



凝聚态物理学丛书

向 涛 著

d 波超导体



科学出版社
www.sciencep.com

国家科学技术学术著作出版基金资助出版

凝聚态物理学丛书

d 波超导体

向 涛 著

科学出版社

北京

内 容 简 介

本书共分13章，系统介绍了d波超导体在超导相的热力学和电磁输运理论，其中包括超导能隙函数、比热及其他热力学量随温度的变化行为，d波超导体准粒子的激发谱、单电子及约瑟夫森隧道效应、无序势散射以及各种电、磁、光或热响应函数的物理性质，同时还分析和总结了相关的高温超导实验结果。

本书可作为高等院校本科生和研究生凝聚态理论的教学参考书，也可供从事凝聚态物理、材料、化学或信息科学的研究人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

d波超导体/向涛著.—北京:科学出版社, 2007

(凝聚态物理学丛书)

ISBN 978-7-03-018920-2

I. d… II. 向… III. 高温超导性—研究 IV. O511

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2007) 第 063478 号

责任编辑: 胡 凯 刘凤娟 / 责任校对: 刘小梅

责任印制: 赵德静 / 封面设计: 王 浩

科 学 出 版 社 出 版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

中 国 科 学 院 印 刷 厂 印 刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2007年5月第 一 版 开本: B5(720×1000)

2007年5月第一次印刷 印张: 18

印数: 1—3 000 字数: 334 000

定 价: 48.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换(科印))

《凝聚态物理学丛书》出版说明

以固体物理学为主干的凝聚态物理学，通过半个世纪以来的迅速发展，已经成为当今物理学中内容最丰富、应用最广泛、集中人力最多的分支学科。从历史的发展来看，凝聚态物理学无非是固体物理学的向外延拓。由于近年来固体物理学的基本概念和实验技术在许多非固体材料中的应用也卓有成效，所以人们乐于采用范围更加广泛的“凝聚态物理学”这一名称。

凝聚态物理学是研究凝聚态物质的微观结构、运动状态、物理性质及其相互关系的科学。诸如晶体学、金属物理学、半导体物理学、磁学、电介质物理学、低温物理学、高压物理学、发光学以及近期发展起来的表面物理学、非晶态物理学、液晶物理学、高分子物理学及低维固体物理学等都是属于它的分支学科，而且新的分支尚在不断进发。还有，凝聚态物理学的概念、方法和技术还在向相邻的学科渗透，有力地促进了材料科学、化学物理学、生物物理学和地球物理学等学科的发展。

研究凝聚态物质本身的性质和它在各种外界条件（如力、热、光、气、电、磁、各种微观粒子束的辐照乃至各种极端条件）下发生的变化，常常可以发现多种多样的物理现象和效应，揭示出新的规律，形成新的概念，彼此层出不穷，内容丰富多彩，这些既体现了多粒子体系的复杂性，又反映了物质结构概念上的统一性。所有这一切不仅对人们的智力提出了强有力的挑战，更重要的是，这些规律往往和生产实践有着密切的联系，在应用、开发上富有潜力，有可能开辟出新的技术领域，为新材料、元件、器件的研制和发展，提供牢固的物理基础。凝聚态物理学的发展，导致了一系列重要的技术突破和变革，对社会和科学技术的发展将发生深远的影响。

为了适应世界正在兴起的新技术革命的需要，促进凝聚态物理学的发展，并为这一领域的科技人员提供必要的参考书，我们特组织了这套《凝聚态物理学丛书》，希望它的出版将有助于推动我国凝聚态物理学的发展，为我国的四化建设做出贡献。

主编 葛庭燧
副主编 冯端

序 言

20 年前, Alex Müller 和 George Bednoz 发现了铜氧化合物中的高温超导现象, 为超导技术的广泛应用提供了重大的机遇, 同时也揭示了凝聚态物质一个新的未知世界, 对微观量子理论研究提出了巨大的挑战. 高温超导研究从早期的激情, 到广泛深入的探索, 积累了大量经受住时间检验的成果. 但铜氧化合物的超导机理依然处于一个丰富多彩并充满发现机会的迷宫之中, 其研究的难度及广度均超出了人们的预期. 高温超导的机理以及铜氧化合物在正常态(即非超导态)所呈现出的大量反常现象, 例如线性电阻、赝能隙、电荷 - 自旋分离、本征不均匀性等, 依然还是个谜. 解决这些问题, 可能要对凝聚态理论的基本框架做根本性的改造.

高温超导研究所取得的一个重要成果或共识, 就是通过大量的理论和实验分析, 证明氧化物高温超导体中超导电子配对在空间是各向异性的, 具有 d 波对称性. 所谓 d 波对称性, 是指相对轨道角动量为 2 的两个电子配对产生的超导态所具有的对称性. 而常规金属超导体一般是 s 波超导体, 超导电子配对在空间各向同性, 相对轨道角动量为 0. 确定超导电子配对的对称性, 是研究超导机理的一个关键步骤, 是检验超导理论、确定超导配对相互作用势的一个重要标准. 在过去的 20 年里, 围绕着高温超导对称性的研究, 科学家用不同的方法, 从不同的角度做了大量的研究, 发表了成千上万篇论文. 但遗憾的是, 到目前为止还没有系统总结这方面成果的专著或评述文章. 这本专著以高温超导为背景, 系统分析和总结了 d 波超导体的物理性质, 填补了这方面的空白.

超导研究是一个内涵丰富的科学问题. 寻找新的超导体, 特别是室温超导体, 是世界各国科学家都在不懈追求的一个目标. 此外, 在已发现的超导体中, 也有大量的实验现象和数据有待深入的探索和理解. 超导现象从 1911 年由 Kamerling Onnes 发现, 到 1957 年 Bardeen、Cooper 和 Schrieffer 提出 BCS 超导微观理论, 经过了 46 年曲折的研究过程. BCS 理论的建立, 是我们认识微观量子世界的一次飞跃. 同样, 我们也有理由相信, 再过 26 年, 我们对高温超导乃至整个凝聚态理论的认识, 也将发生质的飞跃. 为了迎接这种挑战, 除了物质条件的准备之外, 更重要的是要有一批对科学充满激情, 有献身和创新精神的科学群体. 我国有大量青年教师、研究人员和研究生正从事这方面的研究, 他们迫切需要比较系统的了解, 而有关的文献浩如烟海, 很难入手. 这本专著的出版对他们是有帮助的.

该书作者在高温超导方面有近 20 年的研究积累, 在高温超导体的层间动力学、电子配对对称性、杂质效应、电子型超导体的基本电子结构等方面做了大量的研究

工作。这本专著紧密结合实验，强调物理图像的描述，对重要的理论结果都有比较完整的推导，反映了作者对高温超导前沿问题的理解，同时也部分融入了他自己的研究成果，对理论和实验研究工作者都有一定的参考价值。

我们热忱地向读者，特别是青年读者推荐这本书，希望它能为推动我国超导和强关联物理研究发挥积极作用。

于 润 赵忠贤
2006 年 12 月

前　　言

自 1986 年发现高温超导体以来，高温超导研究取得的一个重要进展就是建立了比较完整的描述 d 波超导电性的理论框架，并结合大量的实验工作证明，与常规的金属超导体不同，高温超导电子配对具有 d 波对称性。所谓 d 波超导体，就是相对轨道角动量为 2 的两个电子配对形成的超导体。而金属超导体一般是 s 波电子配对，配对电子的相对轨道角动量为 0。s 波超导体的能隙在整个费米面上都不为零，低能激发是热激活型的；而 d 波超导体的能隙在费米面的某些点上为零，低能激发是非热激活型的。因此这两类超导体的物理性质是定性不同的。准确确定超导电子配对的对称性是超导机理研究的基础，要做到这一点，需要对超导的物理性质有一个全面的理解和认识。

要准确确定超导的对称性，只有综合光、电、磁、热几乎所有的微观测量的结果才能做出无可争议的判断，这是一个综合性的研究课题。传统的超导参考书和教材是以金属超导体为背景的，主要介绍的是 s 波超导体的性质。近年来出版的一些有关高温超导的专著和综述文章，大多是以描述实验现象为主，对 d 波超导体也缺乏系统的理论分析和介绍。本书的写作就是为了弥补这方面的缺憾，对近年来 d 波超导体的研究成果进行分析和总结，为学习和研究非常规超导体的机理及其相关问题的学生和科研人员提供一本比较全面和实用的参考书。

d 波超导体是非 s 波超导体（也称为非常规超导体）中的一种。在整个非常规超导体家族中，其行为具有一定的代表性。本书介绍的有关 d 波超导体的理论结果，经过简单的变换或推广，基本都可以直接应用于其他非常规超导体中。因此，本书不仅对研究 d 波超导体有用，而且对研究具有其他对称性的超导体也有参考价值。

本书以高温超导体为背景，主要是介绍 d 波超导体在超导相的物理性质，作为实例也分析和总结了高温超导体的一些实验结果。但重心不是全面介绍高温超导体的物理性质，没有讨论导致高温超导体 d 波电子配对的物理根源的问题，也没有讨论高温超导体丰富的正常态性质。这样做一方面是因为自己的知识水平和时间有限；另一方面是因为高温超导电子配对的机理目前还不清楚，高温超导体正常相中出现的大量反常的物理现象（如赝能隙、线性电阻、电荷与自旋分离、本征电荷不均匀性和条纹相等）目前也缺乏一个清晰和统一的理论描述，系统归纳和总结这些研究成果的时机还不成熟。

本书共分 13 章。第 1 章介绍了超导的一些基本概念，并简要综述了 BCS 超导理论的基本思路和框架。这一章对许多目前超导参考书中还没收入、但在超导研究

中日益显得重要的一些基本概念，例如超导准粒子的概率流与电流密度的差异、非对角长程序与 BCS 平均场理论的关系、对称性自发破缺与迈斯纳效应等，也做了讨论。第 2 章介绍的是高温超导的一些微观模型。相对于其他章节，这一章比较独立。目的是提供一个研究 d 波超导体的背景和起点，以便读者由此出发，更深入地研究产生 d 波超导配对的微观机理。第 3 至 13 章系统介绍了 d 波超导体的各种热力学和电磁响应函数的物理性质，其中包括超导能隙函数和比热等随温度的变化行为，d 波超导体准粒子的激发谱和光电响应行为，Andreev 反射和单电子的隧道理论，约瑟夫森效应和相位敏感实验，杂质散射效应，超导电子的超流密度、光电导、热导、拉曼光谱、核磁共振以及在混合态中的行为等。这些章节着重讨论了 d 波超导体的各种普适行为，主要结果都有比较详细的理论推导，并与高温超导体的实验结果做了比较。此外，书的最后还有 5 个附录，分别介绍了分析超导物理性质时比较有用的一些定理和数学公式。

本书的写作得到了于渌院士、赵忠贤院士、龚昌德院士、苏肇冰院士的鼓励和支持，也得益于与 C. Panagopoulos、J. M. Wheatley、W. N. Hardy、闻海虎、王楠林、雒建林、张广铭、翁征宇、韩汝珊、冯世平、李建新、王强华、张清明、陈仙辉、罗洪刚、刘承师、苏跃华、昌峻等的讨论与合作，在此向他们表示衷心的感谢。

向 涛

2006 年 12 月

目 录

第 1 章 超导基本知识	1
1.1 超导的基本特性	1
1.2 两个特征长度	1
1.3 二流体模型和伦敦方程	2
1.4 库珀对	3
1.5 超导的平均场理论	4
1.6 博戈留波夫-德让纳自洽场方程	7
1.7 超导准粒子的概率流密度与电流密度	8
1.8 非对角长程序	10
1.9 金兹堡-朗道自由能	12
1.10 对称性自发破缺与迈斯纳效应	14
1.11 两个特征能量尺度	15
1.12 超导电子配对与机理	17
1.13 超导对称性的分类	18
1.14 高温超导电子配对的对称性	21
第 2 章 高温超导的微观模型	25
2.1 高温超导体的相图	25
2.2 绝缘态	28
2.3 三带模型	30
2.4 自旋空穴相互作用 dp 模型	31
2.5 Zhang-Rice 自旋单态和单带模型	34
2.6 Hubbard 模型	35
2.7 <i>c</i> 轴方向上的电子结构	36
2.8 掺 Zn 或 Ni 杂质的系统	39
第 3 章 d 波超导体的基本性质	45
3.1 能隙函数	45

3.2 态密度	49
3.3 熵	51
3.4 比热	55
3.5 连续极限下 d 波超导体的能隙算符	57
3.6 d 波超导体准粒子的概率流和电流密度	61
第 4 章 超导准粒子的激发谱	63
4.1 单电子谱函数	63
4.2 角分辨光电子谱 (ARPES)	64
4.3 费米面与 Luttinger 求和法则	69
4.4 粒子-空穴混合及超导能隙	71
4.5 准粒子之间的散射	73
第 5 章 隧道效应	77
5.1 电子在超导体表面的散射	77
5.2 隧道电流公式	81
5.3 δ 函数界面势中的电子散射	83
5.4 表面束缚态	88
5.5 隧道哈密顿量模型	90
5.6 隧道电流	94
5.7 准粒子的隧道电流	97
第 6 章 约瑟夫森效应	102
6.1 约瑟夫森隧道电流	102
6.2 自发量子化磁通	105
6.3 相位敏感实验	107
6.4 顺磁迈斯纳效应	115
第 7 章 单杂质散射	118
7.1 非磁性杂质散射	118
7.2 共振态	121
7.3 杂质对准粒子态密度的修正	124
7.4 高温超导体 Zn 杂质共振态 STM 谱密度在空间分布的错位	127
7.5 与各向异性 s 波超导体的结果比较	129

7.6 经典自旋散射	130
7.7 近藤效应	133
第 8 章 多杂质散射	135
8.1 无序散射势及无序平均	135
8.2 自能函数	136
8.3 玻恩散射极限	140
8.4 共振散射极限	143
8.5 对超导临界温度的修正	145
8.6 态密度	148
8.7 熵和比热	151
第 9 章 超流响应	152
9.1 线性响应公式	152
9.2 高温超导 CuO ₂ 平面内的超流密度	156
9.3 c 轴方向超流密度	161
9.4 杂质散射对超流函数的修正	163
9.5 弱耦合两带系统的超流响应	165
9.6 电子型掺杂超导体	169
9.7 非线性效应	172
9.8 磁穿透深度与超流密度的关系	177
9.9 非定域效应	178
第 10 章 准粒子的电导和热导	181
10.1 光电导	181
10.2 光学求和规则	182
10.3 零温脏极限下的光吸收谱	185
10.4 弹性杂质散射对电导的贡献	190
10.5 高温超导体的低频电导行为	194
10.6 热流密度	198
10.7 热导在低温下的普适行为	201
第 11 章 拉曼光谱	205
11.1 拉曼响应函数	205

11.2 库仑相互作用对顶角的修正	209
11.3 d 波超导体的拉曼响应函数	210
11.4 非磁性杂质散射对拉曼光谱的修正	213
11.5 高温超导体的拉曼散射实验结果	214
第 12 章 核磁共振	217
12.1 自旋关联函数	217
12.2 核磁共振与超精细相互作用	219
12.3 奈特频移	221
12.4 自旋-晶格弛豫	222
12.5 杂质散射对核磁共振的影响	227
12.6 杂质共振态对核磁共振谱的影响	228
12.7 高温超导核磁共振的实验结果	232
第 13 章 混合态	234
13.1 半经典近似	234
13.2 低能态密度	238
13.3 混合态中准粒子激发的标度律	241
附录 A 博戈留波夫变换	244
A.1 费米子系统	244
A.2 玻色子系统	245
附录 B 霍恩伯格定理	247
B.1 博戈留波夫不等式	247
B.2 博戈留波夫不等式的物理意义	248
B.3 玻色子系统	249
B.4 费米子系统	250
附录 C 简并微扰论	253
附录 D 安德森定理	255
附录 E 索末菲展开	257
参考文献	259
索引	272

第1章 超导基本知识

1.1 超导的基本特性

超导是一个宏观量子现象，是在 20 世纪初由荷兰物理学家昂纳斯 (H. Kamerlingh Onnes) 发现的^[1]。1908 年昂纳斯和他的助手成功地将氦气液化，得到了 4.25K 以下的低温。1911 年当他们测量水银电阻的时候，发现在 4.2K 附近其电阻突然消失。这一发现掀开了超导研究和应用的历史篇章，对深入探索量子世界起到了巨大推动作用。

零电阻是超导体的一个基本特性。由于没有电阻，超导体作为导体传输电流时没有能耗，因此是理想的导体。除此之外，超导体还是一个完全的抗磁体，外加磁场不能进入或大范围存在于超导体内部，这是超导体的另一个基本特性。超导的抗磁现象是 1933 年迈斯纳 (W. Meissner) 和奥参菲尔德 (R. Ochsenfeld) 发现的，称之为迈斯纳效应^[2]。这个现象不是由零电阻演绎出来的一个推论。没有电阻的导体，要同时具备完全的抗磁性才是一个超导体，这是实验上判断一个材料是否为超导体的基本出发点。

超导相变是一个二级相变过程，相变温度称之为超导相变临界温度。一个材料从正常的金属或绝缘体相转变到超导相总是伴随着一种宏观量子序（即序参量）的形成，这种宏观量子序是一种非对角长程序，没有经典对应，其性质将在以后的章节中认真讨论。当温度降低时，从正常态到电阻完全为零的超导态存在一个相变过渡区，这个过渡区的大小是由超导涨落决定的。在通常的金属超导体中，超导涨落很小，过渡区很窄，电阻随温度很快就降为零。但在氧化物高温超导体或不纯的金属超导体中，超导涨落很大，过渡区很宽，电阻下降相对比较慢。

超导体的电阻为零，是对直流电阻而言的。交流电阻严格来讲并不为零，但在低频时通常很小。而且，超导的零电阻并不是绝对的，当超导体中的电流密度超过某一临界值 I_c 时，超导体就会从超导态转变到正常态，失去超导电性。 I_c 称为超导的临界电流密度。同样，超导的抗磁性也不是绝对的。当外磁场超过某一临界值时，超导体表面电流会超过临界电流密度，破坏超导电性。

1.2 两个特征长度

超导体中存在两个特征长度。一个是超导的相干长度，是描述超导序参量在空

间变化的特征尺度；另一个是磁场穿透深度。由于迈斯纳效应，一个外加的弱磁场不能进入超导体内部，但在超导体表面可以存在，描述磁场从超导体表面进入超导体内部的特征尺度就是磁场穿透深度。这两个特征长度都是随温度变化的，它们之间的竞争对超导的物理性质有重要的影响，导致了两类超导体的存在。

当超导相干长度大于磁场穿透深度时，磁场所导致的表面能总是正的。这时，磁场只能在超导体表面存在，不能进入超导体内部，这样的超导体称之为第 I 类超导体。但当磁场穿透深度比相干长度大时，磁场所导致的表面能可以是负的。这时，磁场可在超导体内部产生许多的磁通涡线，增加磁场的表面积，降低能量。这样的超导体称为第 II 类超导体。

1.3 二流体模型和伦敦方程

二流体模型是解释超导现象的一个唯象模型，是 Gorter 和卡西米尔 (Casimir) 首先提出来的^[3]。其要点是在超导体中存在两种导电电子，一种是正常电子，另一种是超导电子。总的电子密度是这两种电子的密度之和。正常电子像通常金属中的电子一样不能超导，受声子或其他电子的散射会改变状态，熵不为零。而超导电子完全不受任何散射，没有电阻，熵为零，对热力学量没有贡献。超导电子的存在使得超导体内部不能有直流电场，否则超导电子被不断加速，电流趋于无穷。而没有电场就没有能耗，电阻效应表现不出来，因此二流体模型可以说明超导的零电阻行为。但是，二流体模型没有说明超流的电子是如何形成的，也不能解释超导的迈斯纳效应。

为了解释超导的迈斯纳效应，伦敦 (London) 兄弟提出了描述超导电流的电磁学方程^[4]。这个方程现称之为伦敦方程，它将超导电子的电流密度 \mathbf{J}_s 与电磁场矢势 \mathbf{A} 直接联系到了一起。这个方程不能从电磁场的麦克斯韦方程推导出来。在库仑规范下，伦敦方程可以简单表述为

$$\mathbf{J}_s = -\frac{n_s e^2}{m} \mathbf{A} \quad (1.1)$$

式中， n_s 是超流电子密度。由此，结合麦克斯韦方程，就可得到磁场所满足的方程（也称之为伦敦第一方程）：

$$\nabla^2 \mathbf{H} = \frac{\mu_0 n_s e^2}{m} \mathbf{H}. \quad (1.2)$$

在一个沿 x 方向的半无穷大平板超导体中，这个方程的解是

$$H(x) = H_0 e^{-(x-x_0)/\lambda}, \quad (1.3)$$

$$\lambda = \sqrt{\frac{m}{\mu_0 n_s e^2}}, \quad (1.4)$$

其中, x_0 是超导体表面的坐标, λ 是磁穿透深度, 是外加磁场从超导体表面进入超导体内部时的特征衰减长度. 当 $x - x_0 \gg \lambda$ 时, 磁场趋向于零, 这正是迈斯纳效应的结果.

二流体模型比较简单, 但抓住了超导电性的主要物理特征, 其精髓 (即超导中存在两种类型的载流子思想) 在以后的超导微观理论中依然产生着作用, 正常流体对应于超导准粒子元激发, 而超流体对应于超导凝聚的电子. 因此, 尽管它未能说明产生超导的微观机理, 也在超导研究中发挥了重要的作用. 而且, 即使是在目前我们对超导的微观机理比较清楚的情况下, 灵活运用二流体模型也对定性理解和解释超导实验的结果和现象会有帮助.

1.4 库珀对

超导是一个量子多体问题, 不可能从单体问题做多级微扰去逼近, 这是研究超导微观机理的困难之处. 也正因为这个困难, 超导微观理论的建立比超导现象的发现晚了近五十年.

1956 年库珀 (Cooper) 完成了建立超导微观理论的重要一步^[5], 他证明当电子间存在有效的吸引相互作用时, 无论这种吸引相互作用多么弱, 费米海都会变得不稳定, 费米面上的电子会两两配对形成束缚态, 从而降低能量. 吸引相互作用造成的费米面的这种失稳是费米统计和电子海背景的存在造成的, 比一个简单的两体系统中存在束缚态所需要的条件要弱得多.

库珀的证明是基于简单的变分计算. 他研究了在绝对零度下把两个动量相反的电子加进一个已填满的费米海中所导致的能量的变化. 由于泡利不相容原理, 这两个电子只能填在动量在费米海之外的两个状态上. 为了计算简便起见, 他假设电子间的吸引势仅当两个电子的能量是处于费米能 E_F 与 $E_F + \omega_c$ 之间时才不为零, 而且吸引势的高度 V_0 与动量无关. ω_c 是描述吸引势的一个特征能量, 与导致这个吸引势的相互作用机制有关. 当吸引势是由电 – 声相互作用造成时, ω_c 就是声子的特征频率, 即德拜 (Debye) 频率. 经过标准的量子力学计算, 库珀发现这两个电子的最低能量是

$$E = 2E_F - 2\hbar\omega_c e^{-2/N_F V_0}, \quad (1.5)$$

式中 N_F 是电子在费米面上的态密度. (1.5) 式表明, 这两个电子是束缚的, 其束缚能为

$$2\Delta = 2\hbar\omega_c e^{-2/N_F V_0}. \quad (1.6)$$

这是库珀对的束缚能, 是拆散一个库珀对所需的能量. 这个结果表明费米面附近的电子要配对形成束缚态, 证明了费米面对吸引势的不稳定性, 同时也揭示了描述

超导体物理量的两个重要参量：一是吸引相互作用的特征能量尺度 ω_c ，二是电子在费米面上的态密度与吸引势阱高度的乘积。从后面的讨论还可看出，这两个量也决定了超导转变温度。因此，尽管库珀的计算非常简单，但抓住了产生超导的主要线索。

1.5 超导的平均场理论

1957年 Bardeen, Cooper 和 Schrieffer (BCS) 在库珀工作的基础上建立了超导的微观理论^[6]。这个理论是我们理解超导现象的微观物理基础，也是认识微观世界的一次飞跃。

在 BCS 理论中，超导的产生要经过两个基本的过程：①电子通过某种吸引相互作用形成配对；②配对的电子相位发生相干凝聚，形成超导。所谓配对，是指费米面附近的电子两两形成束缚态。配对是产生超导的先决条件，这是因为电子配成对之后具有玻色子的特征，消除了费米统计导致的电子之间的有效排斥，有利于发生相位相干，凝聚到一种超流状态。到目前为止所有的超导体中都证明存在电子配对，这既是对 BCS 理论的支持，也充分显示了配对对产生超导的重要性。

BCS 的工作是一个变分理论，核心是 BCS 超导变分波函数，这个波函数抓住库珀对凝聚产生超导的基本思想，反映了超导态最基本的特性，与下面将要介绍的平均场理论是等价的。但平均场理论比变分方法系统，处理的是场算符的平均，而不是波函数。平均场近似是路径积分中的高斯近似，在适当选择零级格林函数的基础上，也等价于格林函数理论中的树图近似。通过路径积分方法，我们可以估计或精确计算平均场近似所忽略的涨落效应，对平均场近似做出修正。

超导的平均场理论与 BCS 的变分理论是等价的，其出发点是 (1.7) 式所定义的 BCS 约化哈密顿量

$$H = \sum_{k\sigma} (\varepsilon_k - \mu) c_{k\sigma}^\dagger c_{k\sigma} - \sum_{k,k'} V_{k,k'} c_{k\uparrow}^\dagger c_{-k\downarrow}^\dagger c_{-k'\downarrow} c_{k'\uparrow}, \quad (1.7)$$

式中， ε_k 是电子的能量 – 动量色散关系， μ 是化学势， $V_{k,k'}$ 是电子对的相互作用势。这个哈密顿量是对复杂的电子相互作用的一个近似，突出了电子对之间相互作用的重要性。

(1.7) 式仅对自旋单态电子配对的超导体适用，对自旋三重态电子配对的超导体，这个哈密顿量要做修改。此外，(1.7) 式仅仅考虑了总动量为零的电子配对，忽略了动量不为零的电子配对。这当然是一种理想近似，但物理上是合理的，因为有限动量电子配对是非奇异的，不会导致费米面的不稳定^[7]。

在实际计算中，通常假设 $V_{k,k'}$ 对 k 和 k' 的依赖是相互独立的，可以因子化，

表示成下面的形式:

$$V_{k,k'} = \frac{g}{V} \phi_k \phi_{k'}, \quad (1.8)$$

其中, V 是系统体积, g 是耦合常数. ϕ_k 是描述库珀对内部结构的一个量, 其物理意义将在后面做更详细的讨论. 将 (1.8) 式带入 (1.7) 式中, 哈密顿量则变为

$$H = \sum_{k\sigma} (\varepsilon_k - \mu) c_{k\sigma}^\dagger c_{k\sigma} - \frac{g}{V} \hat{A}^\dagger \hat{A}, \quad (1.9)$$

式中, $\hat{A} \equiv \sum_k \phi_k c_{-k\downarrow} c_{k\uparrow}$. 对 (1.9) 式中的第二项, 取平均场近似

$$-\hat{A}^\dagger \hat{A} = -\langle \hat{A}^\dagger \hat{A} \rangle - \langle A \rangle A^\dagger + \langle A^\dagger \rangle \langle A \rangle, \quad (1.10)$$

$\langle A \rangle$ 表示算符 A 的热力学平均, 就得到超导的平均场哈密顿量

$$H_{MF} = \sum_k \left(\sum_\sigma \xi_k c_{k\sigma}^\dagger c_{k\sigma} + \Delta_k c_{k\uparrow}^\dagger c_{-k\downarrow}^\dagger + \Delta_k c_{-k\downarrow} c_{k\uparrow} \right) + \frac{V}{g} \Delta^2, \quad (1.11)$$

$$\Delta_k = \Delta \phi_k, \quad (1.12)$$

其中, $\xi_k = \varepsilon_k - \mu$. Δ_k 是超导的序参量, 由如下方程确定:

$$\Delta = -\frac{g}{V} \langle \hat{A} \rangle = -\frac{g}{V} \sum_k \phi_k \langle c_{-k\downarrow} c_{k\uparrow} \rangle, \quad (1.13)$$

$\langle c_{-k\downarrow} c_{k\uparrow} \rangle$ 是 Δ 的函数. (1.13) 式就是 BCS 的能隙方程, 与 (1.11) 式结合起来就完全确定了超导的低能激发的性质. 因此, 通过自洽求解这两个方程, 就能够计算和确定所有的热力学量.

H_{MF} 中粒子数是不守恒的, 但动量和总自旋 $\sum_k \sigma c_{k\sigma}^\dagger c_{k\sigma}$ 是守恒的. H_{MF} 可通过附录 A 中介绍的博戈留波夫 (Bogoliubov) 变换

$$\begin{pmatrix} c_{k\uparrow} \\ c_{-k\downarrow}^\dagger \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} u_k & v_k \\ -v_k & u_k \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha_k \\ \beta_k^\dagger \end{pmatrix}$$

将其对角化, 结果是

$$H'_{MF} = \sum_k E_k (\alpha_k^\dagger \alpha_k + \beta_k^\dagger \beta_k) + \sum_k (\xi_k - E_k) + \frac{V}{g} \Delta^2, \quad (1.14)$$

式中, α_k^\dagger 和 β_k^\dagger 是超导准粒子元激发的产生算符, 它们描述超导体中非超导电子的集体运动行为, 相当于二流体中的正常态流体的成分.

$$E_k = \sqrt{\xi_k^2 + \Delta_k^2} \quad (1.15)$$

在费米面上, $\xi_k = 0$, $E_k = |\Delta_k|$. 因此, Δ_k 是准粒子元激发的能隙函数. 变换矩阵元 u_k 和 v_k 满足归一化条件 $u_k^2 + v_k^2 = 1$, 其值由 (1.16) 式和 (1.17) 式给出:

$$u_k = \sqrt{\frac{1}{2} + \frac{\xi_k}{2E_k}}, \quad (1.16)$$

$$v_k = -\text{sgn}(\Delta_k) \sqrt{\frac{1}{2} - \frac{\xi_k}{2E_k}}. \quad (1.17)$$

将上面的解代入 (1.13) 式并经过计算化简, 就可把能隙方程写成 (1.18) 式形式:

$$1 = \frac{g}{V} \sum_k \frac{\phi_k^2}{2E_k} \tanh \frac{\beta E_k}{2}. \quad (1.18)$$

求解这个方程, 就能求出能隙随温度的变化关系. 此外, 如果令 E_k 中的 $\Delta = 0$, 根据这个方程就可以求出超导相变温度 T_c .

在零温, 不存在准粒子元激发, $\alpha_k^\dagger \alpha_k$ 和 $\beta_k^\dagger \beta_k$ 均为零. 这时, 从任意一个态 $|\Psi_0\rangle$ 出发, 经过投影就能求出基态的波函数:

$$|\Psi\rangle = \prod_k \left(1 - \alpha_k^\dagger \alpha_k\right) \left(1 - \beta_k^\dagger \beta_k\right) |\Psi_0\rangle. \quad (1.19)$$

取真空态作为出发态, 即 $|\Psi_0\rangle = |0\rangle$, 那么很容易就可证明归一化的基态波函数是

$$|\Psi\rangle = \prod_k \left(u_k + v_k c_{k\uparrow}^\dagger c_{-k\downarrow}^\dagger\right) |0\rangle = \prod_k u_k \exp\left(\frac{v_k}{u_k} c_{k\uparrow}^\dagger c_{-k\downarrow}^\dagger\right) |0\rangle, \quad (1.20)$$

这正是 BCS 的变分波函数, v_k^2 是电子配对的概率. 在上面的波矢求积中, 也可以把属于费米海 (Fermi sea, Fs) 内部和费米海之外的 k 分开, 把 $|\Psi\rangle$ 表示成

$$|\Psi\rangle = \prod_{|k| > k_F} \left(u_k + v_k c_{k\uparrow}^\dagger c_{-k\downarrow}^\dagger\right) \prod_{|k| < k_F} (u_k c_{-k\downarrow} c_{k\uparrow} + v_k) |Fs\rangle. \quad (1.21)$$

从这个表达式, 可以证明在费米海之外的波矢 $(k, -k)$ 处产生的超导准粒子激发相对于费米海是电子型的, 而在费米海内部的波矢 $(k, -k)$ 处产生的超导准粒子激发相对于费米海是空穴型的. 这点和正常导体中电子和空穴的定义是对应的.

准粒子算符 α_k 和 β_k 既产生电子, 也湮没电子, 不能保证电荷守恒, 但物理量总是保持电荷守恒或量子化的. 这是否意味着不能用 α_k 和 β_k 来直接描述物理过程或物理观察量? 答案是可以用. 要理解这一点, 让我们先引入库珀对的产生和湮没算符, \hat{B}^\dagger 和 \hat{B} , 并将准粒子算符 α_k 和 β_k 推广定义成

$$\begin{aligned} \alpha_k &= u_k c_{k\uparrow} - v_k \hat{B} c_{-k\downarrow}^\dagger, \\ \beta_k^\dagger &= v_k \hat{B}^\dagger c_{k\uparrow} + u_k c_{-k\downarrow}^\dagger. \end{aligned}$$

库珀对的电荷为 $2e$, 这样定义的准粒子产生或湮没算符对电荷数的改变为 $\pm e$. 物理上, 这才是描述准粒子算符的正确出发点. 在超导相中, 库珀对发生了凝聚, $\hat{B} = \hat{B}^\dagger \approx \langle B \rangle$ 可作为常数处理. 这时, 将 \hat{B} 和 \hat{B}^\dagger 吸收到系数 v_k 中就得到了通常的准粒子算符的表达式. 这说明尽管超导准粒子算符数学形式上破坏了电荷守恒性, 但它所对应的真实物理过程电荷依然是守恒的. 因此, 正如大量实验所发现的, 超导准粒子激发及其相关的物理量是可直接观测的.

1.6 博戈留波夫 – 德让纳自洽场方程

前两节介绍的 BCS 公式仅对平移不变的系统成立. 在一个有无序散射势或磁通涡线的系统, 平移不变性被破坏, 前面的公式需要修改. 为了刻画超导态在空间的变化, 在坐标表象而不是动量表象讨论物理量和波函数的性质更方便些.

在一个非均匀系统, 如果不存在磁性散射或其他破坏时间反演不变性的相互作用项时, BCS 平均场哈密顿量一般可写成

$$H_{\text{MF}} = \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' (c_{\mathbf{r}\uparrow}^\dagger, c_{\mathbf{r}\downarrow}) \begin{pmatrix} H_0(\mathbf{r})\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}') & \Delta(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \\ \Delta^*(\mathbf{r}, \mathbf{r}') & -H_0(\mathbf{r})\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}') \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_{\mathbf{r}'\uparrow} \\ c_{\mathbf{r}'\downarrow}^\dagger \end{pmatrix}, \quad (1.22)$$

其中,

$$H_0 = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(r) - \mu,$$

$U(r)$ 是散射势. 能隙函数 $\Delta(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ 是两个配对电子坐标的函数, 需由 (1.23) 式并通过角化哈密顿量自洽求出:

$$\Delta(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = -g \langle c_{\mathbf{r}\uparrow} c_{\mathbf{r}'\downarrow} \rangle. \quad (1.23)$$

由 (1.22) 式定义的哈密顿量依然是二次型的, 可通过幺正变换将其对角化. H_{MF} 的迹为零, 即 $\text{tr } H_{\text{MF}} = 0$. 此外, 根据粒子 – 空穴变换的对称性, 还可进一步证明, 如果 E_n 是 H_{MF} 的一个本征值, 那么 $-E_n$ 也是 H_{MF} 的一个本征值. H_{MF} 本征值的这种对称性是时间反演不变性的结果. 在这种情况下, H_{MF} 可通过如下博戈留波夫变换将其对角化:

$$\begin{pmatrix} c_{\mathbf{r}\uparrow} \\ c_{\mathbf{r}\downarrow}^\dagger \end{pmatrix} = \sum_n \begin{pmatrix} u_n(\mathbf{r}) & -v_n^*(\mathbf{r}) \\ v_n(\mathbf{r}) & u_n^*(\mathbf{r}) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha_n \\ \beta_n^\dagger \end{pmatrix}. \quad (1.24)$$

在一个时间反演破坏的系统, 例如, 有外磁场存在, 出现塞曼 (Zeeman) 项的贡献时, 博戈留波夫变换需要推广, 上面变换式中的 2×2 矩阵需用更普遍的幺正矩阵来代替, 除此之外, 其他的计算是相似的.

将(1.24)式代入(1.22)式就能得到确定 $u_n(\mathbf{r})$ 和 $v_n(\mathbf{r})$ 的本征值方程, 它们是

$$\int d\mathbf{r}' \begin{pmatrix} H_0(\mathbf{r})\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}') & \Delta(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \\ \Delta^*(\mathbf{r}, \mathbf{r}') & -H_0(\mathbf{r})\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}') \end{pmatrix} \begin{pmatrix} u_n(\mathbf{r}') \\ v_n(\mathbf{r}') \end{pmatrix} = E_n \begin{pmatrix} u_n(\mathbf{r}) \\ v_n(\mathbf{r}) \end{pmatrix}. \quad (1.25)$$

与此对应, 能隙函数 $\Delta(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ 可用 $u_n(\mathbf{r})$ 和 $v_n(\mathbf{r})$ 表示为

$$\Delta(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = -\frac{g}{2} \sum_n [u_n(\mathbf{r})v_n^*(\mathbf{r}') + u_n(\mathbf{r}')v_n^*(\mathbf{r})] \tanh \frac{\beta E_n}{2}. \quad (1.26)$$

(1.25)式和(1.26)式就是博戈留波夫-德让纳(Bogoliubov-de Gennes, BdG)自治方程^[8], 是坐标表象中BCS平均场理论的最基本方程. 许多与杂质散射、磁通涡线中的元激发结构、界面态、Andreev反射等有关的问题都可在这组方程的基础上进行研究.

BdG自治方程与超导平均场的格林函数理论是等价的. 但对于一个非平移不变的系统, 格林函数 $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ 依赖于坐标 \mathbf{r} 和 \mathbf{r}' , 而不仅仅是它们的差 $\mathbf{r}-\mathbf{r}'$, 求解比较困难. 但BdG方程只是单个空间点的函数, 处理起来方便些.

1.7 超导准粒子的概率流密度与电流密度

从前面的讨论可以发现, 由BdG方程(1.25)所确定的超导准粒子状态不是电子数算符的本征态, 不能保证电子数守恒. 这一点从准粒子的二次量子化表示式(1.24)中可以很好的理解. 电荷不守恒说明准粒子的概率密度 $\rho_P(\mathbf{r})$ 和电荷密度 $\rho_Q(\mathbf{r})$ 不是成正比的. 与此对应, 准粒子的概率流密度 $J_P(\mathbf{r})$ 也不正比于其电流密度 $J_Q(\mathbf{r})$, 这与正常金属相中电子的概率(流)密度与电荷(流)密度所满足的关系式, $\rho_P(\mathbf{r}) = e\rho_Q(\mathbf{r})$, $J_Q(\mathbf{r}) = eJ_P(\mathbf{r})$, 不一样. 很显然, 概率流密度与电流密度的这种非正比关系是超导凝聚的结果. 正确理解这种关系对研究电子在超导体表面的散射以及超导体中电荷的规范不变性有指导意义.

超导准粒子的概率流密度和电流密度的定义与超导能隙 $\Delta(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ 的对称性有关, 在各向同性s波超导体中比较简单, 因为这时准粒子的哈密顿量是定域的, 波函数 u 和 v 随时间的演化方程

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \begin{pmatrix} u(\mathbf{r}) \\ v(\mathbf{r}) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} H_0(\mathbf{r}) & \Delta(\mathbf{r}) \\ \Delta^*(\mathbf{r}) & -H_0(\mathbf{r}) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} u(\mathbf{r}) \\ v(\mathbf{r}) \end{pmatrix} \quad (1.27)$$

相对比较简单, $\Delta(\mathbf{r}) = \Delta(\mathbf{r}, \mathbf{r}')\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}')$ 是超导能隙. 在d波或其他超导体中, 由于能隙函数是非定域的, 概率流密度和电流密度的定义中要包含由能隙函数所导致的非对角项.

对一个各向同性的 s 波超导体 ($\Delta_k = \Delta$ 与动量 \mathbf{k} 无关), 超导准粒子的概率密度包含粒子 (u) 与空穴 (v) 两部分的贡献, 定义为

$$\rho_p(\mathbf{r}) = |u(\mathbf{r})|^2 + |v(\mathbf{r})|^2. \quad (1.28)$$

ρ_p 对时间的导数 $\partial \rho_p / \partial t$ 可通过 (1.27) 式求出, 由此根据概率的流守恒方程

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho_p + \nabla \cdot \mathbf{J}_p = 0, \quad (1.29)$$

就可得到如下概率流密度的表达式

$$\mathbf{J}_p = \frac{\hbar}{m} \text{Im} (u^* \nabla u - v^* \nabla v). \quad (1.30)$$

电子和空穴对概率流密度的贡献相反, 与电子和空穴的定义是一致的.

电子和空穴的电荷数相反, 所以超导准粒子的电荷密度为

$$\rho_q(\mathbf{r}) = e (|u(\mathbf{r})|^2 - |v(\mathbf{r})|^2). \quad (1.31)$$

根据 u 和 v 随时间的演化方程, 可得到下式所示的电荷守恒方程:

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho_q(\mathbf{r}) + \nabla \cdot \mathbf{J}_q(\mathbf{r}) = \frac{4e}{\hbar} \text{Im} (\Delta u^*(\mathbf{r}) v(\mathbf{r})), \quad (1.32)$$

其中,

$$\mathbf{J}_q(\mathbf{r}) = \frac{e\hbar}{m} \text{Im} (u^* \nabla u + v^* \nabla v) \quad (1.33)$$

是准粒子的电流密度. 同概率流守恒方程相比, 准粒子电流守恒方程多出一项, 这一项是超流电子的贡献, 与电子和空穴波函数的乘积成正比. 如果我们定义一个准粒子态所对应的超流密度

$$\nabla \cdot \mathbf{J}_s(\mathbf{r}) = -\frac{4e}{\hbar} \text{Im} (\Delta u^*(\mathbf{r}) v(\mathbf{r})), \quad (1.34)$$

那么就可将准粒子的电流守恒方程写成如下标准的形式:

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho_q(\mathbf{r}) + \nabla \cdot [\mathbf{J}_q(\mathbf{r}) + \mathbf{J}_s(\mathbf{r})] = 0. \quad (1.35)$$

在一个平移不变的系统, 动量 \mathbf{k} 是个好量子数, 超导准粒子的波函数由 BCS 的平均场解 (1.16) 式和 (1.17) 式给出:

$$u(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \sqrt{\frac{1}{2} + \frac{\xi_k}{2E_k}}, \quad (1.36)$$

$$v(\mathbf{r}) = -\frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \sqrt{\frac{1}{2} - \frac{\xi_k}{2E_k}}. \quad (1.37)$$

当 \mathbf{k} 为实数时, 概率流密度等于

$$\mathbf{J}_P = \frac{\hbar \xi_k \mathbf{k}}{m V E_k}. \quad (1.38)$$

而电流密度 \mathbf{J}_Q 和 \mathbf{J}_S 分别等于

$$\mathbf{J}_Q = \frac{e \hbar \mathbf{k}}{m V}, \quad (1.39)$$

$$\mathbf{J}_S = 0. \quad (1.40)$$

由此可见, 当 \mathbf{k} 为实数时, 准粒子没有衰减, 不会和其他准粒子结合形成库珀对凝聚, 因此不会产生超流 $\mathbf{J}_S = 0$. \mathbf{J}_P 和 \mathbf{J}_Q 都正比于准粒子的速度 $\hbar \mathbf{k}/m$, 但 \mathbf{J}_P 包含了一个 ξ_k/E_k 修正因子. 准粒子的电流方向和波矢 \mathbf{k} 的方向是一致的. 对于电子型元激发, $\xi_k > 0$, 准粒子的概率流也是和波矢 \mathbf{k} 的方向一致的; 但对于空穴型元激发, $\xi_k < 0$, 准粒子的概率流方向和波矢 \mathbf{k} 的方向是相反的.

如果 \mathbf{k} 包含一个小的虚部, $\mathbf{k} = \mathbf{k}_0 + i\eta \hat{x}$ ($\eta > 0$), 也就是当准粒子的波函数沿着 x 轴方向是指数衰减时, 准粒子的电流密度等于

$$\mathbf{J}_Q = \frac{e \hbar \mathbf{k}_0}{m V} e^{-2\eta x}, \quad (1.41)$$

也是沿 x 轴方向指数衰减的. 沿 y 和 z 轴方向的超流密度依然为零, $J_S^y = J_S^z = 0$; 但沿 x 方向的超流密度现在是有限的,

$$J_S^x = -\frac{e \Delta^2}{\eta \hbar V} (1 - e^{-2\eta x}) \operatorname{Im} \frac{1}{E_k}. \quad (1.42)$$

当 $\eta \ll |\mathbf{k}_0|$ 时, J_S^x 近似为

$$J_S^x = \frac{e \Delta^2 \hbar \xi_{k_0} k_{0,x}}{m V E_{k_0}^3} (1 - e^{-2\eta x}). \quad (1.43)$$

这个结果表明准粒子的电流转换成了超流, 准粒子动量虚部的倒数 η^{-1} 是准粒子与另一个电子配对凝聚形成超流的特征空间尺度.

1.8 非对角长程序

超导是一种连续相变, 对应于一种无序态向一种宏观长程有序态的转变过程. 1962 年扬振宁指出超导长程序是一种非对角长程序, 不同于晶体中原子排列的对角长程有序, 完全是量子效应导致的, 不能在经典力学中找到对应 [9].

非对角长程序概念的引入为超导的微观机理研究提供了数学基础, 也为宏观量子相变理论奠定了微观基础. BCS 变分波函数 (1.7) 式是具有非对角长程序的,

这一点可能在最初建立 BCS 理论的时候还不是很明确. 但正是由于 BCS 理论正确抓住了非对角长程序这个超导态中最重要的物理特征, 这个理论才取得了成功. 这就像在计算晶体中的物理量的时候必须全面考虑到晶格坐标排列的长程有序一样, 在计算超导体中的物理量时, 如果非对角长程序这个重要性质不能正确反映出来的话, 就不可能得出正确的结果.

非对角长程序只可能在气体或液体态系统 (例如固体中由导电电子构成的系统) 存在. 在绝缘材料中, 电荷的涨落完全被抑制, 非对角长程序不能出现. 但这并不排斥非对角长程序与对角长程序共存的可能性.

要理解什么是非对角长程序, 让我们首先引入如下两粒子约化密度矩阵

$$\rho_2(i\sigma_i, j\sigma_j; k\sigma_k, l\sigma_l) = \langle c_{i\sigma_i} c_{j\sigma_j} c_{k\sigma_k}^\dagger c_{l\sigma_l}^\dagger \rangle \equiv \text{tr} c_{i\sigma_i} c_{j\sigma_j} \rho c_{k\sigma_k}^\dagger c_{l\sigma_l}^\dagger, \quad (1.44)$$

其中,

$$\rho = \frac{e^{-\beta H}}{\text{tr} e^{-\beta H}} \quad (1.45)$$

是密度矩阵. 很容易证明 ρ 和 ρ_2 都是半正定的, 它们的本征值都大于或等于零.

在一个 N 个电子的系统, ρ_2 的本征值一般都远远小于 N , 亦即没有宏观多的 (同 N 相比) 两电子组合态能够同时处在同一种量子态上, 这对应于通常的金属态的情形. 在这个系统中, 微观改变 ρ_2 的本征态分布所需的能量是一宏观小量, 这个系统是可以有耗散的. 相反, 如果 ρ_2 有一个数量级为 N 的本征值 (假设其值为 αN , α 为一量级为 1 的数), 此时要完全改变处于这个本征态的电子行为所需的能量不再是一宏观小量, 系统是非耗散的. 这正是库珀对的宏观凝聚所导致的超导态的特征, ρ_2 的这个本征态就是超导凝聚态. 在这种情况下, 我们可以把这个宏观凝聚态从 ρ_2 中分离出来, 将 ρ_2 表示为

$$\rho_2(i\sigma_i, j\sigma_j; k\sigma_k, l\sigma_l) = \alpha N \phi(i\sigma_i, j\sigma_j) \phi^*(k\sigma_k, l\sigma_l) + \rho'_2(i\sigma_i, j\sigma_j; k\sigma_k, l\sigma_l), \quad (1.46)$$

其中, $\phi(i\sigma_i, j\sigma_j)$ 是本征值 αN 所对应的本征函数, 归一化条件要求 $\phi(i\sigma_i, j\sigma_j)$ 是一与系统体积的平方根成反比的量. 因此, $N \phi(i\sigma_i, j\sigma_j) \phi^*(k\sigma_k, l\sigma_l)$ 与电子密度成正比. ρ'_2 是一非奇异的约化密度矩阵, 所有的本征值与 N 相比都是宏观小量.

方程 (1.46) 表明电子对之间的关联是长程的, 因为无论在 (i, j) 的两个电子的质心位置与在 (k, l) 的两个电子的质心位置相距多远, $\langle c_{i\sigma_i} c_{j\sigma_j} c_{k\sigma_k}^\dagger c_{l\sigma_l}^\dagger \rangle$ 一般都不为零. 这也就是说, 在空间的某一点附近消灭两个电子, 在空间很远的另一点附近产生两个电子的关联函数值不随这两点间的距离增加而减小. 因此, 超导态具有长程的对关联. 而且, 可以证明如果一个系统具有非对角的对关联长程序, 其二阶约化密度矩阵 (1.44) 也至少有一个本征值将与 N 有相同的数量级. 从这个意义上讲, 也可以把超导相变定义为二阶密度矩阵的最大本征值从量级为 1 的数变成量级为

N 的数的过程. 参量 α 在超导向正常态转变时由一个有限的数转变成零, 因此也可用 α 作为描述超导的序参量.

在 (1.46) 式中, 如果忽略掉 ρ'_2 项, 那么 ρ_2 将变为

$$\rho_2(i\sigma_i, j\sigma_j; k\sigma_k, l\sigma_l) \approx \alpha N \phi(i\sigma_i, j\sigma_j) \phi^*(k\sigma_k, l\sigma_l). \quad (1.47)$$

此式表明, 电子对之间的关联函数是可以近似因子化的. 这正是平均场理论的基本特性, 反映了平均场近似的合理性.

在教科书和绝大多数文献中, 通常把超导能隙就等价于超导序参量. 这一点原则上讲是不严格的. 一个系统中只要存在超导非对角长程序, 这个系统就是超导的, 无论存不存在能隙. 事实上, 无能隙超导体是存在的, 最常见的例子就是含磁性杂质的超导体. 超导能隙与超导序参量是两个不同的概念, 正确地予以区分是必要的. 但对绝大多数超导体, 超导能隙正比于超导序参量, 从这个意义上讲它们完全是等价的, 可以不予区分.

在一维或二维系统, 霍恩伯格 (Hohenberg) 证明 (见附录 B), 如果 f 求和规则成立, 那么非零温时, 电子系统不存在非对角长程序^[10]. 但对于 BCS 哈密顿量 (1.7) 式, 电子对之间的相互作用是长程的, f 求和规则被破坏, 存在非对角长程序^[11], 有限温度下的超导相变是允许的.

1.9 金兹堡 – 朗道自由能

BCS 理论提供了描述超导性质的微观理论框架, 但在处理超导体的磁通动力学、定性或定量描述超导的相变特征及其他宏观行为时, 直接用 BCS 理论研究变得比较困难. 这时, 用金兹堡 – 朗道 (Ginzburg-Landau) 提出的唯象理论描述超导体的行为更为简单和清晰些^[12].

金兹堡 – 朗道的唯象理论建立在 BCS 理论之前, 基本出发点是认为超导态是一种宏观有序态, 可由一个序参量来描述; 并且, 在考察超导体的宏观行为时, 系统的物理性质完全由系统的自由能, 而不是超导的微观细节所决定. 在这种朴素和普适的物理思想指导下, 如果进一步假设序参量在空间变化 (暂不考虑序参数随时间的变化) 不是很快, 那么自由能作为序参量 ψ 的泛函可写成 ψ 和 $\nabla\psi$ 的级数展开形式, 在最低阶近似下为

$$f = f_n + \frac{1}{2m^*} |(-i\hbar\nabla - e^* \mathbf{A})\psi|^2 + \alpha |\psi|^2 + \frac{\beta}{2} |\psi|^4 + \frac{\mathbf{H}^2}{2\mu_0}, \quad (1.48)$$

f_n 是正常态电子的自由能.

在一个均匀系统中, 如果没有外加磁场, 自由能的形式变得更为简单:

$$f = f_n + \alpha |\psi|^2 + \frac{\beta}{2} |\psi|^4. \quad (1.49)$$

正常相中, $\alpha > 0$, 序参量 $\psi = 0$, $f = f_n + h^2/8\pi$ 就是正常态的自由能. 超导相中, $\alpha < 0$, 系统处于有序状态, 序参量的值由 f 的极小值决定, 等于

$$|\psi_0|^2 = -\frac{\alpha}{\beta}. \quad (1.50)$$

将其代入 (1.49) 式就可得到超导态的自由能相对于正常态电子自由能的改变为

$$f_s - f_n \equiv -\frac{H_c^2}{2\mu_0} = -\frac{\alpha^2}{\beta}. \quad (1.51)$$

H_c 为热力学临界场.

在金兹堡 - 朗道理论中, 参数 α 和 β 的值是未知的, 但可通过实验定出的 H_c 和磁穿透深度 λ 的值或直接由 BCS 微观理论确定. α 和 β 与 H_c 和 λ 的关系为

$$\alpha(T) = -\frac{2e^{*2}}{m^*} H_c^2(T) \lambda^2(T), \quad (1.52)$$

$$\beta(T) = \frac{4\mu_0 e^{*4}}{m^{*2}} H_c^2(T) \lambda^4(T). \quad (1.53)$$

1959 年, 戈里科夫 (Gor'kov) 证明当 ψ 和 \mathbf{A} 在空间变化不是太快时, 金兹堡 - 朗道自由能在超导相变点 T_c 附近可严格从 BCS 理论推导出来, 序参量 ψ 正比于能隙参量 Δ , 描述电子的配对状态 [13]. 此外, 他还证明, 正如物理上所预期的, 金兹堡 - 朗道自由能中序参量 ψ 的有效电荷 $e^* = 2e$, 同时在近自由电子近似下有效质量 $m^* \approx 2m$. 将 $e^* = 2e$ 代入 (1.48) 式, 自由能则变为

$$f = f_n + \frac{1}{2m^*} |(-i\hbar\nabla - 2e\mathbf{A})\psi|^2 + \alpha |\psi|^2 + \frac{\beta}{2} |\psi|^4 + \frac{\mathbf{H}^2}{2\mu_0}. \quad (1.54)$$

戈里科夫的工作奠定了金兹堡 - 朗道超导理论的微观基础, 同时也明确指出了金兹堡 - 朗道超导的适用范围和局限性, 使得应用金兹堡 - 朗道理论解决实际问题的目的性更为明确了.

在平衡态, 自由能 f 取极小. 根据 f 对序参量 ϕ^* 的变分, 就可得到金兹堡 - 朗道第一方程

$$\frac{1}{4m} (-i\hbar\nabla - 2e\mathbf{A})^2 \psi + (\alpha + \beta\psi^*\psi) \psi = 0. \quad (1.55)$$

同样, 把自由能对矢量场 \mathbf{A} 求变分, 利用安培定律

$$\mathbf{J}_s = \frac{1}{\mu_0} \nabla \times \mathbf{H}, \quad (1.56)$$

和矢量势与磁场的关系式 $\mathbf{H} = \nabla \times \mathbf{A}$, 就可得到超流 \mathbf{J}_s 所满足的方程:

$$\mathbf{J}_s = \frac{ie\hbar}{2m} (\psi^* \nabla \psi - \psi \nabla \psi^*) + \frac{2e^2}{m} \mathbf{A} \psi^* \psi. \quad (1.57)$$

这个方程也称之为金兹堡 – 朗道第二方程.

1.10 对称性自发破缺与迈斯纳效应

超导是理想的导体和理想的抗磁体是系统存在非对角长程序和对称性自发破缺的后果. 可以证明, 金兹堡 – 朗道自由能 (1.54) 式在如下 $U(1)$ 规范变换下是不变的:

$$\psi \rightarrow \psi' = e^{i\varphi} \psi, \quad (1.58)$$

$$\mathbf{A} \rightarrow \mathbf{A}' = \mathbf{A} + \frac{\hbar}{2e} \nabla \varphi, \quad (1.59)$$

φ 是一任意单值标量函数. 金兹堡 – 朗道自由能的这种 $U(1)$ 规范变换不变性是电荷守恒的结果, 普遍成立, 不依赖于 f 的具体表达式. 这个不变性的证明很简单, 只需证明下面的等式就够了,

$$(-i\hbar \nabla - 2e\mathbf{A}') \psi' = e^{i\varphi} (-i\hbar \nabla - 2e\mathbf{A}) \psi. \quad (1.60)$$

超导系统的这种规范对称性的存在说明规范场 (即电磁场) 与超导序参量的相位场的自由度是可以相互转化的. 序参量 $\psi = |\phi| \exp(i\phi)$ 的相场 ϕ 是一种戈德斯通玻色场 (Goldstone Boson). 如果我们选取规范, 使得 φ 严格等于序参量 $\psi = |\phi| \exp(i\phi)$ 的相场, $\varphi = \phi$, 那么自由能 (1.54) 式变为

$$f = f_n + \frac{\hbar^2}{2m^*} (\nabla|\psi|)^2 + \frac{m_A^2}{2} \mathbf{A}^2 + \alpha |\psi|^2 + \frac{\beta}{2} |\psi|^4 + \frac{\mathbf{H}^2}{2\mu_0}, \quad (1.61)$$

$$m_A^2 = \frac{4e^2}{m^*} |\psi|^2. \quad (1.62)$$

在这种规范下, 通常也称之为幺正规范 (unitary gauge), ψ 的相位 ϕ 完全被规范场 \mathbf{A} 所吸收, 不出现在自由能的表达式中. 但同时, 我们发现在超导项中, 由于对称性的破缺 $|\psi| \neq 0$, 规范场 \mathbf{A} 获得了一个质量 m_A . 这正是超导体中的安德森 – 希格斯 (Anderson-Higgs) 机制 [11].

利用关系式 $\mathbf{H} = \nabla \times \mathbf{A}$, 并对 \mathbf{A} 求变分, 可得到如下规范场所满足的方程:

$$\nabla \times (\nabla \times \mathbf{A}) + 2\mu_0 m_A^2 \mathbf{A} = 0. \quad (1.63)$$

由此，利用等式

$$\nabla \times (\nabla \times \mathbf{H}) = -\nabla^2 \mathbf{H},$$

进一步可得磁场所满足的方程：

$$\nabla^2 \mathbf{H} = 2\mu_0 m_A^2 \mathbf{H}. \quad (1.64)$$

这个式子不是别的，就是前面介绍的描述迈斯纳效应的伦敦方程(1.2)，对应的穿透深度定义为

$$\lambda^{-2} = 2\mu_0 m_A^2. \quad (1.65)$$

将 (1.65) 式与 (1.4) 式比较可得

$$n_s = 4|\psi|^2. \quad (1.66)$$

因此，金兹堡 – 朗道理论的序参量就是超流电子密度.

上面的结果说明，在幺正规范下， ψ 的相场（或戈德斯通玻色场）完全被规范场所吸收，对自由能没有影响. 表面看来，系统似乎少了一些自由度，其实不然. 无质量 U(1) 规范场是横场，没有纵向分量，只有两个自由度. 但在吸收了戈德斯通玻色子获得质量之后，其纵向分量不再为零，有三个自由度. 因此，系统总的自由度并没有减少，只是表现方式不一样而已. 迈斯纳效应是对称性自发破缺的结果，是安德森 – 希格斯机制的一种表现形式. 产生这种效应的物理根源是在一个外加磁场作用下， ψ 的相位场在空间上要发生变化，产生超流和一个反向的磁场来屏蔽外加磁场. 等效而言，就是使得规范场获得质量，造成规范场在空间上的传播是短程的.

1.11 两个特征能量尺度

超导体有两个重要的能量尺度：一个是 BCS 能隙 Δ ，是库珀对的束缚能；另一个是库珀对相位涨落特征能量尺度 T_θ . 这两个特征能量尺度的存在限制了 T_c 的取值范围，它们之间的竞争对超导的性质有很大的影响，拆对（即将库珀对拆散）和破坏库珀对之间的相位相干均能抑制超导的出现.

为了确定库珀对相位涨落的特征能量尺度，让我们来考察一个没有外场作用的超导系统. 在忽略 ψ 的振幅的空间涨落情况下，根据 (1.54) 式，系统的自由能密度可简化成 (1.67) 式的形式：

$$f = \frac{\hbar^2}{2m^*} |\psi|^2 (\nabla \phi)^2. \quad (1.67)$$

在一个超导系统，如果 ϕ 在库珀对的特征相干尺度 ξ 之内的涨落达到 2π 的量级，那么系统的超导长程关联将消失. 对应于这种临界涨落存在一个特征能量尺度，它

就是库珀对的相位涨落劲度 (phase stiffness) 或相位相干能 T_θ . T_θ 的值可由 (1.67) 式近似估计出来. 在相差一个数量级为 1 的因子条件下, 其值为

$$T_\theta \approx \frac{\hbar^2}{m^*} |\psi|^2 \xi^3 \left(\frac{2\pi}{\xi} \right)^2 = \frac{4\pi^2 \hbar^2 \xi}{m^*} |\psi|^2 = \frac{\pi^2 \hbar^2 \xi}{2\mu_0 e^2 \lambda^2}, \quad (1.68)$$

(1.68) 式与文献 [14] 所给的表达式在相差一个数量级为 1 的常数前提下是一致的.

(1.68) 式表明库珀对相位涨落 $T_\theta \propto |\psi|^2$ 正比于超流电子密度 n_s , 是描述超导体承载超流能力的一个特征能量.

在一个各向异性很强的系统, 例如氧化物高温超导体, (1.68) 式中的 λ 或其对应的超流密度 n_s 应是他们沿 c 轴方向的值, 因为沿着这个方向, 超流密度比较低, 相位涨落更大些. 同样, ξ 也应是其沿 c 轴方向的值 ξ_c . 但当 ξ_c 小于相邻两层平面之间的距离 d 时, ξ 则应取为 d .

当 T_θ 远大于库珀对的束缚能 Δ 的时候, 电子一形成库珀对就能形成相干. 此时, 拆对是破坏超导电性的主要原因. 在这种情况下, 超导相变临界温度 T_c 完全由超导能隙 Δ 所决定, T_c 必然近似和 Δ 成正比: $T_c \sim \Delta$. 这正是忽略相位涨落的 BCS 平均场理论所预期的结果. 在绝大多数常规超导体, 主要是金属或合金超导体, 实验的确发现 T_c 和 Δ 近似是成正比的. 对于理想的各向同性 s 波超导体, BCS 平均场理论的结果是

$$\Delta = 1.76 T_c. \quad (1.69)$$

当 Δ 比 T_θ 大的多的时候, 电子形成库珀对后并不能马上形成相干, BCS 平均场理论不再适用. 此时, 破坏库珀对之间的相位相干性就能破坏超导电性, 而不需要花费更多的能量去把库珀对打散. 在这种情况下, 超导相变临界温度 T_c 是由超导相干决定的, T_c 和能隙没有直接的联系, 但与 T_θ 近似成正比:

$$T_c \sim T_\theta. \quad (1.70)$$

这是强相位涨落超导体中所预期的结果, 只有在超流密度非常低的系统才有可能观察到. 它预示着, 电子可以在很高的温度形成库珀对, 但不能形成长程的相位相干. 这就是欠掺杂高温超导体配对图像的物理依据. 在欠掺杂高温超导体中, 实验发现 T_c 是近似随超流密度 n_s 而不是 Δ 线性变化的^[15], T_c 和 n_s 之间的这种关联普遍认为就是由于强相位涨落造成的, 可能是正确认识高温超导相图的一个重要因素.

表 1.1 给出了通过 (1.68) 式对部分超导体的 T_θ 与 T_c 比值的估计. T_θ/T_c 的值越小, 相位涨落越大. 在三维的金属超导体, T_θ/T_c 一般都大于 10^2 , 因此涨落很小, 对 T_c 没有什么影响. 但对有机超导体或欠掺杂高温超导体 T_θ/T_c 接近于 1, 说明相位涨落很强.

表 1.1 常规金属、有机和高温超导体的相位涨落能量 T_θ 与 T_c 的比值(引自文献 [14])

超导体	T_c / K	T_θ / T_c
Pb	7	2×10^5
Nb ₃ Sn	18	2×10^3
UBe ₁₃	0.9	3×10^2
LaMO ₆ S ₈	5	2×10^2
B _{0.6} K _{0.4} BiO ₃	20	50
K ₃ C ₆₀	19	17
(BEDT) ₂ Cu(NCS) ₂	8	1.7
Nd _{2-x} Ce _x Cu ₂ O _{4+δ}	21	16
Tl ₂ Ba ₂ CuO _{6+δ}	80	2
	55	3.6
Bi ₂ Sr ₂ CaCu ₂ O ₈	84	1.5
Bi ₂ Pb _x Sr ₂ Ca ₂ Cu ₃ O ₁₀	106	0.8 ~ 1.4
La _{2-x} Sr _x CuO _{4+δ}	28	1
	38	2
YBa ₂ Cu ₃ O _{7-δ}	92	1.4
YBa ₂ Cu ₄ O ₈	80	0.7

超导序参量的相位涨落除了会破坏超导的长程相干之外，因为相位和粒子数之间的共轭关系，还会导致粒子数的涨落，增加系统的库仑涨落。这完全是一种量子效应，在通常的金属超导体中很弱，但在导电性能很差，库仑屏蔽很弱的导体系统，这个效应对超导的影响也可能会变得很重要，需要认真考虑。

1.12 超导电子配对与机理

与形成超导的两个基本步骤相对应，对超导机理的研究也包括两部分重要内容：一是要研究电子是通过什么相互作用及如何形成配对的，二是要研究配对的电子是如何发生相位相干产生凝聚的。在教科书和文献中，通常对第一部分内容强调得比较多，而对第二部分的描述要弱得多。事实上，我们对相位相干的动力学过程的了解很贫乏。这一点对常规金属或合金超导体而言不是很重要，因为在常规超导体中超导涨落，特别是相位涨落很小，配对与相位相干的过程几乎是同时发生的。但对高温超导体，超导相位涨落在欠掺杂区很大，只有真正了解相位相干的过程，才能正确认识高温超导的微观机理。

确定电子是通过什么样的相互作用而形成的配对，也就确定了一个材料中形成超导的关键因素。在此基础上我们可以有目的地控制和调节材料的结构和成分，增强电子间的配对相互作用，提高超导临界相变温度和临界电流密度。因此，研究超导电子配对的机理是超导基础研究的一个核心问题。

在常规超导体中，导致电子配对的微观相互作用是电子与声子之间的相互作用。这已得到了无数的实验结果的证明，其中经常提到的一个实验证据是同位素效应，这是因为当超导体中的某个元素被其同位素部分或全部替代后声子的特征频率会发生改变，导致超导临界温度的改变。但电子与声学声子之间的相互作用所导致的超导转变温度一般不是很高，保守的估计是40K左右。这一是因为声子的德拜频率通常都在室温的量级，可以增加的幅度有限；二是电子—声子之间的有效耦合常数不可能无限制地增加，否则会导致晶体结构的变化。但如果超导主要是由电子与光学声子的相互作用产生的，由于光学声子的特征频率比较高，其超导相变温度则可能没有这么强的限制，有可能高于40K。

氧化物高温超导的机理目前还不清楚，但由于其 T_c 远高于电子—声子相互作用机制对超导临界温度上限的估计，由电子—声子相互作用导致其超导的可能性不大；而相反，电子—电子之间的相互作用尤其是反铁磁涨落很强，超导很可能是这种强的磁性涨落造成的。

但要强调指出的是，当电子一旦形成配对并出现宏观相干后，超导体的物理性质似乎就与导致配对的相互作用具体形式无关，无论是电子—声子相互作用，还是电子—电子相互作用导致的配对，只要我们知道电子配对的特征能量尺度（即能隙）和准粒子元激发的谱函数，就能够准确地预言这个超导体的热力学和几乎全部的动力学行为。这正是在高温超导机理尚不清楚的前提下，我们依然可以对其物理性质进行讨论和准确判断的前提。

1.13 超导对称性的分类

库珀对的波函数是形成配对的两个电子的自旋和空间坐标的函数。当造成库珀对的相互作用不破坏自旋守恒时，这个波函数可分解为自旋波函数与空间波函数乘积的形式：

$$\Psi(\sigma_1, \mathbf{r}_1; \sigma_2, \mathbf{r}_2) = \chi(\sigma_1, \sigma_2) \Delta(\mathbf{R}, \mathbf{r}), \quad (1.71)$$

其中， (σ_1, \mathbf{r}_1) 和 (σ_2, \mathbf{r}_2) 分别是第一和第二个电子的自旋和空间坐标，而 $\mathbf{R} = (\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2)/2$ 和 $\mathbf{r} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2$ 分别是这两个电子的质心坐标和相对坐标。

库珀对的自旋可处在两种状态，一是自旋单态，二是自旋三重态，分别对应于总自旋为0或1的状态。在自旋单态， $\chi(\sigma_1, \sigma_2) = -\chi(\sigma_2, \sigma_1)$ 是反对称的，而在自旋三重态， $\chi(\sigma_1, \sigma_2) = \chi(\sigma_2, \sigma_1)$ 是对称的。库珀对的波函数 $\Psi(\sigma_1, \mathbf{r}_1; \sigma_2, \mathbf{r}_2)$ 在两个电子交换时是反对称的，当电子是自旋三重态配对时，空间波函数必须是反对称的，而当电子是自旋单态配对时，空间波函数必须是对称的。

当两个电子交换时，质心坐标 \mathbf{R} 不变，而相对坐标 \mathbf{r} 要反向。因此，空间波

函数的对称性是对相对坐标而言的. 如果超导体的微观哈密顿量具有空间旋转不变性, 那么轨道角动量守恒, $\Delta(\mathbf{R}, \mathbf{r})$ 是轨道角动量 $\mathbf{L} = -i\hbar\mathbf{r} \times \nabla_{\mathbf{r}}$ 的本征函数, 可用 \mathbf{L} 的本征值来分类:

$$\mathbf{L}^2 \Delta(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = l(l+1)\hbar^2 \Delta(\mathbf{R}, \mathbf{r}), \quad (1.72)$$

$l=$ 整数, 是轨道角动量的本征值. 当 l 的值为偶数时, 轨道角动量的本征态是对称的, 反之是反对称的. 因此, 当电子以自旋单态配对时, 轨道角动量是偶数, 而以自旋三重态配对时, 轨道角动量是奇数. 在一个平移不变的系统, $\Delta(\mathbf{R}, \mathbf{r})$ 可分解成质心波函数 $\Delta_0(\mathbf{R})$ 和相对波函数 $\phi(\mathbf{r})$ 乘积的形式:

$$\Delta(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = \Delta_0(\mathbf{R})\phi(\mathbf{r}), \quad (1.73)$$

$\phi(\mathbf{r})$ 是轨道角动量的本征函数, 超导对称性就是由它决定的.

所谓 d 波超导体就是由轨道角动量 $l=2$ 的电子配对所导致的超导体. 这里沿用了原子物理对轨道角动量态的标记方法. 轨道角动量为 0, 1, 3, 4 的电子配对所致的超导体分别称之为 s, p, f, g 波超导体. s, d 或 g 波超导体中电子是自旋单态配对的, 而 p 或 f 波超导体中自旋是三重态配对的.

轨道角动量为 0 的本征态是球对称且非简并的, 因此 s 波超导体的配对波函数是各向同性的. 而轨道角动量为 2 的本征态是 5 重简并的, 因此 d 波超导体有 5 种基本表现形式 (或对称性), 按照轨道角动量第三分量 L_z 的取值分别记为 d_{xy} , $d_{x^2-y^2}$, d_{xz} , d_{yz} , $d_{3z^2-r^2}$ 波超导体.

