

关于自旋电子的一些为什么*

——浅谈与超导电性对抗的磁性元素 Fe, Co, Ni 为什么形成化合物就超导了?

张裕恒^{1,2,†}

(1 中国科学技术大学物理学院 合肥 230026)

(2 中国科学院强磁场科学中心 合肥 230026)

摘要 在近 20 年来的凝聚态物理研究中,人们在铜基氧化物中发现了高温超导电性,在锰基钙钛矿中发现了巨磁电阻效应,以及近年来发现由铁、钴、镍等传统认为与超导对抗的元素组成化合物后可以形成超导. 这些不同的体系有着迥然不同的物理行为,却具有一个共同的特征:这些铜、锰、铁、钴、镍基化合物都是 3d 电子材料. 那么,同为 3d 电子,为什么在不同的环境中表现出完全不同甚至对抗的行为? 文章对这些现象提出了一系列为什么,并对其进行了探讨.

关键词 自旋电子, 超导, 轨道交叠, 电荷-轨道-自旋序, 相互作用

Some whys of spintronics——why can the elements Fe, Co, and Ni, formerly considered incompatible with superconductivity, become superconducting when in compounds?

ZHANG Yu-Heng^{1,2,†}

(1 School of Physical Sciences, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

(2 High Magnetic Field Laboratory, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230026, China)

Abstract During the past two decades, high- T_c superconductivity has been discovered in cuprates, and colossal magnetoresistance in perovskite manganites; now, Fe, Co and Ni, which used to be considered incompatible with superconductivity, have been found to be superconducting when forming compounds. These systems have completely different physical behaviors, but also have one common characteristic: all the compounds are 3d-electron materials. So, why is it that the same 3d electrons exhibit completely different or even opposite behaviors in different environments? In this paper, the author presents and explores a series of whys of these remarkable phenomena.

Keywords spintronics, superconductivity, orbital overlap, charge-orbital-spin ordering, interaction

1 自旋电子的一些为什么

(1) 电子的双重性——电性和磁性

(a) 为什么 s 电子不显现磁性? 为什么自由电子不去论磁性?

(b) 为什么 d 电子有磁性?

(c) 证明 d 波的隧道实验以及测量 3d 电子材料导电性实验所用的引线都是 s 电子材料, $\Psi_{nlm} \neq$

$\Psi_{n'l'm'}$, 试问, 你测到了什么?

(2) 什么是稀磁半导体? d 电子的 Ψ_{n2m} ($m=2, 1, 0, -1, -2$) 能在 Ψ_{n00} 的半导体中存在吗?

(3) 同是 3d 电子, 为什么 Cu 基钙钛矿氧化物可以

* 国家重大科学研究计划(批准号:2010CB923403)、国家重点基础研究发展计划(批准号:2011CBA00111, 2010CB923403)、国家自然科学基金(重点)(批准号:10334090, 19934003)资助项目
2010-07-15 收到初稿, 2011-02-18 收到修改稿

† Email: zhangyh@ustc.edu.cn

超导,而 Mn, Fe, Co, Ni 基钙钛矿氧化物未发现超导电性?

(4) 为什么超导电性的克星 Fe, Co, Ni 等典型的磁性元素,它形成层状四方、六方相的化合物就超导了?

(5) 为什么高温超导机制迄今不清楚?

(6) 高温超导体中输运电子是 d 电子吗?

(7) 为什么都是 3d 电子,超导体是单态自旋结对,而在超大磁阻(colossal magnetoresistance, CMR)材料中对自旋是有选择性的?

(8) 超导可以从自旋序(铁磁、反铁磁、自旋密度波)态中发生吗?

(9) 为什么 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 中当 $x \geq 0.5$ 时没有电荷序(CO)? 而 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ 中当 $x=0.5$ 到 0.87 时出现电荷序? $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ 中当 $x=0.3$ 到 0.75 时出现电荷序?

(10) 对输运行为,为什么 Cu 基钙钛矿材料在高于超导转变温度前是金属性,而 Mn 基钙钛矿材料在高于居里温度就是类半导体性,而且更符合极化子或可变量跃迁(VRH)输运?

2 对于“为什么”的探讨?

2.1 电子的双重性

自从 1897 年汤姆孙(Thomson)提出电子的概念,人们知道电子是带电的基本实体. 24 年后的 1921 年,斯特恩—格拉赫(Stern-Gerlach)发现电子还具有磁性,称之为自旋,从此,电子是既有电性又有磁性的实体(见图 1). 但近百年来,人们只关注电子的电性,并得到充分发展. 从人们的住行到宇宙航天,无不见到它的身影. 从物理上看,金属、合金等材料中的电子行为都可以用麦克斯韦方程描述,麦克斯韦方程和连续性方程形成完备的方程组,它描述所有的电、磁运动. 但一个重要的例外是超导体,仅用麦克斯韦方程还不能描述超导体的电、磁运动. 从宏观上人们建立了 $\nabla \times j_s = -\frac{1}{\mu_0 \lambda_L^2} \mathbf{B}$ 方程^[1], 微观上考虑到自旋,建立了 BCS 方程^[2], 即超导能隙 $\Delta(T)$ 方程: $\Delta = 2\hbar\omega_D \exp\left(\frac{-1}{N(0)V}\right)$ 和超导转变温度 T_c 方程: $kT_c = 1.14\hbar\omega_D \exp\left(\frac{-1}{N(0)V}\right)$, 并给出 $2\Delta(0) = 3.53k_B T_c$ 实验上可测量的关系. 超导体的电磁规律初露自旋的重要. 直到 1986 年,物理学才展现出电子的磁性的重要, Fe/Cr 多层膜的磁电阻效应^[3,4] 唤醒了沉睡 80 年的自旋. 电子禀性的另一

面展现出它特有的行为. Fe/Cr 等多层膜被发现 6 年后就做出了雏形器件,获得了巨大的应用. 这个物理现象的发现者——法国物理学家阿尔伯特·福特(Albert Fert)和德国物理学家彼得·格林德(Peter Grünberg),获得 2007 年诺贝尔物理奖.

