论不能正确描述它的性质。纯 La_2CuO_4 在大约200K 以下 Cu 格点自旋存在反铁磁长程有序排列的事实 [20], 也支持 La_2CuO_4 是强电子关联系统。强关联系统可能存在 Mott-Hubbard 隙, 而使 La_2CuO_4 成为绝缘体。因而能隙的产生与四方-正交相变可能是完全

不同的机制。由于迄今为止没有人能令人信服地给出在 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ 中那个具体的声子模式可以与电子强烈作用, 因而多数人认为晶格离子的振动对它的超导电性只能有部分贡献。

极化波、激子及等离子激元的媒介 在BCS超导理论中, 声子只是作为电子间吸引相互作用的媒介。如果认为超导电性仍然是由传导电子的 Cooper 对的凝聚引起, 则除了离子晶格的振动 (声子) 可以产生电子间的有效吸引以外, 其他客体也可以引起传导电子的吸引而使电子配对。例如, 系统中可存在两种时间空间特征上差别很大的电子: 一类是巡游性的传导电子, 它们参与超导凝聚; 另一类是相对比较局域的电子, 它们可起类似于声子的作用。这些电子处在离子中的比较靠外的壳层 (从能带论的语言来说, 它们在 Fermi 面下不远, 通常形成较窄的带), 一方面可跟随核作微小振动 (这部分运动已包含于声子的描述中), 同时又能够有相对于核心的运动 (极化)。这个极化可粗略地看作是电荷从 Fermi 面下的满带跃迁到空态, 或者是电荷在空间邻近位置的转移。在固体中不同原胞的极化通过电相互作用而关联, 形成集体激发——极化波或激子。在低载流子浓度的系统中 (如 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ 或 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$), 推测极化波或激子的谱权重有可能足够强, 因而能引起传导电子的配对而形成超导。极化波或激子都是由于电子的运动引起的, 特征频率 ω_p 比声子要高, 可能处于对高 T_c 超导有利的范围 (如十分之几电子伏)。由于 ω_p 大, 不需要大的耦合常数, 按照BCS公式就可得到很高的 T_c 。

几种可能的电荷转移激发模式被提出来了。对 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ 系统, Varma 等 [21] 提出电荷从 Fermi 面下大约 6eV 的 $\text{Cu}d_{x^2-y^2} - \text{O}p_{x,y}$ 成键态 (α) 激发到传导的反键态 (β) 电荷转移共振机制 (α 态 Cu 波函数的比重大, β 态 O 波函数的比重大); Freeman [22] 提出 Fermi 面下不远比较局域的 $\text{Cu}d_{x^2-y^2} - \text{O}2p_x$ 带激发到 Fermi 面上传导的 $\text{Cu}d_{x^2-y^2} - \text{O}1p_{x,y}$ 带的电荷转移机制。对 YBaCu_3O_7 系统, Freeman [23] 提出一维链的 $\text{Cu}1d_{xy} - \text{O}1p_x - \text{O}4p_y$ (dpr) 反链带 (它在 $\delta > 0.1$ 时是满的) 到几乎完全空的 $\text{Cu}1d_{x^2-y^2} - \text{O}1p_y - \text{O}4p_z$ (dpo) 反链带的激发可以扮演这个角色。

但是, 激子机制要起作用, 它的谱必须有足够大的权重, 因而特征激子带应当在光吸收谱中反映出来。由于氧化物系统的强各向异性, 增加了测量结果分析的难度。一些学者曾宣布看到频率为十分之几电子伏的峰。但是, 最近用高质量薄膜作的透射、反射和 Faman 测量 [23] 没有找到激子或其他尖锐的 Bose 激发的踪迹。另一方面, 氧化物超导体是低载流子浓度系统, 其有效费米能级远小于这些 Bose 子的特征频率 ω_p 。在这种条件下 Mig-

dal定理有效的条件早已不存在。BCS公式及Eliashberg方程恐怕不能用了。到底多高的 T_c 可以达到?理论上还是一个没有解决的问题。

Ching等^[25]认为 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 的能带有金属及半导体双重特性未饱和价带中的载流子(空穴)可以通过声子媒介而形成Cooper对;同时与能隙以上导带中的电子有库仑吸引而导致激子束缚态。当单激子束缚能 E_B 大于导带一价带间的能隙时,系统可能会处于一种激子-超导共存态。这个态可以比原来(没有激子效应时)的超导在更高的温度存在,但临界电流比原来的超导态要低得多。