不同轨道角动量配对的超导体物理性质是不一样的. s 波超导体的能隙函数不存在能隙节点 (即 $\Delta(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = 0$ 的点), 而 d 波超导体 (或任何其他 $l \neq 0$ 的超导体) 的能隙函数存在节点. 这是 d 波超导体与 s 波超导体的一个主要差别, 对这两种超导体的低能性质有不同的影响. s 波超导体中, 超导准粒子的低能态密度为零, 热力学量在低温或低能下是随温度或能量指数衰减的; 但在 d 波超导体中, 由于能隙节点的存在, 准粒子的低能态密度是线性的, 热力学量在低温或低能下随温度或能量的变化是幂指类型的, 与 s 波超导体存在定性的差别.

在固体材料中, 轨道角动量的定义要和晶体的点群对称一致. 当电子配对比较局域时, 晶体的对称性对库珀对的结构有很大的影响, 库珀对的对称性要用点群的本征态来分类. 对于具有四方对称的准二维晶体材料, 例如高温超导体, s 波超导态对应于相对波函数 $\phi(\mathbf{r})$ 绕 c 轴转动下不变的状态, p 波对应于 $\phi(\mathbf{r})$ 在 180° 转动下改变符号的配对态, 而 d 波则对应于 $\phi(\mathbf{r})$ 在每转动 90° 改变符号的配对态. d 波超导态有两种可能, 是连续空间中的 d_{xy} 和 $d_{x^2-y^2}$ 波超导体在格点空间的推广, 也称之为 d_{xy} 和 $d_{x^2-y^2}$ 波超导体.

在动量空间, 能隙函数由 (1.13) 式给出, 即 $\Delta_k = \Delta_0 \phi_k$, ϕ_k 就是 $\phi(\mathbf{r})$ 在动量空间中的表示, 也是配对相互作用 (1.7) 式中的变量. 对于 $d_{x^2-y^2}$ 波超导体:

$$\phi_k = c_1 (\cos k_y - \cos k_x), \quad (1.74)$$

c_1 是归一化常数, 等于 $(\cos k_x - \cos k_y)$ 在费米面上最大值的倒数. d_{xy} 波超导体, ϕ_k 定义为

$$\phi_k = c_2 \sin k_x \sin k_y \quad (1.75)$$

c_2 等于 $\sin k_x \sin k_y$ 在费米面上最大值的倒数. 无论是 $d_{x^2-y^2}$, 还是 d_{xy} 波超导体, ϕ_k 在费米面上最大值为 1, 最小值为 -1.

$d_{x^2-y^2}$ 和 d_{xy} 波超导体的能隙节点在布里渊 (Brillouin) 区中的位置不一样, 前者在布里渊区的两个对角线 (即 $k_x = \pm k_y$) 上, 后者在布里渊区的两个坐标轴 (即 $k_x = 0$ 或 $k_y = 0$) 上. 除此之外, $d_{x^2-y^2}$ 和 d_{xy} 波超导体的物理性质相似, 两者可通过坐标轴的 $\pi/4$ 旋转相互转换. 因此, 对 d_{xy} 波超导体分析所得到的结论, 经过坐标轴的旋转, 可直接用于 $d_{x^2-y^2}$ 波超导体, 反之亦然. 但要强调的是, 形成 $d_{x^2-y^2}$ 和 d_{xy} 波配对的物理根源可能是很不一样的.

对感兴趣的绝大多数物理问题, 通常只有费米面附近的激发比较重要. 这时, $d_{x^2-y^2}$ 波超导体的 ϕ_k 也可近似用波矢 \mathbf{k} 的方向角 φ 表示, 能隙函数则等于

$$\Delta_\varphi = \Delta_0 \cos(2\varphi), \quad (1.76)$$

$\varphi = \arctan(k_y/k_x)$. ϕ_k 的这种表示在解析运算时比较方便. 在能隙节点附近, Δ_k 近似等于

$$\Delta_k = \Delta_0 \frac{k_x^2 - k_y^2}{k_F^2}, \quad (1.77)$$

这个表达式也在文献中经常用到. $d_{x^2-y^2}$ 波超导体 ϕ_k 的这三种表达式对定性讨论物理问题是完全等价的, 具体用哪一种表达式要根据讨论问题所用到的手段而定, 在不引起概念混淆的情况下, 经常是混用的.

超导电子相对运动波函数 $\phi(\mathbf{r})$ 反映了库珀对的内部结构, 由导致配对的相互作用所决定. 通常库珀对的轨道角动量越大能量越高. 因此, 在自旋单态配对的情况下, s 波电子配对在能量上最有利, 出现的可能性最大, 已发现的超导体的确绝大多数都是 s 波超导体.

轨道角动量为 0 的本征波函数与不为 0 的本征波函数的主要差别是前者不存在节点, 而后者则总是存在节点, 并且其中一个节点是在 $\mathbf{r} = 0$ 处. 轨道角动量本征波函数的这个性质事实上也告诉我们, 如果形成超导配对的两个电子之间存在非常强的短程库仑排斥, 使得两个电子处在空间同一点的概率为 0 时, 即 $\phi(0) = 0$, 这个超导体就不可能是 s 波超导体.

高温超导体 d 波超导体的形成，可能是相反自旋的两个电子之间存在很强的短程库仑排斥造成的。短程库仑排斥不利于 s 波配对，而 d 波配对可通过减少两个电子相互靠近的概率获得能量上的优势。

从能量上考虑，g 波或更高轨道角动量的自旋单态电子配对的可能性是比较小的，但也不是完全不可能。目前在重费米子超导体中，有一些 g 超导体存在的证据，但还不够有说服力，有待更多的实验和理论的研究。

自旋三重态电子配对破坏了时间反演不变性，通常比自旋单态电子配对要困难些，但在铁磁关联比较强的材料中，自旋三重态电子配对的可能性是很大的。例如，与氧化物高温超导体 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ 有相似结构的超导体 Sr_2RuO_4 ，现已证明是一个自旋三重态电子配对的超导体，但这个材料究竟是 p 波还是 f 波配对目前还有争议^[16]。

库珀对的对称性取决于配对相互作用，也和晶体的对称性有关。在二维四方晶体中，只有当晶体具有理想的四方对称时，库珀对才可能处在单纯的 s 波、d 波或其他波态，否则不同的轨道角动量态会混合，混合的比例由晶体在两个主轴方向上的不对称性决定。理想的四方晶体中 s 和 d 波（或其他波）态也可能会混合在一起，但这种混合有可能会导致 T_c 以下的第二次超导相变，与不具有四方对称的晶体中 s 和 d 波的混合不一样。

1.14 高温超导电子配对的对称性

正确判断高温超导电子配对的对称性对分析和确定高温超导电子配对机制并建立相应的微观理论模型、提高和挖掘高温超导材料物理性能具有重要的意义，是高温超导研究中进展最为迅速的领域，也是高温超导研究得比较清楚的一个问题。

高温超导材料正常相的电子态非常复杂，不能用通常的朗道费米液体理论来描述。但在超导相中，高温超导体除了相涨落比较大、相干长度比较短之外，和常规超导体没有质的差别。通常大家认为 BCS 电子配对的超导理论对高温超导也是适用的，与正常态电子是不是朗道费米液体没有太大的关系。这是目前分析高温超导实验结果的一个基本出发点，它意味着即使是在对高温超导整体性质的认识还很不全面的情况下，我们也能够对高温超导电子配对的对称性作出正确的判断。

超导电子配对机制与库珀对的对称性是由超导体的电子结构和电子-电子之间的相互作用决定的。在金属超导体中，导致电子配对的是电子-声子相互作用，库珀对具有 s 波对称性，能隙函数在空间上基本是各向同性的。高温超导的性质主要是由 CuO_2 平面上的电子决定，电子配对也极可能是在二维 CuO_2 平面上形成的。高温超导氧化物在没有掺杂时是反铁磁绝缘体，电子之间的反铁磁相互作用很强，导致电子配对的可能不再是电子-声子相互作用，而是电子的磁性涨落，这时

理论计算发现电子为 $d_{x^2-y^2}$ 波配对的可能性是最大的 [17~20]. 不过不管库珀对是由什么相互作用产生的, 一旦库珀对的对称性确定下来, 超导体的性质也就基本确定了.

对超导电子配对的对称性研究, 首先要从实验上判断是否存在库珀对, 以及超导相变是否是由于库珀对的凝聚产生的. 在存在库珀对的前提下, 进一步研究的问题就是判断库珀对的自旋和轨道对称性.

判断是否存在电子配对及其在低温下的凝聚, 主要是要检验由配对所导致的一些特征超导现象存在与否, 是否符合理论上的预期. 主要的特征现象有以下四种:

(1) 超导的直流与交流约瑟夫森(Josephson) 效应: 在两个超导体形成的隧道结中, 除了有单电子的隧穿之外, 还存在由于超导配对导致的约瑟夫森对隧穿. 约瑟夫森隧穿对外加电磁场的响应与普通的单电子隧穿有很大的不同, 呈现出许多独特的相干规律, 是判断电子配对及其凝聚的重要手段.

(2) Andreev 反射: 当一个电子入射到金属表面时, 部分入射电子会受到反射, 但当一个电子入射到超导体表面时, 除了可能存在正常的电子反射外, 还存在由于超导配对凝聚所产生的空穴反射, 导致反射电流的增强, 零偏压下反射电流的强度可达入射电流的两倍. 因此, 通过对 Andreev 反射电流的测量可以判断电子的配对和相干性.

(3) Little-Parks 磁通量子化: 在超导体中, 由于超导相位的相干, 相位和电磁矢量势是规范等价的, 一个超导环所包围的磁通是量子化的, 并且最小量子化磁通的值等于 $h/2e$, 是由库珀对的电荷 $2e$ 而不是单电子的电荷 e 决定的. 这种实验一是检验是否存在量子化的磁通, 二是检验最小的量子化磁通的值是否等于 $h/2e$.

(4) 电子 - 空穴混合: 在超导态中, 由于超导配对的凝聚, 电子数是不守恒的, 存在电子和空穴的混合, 这种混合是电子配对并且凝聚的表现, 可通过角分辨光电子谱 (angular resolved photoemission spectroscopy, ARPES) 探测出来. 证明这种混合的存在, 也就间接证明了超导配对的存在.

关于高温超导体以上四种现象都有详细的实验研究. 无论是约瑟夫森效应 [21~23]、Andreev 反射 [24, 25]、磁通量子化 [26~28], 还是电子 - 空穴混合 [29], 所有的实验结果都与 BCS 理论所预计的结果是一致的. 此外, 到目前所进行的成千上万次的热力学和动力学量的测量结果也都是和超导配对的图像定性吻合的. 这些结果充分证明, 像其他超导体一样, 高温超导相变依然是电子配对在低温下的凝聚.

库珀对的自旋可通过核磁共振奈特 (Knight) 频移实验确定. 奈特频移测量的是电子的磁化率, 当电子是自旋单态配对时, 激发自旋需要克服电子配对的能隙, 因此超导相中奈特频移随温度降低要衰减到零. 而相反, 如果超导是自旋三重态配对时, 激发自旋不需要克服配对能隙, 超导相中的磁化率相对正常态的磁化率没有变化, 因此, 三重态配对超导体的奈特频移几乎不随温度变化, 不会出现热激活型

的衰减行为。高温超导体的奈特频移实验结果是和电子自旋单态配对时所预计的结果一致的^[30, 31]，证明库珀对的自旋为零，空间波函数是对称的。

对库珀对轨道角动量（或对称性）的判断实验手段比较多，物理图像和理论问题也比较丰富，几乎所有的热力学和动力学量的测量都能给出有关超导对称性的有用信息。这些研究，除了对超导的对称性有重要的意义之外，还提供了大量有关超导准粒子激发及其相互作用的信息，对研究和判断超导电子配对、甚至高温超导正常相中各种反常现象的起源都有重要作用。不过，当样品质量不是很好或实验误差比较大时，实验结果不一定能真正反映超导体的本征行为，给正确判断超导对称性带来困难，有时甚至会导致误判。在高温超导研究的早期，尤其是在 1993 年之前，大多数实验发现高温超导体的热力学和动力学行为和 s 波超导体的行为相似，支持高温超导是 s 波电子配对的假说。但当样品质量，尤其是单晶质量和实验精度提高后，实验结果出现了质的变化。同时，理论研究也在不断深化，为正确解释和全面理解实验结果提供了理论指导。越来越多的实验和理论结果表明高温超导电子配对具有 d 波对称性，而不是 s 波对称性。要了解这方面的早期进展，可参阅文献 [32]。

同 s 波超导体相比，d 波超导体的配对波函数有两点完全不同的性质。其一，空间坐标旋转时，d 波超导体的波函数每旋转 90° 要变一次号，而 s 波导体的波函数在空间旋转下是不变号的。其二，d 波超导体存在能隙节点，准粒子的态密度是线性的，其物理量在低温下都是温度的密指数函数；而各向同性 s 波超导体的能隙函数在费米面上不为零，低能态密度为零，其物理量在低温下都是温度的指数函数。这两点不同，是实验上判断高温超导是 d 波对称还是 s 波对称的基本出发点。由此，实验也分为两类：

第一类是所谓的相位敏感性实验，主要是通过约瑟夫森效应所导致的各种量子相干现象测量能隙函数的相位在费米面上的变化。这类实验对超导波函数的振幅不敏感，但可用于判断能隙节点出现的方向，是直接区分 $d_{x^2-y^2}$ 波和强各向异性 s 波超导配对的一种可靠方法。

第二类实验包括 ARPES、磁穿透深度、核磁共振（NMR）、光导、热导、比热等，主要是通过对超导低能元激发性质，尤其是这些元激发对热、电、光、磁等外界扰动响应的测量，判断超导能隙是否存在节点和各向异性。其中，ARPES 能够直接测量能隙函数在费米面上随动量变化，便于直接判断超导的对称性。拉曼散射可以选择不同的入射和出射光的方向，对费米面的不同方向作出有选择性的探测，可用于定性判别超导能隙的各向异性和能隙节点的方向。磁场穿透深度、核磁共振、比热等能够精确测量低能态密度随能量的变化关系，准确反映准粒子的低能行为。而且，磁场穿透深度和 NMR 直接测量的是超导电子的性质，不需要考虑声子或其他效应的影响，对实验结果的解释相对比较简单。此外，当温度很低时，d 波超导

体的性质基本由节点附近的准粒子激发性质决定，不依赖于费米面的具体几何结构，理论分析比较简单。不过低温下样品的不均匀，杂质、位错等引起的无序散射对超导性质有很大的影响，会改变d波超导体的低温行为，这一点是在分析和解释高温超导的实验结果时必须考虑到的。

T_c 附近超导体的许多行为也和库珀对的对称性有关，但超导序参量的相位涨落、反铁磁涨落等在 T_c 附近对超导的性质有很大影响，理论分析的不确定因素太多。中子散射在动量转移等于两个节点动量之差时会发生共振散射，也能用来帮助我们确定能隙节点的位置。但对高温超导体，这个动量转移值正好和反铁磁涨落峰的动量差不多，中子的共振散射峰可能会被反铁磁涨落峰掩盖，不易为实验所分辨。但要强调的是，不同的实验手段有不同的特点和分辨率，单凭某一种实验通常是很困难对高温超导的对称性作出完整和精确判断的，但综合的实验结果所给出的信息是比较准确和完整的。

总体而言，我们对高温超导电子配对的对称性已有比较深入的了解。对于空穴型高温超导体，理论和实验研究已基本肯定能隙函数具有很强的各向异性，并具有 $d_{x^2-y^2}$ 对称性。但对于电子型高温超导体，配对是否具有相同的对称性目前还存在一定的争议，有待进一步研究解决。本书主要就是要结合高温超导的对称性研究，介绍 $d_{x^2-y^2}$ 波超导体的物理性质，以此加深我们对新的量子现象的认识，更好地指导我们探索新的超导体，分析和理解新的超导现象。

第 2 章 高温超导的微观模型

2.1 高温超导体的相图

高温超导体是在钙钛矿结构铜氧化物中发现的，它们绝大多数是通过部分替代绝缘的母体化合物中的化学元素得到的^[33]。元素替代的一个主要作用就是引进自由载流子，也有一些是靠缺氧或富氧引进导电载流子。这种元素替代或缺、富氧过程被称之为掺杂。典型的母化合物包括 La_2CuO_4 和 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ ，都是反铁磁绝缘体。最早发现的两种高温超导体就是通过对这两种绝缘体掺杂得到的。

掺杂有两种情况：一是在母体中引进空穴载流子，由此得到的超导体称之为为空穴型超导体；二是在母体中引进电子型载流子，由此得到的超导体称之为电子型超导体。已发现的高温超导体大多数是空穴型的。

目前已发现的高温超导体有十多种，具有不同的晶体和化学结构，但都是各向异性很强的准二维材料，存在由 Cu 和 O 原子组成的 CuO_2 平面（图 2.1）。在存在自由载流子的情况下，高温超导体沿 CuO_2 平面方向的导电性能比垂直于平面方向的导电性能强得多，一般高 2~4 个数量级。 CuO_2 平面上的电子态是决定高温超导体的输运性质和低能热激发的主要因素，这点已得到了能带计算和大量实验测量的证实，是分析高温超导现象的一个基本出发点。

低维材料有两个基本特点：一是热涨落和量子涨落比较强；二是库仑屏蔽差，电子之间的相互作用比较强。这是高温超导强关联特征的物理根源，也是高温超导体中出现的大量反常物理现象的根源。高温超导体是典型的强关联电子系统，对高温超导机理的研究不仅对认识高温超导本身是重要的，而且对全面认识强关联系统的物理性质也是重要的。

本章介绍的微观模型是研究高温超导机制的出发点，是针对高温超导体的物理性质所提出来的有效低能模型。目前还不清楚是否通过研究这些模型就能解决高温超导的机理问题，甚至不清楚这些模型是否能产生超导非对角长程序。但要澄清这些问题，了解这些模型的适用性和局限性，首先就要对高温超导的整体性质或相图有一个比较全面的了解。

高温超导体的形态比较复杂，物理性质随温度和掺杂会发生很大的变化。此外，加压或施加强电、磁场也会对高温超导体的性质产生很大的影响。图 2.2 是典型的高温超导相图。无论是空穴型，还是电子型掺杂，高温超导材料在低掺杂时是反铁磁绝缘体，只有当掺杂达到一定的浓度之后超导才出现。超导临界温度 T_c 开

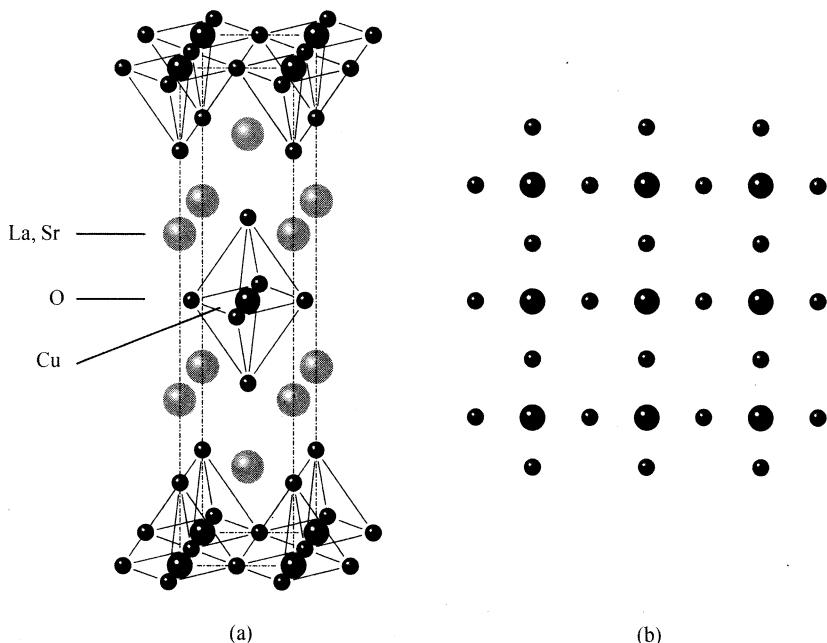
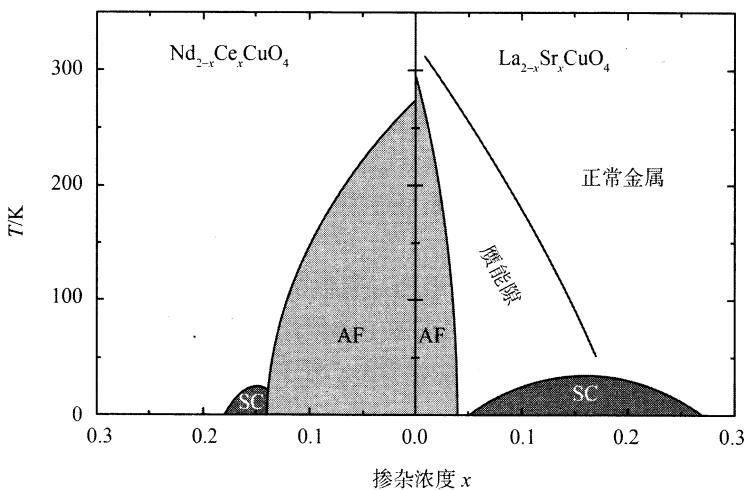


图 2.1

(a) $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ 高温超导体的晶体结构; (b) CuO_2 平面的结构示意图, 所有高温超导体中都存在这种沿 ab 平面伸展的 CuO_2 平面

图 2.2 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ 和 $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ 高温超导体的相图 (引自文献 [34])

左边是电子型掺杂, 右边是空穴型掺杂. AF 表示反铁磁长程有序相, SC 表示超导相。始时随掺杂浓度增加而增加, 达到一个最大值之后, 就开始随掺杂浓度的增加而下

降. 最高 T_c 处的掺杂称之为最佳掺杂, 之上为过掺杂, 之下为欠掺杂.

高温超导相图对于电子或空穴掺杂是不对称的. 在空穴型一边, 反铁磁绝缘态在掺杂大约为 3% 左右时就消失, 超导相大约出现在掺杂浓度为 5% 的地方, 最佳掺杂浓度大约为 15%; 而在电子型一边, 反铁磁绝缘态要到 13% 左右才消失. 相对于空穴型超导体, 电子型材料超导相的掺杂范围要小得多.

高温超导体中出现了大量和金属超导体中不一样的现象. 有一些现象现在已得到了比较好的解释, 但还有一些现象依然还未得到统一和完整的解释, 其中包括电荷 - 自旋分离 [35, 36], 欠掺杂超导体中发现的赝能隙 [37]、电荷的本征不均匀性 [38] 等. 对这些反常现象的研究是高温超导研究的重要内容, 也是建立正确的高温超导理论的重要基础.

赝能隙是正常相中电子元激发谱的能隙, 与超导准粒子元激发的能隙有很多相似之处, 它能抑制低能元激发的态密度, 造成比热、磁化率、光电导、电子的谱权重等物理量在低温或低能下的减小. 实验还发现赝能隙和超导能隙有相同的对称性. 但不同于超导能隙, 蕴能隙不是序参量, 蕴能隙的出现不伴随有相变, 从正常的金属相到赝能隙相的过渡是连续的, 在这个过渡区, 比热和其他热力学量不会出现任何不连续的跳变. 因此, 准确确定赝能隙出现的起始温度是很困难的. 在强欠掺杂区, 蕴能隙出现的温度比超导相变温度要高出一个量级, 但随掺杂浓度的增加, 蕴能隙出现的温度要减小.

赝能隙产生的物理根源目前尚不清楚. 一种看法是赝能隙是已形成电子配对但还没有形成长程相位相干的库珀对的能隙. 这是一种预配对的图像, 它与欠掺杂超导体的低超流密度和强相位涨落这一基本实验事实是相符的. 最近横向热导的能斯特 (Nernst) 效应实验结果 [39] 对这种观点有很强的支持. 但我们现在对相位涨落的定量描述还很肤浅, 不能对这种观点的正确与否做出科学的判断. 此外, 蕴能隙出现在反铁磁绝缘相近邻, 蕴能隙相中反铁磁涨落很强, 这也对产生赝能隙机理的研究带来了很大的困难.

在欠掺杂区, 电荷的本征不均匀性或条纹相 [40] 也是高温超导研究的一个问题. 实验上条纹相存在的主要依据是中子散射观测到的磁结构因子在反铁磁特征动量 (π, π) 附近的非公度散射峰. 但条纹相的出现似乎不像赝能隙那么普遍, 在许多高温超导体中, 静态条纹相并不存在, 实验上也未找到动态条纹相存在的直接证据. 和赝能隙一样, 我们研究不具有空间平移不变的条纹相的理论手段还十分不成熟, 定量描述条纹相的理论现在尚不存在.

在过掺杂区, 高温超导材料的性质发生了很大的变化, 蕴能隙效应和反铁磁涨落均变弱, 热力学和各种输运系数随温度或能量的变化接近于朗道费米液体理论预计的结果, 似乎是一个“正常”的超导体.

高温超导材料从欠掺杂到过掺杂的过渡是否存在相变是一个重要但还不清楚

的问题。实验发现，欠掺杂和过掺杂之间的物理分界线似乎不在最佳掺杂，而是在稍微过掺杂，浓度约为 0.19 的位置^[41]。一些学者认为这个过渡点就是一个量子临界点^[42]，它两边的相在零温时是不一样的。但在这个点附近，实验上尚未观测到与量子相变有关的标度行为，也未发现相变所导致的任何热力学量的不连续。因此，是否存在量子临界点目前还是一个谜。

2.2 绝 缘 态

在未掺杂的绝缘母体化合物中， CuO_2 平面上的 Cu 处在 Cu^{+2} 价态，而 O 处在 O^{-2} 价态。O⁻² 离子的最外层电子位形为 2p^6 ，3 个 2p 轨道全部被填满。Cu⁺² 离子的最外层电子位形为 3d^9 ，5 个 3d 轨道 4 个被填满，而能级最高的 $3\text{d}_{x^2-y^2}$ 轨道只有一个电子占据，处于半填满状态（图 2.3），在这种状态下， Cu^{2+} 带有自旋，自旋为 $1/2$ 。

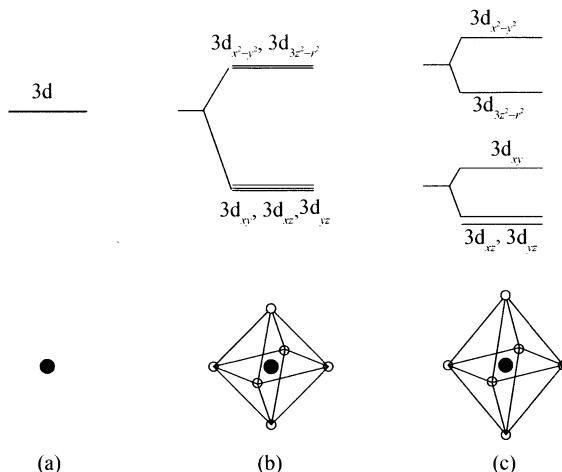


图 2.3 Cu^{2+} 的 3d 原子轨道能级在晶场中的分裂示意图

(a) 孤立 Cu^{2+} 离子，它的 5 个 3d 轨道基本是简并的；(b) 在 CuO_6 正八面体中： 3d_{xy} ， 3d_{xz} 和 3d_{yz} 三个轨道的波函数在 6 个顶角 O 原子上的概率较小，与 O 离子的库仑排斥小，能量较低； $3\text{d}_{x^2-y^2}$ 和 $3\text{d}_{3z^2-r^2}$ 两个轨道的波函数在 O 顶角位置的概率较大，与顶角 O 的库仑排斥大，能级较高。(c) 在沿 c 轴方向拉长的 CuO_6 八面体中；(b) 中已经分裂的两组能级将进一步分裂。当沿 c 轴方向 Cu 和 O 之间的距离增长时， 3d_{xz} 和 3d_{yz} 和顶角 O 的库仑排斥变小，其能级要降低，而 3d_{xy} 的能级相对就会升高。同理，波函数主要沿 c 轴方向伸展的 $3\text{d}_{3z^2-r^2}$ 轨道与顶角 O 的库仑排斥减小，能量降低，而 $3\text{d}_{x^2-y^2}$ 的能级相对就升高。此外，由于 $3\text{d}_{x^2-y^2}$ 和 $3\text{d}_{3z^2-r^2}$ 轨道上电子的占据数不同，扬-特勒 (Jahn-Teller) 效应会进一步使得这两个能级分开

根据能带论，处于半满填充的材料在没有出现派尔斯 (Peierls) 相变情况下应

当是金属. 但实验发现 La_2CuO_4 和其他母化合物实际是绝缘体, 并且在低温下都具有反铁磁长程有序. 这意味着 Cu^{2+} 的 $3d_{x^2-y^2}$ 电子是被完全局域在 Cu 原子周围, 不参与导电. 这样的绝缘体被称之为莫特 (Mott) 绝缘体. 和能带全填满或全空的能带绝缘体不一样, 莫特绝缘体是电子库仑排斥所产生的局域化效应导致的, 是一种多体关联效应.

CuO_2 平面上电子的相互作用主要是 Cu^{2+} 离子内部电子之间的库仑排斥, 而相邻原子之间的库仑相互作用相对较弱. 由于这种同格点上的库仑排斥, 向 Cu^{2+} 中增加或减少一个电子, 都会导致离子能量的升高. 因此, 使 $3d_{x^2-y^2}$ 轨道上电子双占据或全空都是能量不利的, 等效于同一格点上电子存在一个库仑排斥能 U , 这种库仑相互作用被称之为 Hubbard 相互作用, 其哈密顿量为 $H_I = U \sum_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow}$, 其中 $n_{i\uparrow}$ 和 $n_{i\downarrow}$ 是 i 格点上 $3d_{x^2-y^2}$ 轨道中自旋朝上和朝下的电子数. 高温超导体中, Cu^{2+} 离子的 U 值一般在几个电子伏特左右, 大于导带电子能带的宽度.

在半满情况下, 如果 Hubbard 相互作用足够强, 电子就会被完全束缚在格点位置上, 不参与导电. 同时, 由于 Cu^{2+} 与相邻格点上 Cu^{2+} 离子之间的自旋交换相互作用没有受到导电电子的屏蔽, 其效应会变得突出, 成为主宰低能激发的主要相互作用, 在低温下导致自旋关联的反铁磁长程序.

莫特绝缘体似乎总是和长程反铁磁序密切关联在一起的. 目前已知的莫特绝缘体都存在反铁磁长程序. 除了在一维, 没有反铁磁长程序的所谓自旋液体莫特绝缘体似乎并不存在. 这里可能存在更为深刻的物理根源, 但目前依然是谜, 有待进一步的探索.

自旋海森伯模型是描述半满时低能磁性相互作用的基本模型, 其哈密顿量为

$$H = J \sum_{\langle ij \rangle} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j, \quad (2.1)$$

其中, \mathbf{S}_i 是 Cu^{2+} 离子的自旋算符, $\langle ij \rangle$ 表示对相邻格点 i 和 j 求和. 低温时, 准二维海森伯模型具有反铁磁长程序, 这与高温超导的实验结果是一致的.

自旋算符 \mathbf{S}_i 可用电子算符表示出来, 形式为

$$\mathbf{S}_i = d_i^\dagger \frac{\sigma}{2} d_i, \quad (2.2)$$

其中, σ 是泡利算符, $d_i = (d_{i\uparrow}, d_{i\downarrow})$ 是 Cu $3d_{x^2-y^2}$ 轨道电子湮没算符. 半满时, 每个格点是单占据的, d_i 满足如下约束条件:

$$d_i^\dagger d_i = 1. \quad (2.3)$$

当这个条件成立时, 可以证明自旋算符 S_i 在如下定域 SU(2) 变换下是不变的:

$$\begin{pmatrix} d_{i\uparrow} & d_{i\downarrow} \\ d_{i\downarrow}^\dagger & -d_{i\uparrow}^\dagger \end{pmatrix} \rightarrow g_i \begin{pmatrix} d_{i\uparrow} & d_{i\downarrow} \\ d_{i\downarrow}^\dagger & -d_{i\uparrow}^\dagger \end{pmatrix}, \quad (2.4)$$

式中, g_i 是定域 SU(2) 变换矩阵. 这个定域 SU(2) 变换等价于粒子-空穴变换, 在高温超导的平均场理论分析中起了很重要的作用, 其不变性是半满系统具有粒子-空穴对称性的体现.

2.3 三带模型

掺杂后, 氧化物超导体的电子态发生了很大变化. 在空穴型超导体中, 掺杂到 CuO_2 平面的空穴主要是在 O 上, 它们使得 O 从 O^{-2} 价态变到 O^{-1} 价态. 由于 O 与 Cu 之间的杂化, 也有一部分空穴要到 Cu 上, 使 Cu 由 Cu^{+2} 价态变到 Cu^{+3} 价态. 在电子型超导体中, 掺杂到 CuO_2 平面的电子主要在 Cu 上, 它们要使 Cu 由 Cu^{+2} 价态变为 Cu^{+1} 价态.

掺杂开通了新的导电通道, 使得电子运动可以避开同格点上的库仑排斥, 减少能量损失. 在空穴掺杂的材料中, 电子可通过空穴占据的轨道从一个格点跳到另一个格点, 避免两个电子占据同一格点. 同样, 在电子型掺杂的材料中, 电子从一个双占据的轨道跳到相邻单占据轨道也不会产生额外的库仑排斥. 因此, 无论是空穴, 还是电子掺杂都会导致母体绝缘态的不稳定, 使材料的导电性增强, 并在一定的浓度下变成超导体.

对高温超导性质影响最大的是 CuO_2 平面上 Cu 的 $3d_{x^2-y^2}$ 轨道和与之耦合的 O 2p 轨道. 与 Cu $3d_{x^2-y^2}$ 轨道耦合的 O 2p 轨道取决于 O 相对于 Cu 的位置, 分别为 O 2p_x 和 O 2p_y 轨道, 它们与 Cu $3d_{x^2-y^2}$ 形成了比较稳定的 σ 键 (图 2.4). O 的其他 2p 轨道和 Cu $3d_{x^2-y^2}$ 轨道的波函数积分为零, 没有耦合.

电子在 Cu 的 $3d_{x^2-y^2}$, 和沿 a 轴方向的 O 2p_x 及沿 b 轴方向的 O 2p_y 轨道上的运动和相互作用决定了高温超导体的低能激发的行为. 对空穴型超导体, 描述这些轨道相互作用的紧束缚哈密顿量由 (2.5) 式给出^[43]:

$$\begin{aligned} H = & - \sum_{\langle il \rangle} t_{pd} (p_l^\dagger d_i + d_i^\dagger p_l) + \sum_l \varepsilon_p p_l^\dagger p_l + \sum_i \varepsilon_d d_i^\dagger d_i \\ & + \sum_l U_p p_{l\uparrow}^\dagger p_{l\uparrow} p_{l\downarrow}^\dagger p_{l\downarrow} + \sum_i U_d d_{i\uparrow}^\dagger d_{i\uparrow} d_{i\downarrow}^\dagger d_{i\downarrow}, \end{aligned} \quad (2.5)$$

式中, i 和 l 分别代表 Cu 和 O 格点的坐标, $\langle il \rangle$ 表示对最近邻 Cu 和 O 的坐标求和. $p_l = (p_{l\uparrow}, p_{l\downarrow})$ 是 O 2p 轨道上空穴湮没算符. 第一项是 Cu $3d_{x^2-y^2}$ 和 2p 轨道的

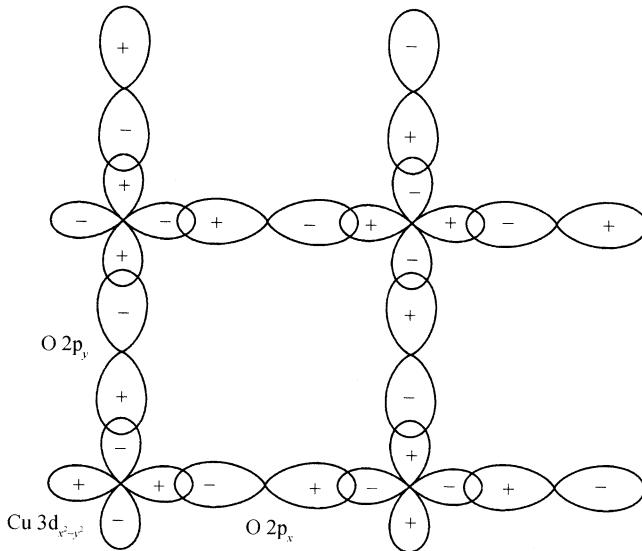


图 2.4 对高温超导体的低能行为贡献最大的 $\text{Cu } 3\text{d}_{x^2-y^2}$,
 $\text{O } 2\text{p}_x$ 和 $\text{O } 2\text{p}_y$ 轨道波函数的相对相位
 这些轨道波函数位相的选取有一定的任意性. 这里相位是按照 $\text{Cu } 3\text{d}_{x^2-y^2}$
 与 $\text{O } 2\text{p}$ 轨道波函数的重叠积分都是负的要求确定的

杂化项，描述电子在这两个轨道上的跳迁. 第二和第三项分别是 $\text{O } 2\text{p}$ 空穴和 $\text{Cu } 3\text{d}_{x^2-y^2}$ 空穴的化学势. U_p 是 O 格点上的库仑排斥势，而 U_d 则是 Cu 格点上的库仑排斥势. $\text{Cu } 3\text{d}$ 和 $\text{O } 2\text{p}$ 轨道波函数的相对相位按图 2.4 所示的规则确定.

(2.5) 式就是描述高温超导的三带模型的哈密顿量，是研究高温超导机理的一个出发点. 但这个模型太复杂，包含了太多的自由度和参数，很难直接求解.

2.4 自旋空穴相互作用 dp 模型

前面已经指出，在空穴型超导体中， Cu 的 $3\text{d}_{x^2-y^2}$ 轨道基本上是单占据的，而掺杂的空穴主要在 O 上，这个结论成立的条件是

$$U_d \gg \varepsilon_p - \varepsilon_d \gg |t_{pd}|. \quad (2.6)$$

当这个条件成立时，我们可以把 (2.5) 式中的第一项作为微扰，其余项作为零级哈密顿量，用附录 C 中介绍的简并微扰方法将三带模型化简，求出与其等效的低能哈密顿量来. 为此，定义下零级和微扰哈密顿量：

$$H_0 = \varepsilon_d \sum_i d_i^\dagger d_i + \varepsilon_p \sum_l p_l^\dagger p_l + U_d \sum_i d_{i,\uparrow}^\dagger d_{i,\uparrow} d_{i,\downarrow}^\dagger d_{i,\downarrow}, \quad (2.7)$$

$$H_1 = -t_{pd} \sum_{\langle il \rangle} (p_l^\dagger d_i + d_i^\dagger p_l). \quad (2.8)$$

在高温超导体中，空穴浓度比较低，两个空穴同时占据同一个 O 格点的概率不是很大。因此，在 H_0 中，我们把 O 上的库仑排斥项 (U_p 项) 忽略掉了。

在 CuO_2 平面，每个元胞包含一个 Cu 和两个 O。为方便起见，我们分别处理这两个 O 上的电子算符，将它们在动量空间的空穴算符分别定义为 $p_{x,k}$ 和 $p_{y,k}$ 。这时，O 空穴算符 p_l 的傅里叶变换由下式决定：

$$p_{i+\hat{x}/2,\sigma} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_k p_{x,k,\sigma} e^{ik(R_i + \hat{x}/2)}, \quad (2.9)$$

$$p_{i+\hat{y}/2,\sigma} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_k p_{y,k,\sigma} e^{ik(R_i + \hat{y}/2)}. \quad (2.10)$$

将这两个式子代入 (2.7) 式和 (2.8) 式，并经过化简，就得

$$H_0 = \varepsilon_d \sum_i d_i^\dagger d_i + \varepsilon_p \sum_i (a_i^\dagger a_i + b_i^\dagger b_i) + U_d \sum_i d_{i,\uparrow}^\dagger d_{i,\uparrow} d_{i,\downarrow}^\dagger d_{i,\downarrow}, \quad (2.11)$$

$$H_1 = -t_{pd} \sum_{ij} u(i-j) (a_j^\dagger d_i + d_i^\dagger a_j^\dagger), \quad (2.12)$$

其中，

$$a_{i\sigma} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_k \frac{c_x p_{x,k} + c_y p_{y,k}}{\sqrt{c_x^2 + c_y^2}} e^{ikR_i}, \quad (2.13)$$

$$b_{i\sigma} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_k \frac{c_y p_{x,k} - c_x p_{y,k}}{\sqrt{c_x^2 + c_y^2}} e^{ikR_i}, \quad (2.14)$$

$$u(r) = \frac{2}{N} \sum_k \sqrt{c_x^2 + c_y^2} e^{ikr}, \quad (2.15)$$

$c_x = \cos(k_x/2)$, $c_y = \cos(k_y/2)$. a_i 和 b_i 相互独立, $[a_i, b_i] = [a_i, b_i^\dagger] = 0$. $u(r)$ 满足如下关系式:

$$\sum_i u(i-j) u(i-j') = 4\delta_{j,j'} + \delta_{\langle j,j' \rangle}.$$

$|u(r)|$ 是一个随 $|r|$ 快速衰减的函数。当 $|r| \gg 1$ 时, $u(r)$ 近似随 $|r|^{-3}$ 减小。 $u(r)$ 的最大三个值分别为 $u(0) = 1.91618$, $u(1,0) = 0.280186$, $u(1,1) = -0.0470135$ 。

上面的公式显示，只有 a_i 与 d 电子有相互作用，而 b_i 和 d 电子没有相互作用。这表明 b_i 是不成键轨道，而 a_i 是成键轨道。 b_i 的能级处在费米能之上，对动力学

量没有贡献。因此， H_0 中含 b_i 的项可以忽略。由此得到的有效模型只含 a_i 和 d_i 两种电子，是一个两带模型。三带模型与两带模型的这种等价性是忽略 O 轨道上的库仑排斥项的结果。当这项不能忽略时， a_i 和 b_i 有混合，三带模型不能简化成两带模型。

H_0 的基态是高度简并的。所有 Cu 3d 轨道是单占据的状态就是 H_0 的基态。下面用简并微扰的方法把哈密顿量投影到这个基态子空间中，推导有效的低能模型。为此，我们设 P 是 H_0 的基态投影算符，其作用是把哈密顿量投影到所有格点都是 d 电子单占据的子空间上： $d_i^\dagger d_i = 1$ 。

H_1 要改变 Cu 3d 轨道上电子的占据数，因此 H_1 对基态的一级修正为 0，

$$H_{\text{eff}}^{(1)} = PH_1P = 0. \quad (2.16)$$

同理，可证明 H_1 的所有奇数阶微扰修正都为 0。

H_1 的二级微扰项为

$$H_{\text{eff}}^{(2)} = PH_1(1 - P) \frac{1}{E_0 - H_0}(1 - P)H_1P,$$

在忽略掉与动力学无关的常数项之后，结果为

$$H_{\text{eff}}^{(2)} = -t_P \sum_{\langle ij \rangle} Pa_i^\dagger a_j P + J_P \sum_i Pd_{i,\sigma}^\dagger d_{i,\sigma'} \tilde{a}_{i\sigma'}^\dagger \tilde{a}_{i\sigma} P, \quad (2.17)$$

式中，

$$t_P = \frac{t_{\text{pd}}^2}{\varepsilon_p - \varepsilon_d}, \quad (2.18)$$

$$J_P = \frac{t_{\text{pd}}^2}{\varepsilon_p - \varepsilon_d} + \frac{t_{\text{pd}}^2}{U_d - \varepsilon_p + \varepsilon_d}, \quad (2.19)$$

$$\tilde{a}_i = \sum_j u(i-j) a_j. \quad (2.20)$$

$H_{\text{eff}}^{(2)}$ 包含了 O 空穴的跳迁和与 Cu 自旋的相互作用项。对未掺杂的系统， $H_{\text{eff}}^{(2)} = 0$ 。因此，要研究低掺杂时 Cu 自旋之间的相互作用，还需计算 H_1 的下一阶非零微扰修正，即 H_1 的四阶微扰项 $H_{\text{eff}}^{(4)}$ 。

$H_{\text{eff}}^{(4)}$ 比 $H_{\text{eff}}^{(2)}$ 包含了更多的项。有一些只是简单的对 $H_{\text{eff}}^{(2)}$ 中已出现的项做修正，这些项可对 $H_{\text{eff}}^{(2)}$ 中相关项的系数做修正吸收到 $H_{\text{eff}}^{(2)}$ 中。还有一些项 $H_{\text{eff}}^{(2)}$ 中没有，在掺杂浓度不大时比较重要。这些项包括 d 自旋的海森伯交换相互作用，以及 a 电子的次近邻和次次近邻跳迁项：

$$H_{\text{eff}}^{(4)} = J \sum_{\langle ij \rangle} P \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j P + t'_P \sum_{\langle ij \rangle'} P(a_i^\dagger a_j + h.c.)P + t''_P \sum_{\langle ij \rangle''} P(a_i^\dagger a_j + h.c.)P \quad (2.21)$$

其中, $\langle \rangle'$ 和 $\langle \rangle''$ 分别表示对次近邻和次次近邻格点求和. 海森伯交换常数为

$$J = \frac{t_{pd}^4}{\varepsilon_p - \varepsilon_d} \left(\frac{1}{U_d} + \frac{1}{\varepsilon_p - \varepsilon_d} \right) \quad (2.22)$$

$H_{\text{eff}}^{(2)}$ 与 $H_{\text{eff}}^{(4)}$ 之和就是近似到 H_1 的四阶项有效的 Cu 3d 和 O 2p 电子相互作用低能哈密顿量:

$$H_{dp} = H_{\text{eff}}^{(2)} + H_{\text{eff}}^{(4)}. \quad (2.23)$$

2.5 Zhang-Rice 自旋单态和单带模型

在 H_{dp} 中, J_P 项相对而言是一个大量. 这一项描述的是 Cu 3d 自旋与 O 2p 空穴的相互作用. 由于不同格点上 d 电子与 a 空穴的相互作用比同格点上的要小得多, 我们可做近似 $u(r) \approx u(0)\delta_{r,0}$. 这时, 这一项可以被写成下面的形式:

$$H_{J_P} = J_P u^2(0) \sum_i P \left(a_i^\dagger a_i - 2e_i^\dagger e_i \right) P, \quad (2.24)$$

式中, e_i 是 d_i 和 a_i 形成的自旋单态算符:

$$e_i = \frac{1}{\sqrt{2}} (d_{i\uparrow}^\dagger a_{i\downarrow} - d_{i\downarrow}^\dagger a_{i\uparrow}). \quad (2.25)$$

当 $J_P \gg t_P$ 及 H_{dp} 中其他耦合常数时, 上面的公式表明 O 2p 空穴 a_i 与 Cu 3d 电子 d_i 形成自旋为 0 的定域束缚态比非束缚态状态下的 a_i 空穴的能量以及 a_i 与 d_i 形成的自旋三重态能量都要低. 在这种极限下, a_i 与 d_i 不应再作为独立的电子算符处理, 而应将 e_i 作为一个复合算符处理. 这意味着在低能极限下, 由 d_i 与 a_i 电子组成的两带模型可被进一步简化成为一个单带模型. 1988 年, Zhang 和 Rice 首先发现了这一点, 并在此基础上推导了等效的单带模型^[44, 45]. 这种 Cu 自旋和 O 空穴所形成的定域自旋单态称之为 Zhang-Rice 单态. Zhang-Rice 单态与三重态之间的能量差为

$$E_{ZR} = 2J_P u^2(0). \quad (2.26)$$

单带模型就是将自旋空穴相互作用的 dp 模型 H_{dp} 投影到 H_{J_P} 的基态子空间所得到的模型. 在这个子空间, 每个格点要么处在 d_i 自旋单占据状态, 要么是处在 Zhang-Rice 自旋单态, 亦即满足如下约束条件:

$$e_i^\dagger e_i + d_i^\dagger d_i = 1. \quad (2.27)$$

如果用 P_{ZR} 表示这个子空间的投影算符, 那么, 等效的单带模型就由 (2.28) 式确定:

$$H = P_{ZR} H_{dp} P_{ZR}. \quad (2.28)$$

投影算符 P_{ZR} 的计算规则非常简单. 当一个格点上不存在 O 空穴时, 也就不存在 Zhang-Rice 单态, d_i 的投影不变, $P_{\text{ZR}}d_iP_{\text{ZR}} = d_i$. 空穴算符 a_i 经过投影则为

$$P_{\text{ZR}}a_{i\sigma}P_{\text{ZR}} = -\frac{1}{\sqrt{2}}\sigma d_{i\bar{\sigma}}^\dagger e_i,$$

其物理意义很明确: 消灭一个自旋为 σ 的 O 空穴, 等价于消灭一个 Zhang-Rice 单态, 并同时产生一个反向自旋的 d 电子, 系数 $1/\sqrt{2}$ 则是因为在 Zhang-Rice 自旋单态, O 空穴 a_i 有 $1/2$ 的概率处在自旋为 σ 的状态, $1/2$ 的概率处在 $\bar{\sigma}$ 的状态. 将这些结果应用到 H_{dp} , 马上就能得到等效单带模型的哈密顿量. 在忽略掉一些与动力学无关的常数项之后, 结果是

$$H = -\sum_{ij} t_{ij} d_i^\dagger d_j e_j^\dagger e_i + J \sum_{\langle ij \rangle} \left(\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j - \frac{1}{4} n_i n_j \right). \quad (2.29)$$

式中,

$$t_{ij} = t\delta_{\langle ij \rangle} + t'\delta_{\langle ij \rangle'} + t''\delta_{\langle ij \rangle''},$$

$$t = t_P/2, t' = t'_P/2, t'' = t''_P/2.$$

(2.29) 和 (2.27) 式正是用辅助玻色子表示的 t-J 模型, e_i 起着辅助玻色子的作用.

2.6 Hubbard 模型

单带 Hubbard 模型是研究固体中电子相互作用的一个基本模型, 被广泛用于研究磁学和金属 – 绝缘体相变等问题. 在高温超导体发现后不久, Anderson 首先提出了用这个模型来研究高温超导机理的观点 [44]. Hubbard 模型也是一个有效的低能模型, 当库仑排斥足够强时, Hubbard 模型在半满时的基态是绝缘体, 且具有强反铁磁涨落或长程序, 与未掺杂的高温超导氧化物的性质相近. 单带 Hubbard 模型比三带 Hubbard 模型简单, 理论分析相对容易些, 但在强耦合极限等价于单带 t-J 模型.

Hubbard 模型的定义式为

$$H = -t \sum_{\langle ij \rangle} (d_i^\dagger d_j + d_j^\dagger d_i) + U \sum_i d_{i\uparrow}^\dagger d_{i\uparrow} d_{i\downarrow}^\dagger d_{i\downarrow}, \quad (2.30)$$

t 和 U 项分别是电子的紧束缚动能和同格点相同轨道上的库仑相互作用项. 在高温超导研究中, 感兴趣的是库仑相互作用远大于动能项 ($U \gg t$) 的情况.

Hubbard 模型形式上很简单, 但这个模型除了在一维可通过贝特拟设 (Bethe ansatz) 严格求解外 [46], 在二维或更高维均不可解. 不过, 当 $U \gg t$ 时, 我们可以

把相互作用项作为零级哈密顿量，把动能项作为微扰用简并微扰论将这个模型化简。化简后，能量较高的电子双占据态被略去，近似到 t/U 的二级项，由此所得到的低能有效模型就是由 (2.29) 式所定义的 t-J 模型。

在 t-J 模型中，每个格点上的自由度是三个，比 Hubbard 模型少一个。这似乎意味着 t-J 模型比 Hubbard 模型要容易研究些。从数值计算的角度上讲，这的确会有一些好处，但从解析计算的角度上讲就不一定了，因为在受约束的空间中，电子算符 $\tilde{d}_{i\sigma}$ 不满足通常费米子的对易关系，一般的场论方法不适用。当然，我们也可以令 $\tilde{d}_{i\sigma} = d_{i\sigma}$ ，使其满足费米子对易关系，但这时算符 $d_{i\sigma}$ 必须满足

$$d_i^\dagger d_i \leq 1.$$

这是一个不等式约束，解析处理非常困难。为摆脱这个困难，一般是引进辅助玻色子或辅助费米子将这个不等式约束变成一个等式约束，但这样做依然是要付出代价的。一旦我们不能严格处理这个约束，非物理的状态就会被加进来，造成希尔伯特空间 (Hilbert space) 的扩大。

既然 t-J 模型并不比 Hubbard 模型处理起来更方便些，那么是不是说应该放弃 t-J 模型而直接处理 Hubbard 模型呢？答案是否定的。原因是 t-J 模型只包含了与高温超导问题最相关的低能自由度，在此基础上对 t-J 模型做近似，比直接用 Hubbard 模型容易抓住问题的关键。此外，正如前面证明的，t-J 模型也是三带模型的一个低能等效模型。从这个意义上讲，t-J 模型比 Hubbard 模型要更普遍些。

2.7 c 轴方向上的电子结构

高温超导体中沿 c 轴方向电子的动力学行为与平面上电子的动力学行为相比，不仅在量的方面有很大的差别，而且在很多情况下定性上也是不一样的。例如，在欠掺杂超导体中，平面上的电阻是金属型的，而 c 轴电阻是半导体型的。平面电阻与 c 轴电阻的这种不同导致了电子层间跳迁是非相干（或动量不守恒）的假说，甚至还有理论类比夸克禁闭认为电子是被动力学禁戒在 CuO_2 平面上的。这些唯象的假设是对实验结果的一种简单的解读，并非 c 轴方向电子微观运动过程的真实反映。随着高温超导研究的深入，使我们越来越认识到，要正确理解 c 轴方向电子的动力学性质，必须全面了解 c 轴方向上电子的微观跳迁过程。

在前面的讨论中，我们曾指出决定高温超导低能激发主要有三个轨道： $\text{Cu } 3d_{x^2-y^2}$ 和与它耦合的 $\text{O } 2p_x$ 和 $\text{O } 2p_y$ 轨道。这三个轨道的确决定了 CuO_2 面内的低能动力学行为，但这些轨道都具有比较强的二维特征，它们的波函数在 CuO_2 面上的延展比较大，而沿 c 方向比较小，特征半径不到 1\AA 。不同 CuO_2 面上的这些轨道波函数的重叠积分几乎为零。如果只有这些轨道的话，电子在 c 轴方向是没有

跳迁的。这的确是造成高温超导 c 轴电导小的原因。但在实际材料中， c 轴电子跳迁并不完全为 0, $\text{Cu } 3d_{x^2-y^2}$ 和 $\text{O } 2p_x, 2p_y$ 轨道上的电子可借助于其他轨道从一层 CuO_2 面跳迁到另一层上，其中，最主要的是 $\text{Cu } 4s$ 或其他绕 c 轴旋转对称的轨道。

在同一格点上， $\text{Cu } 3d_{x^2-y^2}$ 和 $\text{Cu } 4s$ 轨道波函数是正交的。因此 $\text{Cu } 4s$ 轨道对 $\text{Cu } 3d_{x^2-y^2}$ 在 c 方向的跳迁没有帮助，只有 $\text{O } 2p$ 轨道上的电子可借助于 $\text{Cu } 4s$ 轨道从一层 CuO_2 面跳到另一层上。事实上，这正是电子在 c 方向运动的主要通道，其微观跳迁过程是^[47, 48]

$$(\text{O } 2p)_1 \rightarrow (\text{Cu } 4s)_1 \rightarrow (*)_{12} \rightarrow (\text{Cu } 4s)_2 \rightarrow (\text{O } 2p)_2,$$

下标是 CuO_2 面的指标， $(*)_{12}$ 表示相邻两层 CuO_2 面之间的轨道波函数。 $\text{Cu } 4s$ 的能级在费米能之上，这个复杂跳迁是虚过程。

从第一层 CuO_2 面的 $\text{O } 2p$ 轨道跳到第二层上的 $\text{O } 2p$ 轨道等效的跳迁积分 t_c 正比于每一步虚跃迁的矩阵元之积，即

$$t_c \sim \langle (\text{O } 2p)_2 | (\text{Cu } 4s)_2 \rangle \langle (\text{Cu } 4s)_2 | (*)_{12} \rangle \langle (*)_{12} | (\text{Cu } 4s)_1 \rangle \langle (\text{Cu } 4s)_1 | (\text{O } 2p)_1 \rangle, \quad (2.31)$$

$\langle a|b\rangle$ 表示 $|a\rangle$ 与 $|b\rangle$ 轨道波函数的重叠积分。这些波函数的重叠积分的值与具体的材料和结构密切相关。但这些重叠积分具有一些普适的对称性，与具体的材料无关。其中，最重要的是同一层 CuO_2 面上 $\text{Cu } 4s$ 与 $\text{O } 2p$ 成键轨道的波函数重叠积分 $\langle \text{O } 2p | \text{Cu } 4s \rangle$ 所具有 $d_{x^2-y^2}$ 对称性。这个对称性可通过考察图 2.5 中 $\text{Cu } 4s$ 与 $\text{O } 2p_x$ 和 $2p_y$ 轨道波函数重叠积分的正负号直接判断出来： $\text{Cu } 4s$ 与 $\text{O } 2p_x$ 的波函数重叠积分总是正的，而与 $\text{O } 2p_y$ 的重叠积分总是负的。将实空间中重叠积分的这个对称性变换到动量空间中去，可以得到下面的关系式：

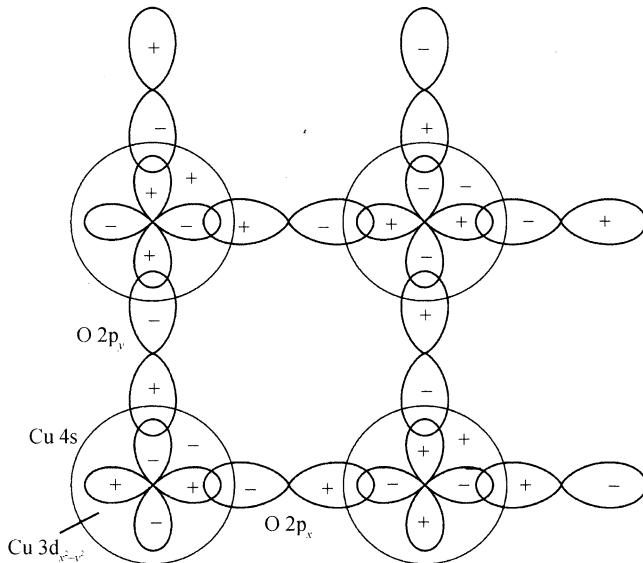
$$\langle (\text{Cu } 4s)_n | (\text{O } 2p)_n \rangle \propto \cos k_a - \cos k_b \quad (n = 1 \text{ 或 } 2).$$

上式右边就是 $d_{x^2-y^2}$ 轨道在动量空间中的波函数。

其他两项重叠积分， $\langle (\text{Cu } 4s)_2 | (*)_{12} \rangle$ 和 $\langle (*)_{12} | (\text{Cu } 4s)_1 \rangle$ ，与相邻两层 CuO_2 面之间的晶体和化学结构有关。但它们没有和 $\langle (\text{Cu } 4s)_n | (\text{O } 2p)_n \rangle$ 相似的对称性，如果把这些项当常数处理，那么，

$$t_c \sim t_{\perp} (\cos k_a - \cos k_b)^2. \quad (2.32)$$

(2.32) 式表明电子在层间的跳迁强烈地依赖电子在 CuO_2 面上的动量方向。当平面动量沿着两个对角线的方向时，即 $|k_a| = |k_b|$ 时， c 方向的跳迁积分 t_c 等于 0。也就是说，当 $|k_a| = |k_b|$ 时，电子在 c 方向是没有色散的。这是高温超导极其特殊但又重

图 2.5 $\text{Cu } 3\text{d}_{x^2-y^2}$, $\text{Cu } 4\text{s}$ 与 $\text{O } 2\text{p}$ 成键轨道的波函数

$\text{Cu } 4\text{s}$ 与 $\text{O } 2\text{p}$ 成键轨道的波函数的重叠积分具有 $d_{x^2-y^2}$ 对称性

要的性质。 t_c 的零点恰好与 $d_{x^2-y^2}$ 波超导体能隙节点的方向重合，它导致了高温超导体沿 c 轴方向上的许多反常现象。不过目前还不知道它与高温超导电子配对的对称性是否存在内在的联系。

公式 (2.32) 是高温超导体的一个普遍性质，不依赖于具体的晶体结构和化学成分，对单层、双层、三层及无穷层高温超导体都成立，这是因为 $\text{Cu } 4\text{s}$ 与成键的 $\text{O } 2\text{p}$ 轨道波函数重叠积分的 $d_{x^2-y^2}$ 对称性是 CuO_2 平面内电子波函数性质的反映，与层间的耦合或结构无关。对于 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ 或其他每个元胞含双层 CuO_2 平面的高温超导体，由于这两层 CuO_2 面之间的耦合，能带将发生劈裂，分成两支。这两支能带的能量差为 $2t_c$ ，是各向异性的，在 $d_{x^2-y^2}$ 波能隙节点方向，能带的劈裂为零，而在能隙最大的方向，能带劈裂最大。这个能带劈裂现象已为 ARPES 实验所证实，并且由实验定出的 t_c 值在实验误差范围内与 (2.32) 式定量吻合^[49]。

对于 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ 或其他 Cu 格子为体心立方结构的超导体， $(\cos k_a - \cos k_b)^2$ 前的系数 t_\perp 也与 k_a 和 k_b 有关， t_c 一般具有下面的形式：

$$t_c \propto \cos \frac{k_a}{2} \cos \frac{k_b}{2} (\cos k_a - \cos k_b)^2. \quad (2.33)$$

当 $k_a = \pi$ 或 $k_b = \pi$ 时， $t_c = 0$ ，这是体心立方体在紧束缚近似下的普遍性质，也得到了实验的证实^[50]。

2.8 掺 Zn 或 Ni 杂质的系统

磁性或非磁性杂质掺杂是固体研究中的一个重要手段，是电、磁、热扰动之外的第四种扰动方式，在高温超导研究中也发挥了重要的作用。通过对杂质散射效应的理论和实验研究，加深了我们对高温超导机理的理解。

高温超导体杂质掺杂的种类及方式有很多种，元素替代是最常用的一种。视被掺杂和被替代元素的不同，超导体对杂质的响应也是不同的。对高温超导性质影响比较显著的杂质元素有 Zn 和 Ni，它们也是被研究的比较系统的杂质元素。

Zn 和 Ni 主要是取代 CuO₂ 面中的 Cu 元素，因此对超导电子配对的破坏比较大。在相同杂质浓度情况下，Zn 是目前已知对高温超导破坏最严重的杂质元素，是一种强散射中心，实验发现其散射势的散射相移接近于共振散射相移的极限值 $\pi/2$ 。对 YBa₂Cu₃O_{7- δ} 超导体，大约 7% 的 Zn 就可将 T_c 降到 0。相对而言，Ni 对高温超导的影响比 Zn 弱，它对 T_c 的压制只有 Zn 的 $1/3$ 。从这个角度上讲，Ni 只是一个弱散射中心。

Zn 和 Ni 与 Cu 一样都是二价元素，用 Zn²⁺ 或 Ni²⁺ 取代 Cu²⁺ 没有增加也不会减少系统的载流子数。图 2.6 给出了这些离子最外层 3d 电子的位形。Zn²⁺ 的 3d 电子轨道完全被填满，是一个非磁性离子。而 Ni²⁺ 不同，它的 3d_{x-y^2} 和 3d_{3z^2-r^2} 轨道都只有一个电子填充，根据洪德定则 (Hund rule)，这两个轨道上的电子要平行排列，因此 Ni²⁺ 的自旋为 1，是磁性杂质。

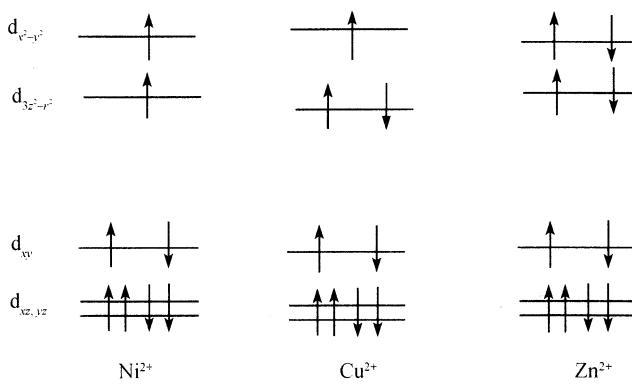


图 2.6 Ni²⁺, Cu²⁺ 和 Zn²⁺ 离子最外层 3d 电子的位形

一般情况下，磁性杂质对超导的破坏比非磁性杂质要强很多，但在高温超导体中，非磁性杂质 Zn 对超导的破坏作用却比磁性杂质 Ni 的破坏作用要强得多，这意味着 Zn 的散射势比 Ni 的要强得多，其微观物理原因只有通过建立这些杂质的

微观模型来回答。

在一个强的反铁磁涨落背景中，非磁性杂质可以在其周围诱导出磁矩。因此，在有反铁磁涨落的超导体中，非磁性杂质也会表现出许多磁性杂质的特征。由于这个原因，在一些理论和实验的文章中把 Zn 的强散射效应归结为 Zn 在高温超导体中诱导的磁矩所产生的后果。这似乎是一种合理的物理猜测，但用它解释为什么 Zn 的散射效应比 Ni 强就有些牵强，逻辑上也不自然甚至有些矛盾。其一，Zn 诱导的磁矩同 Ni 的本征磁矩相比只是一个二级效应，对高温超导体不太可能产生比 Ni 更大的破坏作用；其二，在过掺杂超导体中，反铁磁关联显著减弱，Zn 诱导的磁矩及其对高温超导的破坏作用也应显著减小，但这与实验结果是不符的。所以，Zn 对超导体的破坏作用主要是非磁性势散射造成的，Zn 和 Ni 对 T_c 压制的差异也主要是由于势散射造成的。

上面我们提到 Zn 的散射势处在共振散射极限，散射相移 δ_0 接近于 $\pi/2$ 。但同时我们也提到 Zn^{2+} 替代 Cu^{2+} 没有改变系统的总载流子数。这两个看似不相关的说法实际上是不自洽的，它们违背了 Friedel 求和规则^[7]：

$$\Delta Z = \frac{2}{\pi} \sum_l (2l + 1) \delta_l. \quad (2.34)$$

公式的左边 $\Delta Z = 0$ 是 Zn 掺杂导致的电荷数的变化；而公式右边为 1，因为 $\delta_0 \approx \pi/2$ ，而 $l \neq 0$ 的 δ_l 通常很小可以忽略。这种不自洽是什么原因导致的，能否得到合理的解释并消除这种不自洽性？这些也只能通过对 Zn 杂质微观模型的研究来回答。

下面我们从包含 Zn 或 Ni 杂质的三带模型出发，推导这些杂质所对应的单带模型^[51]。这个推导有一定的普遍性，可以直接推广到其他与 Zn 或 Ni 相似的杂质系统。

2.8.1 Zn 杂质

在 Zn 杂质问题的研究中，物理上感兴趣的是杂质浓度比较低的系统，杂质之间的直接相互作用可以忽略。这时，只需研究只有一个 Zn 杂质的系统。但所得到的结果很容易推广到多 Zn 杂质的系统中去。

Zn^{2+} 的最外层五个 3d 电子轨道全部填满，没有自旋。二价 Zn 离子处在一种非常稳定的状态，价涨落很小，很难从 Zn^{2+} 中拿走一个电子，使其变成 Zn^{3+} ，也很难往 Zn^{2+} 中加进一个电子，使其变成 Zn^+ 。因此， Zn^{2+} 是一个非常不活泼的非磁性杂质，它与周围的 O 或 Cu 离子不存在电荷交换。

假设 Zn 杂质处在 i_0 格点上，那么对应于 (2.7) 和 (2.8) 式描述有 Zn 杂质系统

的三带模型哈密顿量为

$$H^{\text{Zn}} = H_0^{\text{Zn}} + H_1^{\text{Zn}}, \quad (2.35)$$

$$H_0^{\text{Zn}} = \varepsilon_p \sum_l p_l^\dagger p_l + \sum_{i \neq i_0} \left(\varepsilon_d d_i^\dagger d_i + U_d d_{i\uparrow}^\dagger d_{i\uparrow} d_{i\downarrow}^\dagger d_{i\downarrow} \right), \quad (2.36)$$

$$H_1^{\text{Zn}} = - \sum_{\langle il \rangle i \neq i_0} t_{pd} (p_l^\dagger d_i + d_i^\dagger p_l). \quad (2.37)$$

用成键和非成键 O 空穴算符，它们可被表示成下面的形式：

$$H_0^{\text{Zn}} = \varepsilon_p \sum_i (a_i^\dagger a_i + b_i^\dagger b_i) + \sum_{i \neq i_0} \left(\varepsilon_d d_i^\dagger d_i + U_d d_{i\uparrow}^\dagger d_{i\uparrow} d_{i\downarrow}^\dagger d_{i\downarrow} \right), \quad (2.38)$$

$$H_1^{\text{Zn}} = -t_{pd} \sum_{i \neq i_0, j} u(i-j) (a_j^\dagger d_i + d_i^\dagger a_j). \quad (2.39)$$

$U_d \gg \varepsilon_p - \varepsilon_d \gg t_{pd}$ 极限下，可以按照 2.4 和 2.5 节中介绍的方法，把 H_1^{Zn} 作为微扰，将上面的哈密顿量投影到由 Zhang-Rice 单态与未配对的 Cu 自旋所组成的基态子空间。具体的计算与前面介绍的相似，所得到的有效低能哈密顿量为

$$H_{\text{Zn}} = \sum_i V_{\text{Zn}}(i) d_i^\dagger d_i - \sum_{i \neq j} t_{ij}^{\text{Zn}} d_j^\dagger d_i + \sum_{\langle ij \rangle \neq i_0} J S_i \cdot S_j. \quad (2.40)$$

与前面的 t-J 模型一样，当 $i \neq i_0$ 时， d 电子满足如下约束条件：

$$d_i^\dagger d_i \leq 1. \quad (2.41)$$

杂质点上， d_{i_0} 电子算符是通过成键 O 空穴算符 a_{i_0} 定义的，

$$d_{i_0\sigma} = -\sigma a_{i_0\bar{\sigma}}^\dagger,$$

不是 Zn 3d 电子的湮没算符。与其他格点上的 d 电子算符不一样， d_{i_0} 不受约束条件的限制。因此，相反自旋的两个电子可以同时占据 Zn 杂质格点。形式上，这与 Cu^{2+} 离子的 $3d_{x^2-y^2}$ 轨道只有一个电子， Zn^{2+} 离子的 $3d_{x^2-y^2}$ 轨道有两个电子是一致的。但要强调指出的是，在初始的哈密顿量 (2.35) 式中， i_0 格点上是不存在 d 电子的。

电子的跳迁积分为

$$t_{ij}^{\text{Zn}} = \frac{\tilde{t}_{ij}}{2} \delta_{i \neq i_0, j \neq i_0} + \frac{\tilde{t}_{i_0j}}{\sqrt{2}} \delta_{i, i_0} + \frac{\tilde{t}_{i_0i}}{\sqrt{2}} \delta_{j, i_0} - t' \delta_{\langle ij \rangle' \neq i_0} - t'' \delta_{\langle ij \rangle'' \neq i_0}, \quad (2.42)$$

其中，

$$\tilde{t}_{ij} = t_P \delta_{\langle ij \rangle} - t_P u(i_0 - i) u(i_0 - j),$$

第一项是没有杂质系统中的跳迁积分，第二项是 Zn 杂质对跳迁积分的修正。这个修正项比较小，但是非定域的。

有效 Zn 杂质势定义如下：

$$V_{\text{Zn}}(i) = -t_P u^2(i_0 - i) \delta_{i \neq i_0} - (t_P + J_P) u^2(0) \delta_{i, i_0}. \quad (2.43)$$

对电子是一个吸引势。这不是一个 δ 函数势，但当 $i \neq i_0$ 时， $V_{\text{Zn}}(i)$ 近似按 $|i - i_0|^{-6}$ 的规律衰减。在杂质点， $|V_{\text{Zn}}(i_0)| \approx (t_P + J_P) u^2(0)$ 。这个值比 Zn 最近邻格点上杂质势的值， $|V_{\text{Zn}}(i)| \approx 0.0785 t_P$ ，大两个数量级，也比有效的跳迁积分 $t_P/2$ 大一个数量级。这证明 Zn 杂质的确是一个强势散射中心。这个强的吸引势是 Zn^{2+} 对在杂质点上的成键 O 空穴强排斥导致的，来源于两个方面：其一， Zn^{2+} 没有自旋，在 Zn 格点上 O 空穴不能通过与 $3d_{x^2-y^2}$ 形成 Zhang-Rice 单态而降低能量，这使得 O 空穴的能量相对于其他格点要升高 $J_P u^2(0)$ ；其二，电子不能在 O 2p 和 Zn 3d 轨道之间跳迁，因此 Zn 格点上的 O 空穴要损失一个动能 $t_P u^2(0)$ 。所以，总的能量损失为 $(t_P + J_P) u^2(0)$ 。等效于 Zn 杂质对 O 空穴的一个排斥势，或对电子的一个吸引势。

上面的讨论揭示了 Zn 的散射势与 Zhang-Rice 单态的一个重要联系。它表明通过对 Zn 散射势量，可以直接确定 Zhang-Rice 单态束缚能的值。

假设总的掺杂空穴数为 N_h ，那么

$$\sum_i a_i^\dagger a_i = N_h. \quad (2.44)$$

由于杂质势在格点上对空穴是一个强的排斥势，低能下这个格点上不会有 O 空穴存在。这时，不难证明：

$$\sum_i d_i^\dagger d_i = (N - N_h) + 1, \quad (2.45)$$

N 是总格点数。这个式子说明，在等效的低能单带模型中， d 电子的总数比系统中未形成 Zhang-Rice 单态的 d 电子数大 1。这也说明尽管 Cu^{2+} 和 Zn^{2+} 都是二价离子，但在有效的单带模型中，我们可以等效地把 Zn^{2+} 看成是比 Cu^{2+} 多一个电子的离子。所以，在 CuO_2 面这个强关联系统，用 Zn 替代 Cu 要导致有效的电子相空间的增加，对应于 Friedel 求和规则(2.34)式的电荷数变化 ΔZ 等于 1 而不是 0，这是强关联效应的一个直接后果。表明 Zn 杂质势散射所导致的共振散射相移 $\delta_0 = \pi/2$ 与 Friedel 求和规则是一致的，解决了前面提到的有关 Friedel 求和规则的矛盾。

2.8.2 Ni 杂质

Ni^{2+} 离子在 3d 轨道上有 8 个电子，由于 $3d_{3z^2-r^2}$ 和 $3d_{x^2-y^2}$ 轨道上电子之间的强洪德耦合，它们处在总自旋为 1 状态。和 Zn^{2+} 一样， Ni^{2+} 也非常稳定。但因为 $3d_{3z^2-r^2}$ 和 $3d_{x^2-y^2}$ 轨道并未完全填满， Ni ($3d_{x^2-y^2}, 3d_{3z^2-r^2}$) 与周围 O ($2p_x, 2p_y$) 轨道之间的杂化很强。

与 Zn 杂质的三带模型相似，单个 Ni 杂质系统的三带哈密顿量是

$$\begin{aligned} H^{\text{Ni}} = & H^{\text{Zn}} + \sum_{\alpha} \varepsilon_{\alpha}^{\text{Ni}} c_{\alpha}^{\dagger} c_{\alpha} - \sum_{\langle i_0 \rangle \alpha} t_{\alpha}^{\text{Ni}} (p_i^{\dagger} c_{\alpha} + h.c.) \\ & - J_{\text{H}} c_1^{\dagger} \frac{\sigma}{2} c_1 \cdot c_2^{\dagger} \frac{\sigma}{2} c_2 + \sum_{\alpha} U_{\alpha}^{\text{Ni}} c_{\alpha \uparrow}^{\dagger} c_{\alpha \uparrow} c_{\alpha \downarrow}^{\dagger} c_{\alpha \downarrow}, \end{aligned} \quad (2.46)$$

式中， $\alpha = 1$ 或 2 分别代表 Ni^{2+} 的 $3d_{x^2-y^2}$ 或 $3d_{3z^2-r^2}$ 轨道， $c_{\alpha} = (c_{\alpha \uparrow}, c_{\alpha \downarrow})$ 是这些轨道的电子湮没算符，对应的能级和库仑排斥能分别为 $\varepsilon_{\alpha}^{\text{Ni}}$ 和 U_{α}^{Ni} 。 t_{α}^{Ni} 是这些电子与周围 O 2p 电子的跳迁积分。 J_{H} 是 $3d_{x^2-y^2}$ 和 $3d_{3z^2-r^2}$ 电子之间的洪德耦合常数。

与洪德耦合项相比，跳迁项 t_{α}^{Ni} 是个小量，可作为微扰。Ni 杂质的有效单带模型可像推导 Zn 杂质的单带模型一样得到。不同之处在于 O 空穴可与 Ni 自旋形成一个与 Zhang-Rice 相似的自旋二重态。这种差别非常重要，它削弱了 Ni 散射势的强度，使 Ni 表现得更像一个弱散射势中心。

Ni 杂质的有效单带哈密顿量由 (2.47) 式定义：

$$H_{\text{Ni}} = \sum_{i \neq j \neq i_0} t_{ij}^{\text{Ni}} d_j^{\dagger} d_i + \sum_i V_{\text{Ni}}(i) d_i^{\dagger} d_i + \sum_{\langle ij \rangle} J_{ij} S_i \cdot S_j, \quad (2.47)$$

其中， $d_{i_0} = (d_{i_0 \uparrow}, d_{i_0 \downarrow})$ 是 Ni^{2+} 自旋与 O 空穴在杂质点形成的自旋二重态的湮没算符。同样，当 $i \neq i_0$ 时， d 电子要满足约束条件 $d_i^{\dagger} d_i \leq 1$ 。但在杂质点上，Ni 自旋与 O 空穴形成了自旋二重态，所以要满足如下约束条件： $d_{i_0}^{\dagger} d_{i_0} + T^{\dagger} T = 1$ 。在等效的单带模型中，Ni 的自旋被部分屏蔽掉了，可被等效看成是一个自旋 $1/2$ 的磁性杂质。

H_{Ni} 中第一项是电子的跳迁项，跳迁积分为

$$t_{ij}^{\text{Ni}} = t_{ij}^{\text{Zn}} + t'_P u(i_0 - i) u(i_0 - j), \quad (2.48)$$

$$t'_P = \sum_{\alpha} \frac{(t_{\alpha}^{\text{Ni}})^2}{U_{\alpha}^{\text{Ni}} - \varepsilon_p + \varepsilon_{\alpha}^{\text{Ni}} + J_{\text{H}}/4}. \quad (2.49)$$

第二项描述在 Ni 杂质点上的自旋二重态或三重态通过吸收或放出一个电子同其他格点上的电子跳迁项。交换能当 i 和 j 均不等于 i_0 时， $J_{ij} = J$ 。当 i 或者 j 等于 i_0

时, Ni 格点上的自旋二重态与周围自旋的交换能不等于 J , 但都与 J 有相同的数据级.