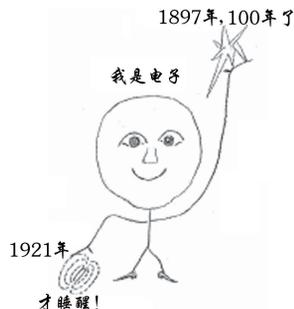


图 1 电子的电性与磁性

随之而来的问题是,什么情况下要考虑自旋? 什么环境中将显现自旋性?

我们知道,金属中 s 电子是 $l=0, m=0$, 仅有 $1/2$ 或 $-1/2$ 自旋的自由电子. 所谓自由是指可在空间任何地方存在,而且是不可分辨的全同粒子,自旋可在任意方向,这就是说,尽管 s 电子自旋总是存在的,只不过一平均,不管是 $+1/2$, 还是 $-1/2$ 都显现不出,这正是金属材料中的电子从来不论自旋的原因;半导体不管是 Si, Ge, GaAs 还是 ZnO, SiN (SiC?) 等,只不过 s 电子在低能态,一旦被激发到能隙之上就是自由电子了,它像金属一样都遵从麦克斯韦方程. 什么是 p, d, f 电子呢? 一句话,都是局域电子. 为什么局域呢? 因为它们的轨道角动量 $l \neq 0$, $l=1, 2, 3 \dots$, 对应于 p, d, f... 电子. 例如 d 电子, $l=2, m=\pm 2, \pm 1, 0$, 每一个态上的自旋不能任意排列,这些自旋的方向是固定的. 形象地说,自旋电子围绕原子核转,它的电性产生磁场作用在它的自旋上,使自旋取向只能和电子的闭合运动产生的磁场矢量同向(见图 2). 将这些元素放到晶体中,当自旋取向同一方向时,平均不掉,等价于自旋之间有相互作用,宏观上显现磁性.

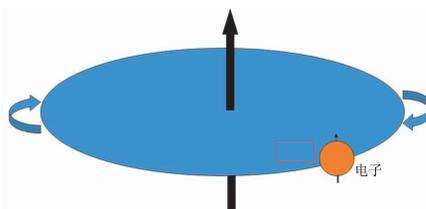


图 2 电子的自旋—轨道相互作用

对于金属巨磁电阻(giant magnetoresistance, GMR)多层膜^[3,4], 就是人工控制磁性层的磁矩取向. 简单的模型是电子的自旋方向与磁矩方向平行时,这

个电子不受散射,形成低阻态;而当电子的自旋方向与磁矩反平行时,这个电子受到强烈的散射,形成高阻态. 所以当外磁场使图 3(a)中磁层的磁矩反转到图 3(b)时,体系从高阻态变到低阻态,导致了磁阻(MR)效应(见图 4). 图 3(a)中的所有自旋电子都受到散射,而图 3(b)则是有一半电子不受散射.

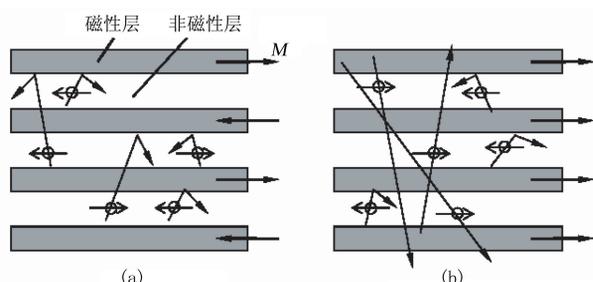


图 3 磁性金属多层膜中巨磁电阻效应产生的简明物理图像(图中水平箭头表示磁性层磁化强度 M 的方向)

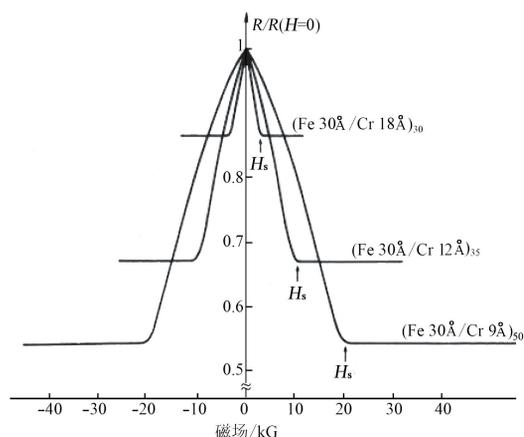


图 4 Fe/Cr 多层膜在 4.2K 下的磁电阻与磁场关系(图中 H_s 为饱和场)

在 Fe/Cr 金属多层膜中的 GMR(MR \sim 40%)发现 6 年后,人们在 LaSrMnO 氧化物中发现超大磁阻(colossal magnetoresistance, CMR)效应^[5,6], MR \sim 1.25 \times 10⁵%,引起了全世界的关注. 因为 CMR 材料中的 Mn 和高温超导材料中的 Cu 的载流子都是 3d 电子,因此人们提出 d 波载流. 为了证明金属氧化物中是 d 波运输,人们设计了以下几类实验:

2.1.1 氧化物材料的隧道效应

实验上的确测到如理论上所指出的 d 波 Fraunhofer 衍射图^[7](见图 5 中实线),但我们要问,实验上测到什么? 尽管隧道结是在 d 波材料 YBa₂Cu₃O₈(YBCO)上构成的 YBCO/Pb 约瑟夫森结,但 Pb 和实验的引出线恰好是 Cu, Ag, Au, Al 这些 s 波材料. 从量子力学我们知道, d 波函数为 ψ_{nlm} , $l=2, m=2, 1, 0, -1, -2$, 而 s 波函数为 ψ_{n00} , ψ_{n2m} 和

ψ_{n00} 是正交的,也就是说,在 Pb, Cu, Ag, Au, Al 中不能存在 d 波,那么实验测到的是什么呢?