等离激元(plasmon)是由Coulomb作用引起的导带内电子的集体激发。如果存在特征差别很大的两个带(一个有效质量轻、巡游性强的带以及一个有效质量大、较局域的带)则有可能形成两个plasmon支。有效质量大的带等离子振荡的频率可能较低,处于较有利于高 T_c 的区域,而作为轻带载流子配对的媒介。

但这些机制同样要受到前面对激子机制的实验检验和理论限制。

反铁磁有序和强关联Hubbard模型 纯 La_2CuO_4 中Cu原子反铁磁长程有序的实验确定,鼓励了人们从二维强关联系统——大U Hubbard模型来研究问题。理论上证明二维正方格子半满的大U Hubbard模型的基态是反铁磁绝缘体。纯 La_2CuO_4 的Fermi能级在 $\text{Cu}d_{x^2-y^2}-\text{O}p$ 的反键轨道处。由于实验表明Cu是以带自旋的 Cu^{2+} 形式出现,因此占据态是 $\text{Cu } 3d^9(\text{Cu}^{2+})$ 和 $\text{O}2p^5(\text{O}^{2-})$ 。这种组态可认为是在真空态($\text{Cu}^+(3d^{10})-\text{O}^{3-}(2p^6)$)上每个Cu位有一个空穴(电荷 $+e$,自旋 $1/2$)。碱土金属(如Sr、Ba等)的掺杂要引起附加的空穴在Cu位或在氧位,是个有争论的问题。一种观点认为(如Emery^[26])纯 La_2CuO_4 中Cu的反铁磁长程有序表明Cu位的排斥势U很大,因而被双重占据(即形成 Cu^{3+})的几率很小,实验似乎也证明了这一点,对 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ 系统X射线近吸收边的研究在 $0 < x < 0.3$ 范围内都没有发现 Cu^{3+} 态。因此,Sr等的掺杂引起的空穴将在氧位上。这一点与单电子能带的考虑一致,因为Fermi面处 $\text{Cu}d_{x^2-y^2}-\text{O}p$ 的反键态中氧波函数的成分要比Cu的成分大。这些氧位的空穴 $\text{O}^-(2p^5)$ 是带电荷 $+e$,自旋 $1/2$ 的准粒子。它们与近邻 Cu^{2+} 有较强的交换相互作用,因而 O^- 空穴的存在破坏了 Cu^{2+} 的长程反铁磁有序^[25,27],使体系成为自旋涨落系统。在这个系统中氧位的空穴可以通过与近邻 Cu^{2+} 的交换耦合以及Cu位与O位之间的跳跃(hopping)而在晶格中移动,成为窄带传导载流子。同时,借助于与Cu位自旋涨落的交换耦合的媒介,可以使氧位空穴载流子之间产生等效吸引相互作用,造成实空间对或Cooper对而形成超导。Hirsch^[27]还认为 Cu^{2+}

的反铁磁有序倾向有助于这种配对。

同样基于大U Hubbard模型,如果认为碱土元素掺杂引起的空穴是在Cu位上(使 Cu^{2+} 变成 Cu^{3+}),或者空穴属于Cu-O复合体,则可得到另一种理论。Huang和Manousakis^[28]提出少量掺杂虽然破坏了纯 La_2CuO_4 中Cu的反铁磁长程有序,但较小尺度的局部反铁磁有序仍然可存在。杂质在这些局部自旋分布固定的反铁磁格子背景上产生空穴,它们是带正电荷 e 而不带自旋的Bose子。这些Bose子的凝聚就产生超导。虽然严格二维情况下Bose凝聚温度是零,只要沿 c 轴方向有微小的交叠就可产生足够高的超导温度。在微量杂质情况下,这个温度随杂质浓度增加而增加,似与实验一致。但他们的反铁磁背景近似不能用于实际系统的杂质含量较多的情况,因而不能与实际系统(如 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$)直接联系。考虑到杂质较多的情况,用平均场理论处理,所得结果反而与实验不符。

共振价键态(RVB)理论 Anderson在1987年2月就提出了氧化物超导体的共振价键态(RVB)理论^[29],以后又有许多发展^[30]。这个理论也是假设铜的氧化物超导体可以用强排斥Hubbard模型描述。二维Cu-O平面上每一个以Cu为中心的原胞(Cu-O复合体)相当于一个位。在纯 La_2CuO_4 中每一个位($\text{Cu}^{2+}-\text{O}^{2-}$ 复合体)是电中性的,但带有 $S=\frac{1}{2}$ 的自旋,即自旋 $\frac{1}{2}$ 的中性粒子。