Ni 的散射势为

$$V_{\text{Ni}}(i) = \left(t_P + J_P - \frac{1}{2}J'_P - \frac{3}{2}t'_P \right) u^2(0) \delta_{i,i_0} - (t_P - t'_P) u^2(i_0 - i) \delta_{i \neq i_0}, \quad (2.50)$$

$$J'_P = \sum_{\alpha} \frac{(t_{\alpha}^{\text{Ni}})^2}{\varepsilon_p - \varepsilon_{\alpha}^{\text{Ni}} + J_H/4}.$$

J'_P 项来源于 Ni^{2+} 3d 与 O 2p 之间的轨道杂化, 而 t'_P 项是 Ni^{2+} 自旋与 O 空穴所形成的定域自旋二重态的束缚能. 这些项抵消了由 t_P 和 J_P 项所造成的散射势的升高. 杂质点上, $V_{\text{Ni}}(i) = \left(t_P + J_P - \frac{1}{2}J'_P - \frac{3}{2}t'_P \right) u^2(0)$ 比相应 Zn 杂质的散射是要小得多. 这证明 Ni 与 Zn 相比是一个弱的势散射中心, 与实验结果一致.

上面的讨论说明 Zn 杂质与 Ni 杂质散射势的差异不是来源于这两种离子中 3d 轨道上电子分布的不同, 而是来源于他们与周围 O 空穴的关联效应, 揭示了强关联系统物理性质的复杂性. 同时, 也说明 Zn 和 Ni 杂质对超导体的性质影响主要是势散射造成的而不是由 Ni 的有效自旋或 Zn 在其周围诱导的磁矩造成的.

第3章 d 波超导体的基本性质

3.1 能隙函数

d 波超导体的能隙函数随温度的变化规律由能隙方程(1.18)

$$\frac{g}{V} \sum_k \frac{\phi_k^2}{2\sqrt{\xi_k^2 + \Delta_k^2}} \tanh \frac{\beta\sqrt{\xi_k^2 + \Delta_k^2}}{2} = 1 \quad (3.1)$$

决定. 如果 $\phi_k = \gamma_\varphi$ 仅与方向角 φ 有关, 而 ξ_k 不依赖于 φ , 那么方程 (3.1) 可写成下面的形式:

$$g \int \frac{d\varphi}{2\pi} \int_0^{\omega_0} d\xi \rho_0(\xi) \frac{\gamma_\varphi^2}{\sqrt{\xi^2 + \Delta^2 \gamma_\varphi^2}} \tanh \frac{\beta\sqrt{\xi^2 + \Delta^2 \gamma_\varphi^2}}{2} = 1, \quad (3.2)$$

其中, $\rho_0(\xi)$ 是能量为 ξ_k 的正常态电子的态密度, γ_φ 在 d 和 s 波超导体中分别等于 $\cos 2\varphi$ 和 1. ω_0 是电子配对相互作用的特征能量尺度, 是导致电子配对相互作用媒介的特征能量宽度, 比超导转变温度大很多. 在金属超导体或其他由电 - 声相互作用导致的超导体中, ω_0 近似等于声子的德拜频率. 在高温超导体中, ω_0 究竟代表什么能量尺度目前还不清楚.

态密度 $\rho_0(\xi)$ 由正常态电子的带宽 W 决定. W 通常比 ω_0 大, 在这种情况下, $\rho_0(\xi)$ 可用 ξ 在费米面上的值来近似, 即 $\rho_0(\xi) \approx \rho_0(\xi_F) = N_F$, 方程 (3.2) 简化为

$$gN_F \int \frac{d\varphi}{2\pi} \int_0^{\omega_0} d\xi \frac{\gamma_\varphi^2}{\sqrt{\xi^2 + \Delta^2 \gamma_\varphi^2}} \tanh \frac{\beta\sqrt{\xi^2 + \Delta^2 \gamma_\varphi^2}}{2} = 1, \quad (3.3)$$

解析求解方程 (3.3) 依然比较困难, 但在零温或超导临界相变点, (3.3) 式的积分可进一步化简, 由此就可得到超导相变温度 T_c 和零温下能隙函数的最大值 Δ_0 .

在相变临界点, $\Delta = 0$, 方程 (3.3) 可变成下面的形式:

$$\int_0^{\omega_0/2k_B T_c} dx \frac{\tanh x}{x} = \alpha, \quad (3.4)$$

其中, α 是一常数, 在 s 波超导体中 $\alpha = 1/gN_F$, 在 d 波超导体中 $\alpha = 2/gN_F$. 做分部积分, (3.4) 式则变为

$$\ln \frac{\omega_0}{2k_B T_c} \tanh \frac{\omega_0}{2k_B T_c} - \int_0^{\omega_0/2k_B T_c} dx \ln x \operatorname{sech}^2 x = \alpha. \quad (3.5)$$

左边第二项中的积分在 $x \rightarrow \infty$ 是收敛的。当 $\omega_0 \gg T_c$ 时，积分上限可取为 $+\infty$ ，由此求得 T_c 的近似解为

$$k_B T_c \approx \begin{cases} c_0 \omega_0 \exp(-1/gN_F) & \text{s 波} \\ c_0 \omega_0 \exp(-2/gN_F) & \text{d 波} \end{cases}, \quad (3.6)$$

其中，

$$c_0 = \frac{1}{2} \exp \left(- \int_0^\infty dx \ln x \operatorname{sech}^2 x \right) \approx 1.134.$$

零温下， $\beta \rightarrow \infty$ ，方程 (3.3) 中对 ξ 的积分很容易求出，由此得到确定 $\Delta_0 = \Delta(0K)$ 的方程为

$$\frac{gN_F}{\pi} \int_0^\pi d\varphi \gamma_\varphi^2 \ln \frac{\omega_0 + \sqrt{\omega_0^2 + \Delta_0^2 \gamma_\varphi^2}}{\Delta_0 |\gamma_\varphi|} = 1. \quad (3.7)$$

在 s 波超导体中， $\gamma_\varphi = 1$ ，其解为

$$\Delta_0 = \frac{2\omega_0 \exp(-1/gN_F)}{1 - \exp(-2/gN_F)}. \quad (3.8)$$

对于 d 波超导体，(3.7) 式中的积分不能解析求出，但当 $\omega_0 \gg \Delta_0$ 时，这个方程近似为

$$\frac{gN_F}{\pi} \int_0^\pi d\varphi \gamma_\varphi^2 \ln \frac{2\omega_0}{\Delta_0 |\gamma_\varphi|} \approx 1. \quad (3.9)$$

由此通过积分，可得 d 波超导体在零温下 Δ_0 的值为

$$\Delta_0 = c_1 \omega_0 \exp(-2/gN_F), \quad (3.10)$$

其中，

$$c_1 = 2 \exp \left(-\frac{4}{\pi} \int_0^{\pi/2} d\varphi \cos^2 \varphi \ln \cos \varphi \right) = 4e^{-0.5} \approx 2.426.$$

T_c 和 Δ_0 是描述超导体最基本的物理量， Δ_0^2 正比于超导的凝聚能。对于相同的 g 和 ω_0 ，s 波超导体的 Δ_0 值大于相应的 d 波超导体的值，所以在相同情况下，s 波配对在能量上是有利的。但如果把高温超导体中电子之间的短程库仑排斥对能隙方程的修正考虑进来，这时得到的 s 波超导体的 Δ_0 可能比 d 波超导体对应的值小。

上面的结果表明, 当 $\omega_0 \gg k_B T_c$ 时, Δ_0 与 T_c 的比值是一个与参数无关的量, 仅仅依赖于对称性. 在 d 波超导体中,

$$\frac{2\Delta_0}{k_B T_c} \approx 4.28. \quad (3.11)$$

而在 s 波超导体中,

$$\frac{2\Delta_0}{k_B T_c} \approx 3.53, \quad (3.12)$$

比 d 波超导体的值略小些.

在金属超导体中, $2\Delta_0/k_B T_c$ 的值相对 3.53 的偏离是表征超导耦合强弱的一个特征量. 但在高温超导材料中, 不同的超导体以及不同的实验方法得到的 $2\Delta_0/k_B T_c$ 值是不一样的. 最佳掺杂或是过掺杂高温超导体 $2\Delta_0/k_B T_c$ 的值在 4.28 附近, 和 BCS 理论所预言的值基本是一致的; 但在欠掺杂高温超导体中, $2\Delta_0/k_B T_c$ 的值随掺杂浓度的减小增加的非常快, 比 4.28 大很多, 这可能是高温超导能隙函数相位的涨落和强各向异性造成的.

严格讲, $\Delta_k = \cos 2\varphi$ 只在节点附近才是对 d 波超导能隙函数的一个好的描述, 所以由这个能隙函数所得到的 $2\Delta_0/k_B T_c$ 的值也只是在低能极限才成立. 而实验测量的可能是 $2\Delta_0/k_B T_c$ 在整个费米面上的平均, 也可能是 k 空间某一方向上 Δ_k 与 $k_B T_c$ 的比值, 因此实验测量到的 $2\Delta_0/k_B T_c$ 值涨落会很大. 此外, 强耦合效应、反铁磁涨落等对 $2\Delta_0/k_B T_c$ 的值也有修正. 因此, 不能简单的用 $2\Delta_0/k_B T_c$ 的值来判断超导电子配对的对称性.

为了求解 Δ 随温度的变化关系, 我们在方程 (3.3) 的两边同时减去与方程左边形式相同但 $\beta \rightarrow \infty$ 的项, 在 $\omega_0 \gg \Delta_0$ 条件下, 利用 (3.7) 式并经过简单计算就可得

$$\langle \gamma_\varphi^2 \rangle_{FS} \ln \frac{\Delta_0}{\Delta(T)} = \int_0^{\omega_0} d\xi \int_{-\pi}^{\pi} \frac{d\varphi}{2\pi} \frac{\gamma_\varphi^2}{\sqrt{\xi^2 + \Delta^2 \gamma_\varphi^2}} \left(1 - \tanh \frac{\beta \sqrt{\xi^2 + \Delta^2 \gamma_\varphi^2}}{2} \right), \quad (3.13)$$

其中, $\langle \gamma_\varphi^2 \rangle_{FS}$ 是 γ_φ^2 在费米面上的平均, 对 s 和 d 波超导体分别等于 1 和 $1/2$.

在 s 波超导体中, 由于不存在低能元激发, 可以证明 $\Delta(T)$ 在低温下将随温度降低指数趋近于 Δ_0 , 近似由下式给出:

$$\Delta(T) = \Delta_0 - \sqrt{2\pi k_B T \Delta_0} \exp \left(-\frac{\Delta_0}{k_B T} \right) \quad (T \ll T_c). \quad (3.14)$$

d 波超导体中, (3.13) 式经过简单的变量代换可变为

$$\pi \ln \frac{\Delta_0}{\Delta(T)} = \int_0^{\omega_0} d\xi \int_0^1 \frac{dx}{\sqrt{1-x^2}} \frac{4x^2}{\sqrt{\xi^2 + \Delta^2 x^2}} \left(1 - \tanh \frac{\beta \sqrt{\xi^2 + \Delta^2 x^2}}{2} \right). \quad (3.15)$$

低温下，积分主要是 $x < k_B T / \Delta$ 部分的贡献，分母中 $\sqrt{1 - x^2}$ 项近似为 1。这时，(3.15) 式变为

$$\pi \ln \frac{\Delta_0}{\Delta(T)} = \frac{1}{\beta^3 \Delta^3} \int_0^{\beta \omega_0} dy \int_0^{\beta \Delta} dx \frac{4x^2}{\sqrt{x^2 + y^2}} \left(1 - \tanh \frac{\sqrt{x^2 + y^2}}{2} \right). \quad (3.16)$$

因为低温下 $\omega_0 \gg k_B T$, $\Delta \gg k_B T$, 所以等式右边的积分上限均可取为 $+\infty$ 。这时，(3.16) 式变为

$$\pi \ln \frac{\Delta_0}{\Delta(T)} = \frac{1}{\beta^3 \Delta^3} \int_0^\infty dy \int_0^\infty dx \frac{4x^2}{\sqrt{x^2 + y^2}} \left(1 - \tanh \frac{\sqrt{x^2 + y^2}}{2} \right). \quad (3.17)$$

由此不难求得 $\Delta(T)$ 的解为

$$\Delta(T) = \Delta_0 \exp \left[-\alpha_0 \frac{k_B^3 T^3}{\Delta^3(T)} \right] \approx \Delta_0 \left(1 - \alpha_0 \frac{k_B^3 T^3}{\Delta_0^3} \right), \quad (3.18)$$

其中，

$$\alpha_0 = \int_0^\infty r^2 \left(1 - \tanh \frac{r}{2} \right) \approx 3.606. \quad (3.19)$$

(3.19) 式的结果表明，低温下 d 波超导体的 $\Delta(T)$ 以温度的三次方趋近于 Δ_0 ，这与 s 波超导体 $\Delta(T)$ 的低温行为是定性不同的。

在 T_c 附近， Δ 是小量，方程 (3.3) 可通过对 Δ 的级数展开求解，将其近似到 Δ^2 项，为

$$gN_F \left[\langle \gamma_\varphi^2 \rangle_{FS} \int_{-\omega_0}^{\omega_0} d\xi \frac{\tanh(\beta\xi/2)}{\xi} + \langle \gamma_\varphi^4 \rangle_{FS} \Delta^2 p(T) \right] \approx 1, \quad (3.20)$$

其中，

$$p(T) = \int_0^{\omega_0} d\xi \left[\frac{\beta \operatorname{sech}^2(\beta\xi/2)}{4\xi^2} - \frac{\tanh(\beta\xi/2)}{2\xi^3} \right]. \quad (3.21)$$

利用 (3.4) 式，可将 (3.20) 式化简成下面的形式：

$$\langle \gamma_\varphi^2 \rangle_{FS} \ln \frac{T_c}{T} + \langle \gamma_\varphi^4 \rangle_{FS} \Delta^2 p(T) \approx 0. \quad (3.22)$$

因此 $\Delta(T)$ 的解为

$$\Delta(T) = \left[\frac{\langle \gamma_\varphi^2 \rangle_{FS}}{\langle \gamma_\varphi^4 \rangle_{FS} p(T)} \ln \frac{T}{T_c} \right]^{1/2} = \left[-\frac{\langle \gamma_\varphi^2 \rangle_{FS} k_B^2 T^2}{\langle \gamma_\varphi^4 \rangle_{FS} g_0} \ln \frac{T}{T_c} \right]^{1/2}, \quad (3.23)$$

式中，

$$g_0 = - \int_0^\infty dx \left[\frac{\operatorname{sech}^2(x/2)}{4x^2} - \frac{\tanh(x/2)}{2x^3} \right] \approx 0.107.$$

当 $T_c - T \ll T_c$ 时, 将近似关系

$$\ln \frac{T}{T_c} \approx - \left(1 - \frac{T}{T_c} \right)$$

代入 (3.23) 式, 即可求出 $\Delta(T)$ 的近似式为

$$\Delta(T) \approx c_2 k_B T_c \sqrt{1 - \frac{T}{T_c}} \quad (3.24)$$

其中,

$$c_2 = \left[\frac{\langle \gamma_\varphi^2 \rangle_{\text{FS}}}{\langle \gamma_\varphi^4 \rangle_{\text{FS}} g_0} \right]^{1/2} \quad (3.25)$$

对 s 和 d 波超导体分别等于 3.063 和 3.537.

在全温度区间, 能隙方程可通过数值方法求解. 图 3.1 给出了 s 和 d 波超导体的能隙随温度的变化曲线, 整体而言, 两者的差别很小. 但在低温下, d 波的 Δ 是随 T^3 变化的, s 波的 Δ 是随 T 指数衰减的.

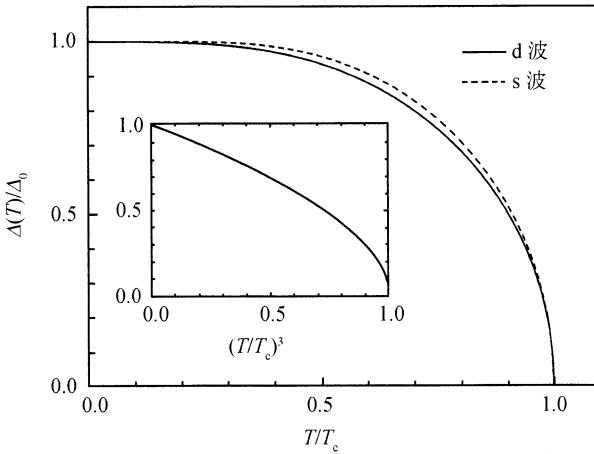


图 3.1 能隙 $\Delta(T)/\Delta_0$ 随温度 T/T_c 的变化关系

插图是 d 波超导体 $\Delta(T)/\Delta_0$ 随 $(T/T_c)^3$ 变化的规律

3.2 态 密 度

超导准粒子元激发的态密度 $\rho(\omega)$ 是描述超导态的一个重要物理量. 在给定准粒子能量 - 动量色散关系 $E_k = \sqrt{\xi_k^2 + \Delta_k^2}$ 情况下, 态密度可通过其定义式直接求出:

$$\rho(\omega) = \frac{1}{V} \sum_k \delta(\omega - E_k) = \int_0^{2\pi} \frac{d\varphi}{2\pi} \int d\xi \rho_0(\xi) \delta(\omega - \sqrt{\xi^2 + \Delta^2 \gamma_\varphi^2}). \quad (3.26)$$

在低能情况下, $\rho_0(\xi) \approx N_F$, $\rho(\omega)$ 近似由下式给出:

$$\rho(\omega) = N_F \int_0^{2\pi} \frac{d\varphi}{2\pi} \operatorname{Re} \frac{\omega}{\sqrt{\omega^2 - \Delta^2 \gamma_\varphi^2}}. \quad (3.27)$$

(3.27) 式表明, 各向同性 s 波超导体的 $\rho(\omega)$ 只是在 $\omega > \Delta$ 时才不为零:

$$\rho(\omega) = \frac{N_F \omega \theta(\omega - \Delta)}{\sqrt{\omega^2 - \Delta^2}}, \quad (3.28)$$

这是 s 波超导体元激发存在能隙的自然结果. 当 $\omega \gg \Delta$ 时, s 波超导体的 $\rho(\omega)$ 和正常态的态密度 N_F 近似相等, 但当 $\omega = \Delta$ 时, $\rho(\omega)$ 呈平方根发散. $\rho(\omega)$ 在 $\omega = \Delta$ 时的这种发散对超导体的许多性质都有很大的影响, 例如, 金属超导体中核磁共振自旋 - 晶格弛豫率在 $\omega = \Delta$ 时的相干峰以及光导在 $\omega = 2\Delta$ 时的发散等物理现象都是态密度发散造成的.

d 波超导体的态密度由下式决定:

$$\rho(\omega) = N_F \int \frac{d\varphi}{2\pi} \operatorname{Re} \frac{\omega}{\sqrt{\omega^2 - \Delta^2 \cos^2(2\varphi)}}. \quad (3.29)$$

当 $\omega > \Delta$ 时, 经过简单的变量代换, $\rho(\omega)$ 可以写成下面的形式:

$$\rho(\omega) = \frac{2N_F}{\pi} \int_0^1 dx \frac{1}{\sqrt{1-x^2} \sqrt{1-(\Delta/\omega)^2 x^2}}, \quad (3.30)$$

等式右边的是椭圆积分; 而当 $\omega < \Delta$ 时, $\rho(\omega)$ 为

$$\rho(\omega) = \frac{2N_F \omega}{\pi \Delta} \int_0^1 dx \frac{1}{\sqrt{1-x^2} \sqrt{1-(\omega/\Delta)^2 x^2}}. \quad (3.31)$$

由于存在能隙节点, d 波超导体的准粒子能量 - 动量色散关系在节点附近是线性的, 由 (3.31) 式可以证明低能态密度 $\rho(\omega)$ 也是线性的:

$$\rho(\omega) \approx \frac{N_F \omega}{\Delta}, \quad \omega \ll \Delta \quad (3.32)$$

这是 d 波或其他由能隙节点的超导体的一个特征性质, 对 d 波超导体的低能或低温性质有非常大的影响.

当 $\omega > \Delta$ 并且趋向于 Δ 时, (3.30) 式中的椭圆积分可近似积出, 结果为

$$\rho(\omega \rightarrow \Delta^+) \approx \frac{N_F}{\pi} \ln \frac{8}{1 - \Delta/\omega}, \quad (3.33)$$

而当 $\omega < \Delta$ 并且趋向于 Δ 时,

$$\rho(\omega \rightarrow \Delta^-) \approx \frac{N_F \omega}{\pi \Delta} \ln \frac{8}{1 - \omega/\Delta}. \quad (3.34)$$

上面的结果表明 $\rho(\omega)$ 在 $\omega = \Delta$ 处对数发散, 弱于 s 波超导体的平方根发散. $\rho(\omega)$ 的这种发散也会导致核磁共振自旋 - 晶格弛豫率在 $\omega = \Delta$ 的相干峰以及光导在 $\omega = 2\Delta$ 处的发散. 但在实际的 d 波超导体中, 这个发散很容易被强耦合、无序散射和其他效应消除或掩盖, 实验上可能观测不到和 $\rho(\omega)$ 发散有关的物理现象.

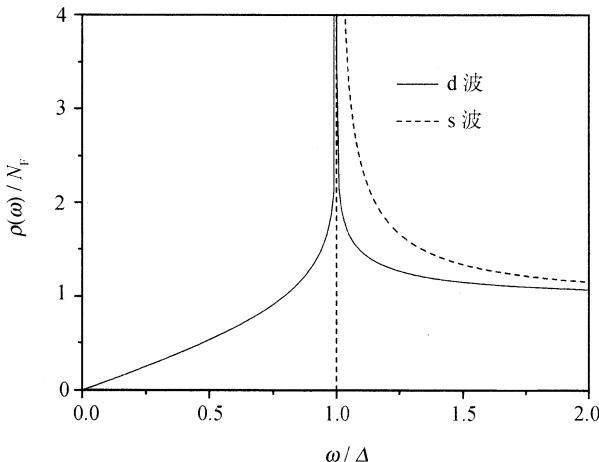


图 3.2 d 波和 s 波超导体的态密度

3.3 熵

熵是度量超导准粒子激发混乱度的一个物理量, 可通过自由能和内能来计算. 对弱耦合 BCS 超导体, 自由能与准粒子的能量关系为

$$F = -\frac{2}{V\beta} \sum_k \ln (1 + e^{-\beta E_k}), \quad (3.35)$$

系数 2 是因为有两支简并准粒子元激发. 利用准粒子的态密度 $\rho(\omega)$, 自由能也可写成下面的形式:

$$F = -\frac{2}{\beta} \int d\omega \rho(\omega) \ln (1 + e^{-\beta\omega}). \quad (3.36)$$

很显然, 自由能随温度的变化完全由准粒子的态密度所决定. 原则上, 其他热力学量可通过自由能得到, 因此其他热力学量随温度的变化关系也完全由准粒子的态密度所决定.

内能和熵也可用准粒子的能量表示出来。根据定义，结果为

$$U = \frac{2}{V} \sum_k E_k f(E_k) = 2 \int d\omega \omega \rho(\omega) f(\omega), \quad (3.37)$$

$$\begin{aligned} S &= \frac{U - F}{T} = \frac{2}{VT} \sum_k [E_k f(E_k) + k_B T \ln(1 + e^{-\beta E_k})] \\ &= 2k_B^2 T \int dx \rho(k_B T x) \left[\frac{x}{1 + e^x} + \ln(1 + e^{-x}) \right]. \end{aligned} \quad (3.38)$$

熵随温度的变化关系可根据 (3.37), (3.38) 式，通过数值计算得到。图 3.3 比较 d 波和 s 波 BCS 超导体的熵随温度的变化关系。两种超导体熵的差别主要在低温区间，s 波超导体的熵随温度的降低比 d 波超导体快的多。在低能极限，d 波超导准粒子的态密度

$$\rho(k_B T x) \approx \frac{N_F k_B T x}{\Delta(T)}, \quad (3.39)$$

是随温度线性变化的，因此低温下的熵

$$S \approx \frac{\alpha_1 N_F k_B^3 T^2}{\Delta(T)}, \quad T \ll T_c, \quad (3.40)$$

是随 T^2 改变的，与 s 波超导体中熵的指数衰减行为不一样。 (3.40) 式中，

$$\alpha_1 = 2 \int_0^\infty dx \left[\frac{x^2}{1 + e^x} + x \ln(1 + e^{-x}) \right] = \frac{9\zeta(3)}{2} \approx 5.41.$$

同样，可以证明低温下自由能 F 和内能 U 是近似随 T^3 线性变化的。

当 $T < T_c$ 并接近于 T_c 时， Δ_k 是小量， S 可按 Δ_k 展开，近似到 Δ_k^2 项，d 波超导体的熵为

$$\begin{aligned} S(T) &\approx S_N(T) - \frac{1}{V k_B T^2} \sum_k \frac{e^{\beta \xi_k} \Delta_k^2}{(1 + e^{\beta \xi_k})^2} \\ &\approx S_N(T) - c_1^2 k_B^2 N_F \langle \gamma_\varphi^2 \rangle (T_c - T). \end{aligned} \quad (3.41)$$

这里， $S_N(T)$ 是正常态的熵延拓到 T_c 以下所对应的值。超导相比正常相有序，其熵要小于正常态电子的熵。图 3.3 表明，在 T_c 之下，s 波和 d 波超导体的熵都是线性趋近于 T_c 时的值，但斜率不一样。

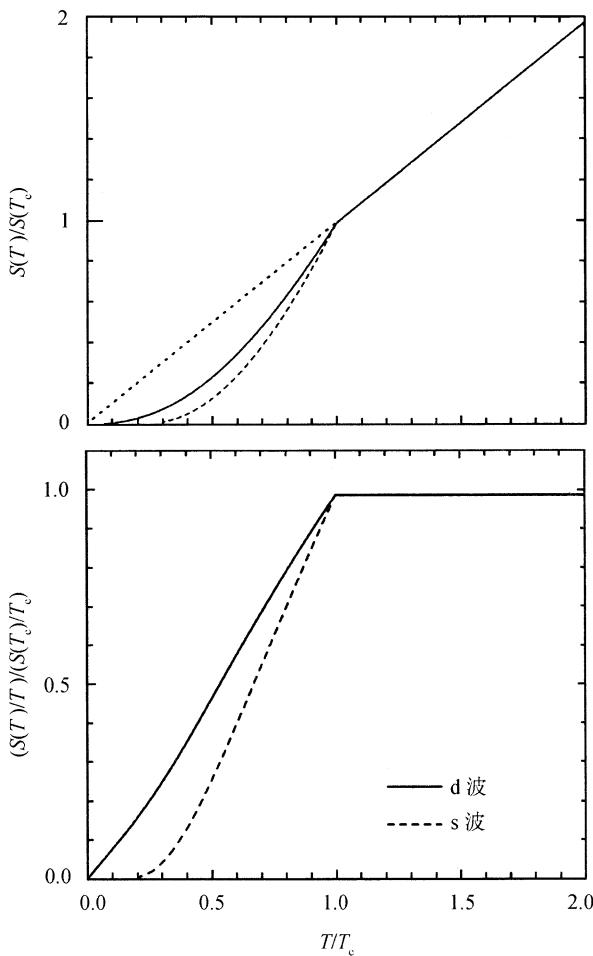


图 3.3 归一化的 d 波和 s 波超导体熵随温度的变化关系

当 $T > T_c$ 时, 不存在超导, $S(T)$ 就是正常态电子的熵 S_N . 在 $\rho_0(\omega) \approx N_F$ 近似下, $S_N(T)$ 是温度的线性函数:

$$S_N \approx \frac{2\pi^2}{3} N_F k_B^2 T, \quad T > T_c. \quad (3.42)$$

很显然, 如果对 $T > T_c$ 正常态的熵向低温做线性外插, 那么曲线要通过原点. 这个性质表明, 尽管在低温下, 由于超导电子的配对, 熵要减小, 但当温度达到 T_c 时, 熵要恢复到正常态的值. 这是微观状态数守恒的表现. 如果温度达到 T_c 时, 熵还未达到高温熵做线性外插时在 T_c 的值, 那么 T_c 以下熵的减小就不完全是超导

凝聚造成的，还存在其他物理效应造成的熵减小。

图 3.4 为 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ 高温超导体在不同掺杂浓度下熵随温度变化的实验曲线^[52]。熵的这个结果是首先通过差分比热方法测得系统比热，然后对比热做积分得到的。在过掺杂区，例如 $x = 0.97$ 的曲线，熵的行为和图 3.3 所示的理想 BCS 超导体的行为定性是一样的，在 T_c 以上，熵随温度线性变化，并且向低温的延长线过原点。

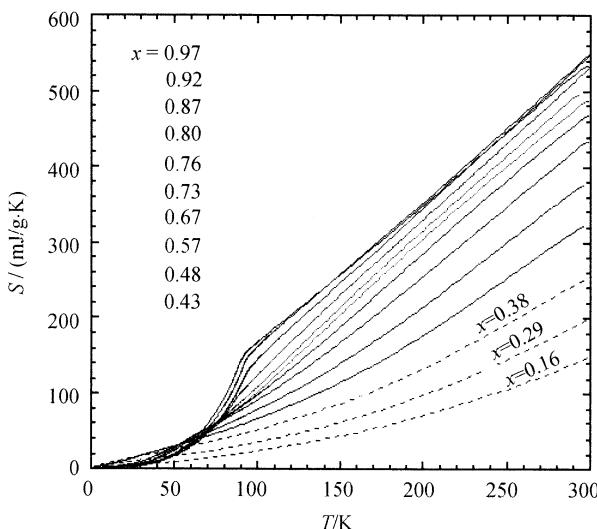


图 3.4 不同掺杂浓度下 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ 高温超导体的熵随温度的变化曲线 (引自文献 [52])

x 的值越大，掺杂浓度越高

在欠掺杂区，例如 $x = 0.38$ 的曲线，熵随温度的变化出现了定性的不同。首先，熵在超导相变点没有明显的打折，从熵随温度的变化曲线几乎无法判断超导相变是在什么温度发生的。其次，如果将 $T \sim 300\text{K}$ 附近熵的曲线向零温做线性外插，可以发现外插曲线不会过原点，并且 $T = 0$ 时外插得到的熵的值为负的。这表明，在欠掺杂区，熵的缺失不完全是超导凝聚导致的。这些额外缺失的熵说明，即使是在非超导态，低能态密度也是像在超导态中一样受到压制。

正常态中低能态密度的减小意味着这个系统存在与超导能隙相似的某种能隙，由于这种能隙的存在导致了态密度的减小，但不像超导能隙会形成相干凝聚。这种与超导能隙有一定的相似性，但并不产生超导相干凝聚的能隙被称之为赝能隙。赝能隙的出现对高温超导的物理性质有很大的影响，以致比热、磁化率、电阻等大量热力学和输运物理量的反常，低温熵的缺失只是其中的一种反常。

3.4 比 热

比热可通过熵求出。根据定义及 (3.38) 式，可得

$$C = T \frac{\partial S}{\partial T} = \frac{2}{V} \sum_{\mathbf{k}} E_k \frac{\partial f(E_k)}{\partial T}. \quad (3.43)$$

要强调的是，超导准粒子的能量色散关系 E_k 是与温度相关的， $\partial E_k / \partial T$ 不等于 0，因此，

$$C = \frac{2}{k_B V} \sum_{\mathbf{k}} \frac{e^{\beta E_k}}{(1 + e^{\beta E_k})^2} \left(\frac{E_k^2}{T^2} - \frac{E_k}{T} \frac{\partial E_k}{\partial T} \right). \quad (3.44)$$

很显然， $C \neq \partial U / \partial T$ ，这是超导相中粒子数不守恒的结果。

低温下， Δ_k 随温度的变化比较小，比热与能量为 T 的尺度上准粒子元激发的数量成正比，主要是 (3.44) 式中第一项的贡献。对 s 波超导体，低能态密度为零，比热在低温下是温度的指数衰减函数。而对 d 波超导体，低能态密度是线性的，根据熵的结果 (3.40) 式，可得低温下的比热为

$$C \approx \frac{2\alpha_1 N_F k_B^3 T^2}{\Delta(T)}. \quad (3.45)$$

与之相比较，s 波超导体的低温比热为

$$C \approx \frac{2\sqrt{2\pi} N_F \Delta_0^{5/2}}{k_B T^{3/2}} e^{-\Delta_0/k_B T}, \quad (3.46)$$

是随温度指数衰减的。

在 T_c 附近， $\Delta(T)$ 由 (3.24) 式给出， E_k 对温度的导数是有限的，比热在 T_c 是不连续的。当 $T > T_c$ 时， C 就是正常态电子的比热，其值为

$$C_N(T) = \frac{2}{k_B T^2 V} \sum_{\mathbf{k}} \frac{\xi_k^2 e^{\beta \xi_k}}{(1 + e^{\beta \xi_k})^2} \approx \frac{2\pi^2}{3} k_B^2 N_F T \quad (3.47)$$

与超导配对对称性无关。当 $T < T_c$ 时，(3.44) 式中的第二项有贡献，比热在 T_c 点的跳跃 $\Delta C(T_c) = C(T_c^-) - C(T_c^+)$ 由 (3.48) 式决定：

$$\Delta C(T_c) = \frac{c_1^2 k_B}{V} \sum_{\mathbf{k}} \frac{e^{\beta \xi_k}}{(1 + e^{\beta \xi_k})^2} \gamma_{\varphi}^2 \approx c_1^2 k_B^2 N_F T_c \langle \gamma_{\varphi}^2 \rangle_{FS}. \quad (3.48)$$

利用 $C_N(T)$ 的结果，我们求得 ΔC 与 C_N 在 T_c 的比值为

$$\frac{\Delta C(T_c)}{C_N(T_c)} = \frac{3c_1^2 \langle \gamma_{\varphi}^2 \rangle_{FS}}{2\pi^2}, \quad (3.49)$$

在 s 和 d 波超导体中分别等于 1.43 和 0.95. d 波超导体的比热在 T_c 的跳跃比 s 波超导体的小.

从上面的讨论可以看出, s 和 d 波超导体比热的差别主要在两个方面: 一是在低温下, s 波超导体的比热是随温度指数衰减的, 而 d 波超导体的比热是随 T^2 减小的; 二是 s 波超导体的比热在 T_c 的跳跃比 d 波超导体高, 在 T_c 附近 s 波超导体的比热值要大些. 这些差别从图 3.5 所示的理想 s 和 d 波超导体的比热系数 $\gamma = C_v(T)/T$ 随温度的变化曲线中也可清楚看出.

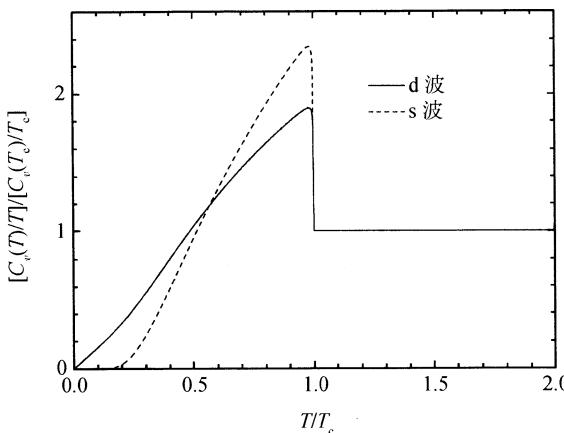


图 3.5 d 波和 s 波超导体比热与温度的比值 C_v/T 随温度的变化曲线

图 3.6 为通过差分比热方法测量得到的 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ 高温超导体在不同掺杂浓度下的比热系数 $\gamma = C_v(T)/T$ 随温度的变化曲线^[52]. 同熵一样, 比热在欠掺杂和过掺杂区域的行为是很不一样的. 事实上, 图 3.4 中熵的曲线就是根据这组比热曲线对温度积分得到的. 在过掺杂区, 例如 $x = 0.97$ 的曲线, 实验结果和图 3.5 所示的 d 波超导体的比热行为是定性一致的. 但有两点不完全一样. 一是比热在 T_c 处的跳跃比弱耦合 d 波超导体的理论值要大, 和 s 波超导体的值比较接近. 这个相对比较大的跳跃到底是高温超导体的本征行为, 还是由于实验误差造成的, 其原因目前尚不清楚. 二是 d 波超导体的 γ 在低温下应是 T 的线性函数, 但实验结果是随 T^2 变化的. 这个差别可能是杂质散射造成的. 当杂质散射起作用时, 低能准粒子的态密度要从线性关系变为对能量的平方依赖关系, 低温比热系数 γ 也随之变成 T^2 的函数. 有关杂质散射对比热的影响, 在第 8 章将有详细的讨论.

在欠掺杂区, 比热在 T_c 的跳跃被明显压制, 而且和过掺杂样品不一样, 比热系数 γ 在 T_c 之上就开始下降, 且开始下降的温度是随着掺杂浓度的降低而上升的. γ 在超导相中的降低是由于准粒子激发存在能隙造成的. 在正常态, γ 的减少意味着被激发电子态密度的减少, 也意味着像在超导态中一样存在某种能隙, 抑制了电

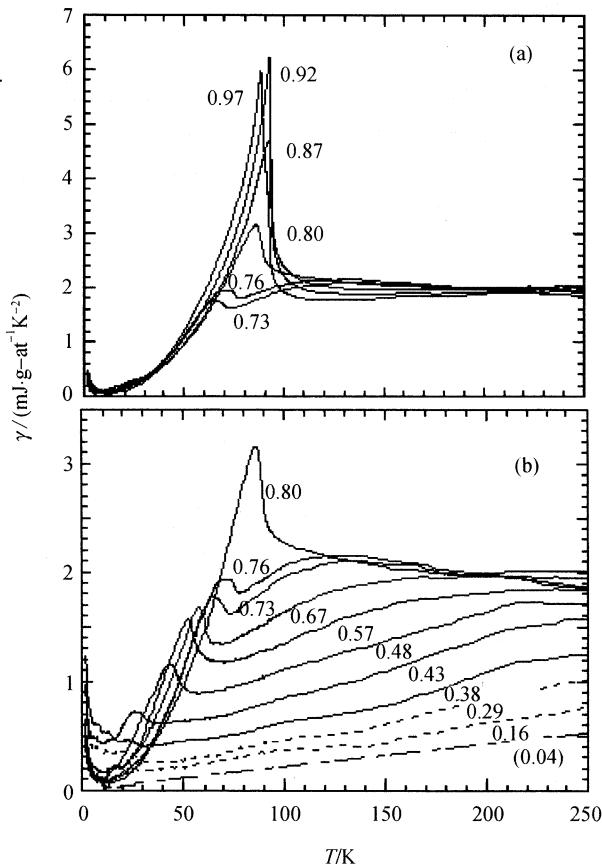


图 3.6 不同掺杂浓度下 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ 高温超导体的比热系数 $\gamma = C_v(T)/T$ (引自文献 [52])

子的激发. γ 的这种减小是高温超导正常态中存在赝能隙的一个证据. 在对赝能隙的起源及物理性质的了解还不是很清楚的情况下, 目前还很难对欠掺杂的比热曲线做定量分析.

在低温下, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ 的比热出现上翘. 这种上翘是磁性杂质引起的. 在 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4+\delta}$ 超导体中, 磁性杂质的贡献要小得多, 比热曲线没有上翘, 而且实验发现比热在非常低温下依然遵循 T^2 关系^[53], 和 d 波超导体的理论预计是一致的, 支持高温超导为 d 波电子配对的理论.

3.5 连续极限下 d 波超导体的能隙算符

在动量空间, d 波超导体的能隙函数是对角的, 形式上比较简单. 但在研究一

个没有平移不变的系统，如磁通涡线或无序杂质系统中的准粒子激发时，在实空间处理 BCS 平均场方程（亦即 BdG 方程）更方便些。对于高温超导这样的格点系统，BdG 方程是离散的，一般要用数值方法求解，很难得到解析解。但在研究低能准粒子元激发性质时，晶体结构变得不重要，通常是取连续极限，并对哈密顿量做线性化近似，化简 BdG 方程。这是研究 d 波超导体的低能电磁响应以及标度行为时经常采用的方法。为此，让我们引入能隙算符 $\hat{\Delta}$ ，当它作用到波函数 $\psi(\mathbf{r})$ 上时，其结果为

$$\hat{\Delta}\psi(\mathbf{r}_1) = \int d\mathbf{r}_2 \Delta\left(\frac{\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2}{2}, \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2\right) \psi(\mathbf{r}_2). \quad (3.50)$$

(3.50) 式就是能隙算符的定义式。序参量 Δ 由 (3.51) 式确定：

$$\Delta(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = -v(\mathbf{r}) \langle \psi_{\uparrow}(\mathbf{r}_1) \psi_{\downarrow}(\mathbf{r}_2) \rangle, \quad (3.51)$$

$\mathbf{R} = (\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)/2$, $\mathbf{r} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2$, $v(\mathbf{r})$ 是电子之间的配对相互作用。

利用能隙算符，BdG 方程 (1.25) 可以被表示成下面的形式：

$$i\hbar\partial_t \psi = \hat{H}\psi, \quad (3.52)$$

\hat{H} 为 BCS 平均场哈密顿量：

$$\hat{H} = \begin{pmatrix} \hat{h} + U(\mathbf{r}) - \varepsilon_F & \hat{\Delta} \\ \hat{\Delta}^\dagger & -\hat{h}^* - U(\mathbf{r}) + \varepsilon_F \end{pmatrix}, \quad (3.53)$$

$\psi = (u, v)$, ε_F 是费米能, $U(\mathbf{r})$ 是无序散射势, \hat{h} 是动能项

$$\hat{h} = \frac{1}{2m} \left(-i\hbar\nabla - \frac{e}{c} \mathbf{A} \right)^2.$$

为了求出 d 波超导体能隙算符的具体形式，可首先对相对坐标 \mathbf{r} 做傅里叶变换，将 Δ 写成如下形式：

$$\Delta(\mathbf{R}, \mathbf{k}) = \int d\mathbf{r} \Delta(\mathbf{R}, \mathbf{r}) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}.$$

超导体的对称性表现在 $\Delta(\mathbf{R}, \mathbf{k})$ 对相对动量 \mathbf{k} 的依赖关系上。 $d_{x^2-y^2}$ 波超导体的 $\Delta(\mathbf{R}, \mathbf{k})$ 在连续极限下为

$$\Delta(\mathbf{R}, \mathbf{k}) = \Delta_0(\mathbf{R}) \frac{k_x^2 - k_y^2}{k_F^2}, \quad (3.54)$$

k_F 为费米动量。 $\Delta_0(\mathbf{R})$ 是金兹堡 – 朗道理论中的序参量，与配对对称性无关。

对 $\Delta(\mathbf{R}, \mathbf{k})$ 做逆变换, 返回坐标空间, 并将结果代入 (3.50) 式, 就得

$$\begin{aligned} & k_F^2 \hat{\Delta} \psi(\mathbf{r}_1) \\ &= - \int d\mathbf{r}_2 \Delta_0 \left(\frac{\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2}{2} \right) (\partial_{xx}^2 - \partial_{yy}^2) \delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) \psi(\mathbf{r}_2), \\ &= -\partial_{xx}^2 \Delta_0(\mathbf{r}_1) \psi(\mathbf{r}_1) + \partial_x \frac{\partial \Delta_0(\mathbf{r}_1)}{\partial x} \psi(\mathbf{r}_1) - \frac{1}{4} \frac{\partial^2 \Delta_0(\mathbf{r}_1)}{\partial x^2} \psi(\mathbf{r}_1) - (\partial_x \rightarrow \partial_y). \end{aligned}$$

利用等式

$$\{\partial_x, f(\mathbf{r})\} = 2\partial_x f(\mathbf{r}) - \frac{\partial f(\mathbf{r})}{\partial x}$$

就得到 $\hat{\Delta}$ 在连续极限下的表达式:

$$\hat{\Delta} = \frac{1}{4p_F^2} \{p_x, \{p_x, \Delta_0(\mathbf{r})\}\} - \frac{1}{4p_F^2} \{p_y, \{p_y, \Delta_0(\mathbf{r})\}\}, \quad (3.55)$$

其中, $p_F = \hbar k_F$, p_x 和 p_y 是动量算符, $\{a, b\} = ab + ba$ 是反对易算式.

在讨论低能性质时, 只有能隙节点附近的准粒子激发有贡献. 这时, 可对哈密顿量在节点附近按动量做展开, 并做近似, 只保留动量的线性项, 忽略动量的高阶项. $d_{x^2-y^2}$ 波超导体有四个节点, 这种线性化过程要对每一个节点分别处理. 下面以 $\mathbf{k}_1 = (k_F/\sqrt{2}, k_F/\sqrt{2})$ 节点为例, 对哈密顿量线性化, 但结果可直接推广到其他节点.

所谓在 $\mathbf{k}_1 = (k_F/\sqrt{2}, k_F/\sqrt{2})$ 节点附近的线性化, 就是以 \mathbf{k}_1 作为新的参照系的波矢, 将哈密顿量经过变换投影到这个新的参照系中. 对于波函数, 这个坐标变换就是将波函数 $\psi(\mathbf{r})$ 写成动量为 \mathbf{k}_1 的平面波与新坐标系中波函数 $\tilde{\psi}(\mathbf{r})$ 的乘积形式:

$$\psi(\mathbf{r}) = e^{ik_F(x+y)/\sqrt{2}} \tilde{\psi}(\mathbf{r}). \quad (3.56)$$

(3.56) 式相当于分离“质心”运动与“相对”运动的波函数, 线性化就是求 $\tilde{\psi}(\mathbf{r})$ 所满足的近似方程.

将 (3.56) 式代入 (3.52) 式, 并经过简单化简, 保留到动量的一阶项, 就得到如下线性化的 BdG 方程:

$$i\hbar \partial_t \tilde{\psi} \approx \hat{H}_0 \tilde{\psi}, \quad (3.57)$$

其中, \hat{H}_0 是动量的线性函数,

$$\hat{H}_0 = \begin{pmatrix} \frac{v_F}{\sqrt{2}} (\hat{x} + \hat{y}) \cdot (\mathbf{p} - \frac{e}{c} \mathbf{A}) + U & \frac{1}{\sqrt{2} p_F} \{p_x - p_y, \Delta_0(\mathbf{r})\} \\ \frac{1}{\sqrt{2} p_F} \{p_x - p_y, \Delta_0^*(\mathbf{r})\} & \frac{v_F}{\sqrt{2}} (\hat{x} + \hat{y}) \cdot (\mathbf{p} + \frac{e}{c} \mathbf{A}) - U \end{pmatrix}, \quad (3.58)$$

被忽略的项为

$$\hat{H}_1 = \begin{pmatrix} \hat{h} & \hat{\Delta} \\ \hat{\Delta}^\dagger & -\hat{h}^* \end{pmatrix}, \quad (3.59)$$

\hat{H}_1 是动量的高幂次项.

在节点附近, 准粒子激发能近似由 \hat{H}_0 的本征值决定:

$$\varepsilon_p = \sqrt{(v_F \hbar k_\perp)^2 + \left(\frac{\Delta_0 k_{//}}{k_F}\right)^2}, \quad (3.60)$$

k_\perp 和 $k_{//}$ 分别为准粒子垂直和平行于费米面的波矢. 当系统的温度等于 T 时, 特征能量为

$$\langle \hat{H}_0 \rangle \sim \varepsilon_p \sim k_B T. \quad (3.61)$$

由此, 可求得相应的特征波矢为

$$k_\perp \sim \frac{T}{\sqrt{2} v_F} \quad (3.62)$$

$$k_{//} \sim \frac{T \hbar k_F}{\sqrt{2} \Delta_0} \gg k_\perp. \quad (3.63)$$

不等式在 $\varepsilon_F \gg \Delta_0$ 的条件下成立. 从这个特征动量, 可估计 \hat{H}_1 的数量级. 由于 $k_{//} \gg k_\perp$, 可以证明 \hat{H}_1 中最大项为

$$\langle \hat{H}_1 \rangle \sim \frac{1}{2} \left(\frac{k_B T}{\Delta_0} \right)^2 \varepsilon_F. \quad (3.64)$$

因此,

$$\frac{\langle \hat{H}_1 \rangle}{\langle \hat{H}_0 \rangle} \sim \frac{k_B T \varepsilon_F}{2 \Delta_0^2}. \quad (3.65)$$

由此可知线性化近似 ($\langle \hat{H}_1 \rangle \ll \langle \hat{H}_0 \rangle$) 成立的条件为

$$T \ll \frac{2 \Delta_0^2}{k_B \varepsilon_F}. \quad (3.66)$$

上面的结果很容易就可推广到 d_{xy} 波超导体中. $\Delta(\mathbf{R}, \mathbf{k})$ 在连续极限下的形式为

$$\Delta(\mathbf{R}, \mathbf{k}) = \Delta_0(\mathbf{R}) \frac{k_x k_y}{k_F^2}. \quad (3.67)$$

由此, 可证明能隙算符为

$$\hat{\Delta} = -\frac{1}{4k_F^2} \left\{ \frac{\partial}{\partial y}, \left\{ \frac{\partial}{\partial x}, \Delta_0(\mathbf{r}) \right\} \right\} = \frac{1}{4p_F^2} \{ p_y, \{ p_x, \Delta_0(\mathbf{r}) \} \}. \quad (3.68)$$

(3.68) 式也可通过将坐标轴旋转 45° 从 (3.55) 式得到. 线性化的哈密顿量则为

$$\hat{H}_0 = \begin{pmatrix} v_F(p_x - \frac{e}{c}A_x) + U & \frac{1}{2p_F}\{p_y, \Delta_0(\mathbf{r})\} \\ \frac{1}{2p_F}\{p_y, \Delta_0^*(\mathbf{r})\} & -v_F(p_x + \frac{e}{c}A_x) - U \end{pmatrix}. \quad (3.69)$$

3.6 d 波超导体准粒子的概率流和电流密度

d 波超导准粒子的概率密度和电荷密度的定义以及对应的流守恒方程的形式与在 s 波超导体中一样, 分别由 (1.28), (1.31), (1.29) 和 (1.32) 式给出. 由此, 从含时的博戈留波夫 – 德让纳方程出发, 就能导出 d 波超导体的准粒子概率流密度 \mathbf{J}_P 和电流密度 \mathbf{J}_Q 矢量. 不一样的的是, d 波超导体中能隙是非定域的, 对流矢量算符有贡献. 因此, d 波超导体中的两种流矢量算符的表达式比在 s 波超导体中复杂.

对 d 波超导体的 \mathbf{J}_P 和 \mathbf{J}_Q 推导与推导 s 波超导体中对应量的过程相似, 这里略去具体的推导过程, 直接给出推导的结果.

对于 $d_{x^2-y^2}$ 波超导体, 概率流矢量 \mathbf{J}_P 包含由动能所导致的对角项和能隙所导致的非对角项贡献之和, 由 (3.70) 式给出:

$$\mathbf{J}_P = \mathbf{J}_P^{(1)} + \mathbf{J}_P^{(2)}, \quad (3.70)$$

$$\mathbf{J}_P^{(1)} = \frac{\hbar}{m} \text{Im}(u^* \nabla u - v^* \nabla v), \quad (3.71)$$

$$\mathbf{J}_P^{(2)} = \frac{2}{\hbar k_F^2} \text{Im}[u^*(\hat{x}\partial_x - \hat{y}\partial_y)\Delta_0(\mathbf{r})v + v^*(\hat{x}\partial_x - \hat{y}\partial_y)\Delta_0^*(\mathbf{r})u]. \quad (3.72)$$

$\mathbf{J}_P^{(1)}$ 与超导配对的对称性无关, $\mathbf{J}_P^{(2)}$ 仅对 $d_{x^2-y^2}$ 波超导体成立.

准粒子的正常电流密度 \mathbf{J}_Q 和超导对称性无关, 与在 s 波超导体中的结果一样:

$$\mathbf{J}_Q = \frac{e\hbar}{m} \text{Im}(u^* \nabla u + v^* \nabla v). \quad (3.73)$$

但准粒子态所对应的超流密度 \mathbf{J}_S 则由 (3.74) 式决定:

$$\begin{aligned} \nabla \cdot \mathbf{J}_S = & \frac{e}{2\hbar k_F^2} \text{Im}(u^*\{\partial_x, \{\partial_x, \Delta_0(\mathbf{r})\}\}v - v^*\{\partial_x, \{\partial_x, \Delta_0^*(\mathbf{r})\}\}u) \\ & - (\partial_x \rightarrow \partial_y). \end{aligned} \quad (3.74)$$

对于平移不变的 d 波超导系统, $\Delta_0(\mathbf{r}) = \Delta_0$, 准粒子的波函数为

$$u(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \sqrt{\frac{1}{2} + \frac{\xi_k}{2E_k}}, \quad (3.75)$$

$$v(\mathbf{r}) = -\frac{\text{sgn}(k_x^2 - k_y^2)}{\sqrt{V}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \sqrt{\frac{1}{2} - \frac{\xi_k}{2E_k}}. \quad (3.76)$$

如果 \mathbf{k} 是实的，波函数没有衰减，概率流和电流密度矢量则为

$$\mathbf{J}_P^{(1)} = \frac{\hbar \xi_k \mathbf{k}}{m V E_k}, \quad (3.77)$$

$$\mathbf{J}_P^{(2)} = -\frac{2\Delta_0\Delta_k(k_x\hat{x} - k_y\hat{y})}{\hbar k_F^2 V E_k}, \quad (3.78)$$

$$\mathbf{J}_Q = \frac{e\hbar\mathbf{k}}{mV}, \quad (3.79)$$

$$\mathbf{J}_S = 0. \quad (3.80)$$

同 s 波超导体相比，只是概率流矢量多了 $\mathbf{J}_P^{(2)}$ 项，其他项和在 s 波超导体中一样。

第4章 超导准粒子的激发谱

4.1 单电子谱函数

单电子谱函数是表征相互作用电子系统的一个重要的物理量，描述的是湮没一个确定动量和能量的电子，或产生一个相反动量和能量的空穴，系统电子能态的改变。超导准粒子的谱函数包含了超导准粒子激发的大量信息，由此可以推断出准粒子的能量-动量色散关系、能隙函数随动量的变化及各向异性、准粒子的散射寿命等，是描述多电子相互作用及其各种电磁响应的基础。实验上，单电子谱函数 $A(k, \omega)$ 可通过角分辨光电子谱测量出来。

为了研究 d 波超导体准粒子激发谱的行为，让我们首先定义有限温度下超导电子的松原格林函数：

$$G(k, \tau - \tau') = - \left\langle T_\tau \begin{pmatrix} c_{k\uparrow}(\tau) \\ c_{-k\downarrow}(\tau) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_{k\uparrow}^\dagger(\tau') & c_{-k\downarrow}^\dagger(\tau') \end{pmatrix} \right\rangle. \quad (4.1)$$

$G(k, \tau)$ 是一个 2×2 矩阵，对角项是电子的正常传播子，而非对角项是电子的反常传播子，反映的是超导电子配对的信息。这里采用了电子的 Nambu 旋量表示。这个表示将产生和湮没算符放到同等地位来处理，使得我们可以像处理一个费米子数守恒的系统一样，用熟悉的格林函数理论来处理一个费米子数不守恒的系统，很适合超导问题的研究。

对 τ 做傅里叶变换，就得到频率空间的格林函数：

$$G(k, i\omega_n) = \int_0^\beta d\tau e^{i\omega_n \tau} G(k, \tau). \quad (4.2)$$

对于由 (1.11) 式所定义的 BCS 平均场哈密顿量，通过简单的矩阵对角化计算，可以求得单电子的格林函数表达式为

$$G^{(0)}(k, i\omega_n) = \frac{1}{i\omega_n - \xi_k \sigma_3 - \Delta_k \sigma_1}, \quad (4.3)$$

$\sigma_{1,3}$ 为泡利矩阵，上标 (0) 在此强调 $G^{(0)}(k, \omega)$ 是 BCS 平均场近似下的格林函数。

在用格林函数方法分析超导电子的电磁、杂质及热力学响应函数时，一般是把 $G^{(0)}(k, \omega)$ 取为零级格林函数，作为进一步分析的出发点。当电子受到其他电子、杂

质或声子散射时，平均场的格林函数要受到修正，修正后的格林函数由 (4.4) 式戴森方程 (Dyson equation) 决定：

$$G^{-1}(k, i\omega_n) = \left[G^{(0)}(k, i\omega_n) \right]^{-1} - \Sigma(k, i\omega_n), \quad (4.4)$$

$\Sigma(k, i\omega_n)$ 为自能修正，包含了相互作用的信息，是描述超导系统的一个重要物理量，但一般很难严格求出。

与实际可观测物理量联系在一起的是推迟格林函数。对 $G(k, i\omega_n)$ 做解析延拓，让 $i\omega_n$ 从上半平面趋近于 ω 的实轴，就可得到单电子的推迟格林函数：

$$G^R(k, \omega) = G(k, i\omega_n \rightarrow \omega + i0^+). \quad (4.5)$$

$G^R(k, \omega)$ 的对角分量虚部正比于电子的谱函数：

$$A(k, \omega) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} G_{11}^R(k, \omega). \quad (4.6)$$

$A(k, \omega)$ 对动量 k 的积分等于电子的态密度：

$$\rho(\omega) = \frac{1}{V} \sum_k A(k, \omega). \quad (4.7)$$

而对能量的积分则给出了如下求和规则：

$$\int_{-\infty}^{\infty} d\omega A(k, \omega) = 1, \quad (4.8)$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} d\omega f(\omega) A(k, \omega) = n(k) = \sum_{\sigma} \langle c_{k\sigma}^\dagger c_{k\omega} \rangle, \quad (4.9)$$

$n(k)$ 为电子的动量分布函数。

对于理想的 BCS 超导体，自能修正为零，系统的谱函数等于

$$A^{(0)}(k, \omega) = u_k^2 \delta(\omega - E_k) + v_k^2 \delta(\omega + E_k), \quad (4.10)$$

式中， u_k 和 v_k 的定义由 (1.16) 和 (1.17) 式给出，两个 δ 函数项分别对应于电子和空穴激发，谱权重分别为 u_k^2 和 v_k^2 。

4.2 角分辨光电子谱 (ARPES)

当一束高于一定频率的光照在固体表面时，会有电子从固体中被打出来，这就是 1887 年赫兹 (Hertz) 发现的光电效应，对特定动量和能量的光电子散射界面或

电流密度的测量能够给出角分辨的光电子谱，揭示固体中电子谱函数的信息，是分析超导电子配对性质的一个重要手段，在高温超导研究中发挥了重要作用。

ARPES 实验中，光电子电流正比于入射光子的通量，而后者正比于矢量势的平方。因此，光电子谱测量的是固体对外加电磁场的非线性响应函数。在光强不是很强的情况下，我们可以把光与电子的相互作用作为微扰，通过微扰论来计算光电流的强度。为此，我们把系统的哈密顿量分成两项：

$$H = H_0 + H_{\text{int}}, \quad (4.11)$$

其中， H_0 是在没有外加电磁辐射场的情况下系统的哈密顿量，

$$H_{\text{int}} = \int d\mathbf{r} \mathbf{A}(\mathbf{r}, t) \cdot \mathbf{J}(\mathbf{r}) \quad (4.12)$$

是电子与电磁场的相互作用， $\mathbf{A}(\mathbf{r}, t)$ 是外加电磁场的矢量势， $\mathbf{J}(\mathbf{r})$ 为电子的电流密度算符。 \mathbf{r} 为固体内（包括表面）电子的坐标。这里忽略了从固体中逃逸出来的电子与外加电磁场的进一步作用。

下面考虑 H_{int} 对探测器 \mathbf{R} 处的光电子电流密度 $\langle \mathbf{J}(\mathbf{R}, t) \rangle$ 的微扰贡献。零级微扰近似下，光电子电流正比于流算符 $J_\alpha(\mathbf{R}, t)$ 在 H_0 系统的热力学平均 $\langle J_\alpha(\mathbf{R}, t) \rangle$ ，这一项的贡献显然为零，因为在没有电磁场辐照下，探测器中是没有电流的。 H_{int} 的一级微扰正比于 $\langle J_\alpha(\mathbf{R}, t) J_\beta(\mathbf{r}', t') \rangle$ 或 $\langle J_\beta(\mathbf{r}', t') J_\alpha(\mathbf{R}, t) \rangle$ ，这时，电磁辐照所产生的光电子依然不能为探测器所探测， $\langle J_\alpha(\mathbf{R}, t) J_\beta(\mathbf{r}', t') \rangle = \langle J_\beta(\mathbf{r}', t') J_\alpha(\mathbf{R}, t) \rangle = 0$ ，因此， H_{int} 的一级微扰项对光电流也没贡献，只有 H_{int} 的二阶或更高阶的微扰项对光电流有贡献。

在二阶微扰近似下，根据标准的微扰公式，可以证明光电流正比于流算符的三阶关联函数，由下式给出 [54, 55]

$$\langle J_\alpha(\mathbf{R}, t) \rangle \propto \sum_{\mu, \nu} \int d\mathbf{r}' dt' d\mathbf{r}'' dt'' A_\mu(\mathbf{r}', t') A_\nu(\mathbf{r}'', t'') \langle J_\mu(\mathbf{r}', t') J_\alpha(\mathbf{R}, t) J_\nu(\mathbf{r}'', t'') \rangle. \quad (4.13)$$

(4.13) 式中，由于 H_0 初末态在探测器 \mathbf{R} 处均无电流，因此 $J_\alpha(\mathbf{R}, t)$ 要夹在 $J_\mu(\mathbf{r}', t')$ 和 $J_\nu(\mathbf{r}'', t'')$ 之间。其他形式流的三阶关联函数为零 $\langle J_\mu(\mathbf{r}', t') J_\nu(\mathbf{r}'', t'') J_\alpha(\mathbf{R}, t) \rangle = \langle J_\alpha(\mathbf{R}, t) J_\mu(\mathbf{r}', t') J_\nu(\mathbf{r}'', t'') \rangle = 0$ 。

(4.13) 式是计算光电流强度的一个基本公式，但要准确计算流的三阶关联函数，需要精确计算电子的能带结构，同时，还要全面考虑比较复杂的电子与电子、电子与声子、电子与复杂的界面和杂质的散射过程。这种计算对一个强关联的电子系统是非常困难的。此外，这个公式所揭示的物理图像并不直接和明朗，不便于由此出发做进一步分析。

在光电子谱的实验结果分析中，比较常用的是所谓的三步骤模型 (three-step model)^[56, 57, 34]。这是一个唯象的模型，可认为是描述光电散射过程的一个零级近似结果。其基本出发点是认为光电子的散射可分解成如下三个过程：①入射光对电子的激发；②光电子从受激发点到固体表面的运动和弛豫；③光电子摆脱表面的束缚逃逸到真空。光电流的强度则由这三个过程所对应的电子受激概率、电子从固体内部传播到表面受到的散射概率、和通过表面势垒的穿透率的乘积所决定。相对于复杂的微扰响应理论的结果 (4.13) 式，这个模型做了一些简化近似，忽略了体内和表面受激电子的干涉效应和电子在体内弛豫过程中的量子相干效应，但物理图像清晰，抓住了光电散射过程的关键点，是理解实验结果的一个实用模型。

在三步骤模型中，角分辨光电子谱是通过光电子的散射跃迁概率计算的。光电子的散射过程与初态电子的动量，入射光子的能量和极化方向，以及末态电子的状态有关，其跃迁概率根据费米黄金法则近似为

$$w_{fi} = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \langle \Psi_f^N | H_{int} | \Psi_i^N \rangle \right|^2 \delta(E_f^N - E_i^N - h\nu), \quad (4.14)$$

ν 为入射光子的频率，末态的能量是出射光电子的动能 E_{kin} 、表面逃逸能 ϕ 和打出一个电子后的系统能量之和：

$$E_f^N = E_{kin} + \phi + E_f^{N-1}.$$

根据能量守恒，光电子的动能和入射光子的频率满足 (4.15) 式：

$$h\nu = E_{kin} + \phi + E_B, \quad (4.15)$$

$E_B = -\varepsilon_k$ 为固体中电子的束缚能 (相对于费米能级而言)。由此可将 w_{fi} 表示成 (4.16) 式的形式：

$$w_{fi} = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \langle \Psi_f^N | H_{int} | \Psi_i^N \rangle \right|^2 \delta(\varepsilon_k + E_f^{N-1} - E_i^N). \quad (4.16)$$

E_{kin} 和 ϕ 均可通过实验定出，因此通过入射光子的频率就能定出电子的能量 ε_k 。

对角分辨光电子谱的进一步分析，需要简化 (4.16) 式，通常是采用突然近似。这个近似假设受激发的电子从受激发点逃逸到真空的时间远远小于电子在固体中的平均散射和在表面的逃逸时间，因此受激发的电子几乎没有受到散射就跑到了真空中。在这种近似下，受激电子与其他电子相互作用的顶角修正可忽略，末态波函数可写成受激发的光电子波函数和剩余电子系统波函数直积的形式

$$\Psi_f^N = \mathcal{A} \phi_f^k \Psi_f^{N-1}, \quad (4.17)$$

\mathcal{A} 为反对称算符, 保证系统电子的波函数是反对称的, ϕ_f^k 为光电子的波函数. Ψ_f^{N-1} 为剩余 $N-1$ 电子的末态波函数, 可通过 $(N-1)$ 个电子系统的能量本征函数 Ψ_m^{N-1} 表示出来, 总的跃迁概率是对所有可能的本征态 m 求和.

突然近似是否成立, 可通过对光电子在固体中的逃逸时间与平均散射时间的比较作出一个粗略的估计. 在光电子实验中, 受激电子的动能通常在 20eV 的量级, 速度约为 $v = 3 \times 10^8 \text{ m/s}$, 固体的屏蔽或逃逸深度通常在 10\AA 的量级, 因此电子的逃逸时间约为 $t_e \sim 3 \times 10^{-16} \text{ s}$. 固体中, 电子 - 电子相互作用的特征时间可用电子的等离子体频率 ω_p 估算出来, 对高温超导体, $\omega_p \sim 1 \text{ eV}$, 电子的相互作用时间 $t_s = 2\pi/\omega_p \sim 4 \times 10^{-15} \text{ s}$. t_e 比 t_s 大约小一个量级, 因此突然近似基本是可以接受的.