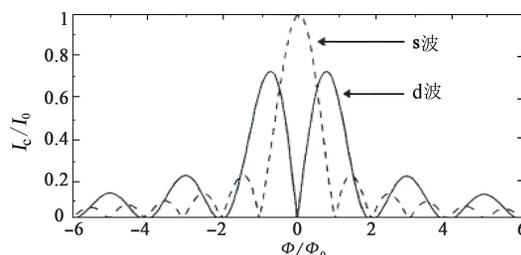


图 5 YBCO/Pb 结中 s 波和 d 波对称性下的临界电流与外加磁通的理论关系, I_c 为临界电流, I_0 为零场下的临界电流, Φ 为外加磁通, Φ_0 为磁通量子

2.1.2 干净的实验是 Tsuei C C 的三环实验^[8]

Tsuei C C 将 3 块衬底单晶 SrTiO₃ 拼成如图 6 所示的样子,使之存在不同的晶向界面,然后用 YBCO 在衬底上做成 4 个环,其中 1 个是不跨界面(这个界面即为结)的,2 个是跨界面的,1 个是跨 3 个界面的. 显然跨界面的超导环在结两边的位相是不一样的,可以出现约瑟夫森电流,因为这个电流只能是 YBCO 中的电子产生的,所以是干净的 d 电子流. 跨 1 个界面的超导环中,约瑟夫森电流相互抵消,而跨 3 个界面的超导环,存在净的约瑟夫森电流,从而在这个环中产生磁场. 实验中,在室温下,所有 YBCO 环中都没有磁场,而当冷却它们到低于 T_c 后,跨 3 个界面的环中测到了磁场,而其他的超导环中不存在磁场. 这个巧妙的实验证明了在 3d 电子的 Cu 基氧化物超导材料中运输的是 d 波.

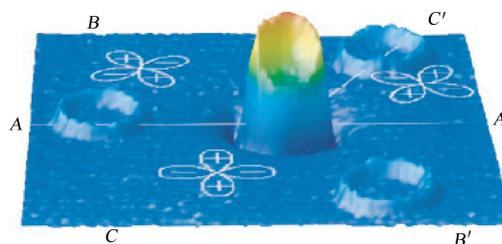


图 6 三环实验示意图(图中 AA', BB', CC 分别为磁测量的路径)

2.2 什么是稀磁半导体?

我们知道 Fe, Co, Ni, Mn 也具有典型的 3d 电子. 人们自然想到,如果把 Co, Mn 等三价离子掺入半导体材料如 GaAs, ZnO 等^[9,10]中,使之成为空穴半导体,这样,除了电场控制电子、空穴运动外,磁场还可以控制 3d 电子的自旋,这将大大地增加半导体的功能. 这个想法当然是很美妙的,但问题是这些 3d 电子能进入半导体的 s 电子费米海吗? 这些局部的 3d 电子进入费米海,它脱离了图 2 的轨道约束还能是 d 电子吗? 这些电子原则上可跑到无限远,

已完全失去其自旋取向性,因此从物理原理上看,不可能实现稀磁半导体.近年来,也许人们已经逐渐认识到这一点,稀磁半导体的提法国际上报道愈来愈少,而愈来愈多的是转到自旋电子注入长度和寿命的研究^[11].

上述关于磁性半导体的讨论恰恰反过来说明两点:(1)图5中实线的d波实验图是可以理解的.当YBCO中d电子进入引线后,将变成s电子,实验上测量到的不是被局域的d电子,而是d电子进入引线后,变成了s电子.事实上,在这个隧道实验中,d波是指轨道的分布,而不问电子的自旋,图7是我们给出结两边轨道的图像说明.从图7(a)看到,垂直于结的d轨道密度为0,s轨道密度是最大的,因此没有d电子跨越结到s电子中,显然,这就是图5中实线的实验所示;假如d轨道和s轨道如图7(b)所示,在垂直于结的d轨道密度最大,将出现图5中虚线所示的s波的Fraunhofer衍射图;(2)多层金属膜中的自旋电子脱离Fe的环境,在自旋弛豫时间内就已进入另一个Fe的环境,所以成功地实现了巨磁电阻效应(GMR).

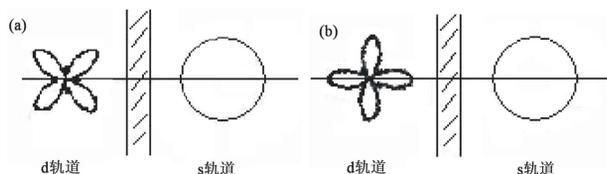


图7 隧道实验中结两端的电子轨道示意图

2.3 自旋电子的一些为什么?

近20年来,凝聚态物理从过去的金属、合金材料发展到氧(硫、硒、碲)过渡金属化合物材料.这些化合物共同的特征是d电子不是直接联系而是通过p电子间接关联(见图8).这就导致了一系列的为什么?我们认为,前面第一节中的第(3)和第(4)中所述的为什么都源于d轨道和p轨道的状态,如图8所示.