一个价键意味近邻的两个自旋组成一个总自旋为零的单重态。共振价键态是各种价键态的相关叠加。它相当于所有这些中性自旋子完全填充费米海。虽然纯 La_2CuO_4 中 Cu^{2+} 离子是反铁磁长程有序的,但Anderson认为少量碱土元素的掺杂就破坏反铁磁长程有序而使RVB态成为基态。掺杂同时在某些位上造成空穴,它们是电荷 $+e$ 自旋为零的Bose子。这些空穴是可以移位的,成为体系中的载流子,在冷却时可以凝聚形成超导态。Bose凝聚的温度就是超导转变温度。当 $T>0$ 时完全的RVB态受到破坏,产生中性自旋子的激发,但只有在Fermi面附近能量 $k_B T$ 范围内的自旋子被激发。正是它们贡献比热的线性部分,它们对Bose子的散射造成电阻率的线性依赖关系。但是Anderson理论中的激发谱是没有能隙的,根据RVB概念所作的平均场理论计算给出的 T_c 在小掺杂时最大,似乎与实际情况不符;同时在RVB理论中超导凝聚是电荷为 e 而不是 $2e$ 的单元,如何解释磁通量子化的实验结果,有待研究。

自旋袋(Spin bag)模型 Schrieffer等最近提出了一个自旋袋(Spin bag)模型。假设氧化物超导体相当于Hubbard模型的小U情况。这时单电子Bloch态可作为讨论问题的出发点。系统中不发生Mott相变,

但由于 Fermi 面的移叠特性会发生波矢为 $\vec{Q} = \left(\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{b}\right)$ 的可公度的自旋密度波(SDW)。系统的自旋有序参量可表为 $\vec{m}(\vec{R}_m) = \vec{S}(\vec{R}_m) \cos(\vec{Q} \cdot \vec{R}_m)$ 。自旋密度波在带中引起一个能隙 Δ_{SDW} 。在半满的纯 La_2CuO_4 中, 电子刚好填充到能隙下面, 形成绝缘体。碱土元素的掺杂 ($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$) 固然使 Fermi 面偏离理想的 nesting, 但 Schrieffer 等认为在一定的 x 范围内, 这个波矢为 $\vec{Q}$ 的可公度的 SDW 仍然存在, 只是 $S(\vec{R}_m)$ 在长程范围内不再均匀, 其强度和方向都可能变化, 因而长程反铁磁有序不再观察到, 但在较短尺度 L 的畴内 $S(\vec{R}_m)$ 仍然是均匀的, 有局部的反铁磁性。由于还存在能隙, 掺杂而增加的空穴将填充到能隙上面的带, 载流子浓度正比于 x 。考虑引进一个尺度为 $l < L$ 的局域波包形式的空穴。由于 $l < L$, 空穴所感受到的是由该点局部序参量决定的反铁磁环境的能带结构。这个空穴对自旋有序有两个效应: 通过交换作用与反铁磁背景耦合, 破坏长程有序; 所加的空穴将使局部地方的 Fermi 面而偏离 nesting, 从而要降低该处的序参量, 也即减少能隙值。由于能隙的减少空穴的能量降低。所以在一个畴内空穴给自己造成了一个有效势阱(袋), 而使自己束缚于袋内。空穴及其所伴随的袋是一个电荷 $+e$ 自旋 $1/2$ 的 Fermi 型准粒子, 它可以在晶体中运动。当两个准粒子靠近时, 他们的袋合二面一, 这相当于两粒子之间有一个吸引作用。它可克服 Coulomb 排斥而有一个净吸引, 从而导致配对和超导凝聚。Schrieffer 等估计了这样引起的吸引作用的强度和范围, 认为足以给出目前的高温超导电性。

五、向更高的 T_c 前进

虽然弄清氧化物超导电性的机制看来还有一段很长的路要走, 许多物理学家和材料科学家继续向更高的转变温度进军。在 1987 年有许多报道宣称看到某些材料在 100K 以上甚至 350K 以上有电阻消失或陡然降落, 反磁性, 或 Josephson 效应出现的迹象。可惜这些材料一般是不稳定的, 结果往往不能重复。朱经武在几次国际会议上提出高温超导体的四个判据: 零电阻, 迈斯纳效应, 稳定性及可重复性。上面提到的报道不能满足这四个判据, 超导电性不能肯定。