对初态的处理, 通常采用独立粒子近似. 在这种情况下, 波函数也可写成被激发电子的波函数和其余电子波函数直积的形式:

$$\Psi_i^N = \mathcal{A}\phi_i^k \Psi_i^{N-1}, \quad (4.18)$$

式中,

$$\Psi_i^{N-1} = c_{k\sigma} \Psi_i^N,$$

不同于 Ψ_f^{N-1} , Ψ_i^{N-1} 并不一定是系统能量的本征态.

在上面的近似下, 初末态之间的散射矩阵元为

$$\langle \Psi_f^N | H_{\text{int}} | \Psi_i^N \rangle = \langle \phi_f^k | H_{\text{int}} | \phi_i^k \rangle \langle \Psi_f^{N-1} | \Psi_i^{N-1} \rangle. \quad (4.19)$$

将其代入 (4.16) 式, 就可得到如下求光电流密度的公式:

$$\begin{aligned} I(k, \varepsilon_k) &\propto \frac{1}{Z} \sum_{i,f} e^{-\beta E_i^N} w_{f,i} \\ &= \frac{I_0(k, \nu)}{Z} \sum_{i,f} e^{-\beta E_i^N} \left| \langle \Psi_f^{N-1} | c_{k\sigma} | \Psi_i^N \rangle \right|^2 \delta(\varepsilon_k + E_f^{N-1} - E_i^N), \end{aligned} \quad (4.20)$$

其中, $I_0(k, \nu)$ 正比于单电子的偶极矩阵元 $\langle \phi_f^k | H_{\text{int}} | \phi_i^k \rangle$, 在得到 (4.20) 式的第二步等式时, 我们做了 $I_0(k, \nu)$ 与初态 Ψ_i^{N-1} 和末态 Ψ_f^{N-1} 无关的假设.

(4.20) 等式右边的量与电子的谱函数有关, 根据格林函数理论, 可以证明 (4.21) 等式成立:

$$\frac{1}{Z} \sum_{fi} e^{-\beta E_i^N} \left| \langle \Psi_f^{N-1} | c_{k\sigma} | \Psi_i^N \rangle \right|^2 \delta(\varepsilon_k + E_f^{N-1} - E_i^N) = f(\varepsilon_k) A(k, \varepsilon_k), \quad (4.21)$$

$f(\varepsilon)$ 为费米函数.

将 (4.21) 式代入 (4.20) 式得

$$I(k, \omega) = I_0(k, \nu) f(\omega) A(k, \omega). \quad (4.22)$$

(4.22) 式就是分析 ARPES 实验常用的公式, $A(k, \omega)$ 包含了电子与声子以及其他电子等相互作用的信息。通常表面的 $A(k, \omega)$ 与体内的 $A(k, \omega)$ 是不一样的, 但这里做了简化处理, 假设是一样的, 否则, 需要对这个公式做修正。此外, 在应用 (4.22) 式分析 ARPES 数据时, 还需考虑背景散射对 ARPES 的贡献, 谱背景主要来自于光电子逃逸到真空之前所受的非弹性散射。

(4.22) 式说明光电流密度正比于电子的谱函数, 因此通过角分辨光电子谱测量, 可以得到电子的单粒子谱函数信息, 而其他实验所测量的物理量一般是和二粒子或多粒子关联函数联系在一起的, 这是 ARPES 实验相对于其他实验的一个优势。

(4.22) 式中 $I_0(k, \omega)$ 与 k 和入射光子的能量和极化方向有关, 但对光电子的能量 ω 以及温度 T 的依赖并不很强。因此, 在仅相差一个常数因子的前提下, ARPES 的谱线随频率 ω 变化完全由谱函数和费米函数所决定。这种情况下, 一个有用的公式就是由 (4.9) 式给出的有关电子动量分布的求和规则。

ARPES 实验结果通常是用能量分布曲线(energy distribution curves, EDC) 表示出来的, 表征的是在给定动量 k 的情况下, $I(k, \omega)$ 随能量 ω 的变化。EDC 曲线在分析超导能隙或高温超导体的赝能隙行为时比较直观有效。但不足的是 EDC 谱线不具有洛伦兹线型, 只有在对自能有比较准确地了解的情况下, 才能比较有把握对其做定量地分析。造成 EDC 的非洛伦兹线型的原因, 一是来源于费米函数 $f(\omega)$, $f(\omega)$ 抑制了正 ω 部分的谱密度, 造成谱线的不对称; 二是通常自能有非常复杂的 ω 依赖关系, 谱函数 $A(k, \omega)$ 本身就不一定具有洛伦兹线型。此外, 背景对 ARPES 谱的贡献一般也可能有比较复杂的 ω 依赖关系。这些都会对 EDC 曲线的定量分析带来困难。

近年来, 随着对动量分辨率的提高, 通过动量分布曲线(momentum distribution curves, MDC) 分析 ARPES 实验结果变得实际可行, 弥补了 EDC 的一些不足, 并且在研究费米面附近的无能隙激发方面表现出一定优越性。一般情况下, 电子的谱函数具有如下形式

$$A(k, \omega) = -\frac{1}{\pi} \frac{\text{Im}\Sigma(k, \omega)}{[\omega - \varepsilon_k - \text{Re}\Sigma(k, \omega)]^2 + [\text{Im}\Sigma(k, \omega)]^2}. \quad (4.23)$$

如果我们假设 $I_0(k, \omega)$ 随 k 的变化很小, 并且在费米能附近, 自能函数 $\Sigma(k, \omega)$ 也基本不依赖于垂直于费米面方向的动量 k_\perp , 那么 MDC 的线型就是一个以动量 $k = k_F + [\omega - \text{Re}\Sigma(\omega)]/v_F^0$ 为重心, 半宽为 $\text{Im}\Sigma(\omega)/v_F^0$ 的洛伦兹曲线, 峰的位置给出重正化的色散关系, 半宽正比于自能的虚部。此外, 背景散射通常对动量依赖比较弱。因此, 通过对 MDC 的分析, 就能得到有关自能函数的有用信息。

ARPES 由于其能量和动量分辨以及直接测量单粒子谱函数的特性, 在高温超

导研究中发挥了重要的作用。尤其在确定和表征高温超导体的费米面结构、低能电子激发的特征能量尺度、超导及赝能隙对动量的依赖关系和超导电子配对的对称性等方面，ARPES 具有其他实验所不具有的优势。近年来，ARPES 的能量和动量分辨率有显著提高，已成为表征和揭示高温超导及其他低维材料电子结构和大量反常物理现象的一个不可或缺的实验手段。有关高温超导 ARPES 实验方面的进展，可参阅最近发表的三篇综述文章 [34, 58, 59]。

4.3 费米面与 Luttinger 求和法则

费米波矢和费米面是表征电子准粒子激发的重要物理量，低能态只有费米面附近的电子才会被激发，因此费米面的结构对系统的电磁和热力学性质有很大的影响。在一个正常的金属态，电子密度一定的情况下，无论费米面的几何形状如何，它所包围的体积是一定的，而且这个体积正比于系统中的电子数。这就是通常所说的 Luttinger 求和法则（也称之为 Luttinger 定理）。这个求和法则的一个更为普遍和严格的数学表述由 (4.24) 式给出：

$$\frac{N}{V} = 2 \int_{G(k,\omega=0)>0} \frac{d^d k}{(2\pi)^d}, \quad (4.24)$$

d 是系统的空间维数。这个公式表明在一个多电子系统，零能激发下单粒子格林函数的相位为正的相空间积分正比于电子的浓度 N/V ，不随相互作用变化。这个公式不仅适用于正常态电子，而且也适用于超导态电子，对这个公式的理论证明可参考文献 [60], [61]。

格林函数 $G(k, 0) > 0$ 出现的区域可能是连通的，也可能是不连通的。但无论是哪种情况， $G(k, 0) > 0$ 和 $G(k, 0) < 0$ 的区域都是由 $(d - 1)$ 维曲面将其分割开的。这个曲面的出现有两种可能性：

(1) 在这个曲面上， $G(k, 0)$ 发散，并且在曲面的两边分别取 $+\infty$ 和 $-\infty$ 值。在正常金属态，这个曲面就是通常定义的费米面。在费米面上，准粒子的寿命为无穷大，因此格林函数的虚部为零，当动量从费米动量之下跨过费米面变到费米动量之上时，实部要从 $+\infty$ 发散变到 $-\infty$ 发散。在这种情况下，(4.24) 式右边就是费米面所包围的相空间体积，它等于系统中电子的浓度。这就是正常金属态中 Luttinger 定理的表述。当 $G(k, 0)$ 发散时，其留数正比于电子的谱权重，是有限的。这时，电子的零能谱函数是发散的，在 ARPES 实验中，表现为一个比较尖锐的低能散射峰，通过对这个低能 ARPES 风的测量就能确定费米动量，进而确定费米面的结构。

(2) 在这个曲面上， $G(k, 0) = 0$ ， $G(k, 0)$ 在费米面的两边改变符号。超导态的格林函数就属于这种情况。在 BCS 平均场近似下，超导准粒子的格林函数的对角分

量为

$$G_{11}(k, \omega) = \frac{\omega + \xi_k}{\omega^2 - \xi_k^2 - \Delta_k^2}. \quad (4.25)$$

在费米面上, $\omega = 0$ 但 $\Delta_k \neq 0$, 因此 $G_{11}(k, 0) = 0$, 没有发散. 类似的情况在其他有能隙的系统也存在. 这时, 电子在费米面上的谱权重完全被抑制, 在该动量上 ARPES 观测不到低能散射峰. G_{11} 的发散点现在 $\omega = \pm\sqrt{\xi_k^2 + \Delta_k^2}$ 处, 但这个发散点并不是费米面. 因此, 费米面不能完全由 ARPES 的低能散射峰来确定.

在过掺杂高温超导体中, ARPES 实验发现, 和通常的金属导体一样, 存在封闭的费米面, 并且费米面所包围的面积在实验误差内等于系统的电子密度 $1-x$ (x 为掺杂的空穴浓度), 满足 Luttinger 定理. 但在欠掺杂区, 实验发现低温下费米面不是封闭的, 而是在 $(\pm\pi/2, \pm\pi/2)$ 周围出现的四段不连续的费米弧 (Fermi arc)^[62], 不能简单套用 Luttinger 定理. 但在高温下, 这些费米弧又恢复为连续的费米面^[63], 而且 Luttinger 定理似乎也恢复了. 图 4.1 给出了过掺杂和欠掺杂 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ 高温超导体费米面的结构. 费米面的这种反常行为是与高温超导体中观测到的赝能隙现象密切联系在一起的; 也是造成高温超导体中出现的大量其他反常物理现象的原因, 是强关联效应的体现. 产生费米弧或赝能隙现象的微观物理机理目前还是一个谜, 这个问题还有待进一步的实验和理论的探索.

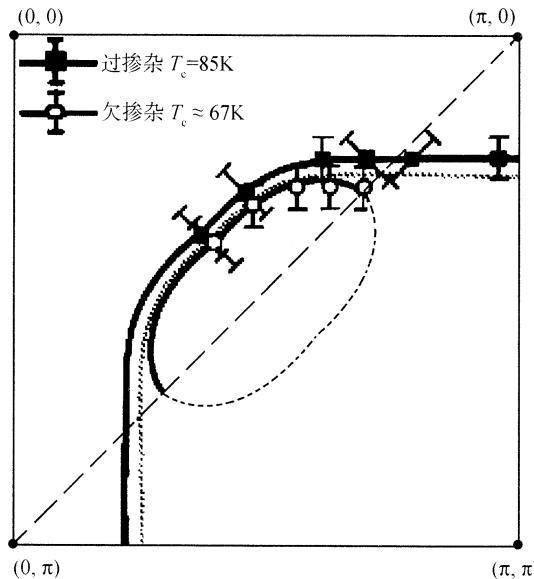


图 4.1 ARPES 实验定出的过掺杂和欠掺杂 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ 高温超导体的费米面 (引自文献 [62])

对欠掺杂超导体, 费米面为不封闭的弧段, 与过掺杂高温超导体或通常金属导体的费米面不同

4.4 粒子 - 空穴混合及超导能隙

在正常的金属态，电子的谱函数 $A(k, \omega)$ 近似是一个以 $\omega = \varepsilon_k$ 为中心的洛伦兹峰。当电子的动量从费米面的下面跨过费米面到达费米面之上时，这个峰的能量要从负的逐渐变为零，然后变为正的。在 ARPES 实验上，我们能够看到谱函数的峰从负能量移动到零的过程，亦即动量 k 从费米面之下移动到费米面的过程；但当动量 k 在费米面之上时，谱线的强度受到费米函数 $f(\omega)$ 的抑制，谱函数的峰实验上是不能直接观测到的。

但在超导态，由于粒子 - 空穴的混合，ARPES 谱线随动量 k 的变化行为有很大的不同。在一个理想的 BCS 超导系统，单粒子谱函数由 (4.10) 式给出。但在实际材料中，电子受到散射，自能修正要使得 $A^{(0)}(k, \omega)$ 中的 δ 函数展宽，有时甚至完全破坏超导电子的准粒子特征。这时，要正确描述电子的谱函数行为，需要准确计算电子的格林函数，这点通常是很困难的。但在定性分析实验结果时，一个常用的近似是假设这些展宽具有洛伦兹形式：当电子和空穴激发的能量展宽为 Γ 时，谱函数近似由 (4.26) 式决定：

$$A(k, \omega) \approx \frac{1}{\pi} \left[\frac{u_k^2 \Gamma}{(\omega - E_k)^2 + \Gamma^2} + \frac{u_v^2 \Gamma}{(\omega + E_k)^2 + \Gamma^2} \right], \quad (4.26)$$

u_k^2 和 v_k^2 分别是电子和空穴激发的权重。(4.26) 式表明，当动量从费米面之下向费米动量移动时，ARPES 峰的能量要逐渐增加，到达费米动量时，ARPES 谱线的峰出现在 $|\omega| = |\Delta_k|$ 处，峰的能量就不再增加，但不同于正常态。当动量跨过费米面进一步增加时，ARPES 谱线的峰并不消失，而是逐渐向低能移动，不过峰的权重要减弱。这表明在超导相，ARPES 实验上不仅能够直接观测到动量在费米面之下的谱函数峰，而且还能直接观测到动量在费米面之上的谱函数峰。

图 4.2 为 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ 高温超导体的 EDC 在超导和正常态下随动量变化的实验曲线^[29]。结果表明，随着动量的变化，ARPES 谱在超导和正常相的行为是不一样的。在正常相，ARPES 的峰在费米动量之上几乎消失；而在超导相，ARPES 的峰在费米动量的两边都存在。实验结果和基于 BCS 准粒子图像所得到的理论描述是定性一致的，表明高温超导体和常规金属超导体一样，存在配对所导致的粒子 - 空穴混合。

超导准粒子的激发谱或能隙是单电子性质，可通过 ARPES 测量得到。通过对超导能隙在费米面不同动量上值的分析，可以直接判断超导能隙的对称性，这是 ARPES 实验的一个优势，在高温超导配对对称性分析上起了重要的作用。有两种方法可用来确定超导能隙的值。一种最简单，同时也是最直观的分析方法是直接比较低能 ARPES 谱的前缘 (leading edge) 在超导和正常态的相对移动来确定能隙的

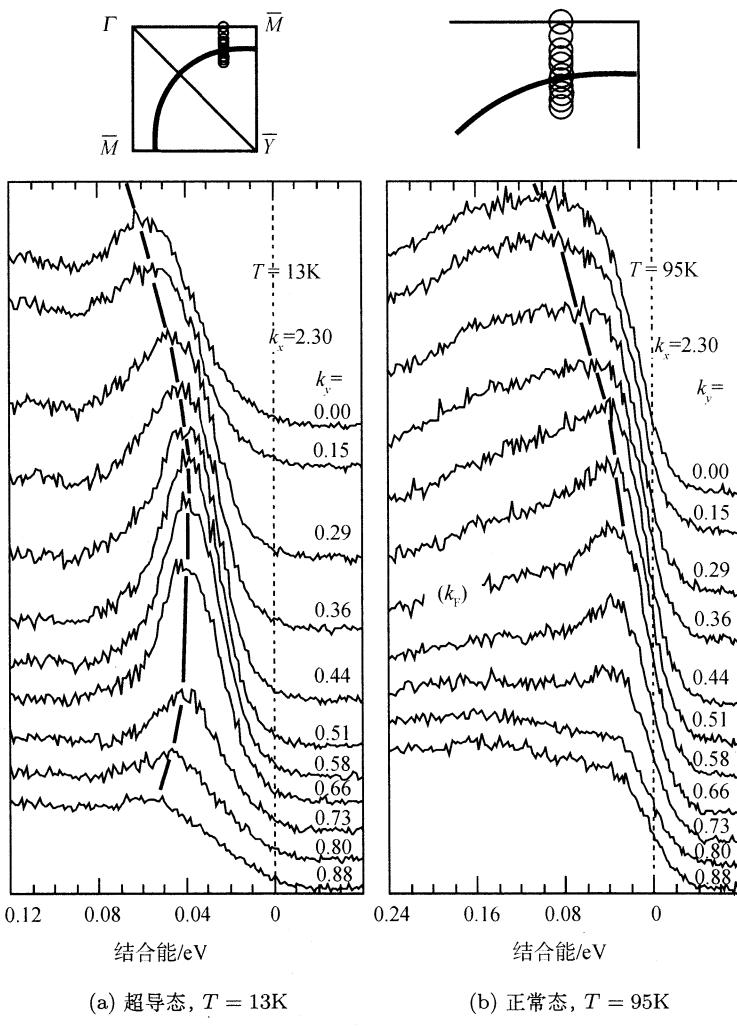


图 4.2 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ 高温超导体在上图圆圈所示的动量点处的 ARPES 谱 (引自文献 [29])

值。这种分析不依赖于对准粒子谱的具体假设，在对超导准粒子的性质了解不是很充分的情况下，是一种广泛采用的方法。最早沈治勋等通过 ARPES 发现高温超导能隙具有很强的各向异性就是基于这种分析方法^[64]。他们发现 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ 超导体沿布里渊区的对角方向，正常态和超导态的 ARPES 谱变化很小，谱前缘的中点几乎没有移动，因此几乎不存在能隙；但在 $(0, \pi)$ 附近，正常态和超导态的 ARPES 谱很不一样，相对于正常态，超导态中谱的前缘明显向低能移动，存在比较大的能隙^[64]。这个结果说明高温超导体的能隙的确存在很强的各向异性，并且

对动量的依赖关系和 $d_{x^2-y^2}$ 波超导能隙是一致的.

另一种更为定量的分析方法, 是在考虑能量和动量的分辨率, 并对电子的谱函数或自能做一些合理假设的前提下, 对低能 ARPES 作比较系统的拟合, 由此得到能隙的值. 在唯象假设电子的谱函数由 (4.26) 式给出的情况下, 丁洪等最早用这种方法定量分析了超导能隙在费米面上随动量的变化, 结果如图 4.3 所示^[65]. 他们发现能隙对动量的依赖关系与 $d_{x^2-y^2}$ 波超导体的能隙函数 $\Delta_k = \Delta_0(\cos k_x - \cos k_y)$ 符合得非常好.

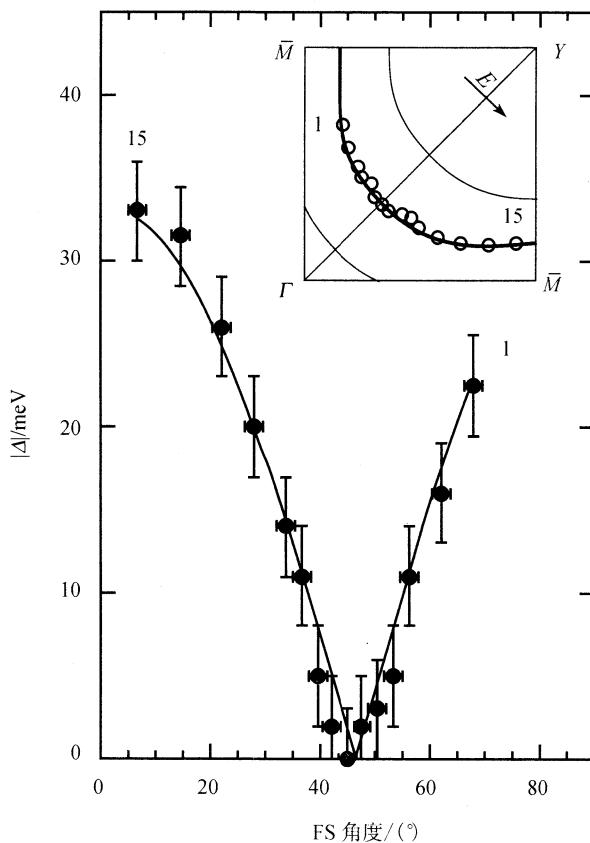


图 4.3 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ ($T_c = 87\text{K}$) 高温超导体的超导能隙在费米面上随角度的变化 (引自文献 [65])

插图中的粗实线为费米面, 上面的圆圈为 ARPES 测量的动量点

4.5 准粒子之间的散射

在一个实际的超导体中, 准粒子之间存在相互作用, 这种相互作用会改变准粒

子的行为，降低准粒子的寿命，进而改变超导的热力学和输运性质。准粒子的寿命可通过 ARPES 测量定出来，也可通过各种电导、热导和其他输运量的测量将其确定。但要指出的一点是，由电导所定出的准粒子寿命和通过 ARPES 测量所定出的准粒子寿命并不是同一个寿命。ARPES 测量反映的是单电子的激发，由此所定出的准粒子寿命是通常的电子-电子散射的贡献。而电导是一个双粒子散射过程，两个电子散射之后如果总动量没有发生改变，那么对电导就没有贡献，只有电子之间的 Umklapp 散射才对电导有贡献。在 d 波超导体中，低能准粒子之间的 Umklapp 散射条件一般不能满足，Umklapp 散射受到很强的抑制，因此准粒子的电导输运寿命和单粒子的热力学寿命是定性不同的。这对理解 d 波超导体不同实验的测量结果是重要的。

准粒子之间的相互作用一般可表示为

$$H' = \frac{1}{2} \sum_{k_1 k_2 k_3 k_4} V_{k_1 k_2 k_3 k_4} \delta_{k_1 - k_2 + k_3 - k_4, G} C_{k_1}^\dagger \sigma_3 C_{k_2} C_{k_3}^\dagger \sigma_3 C_{k_4}, \quad (4.27)$$

其中 C_k 为旋量费米子算符

$$C_k = \begin{pmatrix} c_{k\uparrow} \\ c_{-k\downarrow}^\dagger \end{pmatrix},$$

G 为倒格子矢量。 $V_{k_1 k_2 k_3 k_4} = V_{k_3 k_4 k_1 k_2}$ 为相互作用顶角函数，为方便讨论起见，假设为实数。

准粒子之间的散射对电子格林函数的修正由戴森方程 (4.4) 给出。在二级微扰近似下，并且忽略对化学势的修正，自能函数则为

$$\begin{aligned} \Sigma(k, \omega_n) &= \frac{2}{\beta^2} \sum_{\omega_m \omega_t \omega_s} \sum_{k_2 k_3 k_4} V_{k_2 k_3 k_4} \delta_{k_2 - k_3 + k_4, G} \delta(\omega_m + \omega_s - \omega_t - \omega_n) \\ &\times \left[V_{k_2 k_3 k_4 k} \sigma_3 G^{(0)}(k_2, \omega_m) \sigma_3 G^{(0)}(k_3, \omega_t) \sigma_3 G^{(0)}(k_4, \omega_s) \sigma_3 \right. \\ &\quad \left. - V_{k_4 k_3 k_2 k} \sigma_3 G^{(0)}(k_2, \omega_m) \sigma_3 \text{tr} G^{(0)}(k_3, \omega_t) \sigma_3 G^{(0)}(k_4, \omega_s) \sigma_3 \right]. \quad (4.28) \end{aligned}$$

将 $G^{(0)}$ 的表达式 (4.3) 代入 (4.28) 式，经过化简可得

$$\begin{aligned} \Sigma(k, \omega_n) &= \frac{2}{\beta^2} \sum_{\omega_t \omega_s} \sum_{k_2 k_3 k_4} \frac{V_{k_2 k_3 k_4} (\text{i}\omega_n + \text{i}\omega_t - \text{i}\omega_s + \xi_{k_2} \sigma_3 - \Delta_{k_2} \sigma_1)}{\left[(\text{i}\omega_n + \text{i}\omega_t - \text{i}\omega_s)^2 - E_{k_2}^2 \right] \left[(\text{i}\omega_t)^2 - E_{k_3}^2 \right] \left[(\text{i}\omega_s)^2 - E_{k_4}^2 \right]} \\ &\times [V_{k_2 k_3 k_4 k} (\text{i}\omega_t + \xi_{k_3} \sigma_3 + \Delta_{k_3} \sigma_1) (\text{i}\omega_s + \xi_{k_4} \sigma_3 - \Delta_{k_4} \sigma_1) \\ &\quad - 2V_{k_4 k_3 k_2 k} (-\omega_t \omega_s + \xi_{k_3} \xi_{k_4} - \Delta_{k_3} \Delta_{k_4})] \delta_{k_2 - k_3 + k_4 - k, G} \quad (4.29) \end{aligned}$$

对 ω_s 和 ω_t 的求和可按标准的方法得到，一般情况下所得的结果比较复杂。但在零温 $T = 0\text{K}$ 下，自能的表达式比较简单，其虚部为

$$\begin{aligned} & \text{Im}\Sigma(k, \omega > 0) \\ = & \sum_{k_2 k_3 k_4} \frac{\pi V_{k_2 k_3 k_4}}{4E_{k_2} E_{k_3} E_{k_4}} \delta_{k-k_2+k_3-k_4, G} \delta(\omega - E_{k_2} - E_{k_3} - E_{k_4}) \\ & \times (E_{k_2} + \xi_{k_2} \sigma_3 - \Delta_{k_2} \sigma_1) [2V_{k_4 k_3 k_2 k} (-E_{k_3} E_{k_4} + \xi_{k_3} \xi_{k_4} - \Delta_{k_3} \Delta_{k_4}) \\ & - V_{k_2 k_3 k_4 k} (-E_{k_3} + \xi_{k_3} \sigma_3 + \Delta_{k_3} \sigma_1) (E_{k_4} + \xi_{k_4} \sigma_3 - \Delta_{k_4} \sigma_1)]. \end{aligned} \quad (4.30)$$

自能的虚部正比于电子的散射率 τ^{-1} 。

对于 s 波超导体，准粒子的激发存在一个最小能隙， $E_k > \Delta$ ，(4.30) 式表明只有当 $\omega > 3\Delta$ 时，准粒子之间的散射才对 $\text{Im}\Sigma$ 有贡献。s 波超导体准粒子之间的散射对散射率的影响存在一个 $\omega = 3\Delta$ 的阈值，这是超导有序化的结果。零温下，准粒子之间的散射，首先必须将一个库珀对打散，散射后准粒子的能量依然要在能隙之上，因此只有当准粒子的能量 $\omega > 3\Delta$ 时，准粒子之间的散射才对自能有贡献。

对于 d 波超导体，散射率 τ^{-1} 对能量的依赖有很大的不同。在低能情况下，(4.30) 式中的动量求和只需在能隙节点附近做。这时，能量 E_k 对动量 k 的依赖是线性的，当不考虑 Umklapp 散射过程，亦即取 $G = 0$ 时，可以做一个线性的标度变换把 ω 从求和表达式中分离出来。如果相互作用 $V_{k_1 k_2 k_3 k_4}$ 对动量的依赖不是很强，那么根据量纲分析，不难证明散射率是 ω 立方的函数^[66]：

$$\tau^{-1} = D_\tau \omega^3, \quad (4.31)$$

系数 D_τ 与 ω 无关，可由 (4.30) 式通过积分求得。同正常的金属态中电子之间的散射率 $\tau^{-1} \sim \omega^2$ 相比，d 波超导体中准粒子之间的散射率对 ω 的依赖幂次要高一阶，这是 d 波超导体准粒子的线性态密度造成的。

有限温度下，准粒子的散射率也可通过 (4.29) 式求出。在 $\omega \rightarrow 0$ 的极限下，温度 T 是系统唯一的能量量纲。在低温极限下，根据简单的量纲分析，可以证明，与 (4.31) 式相似，准粒子的寿命正比于温度 T 的立方^[67]：

$$\tau^{-1} \propto T^3. \quad (4.32)$$

准粒子散射率 τ^{-1} 在零温下随 ω^3 ，以及在零频极限下随 T^3 的变化与 ARPES 以及热导实验定出的高温超导准粒子的散射率随频率和温度的变化是一致的^[68~70]，表明低能下准粒子之间的散射的确是一个很重要的散射通道，在研究准粒子的低能行为时需要认真考虑。

但微波电导所定出的高温超导准粒子的电荷输运寿命并不是由通常的电子-电子散射所决定的，因此 $\tau^{-1} \propto T^3$ 关系并不能用于解释微波电导的结果。要解释

电子散射对电导的影响，就必须考虑电子的 Umklapp 散射过程 ($G \neq 0$). 对于 d 波超导体，能隙节点附近的准粒子之间的散射不满足 Umklapp 散射条件，而只有当两个散射电子的能量大于某个阈值 Δ_U 时，这种散射才可能发生. 因此 d 波超导体中准粒子的 Umklapp 散射具有热激活的性质，准粒子的散射率是随温度指数变化的 [67]：

$$\tau_t^{-1} \propto e^{-\Delta_U/k_B T}. \quad (4.33)$$

τ_t^{-1} 的这种指数衰减行为和微波电导的实验结果是定性符合的 [71, 67].

第5章 隧道效应

5.1 电子在超导体表面的散射

隧道效应是一个重要的量子现象，在超导的微观机理探索中起了重要的作用。当一个金属和一个超导体理想接触或被一个薄的绝缘层隔开时，就形成一个正常电子隧道结，在它们之间加一个小的偏压后，可以有电流通过。通过对外加偏压的电流响应或微分电导的测量，能够得到关于超导准粒子元激发的态密度及其相互作用的信息。

隧道结中的金属（或绝缘层）和超导体可以是面面接触，也可以是点面接触。扫描隧道显微镜的探针与超导体表面的接触就是一种点面接触。面面接触时，隧道电流在整个接触面上都存在，微分电导测量的是超导准粒子在接触面上的平均态密度。点面接触时，隧道电流主要集中在接触点附近，因此可以用来测量超导准粒子在表面某一个点上的态密度和在整个表面上的空间分布。

正常电子的隧道效应与隧道结的界面性质密切相关。当金属与超导体是理想接触时，界面可近似作为一个弹性散射势来处理，理论研究相对比较明确，隧道效应可通过对电子在界面上的弹性散射研究。与电子在普通金属表面的散射相比，电子在超导体表面的散射要复杂些，除了通常的电子反射和透射外，由于在超导体中存在由电子配对所导致的非对角散射势，电子在超导体表面的散射还会产生空穴反射和空穴准粒子的透射。空穴反射是超导表面反射的一个特有的性质，Andreev 最早指出了这种现象，这种反射因此也称之为 Andreev 反射^[72]。Andreev 反射只是在界面势垒很小时才起比较重要的作用，界面势垒很大时，Andreev 反射很小，通常的电子反射更重要些。

电子在超导体表面的散射存在空穴的 Andreev 反射和透射。文献中，这方面的理论研究大多数情况都采取了 WKB 准经典近似^[73~75]，这个近似可使得自治求解超导体表面附近的能隙方程简单些，但当能隙函数的自治性要求不是很高时，这种近似不是必要的。

让我们从 (3.53) 式定义的哈密顿量出发研究电子在超导界面上的散射。假设超导平面垂直于 x 方向，散射势 $U(x)$ 仅与系统的 x 坐标有关，并且只在界面附近不为零。此外，进一步假设平行于界面方向，系统是平移不变的，平行于界面的动量在散射过程中守恒。

电子在超导体界面的散射除了通常的电子反射和透射之外，还有空穴的反射

和透射。这是超导体中存在超流，而正常态电子数不守恒的一个具体体现。在BCS的平均场理论中，产生一个朝上自旋的电子与消灭一个朝下自旋的空穴是平等并且相互关联在一起的。图5.1给出了这些反射和透射电流的示意图。

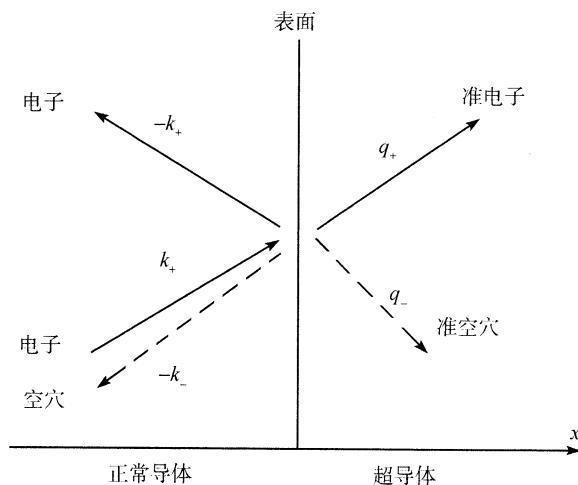


图5.1 电子在超导体表面的反射和透射

电子从正常导体一方入射，反射波可以是电子，也可以是空穴。同样，透射波也有电子型和空穴型两种准粒子元激发。这些反射或透射电子或空穴的概率流矢量方向如图中箭头所示，空穴型反射波或透射波的电流密度矢量的方向和对应的概率流矢量的方向是相反的。

Andreev反射和普通的电子反射很不一样，所导致的物理后果也不一样。当入射电子的能量比超导体的能隙大时，穿透界面势垒的电子几乎都转换为超导准粒子在超导体中传播，正常导体中Andreev反射空穴对透射电流的影响很小。当入射电子的能量比超导体的能隙小时，穿透界面势垒的电子不能作为超导准粒子在超导体中传播，但如果这个电子和超导体中的另一个电子形成配对并凝聚，那么作为超流电子依然可以对透射电流有贡献。这时，由于透射电子的总电荷为两倍的电子电荷，这种由于超流所导致的透射就会同时在正常导体一边产生一个与入射电子动量几乎相反的空穴，以保持电荷守恒。从这里就可以看出，Andreev反射是入射电子在超导体中与另一个电子产生配对造成的，正常的电子反射要降低电子的隧穿概率，而Andreev反射能使一个入射电子产生两个电子的透射，增强电子的透射率。

在普通的电子反射中，反射电子的动量与入射电子的动量在平行于平面的方向是相等的，而在垂直平面的方向大小相等方向相反。与之不同，Andreev反射中空穴动量与入射电子的动量在平行于平面的方向大小相等但方向相反，在垂直平面的方向，空穴的动量与入射电子的动量方向是相反的，但大小并不相等。Andreev

反射空穴的动量值和入射电子的动量值不相等，但它们的相对于费米能的能量绝对值是相等的，这是弹性散射的结果。

正常导体中，假设入射电子和 Andreev 反射空穴沿 x 轴方向的波矢分别为 k_+ 和 k_- 。如果入射电子的动量为 $(k_+, \mathbf{k}_{\parallel})$ ，那么 Andreev 反射空穴的动量则等于 $(-k_-, -\mathbf{k}_{\parallel})$ ， \mathbf{k}_{\parallel} 是平行于界面的波矢。在给定散射电子的能量 $E > 0$ 和 \mathbf{k}_{\parallel} 的情况下，入射电子和 Andreev 反射空穴沿 x 轴方向的波矢 k_{\pm} 在 $x \rightarrow -\infty$ 的值由下式决定

$$E_e = E_h = E > 0, \quad (5.1)$$

其中，

$$E_e = \frac{\hbar^2}{2m} \left(k_+^2 + \mathbf{k}_{\parallel}^2 \right) - \mu, \quad (5.2)$$

$$E_h = \mu - \frac{\hbar^2}{2m} \left(k_-^2 + \mathbf{k}_{\parallel}^2 \right) \quad (5.3)$$

分别为电子和空穴在正常导体中的激发能。将 (5.2), (5.3) 式代入 (5.1) 式即可求得 k_{\pm} 的值为

$$k_{\pm} = \sqrt{\frac{2m(\mu \pm E)}{\hbar^2} - \mathbf{k}_{\parallel}^2}. \quad (5.4)$$

正常导体中电子的波函数是电子的入射、反射和空穴的 Andreev 反射三项贡献之和。当 $x = -\infty$ 时，如果入射电子的自旋朝上，那么正常导体内的波函数由下式给出

$$\psi(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}_{\parallel}\cdot\mathbf{r}_{\parallel}} \begin{pmatrix} e^{ik_+x} + b e^{-ik_+x} \\ a e^{ik_-x} \end{pmatrix}, \quad (5.5)$$

其中，入射电子波函数的系数被取为 1， a 和 b 分别是 Andreev 反射和正常电子反射系数。这个波函数也可表示成二次量子化形式

$$|\psi\rangle = \left[c_{k_+, \mathbf{k}_{\parallel}, \uparrow}^\dagger + b c_{-k_+, \mathbf{k}_{\parallel}, \uparrow}^\dagger + a c_{-k_-, -\mathbf{k}_{\parallel}, \downarrow} \right] |0\rangle, \quad (5.6)$$

$|0\rangle$ 是费米海。在坐标空间中， $|\psi\rangle$ 为

$$\psi(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}_{\parallel}\cdot\mathbf{r}_{\parallel}} \left[(e^{ik_+x} + b e^{-ik_+x}) c_{\mathbf{r}\uparrow}^\dagger + a e^{ik_-x} c_{\mathbf{r}\downarrow} \right] |0\rangle, \quad (5.7)$$

从费米海中湮没一个自旋朝下动量 \mathbf{k} 的电子等价于产生一个自旋朝上动量为 $-\mathbf{k}$ 的电子。

在超导体中，当 $x \rightarrow +\infty$ 时，动量守恒，波函数可表示成下面的形式：

$$\psi(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} \begin{pmatrix} u_q \\ v_q \end{pmatrix}, \quad (5.8)$$

\mathbf{q} 是电子在超导体中的波矢. 因为平行于界面的电子动量是守恒的, 所以 $\mathbf{q}_{\parallel} = \mathbf{k}_{\parallel}$. u_q 和 v_q 由方程

$$\begin{pmatrix} \xi_q & \Delta_q \\ \Delta_q & -\xi_q \end{pmatrix} \begin{pmatrix} u_q \\ v_q \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} u_q \\ v_q \end{pmatrix} \quad (5.9)$$

决定. 式中,

$$\xi_q = \frac{\hbar^2}{2m} \mathbf{q}^2 - \mu,$$

Δ_q 是均匀超导体中的能隙函数.

求解方程 (5.9), 就得到如下确定 \mathbf{q} 的方程:

$$\xi_q^2 + \Delta_q^2 = E^2, \quad (5.10)$$

和波函数 (u_q, v_q) :

$$\begin{cases} u_q = \sqrt{\frac{1}{2} + \frac{\xi_q}{2E}} \\ v_q = -\text{sgn}(\Delta_q) \sqrt{\frac{1}{2} - \frac{\xi_q}{2E}} \end{cases} \quad (5.11)$$

与 (u_q, v_q) 对应的超导准粒子算符为

$$\gamma_{1,\mathbf{q}}^\dagger = u_q c_{\mathbf{q}\uparrow}^\dagger + v_q c_{-\mathbf{q}\downarrow}. \quad (5.12)$$

$\gamma_{1,\mathbf{q}}$ 作用到 BCS 基态产生一个能量为 E 的超导准粒子激发态. (5.9) 式左边矩阵的另一个根为 $-E$, 与之对应的超导准粒子的湮没算符为

$$\gamma_{2,\mathbf{q}} = -v_q c_{\mathbf{q}\uparrow}^\dagger + u_q c_{-\mathbf{q}\downarrow}. \quad (5.13)$$

$\gamma_{2,\mathbf{q}}^\dagger$ 作用到 BCS 基态也可产生一个能量为 E 的超导准粒子激发态. 但 $\gamma_{2,\mathbf{q}}^\dagger$ 产生的准粒子激发和入射电子的自旋子空间是正交的, 不用考虑.

在下面的讨论中, 我们仅考虑 $|\Delta(q_x, \mathbf{k}_{\parallel})| = |\Delta(-q_x, \mathbf{k}_{\parallel})|$ 的系统. 这时, 如果 $q_x > 0$ 是方程的解, 那么 $-q_x$ 也是方程的解.

和在正常导体中一样, 对于给定的能量 E , $|q_x|$ 可有两种不同的取值, 分别大于或小于超导体的费米波矢. 我们用 q_+ 和 q_- 来标记这两个波矢, 它们分别满足 $q_+^2 > 2m\mu/\hbar^2 - \mathbf{k}_{\parallel}^2$ 和 $q_-^2 < 2m\mu/\hbar^2 - \mathbf{k}_{\parallel}^2$ 条件. 因为 $\pm q_x$ 所对应的解是简并的, 所以能量为 E 的解有四组: $q_x = \pm q_+$ 对应的是概率流沿 $\pm x$ 方向的电子型元激发解; 而 $q_x = \pm q_-$ 对应的则是概率流沿 $\mp x$ 方向的空穴型元激发解, 要强调的是空穴型元激发的概率流和电流的方向是相反的. 对于这里研究的散射问题, 只需考

虑其中概率流指向 $+x$ 方向的解。因此，在超导体中，透射波是 $\mathbf{q} = (q_+, \mathbf{k}_{\parallel})$ 和 $\mathbf{q} = (-q_-, \mathbf{k}_{\parallel})$ 两组解的叠加，可表示成 (5.14) 式：

$$\psi(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}_{\parallel} \cdot \mathbf{r}_{\parallel}} \left[c e^{iq_+ x} \begin{pmatrix} u_+ \\ v_+ \end{pmatrix} + d e^{-iq_- x} \begin{pmatrix} u_- \\ v_- \end{pmatrix} \right], \quad (5.14)$$

c 和 d 是两种透射波的系数。

当 Δ_q 不依赖于 q_{\pm} 的取值时，例如在各向同性 s 波超导体中，

$$\begin{pmatrix} u_- \\ v_- \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -v_+ \\ -u_+ \end{pmatrix}.$$

而当 $\Delta(-q_-, \mathbf{k}_{\parallel}) = -\Delta(q_+, \mathbf{k}_{\parallel})$ 时，

$$\begin{pmatrix} u_- \\ v_- \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -v_+ \\ u_+ \end{pmatrix}.$$

要确定反射和透射系数，需要知道散射势的具体形式。一般情况下，不能得到散射系数的解析解，但当散射势 $U(x)$ 是一个 δ 函数势时，我们可以得到相对简单的解析解，便于进一步的分析。在后面，我们将对 δ 函数界面势的情况做一个比较详细的分析。

5.2 隧道电流公式

要计算电子在超导体界面的隧道电流，比较方便的是讨论在正常导体中入射和反射电子或空穴对电流的贡献，然后通过隧道结在有和没有外加电压时这些电子对电流贡献的差来求出正常电子的隧道电流。

在正常导体中，电子的电流算符定义为

$$\hat{J}_x = -e \sum_{\mathbf{k}\sigma} v_x(\mathbf{k}) c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma}, \quad (5.15)$$

$v_x(\mathbf{k}) = \hbar k_x / m$ 是电子沿 x 轴方向的速度。

从 $x \rightarrow -\infty$ 入射的一个电子经过在超导体表面的反射之后，其状态由 (5.6) 式给出，对电流的贡献为

$$J_x(k_+, \mathbf{k}_{\parallel}) = \langle \psi | \hat{J}_x | \psi \rangle = -\frac{e\hbar}{m} [k_+ (1 - |b|^2) + k_- |a|^2]. \quad (5.16)$$

注意，在上面的计算中，真空态为电子的费米海， $|\psi\rangle$ 必须按入射波的波函数归一化，这是由隧穿问题的边界条件决定的。

没有外加电压时，电子或空穴可从正常导体透射到超导体一边，同时也可从超导体透射到正常导体一边，因此总的电流为零。但有外加电压时，假设电压值为 V ，电子在两个方向的流动不平衡，电流不再为零。

外加电压后，正常导体相对超导体的化学势升高 eV 。如果我们假设超导体中的状态和准粒子的分布与没加电压前一样，没有发生变化，仅仅是正常导体的电子分布发生了变化，那么超导体透射过来的电子或空穴对正常导体电流的贡献在加与未加偏压情况下是一样的，系统的净电流是从正常导体入射的电子在有和没有外加电压时对电流贡献的差，由 (5.17) 式给出：

$$I_x = \frac{2e\hbar}{m} \sum'_{\mathbf{k}} [f(E - eV) - f(E)] [k_+ (1 - |b|^2) + k_- |a|^2], \quad (5.17)$$

因子 2 是电子的自旋简并度， \sum' 表示仅对系统所允许的入射和反射角求和。上面的假设忽略了外加电压对系统微观状态的修正，所以 (5.17) 式是线性近似的结果，没有包括非线性修正。

(5.17) 式与 BTK(Blonder-Tinkham-Klapwijk) 所推导的结果^[76] 是一致的，但这里的推导更简单，而且对所做近似的可靠性和局限性也能看得更清楚些。BTK 在他们的推导中作了 $k_+ = k_- = k_F$ 的假设，因此他们的结果应用范围比 (5.17) 式窄。

(5.17) 式是讨论隧穿电流的一个普遍公式，与界面散射势的具体形式无关，只要电子在界面的散射是弹性的，能量和平行于界面的动量在散射过程中就是守恒的。但在讨论界面势垒很大、散射势很强的问题时，解薛定谔方程求出反射系数 a 和 b 不一定总是很方便而且必要的。这时，用一个不随能量变化的隧穿矩阵元来近似处理界面散射势更方便些。

隧道结的微分电导是电流对偏压的微商，由 (5.18) 式给出：

$$G(V) = \frac{dI_x}{dV} = -\frac{2e^2\hbar}{m} \sum'_{\mathbf{k}} \frac{df(E - eV)}{dE} [k_+ (1 - |b|^2) + k_- |a|^2]. \quad (5.18)$$

在零温下，

$$G(V) = \frac{2e^2}{(2\pi)^D \hbar} \int' d\mathbf{k}_{\parallel} \left[1 - |b(eV)|^2 + \frac{k_-(eV)}{k_+(eV)} |a(eV)|^2 \right], \quad (5.19)$$

公式中的散射系数和 k_{\pm} 是在 $E = eV$ 的值， \int' 表示仅对允许的入射角和动量求积分， D 是系统的维数。

为了和电子在金属 – 金属隧道结中的结果进行比较，我们定义归一化的微分电导：

$$\sigma(V) = \frac{G(V)}{G(V \rightarrow \infty)}. \quad (5.20)$$

当 $V \rightarrow \infty$ 时, 超导非对角散射势的作用可以忽略, $G(\infty)$ 完全是正常态电子的贡献. $\sigma(V)$ 相对于常数 1 的偏离反映了超导作用.

5.3 δ 函数界面势中的电子散射

当散射势 $U(x)$ 是一个 δ 函数

$$V(x) = U\delta(x)$$

时, 界面的边界条件比较容易处理, 可以求得散射系数的解析解, 便于进一步的分析和处理. 下面对这种情况做一个比较详细的分析, 从中可以得到关于正常电子隧道效应的许多有用的信息, 对理解界面散射对隧道电流的贡献有很大的帮助, 所得结论也可定性推广到一般的散射势系统.

从超导体到正常导体, 能隙函数要逐渐衰减到零, 衰减的特征尺度是超导电子配对的关联长度 ξ . 要严格求解电子在超导体表面的散射问题, 需要自洽求解能隙方程和 BdG 方程. 这相对比较困难, 一般情况只能通过数值计算来完成. 但当关联长度 ξ 很短时, 一个自然的近似是取 $\xi \rightarrow 0$ 极限, 忽略超导能隙在界面上的缓慢变化, 假设能隙函数在正常导体中为 0, 而在超导体中完全是均匀的. 这是研究超导电子隧道问题中经常做的一个近似, 能大大简化问题的分析.

电子在正常导体和超导体中的波函数分别由 (5.5) 和 (5.14) 式给出. 在界面上, 波函数及其导数连续的条件为

$$\begin{aligned} \psi(x=0^+) - \psi(x=0^-) &= 0, \\ \frac{\hbar^2}{2m}\psi'_x(x=0^-) - \frac{\hbar^2}{2m}\psi'_x(x=0^+) + U\psi(x=0) &= 0. \end{aligned}$$

由此可得到确定散射系数的线性方程组:

$$\begin{pmatrix} 0 & -1 & u_+ & u_- \\ -1 & 0 & v_+ & v_- \\ 0 & iw + k_+ & q_+u_+ & -q_-u_- \\ iw - k_- & 0 & q_+v_+ & -q_-v_- \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a \\ b \\ c \\ d \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ k_+ - i\omega \\ 0 \end{pmatrix} \quad (5.21)$$

和解:

$$\begin{pmatrix} a \\ b \\ c \\ d \end{pmatrix} = \frac{1}{p} \begin{pmatrix} -2k_+(q_+ + q_-)v_+v_- \\ 2k_+(w_-v_-u_+ - w_+v_+u_-) - p \\ 2k_+w_-v_- \\ -2k_+w_+v_+ \end{pmatrix}, \quad (5.22)$$

其中,

$$w = \frac{2mU}{\hbar^2},$$

$$w_+ = iw - k_- + q_+,$$

$$w_- = iw - k_- - q_-,$$

$$p = w_- (iw + k_+ + q_+) u_+ v_- - w_+ (iw + k_+ - q_-) v_+ u_-.$$

从(5.17)式可以看出,隧道电流与入射电子的方向有关.几乎平行于超导体表面的电子对隧道电流贡献很小,垂直于超导体表面入射的电子对隧道电流贡献较大.因此,对于绝大多数与实验有关的正常电子隧道问题,只需考虑入射电子动能 $\hbar^2 k_+^2 / 2m \gg E$ 的情况.这时,反射及透射电子在 x 方向的动量相对于 x 方向的费米动量

$$\mathbf{k}_{F_x} = \sqrt{\frac{2m\mu}{\hbar^2} - \mathbf{k}_{//}^2}$$

的偏离是一个小量,近似等于

$$\mathbf{k}_\pm \approx \mathbf{k}_{F_x} (1 \pm \delta_k), \quad (5.23)$$

$$q_\pm \approx \mathbf{k}_{F_x} (1 \pm \delta_q), \quad (5.24)$$

式中,

$$\delta_k = \frac{mE}{\hbar^2 \mathbf{k}_{F_x}^2}, \quad \delta_q = \frac{m\sqrt{E^2 - \Delta_{\mathbf{k}_F}^2}}{\hbar^2 \mathbf{k}_{F_x}^2},$$

$\Delta_{\mathbf{k}_F}^2$ 是动量 $\mathbf{k} = \mathbf{k}_F = (\mathbf{k}_{F_x}, \mathbf{k}_{//})$ 处的能隙.由此可得如下散射系数的近似解

$$\begin{pmatrix} a \\ b \\ c \\ d \end{pmatrix} \approx \frac{1}{\gamma} \begin{pmatrix} 4(1 + \delta_k)v_+v_- \\ \delta_k u_+v_- - (2\delta_k - \eta + 2)\eta(u_+v_- - u_-v_+) \\ 2(2 - \eta)(1 + \delta_k)v_- \\ 2\eta(1 + \delta_k)v_+ \end{pmatrix}, \quad (5.25)$$

其中,

$$\begin{aligned} Z &= \frac{2mU}{\hbar^2 k_F}, \\ \gamma &= 4u_+v_- - \eta^2(u_+v_- - u_-v_+), \\ \eta &= iZ + \delta_q + \delta_k. \end{aligned}$$

如果电子几乎是正入射,也就是入射电子的方向几乎垂直于超导表面时, k_{F_x} 近似等于费米波矢 k_F : $k_{F_x} \approx k_F$.这时,(5.25)式中的 δ_k 和 δ_q 可被忽略,上面的

结果进一步简化为

$$\begin{pmatrix} a \\ b \\ c \\ d \end{pmatrix} \approx \frac{1}{\gamma} \begin{pmatrix} 4v_+v_- \\ -(Z^2 + 2iZ)(u_+v_- - u_-v_+) \\ 2(2 - iZ)v_- \\ 2iZv_+ \end{pmatrix}, \quad (5.26)$$

其中, $\gamma \approx 4u_+v_- + Z^2(u_+v_- - u_-v_+)$. 这就是文献中通常介绍的 Andreev 反射问题在准经典(即 WKB)近似下的结果^[74, 75]. 可以验证, 由这个解所给出的散射系数满足等式:

$$|b|^2 + |c|^2 - |a|^2 - |d|^2 = 1.$$

这个等式就是 x 方向的电流守恒方程, 因为散射电子对电流的贡献正比于波矢和散射系数绝对值的平方的乘积, 而在 $k_{F_x} \approx k_F$ 近似下, 所有散射电子沿 x 方向的波矢都取为了 k_{F_x} .

当 δ 函数势 $U = 0$ 时, (5.26) 式所给出的解有以下两个特点: ① $b = d = 0$, 只有空穴反射和准电子透射波, 没有电子反射和准空穴透射波; ② Andreev 空穴反射系数 $a = v_+/u_+$, 形式很简单, 而且当 $E < |\Delta_{q+}|$ 时, $\xi_{q+} = \sqrt{E^2 - \Delta_{q+}^2}$ 为纯虚数, u_+ 和 v_+ 是相互共轭的复数, 因此 $|a| = 1$. 在这种情况下, Andreev 反射使得电流增加了一倍. 当然, 这是一种理想情况, 当散射势 $U \neq 0$ 时, Andreev 反射对电流的增量可能小于 1, 也可能大于 1.

金属 – 超导体隧道结的微分电导可通过 (5.18) 式和前面得到的散射系数求出. 为了便于问题的解析处理, 我们只考虑入射方向几乎垂直于超导体表面且费米波矢 $k_F \rightarrow \infty$ 的极限情况. 这时, 散射系数由 (5.25) 式给出, 零温微分电导可化简为 (5.27) 式:

$$G(V) = \frac{2e^2}{(2\pi)^D \hbar} \int' dk_{//} g(eV), \quad (5.27)$$

其中,

$$g(E) = 1 - |b(E)|^2 + |a(E)|^2. \quad (5.28)$$

当 $E \rightarrow \infty$, 超导的影响很小, 可以证明:

$$g(\infty) = \frac{4}{4 + Z^2} \quad (5.29)$$

与散射电子的动量和能量以及超导电子配对的对称性无关.

对于各向同性 s 波超导体 $\Delta_q = \Delta$, $v_{\pm} = -u_{\mp}$. 而且 u_{\pm} 和 v_{\pm} 只是能量 E 的函数, 和入射电子平行于超导体表面的动量 $k_{//}$ 无关. 这时, 可以证明, $g(E)$ 也

与动量 k_{\parallel} 无关, (5.27) 式中对 k_{\parallel} 的积分只是修正 $g(E)$ 前的乘法因子, 因此 $G(V) \propto g(eV)$.

$g(E)$ 对 E 的依赖关系由 (5.30) 式给出:

$$g(E) = \begin{cases} \frac{4E}{2E + (2 + Z^2)\sqrt{E^2 - \Delta^2}}, & \text{当 } E > \Delta \\ \frac{8\Delta^2}{4E^2 + (2 + Z^2)^2(\Delta^2 - E^2)}, & \text{当 } E < \Delta \end{cases} \quad (5.30)$$

由此可求得各向同性 s 波超导体归一化的微分电导 $\sigma(V)$ 在不同的散射势强度下对偏压的依赖关系, 结果如图 5.2 所示. 当 $Z = 0$ 时, σ 在 $eV < \Delta$ 时不随偏压变化, 隧道电流是金属 – 金属隧道结中的 2 倍. 超导体隧道结中偏压低于能隙值时的这种电流增强是透射电子与另一个电子配对转换为超流电子的一个特征. 随着散射势的增强, 透射概率下降, 低偏压时的微分电导也随之下降, 在零偏压时的归一化微分电导值为

$$\sigma(0) = \frac{8 + 2Z^2}{(2 + Z^2)^2}. \quad (5.31)$$

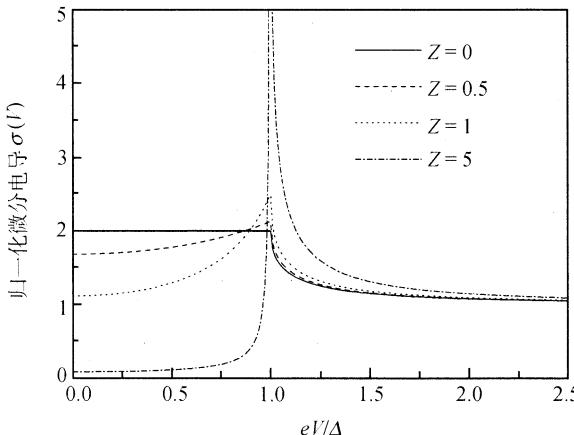


图 5.2 各向同性 s 波超导体正常电子隧道结归一化的微分电导 $\sigma(V)$

$\sigma(0)$ 在 $Z \rightarrow \infty$ 极限下近似随 $2/Z^2$ 趋近于 0. 当偏压等于能隙时, σ 随 Z 的增加而增加:

$$\sigma(V = \Delta/e) = \frac{4 + Z^2}{2}, \quad (5.32)$$

当 $Z \rightarrow \infty$ 时发散.

对于 d 波超导体, 隧穿电流与超导体的界面取向有关. 以下只讨论当 x 轴平行于 d 波超导体能隙节点方向时的隧穿电导. 当 x 轴平行于 d 波超导体的最大能隙

方向时，微分电导和 s 波超导体中行为定性一致，不再做讨论。

当 x 轴平行于 d 波超导体能隙节点方向时，d 波超导体的能隙函数可定义为

$$\Delta_k = \Delta \tilde{k}_x \tilde{k}_y,$$

$\tilde{k}_{x,y} = k_{x,y}/k_F$. 当入射方向几乎平行于 x 轴方向时， $|\tilde{k}_x| \approx 1$ ，准电子透射波的能隙参量为 $\Delta_{q+} = \Delta \tilde{k}_y$ ，而准空穴透射波的能隙参量则为 $\Delta_{q-} = -\Delta \tilde{k}_y$. 由此可得 $v_{\pm} = \mp u_{\pm}$ ，

$$g(E) = \begin{cases} \frac{8E^2 + 4E(2 + Z^2)\sqrt{E^2 - \Delta^2 \tilde{k}_y^2}}{\left[(2 + Z^2)E + 2\sqrt{E^2 - \Delta^2 \tilde{k}_y^2}\right]^2}, & \text{当 } E > |\Delta \tilde{k}_y| \\ \frac{8\Delta^2 \tilde{k}_y^2}{(2 + Z^2)^2 E^2 + 4(\Delta^2 \tilde{k}_y^2 - E^2)}, & \text{当 } E < |\Delta \tilde{k}_y| \end{cases}. \quad (5.33)$$

d 波超导体归一化的微分电导在不同散射强度下随偏压的变化曲线如图 5.3 所示。与 s 波超导体不同， $\sigma(V)$ 在低偏压下随 Z 的增加而增加，而且当 $E = 0$ 时， $g(0) = 2$ ，与 \tilde{k}_y 无关，因此零偏压下的微分电导

$$\sigma(V=0) = \frac{4+Z^2}{2}, \quad (5.34)$$

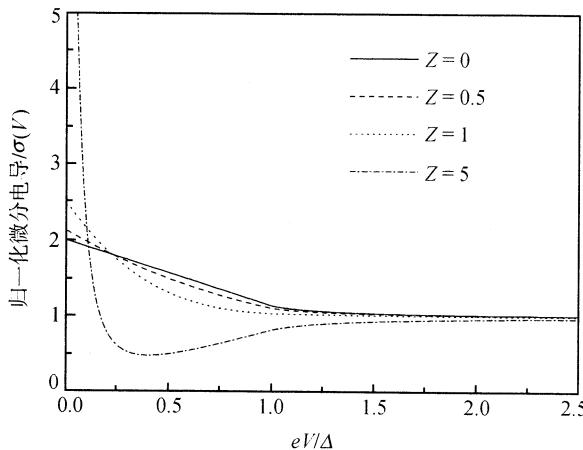


图 5.3 d 波超导体节点方向平行于 x 轴时隧道结的微分电导 $\sigma(V)$

在 $Z \rightarrow \infty$ 时是发散的。 σ 的这种发散是 d 波超导体的存在表面共振态的一个标志，也是实验上用于判断超导体是否存在能隙节点，以及能隙节点是否垂直于超导体表面的一个特征判据。这个零能共振态出现的条件是由 (5.25) 式所给出的散射系

数的分母为零, 亦即

$$(2 + Z^2)E + 2\sqrt{E^2 - \Delta^2 \tilde{k}_y^2} = 0. \quad (5.35)$$

这个方程没有实数解, 但有复数解:

$$E = -\frac{2i\Delta\tilde{k}_y}{\sqrt{Z^4 + 4Z^2}}. \quad (5.36)$$

这个复数的实部为零, 因此共振态严格出现在零能位置, 虚部的倒数是共振态存在于表面的寿命. 当 $Z \rightarrow \infty$ 时, 这个寿命趋向于无穷.

当 $eV = \Delta$ 时, σ 没有发散, 而且是随 Z 增加而减小的, 当 $Z \rightarrow \infty$ 时, 趋向于 $\pi/4$, 这点也和 s 波超导体不一样.

高温超导体的隧道实验和理论预期的结果定性是一致的. 图 5.4 为 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ 沿 CuO_2 面方向微分电导的实验结果^[77], 证明高温超导体的确存在零能共振峰, 而且实验还发现这种零能共振峰仅在超导相才存在^[78], 在正常相就消失. $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ 和其他超导体中存在零偏压电导峰也已为大量的实验所证实^[79~82]. 这些隧道实验的结果对高温超导具有 d 波对称性是一个很强的支持.

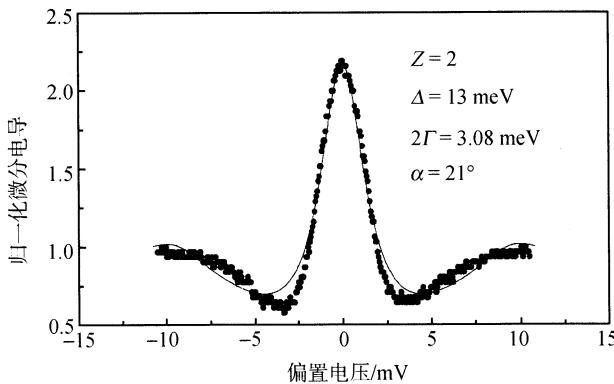


图 5.4 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ 沿 CuO_2 面方向的隧道微分电导 (引自文献 [77])

实线是基于扩展的 BTK 理论得到的拟合曲线, 拟合参数 $Z = 2$, 能隙 $\Delta = 13\text{meV}$, Γ 为准粒子的有效寿命的倒数, α 是隧道电流和最大能隙方向的夹角

5.4 表面束缚态

前面的结果表明, 在 d 波超导体隧道结中, 当能隙节点垂直于超导体表面并且隧穿概率很小 ($Z \rightarrow \infty$) 时, 系统存在零能共振态. 这种共振态表现为微分电导在零能处的一个尖锐的峰, 可通过正常电子的隧道效应来测量. 但这种零能共振态

是否不仅仅存在于金属 – 超导体隧道结中，也可以通过其他测量手段，例如光电子谱、拉曼散射等来发现。从实验的角度来讲，这是一个很有兴趣的问题。要回答这个问题，需要研究一个直接与真空或绝缘体接触的超导体系统，证明零能共振态在这个系统中也存在，是 d 波超导体的一个本征特性，与外界探测的方式无关。

研究这个问题的一个比较方便的途径是先研究超导体上覆盖了一层厚度为 L 的金属膜的系统，然后再令膜的厚度趋向于零，考察零能束缚态的存在性^[73]。这样做的好处是边界条件的处理相对简单些。

假设金属膜与超导体的界面在 $x = 0$ 处，膜的另一个界面在 $x = -L$ 处。我们关心的是超导体表面的束缚态，因此同前面讨论的金属 – 超导体隧道结相比，电子在超导体中的波函数形式上没有发生变化，依然只有向 $+x$ 方向的出射波，而没有入射波，由 (5.14) 式给出，不过 q_{\pm} 一定是复数，波函数沿 $+x$ 方向是衰减的。如果不仅仅是考虑表面束缚态问题，那么超导体中的波函数还应包含入射波的贡献。显然，电子在金属膜中的波函数要有变化，现在是所有四种允许动量 $\mathbf{k} = (\pm k_{\pm}, \mathbf{k}_{\parallel})$ 的自由电子波函数的叠加，但要满足边界 $x = -L$ 上为 0 的条件，一般形式为

$$\psi(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}_{\parallel} \cdot \mathbf{r}_{\parallel}} \begin{pmatrix} \alpha \sin k_+(x + L) \\ \beta \sin k_-(x + L) \end{pmatrix}, \quad (-L < x < 0). \quad (5.37)$$

电子的波函数及其一阶导数在金属 – 超导体的界面上是连续的，由此可得到如下确定系数 α, β, c 和 d 的方程：

$$\left\{ \begin{array}{l} \alpha \sin k_+ L = cu_+ + du_- \\ \beta \sin k_- L = cv_+ + dv_- \\ \alpha k_+ \cos k_+ L = iq_+ u_+ c - iq_- u_- d \\ \beta k_- \cos k_- L = iq_+ v_+ c - iq_- v_- d. \end{array} \right. \quad (5.38)$$

方程 (5.38) 有解的条件为

$$\frac{(iq_+ \tan k_+ L - k_+)u_+}{(iq_+ \tan k_+ L - k_-)v_+} = \frac{(iq_- \tan k_- L + k_-)u_-}{(iq_- \tan k_- L + k_+)v_-}. \quad (5.39)$$

当 $L \rightarrow 0$ 时，这个条件变为

$$\frac{u_+}{v_+} = \frac{u_-}{v_-}. \quad (5.40)$$

对于 s 波超导体，当 $E = \Delta$ 时 (5.40) 式成立，在这个能量可能存在束缚态，但不存在零能束缚态。

对于 d 波超导体，当节点方向垂直于超导体表面时， $v_{\pm} = \mp u_{\mp}$ ，(5.40) 式仅当

$E \rightarrow 0$ 时成立. 这时,

$$u_{\pm}^2 \rightarrow \pm \frac{i\Delta_k}{E},$$

$$q_{\pm} = \sqrt{k_{F_x}^2 \pm \frac{i2m\Delta_k}{\hbar^2}} \approx k_F \pm \frac{im\Delta_k}{\hbar^2 k_F}.$$

上式表明 $E \rightarrow 0$ 的解是一个束缚态解, q_{\pm} 的虚部代表了这个束缚态衰减的特征波矢, 对应的特征尺度则为

$$l \sim \frac{\hbar^2 k_F}{m\Delta_k} = \frac{2\varepsilon_F}{\Delta_k} k_F^{-1}. \quad (5.41)$$

通常 $\varepsilon_F \gg \Delta_k$, 因此束缚态的空间尺度是很大的.

5.5 隧道哈密顿量模型

当金属与超导体被绝缘层隔开, 非理想接触时, 电子在界面上的散射不一定是弹性的. 这时, 电子的隧穿不再能简单作为一个电子的弹性散射过程来处理, 理论研究相对比较复杂. 一种唯象但常用的方法是把电子的隧穿矩阵元作为一个唯象的参数, 并根据具体的问题对其做适当的近似处理. 这种唯象的方法不要求电子在隧穿过程中动量和能量是守恒的, 比将隧穿过程处理成弹性势散射过程适用的范围更广泛些, 也经常和格林函数方法结合在一起讨论与隧穿相关的问题. 但隧穿矩阵元很难从微观模型中计算出来, 因此这种近似的好坏不容易把握.

当界面势不是 δ 函数势时, 散射系数一般只能通过数值计算求得. 但当绝缘层比较厚、透射系数很小时, 电子的势垒穿透可近似用一个等效的隧道哈密顿量

$$H = H_L + H_R + H_T \quad (5.42)$$

描述. $H_{L,R}$ 是隧道结左右两边的导体或超导体中电子的哈密顿量, 具体的数学表达式与系统有关.

$$H_T = \sum_{m,n} (T_{m,n} c_{R,n}^\dagger c_{L,m} + h.c.) \quad (5.43)$$

是隧穿哈密顿量, 描述电子从结左边量子数为 m 的状态隧穿到右边量子数为 n 的状态的过程, $T_{m,n}$ 是对应的隧穿矩阵元. 隧道结两边的量子态可能是很不一样的, 这里用一个统一的符号 m 来标记它们, 但 m 的物理意义及取值范围在两边的导体中可能是不一样的.

当隧道结两边都是均匀导体的时候, 波矢 \mathbf{k} 和自旋 σ 是好量子数. 这时, $m = (\mathbf{k}, \sigma)$, $T_{m,n} = T_{\mathbf{k}\sigma, \mathbf{k}'\sigma'}$ 是电子从 (\mathbf{k}, σ) 隧穿到 (\mathbf{k}', σ') 状态的矩阵元. 当散射势与

自旋无关且系统的特征能量尺度，如温度或频率，远小于正常导体和超导体的费米能时，一个常用的近似是取

$$T_{m,n} \approx T_{\mathbf{k}_F\sigma, \mathbf{k}'_F\sigma'} = T,$$

把 $T_{m,n}$ 作为一个常数处理。这个近似在隧道问题研究中，尤其是实验结果的分析中，用得非常广泛，也很成功。这个近似只有当隧穿矩阵对电子的动量不是很敏感时才成立，否则，就需要修正。

隧道哈密顿量模型 (5.42) 把隧道结两边的导体作为两个相对独立的系统，并通过隧穿矩阵 H_T 将它们连接起来，其精神与能带论的紧束缚近似是一样的。这个模型忽略了 H_T 对 $H_{L,R}$ 以及 $H_{L,R}$ 反过来对 H_T 的影响，因此只有当隧穿概率很小时才成立。

隧道哈密顿量模型最早是通过对弹性界面势散射问题的分析建立起来的，但作为一个半唯象的模型，它对非弹性散射系统也是可用的。对于弹性散射系统，隧穿矩阵元 $T_{m,n}$ 可用界面势表示出来。但对于非弹性散射系统，隧穿矩阵元 $T_{m,n}$ 通常要作为唯象参数来处理。

对弹性界面散射隧道矩阵的微观分析，最早由巴丁 (Bardeen) 给出^[83]，随后，Harrison 进一步给出了 $T_{m,n}$ 在 WKB 近似下的显示解^[84]。他们的研究提供了建立隧道哈密顿量模型的微观基础，对正确理解隧道哈密顿量模型 (5.42) 式中电子算符的物理意义及进一步推广和应用这个模型具有指导意义。

在分析弹性界面散射问题中，我们假设界面处于 $x_a < x < x_b$ 区间，散射势 $U(x)$ 与平行于界面的坐标无关，平行于界面方向的动量守恒。这时，只需考虑电子在 x 方向运动，系统的哈密顿量定义为

$$H = \begin{cases} H_L(x) & x < x_a \\ -\frac{\hbar^2}{2m} \partial_x^2 + V(x) & x_a < x < x_b \\ H_R(x) & x > x_b \end{cases} \quad (5.44)$$

$H_{L,R}(x)$ 的具体形式尚不需要知道，但假定 $H_{L,R}(x)$ 中电子（或准粒子）之间没有相互作用，可作为单体问题来处理。

为了讨论隧穿问题，首先要明确隧穿哈密顿量 H_T 中电子算符 $c_{L,m}$ 或 $c_{R,m}$ 的物理意义。为此，我们假设 $\psi_{L,m}(x)$ 是算符 $c_{L,m}^\dagger$ 所产生的状态的波函数。 $\psi_{L,m}(x)$ 定义在全空间，在左边导体和绝缘层中是哈密顿量的本征函数，

$$H\psi_{L,m} = E_m^L \psi_{L,m}, \quad x < x_b. \quad (5.45)$$

物理上感兴趣的是能量 $E_m^L \ll U(x)$ 的电子散射，在这种情况下 $\psi_{L,m}$ 在绝缘层 $x_a < x < x_b$ 中是一指数衰减函数。当 $x > x_b$ 时， $\psi_{L,m}$ 不是本征方程 (5.45) 的解，

具体形式并不需要知道，但要满足波函数在 $x = x_b$ 处的连续条件，并且在 $x > x_b$ 区间总概率很小，当 $x \rightarrow +\infty$ 时趋向于 0.