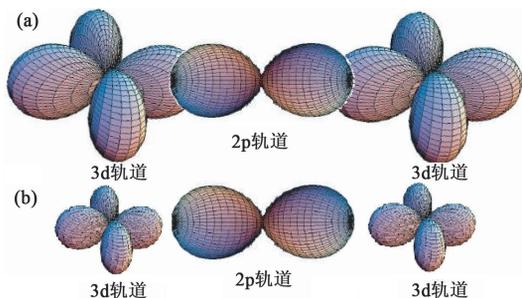


图8 化合物中p-d电子轨道不同程度交叠示意图

由图8的p-d轨道的结构就很容易了解上述的为什么.图8(a)是d轨道与p轨道交叠,在交叠区将分不清是d电子还是p电子.显然,在梅花状的3d

轨道中有2p电子,在哑铃状的2p轨道中有3d电子,从而形成杂化电子,这些杂化电子已脱离了局域的状态,失去磁性,导电是以自由载流子传播.图8(b)中3d轨道和2p轨道不交叠,d电子是局域的,具有磁性(见图3),导电是电子间的跃迁.当d电子跃迁到p轨道中,它将变成p电子,p电子跃迁到d轨道中,将变成d电子,这些d电子当然是局域性的.

如何形成轨道的交叠与不交叠呢?我们认为取决于对BO₆囚禁的囚禁框的大小.首先让我们看ABO₃钙钛矿化合物,BO₆八面体是被囚禁在A-O六面体内的(见图9).图9中B的d轨道和O的p轨道的交叠情况决定于六面体的大小,也就是通常所说的A位平均半径⟨r_A⟩.当La_{1-x}Sr_x中的x定下后,六面体框架就定下了,其内BO₆的轨道交叠情况仅决定于B的大小.图8(a)中B离子半径大,它的d轨道可以与氧的p轨道交叠,而图8(b)中B的离子半径小,它的d轨道与氧的p轨道不交叠.

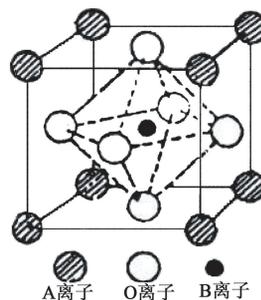


图9 钙钛矿结构示意图

表1 六配位的典型的3d元素B离子半径(表中LS表示低自旋,HS表示高自旋)

离子	Cu ²⁺	Mn ³⁺	Mn ⁴⁺	Cr ³⁺	Fe ³⁺	Co ³⁺	Ni ³⁺	Ru ⁴⁺
离子	87	72	67	75.5	69	68.5	70	76
半径/pm		(LS)			(LS)	(LS)	(LS)	
		78.5			78.5	75	74	
		(HS)			(HS)	(HS)	(HS)	

表2 十二配位的A离子半径

离子	La ³⁺	Ca ²⁺	Sr ²⁺	Ba ²⁺	Nd ³⁺	Pr ³⁺
离子	150	148	158	175	141	
半径/pm						

表3 六配位的2p元素阴离子半径

离子	S ⁻²	Se ⁻²	Te ⁻²
离子	170	184	207
半径/pm			

表1给出了六配位的典型的3d元素B离子半径;表2给出了十二配位的A离子半径;表3给出

了六配位的 2p 元素的阴离子半径;二配位的 2p 元素 O^{2-} 的离子半径为 121pm. 对 $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ [12], 由于 Cu 的离子半径大, 它的 d 轨道与氧的 p 轨道交叠, p, d 电子是杂化的, 都失去了局域性, 因此杂化电子成为“类自由电子”, 这样 $\rho-T$ 的关系变成金属性是必然的, 这些杂化电子是可以结成对出现超导电性的.

图 8(b)则是 $La_{1-x}Sr_xMO_3$ ($M = Mn^{3+}, Mn^{4+}, Cr^{3+}, Fe^{3+}, Co^{3+}, Ni^{3+}$) 的情况, p, d 轨道不交叠, M 之间的关联是通过 M 的 3d 电子跃迁造成的, 其跃迁是通过双交换 (DE) (见图 10) 或超交换作用 (见图 11) 而产生. 必须强调的是, 这些跃迁的 3d 电子都是局域的, 跃迁不损失其局域性.

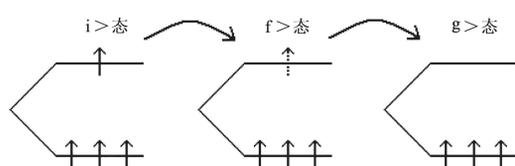


图 10 双交换作用示意图

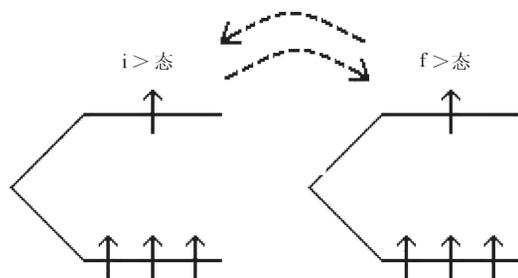


图 11 超交换作用示意图

双交换和超交换两个作用的共同特点是, 通过氧的 2p 电子作媒介导致 3d 电子的交换. 二者不同的是, 双交换作用可以延拓出去, 即 d 电子从 $i >$ 态跃迁到 $f >$ 态, 再从 $f >$ 态跃迁到了 $g >$ 态……; 而超交换则是从 $i >$ 态跃迁到 $f >$ 态, 而后再从 $f >$ 态跃迁到 $i >$ 态, 通过这样跃迁产生电子的交换作用. 这种跃迁交换作用要求初态 $i >$ 态是占据态, 末态 $f >$ 态必须是空态, 例如 Mn 的 $i >$ 态是 $t_{2g}^3 e_g^1$, 而 $f >$ 态是 $t_{2g}^3 e_g^0$, 按照 Hund 定则, t_{2g}^3 和 e_g^1 电子的自旋必须是同向的. 当 $T \leq T_c$ 时, 通过双交换作用, e_g 电子从 $i >$ 态跳到 $f >$ 态, 此时 $i >$ 到 $f >$ 的跃迁是等能跃迁, 体系是金属态. 但这个体系不仅不能超导, 而且运输电子是磁性电子, 在居里温度 T_c 时, 体系存在绝缘—金属相变.