最近发现在 Bi-Sr-Ca-Cu-O 和 Tl-Ba-Cu-O 两个系统在 100K 以上出现超导。前者在 120K 处有一个明显的电阻突降, 在 104K 处又出现一次电阻突变, 成为零电阻超导相。人们认为其中可能包含一个高温相和一个低温相。若能把高温相分离出来, 或直接制备出 120K 的相, 将成为比 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 优越得多的材料。至于

Tl-Ba-Cu-O 系统, 可以在 125K 成为零电阻态, 但由于 Tl 有毒, 造成一些问题。一般认为 Bi-Sr-Ca-Cu-O 系统的前景更好。

经过这一年, T_c 上限的框框已经被事实完全冲破了, 更高温度乃至室温超导电性已并不认为是梦想, 人们正在为此而努力。

- [1] Bednoz J. C. and Müller K. A., *Z. Phys. B*, **64**(1986) 189
- [2] Wu M. K. et al., *Phys. Rev. Lett.*, **58** (1987) 908
- [3] Zhao Zhongxian et al., *Kexue Tongbao*, **33** (1987) 661
- [4] Mattheiss L. F., *Phys. Rev. Lett.*, **58** (1987) 1028; Yu J., Freeman A. J., Xu J. -H. *Phys. Rev. Lett.*, **58** (1987) 1035
- [5] Massidda S. et al., *Phys. Lett.*, **122** (1987) 198
- [6] Tzori S. W. et al., *Phys. Rev. Lett.*, **59** (1987) 1768
- [7] Wang Z. Z. et al., *Phys. Rev.* **B36** (1987) 7222
- [8] Hikita M. et al., *Phys. Rev.* **B36** (1987) 7193
- [9] Dinger T. R. et al., *Phys. Rev. Lett.*, **58**, (1987) 2687
- [10] Junod A. et al., *Jpn. J. Appl. Phys.*, **26** Suppl. 62—3, (1987) 1119
- [11] Schlesinger Z. et al., *Phys. Rev. Lett.*, **59**(1987) 1958
- [12] Collins R. J. et al., *Phys. Rev. Lett.*, **59** (1987) 704
- [13] Watanabe H. et al., *Jpn. J. Appl. Phys.*, **36**, Suppl. 26—3 (1987) 1201
- [14] Batlogg B. et al., *Phys. Rev. Lett.*, **59** (1987) 912; Faltens T. A. et al., *Phys. Rev. Lett.*, **59**(1987) 915
- [15] Batlogg B. et al., *Phys. Rev. Lett.*, **58** (1987) 2333; Baurne L. C. et al., *Phys. Rev. Lett.*, **58** (1987) 2337
- [16] Ott K. C. et al., (preprint)
- [17] Weber W., *Phys. Rev. Lett.*, **58** (1987) 1371
- [18] Ong N. P. et al., *Phys. Rev.*, **B35** (1987) 8807
- [19] Whangbo M. H. et al., *Inorganic Chemistry*, **26** (1987) 1829
- [20] Vaknin D. et al., *Phys. Rev. Lett.*, **58** (1987) 2802; Freltoft T. et al., *Phys. Rev.*, **B36**, (1987) 826
- [21] Ashcroft N. W., in Proceedings of the 5th Int. Conf. on Recent Progress in Many-Body Theories —Oslo, Finland; Aug. 2—8 (1987)
- [22] Varma C.M., et al., *Solid State Commun.*, **62**(1987) 681
- [23] Freeman A. J. et al., *Appl. Phys.*, **63** (1988) 422
- [24] Bozovic I. et al., *Phys. Rev. Lett.*, **59** (1987) 2219
- [25] Ching W. Y. et al., *Phys. Rev. Lett.*, **59**(1987) 1333
- [26] Emery V. J., *Phys. Rev. Lett.*, **58** (1987) 2794
- [27] Hirsch J. E., *Phys. Rev. Lett.*, **59** (1987) 228
- [28] Huang K. and Manousakis E., *Phys. Rev.*, **B36** (1987) 8302
- [29] Anderson P. W., *Science*, **235** (1987) 1196
- [30] Anderson P. W., *Phys. Rev. Lett.*, **58** (1987) 2790
- [31] Schrieffer J. R. et al., preprint