同样， $c_{R,m}^\dagger$ 所产生的状态 $\psi_{R,m}$ 定义如下：当 $x > x_a$ 时， $\psi_{R,m}$ 是本征方程

$$H\psi_{R,m} = E_m^R \psi_{R,m} \quad (5.46)$$

的解，且当 $x_a < x < x_b$ 时随 x 的减小指数衰减；当 $x < x_a$ 时， $\psi_{R,m}$ 不是本征方程 (5.46) 的解，但满足波函数在 $x = x_a$ 处的连续条件，且在 $x < x_a$ 区间总概率很小，当 $x \rightarrow -\infty$ 时趋向于 0.

$\psi_{L,m}$ 和 $\psi_{R,m}$ 构成了一组非正交但完备的基， H 的任何本征态 $\psi(x)$ 都可由它们的线性叠加表示出来：

$$\psi = \sum_{\alpha,m} a_{\alpha,m} \psi_{\alpha,m}. \quad (5.47)$$

由此，根据能量的本征值方程

$$H\psi = E\psi \quad (5.48)$$

就能得到能量本征值 E 所满足的方程：

$$\det A_{\beta,n;\alpha,m} = 0, \quad (5.49)$$

其中，

$$A_{\beta,n;\alpha,m} = \langle \psi_{\beta,n} | H - E | \psi_{\alpha,m} \rangle. \quad (5.50)$$

(5.50) 式中， $\langle \psi_{\beta,n} | H | \psi_{\alpha,m} \rangle$ 和 $\langle \psi_{\beta,n} | \psi_{\alpha,m} \rangle$ 的非对角项均是小量，因此本征值主要是对角项决定的， E 近似等于 E_m^R . 这个结果说明只有在 $E_m^L \approx E_n^R \approx E$ 的状态之间才能发生隧道，相应的隧道矩阵元则为

$$T_{m,n} = A_{L,m;R,n} \approx \langle \psi_{L,m} | H - E_n^R | \psi_{R,n} \rangle = \int_{-\infty}^{x_1} dx \psi_{L,m}^* (H - E_n^R) \psi_{R,n}, \quad (5.51)$$

其中， x_1 是 $x_a < x < x_b$ 区间任意的 x 值. 因为

$$\int_{-\infty}^{x_1} dx \psi_{R,n} (H - E_m^L) \psi_{L,m}^* = 0, \quad (5.52)$$

那么用 (5.51) 式减去 (5.52) 式并利用 $E_m^L \approx E_n^R$ 的性质，我们就得到决定隧道矩阵的普遍公式：

$$T_{m,n} \approx \int_{-\infty}^{x_1} dx (\psi_{L,m}^* H \psi_{R,n} - \psi_{R,n} H \psi_{L,m}^*). \quad (5.53)$$

如果，

$$H_L(x) = -\frac{\hbar^2}{2m} \partial_x^2, \quad (5.54)$$

那么 (5.53) 式可进一步化简为

$$\begin{aligned} T_{m,n} &\approx -\frac{\hbar^2}{2m} \int_{-\infty}^{x_1} dx (\psi_{L,m}^* \partial_x^2 \psi_{R,n} - \psi_{R,n} \partial_x^2 \psi_{L,m}^*) \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m} [\psi_{L,m}^*(x_1) \partial_x \psi_{R,n}(x_1) - \psi_{R,n}(x_1) \partial_x \psi_{L,m}^*(x_1)]. \end{aligned} \quad (5.55)$$

(5.55) 式最早由巴丁得到^[83], 除了 $\psi_{R,n}(x)$ 之外, 与 $H_R(x)$ 的具体形式无关.

下面用 (5.55) 式来求电子在两个正常导体之间的隧穿矩阵元. 为此, 我们假设 H_R 等于

$$H_R(x) = -\frac{\hbar^2}{2m} \partial_x^2 + V_R, \quad (5.56)$$

V_R 是一常数.

$H_{L,R}(x)$ 是自由电子的哈密顿量, 其本征态可用电子的波矢来标记. 在左边的导体中, 由于隧穿概率很小, 界面的反射率几乎为 1, 电子的波函数是等概率的入射和反射波的叠加, 可表示成下面的形式:

$$\psi_{L,k_x} = c_L \sin(k_x x + \gamma_L), \quad x < x_a, \quad (5.57)$$

其中, c_L 是归一化常数, 与 k_x 无关, γ_L 是与散射相关的相因子,

$$k_x = \sqrt{\frac{2mE_x}{\hbar^2}}. \quad (5.58)$$

在散射区, 一般不能得到波函数的严格解. 但当 $U(x)$ 的变化比较缓慢的时候, 我们可以用 WKB 近似求解, 其结果是

$$\psi_{L,k_x} = c_L \sqrt{\frac{k_x}{2p(x)}} e^{-\int_{x_a}^x p(x) dx}, \quad x_a < x < x_b, \quad (5.59)$$

其中,

$$p(x) = \sqrt{\frac{2m[V(x) - E_x]}{\hbar^2}}. \quad (5.60)$$

同样, 右边导体中电子的波函数也可通过 WKB 近似得到, 结果为

$$\psi_{R,q_x} = \begin{cases} c_R \sin(q_x x + \gamma_R) & x > x_b \\ c_R \sqrt{\frac{q_x}{2p(x)}} e^{-\int_x^{x_b} p(x) dx} & x_a < x < x_b \end{cases}, \quad (5.61)$$

其中, c_R 是归一化常数, γ_R 是相因子,

$$q_x = \sqrt{\frac{2m(E_x - V_R)}{\hbar^2}}. \quad (5.62)$$

将上面的结果代入(5.55)式，经过简单计算，就能得到如下隧穿矩阵元的结果^[84]：

$$T_{k_x, q_x} = \frac{\hbar^2 c_L c_R \sqrt{k_x q_x}}{2m} e^{-\int_{x_a}^{x_b} p(x) dx} = \frac{\hbar c_L c_R \sqrt{v_{L,x} v_{R,x}}}{2} e^{-\int_{x_a}^{x_b} p(x) dx}, \quad (5.63)$$

式中， $v_{L,x} = \hbar k_x / m$, $v_{R,x} = \hbar q_x / m$ 分别是电子在左右导体中的速度。 (5.63) 式从物理上讲是不难理解的，它说明隧穿概率 $|T_{k_x, q_x}|^2$ 不仅与散射势密切相关，而且也与入射和透射电子的速度密切相关。这个结果是在隧道结两端都是正常导体情况下得到的，但在隧穿概率很低的情况下，由超导电子配对所引起的空穴反射和透射率也很低，可以忽略，因此这个结果也可作为正常电子隧穿哈密顿量的一个基本出发点，用于隧道结的一端或两端都是超导体的系统。

5.6 隧道电流

在外加电压下，一个隧道回路实际是一个非平衡系统，隧道电流的计算比较困难。但当外加电压比较小，忽略非线性响应的情况下，可通过平衡态的微扰论方法计算隧道电流^[7]。这样得到的结果在低阶近似下和通过闭路格林函数得到的结果是一样的。

为了和实际的隧道电流计算结合的更紧密一些，我们假设结两端导体或超导体的状态可用电子或准粒子的动量标记，隧道哈密顿量 H_T 由(5.64)式定义

$$H_T = \sum_{\mathbf{k}q} \left(T_{\mathbf{k}, q} c_{L\mathbf{k}\sigma}^\dagger c_{R\mathbf{q}\sigma} + h.c. \right). \quad (5.64)$$

对应的隧道电流算符定义为

$$\hat{I} = -\frac{2e}{\hbar} \text{Im} \sum_{\mathbf{k}q} T_{\mathbf{k}, q} c_{L\mathbf{k}\sigma}^\dagger c_{R\mathbf{q}\sigma}. \quad (5.65)$$

在很多参考书中，隧道电流算符是通过对结左(或右)边导体粒子数的时间变化率定义的^[7]。值得注意的是，这两种定义得到的隧道电流公式并不一样，后者只有当 H_L 与 L 导体中的粒子数

$$N_L = \sum_{\mathbf{k}\sigma} c_{L\mathbf{k}\sigma}^\dagger c_{L\mathbf{k}\sigma} \quad (5.66)$$

对易时才与(5.65)式相等。但在BCS平均场理论中， H_L 包含有BCS配对相互作用，其哈密顿量一般具有下面的形式：

$$H_L = H_L^{(0)} + \sum_{\mathbf{k}} \left(\Delta_{L,\mathbf{k}} c_{L\mathbf{k}\uparrow}^\dagger c_{L-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger + \Delta_{L,\mathbf{k}} c_{L-\mathbf{k}\downarrow} c_{L\mathbf{k}\uparrow} \right),$$

$$0 = [H_L^{(0)}, N_L],$$

粒子数是不守恒的。这时，由 N_L 的时间变化率定义的电流算符为

$$\begin{aligned} -e \frac{dN_L}{dt} &= \frac{-ie}{\hbar} [H, N_L] \\ &= \frac{4e}{\hbar} \text{Im} \sum_{\mathbf{k}} \Delta_{L,\mathbf{k}} c_{L-\mathbf{k}\downarrow} c_{L\mathbf{k}\uparrow} - \frac{2e}{\hbar} \text{Im} \sum_{\mathbf{kq}} T_{\mathbf{k},\mathbf{q}} c_{L\mathbf{k}\sigma}^\dagger c_{R\mathbf{q}\sigma}. \end{aligned} \quad (5.67)$$

同 (5.65) 式相比，多一项由配对电子所导致的电流。在一个平衡态系统，这一项的平均值为零，由 (5.67) 式所得到的结果和 (5.65) 式是相等的。

在以 H_T 为微扰，而 H_L 和 H_R 之和为零级哈密顿量 $H_0 = H_L + H_R$ 的相互作用表象中，算符随时间的演化由 (5.68) 式决定：

$$B(t) = e^{iH_0t} B e^{-iH_0t}. \quad (5.68)$$

但在用标准的微扰场论方法和威克定理 (Wick theorem) 做展开时，结左右导体分别处在不同的平衡态，算符的时间演化及热力学平均是由热力学势决定的：

$$\langle B \rangle_0 = \frac{\text{tr} e^{-\beta K_0} B}{\text{tr} e^{-\beta K_0}}, \quad (5.69)$$

其中，

$$K_0 = H_0 - \mu_L N_L - \mu_R N_R. \quad (5.70)$$

左右导体化学势之差等于外加的电压

$$eV = \mu_L - \mu_R.$$

因此，由 (5.68) 式确定的算符演化应转换成用 K_0 定义的算符演化上来，这是用平衡态方法处理一个非平衡系统带来的麻烦。这种转换也等价于用一个新的算符 \tilde{B} 来取代 B ，它们满足 (5.71) 式：

$$\begin{aligned} B(t) &= e^{iK_0t} \tilde{B} e^{-iK_0t} = e^{iH_0t} B e^{-iH_0t} \\ \tilde{B} &= e^{-iK_0t} e^{iH_0t} B e^{-iH_0t} e^{iK_0t}. \end{aligned} \quad (5.71)$$

当 H_L 和 H_R 与相应的粒子数算符对易时，

$$\tilde{B} = e^{i(\mu_L N_L + \mu_R N_R)} B e^{-i(\mu_L N_L + \mu_R N_R)}. \quad (5.72)$$

但对于 BCS 平均场近似下的哈密顿量， H_L 或 H_R 与相应的粒子数算符是不对易的， \tilde{B} 和 B 之间的关系比 (5.72) 式复杂，这点在文献或参考书中没有做过明确的说明和讨论。不过，当系统达到动态平衡的情况下， H_L 或 H_R 和相应的粒子数算符在

热力学平均意义下是对易的, (5.72) 式近似成立. 因此, 对于 BCS 哈密顿量, (5.72) 式尽管不是严格的算符等式, 也可认为是近似成立的.

在 (5.72) 式可以应用的条件下, 隧穿哈密顿量在相互作用表象的表示式为:

$$\begin{aligned} H_T(t) &= e^{iK_0 t} e^{i(\mu_L N_L - \mu_R N_R)t} H_T e^{-i(\mu_L N_L - \mu_R N_R)t} e^{-iK_0 t} \\ &= e^{iK_0 t} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{q}} \left(T_{\mathbf{k}, \mathbf{q}} e^{ieVt} c_{L\mathbf{k}\sigma}^\dagger c_{R\mathbf{q}\sigma} + T_{\mathbf{k}, \mathbf{q}}^* e^{-ieVt} c_{R\mathbf{q}\sigma}^\dagger c_{L\mathbf{k}\sigma} \right) e^{-iK_0 t} \\ &= e^{ieVt} A(t) + e^{-ieVt} A^\dagger(t), \end{aligned} \quad (5.73)$$

其中,

$$A(t) = \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{q}} T_{\mathbf{k}, \mathbf{q}} c_{L\mathbf{k}\sigma}^\dagger(t) c_{R\mathbf{q}\sigma}(t) \quad (5.74)$$

$$c_{\alpha \mathbf{k}\sigma}(t) = e^{-iK_0 t} c_{\alpha \mathbf{k}\sigma} e^{iK_0 t}. \quad (5.75)$$

同理, 隧穿电流在相互作用表象的表达式为

$$\hat{I}(t) = \frac{ie}{\hbar} [e^{ieVt} A(t) - e^{-ieVt} A^\dagger(t)]. \quad (5.76)$$

近似到 H_T 的一阶项, 隧穿电流的平均值由 (5.77) 式给出

$$I(t) = \langle \hat{I}(t) \rangle_0 - \frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^t dt' \langle [\hat{I}(t), H_T(t')] \rangle_0. \quad (5.77)$$

没有微扰时, 结中没有电流. 因此

$$\langle \hat{I}(t) \rangle_0 = 0, \quad (5.78)$$

$I(t)$ 完全由 (5.77) 式中的第二项决定.

将 \hat{I} 和 $H_T(t)$ 的表达式代入 (5.77) 式中, 可以发现 $I(t)$ 包含了准粒子跃迁导致的普通隧道电流和由库珀对的隧穿导致的约瑟夫森电流两部分. 如果分别用 $I_Q(t)$ 和 $I_J(t)$ 来表示这两部分电流, 那么

$$I(t) = I_Q(t) + I_J(t), \quad (5.79)$$

$$I_Q(t) = -\frac{2e}{\hbar^2} \text{Im} \int_{-\infty}^{\infty} dt' e^{ieV(t-t')} X_{\text{ret}}(t-t'), \quad (5.80)$$

$$I_J(t) = \frac{2e}{\hbar^2} \text{Im} \int_{-\infty}^{\infty} dt' e^{-ieV(t+t')} Y_{\text{ret}}(t-t'), \quad (5.81)$$

其中,

$$X_{\text{ret}}(t - t') = -i\theta(t - t') \langle [A(t), A^\dagger(t')] \rangle_0. \quad (5.82)$$

$$Y_{\text{ret}}(t - t') = -i\theta(t - t') \langle [A^\dagger(t), A^\dagger(t')] \rangle_0. \quad (5.83)$$

$$A(t) = \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{q}} T_{\mathbf{k}, \mathbf{q}} c_{L\mathbf{k}\sigma}^\dagger(t) c_{R\mathbf{q}\sigma}(t). \quad (5.84)$$

I_J 是超导体特有的项. 在正常导体中, $Y_{\text{ret}} = 0$, 不存在约瑟夫森电流. 下面讨论准粒子隧穿电流的性质. 有关约瑟夫森隧穿电流的问题将在第 6 章详细讨论.

5.7 准粒子的隧道电流

准粒子的隧道电流 (5.80) 式也可表示成 (5.85) 式:

$$I_Q = -\frac{2e}{\hbar^2} \text{Im} X_{\text{ret}}(eV), \quad (5.85)$$

式中 $X_{\text{ret}}(eV)$ 是 $X_{\text{ret}}(t)$ 在频率空间的值

$$X_{\text{ret}}(eV) = \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{ieVt} X_{\text{ret}}(t). \quad (5.86)$$

I_Q 与时间无关.

$X_{\text{ret}}(eV)$ 可通过有限温度的格林函数理论求得. 对应于 $X_{\text{ret}}(t)$ 的松原函数为

$$\begin{aligned} X(\tau) &= -\langle T_\tau A(\tau) A^\dagger(0) \rangle_0 \\ &= \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{q}} |T_{\mathbf{k}, \mathbf{q}}|^2 [G_{L,11}(\mathbf{k}, -\tau) G_{R,11}(\mathbf{q}, \tau) + G_{L,22}(\mathbf{k}, \tau) G_{R,22}(\mathbf{q}, -\tau)]. \end{aligned} \quad (5.87)$$

对 τ 做傅里叶变换得

$$X(i\omega_n) = \int_0^\beta d\tau e^{i\omega_n \tau} X(\tau) = X_1(i\omega_n) + X_2(-i\omega_n), \quad (5.88)$$

其中,

$$X_\alpha(i\omega_n) = \frac{1}{\beta} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{q}, p_n} |T_{\mathbf{k}, \mathbf{q}}|^2 G_{L,\alpha\alpha}(\mathbf{k}, p_n) G_{R,\alpha\alpha}(\mathbf{q}, p_n + \omega_n). \quad (5.89)$$

利用格林函数的谱表示, (5.89) 式可用推迟格林函数的虚部表示出来

$$X_\alpha(i\omega_n) = \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{q}} \frac{|T_{\mathbf{k}, \mathbf{q}}|^2}{\pi^2} \int d\omega_1 d\omega_2 \text{Im} G_{L,\alpha\alpha}^R(\mathbf{k}, \omega_1) \text{Im} G_{R,\alpha\alpha}^R(\mathbf{q}, \omega_2) \frac{f(\omega_1) - f(\omega_2)}{i\omega_n + \omega_1 - \omega_2}. \quad (5.90)$$

将(5.90)式代入(5.88)式并做解析延拓,令 $i\omega_n \rightarrow \omega + i0^+$,就得到决定准粒子隧道电流的公式

$$I_Q(eV) = \frac{2e}{\pi\hbar^2} \sum_{\mathbf{k}\mathbf{q}} |T_{\mathbf{k}\mathbf{q}}|^2 [j_1(\mathbf{k}, \mathbf{q}, eV) - j_2(\mathbf{k}, \mathbf{q}, -eV)], \quad (5.91)$$

其中,

$$j_\alpha(\mathbf{k}, \mathbf{q}, \omega) = \int d\omega_1 \text{Im}G_{L,\alpha\alpha}^R(\mathbf{k}, \omega_1) \text{Im}G_{R,\alpha\alpha}^R(\mathbf{q}, \omega_1 + \omega) [f(\omega_1) - f(\omega_1 + \omega)] \quad (5.92)$$

如果 $T_{\mathbf{k}\mathbf{q}} = T_0$ 不依赖于 \mathbf{k} 和 \mathbf{q} ,那么根据准粒子态密度的定义

$$\rho(\omega) = -\frac{1}{\pi} \sum_{\mathbf{k}} \text{Im}G_{11}^R(\mathbf{k}, \omega) = -\frac{1}{\pi} \sum_{\mathbf{k}} \text{Im}G_{22}^R(\mathbf{k}, -\omega) \quad (5.93)$$

就可将准粒子的隧道电流用准粒子的态密度表示成(5.94)式:

$$I_Q(eV) = \frac{4\pi e|T_0|^2}{\hbar^2} \int d\omega \rho_L(\omega) \rho_R(\omega + eV) [f(\omega) - f(\omega + eV)]. \quad (5.94)$$

这个结果说明,正常电子的隧道电流是由结两边准粒子态密度决定的.在对隧穿矩阵 $T_{\mathbf{k}\mathbf{q}}$ 没有什么先验的知识的情况下,这是分析正常电子隧道实验结果的一个最基本的公式.

零温下,(5.94)式变得比较简洁

$$I_Q(eV) = \frac{4\pi e|T_0|^2}{\hbar^2} \int_0^{eV} d\omega \rho_L(\omega + eV) \rho_R(\omega). \quad (5.95)$$

由此比较容易就能对隧道电流的行为做一些定性分析.

如果结的两端都是超导体,上面对 ω 的积分通常是椭圆积分,无法得到简单的解析表达式.但可以证明, I_Q 随 V 的变化率(即微分电导)当 $eV = \Delta_0^L + \Delta_0^R$ 时取最大值, Δ_0^L 和 Δ_0^R 分别是结左右两段超导能隙的最大值.如果两端均是d波超导体,低能态密度是线性的,那么在低压下,

$$\begin{aligned} I_Q(eV) &\approx \frac{4\pi e|T_0|^2 N_{L,F} N_{R,F}}{\hbar^2 \Delta_0^L \Delta_0^R} \int_0^{eV} d\omega (\omega + eV) \omega \\ &= \frac{10\pi e^4 |T_0|^2 N_{L,F} N_{R,F}}{3\hbar^2 \Delta_0^L \Delta_0^R} V^3. \end{aligned} \quad (5.96)$$

I_Q 是 V^3 的函数,因此微分电导在低压下是 V^2 的线性函数.这里幂次为2是两个线性态密度叠加的结果.如果一端是s波超导体,一端是d波超导体,那么当 eV 小于s波超导体的能隙 Δ_s 时,隧道电流等于零.

如果隧道结一端是超导体，一端（假设是 L 端）是通常的导体，那么 L 端电子的态密度在低能下近似为一常数，等于在费米能级的值 $N_{R,F}$ 。这时，低压下的隧道电流等于

$$I_Q(eV) = \frac{4\pi e|T_0|^2 N_{L,F}}{\hbar^2} \int_0^{eV} d\omega \rho_R(\omega), \quad (5.97)$$

对应的微分电导则是

$$\frac{dI_Q}{dV} = \frac{4\pi e^2 |T_0|^2 N_{L,F}}{\hbar^2} \rho_R(eV), \quad (5.98)$$

正比于超导体准粒子的态密度。因此，通过超导体 – 绝缘体 – 金属结的隧道电流测量能直接测量超导准粒子的态密度。

上面的分析结果在 $T_{kq} = T_0$ 不依赖动量 \mathbf{k} 和 \mathbf{q} 的条件下成立。但对高温超导体，当隧道电流沿 c 轴方向时， c 轴方向电子的速度强烈依赖电子在 CuO_2 平面内的动量方向， T_{kq} 不再能简单作为常数处理。如果结的 L 端为高温超导体，R 端为普通的金属导体，那么

$$v_c(\mathbf{k}) \propto \cos^2(2\varphi_L), \quad (5.99)$$

$$|T_{kq}|^2 = |T_0|^2 \cos^2(2\varphi_L), \quad (5.100)$$

φ_L 是动量 \mathbf{k} 垂直于 c 轴方向分量的方向角， T_0 近似是一常数。在这种情况下，零温下的隧道电流公式为

$$I_Q = -\frac{2e\pi N_F^R |T_0|^2}{\hbar^2} \sum_{\mathbf{k}} \cos^2 2\varphi_L \int_0^{eV} d\omega \text{Im} [G_{L,11}(\mathbf{k}, \omega - eV) + G_{L,22}(\mathbf{k}, \omega)]. \quad (5.101)$$

对于理想的 d 波超导体，(5.101) 式可化简成下面的形式：

$$I_Q = \frac{2e\pi^2 N_F^R |T_0|^2}{\hbar^2} \sum_{\mathbf{k}} \cos^2 2\varphi_L \int_0^{eV} d\omega \delta(\omega - E_{\mathbf{k}}^L), \quad (5.102)$$

$E_{\mathbf{k}}^L = \sqrt{\varepsilon_{L,k}^2 + \Delta_{L,k}^2}$ 是准粒子的能谱。对动量 \mathbf{k} 的求和转换成对 ε_k 和 ε 的积分，令 $x = \cos(2\varphi_L)$ ，(5.103) 式可进一步化简为

$$I_Q = \frac{4e\pi N_F^R N_F^L |T_0|^2}{\hbar^2} \int_0^1 \frac{dx x^2}{\sqrt{1-x^2}} \sqrt{(eV)^2 - (\Delta_{L,0}x)^2}. \quad (5.103)$$

等式的右边是一个椭圆积分。当 $eV \ll \Delta_{L,0}$ 时，(5.103) 式中的积分可近似积出，

$$I_Q \approx \frac{\pi^2 N_F^R N_F^L |T_0|^2 e^5 V^4}{4\hbar^2 \Delta_{L,0}^3}. \quad (5.104)$$

对应的微分电导等于^[85]

$$\frac{dI_Q}{dV} \approx \frac{\pi^2 N_F^R N_F^L |T_0|^2 e^5 V^3}{\hbar^2 \Delta_{L,0}^3}, \quad (5.105)$$

在低压下是 V^3 的函数，这与 T_{kq} 等于常数的情况很不一样，后者在低压下正比于态密度，是 V 的线性函数。这个差别说明，隧穿矩阵元对高温超导体的隧道电流有很强的影响，在分析高温超导沿 c 轴方向的隧道实验结果时必须认真考虑。 dI_Q/dV 中 V 的幂次为 3，通过简单的量纲分析就能得到。 d 波超导体的低能态密度是线性的，因此和能量成正比。隧穿矩阵元中的 $\cos(2\varphi_L)$ 由于和能隙具有相同的函数依赖关系，也和能量的量纲一样。因此， $\cos^2(2\varphi_L)$ 具有能量平方的量纲，和线性态密度结合起来就给出了微分电导对 V 依赖的幂次 3。

如果结的两端都是高温超导体，那么沿 c 轴方向的隧穿矩阵元具有下面的形式：

$$|T_{kq}|^2 = |T_0|^2 \cos^2(2\varphi_L) \cos^2(2\varphi_R). \quad (5.106)$$

这时，由于结两边超导体对准粒子隧道电流的贡献是独立的，通过简单的量纲分析，就能得出低压微分电导是 V^6 函数的结论，实际计算和这个简单的量纲分析是一致的。对这种情况，零温下的隧道电流公式为

$$I_Q = \frac{\pi e |T_0|^2}{\hbar^2} \sum_{kq} \cos^2(2\varphi_L) \cos^2(2\varphi_R) \int_{-eV}^0 \delta(\omega + E_k^L) \delta(\omega + eV - E_q^R), \quad (5.107)$$

对电子的能量做积分后，这个式子变为

$$I_Q = \frac{e |T_0|^2 N_F^L N_F^R}{4\pi\hbar^2} \int_0^{eV} d\omega \omega(eV - \omega) \int_0^{2\pi} d\varphi_L d\varphi_R \\ \times \operatorname{Re} \frac{\cos^2(2\varphi_L)}{\sqrt{(eV - \omega)^2 - \Delta_{L,0}^2 \cos^2(2\varphi_L)}} \frac{\cos^2(2\varphi_R)}{\sqrt{\omega^2 - \Delta_{R,0}^2 \cos^2(2\varphi_R)}}. \quad (5.108)$$

在低压下，只有低能准粒子对隧穿电流有贡献，对 φ_L 和 φ_R 的积分可近似积出，由此得到隧道电流的结果为

$$I_Q \approx \frac{\pi |T_0|^2 N_F^L N_F^R e^8 V^7}{560 \hbar^2 \Delta_{L,0}^3 \Delta_{R,0}^3}. \quad (5.109)$$

对 I_Q 求导，就得到微分电导的值：

$$\frac{dI_Q}{dV} = \frac{\pi |T_0|^2 N_F^L N_F^R e^8 V^6}{80 \hbar^2 \Delta_{L,0}^3 \Delta_{R,0}^3}. \quad (5.110)$$

因此,正如前面所预言的,低压下 dI_Q/dV 是 V^6 的函数. 这也和 T_{kq} 等于常数时 dI_Q/dV 低压下的 V^2 行为不一样.

需要强调的是,(5.105) 和 (5.110) 式仅对准粒子的寿命为无穷大的理想超导体才成立. 如果超导体受无序势或其他因素的影响,准粒子的寿命有限,对应的能量尺度大于或与 eV 相当时,隧穿矩阵元中 $\cos^2(2\varphi)$ 的作用将被掩盖,由此得到的隧道电流将和假设 T_{kq} 完全等于一常数所得到的结果一样. 因此,在应用这些公式分析高温超导隧道实验结果时,要充分考虑准粒子受杂质散射或其他元激发涨落所带来的影响.

第6章 约瑟夫森效应

6.1 约瑟夫森隧道电流

在两个超导体之间，除了有通常准粒子的隧道电流，还存在由库珀对的隧穿产生的约瑟夫森电流，也称之为约瑟夫森效应。

约瑟夫森隧道电流公式 (5.81) 也可表示成 (6.1) 式：

$$I_J(t) = \frac{2e}{\hbar^2} \operatorname{Im} [e^{-2ieVt} Y_{\text{ret}}(eV)], \quad (6.1)$$

其中，

$$Y_{\text{ret}}(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} dt' e^{i\omega t'} Y_{\text{ret}}(t) \quad (6.2)$$

是 $Y_{\text{ret}}(t)$ 的傅里叶变换。与 I_Q 不同， I_J 是随时间 t 变化的，表明一个不随时间变化的偏压，可以产生一个随时间变化的隧道电流来。这是约瑟夫森效应的一个特殊性质，是相位相干的一种典型表现形式。

与 $Y_{\text{ret}}(t)$ 对应的松原函数定义为

$$\begin{aligned} Y(\tau) &= -\langle T_\tau A^\dagger(\tau) A^\dagger(0) \rangle_0 \\ &= -\sum_{\mathbf{k}, \mathbf{q}} T_{\mathbf{k}, \mathbf{q}}^* T_{-\mathbf{k}, -\mathbf{q}}^* [G_{L,12}(\mathbf{k}, \tau) G_{R,21}(\mathbf{q}, -\tau) + G_{L,12}(\mathbf{k}, -\tau) G_{R,21}(\mathbf{q}, \tau)]. \end{aligned} \quad (6.3)$$

其傅里叶变换等于

$$Y(i\omega) = \int_0^\beta d\tau e^{i\omega\tau} Y(\tau) = \tilde{Y}(i\omega) + \tilde{Y}(-i\omega), \quad (6.4)$$

式中，

$$\tilde{Y}(i\omega) = -\frac{1}{\beta} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{q}, p_n} T_{\mathbf{k}, \mathbf{q}}^* T_{-\mathbf{k}, -\mathbf{q}}^* G_{12}^L(\mathbf{k}, p_n + \omega) G_{21}^R(\mathbf{q}, p_n). \quad (6.5)$$

如果隧道结一端或两端都是 d 波超导体，并且隧穿矩阵元 $T_{\mathbf{k}, \mathbf{q}}^* T_{-\mathbf{k}, -\mathbf{q}}^*$ 在动量空间 $\pi/2$ 旋转下不变时，那么

$$\sum_{\mathbf{k}} T_{\mathbf{k}, \mathbf{q}}^* T_{-\mathbf{k}, -\mathbf{q}}^* G_{L,12}(\mathbf{k}, p_n) = 0. \quad (6.6)$$

这时，不存在约瑟夫森电流

$$I_J(t) = 0. \quad (6.7)$$

这是 d 波超导体的能隙函数在费米面上求和为零的必然结果，是所有非 s 波超导体的一个共同性质。

d 波超导体不存在约瑟夫森电流是一阶微扰的结果，其高阶微扰并不一定为零，要具体求出 d 波超导体的约瑟夫森电流，我们必须做高阶微扰计算。但毋庸置疑的是，在相同的 T_{kq}^* 的情况下，d 波超导体的约瑟夫森电流要比 s 波超导体的小很多，这是 d 波和 s 波超导体约瑟夫森电流之间的主要差别。

但当两个超导体是沿 ab 面的方向弱连接形成约瑟夫森结时，隧穿矩阵元 $T_{k,q}^* T_{-k,-q}^*$ 在空间 $\pi/2$ 旋转下不是不变的，这时，约瑟夫森电流在一阶微扰近似下就不为零。当结两边的超导体都为 d 波超导体时，物理上比较感兴趣的是如图 6.1 所示的两边超导体的晶轴取向不一样的情况。对于这种约瑟夫森结，根据 (5.63)

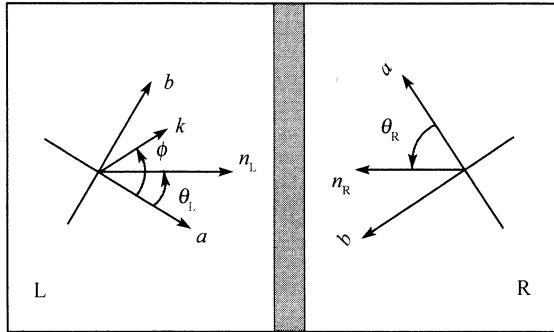


图 6.1 两个晶轴取向不一样的超导体沿 ab 面方向连接起来的约瑟夫森结
相对于晶轴的方向，结的法线方向 n_L 和 n_R 在左右超导体中的方向角分别为 θ_L 和 θ_R

式和 (6.5) 式经过简单运算就得到如下关系式：

$$\tilde{Y}(i\omega) \propto -\frac{1}{\beta} \sum_{p_n} \chi(\theta_L, p_n + \omega) \chi(\theta_R, p_n) \Delta_{L,0} \Delta_{R,0}^*, \quad (6.8)$$

其中，

$$\chi(\theta_i, p_n) = \int_{\theta_i - \pi/2}^{\theta_i + \pi/2} d\phi \frac{\cos(2\phi) \cos(\phi - \theta_i)}{(ip_n)^2 - \varepsilon_k^2 - |\Delta_{i,0}|^2 \cos^2(2\phi)}, \quad (i = L, R).$$

可以证明当 θ_i 旋转 $\pi/2$ 时， $\chi(\theta_i, p_n)$ 要改变符号，

$$\chi\left(\theta_i + \frac{\pi}{2}, p_n\right) = -\chi(\theta_i, p_n).$$

$\chi(\theta_i, p_n)$ 的这个性质是 d 波超导配对的必然后果。当 $i\omega = 0$ 时，如果 $\theta_R = \theta_L + \pi/2$ ，那么 $\chi(\theta_L, p_n) \chi(\theta_R, p_n) < 0$ ，这时约瑟夫森电流的相位要相差一个 π 。

一般情况下, 如果假设左右超导体的相位分别为 φ_L 和 φ_R , $\Delta_{L,0} = |\Delta_{L,0}| \exp(i\varphi_L)$, $\Delta_{R,0} = |\Delta_{R,0}| \exp(i\varphi_R)$, 那么 $\tilde{Y}(i\omega)$ 可表示成 (6.9) 式:

$$\tilde{Y}(i\omega) \propto C(\theta_L, \theta_R, i\omega) e^{-i(\varphi_L - \varphi_R)}. \quad (6.9)$$

当没有外加电压或外加电压很低时, 如果忽略 $C(\theta_L, \theta_R, i\omega)$ 对 $i\omega$ 的依赖性, (6.9) 式则变为

$$\tilde{Y}(i\omega) \propto C(\theta_L, \theta_R) e^{i(\varphi_L - \varphi_R)}. \quad (6.10)$$

将其代入 (6.4) 式, 做延拓后进一步代入 (6.1) 式后就可得到如下两个 d 波超导体之间的约瑟夫森隧道电流公式:

$$I_J = I_0 C(\theta_L, \theta_R) \sin(2eVt + \varphi_L - \varphi_R). \quad (6.11)$$

(6.11) 式是规范不变的一个自然体现。如果给系统施加一个磁场, 而不是电场, 规范不变的约瑟夫森隧道电流公式则变为

$$I_J = I_0 C(\theta_L, \theta_R) \sin(\varphi_L - \varphi_R - \int_L^R \frac{2e}{\hbar} \mathbf{A} \cdot d\mathbf{l}), \quad (6.12)$$

\mathbf{A} 为矢量势。

同 s 波超导体的约瑟夫森电流公式相比, 现在多了一个与 d 波超导体晶轴取向有关的因子 $C(\theta_L, \theta_R)$ 。当 $C(\theta_L, \theta_R)$ 改变符号时, 约瑟夫森电流的相位要改变 π 。这种相位的改变是 s 波超导体结中没有的, 在一个由多个约瑟夫森结所组成的闭合环中, 由此可能自发产生半个磁通, 对这种自发磁通的探测就能很好确定一个超导体是否具有 d 波配对对称性, 详细的内容将在 6.2 节中讨论。

与 $\chi(\theta_i, p_n)$ 一样, $C(\theta_L, \theta_R)$ 当 θ_L 或 θ_R 转动 $\pi/2$ 角度时要改变符号:

$$\begin{aligned} C\left(\theta_L + \frac{\pi}{2}, \theta_R\right) &= -C(\theta_L, \theta_R), \\ C\left(\theta_L, \theta_R + \frac{\pi}{2}\right) &= -C(\theta_L, \theta_R). \end{aligned}$$

在这种对称性质下, $C(\theta_L, \theta_R)$ 可展开成下面的形式^[86]:

$$\begin{aligned} C(\theta_L, \theta_R) &= \sum_{nn'} (C_{n,n'} \cos[(4n+2)\theta_L] \cos[(4n'+2)\theta_R] \\ &\quad + D_{n,n'} \sin[(4n+2)\theta_L] \sin[(4n'+2)\theta_R]). \end{aligned}$$

$C_{n,n'}$ 和 $D_{n,n'}$ 与具体的能带结构有关, 但一般情况下只有最低阶的项 ($n = n' = 0$) 比较重要, 这时

$$C(\theta_L, \theta_R) \approx C_{0,0} \cos(2\theta_L) \cos(2\theta_R) + D_{0,0} \sin(2\theta_L) \sin(2\theta_R).$$

式中的第一项就是 Sigrist 和 Rice 最早得到的结果^[87]. 如果进一步假设 $D_{0,0} = -C_{0,0}$, 上式就变成了 Tsuei 等^[88] 针对极端无序的约瑟夫森结所提出的公式

$$C(\theta_L, \theta_R) \approx C_{0,0} \cos[2(\theta_L + \theta_R)].$$

6.2 自发量子化磁通

在一个由一个或多个约瑟夫森结所组成的环状超导系统, 例如超导量子干涉仪 SQUID, 如果结两端的超导体均是 s 波超导配对, 那么环内的磁通是量子化的, 最小磁通量子为

$$\Phi_0 = \frac{h}{2e} = 2 \times 10^{-15} \text{Wb} = 2.07 \times 10^{-7} \text{Gs} \cdot \text{cm}^2. \quad (6.13)$$

超导环中的这种磁通量子化是超导相位相干的结果, 是一种宏观量子化现象, 可通过外加磁场或超流产生出来. 但如果组成环的超导体不是或不全是 s 波超导体, 包含 d 波超导体的话, 那么环内磁通量子化条件会发生变化, 可自发产生半个量子化磁通. 这种自发量子化磁通的出现, 可通过金兹堡 – 朗道的超流公式 (1.57)

$$\mathbf{J}_s = \frac{ie\hbar}{2m} (\psi^* \nabla \psi - \psi \nabla \psi^*) + \frac{2e^2}{m} \mathbf{A} \psi^* \psi$$

来理解. 在超导态, 超导序参量模 $|\psi|$ 的涨落很小, 只需考虑相位 ϕ 在空间的变化. 这时, 超流公式化简为

$$\mathbf{J}_s = \frac{e\hbar}{m} |\psi|^2 \nabla \varphi - \frac{2e^2 |\psi|^2}{m} \mathbf{A}. \quad (6.14)$$

(6.14) 式也可表示成 (6.15) 式的形式:

$$\mathbf{A} + \frac{m}{2e^2 |\psi|^2} \mathbf{J}_s = \frac{\Phi_0}{2\pi} \nabla \varphi. \quad (6.15)$$

对 (6.15) 式做环路积分, 左边的环路积分等于外加磁场在环内产生的磁通 $\Phi_a = HS$ (S 为环包围的面积) 和环内超流 I_s 产生的磁通 $\Phi_s = LI_s$ 之和 (L 为环的电感)

$$\oint_C dl \cdot \left(\mathbf{A} + \frac{m}{2e^2 |\psi|^2} \mathbf{J} \right) = \Phi_a + \Phi_s. \quad (6.16)$$

而右边 $\nabla \varphi$ 的环路积分, 在相差 2π 的某一个整数倍的前提下, 则等于每个结上的相位差之和. 因此

$$\Phi_a + \Phi_s = \frac{\Phi_0}{2\pi} \sum_{\langle ij \rangle} \phi_{ij} + n \Phi_0, \quad (6.17)$$

$\langle ij \rangle$ 表示相邻两个超导体 i 和 j 所组成的约瑟夫森结, ϕ_{ij} 为结两端的相位差, n 为整数.

没有外加偏压情况下, 环中的超流可根据 (6.11) 式用每个约瑟夫森结的参数表示为

$$I_s = |I_{ij}^0| \sin(\phi_{ij} + \delta_{ij}), \quad (6.18)$$

其中 δ_{ij} 等于 0 或 π , 取决于 (6.11) 式中的系数 $C(\theta_L, \theta_R)$ 是正的还是负的. 当 $\delta_{ij} = \pi$ 时, 通常我们把这个结称为 π 结.

在考虑自发磁通量子化的问题时, 环中的超流比较小, 由其导致的磁通量子应 在 Φ_0 的量级, 即 $L I_s \sim O(\Phi_0)$. 但每个结上的临界超流 $|I_{ij}^0|$ 比 I_s 要大很多, $|I_{ij}^0| \gg I_s$, 因此 $L |I_{ij}^0| \gg \Phi_0$ 的条件成立. 这时, (6.18) 式中的正弦函数可作小量展开, 近似表示为

$$\frac{I_s}{|I_{ij}^0|} \approx \phi_{ij} + \delta_{ij} + 2\pi m_{ij}, \quad (6.19)$$

(6.19) 式中 m_{ij} 应取使下式

$$|\phi_{ij} + \delta_{ij} + 2\pi m_{ij}| \ll \pi$$

成立的整数值.

将 (6.19) 式代入 (6.17) 式可得

$$2\pi \frac{\Phi_a + \Phi_s}{\Phi_0} + \sum_{\langle ij \rangle} \frac{I_s}{|I_{ij}^0|} \approx \sum_{\langle ij \rangle} \delta_{ij} + 2\pi m \quad (6.20)$$

m 为整数. 当我们忽略对 $I_s/|I_{ij}^0|$ 的求和项时, (6.20) 式则变为

$$\Phi_a + \Phi_s \approx \left(\sum_{\langle ij \rangle} \delta_{ij} + 2\pi m \right) \frac{\Phi_0}{2\pi}. \quad (6.21)$$

如果超导环中存在奇数个 π 结, δ_{ij} 的求和等于 π 的奇整数倍, 磁通量子化条件 (6.21) 式则为

$$\Phi_a + \Phi_s = \left(m + \frac{1}{2} \right) \Phi_0. \quad (6.22)$$

可见, 在这种由奇数个 π 结组成的环中, 磁通量子化条件与不存在 π 结的系统是不一样的. 值得强调的是, 半奇整数量子化磁通存在与否只与超导电子配对的相位改变有关, 只有当同一个超导体中电子的配对函数在不同方向的相位可以发生变化的情况下, 例如 d 波超导体中, 才可能出现, 而在一个纯粹由 s 波超导体组成的环中是不存在的. 因此, 对半整数量子化磁通的探测可以帮助我们判断超导配对是否具有 d 波对称性. 而且, 在不加外场情况下 ($\Phi_a = 0$), (6.22) 式表明穿过环的磁

通总是不为零的，最小磁通是磁通量子 Φ_0 的一半。因此，这种由奇数 π 结构构成的环中存在自发磁通，这是 d 波超导体与 s 波超导体完全不同的地方。

在由偶数个 π 结构构成的超导环中，结上的相位差求和 $\sum_{<ij>} \delta_{ij}$ 等于 2π 的整数倍，磁通量子化条件与完全由 s 波超导体组成的环一样

$$\Phi_a + \Phi_s = m\Phi_0. \quad (6.23)$$

当不加为磁场时，通常 $m = 0$ 时系统的能量比较低。因此，这个系统不存在自发的量子化磁通。

6.3 相位敏感实验

超导电子配对的对称性，也可通过约瑟夫森结的量子干涉效应来探测。与热力学或电磁输运实验不同，这类实验只与超导能隙函数的相位有关，而与能隙的绝对值没有太大的关系，因此是一种相位敏感性实验。实验结果完全取决于约瑟夫森结的宏观量子相干性，与材料的许多细节无关，是定性判断超导对称性的一个重要手段。高温超导相位敏感实验的研究，主要是通过对单或双约瑟夫森结的量子干涉效应的研究以及对多约瑟夫森结组成的环中自发量子化磁通的测量来判别超导配对的对称性。对这方面实验结果的详细综述可参阅文献 [89, 90]。

6.3.1 约瑟夫森结的量子干涉效应

约瑟夫森效应的一个重要的应用是制作超导量子干涉仪 (superconducting quantum interference device, SQUID)。最简单的 SQUID 是由两个约瑟夫森结并联组成的环状电路，这个电路中的超流对环内所包围的磁通非常敏感，是探测极微弱磁场的一个理想手段。除此之外，通过两个约瑟夫森的量子干涉效应也可判别超导电子配对的对称性，在高温超导的对称性研究中发挥了重要的作用。

在高温超导约瑟夫森结的量子干涉实验中，一个典型的设计是把一个高温超导体，如 YBCO，和一个 s 波超导体通过弱连接方式连接起来，形成如图 6.2(a) 所示的 SQUID 结构。这种 SQUID 结构，两个结分别处于 YBCO 晶体某个角的两边，和 YBCO 的 ac 和 bc 面连接，因此也称之为角 SQUID。如果我们把这个结分别记为 a 和 b，相应的相位差为 ϕ_a 和 ϕ_b ，那么这个系统的超流为这两个结的约瑟夫森隧穿电流之和：

$$I_s = I_{s,a} + I_{s,b}, \quad (6.24)$$

$$I_{s,a} = |I_a| \sin(\phi_a + \delta_a),$$

$$I_{s,b} = |I_b| \sin(\phi_b + \delta_b).$$

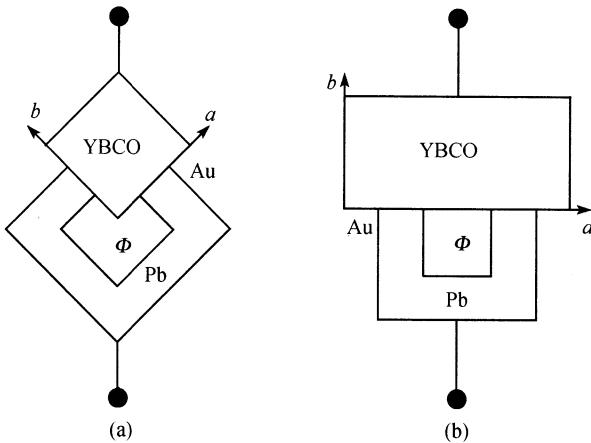


图 6.2 由常规 s 波超导体 Pb 和高温超导体 YBCO 组成的 SQUID
两种超导体通过金属 Au 连接起来, (a) 在 YBCO 的两个相邻的面形成约瑟夫森隧道结, (b) 在 YBCO 的
同一个面上形成约瑟夫森隧道结

$\delta_{a,b}$ 等于 0 或 π , 取决于是 0 结还是 π 结.

沿着 SQUID 的环路方向, 对 (6.15) 式做环路积分, 可以证明 ϕ_a 与 ϕ_b 相位差满足如下方程:

$$\phi_a - \phi_b = 2\pi \frac{\Phi_a}{\Phi_0} + 2\pi \frac{I_{s,a}L_a - I_{s,b}L_b}{\Phi_0} + 2\pi n, \quad (6.25)$$

L_a 和 L_b 分别为 a 和 b 通道的自感. 对一个完全对称的 SQUID 系统, $I_{s,a}L_a = I_{s,b}L_b$, (6.25) 式右边的第二项可忽略, 两个结上的相位差满足的方程则为

$$\phi_a - \phi_b = 2\pi \frac{\Phi_a}{\Phi_0} + 2\pi n. \quad (6.26)$$

如果我们进一步假设通过两个结的最大隧穿电流是一样的, 即 $|I_a| = |I_b|$, 那么总超流为

$$I_s = 2|I_a| \sin \gamma_0 \cos \frac{1}{2}(\phi_a + \delta_a - \phi_b - \delta_b), \quad (6.27)$$

式中,

$$\gamma_0 = \frac{1}{2}(\phi_a + \delta_a + \phi_b + \delta_b)$$

是一个可以任意调节的相位因子. 当 $\gamma_0 = \pi/2$ 时, I_s 取最大值

$$I_{\max} = 2|I_a| \cos \left(\frac{\pi \Phi_a}{\Phi_0} + \frac{\delta_a - \delta_b}{2} \right). \quad (6.28)$$

如果结的一边为 s 波超导体, 另一边为 $d_{x^2-y^2}$ 波超导体, 并且分别是沿着 $d_{x^2-y^2}$ 波超导体的两个主轴方向形成结, 那么 $|\delta_a - \delta_b| = \pi$. 这时, Φ_a 等于 Φ_0 的半整数倍时 $|I_{\max}|$ 取极大值, 而 Φ_a 等于 0 或 Φ_0 的整数倍时 $|I_{\max}|$ 取极小值.

但如果 s 波超导体是与 $d_{x^2-y^2}$ 波超导体在同一个面弱连接形成两个约瑟夫森结, 如图 6.2(b) 所示, 那么 $|\delta_a - \delta_b| = 0$, 系统在外加磁通 Φ_a 为零或 Φ_0 的整数倍时, $|I_{\max}|$ 取极大值, 而当 Φ_a 取 Φ_0 的半整数倍时, $|I_{\max}|$ 取极小值.

上面的结果说明, 当外加磁场很小时, s 波超导体与 d 波超导体所组成的 SQUID 的量子干涉电流与结的几何位形密切相关. 当两个结都在 d 波超导体的同一个边时, 超流的最大值出现在外加磁通为零的位置; 而两个结是在 d 波超导体相邻的两个边时超流的最大值出现在外加磁通等于 $\pm\Phi_0/2$ 的位置. 很显然, 这个性质可以用来甄别超导体的对称性.

Wollman 等在以上讨论的基础上设计并完成了高温超导体第一个相位敏感实验^[91]. 他们测量了图 6.2 所示的两种不同 SQUID 中最大偏置电流 (bias current) 随外加磁通的变化关系, 结果如图 6.3 所示. 实验中, Wollman 等实际测量的是在临

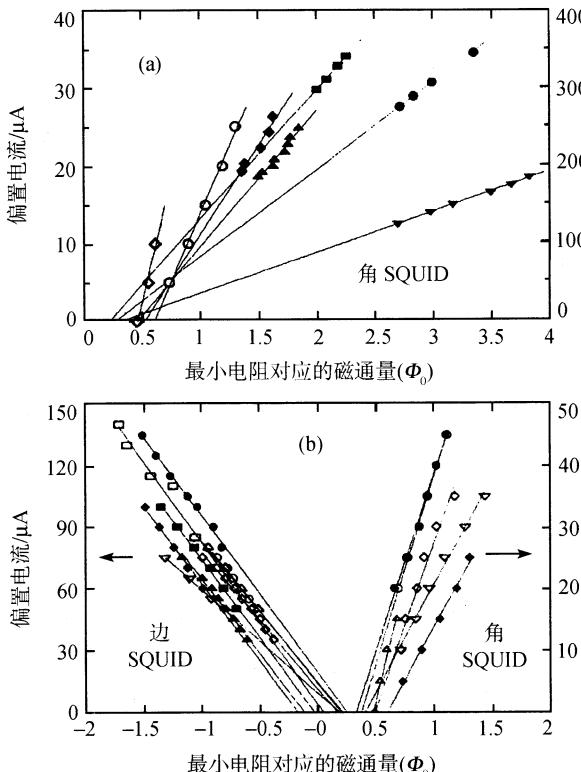


图 6.3 图 6.2 所示的两种 SQUID 中最大偏置电流随外加磁通的变化及其线性外差结果
(引自文献 [91])

不同的点及其连线代表不同的样品. 对于图 6.2(a) 所示的角 SQUID, 如果 YBCO 超导体是 d 波电子配对, 那么理想情况下零偏置电流极限对应的磁通为 $\Phi_0/2$. 而对于图 6.2(b) 所给出的边 SQUID, 无论 YBCO 超导体是具有 s 或 d 波电子对称性, 理想情况下零偏置电流极限对应的磁通均为零

界电流的涨落区电阻随外加磁场的周期变化。当偏置电流不一样时，电阻的极小值随着磁通的变化会有一个相移。对于图 6.2(a) 和图 6.2(b) 中的两种 SQUID，可以证明零偏置电流极限下的相移分别为 $\Phi_0/2$ 和 0。为了得到零偏置电流极限下的相移值，他们对测量的结果做了线性外差，发现对于图 6.2(a) 所示的 SQUID，零偏置电流极限所对应的磁通落在 $(0.3 \sim 0.6)\Phi_0$ 之间；而对于如图 6.2(b) 所示的 SQUID，零偏置电流极限所对应的磁通出现在 $\Phi_a = 0$ 附近，与前者有定性差别。他们的结果虽然不能肯定两种相移就是在 0 和 $\Phi_0/2$ 处，但实验结果的倾向性是很明显的，对高温超导具有的 d 波对称性是一个很强的支持。

图 6.3 中不同样品的外差结果不一样，变化范围比较大，造成这种变化的原因主要有两个：一是 SQUID 可能存在的不对称性，这种不对称可能源于 YBCO 的孪晶结构，或是 YBCO 的正交歧变，也可能是结的隧穿系数或结构的不同造成的；二是环中可能存在剩余的磁通。这两种原因都会造成相移偏离理想值。

为了克服 SQUID 中可能存在的不对称或剩余磁通对实验结果带来的不确定性，Wollman 等进一步提出了利用单约瑟夫森结的干涉效应来研究超导对称性的实验设计^[91, 92]。与图 6.2 中的 SQUID 结构相似，他们也是利用约瑟夫森隧穿电流在超导体的两个相邻面的相位差所造成的干涉效应来检验超导配对的对称性，隧道结的设计如图 6.4 所示。但与图 6.2 中的 SQUID 不同，连接 YBCO 的 ac 和 bc 面或其中一个面的隧穿结现在是连通的，因此是一个单隧道结。

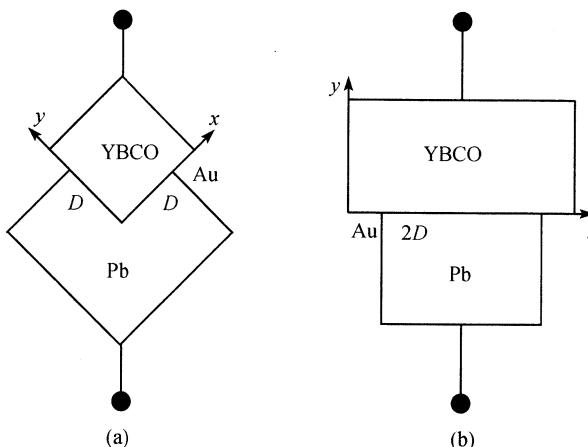


图 6.4 由常规 s 波超导体 Pb 和高温超导体 YBCO 组成的共边角 (a) 和共边 (b) 的约瑟夫森隧道结

图 6.4(b) 所示的约瑟夫森结和通常的约瑟夫森结没有太大的差别。对于这一种结，外加磁场可以调节结两边超导体的相位差，导致隧穿电流随磁通的变化，形成与光学中单缝衍射相似的夫琅禾费衍射 (Fraunhofer diffraction) 规律。对于一个

垂直施加的磁场，假设结的长度 $2D$ 比约瑟夫森穿透深度小，那么在结区两边穿透深度的尺度内存在一个几乎均匀的磁场，这个磁场在伦敦规范下对应的矢量势为

$$A_x = 0, \quad A_y = B_0 x.$$

在此情况下，规范不变的相位差随 x 变化，可写为

$$\phi_a - \phi_b - \frac{2e}{\hbar} \int_{-l_a-d/2}^{l_b+d/2} B_0 x = \phi_a - \phi_b - \frac{2eLB_0x}{\hbar},$$

其中 $L = l_a + l_b + d$ 等于两个超导体中的磁穿透深度 (λ_a, λ_b) 与结的宽度 d 之和。总的约瑟夫森隧道电流根据 (6.12) 式则为

$$\begin{aligned} I_s &= j_0 \int_{-D}^D dx \sin \left(\phi_a - \phi_b - \frac{2e}{\hbar} B_0 L x \right) \\ &= 2Dj_0 \sin(\phi_a - \phi_b) \frac{\sin(\pi\Phi/\Phi_0)}{\pi\Phi/\Phi_0}. \end{aligned} \quad (6.29)$$

j_0 是单位长度的约瑟夫森隧道电流。最大隧道电流随磁通的变化规律为

$$I_{\max} = I_0 \left| \frac{\sin(\pi\Phi/\Phi_0)}{\pi\Phi/\Phi_0} \right|. \quad (6.30)$$

$\Phi = 2B_0LD$. I_{\max} 的最大值出现在 $\Phi_a = 0$.

对于图 6.4(a) 所示的约瑟夫森结，s 波超导体同时和高温超导体的两个相邻 ac 和 bc 面连接。为了计算方便起见，我们可以对左右两边隧道结中的矢量势取不同的规范形式，分别计算在这两个面上的隧道电流，然后将两者加起来得到系统总的隧道电流。要注意的是左右两边隧道电流的方向是不一样，只有在向上的方向这两个隧道电流的投影之和才不为零。如果高温超导体具有 s 波对称性，那么系统的隧道电流为

$$\begin{aligned} I_s &= \frac{1}{\sqrt{2}} j_0 \int_0^D dx \sin \left(\phi_a - \phi_b - \frac{2e}{\hbar} B_0 L x \right) \\ &\quad + \frac{1}{\sqrt{2}} j_0 \int_0^D dy \sin \left(\phi_a - \phi_b + \frac{2e}{\hbar} B_0 L y \right) \\ &= \sqrt{2} j_0 D \sin(\phi_a - \phi_b) \frac{\sin(\pi\Phi/\Phi_0)}{\pi\Phi/\Phi_0}. \end{aligned} \quad (6.31)$$

除了前面的系数差 $\sqrt{2}$ 倍之外，结果和图 6.4(b) 所示的约瑟夫森结一样。

如果高温超导体具有 $d_{x^2-y^2}$ 对称性，那么隧道电流在 ac 和 bc 面的相位相差 π ，系统总的隧道电流则为

$$\begin{aligned} I_s &= \frac{1}{\sqrt{2}} j_0 \int_0^D dx \sin \left(\phi_a - \phi_b - \frac{2e}{\hbar} B_0 L x \right) \\ &\quad - \frac{1}{\sqrt{2}} j_0 \int_0^D dy \sin \left(\phi_a - \phi_b + \frac{2e}{\hbar} B_0 L y \right) \\ &= -\sqrt{2} j_0 D \cos(\phi_a - \phi_b) \frac{\sin^2(\pi\Phi/2\Phi_0)}{\pi\Phi/\Phi_0}. \end{aligned} \quad (6.32)$$

当 $\cos(\phi_a - \phi_b) = 1$ 时， I_s 取最大值

$$I_{\max} = I_0 \frac{\sin^2(\pi\Phi/2\Phi_0)}{\pi\Phi/\Phi_0}. \quad (6.33)$$

与两个 s 波超导体形成的约瑟夫森结不同，当 $\Phi = 0$ 时， $I_{\max} = 0$ ，而不是最大值出现的地方。通过求导，可以证明 I_{\max} 的极值由以下方程决定：

$$\pi\Phi_a = \tan(\pi\Phi/2\Phi_0).$$

数值求解上面的方程，就可得到 I_{\max} 的最大值出现的磁通为 $\Phi \approx 0.742\Phi_0$ 。

Wollman 等测量了这两种约瑟夫森结的隧道电流随外加磁场的变化曲线，结果如图 6.5 所示^[92]。对于图 6.4(b) 所示的共边的约瑟夫森结，他们发现约瑟夫森电流的最大值在磁场为零的位置；而对于图 6.4(a) 所示的共边角的约瑟夫森结，零磁场时的电流为极小，电流在零磁场时不为零，这可能主要是由于结不完全对称造成的。这组实验结果和 d 波超导体的行为是一致的，是对高温超导体的 d 波电子配对理论的一个很强的支持。

6.3.2 自发的量子化磁通

奇数个 π 结组成的超导量子干涉环中存在自发的半个量子化磁通，很显然这个结果可帮助我们从实验上判断超导电子配对是否具有 d 波或其他非 s 波对称性。与约瑟夫森结或 SQUID 的干涉效应一样，自发量子化磁通的存在只与超导能隙函数的相位在不同方向是否会变号有关，而与能隙的绝对值没有太大的关系，是定性判别超导对称性的有力工具。而且自发磁通的测量不受约瑟夫森结或 SQUID 的对称性影响，如果实验能够非常精确地设计产生自发磁通晶体晶轴的取向，就不仅能判断超导序参量在空间转动下是否改变符号，还能准确判断能隙节点的位置。

美国 IBM 的崔章琪 (C. C. Tsuei) 和 Kirtley 首先进行了自发量子化磁通的测量^[88]。他们在精心设计的具有三种不同取向的 SiTrO_3 李晶晶体上外延生长了 YBCO 高温超导薄膜，并进一步在晶面上刻蚀出了四个约瑟夫森环（图 6.6）。由

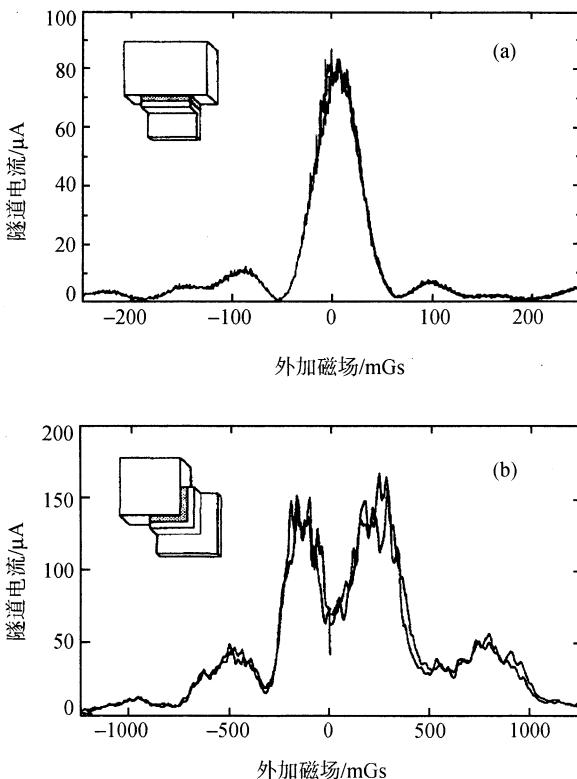


图 6.5 图 6.4 所示的两种约瑟夫森结中隧道电流随外加磁场的变化曲线 (引自文献 [92])
于晶轴的取向不同, 不同晶界上超导的相位差是不同的, 中间的环跨过了三个晶界,
 d 波超导体的超导相位在这个环中绕环一周正好改变一个 π , 因此是一个 π 环,
存在自发产生的半个量子化磁通. 其他三个环, 有两个都是两次跨过同一个晶界,
另一个没有跨过任何一个晶界, 绕环一周相位的改变均为零, 不存在自发产生的
磁通.

崔章琪和 Kirtley 用扫描 SQUID 测量了这四个环中的磁通量, 结果如图 6.7 所示 [88, 90]. 在没有外加磁场的情况下, 他们发现通过中间的三结环中的磁通量在实验误差范围内正好等于半个量子化磁通 ($\Phi_0/2$), 而外面的三个环中的磁通为零. 结果和 d 波超导体中的理论预言完全一致. 他们还通过改变这种三晶结构中的晶轴取向, 系统研究了不同条件下自发磁通出现的可能性及大小, 其结果都是支持 d 波超导对称性的.

此外, 他们还结合不同晶轴取向的多晶结构中半个自发量子化磁通出现的特殊性, 系统研究了包括空穴和电子型掺杂的各种不同超导体中自发量子化磁通性质 [90, 94~98]. 他们的结果都是和基于 d 波超导电子配对的理论预言一致的, 证明 d

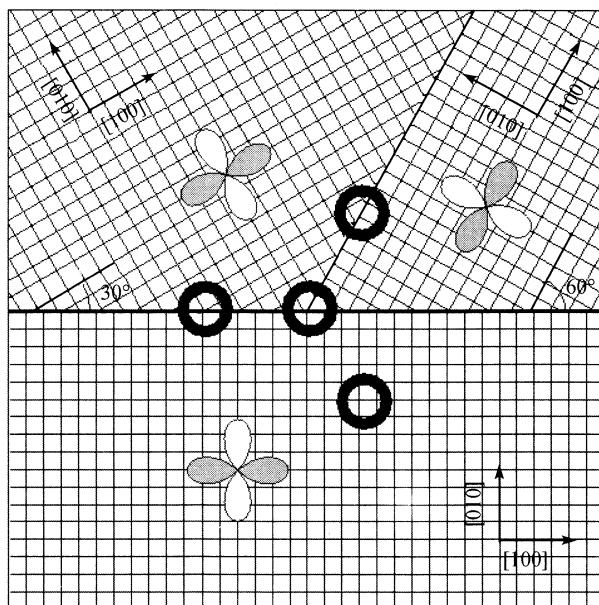


图 6.6 在 SiTrO_3 (100) 方向的衬底上外延生长的 YBCO 高温超导薄膜的晶轴和 $d_{x^2-y^2}$ 波超导序参量的取向 (引自文献 [93])

SiTrO_3 是由精心设计的三种不同晶轴取向的晶体所组成的孪晶，外延生长的 YBCO 膜的取向和 SiTrO_3 晶轴取向一致，在界面自然形成具有不同相位差的隧道结。膜的厚度为 1200\AA ，四个刻蚀出来的环的内径为 $48\mu\text{m}$ ，宽度为 $10\mu\text{m}$ 。如果超导配对具有 d 波对称，那么在中心的环为 π 环，会自发产生半个磁通。其他三个环上绕一圈的相位差为零，均不会有自发的半个磁通的出现。

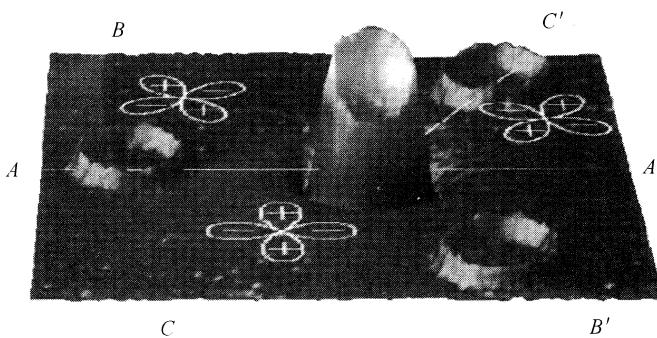


图 6.7 图 6.6 所示的三晶约瑟夫森环在零磁场下的扫描 SQUID 显微图 (引自文献 [90])
在实验误差范围内，通过中间的三结环中的磁通为半个量子化的磁通量 $0.5\Phi_0$ ，而外面的三个环中的
磁通为零

波电子配对是高温超导体的一个普适性质。

6.4 顺磁迈斯纳效应

前面的讨论表明，在一个由 d 波超导体组成的约瑟夫森结所形成的环中，可能存在自发的轨道环流和自发的量子化磁通。这种自发产生的磁通在颗粒 (granular) 超导体中，有可能导致顺磁迈斯纳效应（也称之为反迈斯纳效应），使得系统在小磁场下的磁化率为正^[87, 99]。

顺磁迈斯纳效应的出现与颗粒超导体的结构有关。在颗粒超导体中，相邻颗粒之间的耦合很弱，可近似看成是一个弱耦合的约瑟夫森结，大量相互耦合在一起的颗粒就形成一个约瑟夫森结的网络，多个结首尾相连就形成一个约瑟夫森环。如果组成这些环的颗粒是 d 波超导体，那么其中一部分环是通常的 0 环，不存在自发磁化，而另外一部环将是 π 环，存在自发磁化。没有外磁场时，这些自发磁通（或轨道磁矩）的方向杂乱无章，相互抵消，系统的总磁矩为零。但在一个外加磁场下，这些自发磁通的取向将朝外加磁场的方向偏转，自发磁通的总和是有限的。当自发的磁通大于超导抗磁电流的贡献时，系统就表现出顺磁性，超导体表观上是一个顺磁体。不过，超导抗磁电流是随外加磁场增加的，外加磁场越强，抗磁电流也越强。因此，当磁场的值超过某一个临界值时，抗磁效应就将占据优势，系统表现为抗磁体。从顺磁到抗磁变化的这个临界磁场值很低，通常不到 1Gs。

颗粒超导体中的顺磁磁化率是自发磁通的贡献，对应于这个自发磁通的磁矩很小，只要一个很弱的磁场就能将其完全激化。因此，顺磁迈斯纳效应在弱磁场和 T_c 附近最明显。而且，磁场越低，顺磁磁化率越大。磁场大到一定程度，环的轨道磁矩就完全饱和，对应的磁化率变为零。这说明实验上观测顺磁迈斯纳效应磁场应尽量低一些，但相应的对环境磁场的屏蔽和测量精度的要求要高些。

对顺磁迈斯纳效应的实验观测，首先要降温将颗粒超导体系统从正常相变到超导相。这里有两种情况需要加以区分：第一种情况是先加磁场，然后冷却，这种情况习惯上叫有场冷却；第二种情况是先冷却到超导相，然后再加磁场，这种情况习惯上叫零场冷却。

第一种情况下，系统在变到超导态时，超导颗粒形成的约瑟夫森环所产生的自发磁通的方向倾向于和外加磁场的方向一致。当外加磁场很弱时，超导抗磁电流很小，顺磁效应比抗磁效应强，磁化率为正，系统表现为顺磁性。随着磁场的增强，超导抗磁效逐渐占优，系统出现抗磁性。图 6.8 为有场和零场冷却下 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ 颗粒超导体的磁化率随温度和磁场的变化行为。正如理论所预期的，有场冷却下，这个颗粒超导体在弱场下是顺磁的，并且顺磁磁化率随磁场增加而减小。

第二种情况下，磁场在系统变成超导态后才加上去，然后再升温测量磁化率。由于测量时间比较短， π 环的轨道磁矩指向还来不及向磁场方向弛豫，每个约瑟夫

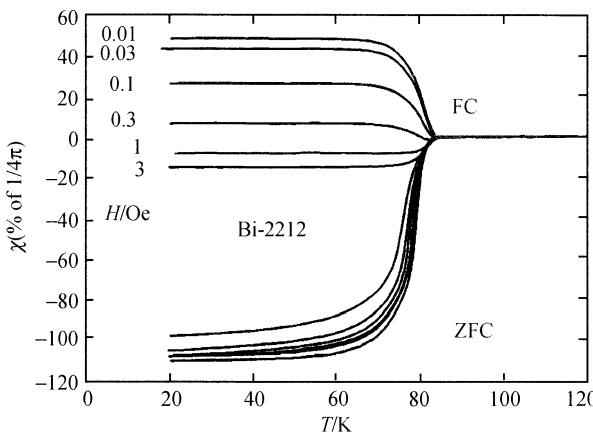


图 6.8 有场 (FC) 和零场 (ZFC) 冷却下 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ 颗粒超导体的磁化率随温度和磁场的变化曲线 (引自文献 [100])

森 π 环的轨道电流的取向基本是和在零场中一样, 这些环的轨道磁矩相互抵消, 总的顺磁磁矩很小, 超导抗磁为主, 系统的磁化率为负. 但相同温度下, 直流磁化率 $M(T, H)/H$ 在低场和高场中的差

$$\delta\chi(T, H < H^*) = \frac{M(T, H)}{H} - \frac{M(T, H^*)}{H^*} \quad (6.34)$$

依然包含了约瑟夫森环的轨道顺磁信息, $M(T, H)$ 是系统的总磁矩. 实验中, H^* 一般取在几个高斯左右, 这时, 轨道顺磁对磁化率的非线性项贡献可忽略不计, $M(T, H^*)$ 完全是超导抗磁电流的贡献. 相对磁化率 $\delta\chi(T, H < H^*)$ 扣除了和磁场没有太大依赖关系的抗磁磁化率的贡献, 反映了 π 环对弱磁场的顺磁响应.

图 6.9 为零场冷却下 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ 颗粒超导体的相对磁化率 $\delta\chi(T, H < H^*)$ 随温度和磁场的变化曲线. 在 T_c 以下, $\delta\chi(T, H < H^*)$ 出现一个峰, H 越小, 峰越高. $\delta\chi(T, H < H^*)$ 的这个峰的形成, 物理上并不难理解: 低温下, 自发产生的约瑟夫森环流被冻结, 一个弱磁场不容易将其反转, 因此顺磁的贡献几乎为零, $\delta\chi$ 在低温下要减小; 接近 T_c 附近, 自发磁化减少, $\delta\chi$ 相应也要减小, 严格在 T_c 点变为零. 这说明在 T_c 和低温之间, $\delta\chi(T, H < H^*)$ 必然会出现一个峰. 峰的高度随磁场减小, 这是约瑟夫森环轨道自发磁化的一个必然结果.