对于 Ru^{4+} 基化合物, 从离子半径看, 它仅小于 Cu 而大于其他, 所以它显现巡游态, 既可形成 Sr_2RuO_4 的超导态, 也可形成 $SrRuO_3$ 等的铁磁态 [13].

上面讨论了在囚禁八面体的框 (即六面体) 不变情况下, 当 BO_6 中 B 大小变化时导致的体系完全不同的电磁行为.

很自然地, 我们立刻会想到, 如果框大小变化将是怎样? 我们注意到在形成六面体框的三价的 La 系元素中, La 的离子半径最大, 而替代 La 元素的二价态 Ba, Sr, Ca 中 Ba 个头最大, Ca 最小. 在上述讨论的 La 系六面体是用 Sr 替代了 La 的, 如用 Ca, Ba 替换 Sr, 则 La(Ca) 系框的大小变小, 那么在 La(Ca) 系中, 如图 8(a) 所示的交叠应该增强, 而 La(Ba) 系则减弱. 按上述讨论, La(Ca) 系 Cu 基超导体的 T_c 应高于 La(Sr) 系, 甚至 Mn 基化合物也可能出现超导态; 对 La(Ba) 系, 则 T_c 低. 但实验恰恰相反, $La_{2-x}Ca_xCuO_4$ [12] 超导 T_c 低. 这是由于囚禁框子小了, p-d 电子的键角不是 180° , 而是小于 180° , 如图 12, p-d 轨道交叠减少, 跃迁交换降低.

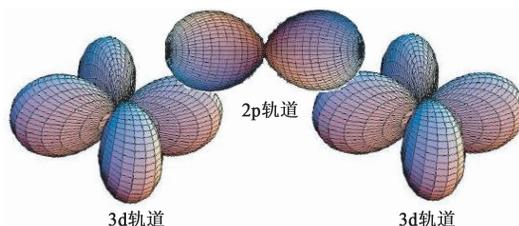


图 12 偏离 180° 的 p-d 电子轨道交叠示意图

为了证明我们的推断是对的, 我们设计了 $La_{1.85}Ba(Ca)_{0.15}CuO_4$ 的零压和高压实验, 因为 Ba 的 $\langle r_{Ba} \rangle$ 比 $\langle r_{Sr} \rangle$ 大得多, p-d 杂化要弱, 也就是图 8(a) 的交叠部分少, T_c 应低 [12], 而在加压减小 $\langle r_A \rangle$ 时, 它使 Cu-O 的杂化增强, T_c 将提高, 如图 13(a) 所示; 而对于 $La_{1.85}Ca_{0.15}CuO_4$, 较小的 $\langle r_{Ca} \rangle$ 造成囚禁框较小, Cu-O-Cu 键角已小于 180° , 加压将不能使氧离子进一步远离 Cu (图 12), 因此 T_c 不变 (图 13(b)). 图 13 的实验的确如此 (图 13 中的 ZFC 为零场冷, FC 为场冷).

2.4 超导电性的克星磁性元素 Fe, Co, Ni 形成化合物后, 为什么就超导了?

在高温超导机制的探索中, 研究得最多的是 $La_{1.85}Sr_{0.15}CuO_4$ Cu 位掺杂 [14]. 研究者发现, Fe, Co, Ni 等磁性元素仅百分之几的掺杂就会使超导电性消失 (见图 14), 从而提出磁拆对机制 [14]. 然而, 最近发现的 Fe, Co, Ni 基四方或六方相的层状结构的 Na_xCoO_2 [15], $LaFeAsO$ [16], $FeSe$ [17] 以及反钙钛矿结构的 $MgCNi_3$ [18] (见图 15), 它们都是超导的, 这似乎使人们糊涂了, Fe, Co, Ni 是典型的磁性元素, 人们公认它们是超导的克星啊!