需要指出的是, 顺磁迈斯纳效应并不仅仅只是出现在 d 波或其他非 s 波配对的颗粒超导体中, 在某些块体 s 波超导体, 例如 Nb^[102] 或 Al^[103] 超导体中, 也观测到很弱的顺磁迈斯纳效应. 这些顺磁迈斯纳效应可能是因为样品表面的不均匀性造成的. 与 d 波颗粒超导体中轨道磁矩产生的顺磁效应不同^[104], s 波超导体中产生的顺磁效应要弱得多, 相应的顺磁磁化率比实验上观测到的 BSCCO 颗粒超导体

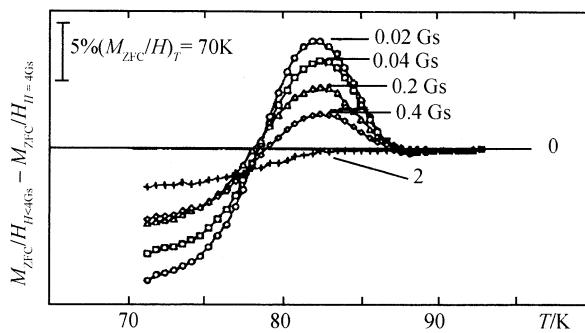


图 6.9 零场冷却下 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}\text{Cu}_2\text{O}_8$ 颗粒超导体的相对磁化率 $\delta\chi(T, H < H^*)$ 随温度和磁场的变化曲线, $H^* = 4\text{Gs}$ (引自文献 [101])

中的顺磁磁化率小很多; 此外, d 波颗粒超导体中轨道磁矩所产生的顺磁效应是稳定的, 是平衡态的性质, 而 s 波超导体中的顺磁效应是一种亚稳态性质, 随时间可能发生变化. 这两点不同, 可用于区分顺磁迈斯纳效应是否因约瑟夫森 π 环的自发磁化造成的.

第 7 章 单杂质散射

7.1 非磁性杂质散射

杂质散射是材料中普遍存在而又重要的物理效应。在很多情况下，例如，在高质量的样品制备过程中，它是我们不希望有但又无法完全克服的一个因素。材料的不纯、缺陷、位错等都是杂质散射的表现形式，这些有很强的无序特征的杂质散射通常不是有意制造出来的，事实上也很难准确控制它们，因此有很强的随机性。此外，实验上也大量通过系统掺杂来有目的地改变材料的性质，并通过对造成的物理后果的测量和分析来认识材料的内禀性质。这除了在半导体的研究中发挥了至关重要的作用之外，在高温超导的机理研究方面也起了积极和重要的作用。

高温超导研究中，通常是用 Zn, Ni 或其他原子的掺杂来部分取代超导体中的某一种原子。随着材料结构和掺杂原子的不同，被取代原子及其位置是不一样的，对超导体的影响也是不一样的。很显然，直接取代 CuO_2 平面上 Cu 原子其破坏作用是比较大的，反之其影响就要弱一些。一个掺杂原子取代材料中的哪个原子主要看掺进去的原子和被取代的原子半径和化学价是否相近。Zn 或 Ni 与 Cu 的原子半径比较接近，且都是二价离子，将这些原子掺进高温超导体中，取代的主要还是 Cu 原子，因此对超导体性质的影响比较显著，便于实验的观测，而且 Zn 或 Ni 对超导体物理性质的影响有一定的普遍性。此外，对 Li, Mg 和 Al 掺杂的研究也比较多，这些原子也主要是取代 Cu 原子。

Zn^{2+} 最外层电子位形是 3d^{10} ，处于满壳层状态，因此是一个非磁性离子。高温超导体中存在很强的反铁磁涨落，相对于这种磁性背景，一种看法是非磁性杂质应看成磁性杂质。但这种说法缺乏有说服力的理论证明，隐含假设了 Zn 只是取代了一个自旋，而对周围的反铁磁关联没有影响，这在没有或极少空穴掺杂时可能成立，但一般情况下并不成立，也不能解释为什么 Zn 对过掺杂和欠掺杂高温超导体的物理性质的影响定性是一样的，而过掺杂超导体中的反铁磁涨落却比欠掺杂超导体中的反铁磁涨落要弱得多。 Ni^{2+} 最外层电子位形是 3d^8 ，即 3d 轨道上有 8 个电子，没有饱和。这些电子之间存在很强的 Hund 相互作用，使得它们要形成一个自旋为 1 的离子。因此， Ni^{2+} 是有磁性的。对 Zn 或 Ni 杂质效应的研究，应从 2.8 节推导出的 Zn 或 Ni 的有效低能哈密顿量出发，将反铁磁涨落效应与杂质散射效应统一起来考虑。

s 波超导体中，非磁性杂质散射可以消除能隙的各向异性，导致转变温度的下

降，但仅是散射效应不会显著影响超导转变温度，对超导体的其他性质的影响也很小，这是超导杂质散射安德森 (Anderson) 定理^[105]，附录 D 给出了这个定理的成立条件和证明。不过，磁性杂质与超导电子对的作用是一种拆对相互作用，要导致电子自旋的翻转，拆散库珀对，对超导能隙有比较大的影响。

对 d 波超导体，安德森定理不再成立。而且，像磁性杂质一样，非磁性杂质与电子的相互作用对 d 波超导体也是一种拆对相互作用。因此，非磁性杂质效应的研究也能加深对 d 波超导体物理性质的理解。磁性或非磁性杂质散射效应的研究在高温超导研究中占据了一个重要的位置，在判断超导电子配对对称性方面发挥了重要的作用。单杂质问题在很多情况下是可严格求解的，这一章对单杂质在超导体中效应的讨论，对下一章讨论和分析多杂质散射问题也是有帮助的。

在一个超导体中，杂质原子的电子结构和母体的电子结构不同，因此杂质与导电电子密度的相互作用具有库仑势的形式

$$H_{\text{imp}} = \sum_{\sigma} \int d\mathbf{r} c_{\sigma}^{\dagger}(\mathbf{r}) U(\mathbf{r}) c_{\sigma}(\mathbf{r}).$$

而且，由于受导电电子的屏蔽，杂质势的力程通常都在一个晶格长度之内，因此杂质势可假设完全是局部的，即 $U(\mathbf{r}) = V_0 \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0)$ ， \mathbf{r}_0 为杂质的坐标。在 Nambu 旋量表示中，散射势的表达式为

$$U(\mathbf{r}) = V_0 \sigma_3 \delta(\mathbf{r}). \quad (7.1)$$

对这种 δ 函数势，只有 s 分波散射存在，其他分波都为零。这时，超导体中的非磁性单杂质散射问题可严格求解。如果杂质散射势的力程是有限的^[106]，那么轨道角动量不为零的散射通道也有贡献，理论计算比较困难。下面仅考虑杂质散射为 δ 函数势的情况。

超导体中单杂质的势散射用格林函数方法分析比较简单。图 7.1 给出了单杂质势散射的单电子费恩曼图。单杂质散射比较简单，不存在交叉图。这时，单粒子格林函数的自治德拜方程由 (7.2) 式给出

$$G(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) = G^{(0)}(\mathbf{r} - \mathbf{r}', \omega) + G^{(0)}(\mathbf{r}, \omega) V_0 \sigma_3 G(0, \mathbf{r}', \omega). \quad (7.2)$$

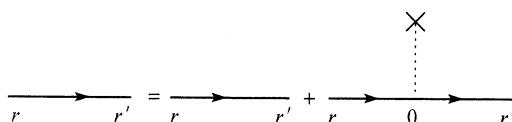


图 7.1 单杂质散射费恩曼图

令 $\mathbf{r} = 0$, (7.2) 式变为

$$G(0, \mathbf{r}', \omega) = G^{(0)}(-\mathbf{r}', \omega) + c^{-1} G_0(\omega) \sigma_3 G(0, \mathbf{r}', \omega). \quad (7.3)$$

由此经过简单运算就可求得 $G(0, \mathbf{r}', \omega)$ 的值:

$$G(0, \mathbf{r}', \omega) = \frac{c}{c - G_0(\omega) \sigma_3} G^{(0)}(-\mathbf{r}', \omega). \quad (7.4)$$

(7.4) 式中,

$$G_0(\omega) = \frac{1}{\pi N_F} G^{(0)}(\mathbf{r} = 0, \omega) = \frac{1}{\pi N_F V} \sum_{\mathbf{k}} G^{(0)}(\mathbf{k}, \omega). \quad (7.5)$$

V 是系统的体积, N_F 是正常态电子在费米面上的态密度.

$$c = \frac{1}{\pi N_F V_0} \quad (7.6)$$

是描述散射势强弱的特征量, 它与 s 分波散射相移 δ_0 的关系是

$$c = \cot \delta_0. \quad (7.7)$$

将 (7.4) 式代入 (7.2) 式就得到 $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega)$ 的解:

$$G(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) = G^{(0)}(\mathbf{r} - \mathbf{r}', \omega) + G^{(0)}(\mathbf{r}, \omega) T(\omega) G^{(0)}(-\mathbf{r}', \omega), \quad (7.8)$$

式中,

$$T(\omega) = V_0 \sigma_3 \frac{c}{c - G_0(\omega) \sigma_3} \quad (7.9)$$

是描述杂质散射的 T 矩阵. T 仅是 ω 的函数, 与波矢无关, 这是 δ 函数散射势, 或 s 分波散射的结果.

对 d 波超导体, 我们假设 $\Delta_{\mathbf{k}} = \Delta_{\varphi} = \Delta_0 \cos 2\varphi$ 只是波矢方向 φ 的函数, 而 $\xi_{\mathbf{k}}$ 只与 \mathbf{k} 的绝对值有关, 与 φ 无关. 此时, (7.5) 式定义的 $G_0(\omega)$ 对 \mathbf{k} 的径向积分可以求出, 对任意复数 ω , 其结果为

$$\begin{aligned} G_0(\omega) &= \frac{1}{2\pi^2} \int_0^{2\pi} d\varphi \int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon \frac{\omega + \varepsilon \sigma_3 + \Delta_{\varphi} \sigma_1}{\omega^2 - \varepsilon^2 - \Delta_{\varphi}^2} \\ &= -\frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} d\varphi \frac{\omega \theta(\operatorname{Re} \sqrt{\Delta_{\varphi}^2 - \omega^2})}{\sqrt{\Delta_{\varphi}^2 - \omega^2}}. \end{aligned} \quad (7.10)$$

其中, $\theta(x)$ 是标准的阶梯函数, 在这里强调 (7.10) 式中 $\sqrt{\Delta_{\varphi}^2 - \omega^2}$ 的实部必须大于 0, 以避免复数开根号时的任意性. 在得到 (7.10) 式的时候, 用到了 Δ_{φ} 在费米面上

平均为零的性质。同时，在对 ε 积分时还用到了粒子-空穴对称性和宽带假设。当 ω 等于一实数加上一个无穷小的虚部，(7.10) 式的积分变为

$$G_0(\omega + i0^+) = -\frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} d\varphi \left[\operatorname{Re} \frac{\omega}{\sqrt{\Delta_\varphi^2 - \omega^2}} + i \operatorname{Re} \frac{|\omega|}{\sqrt{\omega^2 - \Delta_\varphi^2}} \right] \quad (7.11)$$

(7.10) 式右边是一个椭圆积分，当 $0 < |\omega| \ll \Delta_0$ 时，这个积分近似等于

$$G_0(\omega) \approx -\frac{2\omega}{\pi\Delta_0} \ln \frac{2\Delta_0}{-\imath\omega}. \quad (7.12)$$

当 ω 的虚部趋向于 0^+ 时，对应的推迟格林函数等于

$$G_0(\omega + i0^+) \approx -\frac{2\omega}{\pi\Delta_0} \ln \frac{2\Delta_0}{|\omega|} - i \frac{|\omega|}{\Delta_0}. \quad (7.13)$$

d 波超导体中， $G_0(\omega)$ 是一常数矩阵，这是能隙函数 Δ_k 在费米面上平均值为零的结果。在这种情况下， T 是对角矩阵，非对角元为零：

$$T(\omega) = T_0 + T_3\sigma_3, \quad (7.14)$$

其中，

$$T_0 = \frac{1}{\pi N_F} \frac{G_0(\omega)}{c^2 - G_0^2(\omega)}, \quad (7.15)$$

$$T_3 = \frac{1}{\pi N_F} \frac{c}{c^2 - G_0^2(\omega)}. \quad (7.16)$$

在讨论杂质散射时，有两种极限情况需要特别的讨论。一个是强散射极限，又称之为共振散射或么正散射极限；另一个是弱散射极限，又称之为玻恩散射极限。d 波超导体在这两个极限的许多性质无论是在定量还是在定性方面都不一样。强散射极限对应于 $c \rightarrow 0$ 的情况，相移 $\delta_0 \rightarrow \pi/2$ ，是 s 分波散射相移所能取得最大值；而玻恩散射对应于 $c \rightarrow \infty$ 的情况，相移 $\delta_0 \rightarrow 0$ 。

7.2 共振态

T 矩阵的极点位置 Ω 对应于杂质散射产生的共振态的频率，由 (7.17) 式决定

$$G_0(\Omega) = \pm c. \quad (7.17)$$

Ω 没有实数解，但当 $c \ll 1$ 时存在复数解。严格求解 (7.17) 式比较困难，但当 $\operatorname{Re}\Omega \ll \Delta_0$ 时，这个方程可近似求解。这时， $G_0(\omega)$ 近似由 (7.12) 式给出，将其代

入 (7.17) 式，并令 $\bar{\Omega} = \pm 2\Omega/\pi\Delta_0 c$ 就得

$$\bar{\Omega} \left(\ln \frac{4}{\pi c} \pm i \frac{\pi}{2} - \ln \bar{\Omega} \right) = 1. \quad (7.18)$$

等式两边取对数可得

$$\ln \bar{\Omega} + \ln \left(\ln \frac{4}{\pi c} \pm i \frac{\pi}{2} - \ln \bar{\Omega} \right) = 0. \quad (7.19)$$

假设 $\ln \bar{\Omega}$ 是一小量， Ω 的解可通过对 (7.19) 式左边的项按 $\ln \bar{\Omega}$ 展开求解。近似到 $\ln \bar{\Omega}$ 的一阶项，其解为

$$\begin{aligned} \Omega &\approx \pm \frac{\pi c \Delta_0}{2} \exp \left(-\frac{a}{a-1} \ln a \right), \\ a &= \ln \frac{4}{\pi c} \pm i \frac{\pi}{2}. \end{aligned} \quad (7.20)$$

在 $|c| \rightarrow 0$ 极限下， $|a| \gg 1$ ，(7.20) 式近似为

$$\Omega \approx \pm \Omega_0 - i \Gamma_0, \quad (7.21)$$

式中，

$$\Omega_0 = \frac{2\pi|c|\Delta_0 \ln(4/\pi|c|)}{4 \ln^2(4/\pi|c|) + \pi^2}, \quad (7.22)$$

$$\Gamma_0 = \frac{\pi^2|c|\Delta_0}{4 \ln^2(4/\pi|c|) + \pi^2}. \quad (7.23)$$

推迟格林函数 $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega)$ 在 ω 的上半复平面是解析的，因此 T 矩阵的极点只存在于 ω 的下半复平面。

Ω 的值是复数，表明 T 矩阵的极点对应的是共振态，而不是束缚态。共振频率随 c 的减小而减小，在 $c \rightarrow 0$ 的极限下变为 0，这时 Γ_0 也变为零。仅在这种情况下这个共振态是束缚态。此外，需要指出的是共振态只在散射比较强的情况下才存在。在弱散射极限下 ($c \rightarrow \infty$) 不存在共振态。事实上，当 $c \sim 1$ 时， $\Omega_0 \sim \Delta_0$ ， $\Gamma_0 \sim \Omega_0$ ，用共振态来描述 T 矩阵的极点行为没有意义。

在超导体中，存在两个特征长度。一个是费米波长 l_F ，它与费米波矢的关系是 $l_F = 2\pi/k_F$ 。另一个是超导库珀对的相干长度，由电子的费米速度 v_F 和能隙 Δ_0 决定的： $\xi_0 = \hbar v_F / \Delta_0$ 。当共振态出现时，还存在一个与杂质共振态相联系的特征长度 $l_0 = \hbar v_F / \Omega_0$ 。只有当 $l_F \ll \xi_0 \ll l_0$ 条件满足时，共振态的影响才会变得显著。

共振态的出现把能量区间划分为三个特征区域：一是弱散射区，其中 $|G_0(\omega)| \ll |c|$ ， $|\omega| \ll \Omega_0$ ， $T_{11} \approx -T_{22}$ ；二是高频区： $|\omega| \gg \Omega_0$ ， $G_0(\omega)| \gg |c|$ ，这时 $T_{11} \approx T_{22}$ ；

三是共振过渡区, $|\omega| \sim \Omega_0$, 这时 T_{\pm} 随 ω 的变化很快, 当 $|\omega| = \Omega_0$ 时出现共振态。在弱散射区, 玻恩近似基本成立, 势散射影响比较小。在高频区, 势散射对超导性质的影响也是比较小的。但在共振过渡区, 势散射的贡献起很大的作用。因此, 在讨论具体的问题时, 要明确是在哪个区域, 这样才能准确把握问题的实质, 找到简单正确的处理方法。

高温超导体中, Zn 是一个强散射中心, 这点在 2.8 节有很详细的讨论。根据这一节的结果, 可以预期 Zn 将在费米面附近将产生一个尖锐的共振峰。Zn 产生的这个共振峰的确被实验探测到了^[107]。图 7.2 就是 $\text{Bi}_2\text{Si}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ 中 Zn 杂质点上电子的扫描隧道谱。Zn 杂质产生的共振态的共振能量为 1.5meV, 与能隙 $\Delta_0 \sim 48\text{meV}$ 相比, 这是一个很小的能量。根据 (7.22) 式, 可以得到散射势的参数 $c = \cot \delta_0 = 0.07$, 对应的散射相移为 $\delta_0 = 0.48\pi$ 。这个散射相移非常接近 $\pi/2$, 证明 Zn 杂质散射势的確处于幺正极限区。根据 (7.6) 式, Zn 散射势可通过 c 表示为

$$V_0 = \frac{1}{\pi c N_F} \sim \frac{5}{N_F}.$$

N_F 近似反比于能带的宽度, 对 $\text{Bi}_2\text{Si}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ 超导体, 根据比热实验结果^[108], N_F

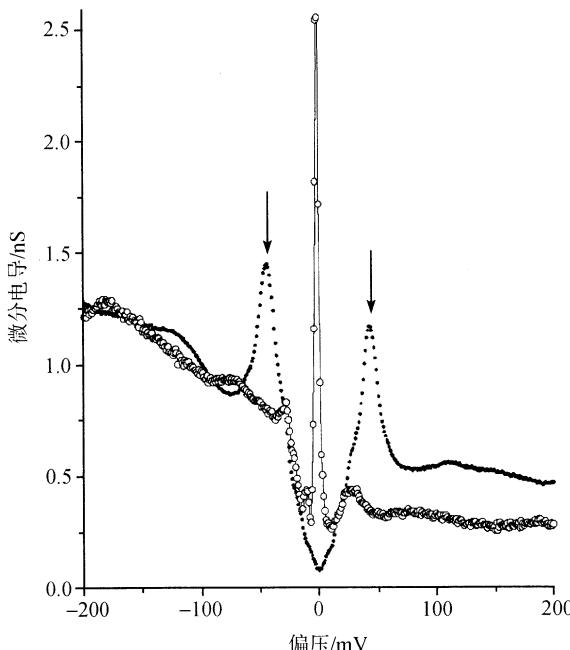


图 7.2 $\text{Bi}_2\text{Si}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ 高温超导体 Zn 杂质点 (空心圆) 和远离 Zn 杂质点 (实心圆) 上的扫描隧道电子谱 (引自文献 [107])

大约估计为 $1.5(\text{eV})^{-1}$, 由此可得 Zn 散射势的强度为 $V_0 \sim 3.3\text{eV}$. 这个值, 正如 2.8 节中所指出的, 就是高温超导体中 Zhang-Rice 单态的能量^[51], 远大于能带的宽度.

7.3 杂质对准粒子态密度的修正

超导准粒子态密度由推迟格林函数的虚部确定:

$$\rho(\mathbf{r}, \omega) = -\frac{1}{\pi} \text{Im}G_{11}(\mathbf{r}, \mathbf{r}, \omega + i0^+) = \rho_0(\omega) + \delta\rho(\mathbf{r}, \omega), \quad (7.24)$$

其中,

$$\rho_0(\omega) = -\frac{1}{\pi} \text{Im}G_{11}^{(0)}(\mathbf{r} = 0, \omega + i0^+), \quad (7.25)$$

$$\delta\rho(\mathbf{r}, \omega) = -\frac{1}{\pi} \text{Im}G_{1\alpha}^{(0)}(\mathbf{r}, \omega + i0^+) T_{\alpha\alpha}(\omega + i0^+) G_{\alpha 1}^{(0)}(-\mathbf{r}, \omega + i0^+). \quad (7.26)$$

ρ_0 是没有杂质时准粒子的态密度, 与空间坐标无关, $\delta\rho(\mathbf{r}, \omega)$ 是杂质对准粒子态密度的修正. 势散射不改变空间每个点上总的状态数, 杂质态密度在全频率空间之和为 0, 满足如下求和规则^[109]

$$\int d\omega \delta\rho(\mathbf{r}, \omega) = 0. \quad (7.27)$$

当杂质散射处于玻恩极限时, $c \rightarrow \infty$, 杂质散射对态密度修正反比于 c , 可以忽略. 当杂质共振态存在时, 杂质散射对低频或高频区的态密度的修正很小, 但在共振散射区, 杂质对态密度的修正比较大.

下面着重分析杂质态密度在 $c \rightarrow 0$ 极限下的行为. 在这个极限下, 对态密度的解析行为的讨论变得比较简单, 但所得结果即使当 c 不是太小时也是定性成立的. 不过, 需要强调的是, 对 $c \rightarrow 0$ 极限下态密度的分析, 应先取 $c \rightarrow 0$ 极限, 然后取 $\omega \rightarrow 0$ 极限. 否则, 当 $c \neq 0$ 时, $\text{Im}T(\omega = 0) = 0$, 共振态的性质不会反映出来.

在杂质点上, 态密度的改变为

$$\delta\rho(0, \omega) = -N_F \text{Im} \frac{G_0^3(\omega)}{c^2 - G_0^2(\omega)}. \quad (7.28)$$

当 ω 等于共振频率 Ω_0 时,

$$G_0(\Omega_0) \approx -|c| - \frac{i\pi|c|}{2 \ln(4/\pi|c|)}.$$

由此可求得共振频率处 $\delta\rho$ 的值为

$$\delta\rho(0, \Omega_0) = \frac{N_F |c| \ln(4/\pi|c|)}{\pi}. \quad (7.29)$$

这个结果说明, 当 $\omega = \pm\Omega_0$ 时, $\delta\rho \sim |c|(\ln|c|)^{-1}$ 在共振能量处会出现一个很弱的峰, 峰的权重 (即共振峰所包围的面积) 大约为

$$w(r=0) \sim \delta\rho(0, \Omega_0)\Gamma_0 \approx \frac{\pi N_F \Delta_0 c^2}{4} \left(\ln \frac{4}{\pi|c|} \right)^{-3}.$$

图 7.3 为杂质对杂质点上准粒子态密度的修正结果. 从图中可以看出, c 越小, 共振峰的能量越靠近 0. 此外, c 越大, 共振峰的高度也越高. 注意图中的 $\delta\rho(0, \omega)$ 是用 c 的值归一了的. 如果不按 c 的值归一, $c = 0.001$ 的共振峰的高度比 $c = 0.01$ 相应峰的高度要低近 10 倍.

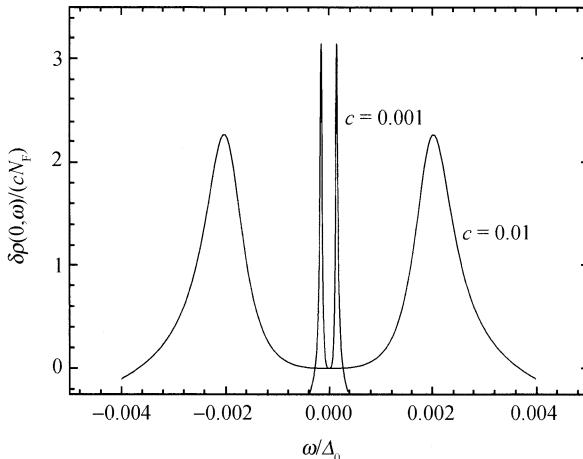


图 7.3 幺正极限下杂质对杂质点上共振能量附近准粒子态密度的修正 $\delta\rho(0, \omega)/(cN_F)$

在 $c \rightarrow 0$ 和 $\omega \rightarrow 0$ 极限下, T 矩阵存在奇异性. 但当 $r \neq 0$ 且 $G^{(0)}(r, \omega \rightarrow 0) \neq 0$ 时 $G^{(0)}(r, \omega)$ 随 ω 的变化没有奇异性, 而且

$$\lim_{\omega \rightarrow 0} G^{(0)}(\pm r, \omega + i0^+) = -\frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}} \frac{\varepsilon_k \sigma_3 + \Delta_k \sigma_1}{\varepsilon_k^2 + \Delta_k^2} \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \quad (7.30)$$

是一个实数. 在这种情况下,

$$\delta\rho(\mathbf{r}, \omega) \approx -\frac{1}{\pi} G_{1\alpha}^{(0)}(\mathbf{r}, 0) \text{Im}T_{\alpha\alpha}(\omega) G_{\alpha 1}^{(0)}(-\mathbf{r}, 0). \quad (7.31)$$

在共振频率

$$\text{Im}T(\Omega_0) \approx -\frac{1}{\pi N_F c} \begin{pmatrix} \frac{\pi}{8 \ln(4/\pi c)} & 0 \\ 0 & \frac{2 \ln(4/\pi c)}{\pi} \end{pmatrix},$$

因此, $\delta\rho(\mathbf{r}, \Omega_0) \sim |c|^{-1}$ 是发散的, 峰的权重比在杂质点上要大 c^{-2} 量级. 这个结果说明, 共振峰的效应在杂质点的临近格点上的表现比在杂质点上要强的多, 共振峰的实验观测应侧重于探测杂质临近格点上的物理量所引起的后果.

当 $c \rightarrow 0$ 时, $T_0 \approx 1/\pi N_F G_0(\omega)$, 而 T_3 相对于 T_0 是个小量. 因此, $\delta\rho(\mathbf{r}, \omega)$ 在 $\Delta_0 \gg \omega \gg \Omega_0$ 的值近似由 (7.32) 式决定

$$\delta\rho(\mathbf{r}, \omega) = \frac{1}{\pi^2 N_F} \left[G_{11}^{(0)}(\mathbf{r}, 0) \right]^2 \text{Im}G_0^{-1}(\omega). \quad (7.32)$$

$\delta\rho(\mathbf{r}, \omega)$ 随 ω 的变化由 $G_0^{-1}(\omega)$ 的虚部决定, 随 \mathbf{r} 的变化由 $G_{11}^{(0)}(\mathbf{r}, 0)$ 的平方决定. 根据 (7.13) 式, G_0^{-1} 的虚部为

$$\text{Im}G_0^{-1}(\omega + i0^+) \approx \frac{\pi^2 \Delta_0}{|\omega| \left(4 \ln^2 \frac{2\Delta_0}{|\omega|} + \pi^2 \right)}. \quad (7.33)$$

而 $G_{11}^{(0)}(\mathbf{r}, 0)$ 随 \mathbf{r} 的变化较复杂, 但当 $\varepsilon \gg \Delta_0$, 并且 $r > \xi_0$ 时, 由于 $\cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})$ 是一个振荡很快的函数, (7.30) 式中 $G_0(\mathbf{r}, 0)$ 对 \mathbf{k} 的求和主要来自于 $\mathbf{k} \perp \mathbf{r}$ 动量的贡献.

当 \mathbf{r} 沿着最大能隙方向时,

$$G_{11}^{(0)}(\mathbf{r}, 0) = 2N_F \int_0^1 dx \frac{1}{\sqrt{1-x^2}} \exp \left[-\frac{\Delta_0 \bar{r}}{\varepsilon_F} |2x^2 - 1| x \right] \sin(\bar{r}x), \quad (7.34)$$

式中, $\bar{r} = k_F r$. 而当 \mathbf{r} 沿着能隙节点方向时,

$$G_{11}^{(0)}(\mathbf{r}, 0) = 2N_F \int_0^1 dx \frac{1}{\sqrt{1-x^2}} \exp \left(-\frac{2\Delta_0 \bar{r}}{\varepsilon_F} \sqrt{1-x^2} x^2 \right) \sin(\bar{r}x). \quad (7.35)$$

$G_{11}^{(0)}(\mathbf{r}, 0)$ 沿这两个方向随 r 的变化在 $\varepsilon_F \gg \Delta_0$ 条件下的行为如图 7.4 所示. $G_{11}^{(0)}(\mathbf{r}, 0)$ 在 $\bar{r} \sim 2$ 处取最大值, 然后随着 r 增加而衰减, 衰减速度沿最大能隙方向明显快于能隙节点方向.

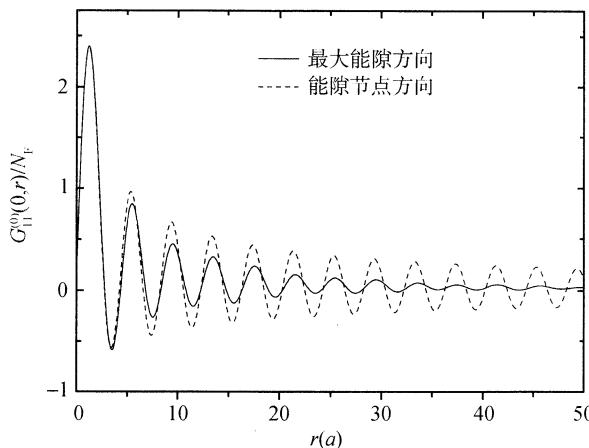


图 7.4 $G_{11}^{(0)}(r, 0)/N_F$ 沿能隙节点 (虚线) 和最大能隙 (实线) 方向随 r 的变化

$$k_F = \pi/2a, \xi_0 = 5\pi a, a \text{ 为晶格常数}$$

7.4 高温超导体 Zn 杂质共振态 STM 谱密度在空间分布的错位

杂质对超导准粒子态密度的影响，可通过扫描隧道谱的测量得到。7.3 节中的结果说明，在共振能量，共振杂质对电子态密度的影响在杂质的四个最近邻格点比在杂质点上强很多。但这个结果与高温超导体中 Zn 杂质附近的扫描隧道实验结果并不一致。实验结果^[107]，如图 7.5 所示，发现与前面的理论预期完全相反，STM 谱的强度在 Zn 杂质点上最强，而在 Zn 的四个最近邻格点上为极小。Zn 杂质共振 STM 谱密度的这种空间错位表面上是否定 Zn 为非磁性共振杂质理论的。但下面的讨论将说明，如果正确考虑隧穿矩阵元的各向异性，Zn 杂质 STM 谱密度的空间错位不仅不是否定，而且是支持 Zn 为非磁性共振杂质理论的。

一般情况下，STM 测量的微分电导正比于电子的态密度，这也是通常理解 STM 实验结果一个基本假设。但正如在后面将要讨论的，这种假设是有条件的：隧穿电导不仅依赖于电子的态密度，而且依赖于隧穿矩阵元。在隧穿矩阵元没有明显的各向异性（或动量的选择性）时，隧穿矩阵元可作为常数处理，隧穿电导完全由态密度所决定。但当隧穿矩阵元有很强的动量选择性时，隧穿矩阵元对隧穿电导随外加偏压的变化就有很强的影响，隧穿电导将不再正比于电子态密度。而这正是高温超导体 Zn 杂质的 STM 测量所遇到的情况。

在高温超导体的 STM 测量中，由于层间耦合比较弱，样品沿平行于 CuO₂ 面方向比较容易解理，探针基本是沿垂直于 CuO₂ 面方向加在超导体上，因此测量的

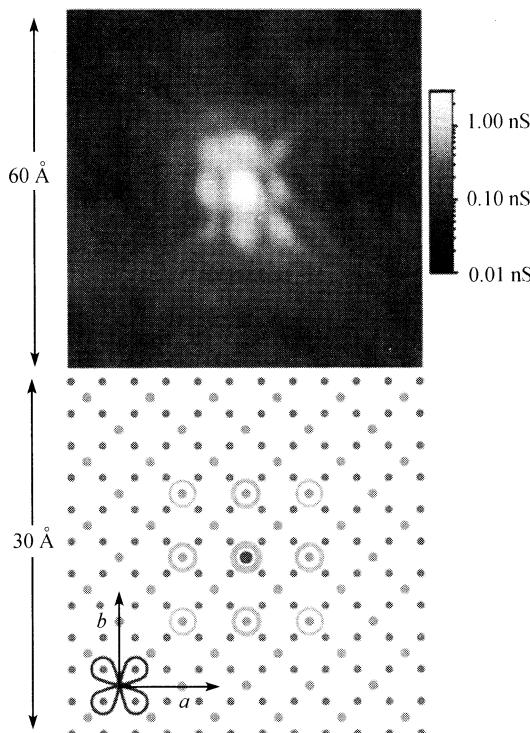


图 7.5 $\text{Bi}_2\text{Si}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ 高温超导体 Zn 杂质点共振态的微分电导在空间点上的分布 (引自文献 [107])

微分电导在 Zn 杂质点上最大 (即上图中最亮的斑点)，然后随着偏离 Zn 杂质的距离，出现明暗交替的斑点，在 Zn 的四个最近邻为极小，表现为暗点，而四个次近邻 Cu 格点上为极大，表现为亮点。图中的 a 和 b 轴的方向和通常定义的晶轴方向相差 $\pi/4$

是沿高温超导体 c 轴方向的隧穿电流。但沿 c 轴方向，由于 O 空穴的跃迁要借助于 Cu 的 4s 轨道，而 O 的成键轨道和 Cu 的 4s 轨道波函数的重叠积分具有 $d_{x^2-y^2}$ 对称性，电子的跳迁具有很强的各向异性，隧穿矩阵依赖于电子在 CuO_2 面内的动量方向^[51]。

与 2.7 节中的讨论相似，通过对称性分析，可以证明沿 c 轴方向电子的隧穿哈密顿量由下式给出^[110, 51, 111]：

$$H_t = \sum_i t_\perp c_i^\dagger D_i + h.c.,$$

式中 t_\perp 为隧穿常数， c_i 为金属探针中的电子算符，

$$D_i = \sum_j F_{i,j} \left(\delta_{j,i_0} + \frac{1}{\sqrt{2}} \delta_{j \neq i_0} \right) d_j,$$

为考虑沿 c 轴方向跃迁的各向异性之后的有效电子算符, i_0 为杂质点的坐标,

$$F_{i,j} = \frac{1}{N} \sum_k \frac{\cos k_x - \cos k_y}{\sqrt{\cos^2(k_x/2) + \cos^2(k_y/2)}} e^{ik \cdot (i-j)}.$$

由此, 通过对 H_t 的二级微扰可以进一步证明在 i 格点的隧穿电导 g_i 正比于有效电子算符 D_i 的态密度:

$$g_i(V) \propto \left\langle D_i \delta(eV - H_{\text{imp}}) D_i^\dagger \right\rangle, \quad (7.36)$$

V 是外加电压, H_{imp} 为系统的哈密顿量, 对 Zn 杂质系统由 (2.40) 式给出. (7.36) 式中, 如果 $D_i = d_i$, 那么 $g_i(V)$ 就正比于电子的定域态密度 $\left\langle d_i \delta(eV - H_{\text{imp}}) d_i^\dagger \right\rangle$. 但在高温超导体中, $D_i \neq d_i$, 微分电导将不再正比于超导准粒子的定域态密度. 而且, 从 $F_{i,j}$ 的表达式, 可以很容易证明: ① 当 $i = j$ 时, $F_{i,j} = 0$; ② 当 i 和 j 为相邻格点时, $|F_{i,j}|$ 的取值最大. $F_{i,j}$ 的这些性质说明: ① i 格点上的准粒子对这个点上的隧道电导 $g_i(V)$ 没有贡献; ② i 格点的隧穿电导主要是相邻四个格点上电子的贡献. 由此, 就不难理解为什么 Zn 杂质共振态 STM 谱密度在空间的分布会出现错位. Zn 杂质点上的 STM 谱主要是 Zn 杂质周围四个相邻格点上电子的贡献, 有效的杂质共振态密度最大, 因此 STM 谱强度也最大. 在 Zn 杂质相邻格点上的 STM 谱主要是与这个格点相邻的四个格点上电子的贡献, 而这四个格点上有效的杂质共振态密度比较小, 导致的 STM 谱强度也就很小. 因此, Zn 杂质 STM 谱密度在空间错位是电子沿 c 轴方向跃迁的各向异性造成的^[11], 是支持基于非磁性共振杂质散射的理论分析的.

7.5 与各向异性 s 波超导体的结果比较

前面的结果说明杂质散射对 d 波超导体有很大的影响, 这种影响是由于能隙的各向异性造成的, 还是由于能隙的对称性造成的, 这是通过杂质散射来研究高温超导是否具有 d 波对称性的一个重要问题. 要回答这个问题, 就需要对 d 波超导体和强各向异性 s 波超导体中杂质散射的行为做一下比较. 为此, 让我们考察一下杂质散射在能隙为

$$\Delta(\mathbf{k}) = \Delta_0 |\cos(2\phi)|$$

的 s 波超导体中的性质.

对 s 波超导体, 前面推导的格林函数方程形式是一样的. 不同的是 (7.5) 式中右边 $G^{(0)}$ 对动量 \mathbf{k} 的求和与 d 波超导体的 $G_0(\omega)$ 相比, 多了一个非对角项:

$$G_0^s(\omega) = \frac{1}{\pi N_F V} \sum_{\mathbf{k}} G^{(0)}(\mathbf{k}, \omega) = G_0(\omega) + G_1(\omega) \sigma_1, \quad (7.37)$$

式中,

$$G_1(\omega) = \frac{1}{\pi N_F V} \sum_k \frac{\Delta_0 |\cos(2\varphi)|}{\omega^2 - \varepsilon_k^2 - \Delta_k^2}. \quad (7.38)$$

$G_0(\omega)$ 就是前面 d 波超导体中得到的结果. T 矩阵现在变成

$$T(\omega) = V_0 \sigma_3 \frac{c}{c - G_0^s(\omega) \sigma_3} = \frac{1}{\pi N_F} \frac{G_0(\omega) - c \sigma_3 - G_1(\omega) \sigma_1}{c^2 + G_1^2(\omega) - G_0^2(\omega)}. \quad (7.39)$$

而确定 T 矩阵的极点位置的方程现在是

$$G_0^2(\omega) = c^2 + G_1^2(\omega). \quad (7.40)$$

与 (7.17) 式相比就可发现, 如果将 d 波超导体的 c^2 用 $c^2 + G_1^2(\omega)$ 来代替, 那么前面得到的关于 d 波超导体共振态的性质可以直接推广到 s 波超导体中来. 由 c^2 到 $c^2 + G_1^2(\omega)$ 的这种替代说明, 同 d 波超导体相比, 杂质散射对 s 波超导体的影响是小的. 而且 c 越小, G_1 对 c 的修正越明显, 在强散射势时对 c 的相对修正最大.

当 $\omega \ll \Delta_0$ 时,

$$G_1(\omega) \approx -\frac{2}{\pi} \left(\sqrt{1 - \frac{\omega^2}{\Delta_0^2}} + i \frac{|\omega|}{\Delta_0} \right). \quad (7.41)$$

在 $\omega \rightarrow 0$ 极限下, $G_1(\omega) \rightarrow -2/\pi$ 是有限的. 这个结果说明, 在低能极限下, s 波超导体的 $|c|$ 等价于 d 波超导体的 $\sqrt{c^2 + 4/\pi^2}$. 从这个意义上讲无论散射势多强, s 波超导体中的杂质散射都不会处在共振散射极限, 不存在低能共振态. 这是安德森定理^[105] 的一个具体体现, 也说明低能共振态是由能隙的对称性, 而不仅仅只是能隙的各向异性产生的. 换一句话说, 如果在一个超导体中观察到了非磁性杂质所导致的共振态, 那么这个超导体的电子配对就一定不是 s 波 (无论是各向同性, 还是各向异性的) 配对的. 因此, 高温超导体中存在 Zn 掺杂所导致的杂质共振态的实验结果也是高温超导为非 s 波电子配对的一个直接证据.

7.6 经典自旋散射

在普通金属中, 经典自旋的作用与势散射是相当的, 但在超导体中却不一样. 于渌最早研究了顺磁自旋对 s 波超导体影响, 并预言顺磁杂质在 s 波超导体能隙内将产生一个束缚态^[112]. 随后 Shiba^[113] 进一步完善了这方面的理论, 给出了对弱散射和强散射极限的一个统一描述.

杂质自旋和电子自旋的相互作用由 (7.42) 式定义:

$$H_{\text{int}} = J \int d\mathbf{r} \delta(\mathbf{r}) c_{\mathbf{r}}^\dagger \frac{\sigma}{2} c_{\mathbf{r}} \cdot \mathbf{S}. \quad (7.42)$$

这个相互作用包含了自旋的翻转，处理这种自旋项时，将 Nambu 旋量表示的维数从二维推广到四维计算会方便些。为此，让我们定义如下旋量算符：

$$c_k = \begin{pmatrix} c_{k\uparrow} \\ c_{k\downarrow} \end{pmatrix}, \quad d_k = \begin{pmatrix} c_k \\ c_{-k}^\dagger \end{pmatrix}. \quad (7.43)$$

在新的表示下，BCS 哈密顿量 (1.11) 式和自由格林函数 (4.3) 式分别为

$$H_{\text{BCS}} = \frac{1}{2} \sum_k d_k^\dagger \begin{pmatrix} \xi_k & -i\Delta_k \sigma_2 \\ i\Delta_k \sigma_2 & -\xi_k \end{pmatrix} d_k, \quad (7.44)$$

$$G^{(0)}(k, \omega) = \left[\omega - \begin{pmatrix} \xi_k & -i\Delta_k \sigma_2 \\ i\Delta_k \sigma_2 & -\xi_k \end{pmatrix} \right]^{-1}, \quad (7.45)$$

其中，

$$\sigma_2 = i \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix}.$$

泡利矩阵 σ_α 作用在自旋子空间。利用等式

$$c_r^\dagger \sigma_\alpha c_r = c_r \sigma_2 \sigma_\alpha \sigma_2 c_r^\dagger$$

相互作用哈密顿量 (7.42) 式可进一步表示为

$$H_{\text{int}} = \frac{1}{4} J \int d\mathbf{r} \delta(\mathbf{r}) d_{\mathbf{r}}^\dagger \mathcal{A} d_{\mathbf{r}}, \quad (7.46)$$

式中，

$$\mathcal{A} = \begin{pmatrix} \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{S} & 0 \\ 0 & \sigma_2 \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{S} \sigma_2 \end{pmatrix} \quad (7.47)$$

经典磁性杂质问题的求解，基本步骤和处理非磁性杂质散射是一样的。格林函数满足的戴森方程为

$$G(r, r', \omega) = G^{(0)}(r - r', \omega) + G^{(0)}(r, \omega) \frac{1}{4} J \mathcal{A} G(0, r', \omega). \quad (7.48)$$

从这个方程出发，首先可以求出 $G(0, r', \omega)$ ：

$$G(0, r', \omega) = \left[1 - \frac{1}{4} J F(\omega) \mathcal{A} \right]^{-1} G^{(0)}(-r', \omega), \quad (7.49)$$

$$F(\omega) = G^{(0)}(\mathbf{r} = 0, \omega). \quad (7.50)$$

代入 (7.49) 式就得

$$G(r, r', \omega) = G^{(0)}(r - r', \omega) + G^{(0)}(r, \omega)T(\omega)G^{(0)}(-r', \omega). \quad (7.51)$$

(7.51) 式和 (7.8) 式形式是一样, 但 T 矩阵的定义不一样, 现在是

$$T(\omega) = \frac{1}{4}J\mathcal{A} \left[1 - \frac{1}{4}JF(\omega)\mathcal{A} \right]^{-1}. \quad (7.52)$$

F 和 \mathcal{A} 之间满足对易关系:

$$\mathcal{A}F(\omega) = F(\omega)\mathcal{A}.$$

利用这个对易关系和关系式 $A^2 = S^2I$, T 矩阵可化简成下面的形式:

$$T(\omega) = \left[\frac{1}{4}J\mathcal{A} + \left(\frac{1}{4}JS \right)^2 F(\omega) \right] \frac{1}{1 - \left(\frac{1}{4}JS \right)^2 F^2(\omega)}. \quad (7.53)$$

矩阵 \mathcal{A} 对杂质自旋方向的平均为零: $\langle \mathcal{A} \rangle = 0$. 由此, 可求得 T 矩阵在自旋平均后的值为

$$\langle T(\omega) \rangle = \left(\frac{1}{4}JS \right)^2 F(\omega) \frac{1}{1 - \left(\frac{1}{4}JS \right)^2 F^2(\omega)}. \quad (7.54)$$

这个结果和超导电子配对的对称性无关. 下面我们将这个结果分别应用到各向同性 s 波和 d 波超导体中, 讨论并比较磁性杂质对这些超导体影响的相似和不同之处.

各向同性 s 波超导体中,

$$\begin{aligned} \Delta_k &= \Delta \\ F(\omega) &= -\frac{\pi N_F}{\sqrt{\Delta^2 - \omega^2}} \left[\omega + i\Delta\sigma_2 \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix} \right], \end{aligned} \quad (7.55)$$

$F(\omega)$ 的本征值为 $-\pi N_F(\omega \pm \Delta)/\sqrt{\Delta^2 - \omega^2}$. 由此, 可求得 T 矩阵的极点位置为

$$\omega = \pm \frac{1 - \alpha}{1 + \alpha} \Delta < \Delta, \quad (7.56)$$

$$\alpha = \left(\frac{\pi JSN_F}{4} \right)^2. \quad (7.57)$$

这个极点落在实轴上, 并且绝对值小于 s 波超导体的能隙值. 所以, 经典顺磁磁性杂质在 s 波超导体能隙内会产生束缚态, 缠缚能依赖于正常电子的态密度和相互

作用耦合常数 J 很小时, 束缚态比较接近于能隙的边缘, J 变大时, 束缚态的能量会向费米能靠近.

d 波超导体中,

$$F(\omega) = \pi N_F G_0(\omega) \quad (7.58)$$

是一个常数矩阵. T 矩阵的极点由 (7.59) 式决定:

$$\left(\frac{\pi JSN_F}{4} \right)^2 G_0^2(\omega) = 1. \quad (7.59)$$

如果定义

$$c^{-1} = \frac{\pi JSN_F}{4}, \quad (7.60)$$

那么这个极点方程和非磁性杂质散射中的极点方程 (7.17) 形式是一样的, 因此前面有关非磁性杂质散射诱导出来的杂质共振态的讨论可直接用到这里来. 但杂质散射对态密度的修正和非磁性杂质系统不完全一样. 杂质自旋平均后的 T 矩阵现在只有 T_0 分量, 没有 T_3 分量, 形式上更简单些.

7.7 近滕效应

量子磁性杂质与金属中的电子相互作用, 会导致费米面的失稳, 定性改变系统的电阻、磁化率及其他物理量的行为, 这就是通常所说的近滕效应 (Kondo effect)^[114]. 近滕相互作用哈密顿量依然由 (7.42) 式给出, 但 S 现在是量子化的自旋, 不再是经典自旋算符. 在 d 波超导体中, 这种效应也是存在的, 同样也会对超导准粒子的性质产生很大的影响.

在正常的金属中, 近滕效应产生的反常现象是磁性杂质受到金属电子的屏蔽, 在金属的费米面产生一个近滕共振态导致的. 近滕效应是近滕通过三级微扰计算首先发现的, 但这个效应是一个非微扰效应, 很小的近滕耦合就可以导致系统基态性质的定性变化. 这个问题, 在 20 世纪六七十年代通过重正化群^[115] 与数值重正化群^[116] 等方法的分析已得到了很好的解决. 金属中的近滕效应, 存在两个不动点. 一个不动点在近滕耦合 $J = 0$ 处, 这是一个不稳定不动点; 另一个不动点在 $J \rightarrow \infty$ 处, 这是一个稳定不动点. 这两个不动点分别对应于高温和低温极限. 在高温极限, 受热涨落的影响, 杂质与电子退耦合, 杂质自旋不被屏蔽, 像一个自由的磁矩一样, 由此产生的杂质磁化率是居里 - 外斯 (Curie-Weiss) 型的. 低温极限下, 杂质与电子的耦合很强, 杂质自旋被完全屏蔽. 系统变成正常的费米液体, 像在通常的金属中一样, 磁化率是泡利顺磁型的. 此外, 费米面存在一个由杂质散射导致的共振态. 这个共振态对系统的输运性质有很大的影响.

在超导体中,由于能隙的存在,近藤效应会被减弱。但当杂质磁矩与超导电子的交换相互作用很强时,近藤效应不仅要导致杂质自旋的屏蔽,而且还要改变超导库珀对之间的相互作用。一般而言,近藤效应会抑制杂质周围超导能隙。但要自洽计算出杂质周围超导能隙的改变是很困难的。到目前为止,大多数对超导态中近藤效应的讨论基本不考虑近藤耦合对超导能隙的影响,或只是考虑杂质散射对系统的平均能隙的影响。很显然,这些分析不是自洽的,由此所得到的理论结果在什么条件下成立目前并不清楚。

在通常的 s 波超导体中,由于准粒子激发在费米面上存在能隙,近藤效应被完全抑制,杂质磁矩是不受屏蔽的^[117]。

对 d 波超导体,由于准粒子的态密度在费米面上为零,从微扰的角度上讲,准粒子对杂质磁矩的屏蔽也是不存在的。但准粒子的态密度在能隙节点周围是有限的,当杂质与准粒子的耦合足够强时,屏蔽依然会发生。当系统的近藤特征能量 T_K 远小于超导转变温度 T_c 时,超导关联要压制近藤屏蔽效应,对应于弱耦合情况。但当 $T_K \gg T_c$ 时,近藤屏蔽在超导有序形成之前就产生了,这种屏蔽在超导相中依然会存在。这说明在 d 波超导体中,存在一个临界的近藤耦合常数 J_c 。当 $J < J_c$ 时,杂质磁矩不被屏蔽;而当 $J > J_c$ 时,杂质磁矩要被屏蔽,并在费米能级产生一个共振态。基于大 N 近似的平均场理论计算的证明如此^[118~120]。与金属中的近藤效应一样,d 波超导体中的杂质磁矩在不屏蔽和屏蔽的相中有很大的不同,从被屏蔽的相到不屏蔽的相之间的转变是一个量子相变过程。相变临界耦合常数 J_c ,依赖于超导能隙 Δ_0 。一般 Δ_0 越大, J_c 也越大。不过,当系统中的杂质浓度不为零时,费米面上准粒子的态密度受杂质的散射变为有限,近藤屏蔽效应增强, J_c 会趋向于零^[118]。

高温超导体中,磁性杂质可能存在于 CuO_2 面之内,也可能存在于 CuO_2 面之外。 CuO_2 面内的近藤耦合较强,产生近藤屏蔽的可能性比较大。而 CuO_2 外的磁性杂质与导电电子的相互作用比较弱,超导准粒子对其可能不产生屏蔽作用。在近藤屏蔽起作用的情况下,d 波超导准粒子的费米能级附近会产生共振态。这些近藤共振态,有可能就是在掺 Ni 或其他磁性杂质的高温超导体在超导相中观测到的杂质共振态。有关这方面的讨论可参阅文献 [120], [121]。

第8章 多杂质散射

8.1 无序散射势及无序平均

与单杂质系统相比，多杂质系统散射问题的讨论要复杂得多。对一个任意的杂质散射势，严格处理几乎是不可能的。解析计算通常要做两步近似，一是假设杂质浓度非常低，杂质之间的相互作用可以忽略；二是假设电子对杂质散射势的屏蔽很强，杂质的有效散射势是短程的，且是各向同性的，角动量为零的 s 分波散射起着决定性的作用，非零角动量散射的贡献可以忽略。处理 d 波超导体中杂质散射的自洽 T 矩阵理论就是建立在这两个近似基础之上。

在讨论多杂质散射问题中，有两个重要的物理参数，一是杂质散射的相移，二是杂质的浓度，上面提到的两种近似是和它们紧密联系在一起的^[106]。s 分波散射为主的假设同样也忽略了杂质态在 d 波超导体中的各向异性，特别是杂质共振态沿能隙节点方向的幂指数衰减行为，这些各向异性反过来也会对杂质之间的相互作用产生影响，完全的自洽研究是很困难的，但这也说明目前对杂质散射的研究是不彻底的，在有些情况下甚至是不对的。

在本章的讨论中，为方便起见，只考虑杂质散射势是 δ 函数势

$$U(\mathbf{r}) = V_0 \delta(\mathbf{r}) \quad (8.1)$$

的情况。这等价于做 s 分波散射近似，与开始不对杂质势的形式做任何限制，但在随后的处理中做 s 分波散射近似所得到的结果是完全一样的。这样做好处是讨论更加简单明了，避免了文献中一些繁琐甚至不十分清楚的讨论，便于对杂质散射问题物理内涵的理解和把握。事实上，s 分波近似是目前解析处理杂质散射不得不做的近似，超出这个近似就必须考虑顶角及其他方面的修正，处理起来变得太复杂，很多物理直观的讨论可能会被计算的复杂性所掩盖。

假设杂质处在位置 $\{R_l\} = \{R_1, \dots, R_l, \dots\}$ ，那么杂质与电子之间的相互作用可表示为

$$H_i = \sum_{il} U(\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_l) c_i^\dagger c_i = \sum_{\mathbf{q}} V_0 \rho_i(\mathbf{q}) \begin{pmatrix} c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}, \uparrow}^\dagger & c_{-\mathbf{k}-\mathbf{q}, \downarrow} \end{pmatrix} \tau_3 \begin{pmatrix} c_{\mathbf{k}, \uparrow} \\ c_{-\mathbf{k}, \downarrow}^\dagger \end{pmatrix}, \quad (8.2)$$

其中，

$$\rho_i(\mathbf{q}) = \frac{1}{V} \sum_l e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_l} \quad (8.3)$$

是杂质位形的函数.

杂质散射对 d 波超导体的影响可通过微扰展开求解, 其中要涉及对杂质随机位置求平均. 在第 n 级项中, 这样的随机杂质平均项为

$$f_n(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \dots, \mathbf{q}_n) = \langle \rho_i(\mathbf{q}_1) \rho_i(\mathbf{q}_2) \cdots \rho_i(\mathbf{q}_n) \rangle_{\text{imp}}. \quad (8.4)$$

严格计算这项杂质的无序平均比较复杂, 不易处理. 但当杂质浓度很低而杂质总数 N_i 很大时, 一个常用的近似是忽略杂质之间的相互作用, 取

$$f_n(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \dots, \mathbf{q}_n) \approx n_i \delta(\Sigma' \mathbf{q}) + n_i^2 \delta(\Sigma' \mathbf{q}) \delta(\Sigma' \mathbf{q}) + n_i^3 \delta(\Sigma' \mathbf{q}) \delta(\Sigma' \mathbf{q}) \delta(\Sigma' \mathbf{q}) + \dots \quad (8.5)$$

其中, $n_i = N_i/V$ 是杂质的浓度, $\delta(\Sigma' \mathbf{q})$ 表示对 $\{\mathbf{q}_i\}$ 中全部或部分 \mathbf{q}_i 求和为零. 第一项中 $\Sigma' \mathbf{q}$ 是对全部的 \mathbf{q}_i 求和; 第二项中出现了两次 $\Sigma' \mathbf{q}$, 实际是表示要把 \mathbf{q}_i 分成互不相交的两组, 然后把所有可能的分法所导致的项加进来; 其他项中 $\Sigma' \mathbf{q}$ 的含义可相似理解. 这种近似忽略了杂质之间的交叉散射, 也就是认为电子在每个杂质上的散射相对独立, 不管是一次, 还是多次散射, 每个杂质对电子的散射不改变入射电子的动量. 这等价于说不同杂质对电子的散射在费恩曼图上是可约的, 如图 8.1(a) 所示; 而如图 8.1(b) 所示的不可约图可忽略.

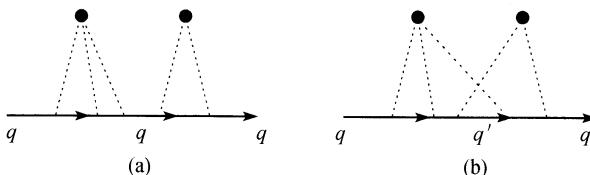


图 8.1 (a) 可约的杂质散射费恩曼图, 不同杂质对电子的散射是独立的; (b) 不可约的杂质散射费恩曼图, 杂质之间有相互作用; 在自洽 T 矩阵 (或单杂质) 近似中, 这样的项被忽略

在这种近似下, 多杂质散射被简化为一个等效的单杂质散射问题来处理. 多杂质只是体现在计算每个杂质的贡献时要乘上一个因子 $n_i^{[7]}$. 但与第 7 章所讨论的单杂质问题不同, 在做了杂质无序平均之后, 现在的系统是平移不变的. 此外, 在做了无序平均后, 单杂质系统在么正极限下存在的共振态所导致的态密度发散被抹平, 取而代之的是一个被展宽压低的峰, 这虽是 T 矩阵理论近似的结果, 但也说明, 与单杂质的行为不一样, 通过宏观平均量的测量来探测杂质共振态相对困难些.

8.2 自能函数

无序散射对超导性质的一个主要影响是改变超导准粒子的自能. 对 d 波超导

体, 自能要通过电子的格林函数自洽确定. 在前面的近似下, 单粒子格林函数的戴森方程 (如图 8.2 所示) 由 (8.6) 式给出:

$$G(\mathbf{q}, \omega) = G^{(0)}(\mathbf{q}, \omega) + G^{(0)}(\mathbf{q}, \omega) \Sigma(\omega) G(\mathbf{q}, \omega) \quad (8.6)$$

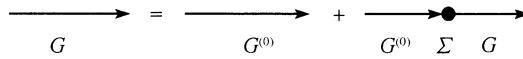


图 8.2 戴森方程的图形表示

其中, $\Sigma(\omega)$ 是自能函数. $\Sigma(\omega)$ 与动量无关是 δ 函数势的结果, 这个性质为后面的讨论带来了许多的方便. 上面方程的解为

$$G(\mathbf{q}, \omega) = \frac{1}{\omega - \varepsilon_{\mathbf{q}} \sigma_3 - \Delta_{\mathbf{q}} \sigma_1 - \Sigma(\omega)}. \quad (8.7)$$

在单杂质近似下, $\Sigma(\omega)$ 由图 8.3 所示的费恩曼图决定. 一阶近似下, 自能修正为

$$\Sigma^{(1)}(\omega) = n_i V_0 \sigma_3.$$

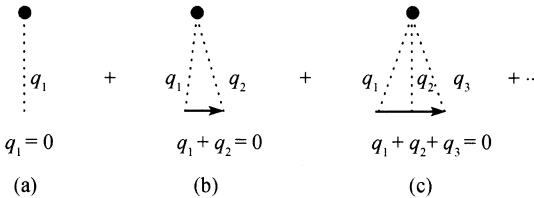


图 8.3 杂质散射对自能的修正

自能的二阶修正则等于

$$\Sigma^{(2)}(\omega) = n_i V_0 \sigma_3 c^{-1} \underline{G}(\omega) \sigma_3,$$

其中, $c = 1/\pi N_F V_0$,

$$\underline{G}(\omega) = \frac{1}{\pi N_F V} \sum_{\mathbf{q}} G(\mathbf{q}, \omega) \quad (8.8)$$

是格林函数在动量空间的平均. \underline{G} 与第 7 章 G_0 的定义相似, 但 \underline{G} 是由全格林函数, 而不仅仅是 $G^{(0)}$ 决定的. c 与第 7 章讨论单粒子问题时对应量的定义是一样的, 它与散射相移 δ_0 的关系为

$$c = \cot \delta_0. \quad (8.9)$$

从费恩曼图 8.3, 不难证明第 n 阶自能修正的普遍形式为

$$\Sigma^n(\omega) = n_i V_0 \sigma_3 (c^{-1} \underline{G}(\omega) \sigma_3)^{n-1}.$$

因此, 总自能等于

$$\Sigma(\omega) = \Sigma^{(1)}(\omega) + \Sigma^{(2)}(\omega) + \Sigma^{(3)}(\omega) + \dots = \frac{n_i V_0 c \sigma_3}{c - \underline{G}(\omega) \sigma_3}. \quad (8.10)$$

(8.7), (8.8) 和 (8.10) 式给出了确定格林函数的一组自治方程. 一般情况下, 电子的自能和 \underline{G} 可表示成下面的形式:

$$\underline{G}(\omega) = \underline{G}_0(\omega) + \underline{G}_1(\omega) \sigma_1 + \underline{G}_2(\omega) \sigma_2 + \underline{G}_3(\omega) \sigma_3, \quad (8.11)$$

$$\Sigma(\omega) = \Sigma_0(\omega) + \Sigma_1(\omega) \sigma_1 + \Sigma_2(\omega) \sigma_2 + \Sigma_3(\omega) \sigma_3. \quad (8.12)$$

那么由 (8.10) 式, 我们就得到确定 Σ 方程为

$$\Sigma_0(\omega) = -n_i c V_0 \underline{G}_0(\omega) A(\omega),$$

$$\Sigma_1(\omega) = -n_i c V_0 \underline{G}_1(\omega) A(\omega),$$

$$\Sigma_2(\omega) = -n_i c V_0 \underline{G}_2(\omega) A(\omega),$$

$$\Sigma_3(\omega) = n_i c V_0 [\underline{G}_3(\omega) - c] A(\omega),$$

其中,

$$A(\omega) = \frac{1}{\underline{G}_0^2(\omega) - \underline{G}_1^2(\omega) - \underline{G}_2^2(\omega) - [\underline{G}_3(\omega) - c]^2}.$$

同样, 由 (8.8) 式可确定 \underline{G} 的方程为

$$\underline{G}_0(\omega) = [\omega - \Sigma_0(\omega)] \sum_{\mathbf{q}} B(\mathbf{q}, \omega),$$

$$\underline{G}_1(\omega) = \sum_{\mathbf{q}} B(\mathbf{q}, \omega) [\Delta_{\mathbf{q}} + \Sigma_1(\omega)],$$

$$\underline{G}_2(\omega) = \Sigma_2(\omega) \sum_{\mathbf{q}} B(\mathbf{q}, \omega),$$

$$\underline{G}_3(\omega) = \sum_{\mathbf{q}} [\varepsilon_{\mathbf{q}} + \Sigma_3(\omega)] B(\mathbf{q}, \omega),$$

其中,

$$B(\mathbf{q}, \omega) = \frac{1}{\pi N_F V} \frac{1}{[\omega - \Sigma_0(\omega)]^2 - [\varepsilon_{\mathbf{q}} + \Sigma_3(\omega)]^2 - [\Delta_{\mathbf{q}} + \Sigma_1(\omega)]^2 - \Sigma_2^2(\omega)}$$

对于 d 波超导体, 能隙函数的动量求和为零 ($\sum_k \Delta_k = 0$), 不难证明 $\Sigma_1 = \underline{G}_1 = \Sigma_2 = \underline{G}_2 = 0$ 是这些方程的自治解^[122]. 在这种情况下, \underline{G}_3 可写成下面的积分形式

$$\underline{G}_3(\omega) = \frac{1}{\pi N_F} \int \frac{d\varphi}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon \rho_N(\varepsilon) \frac{\varepsilon + \Sigma_3(\omega)}{[\omega - \Sigma_0(\omega)]^2 - [\varepsilon + \Sigma_3(\omega)]^2 - \Delta_{\varphi}^2}. \quad (8.13)$$

在得到 (8.13) 式时, 我们做了 $\varepsilon(\mathbf{k})$ 只依赖 $|\mathbf{k}|$, 而 $\Delta_{\mathbf{k}} = \Delta_{\varphi}$ 只依赖 φ 的假设. 如果系统具有粒子 - 空穴对称性并且 $\rho_N(\varepsilon)$ 对 ε 的依赖不是很强, 那么上面的积分可进一步化简成下面的形式

$$G_3(\omega) = \frac{1}{\pi} \int \frac{d\varphi}{2\pi} \int_{-\infty - \Sigma_3}^{\infty - \Sigma_3} d\varepsilon \frac{\varepsilon}{[\omega - \Sigma_0(\omega)]^2 - \varepsilon^2 - \Delta_{\varphi}^2}. \quad (8.14)$$

由于 Σ_3 是个复数, 右边的积分并不一定为零, 其值取决于积分函数极点的位置. 上面积分函数的极点处在

$$\varepsilon_{\pm} = \pm \sqrt{[\omega - \Sigma_0(\omega)]^2 - \Delta_{\varphi}^2}$$

位置. 根据前面的自治方程, 我们可以证明 ε_{\pm} 虚部的绝对值总是大于 Σ_3 虚部的绝对值. 因此, 我们总可以在平面上选取一条穿过原点的直线路径, 使得这条路径和 $\text{Im}\varepsilon = \text{Im}\Sigma_3$ 的路径所包围的区域不含任何奇点. 由于 (8.14) 式中积分函数在过原点的直线上是 ε 的奇函数, 在这条路径上的积分为零. 因此, G_3 也等于零^[122].

上面的结果表明, $G = G_0$ 是一个常数矩阵. 将这个结果代入前面的方程, 确定 Σ 和 G 的自治方程组就化简为:

$$\Sigma_0(\omega) = \frac{n_i V_0 c \underline{G}_0(\omega)}{c^2 - \underline{G}_0^2(\omega)}, \quad (8.15)$$

$$\Sigma_3(\omega) = \frac{n_i V_0 c^2}{c^2 - \underline{G}_0^2(\omega)}, \quad (8.16)$$

$$\underline{G}_0(\omega) = \frac{\omega - \Sigma_0(\omega)}{\pi N_F V} \sum_{\mathbf{q}} \frac{1}{[\omega - \Sigma_0(\omega)]^2 - [\varepsilon_{\mathbf{q}} + \Sigma_3(\omega)]^2 - \Delta_{\mathbf{q}}^2}. \quad (8.17)$$

当 $\omega = 0$ 时, 可以证明 $\Sigma_0(0) = -i\Gamma_0$ 是一个纯虚数, 而 $\Sigma_3(0)$ 是实数. 这时,

$$G_0(0) = -i\Gamma_0 \int \frac{d\varphi}{2\pi} \frac{1}{\sqrt{\Gamma_0^2 + \Delta_{\varphi}^2}}. \quad (8.18)$$

Γ_0 正比于准粒子的散射率. 如果 τ 是零频下准粒子的寿命, 那么

$$\tau^{-1} = 2\Gamma_0.$$

正常态中, $\Delta_{\mathbf{k}} = 0$, (8.17) 式中的积分可严格积出, 可以证明 $\underline{G}_0(\omega)$ 为一常数

$$\underline{G}_0(\omega) = \underline{G}(\omega) = -i, \quad (8.19)$$

与频率无关. 由此得到正常态的自能为

$$\Sigma_N(\omega) = \frac{n_i V_0 c}{1 + c^2} (-i + c\sigma_3). \quad (8.20)$$

正常态中电子的散射率是 2 倍的自能虚部，等于

$$\Gamma_N = -2\text{Im}\Sigma_N(\omega) = \frac{2n_i V_0 c}{1 + c^2}. \quad (8.21)$$

超导态中，方程 (8.15)~(8.17) 可通过数值计算来求解。在某些极限情况下，可对这组方程近似并解析求解，找出一些规律性的东西来。这将在下面做详细的讨论。

8.3 玻恩散射极限

在讨论无序 d 波超导体的性质时，有两种极限情况需要特别的研究。一个是幺正散射（又称之为共振散射）极限，另一个是玻恩散射极限。它们分别代表强和弱散射极限情况。在幺正散射极限， $c \rightarrow 0$ ，散射相移 $\delta_0 = \pi/2$ ，是 s 分波散射相移的最大可能取值；而在玻恩极限， $c \rightarrow \infty$ ，相移 δ_0 很小，接近于零，玻恩近似成立。d 波超导体在这两个极限的许多性质无论是在定量还是在定性方面都是不一样的。

一个实际的系统，一般是处于这两个极限之间。对这样系统中非磁性杂质散射的影响估计，原则上可通过对玻恩和幺正散射极限的结果内差得到。因此，掌握 d 波超导体在这两种散射极限下的行为对全面理解杂质散射效应十分重要。

在对 d 波超导体中杂质散射的处理中，要得到全频率或全温度区间的解一般只能通过数值计算来实现，解析求解很困难。但在幺正或玻恩散射极限，许多计算可以简化，低能或低温结果可通过对频率或温度的展开求得。

Zn 掺杂对高温超导的性质有很大的影响，由 Zn 等引起的散射一般认为是处在共振散射极限。由结构的不均匀、界面、或 CuO 面上的缺陷等引起的散射比较复杂，可能是处在共振散射极限，也可能是处在玻恩散射极限，或是两者之间，与杂质的类型有关。

在玻恩散射极限， $c \rightarrow \infty$ ，电子的自能为

$$\Sigma_0(\omega) = \frac{1}{2} \Gamma_N G_0(\omega), \quad (8.22)$$

$$\Sigma_3(\omega) = n_i V_0. \quad (8.23)$$

Σ_3 在这里是一常数，与 ω 无关，可重新定义 ε_k 将其吸收到化学势中去。因此，只有 Σ_0 需要自洽确定。这时 G_0 等于

$$G_0(\omega) = \frac{\omega - \Sigma_0(\omega)}{\pi} \int \frac{d\varphi}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon \frac{1}{[\omega - \Sigma_0(\omega)]^2 - \varepsilon^2 - \Delta_{\varphi}^2}. \quad (8.24)$$

对 ε 积分，可得

$$G_0(\omega) = -i[\omega - \Sigma_0(\omega)] \int \frac{d\varphi}{2\pi} \frac{\theta(\text{Im}\sqrt{[\omega - \Sigma_0(\omega)]^2 - \Delta_\varphi^2})}{\sqrt{[\omega - \Sigma_0(\omega)]^2 - \Delta_\varphi^2}}. \quad (8.25)$$

式中的 θ 函数表示被积函数的分母虚部必须大于零, 这排除了复数开根号时的不确定性.

对 $d_{x^2-y^2}$ 超导体, $\Delta_\varphi = \Delta_0 \cos 2\varphi$, 计算 (8.25) 式中对 φ 积分的一个有用的变量代换公式是

$$\int_0^{2\pi} \frac{d\varphi}{2\pi} f(\cos 2\varphi) = \frac{2}{\pi} \int_0^1 \frac{dx}{\sqrt{1-x^2}} f(x), \quad (8.26)$$

f 是一个任意函数. 这个代换公式在后面所有涉及 φ 积分的时候都有用. 在这种变量变换下, (8.25) 式可表示成下面的形式:

$$G_0(\omega) = -\frac{i2\bar{\omega}}{\pi} \int_0^1 \frac{dx}{\sqrt{1-x^2}} \frac{\theta(\text{Im}\sqrt{\bar{\omega}^2 - x^2})}{\sqrt{\bar{\omega}^2 - x^2}}, \quad (8.27)$$

其中, $\bar{\omega} = [\omega - \Sigma_0(\omega)] / \Delta_0$. 这是一个椭圆积分, 不能用一个简单的解析函数表示出来.

上面的自治方程可通过数值计算求解, 对三种不同的 Γ_N 值, 图 8.4 和图 8.5 分别给出了数值求解所得的自能函数的实部与虚部随频率的变化曲线.

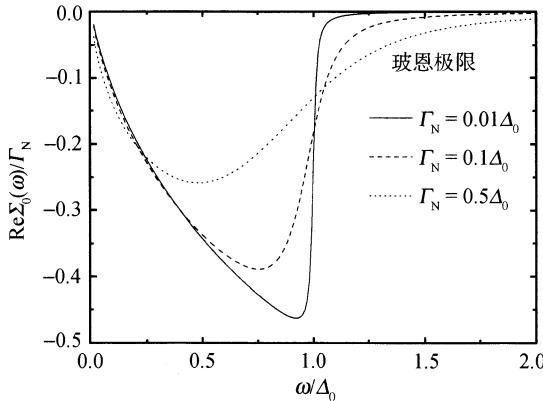


图 8.4 玻恩散射极限 ($c \rightarrow \infty$) 自能函数 $\Sigma_0(\omega)$ 的实部随频率的变化行为

当 $|\bar{\omega}| \ll 1$ 时, 积分主要是 $x \ll 1$ 部分的贡献, $1/\sqrt{1-x^2}$ 可近似用 1 代替. 这时,

$$G_0(\omega) \approx -\frac{2\bar{\omega}}{\pi} \ln \frac{1 + \sqrt{1 - \bar{\omega}^2}}{\sqrt{-\bar{\omega}^2}} \approx -\frac{2\bar{\omega}}{\pi} \ln \frac{2}{\sqrt{-\bar{\omega}^2}} \quad (|\bar{\omega}| \ll 1), \quad (8.28)$$

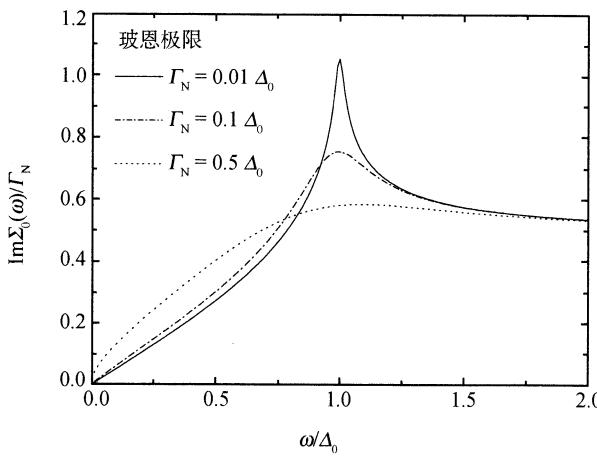


图 8.5 玻恩散射极限 ($c \rightarrow \infty$) 自能函数 $\Sigma_0(\omega)$ 的虚部随频率的变化行为

确定 Σ_0 的自治方程变为

$$\sqrt{-\bar{\omega}^2} = 2 \exp \left(\frac{\pi \Sigma_0}{\Gamma_N \bar{\omega}} \right). \quad (8.29)$$

当 $\omega = 0$ 时, 这个方程的解为

$$\Sigma_0(0) = -i2\Delta_0 \exp \left(-\frac{\pi\Delta_0}{\Gamma_N} \right) \quad (8.30)$$

在后面的讨论中, 会遇到很多与 (8.27) 式相似的对 x 的积分. 当所讨论的温度或能量尺度远小于能隙 Δ_0 时, 这样的积分主要来自于 $x \ll 1$ 的贡献. 这时, 为方便求解, 可做 $\sqrt{1-x^2} \sim 1$ 的近似, 这个近似等价于对准粒子的能谱做线性近似.

利用级数展开, 可求得 $\Sigma_0(\omega)$ 在低频下的行为. 近似到 ω 的二阶项,

$$\Sigma_0(\omega) \approx \Sigma_0(0) + \left(1 - \frac{\pi\Delta_0}{\Gamma_N} \right) \omega - \frac{\pi^2 \Delta_0^2}{2\Gamma_N^2 \Sigma_0(0)} \omega^2 + o(\omega^2). \quad (8.31)$$

高温超导材料的 Γ_N 在一般情况下比 Δ_0 都要小很多, $\Sigma_0(0)$ 也非常小, 所以无序散射在这个极限对超导性质的改变是很小的. 但不管怎样, Σ_0 不等于零, 对 d 波超导体的低温电导性质有影响.

在讨论无序散射对 d 波超导态的影响时, 如果忽略求解过程的自治性, 令 $\bar{\omega} = \omega/\Delta_0$, 那么, 当 $|\omega| \ll \Delta_0$ 时,

$$\Sigma_0(\omega) \approx -\frac{\Gamma_N \omega}{\pi \Delta_0} \left(\ln \frac{2\Delta_0}{|\omega|} + i\frac{\pi}{2} \right). \quad (8.32)$$

$\Sigma_0(0) = 0$, 和考虑自治后的解是不一样的, 说明自治处理电子的自能和格林函数是非常重要的. 不过当 $\Gamma_N \ll |\omega| \ll \Delta_0$ 时, 杂质散射的高级修正不重要, 自治与不自治的结果差别不大, (8.32) 式就是 $\Sigma_0(\omega)$ 的近似解.

8.4 共振散射极限

在共振散射极限, $c \rightarrow 0$, 自能的自治方程变为

$$\Sigma_0(\omega) = -\frac{n_i V_0 c}{G_0(\omega)} = -\frac{\Gamma_N}{2G_0(\omega)}, \quad (8.33)$$

$$\Sigma_3(\omega) = -\frac{n_i V_0 c^2}{G_0^2(\omega)}. \quad (8.34)$$

与玻恩散射极限不同, 现在 $G_0(\omega)$ 出现在分母上. 同 Σ_0 相比, Σ_3 是一个高阶小量, 可以忽略. 这时, $G_0(\omega)$ 由 (8.27) 式给出.

图 8.6 和图 8.7 为数值求解自治方程的结果. 当 Γ_N 很小时, Σ_0 的实部和虚部在 $\omega = \Delta_0$ 处为极小, 几乎趋近于零, 与玻恩散射极限下的结果完全不同.

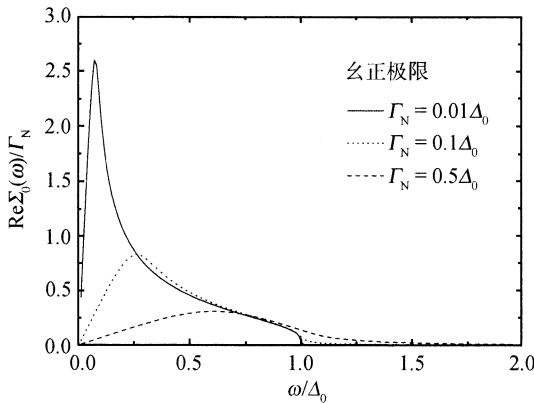


图 8.6 兮正散射极限下 ($c \rightarrow 0$) 自能函数 $\Sigma_0(\omega)$ 的实部随频率的变化行为

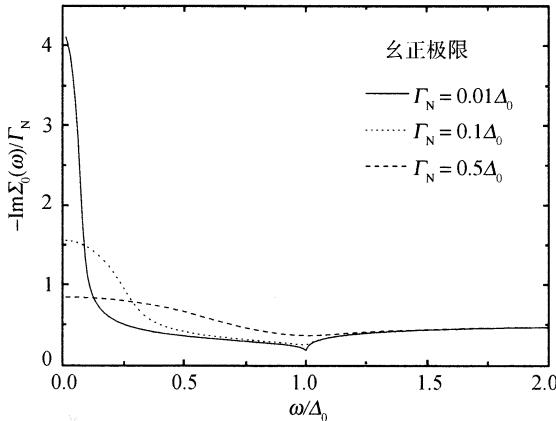


图 8.7 兮正散射极限下 ($c \rightarrow 0$) 自能函数 $\Sigma_0(\omega)$ 的虚部随频率的变化行为

当 $|\bar{\omega}| \ll 1$ 时, 自洽方程近似由 (8.35) 式给出:

$$4\bar{\omega}\Sigma_0(\omega)\left(\ln 2 - \ln \sqrt{-\bar{\omega}^2}\right) \approx \pi\Gamma_N. \quad (8.35)$$

解析求解这个方程比较困难, 但如果忽略 (8.35) 式中变化比较缓慢的对数项, 这个方程就得到化简:

$$[\omega - \Sigma_0(\omega)]\Sigma_0(\omega) \approx \frac{\pi\Gamma_N\Delta_0}{4\ln 2}, \quad (8.36)$$

其解为

$$\Sigma_0(\omega) \approx \frac{\omega \pm \sqrt{\omega^2 - \pi\Gamma_N\Delta_0/\ln 2}}{2}. \quad (8.37)$$

Σ_0 的两个解中, 相加项的虚部为正, 对应的是超前格林函数, 可以不予考虑.

低频下, $\Sigma_0(\omega)$ 按频率展开的前三项是

$$\Sigma_0(\omega) = \Sigma_0(0) + \frac{\omega}{2} + \frac{\omega^2}{8\Sigma_0(0)} + o(\omega^2), \quad (8.38)$$

其中, $\Sigma_0(0)$ 是 $\omega = 0$ 时的自能:

$$\Sigma_0(0) \approx -\frac{i\sqrt{\pi\Gamma_N\Delta_0}}{2\sqrt{\ln 2}}. \quad (8.39)$$

将这个式子与玻恩散射极限下的 $\Sigma_0(0)$ 进行比较就会发现, 玻恩散射极限下的 $|\Sigma_0(0)|$ 相对于 Γ_N 是减少的, 而共振散射极限的 $|\Sigma_0(0)|$ 相对于 Γ_N 是增加的. 所以无序势在共振散射极限比在玻恩散射极限对 d 波超导状态的影响大.

同样, 当 $\Delta_0 \gg \omega \gg |\Sigma_0(0)|$ 时, 自洽求解不重要, $\bar{\omega} = \omega/\Delta_0$,

$$\Sigma_0(\omega) \approx \frac{\pi\Delta_0\Gamma_N}{4\omega \left(\ln \frac{2\Delta_0}{|\omega|} + i\frac{\pi}{2} \right)}. \quad (8.40)$$

$\Sigma_0(\omega)$ 在 $\omega \ll |\Sigma_0(0)|$ 和 $\Delta_0 \gg \omega \gg |\Sigma_0(0)|$ 的渐近行为不同, 这种不同说明无序散射在能量小于或大于 $|\Sigma_0(0)|$ 时很不一样. 当能量或温度小于 $|\Sigma_0(0)|$ 时, 无序散射效应比较强, d 波超导体的行为与磁性杂质散射引起的无隙 s 波超导体的行为相似. 而当能量或温度大于 $|\Sigma_0(0)|$ 时, 无序散射对 d 波超导体的性质改变很小, 超导体的行为和前面讨论的本征 d 波超导体的行为是一样的.

文献中, 通常把能量或温度远小于 $|\Sigma_0(0)|$ 的区间称之为无隙区, 而能量或温度远大于 $|\Sigma_0(0)|$ 的区间称之为本征区. 杂质散射对无隙区的物理性质影响比较大, 但对本征区的物理量影响很小.

无论是在玻恩散射极限，还是共振散射极限，电子的格林函数形式上可用同样的公式表示出来。在低频区间， $\omega \ll \Gamma_0$ ，内能函数近似到 ω 的一阶项，推迟格林函数在两种极限下为

$$G^R(\mathbf{k}, \omega) = \frac{1}{a\omega + i\Gamma_0 - \varepsilon_k \sigma_3 - \Delta_k \sigma_1}, \quad (8.41)$$

其中， $a = 1 - \Sigma'_0(0)$ ，在玻恩极限

$$a = \frac{\pi \Delta_0}{\Gamma_N}, \quad (8.42)$$

而在幺正极限

$$a = \frac{1}{2}. \quad (8.43)$$

(8.41) 式是内能函数近似到 ω 一阶项的结果，在后面的讨论中，但凡出现 a 的公式就用到了这个近似。

在本征区， $\Gamma_0 \ll \omega \ll \Delta_0$ ，在忽略了杂质散射对 ω 的修正效应的情况下格林函数近似为

$$G^R(\mathbf{k}, \omega) = \frac{1}{\omega + i\Gamma(\omega) - \varepsilon_k \sigma_3 - \Delta_k \sigma_1}, \quad (8.44)$$

其中 $\Gamma(\omega)$ 是与频率相关的准粒子散射率，在玻恩极限为

$$\Gamma(\omega) \approx \frac{\Gamma_N \omega}{2\Delta_0}, \quad (8.45)$$

在幺正极限为

$$\Gamma(\omega) \approx \frac{\pi^2 \Delta_0 \Gamma_N}{8\omega \ln^2(2\Delta_0/|\omega|)}. \quad (8.46)$$

8.5 对超导临界温度的修正

杂质散射对 s 波超导体的相变温度 T_c 没有什么影响，这是安德森定理^[105](附录 D) 的结果，对常规金属超导体普遍成立。但对 d 波超导体，安德森定理不再成立，杂质散射对相变温度的修正正是有限的。

要讨论杂质散射对超导临界温度的修正，用松原格林函数表示更方便些。根据前面的结果，在 T 矩阵近似下，电子的格林函数为

$$G(k, i\omega_n) = \frac{1}{i\tilde{\omega}_n - \tilde{\varepsilon}_k \sigma_3 - \Delta_k \sigma_1} \quad (8.47)$$

其中，

$$i\tilde{\omega}_n = i\omega_n - \Sigma_0(i\omega_n)$$

$$\tilde{\varepsilon}_k = \varepsilon_k + \Sigma_3(i\omega_n)$$

将(8.47)式代入能隙方程

$$\Delta_0 = -\frac{gk_B T}{2} \sum_{k,\omega_n} \phi_k \operatorname{tr} \sigma_1 G(k, i\omega_n), \quad (8.48)$$

就得

$$1 = -gk_B T \sum_{k,\omega_n} \frac{\phi_k^2}{(i\tilde{\omega}_n)^2 - \Delta_k^2 - \tilde{\varepsilon}_k^2}. \quad (8.49)$$

在临界相变点, $\Delta_k = 0$. 直接从前面给出的 $\Sigma_0(i\omega_n)$ 和 $G_0(i\omega_n)$ 定义式, 可以证明在正常态

$$\Sigma_{0,N}(i\omega_n) = -i\Gamma_N \operatorname{sgn}(\omega_n).$$

注意, 这个表达式和 $\Sigma_{0,N}(\omega) = -i\Gamma_N$ 完全不依赖 ω 是不一样的. 将其代入(8.49)式并对 ϕ_k^2 在费米面上求平均后可得

$$1 = \frac{gk_B T_c N_F}{2} \sum_{\omega_n} \int d\varepsilon \frac{1}{(|\omega_n| + \Gamma_N/2)^2 + \varepsilon^2} \equiv K(\Gamma_N). \quad (8.50)$$

式中对 ω_n 的求和以及对 ε 的积分上下限必须是有限的, 否则结果是发散的. 这也是电子配对只存在于一个有限的能量区间所要求的. 但是, 发散是一阶的, 因此, 对上下限的限制无论是加在求和项中, 还是加在积分项中, 都能保证积分的收敛性.

当 $\Gamma_N = 0$ 时, 比较方便的做法是对能量的积分上下限作约束, 而不对频率的求和作约束. 这时, 对 ω_n 的求和可解析求出, 由此可得

$$K(0) = \frac{gN_F}{2} \int_0^{\omega_0} d\varepsilon \frac{1}{\varepsilon} \tanh \frac{\varepsilon}{k_B T_c}, \quad (8.51)$$

ω_0 是电子配对的特征频率. 对 ε 的积分可通过3.1节中介绍的方法处理, 结果为

$$\begin{aligned} K(0) &= \frac{gN_F}{2} \int_0^{\omega_0} d\varepsilon \frac{1}{\varepsilon} \tanh \frac{\varepsilon}{2k_B T_c} \\ &\approx \frac{gN_F}{2} \ln \frac{1.134\omega_0}{k_B T_c}. \end{aligned} \quad (8.52)$$

在没有杂质的系统, 超导相变温度 T_{c0} 满足方程

$$1 = \frac{gN_F}{2} \ln \frac{1.134\omega_0}{k_B T_{c0}}. \quad (8.53)$$

由此, 根据上面的结果, 可将(8.50)式重新写成(8.54)式:

$$\ln \frac{T_{c0}}{T_c} + \frac{2}{gN_F} [K(\Gamma_N) - K(0)] = 0. \quad (8.54)$$

对于 $K(\Gamma_N)$ 与 $K(0)$ 的差, $K(\Gamma_N) - K(0)$, 发散项已被减掉, 因此当这两项合起来处理的时候, 对 ε 的积分和对 ω_n 的求和上下限均可取为无穷. 在对 ε 求积分后, (8.54) 式就变为

$$\ln \frac{T_{c0}}{T_c} + \sum_{n \geq 0} \left(\frac{1}{n + \frac{1}{2} + \frac{\Gamma_N}{4\pi k_B T_c}} - \frac{1}{n + \frac{1}{2}} \right) = 0. \quad (8.55)$$

对 n 的求和项也可用双 Γ 函数 $\psi(x)$ 表示出来

$$\sum_{n \geq 0} \left(\frac{1}{n + \frac{1}{2} + \frac{\Gamma_N}{4\pi k_B T_c}} - \frac{1}{n + \frac{1}{2}} \right) = \psi\left(\frac{1}{2}\right) - \psi\left(\frac{1}{2} + \frac{\Gamma_N}{4\pi k_B T_c}\right). \quad (8.56)$$

$\psi(x)$ 的定义为

$$\psi(x) = -0.577 - \frac{1}{x} + \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{1}{n} - \frac{1}{n+x} \right).$$

因此, 确定 T_c 的方程为

$$\ln \frac{T_{c0}}{T_c} = \psi\left(\frac{1}{2} + \frac{\Gamma_N}{4\pi k_B T_c}\right) - \psi\left(\frac{1}{2}\right). \quad (8.57)$$

在这个方程中, 超导配对耦合常数 g 和 N_F 都不以显式出现. 因此, 当 T_{c0} 和 Γ_N 确定后, T_c 的值就确定了. 从这个意义上讲, 杂质散射对 T_c 的修正是 Γ_N 的一个普适函数. 图 8.8 为方程 (8.57) 的数值解, 当 $\Gamma_N \sim 1.764T_{c0}$ 时, 杂质散射要完全压制超导, T_c 变为零.

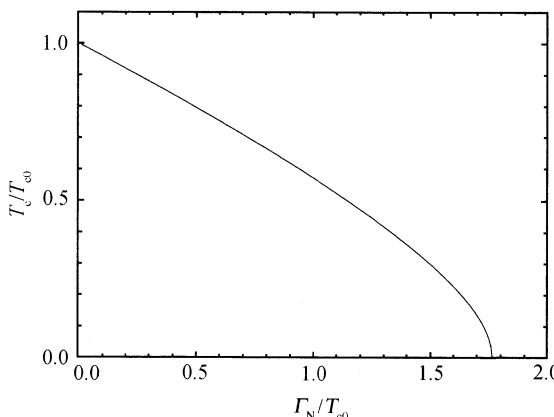


图 8.8 杂质散射对 T_c 的修正: T_c/T_{c0} 随 Γ_N/T_{c0} 变化的普适曲线

图 8.9 为 $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-z}\text{M}_z)_3\text{O}_7$ 等高温超导体的 T_c 随 Ni 或 Zn 杂质掺杂浓度 z 变化的实验曲线^[123]. T_c 基本是随掺杂浓度 z 线性减小的, 但对不同的超导体, 减小的速率是不一样的. 实验结果和杂质对 d 波超导体 T_c 修正的理论结果基本是一致的, 表明在低掺杂浓度下, Γ_N 正比于掺杂浓度 z . 对于 Y123, 1% Zn 可将 T_c 压到 $1/7$, 根据图 8.8 所示的理论结果估计 1% Zn 所对应的 Γ_N 大约等于 $2T_{c0}/7$. 将这个 Γ_N 的值, 以及根据扫描隧道实验所得到的 c 的值^[107], $c = 0.07$, 代入 (8.21) 式, 可估计出 Zn 杂质的散射势的强度为 $V_0 \sim 1.8\text{eV}$. 这个值比通过态密度估计出来的 V_0 值小一些, 但量级是一样的, 说明 Zn 杂质的散射势的确很强. Ni 对 T_c 的压制只有 Zn 的 $1/4$, 而且 Ni 的有效 c 的值比 Zn 大, 因此 Ni 的有效散射势强度比 Zn 要小得多. 在 Y124 和 La214 超导体中, Ni 和 Zn 对 T_c 压制的差异没有在 Y123 超导体中大, 可能和 Zn 和 Ni 并不是完全取代 CuO_2 面上的 Cu 有关.

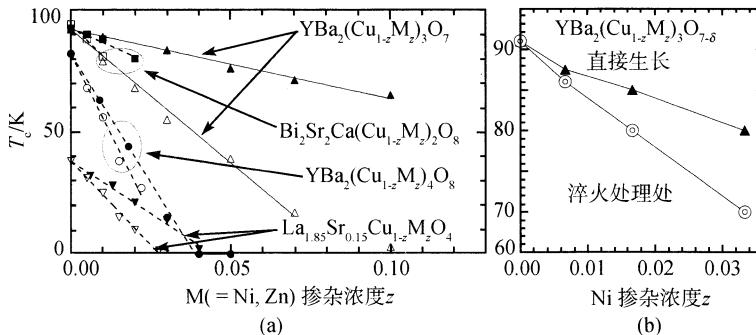


图 8.9 $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-z}\text{M}_z)_3\text{O}_7$ 等高温超导体的 T_c 随 $M = \text{Ni}$ 或 Zn 掺杂浓度 z 的变化曲线
(引自文献 [123])

实心符号是 Ni 掺杂超导体的 T_c 值, 空心符号是 Zn 掺杂超导体的 T_c 值. (a) 图中的实线和虚线是对实验数据的线性拟合曲线, 拟合的公式为 $T_c = T_{c0} - \alpha_M z$, α_M 是拟合参数. 对 Y123, Bi2212, Y124 和 La214 超导体, $\alpha_{\text{Ni}}/\alpha_{\text{Zn}}$ 分别等于 0.26, 0.46, 0.80 和 0.62. Y123 超导体中 T_c 随 Ni 掺杂浓度的降低是最小的. (b) 显示的是直接生长和淬火处理过的 $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-z}\text{Ni}_z)_3\text{O}_{7-\delta}$ 的 T_c 随 Ni 杂质浓度的变化曲线

8.6 态 密 度

态密度 $\rho(\omega)$ 可由格林函数的虚部求得, 定义为

$$\begin{aligned} \rho(\omega) &= -\frac{1}{\pi V} \text{Im} \sum_k G_{11}(k, \omega) \\ &= -\frac{1}{\pi V} \text{Im} \sum_k \frac{\omega - \Sigma_0(\omega)}{[\omega - \Sigma_0(\omega)]^2 - [\varepsilon_k + \Sigma_3(\omega)]^2 - \Delta_k^2} \\ &= -N_F \text{Im} \underline{G}_0(\omega). \end{aligned} \quad (8.58)$$

和前面的讨论相似，对动量的求和一般不能严格求出。但在玻恩或幺正散射极限， $\Sigma_3(\omega)$ 可被吸收到化学势或被忽略，(8.58) 式的积分简化为

$$\begin{aligned}\rho(\omega) &= -\frac{N_F}{\pi V} \text{Im} \int \frac{d\varphi}{2\pi} \int d\varepsilon \frac{\omega - \Sigma_0(\omega)}{[\omega - \Sigma_0(\omega)]^2 - \varepsilon^2 - \Delta_\varphi^2} \\ &= \frac{2N_F}{\pi} \text{Im} \bar{\omega} \int_0^1 \frac{dx}{\sqrt{1-x^2}} \frac{\theta(\text{Re} \sqrt{x^2 - \bar{\omega}^2})}{\sqrt{x^2 - \bar{\omega}^2}}.\end{aligned}$$

在 $|\bar{\omega}| \ll 1$ 的条件下，对 x 的积分主要是 $x \ll 1$ 部分的贡献，因此 $\sqrt{1-x^2}$ 可近似用 1 替换，由此可得

$$\rho(\omega) \approx \frac{2N_F}{\pi} \text{Re} \bar{\omega} \int_0^1 dx \frac{-i}{\sqrt{x^2 - \bar{\omega}^2}} = \frac{2N_F}{\pi} \text{Im} \left(\bar{\omega} \ln \frac{1 + \sqrt{1 - \bar{\omega}^2}}{\sqrt{-\bar{\omega}^2}} \right). \quad (8.59)$$

根据这个结果，可立即证明，与理想的 d 波超导体不一样，零能态密度 $\rho(\omega = 0)$ 受杂质散射的影响总是有限的，其值为

$$\rho(0) \approx \frac{2N_F \Gamma_0}{\pi \Delta_0} \ln \frac{\Delta_0 + \sqrt{\Delta_0^2 + \Gamma_0^2}}{\Gamma_0}, \quad (8.60)$$

其中， $\Gamma_0 = i\Sigma_0(0)$ ，在玻恩散射极限为

$$\Gamma_0 = 2\Delta_0 \exp \left(-\frac{\pi \Delta_0}{\Gamma_N} \right), \quad (8.61)$$

在幺正散射极限为

$$\Gamma_0 = \sqrt{\frac{\pi \Gamma_N \Delta_0}{4 \ln 2}}. \quad (8.62)$$

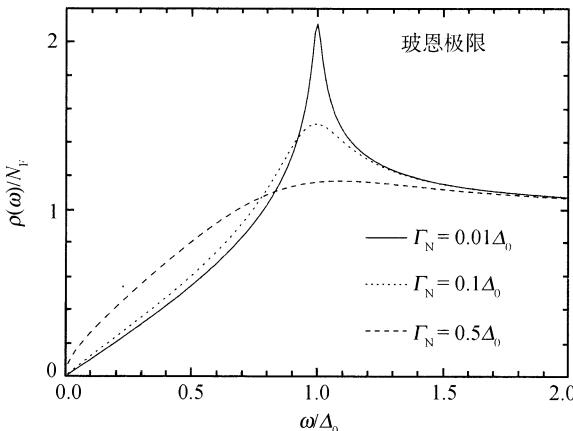


图 8.10 玻恩散射极限准粒子的态密度

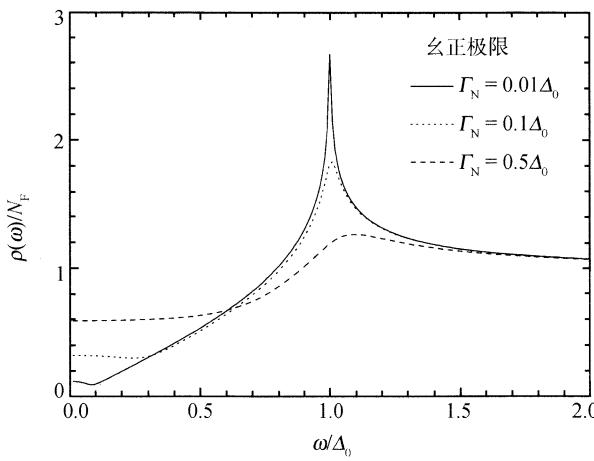


图 8.11 兮正散射极限准粒子的态密度

在无隙区, $\rho(\omega) \ll N_F$, $\rho(\omega)$ 可通过对 ω 的级数展开求得. 可以证明 ρ 的 ω 一阶项无论是在玻恩极限还是兮正极限均为零. 因此在低能下 $\rho(\omega)$ 是随 ω^2 变化的.

在兮正散射极限, $\rho(\omega)$ 的近似行为是

$$\rho(\omega) \approx \rho(0) \left(1 - \frac{\omega^2}{4\Gamma_0^2} \right), \quad (|\omega| \ll \Gamma_0). \quad (8.63)$$

而在玻恩散射极限,

$$\rho(\omega) \approx \rho(0) \left(1 + \frac{\pi^2 \Delta_0^2 \omega^2}{2\Gamma_0^2 \Gamma_N^2} \right), \quad (|\omega| \ll \Gamma_0). \quad (8.64)$$

很显然, $\rho(\omega)$ 在两种极限的行为是不一样的. 在玻恩极限, $\rho(\omega)$ 随 ω 单调上升. 而在兮正极限, $\rho(\omega)$ 开始是随 ω 增加而减小的, 在 $\omega = 0$ 处是一个局部极大值. $\rho(\omega)$ 在 $\omega = 0$ 处形成的局部极大值是准粒子受无序散射在费米面上形成共振态造成的, 但无序平均抹去了共振态造成的发散.

当 $\Delta \gg \omega \gg \Gamma_0$ 时, $\rho(\omega)$ 和本征的 d 波超导态密度基本一样, 无序散射对 $\rho(\omega)$ 只有一个很小的修正, 结果是

$$\rho(\omega) \approx \frac{N_F \omega}{\Delta_0} \left[1 + \frac{2\Gamma_0}{\pi\omega} \left(\ln \frac{2\Delta_0}{|\omega|} - 1 \right) \right]. \quad (8.65)$$

$\rho(\omega)$ 在费米面上不为零是无序 d 波超导体的一个重要性质, 是 d 波超导体能隙函数在费米面上的符号变化造成的. 如果能隙函数在费米面上存在节点但符号不发生改变, 例如像能隙函数为 $\Delta_k \propto |\cos k_x - \cos k_y|$ 或 $\Delta_k \propto (\cos k_x - \cos k_y)^2$ 的各向异性 s 波超导体, 无序散射倾向于使能隙变得各向同性, 自能函数对能隙的修

正是有限的，无序散射不仅不能使得 $\rho(\omega)$ 在费米面上变为一有限的常数，而相反会完全消灭能隙节点，使得准粒子激发在整个费米面上都存在一个有限的能隙。所以无序散射对 d 波超导体和各向异性 s 波超导体性质的改变是定性不同的，这个性质可用来区分高温超导电子到底是各向异性非常强的 s 波配对还是 d 波配对。

8.7 熵和比热

无序超导体的动量不再是一个好的量子数，但准粒子作为 BdG 方程的解依然是能量的本征态。对于一个无序系统，如果

$$H|\phi_n\rangle = E_n|\phi_n\rangle \quad (8.66)$$

是准粒子满足的本征值方程，那么无序超导体的熵定义为

$$\begin{aligned} S &= -k_B \sum_n \{f(E_n) \ln f(E_n) + [1 - f(E_n)] \ln [1 - f(E_n)]\} \\ &= -k_B \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \rho(\omega) \{f(\omega) \ln f(\omega) + [1 - f(\omega)] \ln [1 - f(\omega)]\}. \end{aligned} \quad (8.67)$$

对 S 求导数，就得到比热：

$$C = T \frac{\partial S}{\partial T} = -k_B \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \beta \omega^2 \rho(\omega) \frac{\partial f}{\partial \omega}. \quad (8.68)$$

在得到这个公式时，忽略了态密度 $\rho(\omega)$ 对温度的导数。

在么正极限，利用前面求出的态密度 $\rho(\omega)$ 的公式，经过一个简单的积分就能得到无隙区（即 $k_B T \ll \Gamma_0$ 时）的比热结果：

$$C \approx \frac{\pi^2 \rho(0) k_B^2 T}{3} \left(1 - \frac{7\pi^2 k_B^2 T^2}{20\Gamma_0^2}\right). \quad (8.69)$$

对应的结果在玻恩散射极限为

$$C \approx \frac{\pi^2 \rho(0) k_B^2 T}{3} \left(1 + \frac{7\pi^4 \Delta_0^2 k_B^2 T^2}{10\Gamma_0^2 \Gamma_N^2}\right). \quad (8.70)$$

无序 d 波超导体的比热在低温时是温度的线性函数，这是 $\rho(\omega)$ 在费米面上不为零的直接结果。 C/T 随温度的变化和态密度随能量的变化形式相似，共振散射极限下在零温附近有一个峰，而玻恩散射极限下不存在这样的峰。因此，低温下的比热测量能够帮助我们判断无序散射是否处在么正极限上。杂质散射对比热下一阶修正正是 T^3 的函数，与声子比热随温度的变化关系一样。

当 $T \gg \Gamma_0$ 时，无序散射对 d 波超导体的比热改变不大， C 和本征 d 波超导体的比热基本一样。

第9章 超流响应

9.1 线性响应公式

对一个超导体施加一个外加磁场，由于超流的屏蔽，磁场将被排斥在超导体之外，这就是超导体中的超流对外加电磁场的一种响应。对这种响应的研究是超导物理研究的一个重要方面，其微观理论对全面理解实验结果和正确判断超导体的配对机理及对称性具有重要的意义，在高温超导研究中发挥了积极作用。高温超导体中存在能隙节点的大量实验证据就是通过对超导体的电磁响应函数的测量得到的。

超流密度是描述超流响应的一个重要物理量，是连接超导微观机理与宏观电学的一个重要参量。超流密度反比于磁穿透深度的平方，这是伦敦方程(1.1)的一个重要推论。超流密度与磁穿透深度的这种联系是迈斯纳效应的体现。超流密度大的超导体，屏蔽磁场的作用强，磁场的穿透深度必然很短。超流密度随温度的变化关系，反映了超导体中准粒子激发的性质，不同对称性的超导体中超流密度随温度的变化关系是不一样的。在线性近似下，d波超导体超流密度在低温下是温度的线性函数，而s波超导体的超流密度是温度的指数函数。因此，通过对超流密度或磁穿透深度的研究，能使我们获得大量关于超导准粒子激发的信息。

在线性响应理论中，系统对外加电磁场的响应由久保公式(Kubo formula)^[7]

$$J_\mu(\mathbf{q}, \omega) = - \sum_\nu K_{\mu\nu}(\mathbf{q}, \omega) A_\nu(\mathbf{q}, \omega) \quad (9.1)$$

决定， $K_{\mu\nu}$ 是电流 J_μ 对外场 A_ν 的响应函数，由电子的有效质量和流-流关联函数所决定：

$$K_{\mu\nu}(\mathbf{q}, \omega) = \frac{e^2}{V\hbar^2} \sum_{\mathbf{k}} \left\langle \frac{\partial^2 \varepsilon_{\mathbf{k}}}{\partial k_\mu \partial k_\nu} \right\rangle + \Pi_{\mu\nu}(\mathbf{q}, \omega), \quad (9.2)$$

其中，

$$\Pi_{\mu\nu}(\mathbf{q}, \omega) = -\frac{i}{V\hbar^2} \int_0^\infty dt e^{i\omega t} \langle [J_\mu(\mathbf{q}, t), J_\nu(-\mathbf{q}, 0)] \rangle \quad (9.3)$$

是流-流关联函数，

$$J_\mu(\mathbf{q}) = e \sum_{\mathbf{k}} \frac{\partial \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}/2}}{\partial k_\mu} c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^\dagger c_{\mathbf{q}} \quad (9.4)$$

是电子的流算符。

在各向同性的连续介质系统中,

$$\varepsilon_{\mathbf{k}} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m},$$

$K_{\mu\nu}$ 的第一项

$$\frac{e^2}{V\hbar^2} \sum_{\mathbf{k}} \left\langle \frac{\partial^2 \varepsilon_{\mathbf{k}}}{\partial k_{\mu} \partial k_{\nu}} \right\rangle = \frac{e^2 n}{m} \delta_{\mu,\nu}$$

正比于电子浓度与有效质量的比值, 是个常数, 和温度无关. 但在实际的材料中, 第一项与具体的能带结构有关, 可随温度变化.

当一个波矢为 \mathbf{q} 、频率为 ω 的外加电场作用到系统上时, 系统会产生一个响应电流. 联系这个响应电流与外加电场的比例系数就是系统的电导 $\sigma(\mathbf{q}, \omega)$, 其定义式为

$$J_{\mu}(\mathbf{r}, t) = \sum_{\nu} \sigma_{\mu\nu}(\mathbf{q}, \omega) E_{\nu}(\mathbf{r}, t). \quad (9.5)$$

根据矢量势与电场 E_{μ} 的关系:

$$A_{\mu}(\mathbf{r}, t) = -\frac{i}{\omega} E_{\mu}(\mathbf{r}, t), \quad (9.6)$$

和 (9.1) 式, 可证明 $\sigma_{\mu\nu}$ 与响应函数 $K_{\mu\nu}$ 之间的关系为

$$\sigma_{\mu\nu}(\mathbf{q}, \omega) = \frac{i}{\omega} K_{\mu\nu}(\mathbf{q}, \omega). \quad (9.7)$$

直流电导是 $\sigma_{\mu\nu}(\mathbf{q}, \omega)$ 在均匀电场、零频极限下的值 $\sigma_{\mu\nu}(0, \omega \rightarrow 0)$.

流 – 流关联函数 $\Pi_{\mu\nu}(\mathbf{q}, \omega)$ 可通过有限温度的松原格林函数并经过解析延拓计算出来, 对应的松原格林函数为

$$\tilde{\Pi}_{\mu\nu}(\mathbf{q}, i\omega_n) = -\frac{1}{V\hbar^2} \int_0^{\beta} d\tau e^{i\omega_n \tau} \langle J_{\mu}(\mathbf{q}, t) J_{\nu}(-\mathbf{q}, 0) \rangle \quad (9.8)$$

将 $J_{\mu}(\mathbf{q}, t)$ 的定义式 (9.4) 式代入 (9.8) 式, 经过化简就可将 $\tilde{\Pi}_{\mu\nu}$ 用单粒子的松原格林函数表示成 (9.9) 式:

$$\tilde{\Pi}_{\mu\nu}(\mathbf{q}, i\omega_n) = \frac{e^2}{\beta V \hbar^2} \sum_{\mathbf{k}, \omega_m} \frac{\partial \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}/2}}{\partial k_{\mu}} \frac{\partial \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}/2}}{\partial k_{\nu}} \text{tr} G(\mathbf{k}, i\omega_m) G(\mathbf{k} + \mathbf{q}, i\omega_n + i\omega_m). \quad (9.9)$$

在得到 $\tilde{\Pi}_{\mu\nu}$ 的情况下, 实频率域的流 – 流关联函数 $\Pi_{\mu\nu}$ 的值可通过如下解析延拓得到

$$\Pi_{\mu\nu}(\mathbf{q}, \omega) = \tilde{\Pi}_{\mu\nu}(\mathbf{q}, i\omega_n \rightarrow \omega + i0^+). \quad (9.10)$$

有时, 为了计算方便起见, 可利用推迟格林函数 $G^R(\mathbf{k}, \omega)$ 和格林函数的谱表示:

$$G(\mathbf{k}, i\omega_n) = - \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{\pi} \frac{\text{Im}G^R(\mathbf{k}, \omega)}{i\omega_n - \omega} \quad (9.11)$$

把对 ω_m 的求和化成对频率的积分, 并进一步将 $\tilde{\Pi}_{\mu\nu}$ 写成下面的形式:

$$\begin{aligned} \tilde{\Pi}_{\mu\nu}(\mathbf{q}, i\omega_n) &= \frac{e^2}{\pi^2 V \hbar^2} \sum_{\mathbf{k}} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega_1 d\omega_2 \frac{\partial \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}/2}}{\partial k_\mu} \frac{\partial \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}/2}}{\partial k_\nu} [f(\omega_1) - f(\omega_2)] \\ &\times \frac{\text{tr} \text{Im}G^R(\mathbf{k}, \omega_1) \text{Im}G^R(\mathbf{k} + \mathbf{q}, \omega_2)}{i\omega_n + \omega_1 - \omega_2}. \end{aligned} \quad (9.12)$$

由此做解析延拓, 令 $\omega_n \rightarrow \omega + i0^+$, 就得到推迟流 – 流关联函数的值:

$$\begin{aligned} \Pi_{\mu\nu}(\mathbf{q}, \omega) &= \frac{e^2}{\pi^2 V \hbar^2} \sum_{\mathbf{k}} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega_1 d\omega_2 \frac{\partial \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}/2}}{\partial k_\mu} \frac{\partial \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}/2}}{\partial k_\nu} [f(\omega_1) - f(\omega_2)] \\ &\times \frac{\text{tr} \text{Im}G^R(\mathbf{k}, \omega_1) \text{Im}G^R(\mathbf{k} + \mathbf{q}, \omega_2)}{\omega + \omega_1 - \omega_2 + i0^+}. \end{aligned} \quad (9.13)$$

流 – 流关联函数 $\Pi_{\mu\nu}$ 是一个复数. 其对角分量 $\Pi_{\mu\mu}$ 的虚部正比于系统的交流电导 (即光导). 理想的超导体中不存在能量耗散, 电阻为零, 光导也为零. 但如果超导体中存在无序的弹性或非弹性散射, 光导将不再为零.

$\Pi_{\mu\nu}$ 主要是费米面附近电子的贡献. 在一个各向同性的二维系统, 如果把电子在二维平面内的速度 $v_x^2 + v_y^2 \propto (\partial \varepsilon_{\mathbf{k}} / \partial k_x)^2 + (\partial \varepsilon_{\mathbf{k}} / \partial k_y)^2$ 用电子的费米速度来近似, 那么平面内的关联函数 Π_{ab} 等于

$$\begin{aligned} \Pi_{ab}(\mathbf{q}, \omega) &= \frac{e^2 v_F^2}{2\pi^2 V} \sum_{\mathbf{k}} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega_1 d\omega_2 [f(\omega_1) - f(\omega_2)] \\ &\times \frac{\text{tr} \text{Im}G^R(\mathbf{k}, \omega_1) \text{Im}G^R(\mathbf{k} + \mathbf{q}, \omega_2)}{\omega + \omega_1 - \omega_2 + i0^+}. \end{aligned} \quad (9.14)$$

从第 12 章的讨论可以知道, $\Pi_{ab}(\mathbf{q}, \omega)$ 的这个表达式和 (12.8) 式定义的自旋 – 自旋关联函数 $\chi_{zz}(\mathbf{q}, \omega)$ 在相差一个比例常数的条件下是一样的, 两者之间的关系为

$$\Pi_{ab}(\mathbf{q}, \omega) = - \frac{2e^2 v_F^2}{\gamma_e^2 \hbar^2} \chi_{zz}(\mathbf{q}, \omega). \quad (9.15)$$

这个结果说明, 电磁测量和自旋关联函数测量是密切相关的. 但是, 实际测量过程中, 不同的实验测量手段所测量的动量和能量区间是不一样的. 电导测量的是长波极限下的电磁响应, 正比于流 – 流关联函数虚部 $\text{Im}\Pi(\mathbf{q} = 0, \omega)$. 而零频长波极限下的流 – 流关联函数的实部 $\text{Re}\Pi(\mathbf{q} \rightarrow 0, \omega = 0)$ 则是对超流密度的顺磁项贡献. 自

旋关联函数的测量也与实验手段密切相关。核磁共振的奈特频移正比于零动量和零频下的自旋关联函数的实部, $\text{Re}\chi_{zz}(\mathbf{q} \rightarrow 0, \omega = 0)$ 。因此, 奈特频移和平面内超流密度的顺磁响应函数测量的是相似的物理量, 有相似的温度依赖关系。核磁共振自旋-晶格弛豫率是局域自旋的动力学响应, 测量的是自旋关联函数在全动量空间的平均。相比而言, 中子散射测量的动量及能量范围比较大, 但分辨率小些。这些不同的实验手段相对独立, 但又相互补充, 成为研究 d 波超导体物理性质的重要工具。

上面给出的是电磁响应函数在线性近似下的公式, 原则只在外场 $H \rightarrow 0$ 的极限下成立。对于 s 波超导体, 由于存在有限能隙, 这些公式在有限但低场下也是适用的。但对于 d 波超导体, 由于存在能隙节点, 超导体对磁场的非线性响应在低温下会变得比较重要。同时, 由于沿能隙节点方向的有效相干长度是无穷大, 非定域效应在低温下也会变得比较重要。这些效应对低温下的电磁响应函数会有影响。

超流密度是超导体的一个基本物理量, 是描述电子形成配对并发生相位相干的一个重要尺度。超流密度在非超导相中为零, 而在超导相中不为零, 因此也可被用来定义超导的序参数。在超导理论中, 通常电子配对的能隙被认为是超导的序参数, 这是不严格的, 只是在超导涨落很弱时才成立。当超导相位涨落很强时, 电子配对但不一定能形成长程相干的超导序, 因此能隙不是一个严格的超导序参数。长程的相位相干是形成超导的一个基本条件。超流密度越大, 由相位涨落破坏超导所需的能量越高, 相位相干性就越稳定, 因此超流密度有时也称之为相位刚度 (phase stiffness)。

超流密度 n_s^μ 反比于磁场在超导体表面穿透深度 λ 的平方, 可通过 $K_{\mu\mu}$ 的实部求出。根据伦敦方程 (1.1) 和电导的定义关系式 (9.5), 可以证明 n_s^μ 正比于低能长波极限下 $K_{\mu\mu}$ 实部的值, 由 (9.16) 式给出

$$\text{Re}K_{\mu\mu}(\mathbf{q}_\perp \rightarrow 0, \mathbf{q}_{\parallel} = 0, 0) = \frac{e^2 n_s^\mu}{m_\mu} = \frac{1}{\mu_0 \lambda^2}, \quad (9.16)$$

其中, \mathbf{q}_\perp 和 \mathbf{q}_{\parallel} 分别是 \mathbf{q} 垂直和平行于外加磁场的分量。这个式子说明, 在求超流密度时, 应先取极限 $\omega \rightarrow 0$, 然后取 $\mathbf{q} \rightarrow 0$ 极限, 与通过 $K_{\mu\mu}$ 求直流电导取极限的顺序不同。其原因不难理解, 直流电导是系统电流对电场的响应系数, 而超流密度是超流对磁场的响应系数。

对理想的 d 波超导体, 单粒子格林函数由 (4.3) 式给出, (9.9) 式中对 ω_m 的求和可严格计算出来。由此经过化简就可求出 $\Pi_{\mu\nu}$ 在 $(\omega = 0, \mathbf{q} \rightarrow 0)$ 极限下的值为

$$\Pi_{\mu\nu}(\mathbf{q} \rightarrow 0, 0) = \frac{2e^2}{V\hbar^2} \sum_{\mathbf{k}} \frac{\partial \varepsilon_{\mathbf{k}}}{\partial k_\mu} \frac{\partial \varepsilon_{\mathbf{k}}}{\partial k_\nu} \frac{\partial f(E_{\mathbf{k}})}{\partial E_{\mathbf{k}}}. \quad (9.17)$$

因此，沿 μ 方向的超流密度等于

$$n_s^\mu = \frac{m_\mu}{V\hbar^2} \sum_{\mathbf{k}} \left[\left\langle \frac{\partial^2 \varepsilon_{\mathbf{k}}}{\partial k_\mu^2} \right\rangle + 2 \left(\frac{\partial \varepsilon_{\mathbf{k}}}{\partial k_\mu} \right)^2 \frac{\partial f(E_{\mathbf{k}})}{\partial E_{\mathbf{k}}} \right]. \quad (9.18)$$

实验上超流密度或磁穿透深度 λ 可通过微波在超导表面上的衰减、 μ SR、远红外光谱、交流磁化率等来测量。微波实验能够很精确地测量不同温度下 λ 的相对值，但不能直接测量 λ 的绝对值。 μ SR 和交流磁化率测量能给出 λ 的绝对值，但实验只能在大块的粉末样品上进行，系统误差相对大些。

高温超导体的磁场穿透深度远大于库珀对的相干长度，因此即使是表面微波实验测量的也是高温超导体的体性质，而不仅仅是表面性质。此外，磁穿透深度不存在正常态的背景贡献，不需考虑声子的影响，实验结果的分析比较简单，说服力强。

低温下，有两种物理效应对上面的公式有修正。一是非线性效应，二是非定域效应。这些效应会改变磁穿透深度随温度或磁场的变化规律，特别是将磁穿透深度随温度的变化由线性变为平方关系。磁穿透深度随温度变化规律的这种改变对低温下 d 波超导体稳定性非常重要。否则，如果磁穿透深度在低温下依然是温度的线性函数的话，零温下的熵就是有限的，这将破坏热力学第三定律（即 Nernst 定律）^[124, 125]，导致非物理的结果出现。因此，定域线性近似是有条件的，不可无限制延伸到零温极限。

d 波超导体中，非线性效应和非定域效应有一个共同的特点，它们都有很强的方向性，依赖于能隙节点的动量方向和超导体表面的夹角。这种对能隙节点方向的依赖性实验上可用来判断能隙节点在费米面上的位置，进而确定超导体的对称性。但在实际材料中，非线性和非定域效应相互之间是有影响的，在一定的参数范围或边界条件下，一种效应导致的各向异性有可能被另一种效应所削弱。因此，对实验结果的分析，要综合分析这两种效应贡献的强弱才能做出判断。

9.2 高温超导 CuO₂ 平面内的超流密度

在高温超导体中，电子的能量动量色散关系近似由 (9.19) 式给出^[126, 127, 47]

$$\varepsilon_{\mathbf{k}} \approx \frac{\hbar^2(k_x^2 + k_y^2)}{2m} - \frac{\hbar^2}{m_c} \cos k_z \cos^2(2\varphi), \quad (9.19)$$

其中， m 和 m_c 分别是电子平行和垂直于 CuO₂ 平面方向上的有效质量， φ 是电子的 CuO₂ 平面方向的动量 (k_x, k_y) 的方向角。 m_c 比 m 大很多。在 $\varepsilon_{\mathbf{k}}$ 的这个表达式中，电子能带在 CuO₂ 平面内的各向异性被忽略了，沿 c 轴方向的色散对 (k_x, k_y)

的依赖关系也做了些简化。这些简化对下面所得到的结果定性没有影响，但对超流密度随温度变化的系数会有一些影响。

沿 CuO₂ 平面方向，如果忽略 m_c 项对 ab 方向电子色散关系的影响，那么

$$\begin{aligned}\frac{\partial \varepsilon_{\mathbf{k}}}{\partial k_x} &= \frac{\hbar^2 k_x}{m}, \\ \frac{\partial \varepsilon_{\mathbf{k}}}{\partial k_y} &= \frac{\hbar^2 k_y}{m}, \\ \frac{\partial^2 \varepsilon_{\mathbf{k}}}{\partial k_x^2} &= \frac{\partial^2 \varepsilon_{\mathbf{k}}}{\partial k_y^2} = \frac{\hbar^2}{m}.\end{aligned}$$

将其代入 (9.18) 式，可求得 ab 方向上的超流密度为

$$n_s^{ab} = n + \frac{\hbar^2}{mV} \sum_{\mathbf{k}} (k_x^2 + k_y^2) \frac{\partial f(E_{\mathbf{k}})}{\partial E_{\mathbf{k}}}, \quad (9.20)$$

其中， n 是单位体积内的电子数。上式中对 \mathbf{k} 的求和主要是费米面附近电子的贡献，因此可做 $k_x^2 + k_y^2 \approx k_F^2$ 近似，将 (9.20) 式化简为

$$n_s^{ab} \approx n - \frac{\hbar^2 k_F^2}{m} Y(T), \quad (9.21)$$

其中，

$$Y(T) = -\frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}} \frac{\partial f(E_{\mathbf{k}})}{\partial E_{\mathbf{k}}} = -\int_{-\infty}^{\infty} dE \rho(E) \frac{\partial f(E)}{\partial E} \quad (9.22)$$

是 Yoshida 函数。 (9.21) 式右边对 E 的积分不能解析得到，但当温度 $T \ll \Delta_0$ 时，积分主要是 $E \sim k_B T$ 项的贡献。这时， $\rho(E)$ 近似由 (3.32) 式给出， n_s^{ab} 为

$$n_s^{ab} \approx n + \frac{2\hbar^2 k_F^2 N_F}{m \Delta_0} \int_0^{\infty} dE \frac{\partial f(E)}{\partial E} E = n \left[1 - \frac{(2 \ln 2) k_B T}{\Delta_0} \right]. \quad (9.23)$$

由此，根据磁穿透深度与超流密度的关系，可求出 CuO₂ 面上磁穿透深度在低温下随温度的变化关系为

$$\lambda_{ab}(T) \approx \lambda(0) \left[1 + \frac{(\ln 2) k_B T}{\Delta_0} \right]. \quad (9.24)$$

这个结果说明高温超导体沿 CuO₂ 平面方向的磁穿透深度随温度的变化在低温下是线性的，这是 d 波或其他有能隙节点超导体的一个重要特征，是 d 波超导体的线性低能态密度造成的。可以一般性证明，磁穿透深度 λ 随温度变化的幂次和低能态密度随能量变化的幂次是相等的，因此后者可通过穿透深度的测量得到。

在各向同性 s 波超导体中，低温下只有很少的准粒子可以被激发到能隙之上，磁穿透深度是热激活型的，随温度变化行为近似为^[128]

$$\lambda_{ab}(T) - \lambda_{ab}(0) \sim \exp(-\Delta/k_B T). \quad (9.25)$$

s 波和 d 波超导体磁穿透深度在低温下的不同行为是实验上用来判断高温超导对称性的一个重要依据。

在高温超导研究的初期，尽管理论上很早就预言高温超导体可能具有 d 波对称性，但由于样品的质量不够好，实验测量误差太大，磁穿透深度的测量结果存在很大的任意性，很多结果并不支持 d 波配对的假设。

1993 年，Hardy 等首先在高质量的 YBCO 孪晶中发现 λ 和本征 d 波超导体一致的线性温度行为^[129]，促进了对高温超导电子配对机理的研究，也显示了磁穿透深度测量在研究高温超导电子配对对称性方面的重要性。杂质散射对 d 波超导体超流密度的低温行为有很大的影响，提高样品的质量对磁穿透深度的测量至关重要。在 Hardy 等人的工作之后，许多实验室在这方面做了很大的努力，相继在高质量的 YBCO 单相单晶^[130, 131]、YBCO 孪晶^[132, 133]、YBCO 孪晶薄膜^[134]、BSCCO 单晶^[135~137]，HgBaCaCuO 和 TlBaCuO 粉末晶体^[138]及其他高温超导体中证明沿着 CuO₂ 面方向的磁场穿透深度 λ_{ab} 在低温下的确是随温度线性变化的：

$$\lambda_{ab}(T) \approx \lambda_{ab}(0) + \alpha_{ab}T, \quad (9.26)$$

与本征 d 波超导体的行为一致。说明即使在很低的温度也存在准粒子元激发，能隙函数在费米面上存在节点，对高温超导 d_{x²-y²} 波电子配对的理论是一个很强的支持。

零温下磁穿透深度的值 $\lambda_{ab}(0)$ 与样品的质量有关。对同一类高温超导体，质量越好的样品，磁屏蔽越强， $\lambda_{ab}(0)$ 的值越小。实验的结果的确和这个预期是一致的。样品质量的好坏可通过测量超导临界相变区的性质和正常态电阻来判断。高质量的样品，其结构均匀性比较好，超导相变的临界转变区比较窄，超导微波剩余电阻和正常态的电阻也比较小。

图 9.1 给出一些有代表性的高温超导体沿 CuO₂ 面的超流密度在低温下随温度的变化规律^[143]。正如前面所提到的，在实验误差范围之内，超流密度是随温度线性变化的。除此之外，从图中还可发现，归一化的超流密度 $1 - \lambda_{ab}^2(0K)/\lambda_{ab}(T)$ 随温度变化的斜率对不同的材料、不同的掺杂浓度和不同的掺杂区间（欠掺，最佳掺杂，或过掺）几乎是一样的。从这个斜率，并且根据归一化超流密度在低温下的公式

$$1 - \frac{\lambda_{ab}^2(0K)}{\lambda_{ab}^2(T)} \approx \frac{(2 \ln 2)k_B T}{\Delta_0}, \quad (9.27)$$

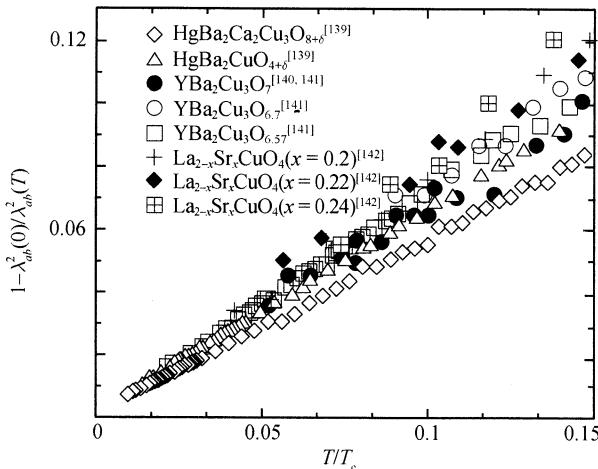


图 9.1 高温超导体沿 CuO₂ 平面方向的归一化超流密度对温度的依赖关系 (引自文献 [143])

就能确定能隙振幅 Δ_0 的值. 由此确定的 Δ_0 的值与 T_c 之间近似存在一个线性标度规律 (图 9.2)^[143], 并且和 d 波超导体的 BCS 平均场理论所预计的结果 $\Delta \approx 2.14T_c$ 是一致的. 需要强调的是, (9.27) 式中的 Δ_0 只是 d 波超导体在能隙节点处的能隙振幅, 或更准确地说能隙函数在节点处的斜率, 并不一定是高温超导体的最大能隙值. 在欠掺杂高温超导体, 由于赝能隙的存在, 能隙函数对动量的依赖并不简单是 $\Delta_k = \Delta_0 \cos(2\varphi)$ 的关系, 最大能隙比 BCS 理论所预计的值可能要大.

图 9.2 所揭示的 Δ_0 与 T_c 的近似标度关系与最大能隙值在欠掺杂区的非标度行为截然不同. 这种标度关系的存在, 反映了高温超导的内秉性质, 说明在节点附近, 超导准粒子激发的行为即使是在欠掺杂区也可由 BCS 平均场理论来描述. 这可能与高温超导体的费米面结构有关系. 角分辨光电子谱发现, 欠掺杂高温超导体在 $(\pi/2, \pi/2)$ 附近存在朝 $(\pi, 0)$ 和 $(0, \pi)$ 方向延伸的片断费米面^[62, 63], 而赝能隙只是在接近超导相变温度时才逐渐由 $(\pi, 0)$ 和 $(0, \pi)$ 点延伸到这个片断费米面上. 因此, 有理由认为, 蕴能隙对这个片断费米面上超导准粒子的影响很小, 这也就是为什么能隙节点处的能隙振幅 Δ_0 与 T_c 之间存在近似标度行为的物理原因.

不过, 需要指出的是, 对线性磁穿透深度实验结果的理论解释是不唯一的. 超导能隙函数的相位涨落^[14, 145] 或是近邻效应也能导致 λ_{ab} 随温度的线性变化行为, 不过为什么杂质散射会使 λ_{ab} 由 T 变成 T^2 却不容易用这些效应来解释. 此外, CuO₂ 面内的超流密度只依赖于超导准粒子的态密度, 对能隙函数的相位以及能隙节点的位置都不敏感, 因此仅仅根据 CuO₂ 面的磁穿透深度实验结果有时还不足以完全确定超导配对的对称性.

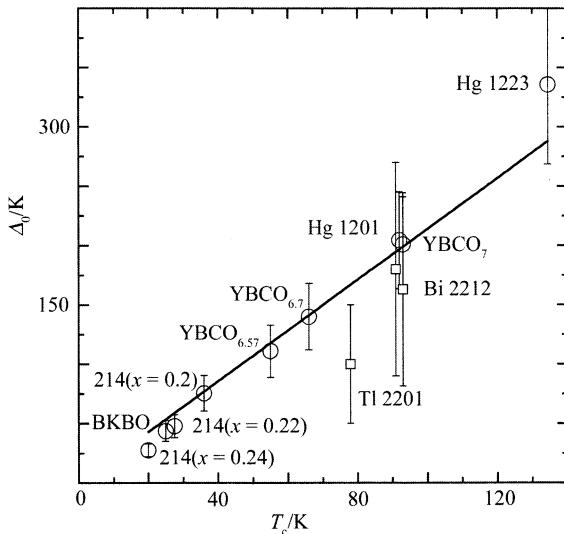


图 9.2 能隙节点处的能隙振幅 (或能隙斜率) 与超导相变温度 T_c 的标度性
(引自文献 [143])

除了图 9.1 中的超导体之外, 图中还包含了 $\text{Ba}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ [135, 136] 和 $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_6\delta$ [144] 高温超导体, 以及 s 波超导体 $\text{Bi}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{BiO}_3$ [138] 的实验证值. 实线是 BCS 弱耦合 d 波超导体的结果 $\Delta_0 = 2.14T_c$

YBCO 超导体中, 存在 CuO 链, 沿着 CuO 链方向 (b 轴方向) 的磁穿透深度和垂直于 CuO 链方向 (a 轴方向) 的磁穿透深度的大小是不一样的 [131, 146]. 对最佳掺杂的 YBCO 超导体, $\lambda_a(0) = 1600\text{\AA}$ 比 $\lambda_b(0) = 1030\text{\AA}$ 大 1.6 倍 [131, 146]. 但欠掺杂 YBCO 超导体的 $\lambda_a(0)$ 和 $\lambda_b(0)$ 之间的差别要小些 [146]. $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ 的 $\lambda_a(0\text{K})$ 与 $\lambda_b(0\text{K})$ 之间的差别很大, $\lambda_a(0) = 2000\text{\AA}$, $\lambda_b(0) = 800\text{\AA}$, $\lambda_a(0)$ 近似是 $\lambda_b(0)$ 的 2.5 倍 [146]. 不过, 如图 9.3 所示, 无论 $\lambda_a(0)$ 和 $\lambda_b(0)$ 的差别有多大, 低温下 $\lambda(T)$ 随温度变化的斜率与 $\lambda(0)$ 的比在 a 和 b 轴方向是差不多的.

YBCO 超导体 a 和 b 轴的晶格常数相差不到 2.5%, 因此 λ 在 a 和 b 轴方向上的差异主要来自于 CuO 链上电子的贡献. CuO 链上的电子具有很好的一维性, 对 λ_b 有贡献, 但对 λ_a 几乎没有贡献. 如果把 λ_a 和 λ_b 之间的差别全部归于 CuO 链上电子的贡献, 那么最佳掺杂的 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 超导体 b 轴方向大约有 60% 的超流密度来自于 CuO 链上电子的贡献, 而 $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ 超导体 b 轴方向上大约有 80% 的超流密度来自于 CuO 链上电子的贡献. 对欠掺杂的 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, CuO 链上的电子受无序势的散射易成为对电导没有贡献的定域电子, 对超流密度的贡献减小, 所以 λ_a 和 λ_b 的差别也减小. 在正常相中, CuO 链对电导 [147, 148] 和热导 [149] 也有很大贡献. 例如在 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.95}$ 单晶中, b 轴方向的电导和热导要比 a 轴方向

的电导和热导大两倍左右. 电导和热导在 *b* 和 *a* 轴方向上相差的倍数和超流密度在 *b* 和 *a* 轴方向上相差的倍数几乎是一样的.

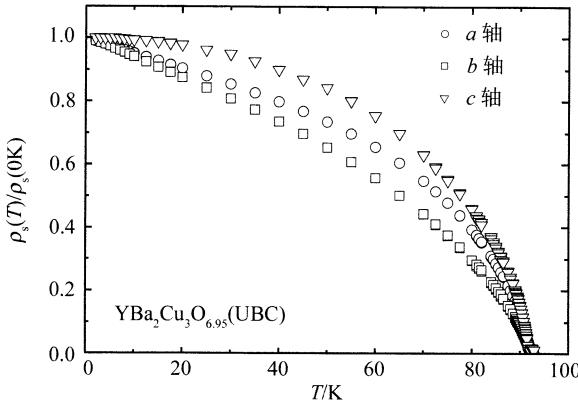


图 9.3 YBa₂Cu₃O_{6.95} 单相单晶归一化的超流密度在三个主轴方向上随温度的变化曲线
(引自文献 [131])

此图根据该文献作者 Bonn 等公布在互联网上的数据重画

9.3 *c* 轴方向超流密度

沿 *c* 轴方向, 电子的色散关系依赖于平面方向电子的动量,

$$\begin{aligned}\frac{\partial \varepsilon_{\mathbf{k}}}{\partial k_z} &= \frac{\hbar^2}{m_c} \sin k_z \cos^2(2\varphi), \\ \frac{\partial^2 \varepsilon_{\mathbf{k}}}{\partial k_z^2} &= \frac{\hbar^2}{m_c} \cos k_z \cos^2(2\varphi).\end{aligned}$$

超流密度对温度的依赖关系相对复杂一些, 其值由 (9.28) 式决定

$$n_s^c = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}} \left[-\cos k_z \cos^2(2\varphi) \frac{\varepsilon_{\mathbf{k}}}{E_{\mathbf{k}}} \tanh \frac{\beta E_{\mathbf{k}}}{2} + \frac{2\hbar^2}{m_c} \sin^2 k_z \cos^4(2\varphi) \frac{\partial f(E_{\mathbf{k}})}{\partial E_{\mathbf{k}}} \right]. \quad (9.28)$$

第一项是抗磁性的, 在能带宽度远远大于 Δ 的情况下近似于与温度无关, 等于零温下超流密度的值:

$$n_s^c(0) = \frac{3\hbar^2 N_F}{16m_c}, \quad (9.29)$$

(9.28) 式中第二项是顺磁性的, 与温度有关, 很难解析求得. 但在 $k_B T \ll \Delta_0$ 条件下, 这一项对动量 \mathbf{k} 的求和可近似求出, 由此得到 n_s^c 在低温下随温度变化的近似

关系式为^[47, 48]

$$n_s^c(T) \approx n_s^c(0) \left[1 - 450\zeta(5) \left(\frac{k_B T}{\Delta_0} \right)^5 \right]. \quad (9.30)$$

$\zeta(5) \sim 1.04$. 这里忽略了比 T^5 更高幂次项的贡献.

n_s^c 在低温下是随温度 T^5 而不是线性变化的, 这是 c 轴色散关系中 $\cos(2\varphi)$ 项导致的, 表明 CuO_2 面上电子结构的各项异性对 c 轴超流密度有很大的影响, 这是高温超导非常独特的一个性质. 事实上, n_s^c 随温度变化的幂次可通过简单的量纲分析就能得到, T^5 其中的一个 T 是 d 波超导体的线性态密度导致的, 另外 T^4 是 $\cos^4(2\varphi)$ 产生的, 因为 $\Delta \cos(2\varphi)$ 具有能量的量纲.

$n_s^c(T)$ 低温下随 T 的五次方变化规律是 c 轴跃迁矩阵元的各向异性与 d 波超导能隙的各项异性的相似性, 特别是 c 轴跃迁矩阵元的零点与 d 波超导能隙的节点正好重合造成的. 因此通过对 c 轴方向的超流密度的测量, 不仅能对高温超导体是否存在能隙节点做出判断, 而且还能对节点的位置做出判断.

由于高温超导体结构的准二维性, λ_c 比 λ_{ab} 要大 $1 \sim 2$ 个数量级^[131, 135], 但 λ_c 低温下随温度的变化非常小, 准确测量 λ_c 随温度的变化幂次比较难. 实验上, λ_c 的 T^5 变化规律最早是在 $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ 超导体中得到证实的. 在这个超导体, 由于 c 轴与 ab 平面的各向异性比较小, 电子在层间的相干跃迁比较强, 因此比较容易测量到 λ_c 的本征行为. 图 9.4 为 $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ 超导体的 ac 磁化率实验测量的结果. 随后, λ_c 的这种本征 T^5 变化规律在各向异性比较大的 $\text{Bi}2212$ 样品中也得

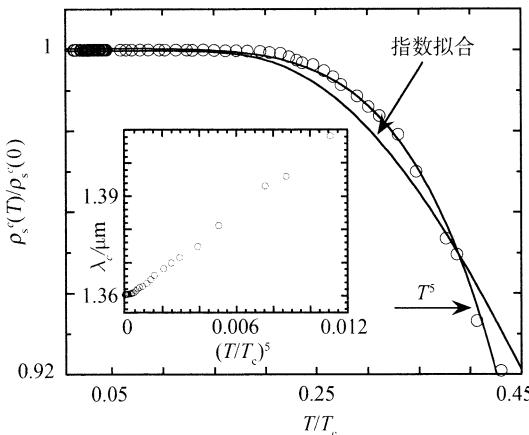


图 9.4 低温下 $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ 超导体归一化的 c 轴超流密度 $\rho_s^c(T)/\rho_s^c(0\text{K})$ 随温度的变化规律 (引自文献 [48])

空心圆圈是实验结果, 实线是理论拟合曲线. 超流密度的实验数据与理论计算所预计的 T^5 行为一致, 这点从插图所示的 c 轴磁穿透深度对 $(T/T_c)^5$ 的线性依赖关系也可以清楚看出

到了证实^[150]. 理论与实验的吻合, 证明只要样品比较纯, 电子沿 c 轴方向的跃迁就是相干的, 不相干的跃迁对 c 轴方向的输运贡献相对是小的, 电子是不会被动力学禁戒在 CuO_2 平面内. 同时, 这种吻合也说明高温超导电子配对的能隙存在节点, 而且节点是沿着对角线方向的, 证明高温超导的确具有 $d_{x^2-y^2}$ 波对称性.

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$ 超导体 c 轴与 ab 平面之间的各向异性比较小, 相干的层间电子跃迁对 c 轴低温电磁响应函数贡献也应当是主要的. 但 YBCO 超导体中由于 CuO_2 平面的弯曲 (buckling) 以及 CuO 链的存在, a 轴和 b 轴不是对称的, 电子的层间跃迁矩阵元并不简单正比于 $t_c \propto (\cos k_x - \cos k_y)^2$, 其零点不在对角线方向, 与 d 波超导体的能隙节点不会重合, 因此 λ_c 不具有四方晶体所具有的 T^5 变化规律.

9.4 杂质散射对超流函数的修正

杂质散射对低温超流密度有很大的影响, 当杂质散射足够强时, 可将平面内的超流密度对温度的线性依赖关系变成对温度的平方依赖关系^[151]. 这点在分析和判断 d 波超导体的实验结果, 特别是样品的质量不是很纯的时候, 非常重要. 高温超导早期实验发现低温下的磁穿透深度随温度的变化比较缓慢, 不是本征 d 波超导体的线性行为, 而更像 s 波超导体的指数行为, 曾被认为是支持 s 波超导配对的实验证据. 但更为仔细的分析很快就发现, 实验测得的低温磁穿透深度随温度的变化, 在去除了顺磁杂质的贡献之后, 是温度的平方而不是指数的函数, 是典型的无序 d 波超导体的行为, 因此实验结果是支持 d 波超导配对的.

从前面的讨论可知, $K_{\mu\mu}$ 是电子的动能和流 – 流关联函数两项贡献之和:

$$K_{\mu\mu}(\mathbf{q} \rightarrow 0, 0) = \frac{e^2}{\hbar^2 V} \sum_k \left\langle \frac{\partial^2 \varepsilon_k}{\partial k_\mu^2} \right\rangle + \Pi_{\mu\mu}(\mathbf{q} \rightarrow 0, 0). \quad (9.31)$$

第一项正比于电子的动能, 是抗磁项, 杂质散射对其影响很小, 近似等于无杂质系统中的值, 与温度无关. 在无杂质系统, 这一项给出了超流密度在零温时的值. 但在杂质散射系统, 顺磁项对零温得超流密度有一个小的修正, 因此零温下的超流密度不完全是第一项的贡献. 第二项是流 – 流关联函数,

$$\Pi_{\mu\mu}(\mathbf{q} \rightarrow 0, 0) = \frac{e^2}{\pi^2 \hbar^2 V} \sum_k \left(\frac{\partial \varepsilon_k}{\partial k_\mu} \right)^2 Z_k, \quad (9.32)$$

其中,

$$Z_k = \int_{-\infty}^{\infty} d\omega_1 d\omega_2 [f(\omega_1) - f(\omega_2)] \frac{\text{tr} \text{Im} G^R(\mathbf{k}, \omega_1) \text{Im} G^R(\mathbf{k}, \omega_2)}{\omega_1 - \omega_2 + i0^+}. \quad (9.33)$$

在低温下，超流密度随温度的变化反映了准粒子低能态密度随能量的变化关系。无序散射改变了节点附近的态密度分布，相应也会改变超流密度随温度的变化关系。

推迟格林函数 $G^R(\mathbf{k}, \omega)$ 在 ω 的复平面的上半平面是解析的，而 $G^{R*}(\mathbf{k}, \omega)$ 在 ω 的下半平面是解析的。利用留数定理，可以证明以下等式：

$$\begin{aligned}\int_{-\infty}^{\infty} d\omega_2 \frac{G^R(k, \omega_2)}{\omega_1 - \omega_2 + i0^+} &= -2\pi i G^R(k, \omega_1), \\ \int_{-\infty}^{\infty} d\omega_1 \frac{G^{R*}(k, \omega_1)}{\omega_1 - \omega + i0^+} &= -2\pi i G^{R*}(k, \omega), \\ \int_{-\infty}^{\infty} d\omega_1 \frac{G^R(k, \omega_1)}{\omega_1 - \omega + i0^+} &= \int_{-\infty}^{\infty} d\omega_2 \frac{G^{R*}(k, \omega_2)}{\omega_1 - \omega_2 + i0^+} = 0.\end{aligned}$$

将这些公式代入 Z_k 的表达式中就可将其化简为 (9.34) 式：

$$Z_k = -\pi \int_{-\infty}^{\infty} d\omega f(\omega) \text{Im} \text{tr} G^R(k, \omega) G^R(k, \omega). \quad (9.34)$$

在无隙区， $G^R(\mathbf{k}, \omega)$ 由 (8.41) 式给出，代入 (9.34) 式则得

$$Z_k = -2\pi \text{Im} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega f(\omega) \frac{(a\omega + i\Gamma_0)^2 + E_k^2}{[(a\omega + i\Gamma_0)^2 - E_k^2]^2} \quad (9.35)$$

对 ω 的积分可通过附录 E 介绍的索末菲 (Sommerfeld) 展开求得。展开后的头两项为

$$Z_k = -2\pi \left[\frac{\Gamma_0}{a(\Gamma_0^2 + E_k^2)} - \frac{a\Gamma_0 (\Gamma_0^2 - 3E_k^2) k_B^2 T^2}{3(\Gamma_0^2 + E_k^2)^3} + o(T^4) \right]. \quad (9.36)$$

Z_k 中的第一项与温度无关，是顺磁流 – 流关联函数对零温超流密度的修正。第二项是温度平方的函数，导致超流密度在低温下也随温度的平方变化。这与本征 d 波超导体超流密度随温度的线性变化行为是不一样的。超流密度随温度平方改变的性质，是 d 波超导体准粒子态密度受杂质散射在费米面上不为零，且在 $T \ll \Gamma_0$ 的条件下，可用索末菲展开的一个必然结果，与杂质散射的细节无关，也是 d 波超导体的一个普适性质。

沿 CuO_2 平面， Z_k 对动量的求和可按标准的方法求得， $\Gamma_0 \ll \Delta_0$ 时近似为

$$\frac{1}{V} \sum_k Z_k \approx -4\pi N_F \left(\frac{\Gamma_0}{a\Delta_0} \ln \frac{2\Delta_0}{\Gamma_0} + \frac{ak_B^2 T^2}{6\Gamma_0 \Delta_0} + o(T^4) \right). \quad (9.37)$$

由此得到 ab 面内的超流密度随温度的变化规律为

$$n_s^{ab} \approx n \left(1 - \frac{2\Gamma_0}{\pi a \Delta_0} \ln \frac{2\Delta_0}{\Gamma_0} - \frac{ak_B^2 T^2}{3\pi \Gamma_0 \Delta_0} + o(T^4) \right), \quad (9.38)$$

其中, $n = N_F m v_F^2$ 是电子密度. 相应的磁穿透深度近似等于 [151]

$$\lambda_{ab} \approx \lambda_0 \left(1 + \frac{\Gamma_0}{\pi a \Delta_0} \ln \frac{2\Delta_0}{\Gamma_0} + \frac{ak_B^2 T^2}{6\pi \Gamma_0 \Delta_0} + o(T^4) \right), \quad (9.39)$$

λ_0 是本征 d 波超导体在零温时的值. 很显然, λ_{ab} 也是随 T^2 变化的.