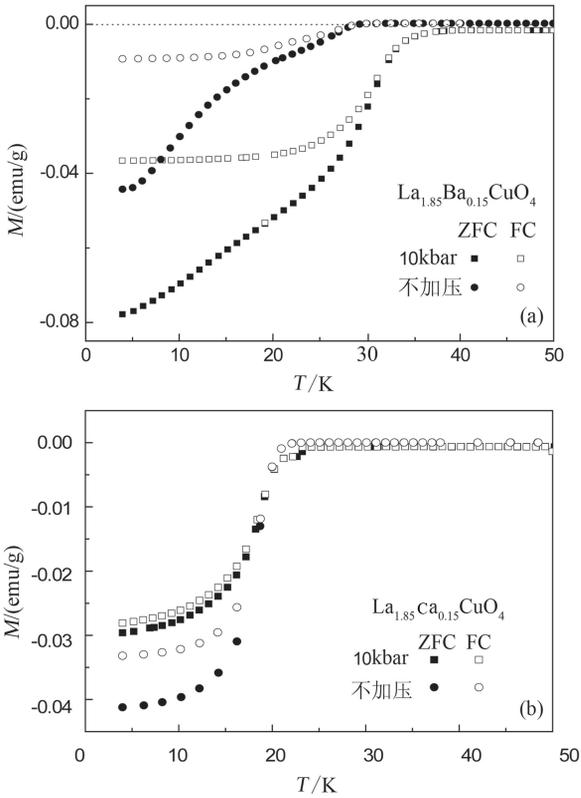


图 13 $\text{La}_{1.85}\text{Ba}(\text{Ca})_{0.15}\text{CuO}_4$ 的零压和高压对比实验

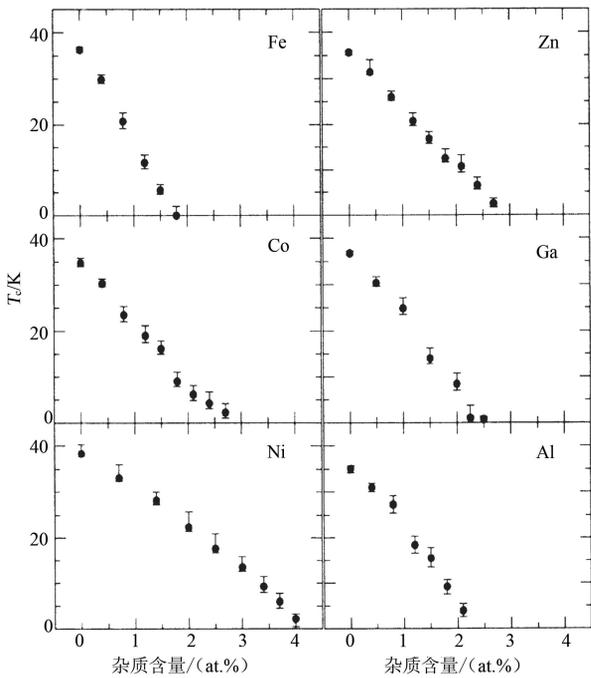


图 14 $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ 中 Fe 替代 Cu 后 p-d 轨道交叠情况示意图

事实上,在这些化合物中,超导前体系的磁矩几乎为 0^[15, 19-23],这说明它们的自旋电子都失去其局域性,而变为“准自由”的.从结构上看,这些化合物的阴离子 $\text{O}^{2-}, \text{S}^{2-}, \text{Se}^{2-}, \text{Te}^{2-}, \text{As}^{2-}$ 都是属于 p

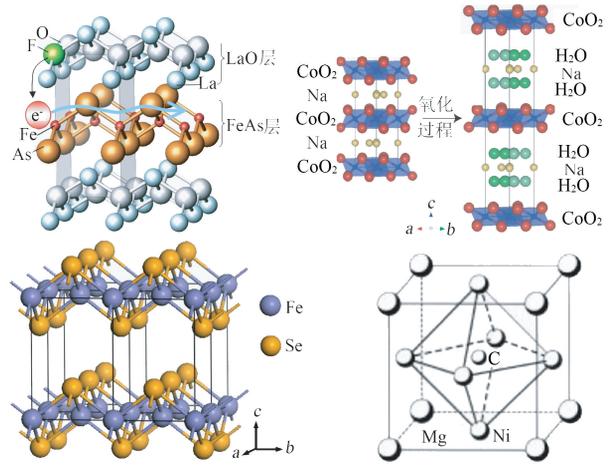


图 15 Fe, Co, Ni 基超导材料结构示意图

电子,而且离子半径很大(见表 1, 2, 3). 其中 O^{2-} 的配位数为 2, 而 $\text{S}^{2-}, \text{Se}^{2-}, \text{Te}^{2-}$ 和 As^{2-} 的配位数是 6. 这就说明, Fe, Co, Ni 和这些阴离子形成的化合物只能是四方或六方的, 它们中的 p, d 电子结构可以是图 8(a) 所示, p, d 电子是杂化的. 这就很容易理解为什么 Fe, Co, Ni 是失去磁性的, 而且可以有超导电性.

为什么 Fe, Co, Ni 在 $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ 中的掺杂反而会破坏超导电性呢? 正如前面所述, 在囚禁框内的 Fe, Co, Ni 的轨道与氧的轨道不交叠, 它们对 Cu 的替代将导致 3d 轨道一边与氧交叠, 一边与氧不交叠(见图 16).

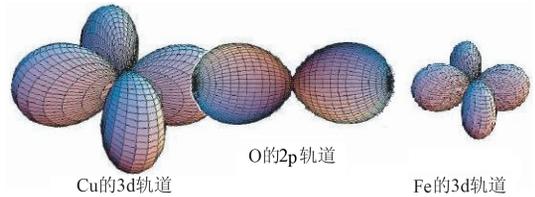


图 16 $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ 中 Fe 替代 Cu 后 p-d 轨道交叠情况示意图

2.5 为什么高温超导机制迄今不清楚?

为了研究超导机制, 人们首先去研究什么因素能破坏超导, 被国际上公认的是磁拆对效应. 由图 14 可见, 非磁性离子 Zn 比磁性离子 Ni 更容易破坏超导电性, 被认为是磁感应拆对效应^[14]. 图 17 给出其模型: Zn 掺杂相当于一个磁空位, Zn 周围的磁序是铁磁的. 我们认为这个提法是不妥的, 它违反了高温超导电性出现的初衷. 我们知道 La_2CuO_4 是反铁磁的绝缘体, Sr^{2+} 对 La^{3+} 的替代起到两个作用, 一是产生空穴库, 空穴从库中注入载流子面; 二是 Sr^{2+} 的掺杂破坏了 Cu-O 面的反铁磁背景. 这就是说, 在 $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ 体系中已没有任何反铁磁的排列, 不论是 Zn 还

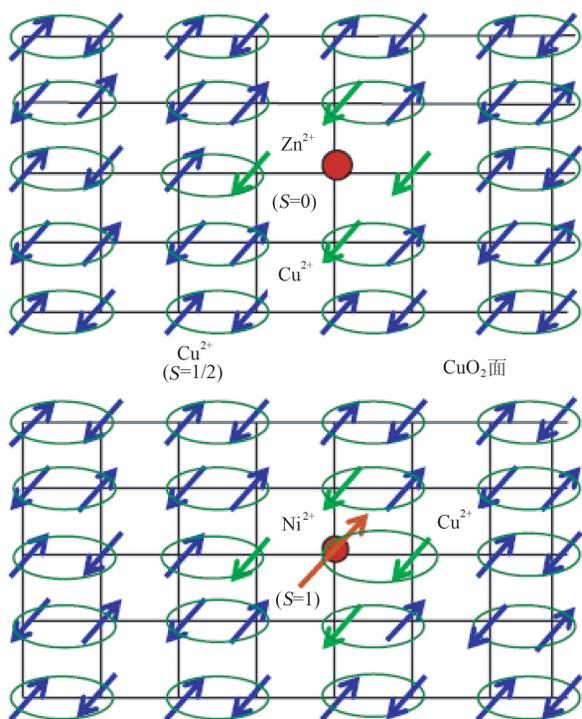


图 17 磁拆对模型

是 Ni 的替代都不影响体系的磁背景。

我们从直观上很容易理解 Fe, Co, Ni 等对超导电性的破坏, 但从另一个角度看, 这些 Fe, Co, Ni 都具有局域的 3d 电子, 是否这些电子湮灭了氧的空穴, 导致了超导电性消失? 如果是这样, 我们想是否可以引进空穴去补偿这样一些掺杂导致的局域电子, 使超导重现? 为此, 我们设计了 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_{0.94}\text{Mn}_{0.06}\text{O}_4$ 实验 ($M = \text{Fe}^{3+}, \text{Co}^{3+}, \text{Ni}^{3+}, \text{Ti}^{4+}, \text{Ru}^{4+}, \text{Mn}^{4+}, x > 0.15$), 实验发现, 果然如我们预想的那样, 随着 Sr 的增加, 引进了载流子库区的空穴, 这些空穴注入到载流面上, 补偿了杂质上多余的电子, 从而使超导重现。

2.6 高温超导体中运输电子是 d 电子吗?

按照上述, 这些非常规的超导电性是 d 波还是其他什么波是无意义的, 因为体系的载流子是杂化电子而不是 d 电子。但必须强调的是, 杂化电子仅是失去其局域性和磁性, 但仍保留 d 波的角分布。

2.7 为什么都是 3d 电子, 超导体是单态自旋结对, 而在 CMR 材料中对自旋是有选择性的?

因为超导电子是杂化电子, 仅是无轨道磁矩的 $\pm 1/2$ 自旋的电子, 已不存在三重态, 因此人们发现的超导结对是单重态而不是三重态的 d 波是很自然的。

在波函数不交叠的锰基钙钛矿中, 当 $T > T_c$ 时, $i >$ 态 Mn^{3+} 和 $f >$ 态 Mn^{4+} 是没有相互作用的, 即 $i >$ 态和 $f >$ 态的自旋取向是独立的, 如果从 $i >$ 态到 $f >$ 态,

则是禁界跃迁(见图 18), 体系在顺磁态; 仅当 $T < T_c$ 时, 在 $i >$ 态和 $f >$ 态的 t_{2g}^3 电子通过双交换或者超交换作用进入铁磁态, 跃迁过程如图 11 所示。

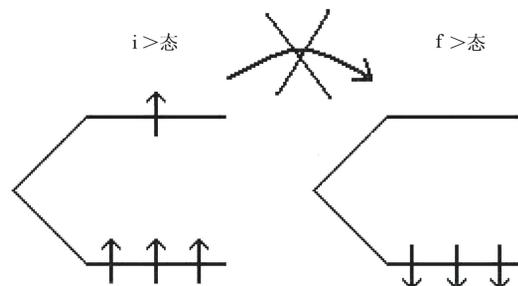


图 18 顺磁态中从 $i >$ 态到 $f >$ 态是禁界跃迁

2.8 超导可以从自旋(铁磁、反铁磁、自旋密度波)态中发生吗?

因从远红外吸收知道拆散电子之间的相互吸引力需要 $h\nu > 2\Delta$, Δ 是能隙, 这个能量大约在 $10^{-2} - 10^{-3}$ eV, 而电子间的库仑排斥能大约为 1eV! 这就是说, 一旦 d 电子成序态, 不论是铁磁序、反铁磁序还是自旋密度波, 它们的结合能都比超导结合能大得多, 因此超导只能在顺磁背景中产出。

2.9 为什么 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x \geq 0.5$) 没电荷序? 而 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ 在 $x = 0.5$ 到 0.87 时出现电荷序? $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ 在 $x = 0.3$ 到 0.75 时出现电荷序?

对 La(Sr), La(Ca) 系 Mn 基化合物, 当体系全是 Mn^{3+} 时, 即 $i >$ 态、 $f >$ 态被 e_g 占据, 体系只能是反铁磁的; 随着 Mn^{4+} 增加, $f >$ 空态愈来愈多, e_g 电子跃迁几率愈来愈大, 出现铁磁几率增加, 体系进入铁磁态; 但到 $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+} = 1$ 时, e_g 电子只能近邻从 $i >$ 态到 $f >$ 态, $f >$ 态到 $i >$ 态跃迁, 体系将呈不同类型反铁磁, 这从能量上是有利的。随之而来的是出现 3 个崭新的自由度: 电荷序、轨道序和自旋序。同样这些序也受囚禁框的支配。

$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ [24]: $x \leq 0.5$ 时为铁磁态, $x > 0.5$ 时出现不同类型的反铁磁, 无电荷序, 属宽带宽;

$\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ [25]: $x < 0.5$ 时为铁磁态, $x = 0.5$ 到 0.87 时出现电荷序(反铁磁), 属中带宽。

如果用半径比 La 小的 Pr 替换 La, 则有以下情况出现:

$\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ [26]: $x = 0.3$ 到 0.75 时出现电荷序(反铁磁), 属窄带宽;

$\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ [27]: x 在 0.5 时出现电荷序不稳定, 属中带宽。

由此可见, 在 ABO_3 中, 在囚禁框 AO 中, $\langle r_{1a} \rangle$

$\langle r_{Pr} \rangle, \langle r_{Sr} \rangle > \langle r_{Ca} \rangle$, 所以 LaSr, LaCa, PrCa 囚禁框的大小是递减的, 导致 Mn 上的电子愈来愈局域, 电子间的跃迁愈来愈困难, 对电荷序的形成愈有利.

2.10 输运行为

至于这些材料的输运行为就很简单了, 凡是如图 8(a) 所示的 p, d 杂化的态, 一定是金属态; 而如图 8(b) 所示的, $T > T_C$ 时的输运行为就复杂了, 因为在 e_g 电子跃迁过程中, e_g 电子激发起声子, 即 JT 效应^[28], 这样, 电子在运动过程中必伴随声子的产生, 所以被称为极化子, 本质上这也是由 ABO_3 中 B 的电子态决定的, 因为理论证明, ABO_3 中 B 位 d 电子必须要消除简并. 如要消除简并, 只需加磁场使 d 的简并态发生 Zeeman 劈裂即可. 当没有外场时, BO_6 只有发生畸变, 产生额外场, 以解除简并, 这就是所谓的 JT 畸变. 对 Mn 而言, Mn^{3+} 的 e_g 电子跃迁到 Mn^{4+} 的 $t_{2g}^3 e_g^0$ 态时, Mn^{4+} 变成 Mn^{3+} , 而 Mn^{3+} 是 JT 离子, 它将使 $Mn^{3+} O_6$ 八面体发生畸变, 从而 e_g 电子必须要有更多的能量, 以使 $Mn^{4+} O_6$ 变为 $Mn^{3+} O_6$ 时八面体发生畸变. 这就是为什么在 ABO_3 结构化合物中, 当 $T > T_C$ 时导电一定是极化导电, 而当 $T < T_C$ 时, 体系进入铁磁态, 即所有 t_{2g}^3 自旋取向一致, 并产生内磁场, 这将很自然地解除 e_g 态的简并, e_g 电子的跃迁是裸子跃迁, 而且是等能跃迁, 自然是金属态.



图 19 不同导电行为的电子运动方式示意图

这些导电行为扩展了电子运动的方式 (见图 19). 所谓自由电子就像空中的飞鸟, 不受任何作用; 半导体则是鸟从楼下跳到楼上, 然后自由飞翔; 超导

则像两个孩子手牵手跑, 但两个孩子必须是一个男孩和一个女孩; 对于自旋的选择性, 就像屋里的孩子只能允许女孩 (男孩) 走出门, 而男孩 (女孩) 走不出门; 所谓极化子就像小孩在沙地中奔跑, 激起黄沙, 你能看到的不是小孩而是滚滚黄沙, 当孩子从黄沙中跑出, 则看到孩子在奔跑, 这就是退局域; 如果沙地中有不等距离的石头, 小孩宁可跳到石子上跑, 这就出现可变频跃迁.

参考文献

[1] London F, London H. Proc. Roy. Soc. (London) A, 1935, 155: 71
 [2] Bardeen J, Cooper L N, Schrieffer J R. Phys. Rev., 1957, 108: 1175
 [3] Baibich M N, Broto J M, Fert A *et al.* Phys. Rev. Lett., 1988, 61 (21): 2472
 [4] Grünberg P, Schreiber R, Pang Y *et al.* Phys. Rev. Lett., 1986, 57: 2442
 [5] Jin S, Tiefel T H, McCormack M *et al.* Science, 1994, 264: 413
 [6] Urushibara A, Moritomo Y, Arima T *et al.* Phys. Rev. B, 1995, 51: 14103
 [7] Wollman D A, Van Harlingen D J, Lee W C *et al.* Phys. Rev. Lett., 1993, 71: 2134
 [8] Tsuei C C, Kirtley J R, Chi C C *et al.* Phys. Rev. Lett., 1994, 73: 593
 [9] Bürger D, Zhou S, Pandey M *et al.* Phys. Rev. B, 2010, 81: 115202
 [10] Shi T, Xiao Z, Yin Z *et al.* Appl. Phys. Lett., 2010, 96: 211905
 [11] Dash S P, Sharma S, Patel R S *et al.* Nature, 2009, 462: 491
 [12] Pickett W E. Rev. Mod. Phys., 1989, 61: 433
 [13] Mackenzie A P, Maeno Y. Rev. Mod. Phys., 2003, 75: 657
 [14] Xiao G, Cieplak M Z, Xiao J Q *et al.* Phys. Rev. B, 1990, 42: 8752
 [15] Takada K, Sakurai H, Takayama-Muromachi E *et al.* Nature, 2003, 422: 53
 [16] Kamihara Y, Watanabe T, Hirano M *et al.* J. Am. Chem. Soc., 2008, 130: 3296
 [17] Hsu F C, Luo J Y, Yeh K W *et al.* Proc. Natl. Acad. Sci., 2008, 105: 14262
 [18] He T, Huang Q, Ramirez A P *et al.* Nature, 2001, 411: 54
 [19] Rotter M, Tegel M, Schellenberg I. New J. Phys., 2009, 11: 025014
 [20] Rotter M, Tegel M, Johrendt D. Phys. Rev. Lett., 2008, 101: 107006
 [21] Mu G, Zeng B, Zhu X *et al.* Phys. Rev. B, 2009, 79: 104501
 [22] Kumary T G, Janaki J, Mani A *et al.* Phys. Rev. B, 2002, 66: 064510
 [23] Watanabe T, Yanagi H, Kamihara Y *et al.* J. Solid State Chem., 2008, 181: 2117
 [24] Hemberger J, Krimmel A, Kurz T *et al.* Phys. Rev. B, 2002, 66: 094410
 [25] Pissas M, Kallias G. Phys. Rev. B, 2003, 68: 134414
 [26] Tokura Y, Tomoika Y. J. Mag. Mater., 1999, 200: 1
 [27] Martin C, Maignan A, Hervieu M *et al.* Phys. Rev. B, 1999, 60: 12191
 [28] Millis A J, Littlewood P B, Shraiman B I. Phys. Rev. Lett., 1995, 74: 5144