在本征区, λ 和在本征 d 波超导体中一样, 是 T 的线性函数, 无序散射对 λ 的修正正是与 Γ_0/T 成正比的高阶小量.

对于高温超导体, 除了磁穿透深度的本征线性温度依赖关系得到实验的普遍验证之外, 磁穿透深度在无序 d 波超导体中随温度的 T^2 变化规律也得到实验的广泛支持. 在 Zn 或 Ni 掺杂的 YBCO 单晶 [152, 140], 或是没有掺杂但质量不高的超导薄膜或单晶样品中 [134, 153, 154], 实验发现当温度很低时 λ_{ab} 是随温度 T 的平方变化的, 与无序 d 波超导体的理论预言是一致的, 也是支持高温超导 d 波配对理论的.

沿 c 轴方向, 将 $\partial\varepsilon_k/\partial k_z$ 的表达式和 (9.36) 式代入 (9.32) 式, 无隙区中 $(\partial\varepsilon_k/\partial k_z)^2 Z_k$ 的动量求和可近似求出, 结果为

$$\frac{1}{V} \sum_k \left(\frac{\partial\varepsilon_k}{\partial k_z} \right)^2 Z_k \approx -\frac{2\hbar^4 N_F}{m_c^2} \left[\frac{\pi\Gamma_0}{4\Delta_0 a} + \frac{\pi a \Gamma_0 k_B^2 T^2}{4\Delta_0^3} + o(T^4) \right], \quad (9.40)$$

将其代入超流密度的公式, 就得到无隙区中 c 轴超流密度:

$$n_s^c = \frac{3\hbar^2 N_F}{16m_c} \left[1 - \frac{8\Gamma_0}{3\pi\Delta_0 a} - \frac{8a\Gamma_0 k_B^2 T^2}{3\pi\Delta_0^3} + o(T^4) \right]. \quad (9.41)$$

(9.41) 式中忽略了杂质散射对抗磁项的修正 [48]. n_s^c 在低温下是 T^2 的函数, 比纯 d 波超导体随温度的 T^5 变化显著.

上面的结果是在假设电子的层间跃迁是相干 (即动量守恒) 条件下得到的. 但在无序势存在的情况下, 这个假设显然被破坏了. 当杂质很少时, 这种破坏很小, 上面的结果近似成立. 但当杂质浓度不是很低时, 上面的结果就必须考虑由于杂质散射所导致的层间非相干跃迁对超流密度的修正.

同 λ_{ab} 相比, λ_c 受杂质散射的影响更大一些, 这是因为电子的层间跃迁矩阵元比平面内的跃迁矩阵元要小的多. 当电子的非相干层间跃迁超过相干的层间跃迁概率时, 非相干层间运动要占据主要作用. 这时, λ_c 的 T^5 变化规律不成立, (9.30) 式将被 (9.41) 式取代, λ_c 在低温下是随 T^2 变化的. 这个分析也得到了实验的充分肯定, 在绝大多数高温超导体中, 实验的确发现低温下 λ_c 是随 T^2 变化的.

9.5 弱耦合两带系统的超流响应

前面讨论的是单带系统超流响应函数的性质. 但在很多超导体中, 通常有两个

或多个能带过费米面，超导响应函数的性质与单带超导系统有很大的不同。理解这个不同，对正确判断和解释实验结果是至关重要的。

弱耦合的多带超导系统是普遍存在的，一个典型的例子是 MgB_2 ^[155, 156]。在 MgB_2 超导体中，有两个电子型费米面和一个空穴型费米面，这三个能带对超导的贡献是不对称的，其中一个是产生超导的主因，配对相互作用比较强，其他能带上的电子配对能量相对较小，而且与超导相关的两个能带有不同的宇称，因此带间的耦合是比较弱的^[157]。

单带超导系统中，超流密度随温度变化曲线的一个共同特征就是其曲率 $d^2\rho_s(T)/dT^2$ 总是负的。在一个强耦合的两带系统，如果这两个带的超导响应是同步的，超流密度随温度变化的这种负曲率行为将会保持。但对于一个弱耦合的两带系统，超流密度随温度的变化曲率要发生变化，在一定的温度区间，曲率会由负变正。这是弱耦合两带系统的一个内禀特性，也是弱耦合两带系统的一个标志性特性。要理解这一点其实并不难，基本的物理图像通过图 9.5 就能清晰了解：当两个带之间不存在耦合时，假设 $T_{c,1}$ 和 $T_{c,2}(> T_{c,1})$ 分别是第一和第二个带的超导转变温度，相应的超流密度为 $\rho_{s,1}^0$ 和 $\rho_{s,2}^0$ ，它们的曲率应和单带系统一样，都是负的。这时，系统总的超流密度为 $\rho_s^0 = \rho_{s,1}^0 + \rho_{s,2}^0$ ，在 $T = T_{c,1}$ 处会出现一个打折，导数不连续。但当两个带之间存在弱耦合时，超导相变点将变为一个，在 $T_{c,2}$ 附近，同时超流密度随温度的变化曲线也要变得光滑，消去 ρ_s^0 在 $T_{c,1}$ 处导数的不连续。但 ρ_s^0 在 $T_{c,1}$ 附近的正曲率倾向不会完全被抹掉，只可能是被一段光滑的正曲率曲线所取代而已。这就是弱耦合两带系统超流密度存在正曲率的原因，是普遍的，与描述这个系统的具体模型以及导致超导的相互作用形式和过程无关。

描述弱耦合的两带超导系统的一个简单模型是约化的两带 BCS 模型，由以下哈密顿量来描述：

$$H = \sum_{ik\sigma} \xi_{ik} c_{ik\sigma}^\dagger c_{ik\sigma} + \sum_{ikk'} V_{ikk'} c_{ik'\uparrow}^\dagger c_{i-k'\downarrow}^\dagger c_{i-k\uparrow} c_{ik\downarrow} \\ + \sum_{kk'} \left(V_{3kk'} c_{1k'\uparrow}^\dagger c_{1-k'\downarrow}^\dagger c_{2-k\uparrow} c_{2k\downarrow} + h.c. \right), \quad (9.42)$$

其中 $c_{ik\sigma}(i = 1, 2)$ 是第 i 个能带的电子湮没算符。 $V_{1kk'}$ 和 $V_{2kk'}$ 分别是第一和第二个带的配对势。 $V_{3kk'}$ 是两个带之间的对关联势。一个常用的近似是假设 $V_{ikk'}(i = 1, 2, 3)$ 可做因式化分解，表示成如下形式 $V_{1kk'} = g_1 \gamma_{1k} \gamma_{1k'}$ ， $V_{2kk'} = g_2 \gamma_{2k} \gamma_{2k'}$ ， $V_{3kk'} = g_3 \gamma_{1k} \gamma_{2k'}$ ，其中 g_1 ， g_2 和 g_3 分别是对应的配对耦合常数， γ_{1k} 和 γ_{2k} 分别是第 1 和第 2 个带的配对对称性函数。原则上， γ_{1k} 和 γ_{2k} 可以不一样。但通常当它们一样时，能量上是最有利的。

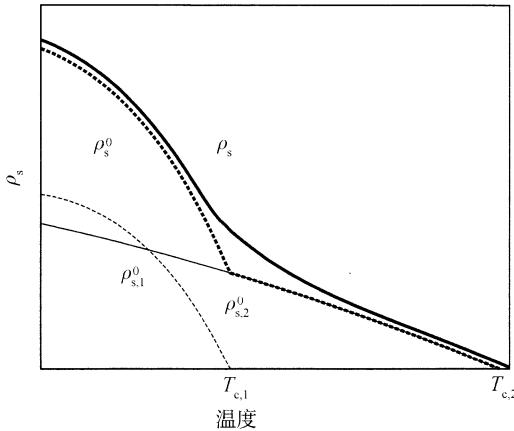


图 9.5 弱耦合两带模型超流密度随温度变化的示意图 (引自文献 [158])

$T_{c,1}$ 和 $T_{c,2}$ 分别表示没有耦合时第一和第二个带的超导转变温度, $\rho_{s,1}^0$ 和 $\rho_{s,2}^0$ 是相应的超流密度, 它们的曲率都是负的. $\rho_s^0 = \rho_{s,1}^0 + \rho_{s,2}^0$. 当两个带之间存在弱耦合时, 超导相变点将变为一个, 超流密度随温度的变化曲线也将变得光滑, ρ_s^0 在 $T_{c,1}$ 的打折会被一段正曲率的曲线所取代. ρ_s 随温度变化的这个正曲率的出现是弱耦合两带模型的一个典型特征, 与如何刻画一个两带系统的具体模型无关

在实际的超导体中, 导致电子配对的激发模通常和两个带都可能存在耦合, 因此两个带都存在配对的不稳定性, 但配对能大的一般起支配作用, 对系统的超导相变温度 T_c 影响比较大. 但也经常存在这样的情况, 由于对称性的缘故, 只有一个带与导致电子配对的激发模有耦合; 而另一个带没耦合, 单独是不超导的, 只是通过与超导带的近邻相互作用才变成超导. 在这种情况下, $V_{1kk'}$ 和 $V_{2kk'}$ 中的一个等于零.

在模型 (9.42) 式中, 带与带之间的耦合是通过对跃迁实现的. 在实际的超导体中, 两个带也可能是通过单粒子跃迁项耦合在一起. 耦合的形式取决于配对相互作用产生的根源, 有时前者大些, 有时后者大些. 但带间的单粒子跃迁主要是修正能带色散关系, 可通过重新定义能带色散关系, 将其吸收到能带结构中, 并相对应于每个带的配对相互作用作适当修正. 因此, 在 (9.42) 式中, 带间的单粒子跃迁项没有包括进来, 但能带结构 $\xi_{ik\sigma}$ 和配对相互作用 $V_{ikl'}$ 应理解为隐含包括了带间的单粒子跃迁项所带来的修正.

模型 (9.42) 式中的相互作用项可按照 BCS 理论做平均场分解. 在这种近似下, 两个带要退耦合. 第 i 个带的准粒子激发谱由 (9.43) 式给出:

$$E_{ik} = \sqrt{\xi_{ik}^2 + \Delta_i^2 \gamma_k^2}, \quad (9.43)$$

式中, Δ_i 是第 i 个带的能隙振幅. 由此, 进一步就可求出确定能隙 Δ_i 的自治方

程组:

$$\Delta_1 = \sum_k \gamma_k (g_1 \langle c_{1-k\downarrow} c_{1k\uparrow} \rangle + g_3 \langle c_{2-k\downarrow} c_{2k\uparrow} \rangle), \quad (9.44)$$

$$\Delta_2 = \sum_k \gamma_k (g_2 \langle c_{2-k\downarrow} c_{2k\uparrow} \rangle + g_3 \langle c_{1-k\downarrow} c_{1k\uparrow} \rangle), \quad (9.45)$$

其中, $\langle \dots \rangle$ 表示热力学平均. 很显然, 两个带的能隙是耦合在一起的, 不能完全独立变化.

在上面的 BCS 平均场近似下, 系统的超流密度是两个带超流密度之和:

$$\rho_s = \rho_{s,1} + \rho_{s,2}. \quad (9.46)$$

$\rho_{s,1}$ 和 $\rho_{s,2}$ 通过能隙方程相互关联在一起的. 在已知能隙 Δ_1 和 Δ_2 随温度的变化情况下, $\rho_{s,1}$ 和 $\rho_{s,2}$ 可根据前面求单带模型超流密度的公式分别求得.

YBCO 超导体中同时存在 CuO₂ 面和 CuO 链, 是一个两带系统. CuO 链除了提供载流子外, 同时对超流也有贡献. CuO 链上电子形成超导有两种可能性: 一种可能性是 CuO 链上存在内禀配对相互作用, 电子通过这个相互作用形成配对^[158]; 另一种可能性是 CuO 链上电子之间不存在配对相互作用, CuO 链电子通过和 CuO 面电子的近邻效应而形成配对^[158]. λ_b 随温度变化在这两种情况是非常不一样的. 如果 CuO 链上的电子配对是近邻效应导致的, 那么 CuO 链对 λ_b 的贡献只有在低温下才比较明显. 通常 λ 在低温时减小的都很慢, 且随温度变化的曲率(即 $\partial^2 \lambda / \partial T^2$) 总是正的, 但当近邻效应起作用时, λ_b 在低温会突然减小得很快, 曲率也转变成负的^[158]. 因此, 通过测量 λ_b 的曲率随温度的变化我们原则上能够区分是哪种效应导致 CuO 链上电子配对的.

对于 YBa₂Cu₃O_{7-x}, 实验上没有观测到 λ_b 出现负曲率, 因此这种材料中近邻效应导致 CuO 链上电子配对的可能性不大. 这说明在 YBa₂Cu₃O_{7-x} 中, CuO 链与 CuO₂ 面之间的耦合是非常强的, 它们对超流的贡献不是独立的, 不能当成弱耦合的两带问题处理.

不过, 对于 YBa₂Cu₄O₈ 超导体, 情况有所不同. YBa₂Cu₄O₈ 是本征欠掺杂的, 它每个晶胞有两层 CuO 链, 而且这两层 CuO 链沿着链长的方向相互还错开了半个晶格长度, 大大减弱了 CuO 链与 CuO₂ 面之间的耦合. YBa₂Cu₄O₈ 沿 a 和 b 轴方向磁穿透深度之间的强各向异性也反映了这个性质, 因此, 对于这种超导体, CuO 链和 CuO₂ 面上的电子对超流的贡献几乎是独立的, 近似可看成一个弱耦合的两带系统. 在这种情况下, 根据前面讨论的弱耦合两带模型的结果, 可以预言在 CuO₂ 面方向超流密度对温度的依赖关系将出现正曲率变化行为. 这一点已得到了实验的验证^[159]. 图 9.6 给出了 YBa₂Cu₄O₈ 超流密度随温度的变化曲线. 很显然, 低温

下 $1/\lambda_{ab}^2$ 的曲率是正的。而且进一步的分析发现 $1/\lambda_{ab}^2$ 在低温下是近似随 $T^{1/2}$ 变化的，和近邻效应的理论预言是完全一致的^[158]。

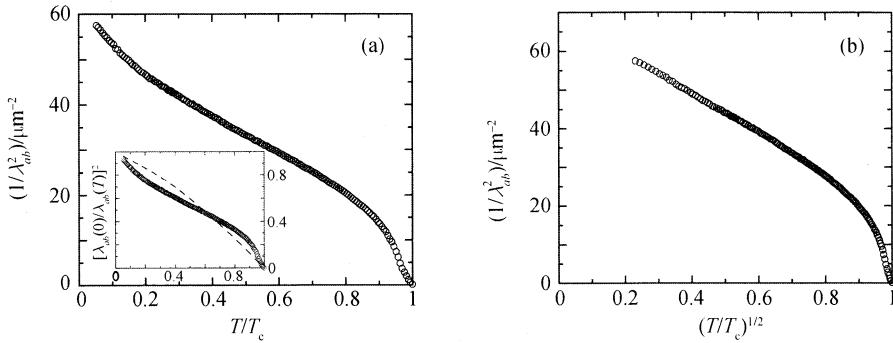


图 9.6

(a) $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ 的 $1/\lambda_{ab}^2$ 随约化温度 T/T_c 的变化曲线；(b) $1/\lambda_{ab}^2$ 对 $(T/T_c)^{1/2}$ 的依赖关系 (引自文献 [159])

除了 $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ ，电子型掺杂高温超导体也是弱耦合的两带系统^[160]，这点将在 9.6 节详细讨论。确定电子型掺杂高温超导体是弱耦合的两带系统不像 $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ 那么简单，但有许多实验，特别是磁穿透深度实验，是支持这种判断的。电子型超导体中发现的许多矛盾现象也只用弱耦合的两带模型解释比较自然和自洽。

9.6 电子型掺杂超导体

到目前为止，空穴型高温超导体电子配对具有 $d_{x^2-y^2}$ 波对称性已得到理论和实验的广泛支持，但电子型掺杂高温超导体是否具有 $d_{x^2-y^2}$ 波对称性仍有争论。多数实验，包括角分辨光电子谱^[161, 162]、拉曼散射^[163]、相敏感实验^[97, 164] 等都是支持电子型超导体具有 $d_{x^2-y^2}$ 波对称的。但其他实验结果的解释还有矛盾的地方^[165~169]。Kokales 等^[166] 和 Prozorov 等^[167, 168] 的磁穿透深度测量发现超流密度在低温下是随 T^2 变化的，与无序 d 波超导体的结果是一致的。但 Kim 等^[169] 发现电子型超导体的超流密度随温度的变化比较复杂，在欠掺杂是随 T^2 变化，而在过掺杂区更加接近 s 波超导体的指数行为，由此，他们认为从欠掺杂到过掺杂可能存在由 d 波到各向异性 s 波的转变。不过，Kim 等^[169] 对实验结果的分析完全是基于单带假设。但是，从下面的讨论将知道，电子型掺杂超导体实际是一个弱耦合的两带系统^[160]，基于单带模型所做的分析不能正确描述系统的超流响应。

电子型掺杂高温超导体一个共同特点就是超流密度在 T_c 附近都是随温度 T

正曲率变化的^[169~172], 这种正曲率变化温度区间在欠掺杂区间小一些, 但在过掺杂区间非常宽, 很显然不是超导涨落导致的. 这种正曲率超流密度的出现, 正如在9.5节中强调的, 是一个弱耦合两带系统的典型特征, 而单带超导体的超流密度随温度变化的曲率在 T_c 之下总是负的. 因此, 不同于绝大多数空穴型高温超导体, 电子型掺杂高温超导体是一个弱耦合的两带超导系统.

除了超流密度实验之外, 还有许多其他实验结果也是支持电子型掺杂高温超导体为弱耦合的两带系统的结论的. 其中, 最直接的是角分辨光电子谱实验. 在 $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ (NCCO) 超导体中, 实验发现掺杂很少时, 掺杂电子首先出现在布里渊区 $(\pi, 0)$ 附近, 并在 $(\pi, 0)$ 附近形成一个小的费米面^[173], 而在空穴型超导体中, 掺杂空穴的费米面首先是出现在 $(\pi/2, \pi/2)$ 附近^[174]. 电子与空穴型掺杂超导体起始费米面出现的动量不同是电子的次近邻跃迁矩阵元 t' 符号相反造成的^[175], 这是因为次近邻跃迁项 t' 是破坏电子-空穴对称的. 但随着掺杂电子的进一步增加, 另一个小费米面开始在 $(\pi/2, \pi/2)$ 附近出现, 同时系统出现超导, 显现出与空穴型超导体的某些相似性, 说明与空穴型超导体一样, 超导的出现是与在 $(\pi/2, \pi/2)$ 附近的费米面的产生联系在一起的. 此外, 正常态的大量输运测量实验结果也发现, 要全面解释霍耳系数、磁阻等随温度的变化, 需要假设电子型掺杂超导材料中存在两种不同的电荷载流子, 也就意味着存在电子和空穴两种能带^[176~178].

电子型掺杂高温超导体中出现两个分离的小费米面可能是上下 Hubbard 带的一种表现^[179], 也可能是强反铁磁关联导致的能带折叠 (band folding) 造成的^[180, 181]. 但无论是何种原因, 这两个小费米面均可等效作为一个两带系统来处理^[181, 179]. 这两个带之间的耦合比较弱, 其原因可能是由于这两个带不是直接由系统中存在的最主要的相互作用, 亦即反铁磁相互作用, 耦合在一起的.

为了讨论方便起见, 我们把出现在 $(\pi/2, \pi/2)$ 和 $(\pi, 0)$ 附近的能带分别称为第一和第二能带. 像空穴超导体一样, 我们假设第一个能带上超导配对具有 $d_{x^2-y^2}$ 对称性. 这时, 低温下第一个带对超流密度的贡献 $\rho_{s,1}$ 应和单带 d 波超导体中一样, 是温度 T 的线性函数

$$\rho_{s,1}(T) \sim \rho_{s,1}(0) \left(1 - \frac{T}{T_c} \right). \quad (9.47)$$

如果第二个带的电子产生超导是由于和第一个带的近邻效应造成的, 这个带超导电子配对的对称性也应是 $d_{x^2-y^2}$. 但由于第二个带的费米面与 $d_{x^2-y^2}$ 波能隙的节点没有交点, 因此无论是 $d_{x^2-y^2}$ 波配对, 还是 s 波配对, 这个带超导准粒子激发和 s 波超导体一样, 总是有能隙的. 因此, 低温下这个带对超流密度的贡献 $\rho_{s,1}(T)$ 是热激活型的, 随 T 指数变化:

$$\rho_{s,2}(T) \sim \rho_{s,2}(0) \left(1 - ae^{-\Delta'_1/k_B T} \right), \quad (9.48)$$

Δ'_1 是能隙函数在第二个带的费米面上的最小值, a 是一个依赖于掺杂的常数.

在平均场近似下, 系统总的超流密度是 $\rho_{s,1}$ 和 $\rho_{s,2}$ 之和:

$$\rho_s(T) = \rho_{s,1}(T) + \rho_{s,2}(T). \quad (9.49)$$

因此, 当 $T \ll T_c$ 时, 系统总的归一化的超流密度近似等于

$$\frac{\rho_s(T)}{\rho_s(0)} \approx 1 - \frac{\rho_{s,1}(0)}{\rho_s(0)} \frac{T}{T_c} - \frac{\rho_{s,2}(0)}{\rho_s(0)} a e^{-\Delta'_1/k_B T} \quad (9.50)$$

式中, $\rho_s(0) = \rho_{s,1}(0) + \rho_{s,2}(0)$. 低温下, $\rho_s(T)/\rho_s(0)$ 主要由 T 的线性项决定. 但从上式可以看出, 与单带系统不同, $\rho_s(T)/\rho_s(0)$ 的线性项系数有一个修正因子 $\rho_{s,1}(0)/\rho_s(0)$. 零温超流密度 $\rho_{s,i}(0)$ 正比于第 i 个带的载流子浓度, 反比于这个带电子的有效质量. 由于电子掺杂首先是出现在第二个带, 只有在非常高的掺杂下第一个带才出现, 因此有理由相信 $\rho_{s,2}(0)$ 要比 $\rho_{s,1}(0)$ 大很多. 这说明 $\rho_{s,1}(0)/\rho_s(0) \ll 1$, $\rho_s(T)/\rho_s(0)$ 的线性项与单带系统相比被大大压低.

在实际的材料中, 杂质散射要进一步改变 $\rho_{s,2}(T)$ 对温度的依赖关系, 低温下不再是 T 的线性函数, 而是随 T^2 变化的:

$$\rho_{s,2}(T) \sim \rho_{s,2}(0) \left(1 - \frac{k_B^2 T^2}{6\pi\Gamma_0\Delta_2} \right), \quad (9.51)$$

Γ_0 为杂质散射率. 这时, $\rho_s(T)/\rho_s(0)$ 为

$$\frac{\rho_s(T)}{\rho_s(0)} \approx 1 - \frac{\rho_{s,1}(0)}{\rho_s(0)} \frac{k_B^2 T^2}{6\pi\Gamma_0\Delta_2} - \frac{\rho_{s,2}(0)}{\rho_s(0)} a e^{-\Delta'_1/k_B T}. \quad (9.52)$$

(9.52) 式表明 $\rho_s(T)/\rho_s(0)$ 随温度的变化会被杂质散射进一步压制, 因此电子型超导体的超流密度在低温下对 T 的幂指数依赖关系变弱, 更加接近于热激活形式, 就给直接从实验数据判断超导的对称性带来了困难, 这也就不同实验组对实验结果的解释出现定性分歧的原因.

图 9.7 给出了用这个公式拟合实验的结果, 两者符合的很好, 表明 (9.52) 式的确正确反映了电子型高温超导体低温超流密度的本质特征.

在 T_c 附近, 很难得到比较简单的解析表达式. 为此, 需要通过数值计算, 在合理假设两个带的能量 – 动量色散关系前提下^[179], 自洽求解能隙方程组 (9.44) 和 (9.45), 然后求出超流密度随温度的变化行为. 图 9.8 是数值计算与实验结果^[169]的一个比较^[160], 两者基本一致. 有一点需要指出的是, 在理论计算中, 没有考虑杂质对超流密度的修正, 如果包括这个修正, 低温下的理论结果和实验数据会符合的更好.

上面的分析说明尽管电子型和空穴型高温超导体的超流密度的行为很不一样, 但电子配对都具有 $d_{x^2-y^2}$ 对称性, 说明导致电子配对的机理在这两类超导体没有本质的不同.

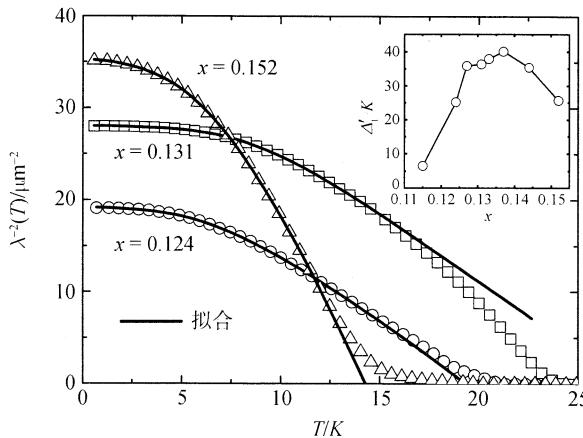


图 9.7 用 (9.52) 式拟合电子型高温超导体 PCCO 低温超流密度实验的结果
(引自文献 [169])

$x = 0.124, 0.131$ 和 0.152 分别对应于欠掺杂、最佳掺杂和过掺杂材料. $\circ, \square, \triangle$ 为实验结果. 插图是 Δ'_1 对掺杂浓度的依赖关系

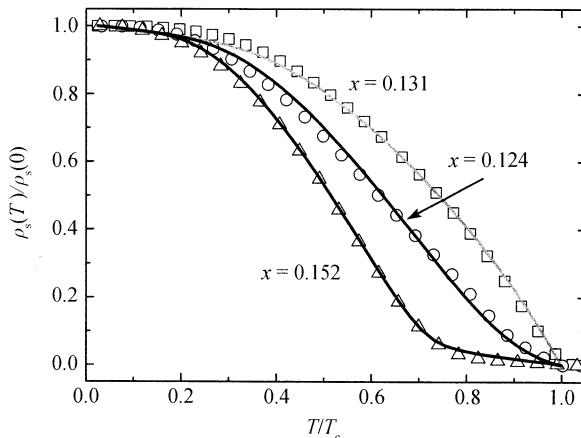


图 9.8 PCCO 归一化的超流密度实验结果与弱耦合两带模型理论计算结果 (实线) 的比较
(实验数据引自文献 [169])

9.7 非线性效应

在一个很小, 但有限的外加磁场中, d 波超导体对磁场的非线性响应在低温下会变得比较重要. 这是因为外加磁场对 d 波超导能隙附近的准粒子元激发有破坏作用, 一方面迫使一部分能隙节点消失, 打开一个有限的能隙, 另一方面要消灭其

他能隙节点附近的能隙，使得准粒子激发在这些点附近的一个小的，但有限的区域都变得无能隙。很显然，它们，尤其是后者，改变了超导体的低能元激发行为，所带来的非线性效应对低温下的电磁响应有很大影响。

准粒子在磁场中的哈密顿量为

$$H(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \begin{pmatrix} \frac{1}{2m} \left(\mathbf{p} - \frac{e}{c} \mathbf{A} \right)^2 - \varepsilon_F & \Delta(\mathbf{r}, \mathbf{r}') e^{i\phi(\mathbf{R})} \\ \Delta(\mathbf{r}, \mathbf{r}') e^{-i\phi(\mathbf{R})} & -\frac{1}{2m} \left(\mathbf{p} + \frac{e}{c} \mathbf{A} \right)^2 + \varepsilon_F \end{pmatrix}, \quad (9.53)$$

$\mathbf{R} = (\mathbf{r} + \mathbf{r}')/2$. $\phi(\mathbf{R})$ 是能隙函数的相位因子，非对角项的这个相因子可通过如下幺正变换：

$$U(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \begin{pmatrix} e^{i\phi(\mathbf{R})/2} & 0 \\ 0 & e^{-i\phi(\mathbf{R})/2} \end{pmatrix} \quad (9.54)$$

将其去掉，所得到的等价哈密顿量为

$$H(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = i\hbar \nabla \cdot \mathbf{v}_s + \left(-\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + \frac{m}{2} \mathbf{v}_s^2 - \varepsilon_F \right) \sigma_3 + \Delta(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \sigma_1. \quad (9.55)$$

式中，

$$\mathbf{v}_s = \frac{e\mathbf{A}}{mc} - \frac{\hbar \nabla \phi}{2m} \quad (9.56)$$

是超流速度，上面的推导采用了 $\nabla \cdot \mathbf{v}_s = 0$ 规范。

变换 $U(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ 只有当 $\phi(\mathbf{R})$ 在空间是单值函数时才是单值的。当能隙函数存在奇异点时，例如存在磁通涡线时， $\phi(\mathbf{R})$ 绕磁通涡线一周并不回到自身，而是变为 $\phi(\mathbf{R}) + 2\pi$ ，这时上面的变换是奇异的，在处理边界条件时要格外小心。这里假设系统是处在迈斯纳相中，不存在磁通涡线，上面的变换是单值的。在这种情况下，取伦敦规范 $\nabla \phi = 0$ 比较方便。

在 (9.55) 式中，如果假设超流速度 \mathbf{v}_s 不随空间变化，并且能隙函数 Δ 具有标准 d 波超导体的形式，那么哈密顿量在动量空间是对角化的，由 (9.57) 式给出

$$H = \sum_{\mathbf{k}} \left[\hbar \mathbf{k} \cdot \mathbf{v}_s + \left(\varepsilon_k + \frac{m}{2} \mathbf{v}_s^2 \right) \sigma_3 + \Delta_{\mathbf{k}} \sigma_1 \right], \quad (9.57)$$

$\varepsilon_k = \hbar^2 \mathbf{k}^2 / 2m - \varepsilon_F$. \mathbf{v}_s^2 项可看成是对化学势的修正吸收到 ε_F 中去，(9.57) 式就可进一步简化为

$$H = \sum_{\mathbf{k}} [\hbar \mathbf{k} \cdot \mathbf{v}_s + \varepsilon_k \sigma_3 + \Delta_{\mathbf{k}} \sigma_1], \quad (9.58)$$

其能谱为

$$W_{\pm, \mathbf{k}} = \hbar \mathbf{k} \cdot \mathbf{v}_s \pm \sqrt{\varepsilon_k^2 + \Delta_{\mathbf{k}}^2}. \quad (9.59)$$

(9.59) 式表明, 相对于零磁场下的色散关系, 准粒子和准空穴激发的能谱移动了 $\hbar\mathbf{k} \cdot \mathbf{v}_s$. 这种移动通常称之为多普勒移动 (Doppler shift). (9.59) 式还表明, 表征非线性效应的特征能量尺度为 $E_{\text{nonlin}} = \hbar k_F v_s$. 当温度或其他能量尺度小于 E_{nonlin} 时, 非线性效应将起重要作用, 反之, 线性响应则是一个很好的近似.

在多普勒频移近似下, 根据定义可直接求得准粒子激发对自由能的贡献, 结果是

$$F_q = -\frac{1}{\beta V} \sum_k \ln (1 + e^{-\beta W_{+,k}}) (1 + e^{-\beta W_{-,k}}). \quad (9.60)$$

对 F_q 求导, 就可求得准粒子对超流矢量的贡献:

$$\mathbf{j}_q = -\frac{e}{m} \frac{\partial F_q}{\partial \mathbf{v}_s} = -\frac{e\hbar}{mV} \sum_k \mathbf{k} [f(W_{+,k}) + f(W_{-,k})]. \quad (9.61)$$

很容易验证, 准粒子对超流矢量的贡献是与凝聚体的超流矢量方向相反的. 系统总的超流是凝聚体的超流和准粒子超流之和:

$$\mathbf{j}_s = -env_s - \frac{e\hbar}{mV} \sum_k \mathbf{k} [f(W_{+,k}) + f(W_{-,k})]. \quad (9.62)$$

(9.62) 式表明, 当准粒子对超流的贡献不能做线性处理时, 超流对超流速度或外场的依赖关系是非线性的.

上面的讨论说明, 多普勒移动导致了对准粒子能谱的修正, 同时也导致了对电磁响应函数的非线性修正. 而且这种修正对 d 波超导体是很重要的, 与不考虑非线性修正所导致的结果是很不一样的. 这是磁场存在 (即使很小) 情况下, d 波超导体与 s 超导体的一个本质的不同, 是前者存在能隙节点的一个必然后果.

为了正确处理非线性效应, 需要直接从超流对外场的响应出发讨论问题. 在零温极限下, 计算比较简单, F_q 可化简成 (9.63) 式:

$$F_q = \int_{-\infty}^0 d\omega [\rho_+(\omega) + \rho_-(\omega)] \omega. \quad (9.63)$$

进一步利用关系式:

$$\rho_+(\omega) = \frac{1}{4} \sum_i \rho(\omega - \hbar k_F v_{s,i}) \theta(\omega - \hbar k_F v_{s,i}), \quad (9.64)$$

$$\rho_-(\omega) = \frac{1}{4} \sum_i \rho(\hbar k_F v_{s,i} - \omega) \theta(\hbar k_F v_{s,i} - \omega), \quad (9.65)$$

以及 $\rho(\omega)$ 在低频下的线性性质就得到 F_q 在低场下的值为

$$F_q = -\frac{N_F}{12\Delta_0} \sum_i (\hbar k_F v_{s,i})^3 \theta(v_{s,i}) - \int_0^\infty d\omega \rho(\omega) \omega. \quad (9.66)$$

第二项是没有磁场时准粒子对自由能的贡献.

对 δF_q 求导, 可求得准粒子对超流矢量的修正:

$$j_q = -\frac{e}{m} \frac{\partial F_q}{\partial v_s} = \begin{cases} env_s^2/2v_c & \mathbf{v}_s \parallel \text{节点} \\ env_s^2/2\sqrt{2}v_c & \mathbf{v}_s \parallel \text{反节点} \end{cases}. \quad (9.67)$$

由此, 加上超流电子对超流矢量的贡献, 就得到零温下的超流值:

$$j_s(T=0K, v_s) = \begin{cases} -env_s(1-v_s/2v_c) & \mathbf{v}_s \parallel \text{节点} \\ -env_s(1-v_s/2\sqrt{2}v_c) & \mathbf{v}_s \parallel \text{反节点} \end{cases}. \quad (9.68)$$

根据超流密度的定义, $j_s = -en_s \mathbf{v}_s$, 进一步就可得到零温下平面上超流密度的值:

$$n_{ab}^s = \begin{cases} n(1-v_s/2v_c) & \mathbf{v}_s \parallel \text{节点} \\ n(1-v_s/2\sqrt{2}v_c) & \mathbf{v}_s \parallel \text{反节点} \end{cases}. \quad (9.69)$$

这个结果最早是由 Yip 和 Sauls 得到的 [182].

v_s 正比于磁场 H , (9.69) 式表明零温下 $n_s^{ab}(0)$ 是随 H 线性变化的. $n_s^{ab}(0)$ 随 H 的这种线性变化关系是 d 波超导体存在能隙节点导致的, 是 d 波超导体的低能线性态密度的必然后果. 在 s 波超导体中, 由于能隙的存在, $n_s^{ab}(0)$ 在低场下总是为零. 因此通过对 $n_s^{ab}(0)$ 在低温下随 H 变化的测量, 可以判断是否存在能隙节点. 除此之外, 在存在能隙节点的前提下, n_{ab}^s 在不同方向随 H 变化的速度是不一样的, 通过对这种各向异性的测量, 还可以判断能隙节点的位置.

有限温度下, 超流矢量可写成零温的贡献和有限温度下的修正之和:

$$\mathbf{j}_s(T, v_s) = \mathbf{j}_s(0, v_s) + \int_0^T dT \frac{\partial \mathbf{j}(T, v_s)}{\partial T}. \quad (9.70)$$

(9.70) 式右边第二项主要是准粒子激发的贡献. 由于 \mathbf{j}_s 平行于 \mathbf{v}_s 的方向, 因此, $\mathbf{j}_s = j_s \hat{\mathbf{v}}_s$ ($\hat{\mathbf{v}}_s$ 是 \mathbf{v}_s 方向上的单位矢量). 利用费米函数 $\partial f(-x)/\partial T = -\partial f(x)/\partial T$ 的性质, 可以证明 j_s 对 T 的导数等于

$$\frac{\partial j_s(T, v_s)}{\partial T} = -\frac{2e\hbar}{mV} \sum_k \mathbf{k} \cdot \hat{\mathbf{v}}_s \frac{\partial}{\partial T} f(\hbar\mathbf{k} \cdot \mathbf{v}_s + E_k). \quad (9.71)$$

当温度远小于非线性效应的特征能量尺度 $E_{\text{nonlin}} = \hbar k_F v_s$ 时, $k_B T \ll E_{\text{nonlin}}$, 准粒子对超流的修正主要是能隙节点附近准粒子激发的贡献, E_k 可线性化, 表示成下面的形式:

$$E_k = \sqrt{(\hbar v_F k_{\parallel})^2 + (2\hbar v_c k_{\perp})^2},$$

其中, k_{\parallel} 和 k_{\perp} 分别是能隙节点附近垂直和平行于费米面方向上的动量。这时, (9.71) 式中对动量 \mathbf{k} 的求和很容易求出, 由此进一步对 T 求积分就可得到 j_s 在低温下的结果, 保留到温度的平方项, 其值为

$$j_s(T, \mathbf{v}_s) \approx \begin{cases} j_s(0, \mathbf{v}_s) + \frac{\pi e k_B^2 T^2}{12 \hbar^2 v_c}, & \mathbf{v}_s \parallel \text{节点} \\ j_s(0, \mathbf{v}_s) + \frac{\sqrt{2} \pi e k_B^2 T^2}{12 \hbar^2 v_c}, & \mathbf{v}_s \parallel \text{反节点} \end{cases}, \quad (9.72)$$

对 j_s 的下一阶修正正比于 $T^3 v_s$.

这个结果表明, 低温下的超流矢量随磁场和温度的变化近似独立: 固定温度, j 随磁场变化的行为和零温时一样; 而固定磁场, j 是温度平方的函数。准粒子对超流的贡献随磁场和温度相对独立的变化是能隙函数存在节点, 准粒子低能态密度是能量的线性函数造成的。

当温度远大于非线性效应的特征能量尺度 E_{nonlin} , 但远小于能隙最大值 Δ_0 时, $x = \beta \hbar \mathbf{k} \cdot \mathbf{v}_s$ 是一小量, 超流函数 (9.62) 可用这个小量展开:

$$\mathbf{j}_s = -e n \mathbf{v}_s - \frac{2e\hbar}{mV} \sum_{n,k} \frac{\mathbf{k}}{n!} \frac{\partial^n f(E_k)}{\partial E_k^n} (\hbar \mathbf{k} \cdot \mathbf{v}_s)^n. \quad (9.73)$$

很容易证明, \mathbf{v}_s 的偶数次方项对动量 \mathbf{k} 的求和为零, 因此只有 \mathbf{v}_s 的奇数次项不为零。近似到 \mathbf{v}_s 的线性项, 所得到的 \mathbf{j}_s 就是线性近似下得到的结果。因此, 最低阶的非线性修正正是 v_s 的三次方项, 在这种近似下

$$\mathbf{j}_s \approx -e n \mathbf{v}_s - \frac{2e\hbar}{mV} \sum_{n,k} \mathbf{k} \left[\frac{\partial f(E_k)}{\partial E_k} \hbar \mathbf{k} \cdot \mathbf{v}_s + \frac{1}{3!} \frac{\partial^3 f(E_k)}{\partial E_k^3} (\hbar \mathbf{k} \cdot \mathbf{v}_s)^3 \right]. \quad (9.74)$$

因此, 当 $E_{\text{nonlin}} \ll k_B T \ll \Delta_0$ 时, 非线性效应对超流函数 j_s 的修正正比于磁场的立方, 而对超流密度的修正正比于磁场的平方。这和 s 波超导体非线性修正与磁场的关系是相似的。但在 s 波超导体中, 存在有限的能隙, 准粒子的热激发数正比于 $\exp(-\Delta/k_B T)$, 非线性效应在 $k_B T \ll \Delta$ 的条件下与 d 波超导体相比是很弱的。

多普勒移动定义了一个非线性效应起作用的一个特征能量尺度 $E_{\text{nonlin}} = \hbar k_F v_s \sim \hbar k_F e \lambda H_0 / mc$ 。很显然, 当温度 $T \ll E_{\text{nonlin}}$ 时, (9.69) 式在有限温度也近似是成立的。因此, 能否观测到非线性效应所导致的线性 H 超流密度及其在空间上的各向异性, 就要看温度 T 是否比 E_{nonlin} 要小很多。在实验中, 对这种非线性效应的观测实际只能在迈斯纳相中进行, 外加磁场必须低于下临界场; 否则, 超导体中会出现磁通涡线, 上面得到的结果不再成立。因此, 实际的材料中 E_{nonlin} 的取值有一个上界, 由超导体的下临界场所决定。对 YBCO 高温超导体, 下临界场在几百个高

斯, 这个上界估计是在 1K (10^{-4}eV) 左右. 因此, 在这种材料中非线性效应只在非常低的温度才有反应.

实验上, 目前在高温超导体中还没有观察到非线性效应导致的磁穿透深度的各向异性 [183, 184]. 其中的原因可能有两点, 一是温度太高, 超出了前面讨论的温度范围; 二是磁场太高, 系统处在混合态, 而不是迈斯纳态. 由于磁通涡旋的存在, 超流速度的方向比较复杂, 不像在迈斯纳态中, 超流只是沿着平行于表面的方向流动. 这些原因都可能造成各向异性的降低. 要验证非线性效应导致的各向异性的存在, 在极低温迈斯纳相中测量磁穿透深度随磁场的变化是必要的.

9.8 磁穿透深度与超流密度的关系

前面的讨论是在 v_s 不随空间变化的条件得到的. 但在实际的系统中, 磁场在超导体表面是要衰减的, 特征衰减长度就是磁穿透深度. 因此, v_s 不可能是一个不随空间变化的量. 但在 v_s 随空间的变化率不是很大的情况下, 我们可近似认为由 (9.58) 式给出的哈密顿量在空间定域成立的, 所得到的能谱就是在准粒子在空间对应点上的能谱. 我们下面在这种近似下来讨论磁场在表面附近的变化行为, 由此决定磁穿透深度在空间的变化行为.

在线性近似下, 磁穿透深度反比于超流密度的平方根, 不随空间变化, 磁场在沿 x 轴方向垂直于一个半无穷大超导体表面的衰减由伦敦方程 (1.1) 决定, 其解由 (1.4) 式给出

$$H^{(0)}(x) = H_0 e^{-x/\lambda}, \quad (9.75)$$

H_0 是磁场在超导体表面 ($x = 0$) 的值, 上标 (0) 在这里强调 $H^{(0)}(x)$ 是不考虑非线性修正时伦敦方程的解. 对应的矢量势则是

$$A^{(0)}(x) = H^{(0)}(x)\lambda. \quad (9.76)$$

由此可求得线性近似下的超流速度随距离的变化关系为

$$v_s^{(0)} = \frac{e\lambda H^{(0)}(x)}{mc}. \quad (9.77)$$

在不考虑非线性效应对超流速度修正情况下, $v_s \propto H$, 磁场在表面的衰减等价于超流速度的衰减, 伦敦方程也可表示成对超流速度的方程:

$$\frac{\partial^2 v_s}{\partial x^2} = \frac{v_s}{\lambda^2}. \quad (9.78)$$

考虑非线性近似后，很显然 (9.78) 式要修改。在定域近似下， λ^{-2} 要用非线性修正的 (9.69) 式所取代，超流速度的方程变为

$$\frac{\partial^2 v_s}{\partial x^2} = \frac{v_s}{\lambda^2} (1 - \alpha v_s), \quad (9.79)$$

其中， α 是一个与方向有关的量；当 v_s 沿着节点方向时， $\alpha = 1/2v_c$ ，而当 v_s 沿着最大能隙方向时， $\alpha = 1/2\sqrt{2}v_c$ 。

非线性方程 (9.79) 没有严格解析解，要求出磁穿透深度同实验进行比较，一般要通过数值求解这个方程。但在超导体表面，如果用 v_s 在线性近似下的值来近似取代方程右边括号中 v_s 的值，那么超导体表面真正的磁穿透深度值近似为

$$\lambda_{\text{eff}}(x=0) \approx \lambda \left(1 - \frac{\alpha e \lambda H_0}{mc} \right)^{-1/2}. \quad (9.80)$$

9.9 非定域效应

前面对电磁响应函数的讨论是在定域近似下进行的，这种近似在超导电子的相干长度 $\xi_0 = v_F/\pi\Delta_0$ 远小于磁场穿透深度， $\xi_0 \ll \lambda_0$ 的情况下是成立的。但在高温超导体中，电子的相干长度不是各向同性的，依赖于配对电子的动量方向。当动量沿着能隙节点的方向时，电子有效的相干长度 $\xi_k = v_F/\pi\Delta_k$ 发散，定域近似成立的条件 $\xi_k \ll \lambda_0$ 不再能满足。这说明在能隙节点附近，能量范围为 $E_{\text{nonloc}} \sim |\Delta_k| \sim (\xi_0/\lambda_0)\Delta_0$ 的区域内，非定域效应是重要的，必须加以考虑 [185, 186]。但远离这个区间，定域近似基本成立。

E_{nonloc} 给出了费米面上对非定域效应有贡献的能量区间，同时也给出了非定域效应的特征能量尺度。与 E_{nonloc} 对应，可以定义一个描述非定域效应的特征温度 $T_{\text{nonloc}} = E_{\text{nonloc}}/k_B$ 。在高温超导体中，由于 $\xi_0 \ll \lambda_0$ ，费米面上对非定域效应有贡献的区间相对整个费米面而言比较小，因此非定域效应造成的修正一般都比较小，可以忽略。但当 $T \ll T_{\text{nonloc}}$ 时，准粒子激发主要来自能隙节点附近，非定域效应不再可以忽略。不过，在实际的材料中，这个问题变得比较复杂，由于低温下杂质散射一般都比较强，非定域效应有可能完全被杂质散射掩盖。

T_{nonloc} 的值由超导体的三个基本参量 $(\lambda_0, \xi_0, \Delta_0)$ 决定。对高温超导体，这三个参量值分别为 $\lambda_0 \approx 1 \sim 3 \times 10^3 \text{ \AA}$ ， $\xi_0 \approx 15 \sim 30 \text{ \AA}$ ， $\Delta_0/k_B \approx 200 \sim 300 \text{ K}$ ，由此估计 T_{nonloc} 的值在 $1 \sim 3 \text{ K}$ 左右。

响应函数 (9.2) 式是在一个无穷大介质中定义的，为了计算非定域效应对磁穿透深度的修正，磁场在超导体表面的边界条件必须认真处理。为了继续用无穷大系统的结果处理一个半无限的超导体系统，一种常用的等效近似是用一个厚度为零

的电流面取代超导体表面，由此产生的磁场在边界的两边方向相反，对应的矢量势在界面两边镜像反射对称。这种情况下，电子在表面是全反射的，计算磁穿透深度的公式由 (9.81) 式给出^[128]：

$$\lambda_{\alpha}^{\text{spec}} = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{dq}{\mu_0 K_{\alpha\alpha}(q\hat{n}, 0) + q^2}, \quad (9.81)$$

其中， \hat{n} 是超导体表面的法向方向， $K_{\alpha\alpha}(\mathbf{q}, \omega)$ 是 (9.2) 式所定义的电磁响应函数。当

$$K(\mathbf{q}, 0) = \frac{1}{\mu_0 \lambda_L^2}, \quad (9.82)$$

不依赖 \mathbf{q} 时，

$$\lambda_{\alpha}^{\text{spec}} = \lambda_L \quad (9.83)$$

就回到了定域近似下的结果。

还有一种常用的等效处理表面的方法，是假设电子在表面是扩散型的。这时，计算磁穿透深度的公式与 (9.81) 式不同，由这两种边界条件所得到的结果数值上不同，但定性行为是一样的，在下面不做专门的讨论。

给定波矢 \mathbf{q} ，零频下的流 - 流关联函数由 (9.84) 式决定：

$$\Pi_{xx}(\mathbf{q}, \omega = 0) = \frac{2e^2}{\beta \hbar^2 V} \sum_{k\omega_m} \left(\frac{\partial \xi_k}{\partial k_x} \right)^2 \frac{(i\omega_m)^2 + \xi_- \xi_+ + \Delta_- \Delta_+}{[(i\omega_m)^2 - E_+^2][(i\omega_m)^2 - E_-^2]}, \quad (9.84)$$

式中， $\xi_{\pm} = \xi_{k\pm q/2}$ ， $\Delta_{\pm} = \Delta_{k\pm q/2}$ ， $E_{\pm} = E_{k\pm q/2}$ 。当 $|\mathbf{q}|$ 很小时，这些量可用 \mathbf{q} 做参数展开，近似到 \mathbf{q} 的一阶项，结果是

$$\begin{aligned} \xi_{\pm} &= \xi_k \pm \nabla_k \xi_k \cdot \frac{\mathbf{q}}{2}, \\ \Delta_{\pm} &= \Delta_k \pm \nabla_k \Delta_k \cdot \frac{\mathbf{q}}{2}, \\ E_{\pm} &= E_k \pm \nabla_k E_k \cdot \frac{\mathbf{q}}{2}. \end{aligned}$$

利用等式：

$$\begin{aligned} E_k \nabla_k E_k &= \xi_k \nabla_k \xi_k + \Delta_k \nabla_k \Delta_k, \\ (\nabla_k E_k)^2 &= (\nabla_k \xi_k)^2 + (\nabla_k \Delta_k)^2, \end{aligned}$$

可将 (9.84) 式化简成 (9.85) 式：

$$\Pi_{xx}(\mathbf{q}, 0) = \frac{2e^2}{\beta \hbar^2 V} \sum_{k\omega_m} \left(\frac{\partial \xi_k}{\partial k_x} \right)^2 \frac{(i\omega_m)^2 + W_+ W_-}{[(i\omega_m)^2 - W_+^2][(i\omega_m)^2 - W_-^2]}, \quad (9.85)$$

式中,

$$W_{\pm} = E_k \pm \frac{1}{2}\alpha, \quad \alpha = |\nabla_k E_k \cdot q\hat{n}|$$

对频率求和, 可得

$$\Pi_{xx}(q, 0) = \frac{2e^2}{\hbar^2 V} \sum_k \left(\frac{\partial \xi_k}{\partial k_x} \right)^2 \frac{f\left(E_k + \frac{1}{2}\alpha\right) - f\left(E_k - \frac{1}{2}\alpha\right)}{\alpha} \quad (9.86)$$

$$= \frac{e^2 v_F^2}{\hbar^2} \int_0^\infty d\omega \rho(\omega) \frac{f\left(\omega + \frac{1}{2}\alpha\right) - f\left(\omega - \frac{1}{2}\alpha\right)}{\alpha}. \quad (9.87)$$

在下面的计算中, 我们假设超导表面垂直于 x 轴方向, 磁场沿着 z 轴方向. 这时, 低能激发主要在能隙节点附近, $\alpha = |q\partial_{k_x} E_{k_{\text{node}}}|$ 在四个节点附近的值近似相等. 同时, 由于低能极限下 $\rho(\omega)$ 是线性的, 因此,

$$\Pi_{xx}(q, 0) \approx \frac{e^2 v_F^2 N_F}{\alpha \hbar^2 \Delta_0} \int_0^\infty d\omega \omega \left[f\left(\omega + \frac{1}{2}\alpha\right) - f\left(\omega - \frac{1}{2}\alpha\right) \right]. \quad (9.88)$$

经过化简, (9.88) 式可写成 (9.89) 式:

$$\Pi_{xx}(q, 0) \approx \frac{e^2 v_F^2 N_F}{\alpha \hbar^2 \Delta_0} \left[-\frac{2}{\beta^2} \int_0^{\beta\alpha/2} dx \frac{x}{e^x + 1} - \frac{\alpha^2}{8} - \frac{\alpha}{\beta} \ln \left(1 + e^{-\alpha\beta/2} \right) \right]. \quad (9.89)$$

当 $k_B T \gg \alpha$ 时, 非定域效应可忽略不计, (9.89) 式回到定域近似下的结果. 但当 $k_B T \ll \alpha$ 时, 非定域效应比较强, (9.89) 式右边的积分上限可近似取成 ∞ , 由此可得

$$\Pi_{xx}(q, 0) \approx -\frac{e^2 v_F^2 N_F}{\alpha \hbar^2 \Delta_0} \left(\frac{\alpha^2}{8} + \frac{\pi^2 k_B^2 T^2}{6} \right). \quad (9.90)$$

公式右边第一项不依赖温度, 是对零温超流密度 (或磁穿透深度 λ_0) 的修正. 但同定域近似的结果相比, Π_{xx} 现在是近似随 T^2 变化的. 由此, 利用 (9.2) 式和 (9.81) 式, 马上就能证明 λ_x^{spec} 在低温下也是随 T^2 变化的. 因此, 像非线性效应一样, 非定域效应也会改变 λ 在低温下的行为^[186]. 这种改变, 正如在前面提到的, 对保证 d 波超导体在低温极限下的稳定性, 不破坏热力学第三定律, 是重要的.

第 10 章 准粒子的电导和热导

10.1 光 电 导

在一个理想的超导体中，不存在能量耗散，电阻为零，光吸收也为零。但在实际的超导体中，总是存在各种无序的弹性或非弹性散射，由于超流的存在，电阻依然为零，但光吸收不为零。超导体准粒子的电导和热导反映的是超导准粒子激发对外加电场和温度梯度的响应，是表征超导体电子输运行为的基本参量，对这些量的实验探测一方面可以帮助甄别超导电子配对的对称性，另一方面也能提供有关准粒子之间以及准粒子受其他低能激发散射的重要信息，对全面了解超导体的物理性质有重要的作用。

在超导体中，库珀对和超导准粒子元激发都可以吸收光。准粒子元激发吸收光后会从一个低能态跳到一个高能态，但已凝聚的电子对吸收光后电子对会被拆散。库珀对有能隙，因此只有当光的频率超过库珀对的束缚能，也就是两倍的单粒子激发能隙时，才会吸收光变成正常电子，对光电导产生贡献。

光吸收率，或光电导，与超导体中正常态电子的平均自由程 l 和超导电子的相干长度 ξ 密切相关。有两个极限值得注意。一是 $l \ll \xi$ 的极限，通常被称为脏极限。在这种极限下，彼此关联的电子对在被光激发到能隙之上后，在特征的关联时间 ξ/v_F 之内，要受到多次无序散射，失去其初始的动量关联。二是 $l \gg \xi$ 的极限，被称为清洁极限。在这种极限下，彼此关联的电子对在被光激发到能隙之上后，在特征的关联时间 ξ/v_F 之内，几乎没有受到任何无序散射，动量是守恒的。

在大多数金属超导体中，相干长度比平均自由程要大的多， $\xi \gg l$ ，系统处在脏极限，红外光吸收谱与脏极限的理论计算所得到的结果符合的比较好，是早期检验和测量超导能隙的理论依据。但在高温超导体中，相干长度 $\xi \approx 20 \sim 30\text{\AA}$ ，比平均自由程小，一般认为是处于清洁极限。但这种判断不一定很准确，原因是高温超导能隙具有 d 波对称，沿能隙节点方向，系统的有效相干长度发散，远大于平均自由程，因此能隙节点附近的准粒子激发总是处于脏极限。这说明如果低能激发占主要作用时，高温超导体的光电导应认为是处于脏极限，如果系统主要是比较高能激发的准粒子的贡献时，则是处于清洁极限。在清洁极限下，光吸收与电子散射的具体过程有关。除了无序杂质的弹性散射之外，高温超导体中自旋激发造成的非弹性散射能比较大，与 $k_B T_c$ 相当，对红外光吸收也会产生很大的影响。

脏极限下，由于被激发的电子之间动量关联完全被破坏，电子被散射的细节或

机制不是很重要。这时，有限频率的光吸收或光电导可以比较准确地求出。在非定域电磁动力学响应理论中，电导与初始和散射后的电子坐标 \mathbf{r} 和 \mathbf{r}' 有关，两者之间的关联长度 ξ_c 由平均自由程 l 和关联长度 ξ 决定，满足关系式

$$\frac{1}{\xi_c} = \frac{1}{l} + \frac{1}{\xi}.$$

当 $l \ll \xi$ 时， $\xi_c \sim l$ 是电磁响应的特征尺度，也是被激发的电子之间的动量相关长度。在这个相关长度之内，光吸收近似是无耗散的。由于无耗散系统的特征长度为 ξ ，远大于 l ，因此脏极限下系统的光电导与相同频率下无耗散系统在 $(\mathbf{r}' - \mathbf{r}) \rightarrow 0$ 极限下的光电导值近似成正比^[187]：

$$\sigma_\mu(\omega) \propto \sigma_\mu^{(0)}(\mathbf{r}' - \mathbf{r} \rightarrow 0, \omega) = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{q}} \sigma_\mu^{(0)}(\mathbf{q}, \omega), \quad (10.1)$$

d 是空间维数。 σ 正比于 $\sigma_0(\omega, \mathbf{q})$ 对所有波矢 \mathbf{q} 的平均，这种平均反映了 $l \ll \xi$ 极限下，受激发的电子对在散射后动量的完全不确定性。

与脏极限的情形不同，清洁极限还不存在一个普适的理论来描述超导体的光电导行为，不同的散射源或散射机制对光电导的影响不一样，需要分别处理。

总体而言，我们对超导态中准粒子电导行为的了解和描述到目前为止都是很不充分的，还没有一个广泛接受的微观理论。无论是 Mattis 和 Bardeen 关于光吸收的脏极限理论^[187]，还是基于清洁极限的各种半唯象理论，都有其局限性，不可在对系统的物理性质缺乏比较清晰的判断情况下，简单套用已有的公式。

10.2 光学求和规则

同正常态相比，超导态有限频率下光吸收谱的权重会减少，减少的谱权重要转移到零频，转换为超流密度。但总的谱权重求和，包括零频部分，是不变的。这就是超导体中的光学求和规则，也称之为FGT (Ferrell, Glover, Tinkham) 光学求和规则^[188, 189]。

FGT求和规则，或下面将要证明的更为广义的电导求和规则 (10.6) 式是电荷守恒的结果。这个求和规则的证明并不复杂。从 (9.8) 式出发，通过插入哈密顿量的本征完备基矢，可将流 – 流关联函数表示成下面的形式：

$$\begin{aligned} & \tilde{\Pi}_{\mu\nu}(\mathbf{q}, i\omega_m) \\ &= -\frac{1}{V\hbar^2 Z} \sum_{nm} \int_0^\beta d\tau e^{i\omega_m \tau} e^{(E_n - E_m)\tau} e^{-\beta E_n} \langle n | J_\mu(\mathbf{q}) | m \rangle \langle m | J_\nu(-\mathbf{q}) | n \rangle \\ &= -\frac{1}{V\hbar^2 Z} \sum_{nm} \frac{e^{-E_m \beta} - e^{-\beta E_n}}{i\omega_m + E_n - E_m} \langle n | J_\mu(\mathbf{q}) | m \rangle \langle m | J_\nu(-\mathbf{q}) | n \rangle. \end{aligned}$$

延拓到实频率空间，就得到推迟的流 – 流关联函数：

$$\Pi_{\mu\nu}(\mathbf{q}, \omega) = -\frac{1}{V\hbar^2 Z} \sum_{nm} \frac{e^{-E_m \beta} - e^{-\beta E_n}}{\omega + E_n - E_m + i0^+} \langle n | J_\mu(\mathbf{q}) | m \rangle \langle m | J_\nu(-\mathbf{q}) | n \rangle. \quad (10.2)$$

利用等式

$$\frac{1}{x + i0^+} = \frac{1}{x} - i\pi\delta(x)$$

可进一步证明 (10.3) 式成立

$$\int_{-\infty}^{\infty} d\omega \frac{\text{Im}\Pi_{\mu\nu}(\mathbf{q}, \omega)}{\omega} = \pi \text{Re}\Pi_{\mu\nu}(\mathbf{q}, 0). \quad (10.3)$$

根据定义 (9.7) 式，复电导等于

$$\sigma_{\mu\nu}(\mathbf{q}, \omega) = \frac{i}{\omega + i0^+} \left[\frac{e^2}{V\hbar^2} \sum_{\mathbf{k}} \left\langle \frac{\partial^2 \varepsilon_{\mathbf{k}}}{\partial k_\mu \partial k_\nu} \right\rangle + \Pi_{\mu\nu}(\mathbf{q}, \omega) \right]. \quad (10.4)$$

其实部为

$$\text{Re}\sigma_{\mu\nu}(\mathbf{q}, \omega) = \left[\frac{\pi e^2}{V\hbar^2} \sum_{\mathbf{k}} \left\langle \frac{\partial^2 \varepsilon_{\mathbf{k}}}{\partial k_\mu \partial k_\nu} \right\rangle + \pi \text{Re}\Pi_{\mu\nu}(\mathbf{q}, \omega) \right] \delta(\omega) - \frac{\text{Im}\Pi_{\mu\nu}(\mathbf{q}, \omega)}{\omega}. \quad (10.5)$$

利用等式 (10.3) 并对两边求积分就得

$$\int_{-\infty}^{\infty} d\omega \text{Re}\sigma_{\mu\nu}(\mathbf{q}, \omega) = \frac{\pi e^2}{V\hbar^2} \sum_{\mathbf{k}} \left\langle \frac{\partial^2 \varepsilon_{\mathbf{k}}}{\partial k_\mu \partial k_\nu} \right\rangle. \quad (10.6)$$

这就是广义的电导求和规则，对任意动量 \mathbf{q} 都成立。

光电导是 $\sigma_{\mu\nu}(\mathbf{q}, \omega)$ 的对角分量在长波极限下 ($q \rightarrow 0$) 的值，根据 (10.6) 式并考虑到 $\text{Re}\sigma_{\mu\mu}(\omega) = \text{Re}\sigma_{\mu\mu}(0, \omega)$ 在 $\pm\omega$ 的对称性，就得到 (10.7) 式所示的电导求和规则

$$\int_0^{\infty} d\omega \text{Re}\sigma_{\mu\mu}(\omega) = \frac{\pi e^2}{2V\hbar^2} \sum_{\mathbf{k}} \left\langle \frac{\partial^2 \varepsilon_{\mathbf{k}}}{\partial k_\mu^2} \right\rangle. \quad (10.7)$$

在超导相，电导包含超流和准粒子两部分的贡献：

$$\text{Re}\sigma_{\mu\mu}(\omega) = \frac{\pi e^2 n_s^\mu}{m_\mu} \delta(\omega) + \text{Re}\sigma_\mu(\omega), \quad (10.8)$$

其中，第一项是超流的贡献， n_s^μ 是超流电子密度， $\sigma_\mu(\omega)$ 是正常态电子对电导的贡献，在 $\omega = 0$ 处没有奇异性。由此就得到关于电导的 FGT 求和规则

$$\int_{0^+}^{\infty} d\omega \text{Re}\sigma_\mu(\omega) + \frac{\pi e^2 n_s^\mu}{2m_\mu} = \frac{\pi e^2}{2V\hbar^2} \sum_{\mathbf{k}} \left\langle \frac{\partial^2 \varepsilon_{\mathbf{k}}}{\partial k_\mu^2} \right\rangle. \quad (10.9)$$

如果在两个不同的温度, 一个在超导相 ($T < T_c$), 另一个在正常相 ($T > T_c$), 分别测量电导 $\text{Re}\sigma_\mu$ 的值, 那么 $\text{Re}\sigma_\mu$ 在这两个温度之间的差 $\delta\sigma_\mu$ 所满足的方程为

$$\int_{0^+}^{\infty} d\omega \delta\sigma_\mu(\omega) = \frac{\pi e^2 n_s^\mu}{2m_\mu} + \frac{\pi e^2}{2V\hbar^2} \sum_{\mathbf{k}} \left(\left\langle \frac{\partial^2 \varepsilon_{\mathbf{k}}}{\partial k_\mu^2} \right\rangle_n - \left\langle \frac{\partial^2 \varepsilon_{\mathbf{k}}}{\partial k_\mu^2} \right\rangle_s \right). \quad (10.10)$$

两边分别用右边的第一项相除, 则得

$$R(+\infty) = 1 + \frac{m_\mu}{V\hbar^2 n_s^\mu} \sum_{\mathbf{k}} \left(\left\langle \frac{\partial^2 \varepsilon_{\mathbf{k}}}{\partial k_\mu^2} \right\rangle_n - \left\langle \frac{\partial^2 \varepsilon_{\mathbf{k}}}{\partial k_\mu^2} \right\rangle_s \right), \quad (10.11)$$

式中,

$$R(\omega) = \frac{2m_\mu}{\pi e^2 n_s^\mu} \int_{0^+}^{\omega} d\omega \delta\sigma_\mu(\omega) \quad (10.12)$$

对于一个各向同性的自由电子系统, $m_\mu = m$ 等于电子的质量,

$$\varepsilon_{\mathbf{k}} = \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m}, \quad (10.13)$$

(10.9) 式则变为

$$\int_{0^+}^{\infty} d\omega \text{Re}\sigma_\mu(\omega) + \frac{\pi e^2 n_s^\mu}{2m} = \frac{\pi e^2 n}{2m}, \quad (10.14)$$

这是文献中更为常见的光学求和规则的表达式^[128], 但这个式子只对 (10.13) 式表示的能量色散关系成立. 与之相应, (10.11) 式则为

$$R(\omega \rightarrow +\infty) = 1. \quad (10.15)$$

(10.15) 式表明, 对于由 (10.13) 式决定的能量色散关系, 当 $\omega \rightarrow \infty$ 时, $\delta\sigma_\mu$ 的积分乘以 $(2m_\mu)/(\pi e^2 n_s^\mu)$ 等于 1. 在实际的超导体, 如果只是低能电子参与超导电子配对, 那么当 ω 与能隙 Δ_0 相比很大时, $\delta\sigma_\mu$ 很小, 对积分几乎没有贡献. 一般情况下, 当 $\omega \sim 6\Delta_0$ 时, $R(\omega)$ 就趋于其饱和值 1^[190]. 因此, 通过对低频电导的测量就能验证 FGT 求和规则.

对于最佳掺杂的高温超导体, 实验发现 $R(\omega)$ 的确在相对比较低的频率 ($\approx 800\text{cm}^{-1}$) 就基本达到其饱和值^[191, 190]. 和理论预计的结果比较一致.

但对于欠掺杂高温超导体, 红外光谱实验发现对 c 轴电导的积分 $R(\omega)$ 即使当积分上限达到比 $6\Delta_0$ 大很多的频率时, 依然比理论预计的值小很多, 并且没有任何很快就要达到其饱和值的趋势^[191]. 实验结果说明, 低频谱在超导相中的凝聚并不是超流电子密度的全部来源, 一些高能激发谱也参与了超导凝聚^[192]. 这个结果说明尽管超导凝聚发生在低温, 但高温超导现象很可能是一个多能量尺度的问题,

依据场论常用的重正化群思想，通过积掉高能激发得到有效的低能模型（例如 t-J 模型），然后在此基础上对高温超导的低能行为进行研究可能是不全面、甚至是错的。

欠掺杂高温超导体中光学求和规则的破坏或低频谱的缺失现象与 3.3 节中介绍的低能熵的缺失现象是关联在一起的，对此目前还没有一个很好的物理解释。对于高温超导体，其能量动量色散关系偏离自由电子的形式 (10.13) 式比较远，因此 (10.11) 式右边的第二项对 (10.15) 式的修正不能忽略的，这可能是导致 CuO₂ 平面内光学求和规则破坏的原因 [192]。但沿 c 轴方向，欠掺杂超导体的 $R(\omega)$ 即使当 ω 达到红外波段也只有期望值的（约 50%），仅仅考虑能带结构对 (10.15) 的修正还不够的 [193]。

10.3 零温脏极限下的光吸收谱

脏极限下，光电导随频率的变化行为由 (10.1) 式确定。为此，首先要求出理想 BCS 超导体的光电导 $\sigma_{\mu}^{(0)}(\mathbf{q}, \omega)$ 值。

将自由格林函数 (4.3) 代入 (9.9) 式，经过简单计算就可得到如下流 - 流关联函数的表达式

$$\tilde{\Pi}_{\mu\nu}(\mathbf{q}, i\omega_n) = \frac{e^2}{V\hbar^2} \sum_{\mathbf{k}} \frac{\partial \varepsilon_{\mathbf{k}+\frac{\mathbf{q}}{2}}}{\partial k_{\mu}} \frac{\partial \varepsilon_{\mathbf{k}+\frac{\mathbf{q}}{2}}}{\partial k_{\nu}} A(\mathbf{k}, \mathbf{q}, i\omega_n), \quad (10.16)$$

其中，

$$\begin{aligned} A(\mathbf{k}, \mathbf{q}, i\omega_n) &= \frac{1}{\beta} \sum_{\omega_m} \text{tr} G^{(0)}(\mathbf{k}, i\omega_m) G^{(0)}(\mathbf{k} + \mathbf{q}, i\omega_m + i\omega_n) \\ &= \frac{E_{\mathbf{k}}(E_{\mathbf{k}} + i\omega_n) + \varepsilon_{\mathbf{k}} \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} + \Delta_{\mathbf{k}} \Delta_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}}{E_{\mathbf{k}} [(E_{\mathbf{k}} + i\omega_n)^2 - E_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^2]} f(E_{\mathbf{k}}) \\ &\quad - \frac{E_{\mathbf{k}}(E_{\mathbf{k}} - i\omega_n) + \varepsilon_{\mathbf{k}} \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} + \Delta_{\mathbf{k}} \Delta_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}}{E_{\mathbf{k}} [(E_{\mathbf{k}} - i\omega_n)^2 - E_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^2]} [1 - f(E_{\mathbf{k}})] \\ &\quad + \frac{E_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}(E_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - i\omega_n) + \varepsilon_{\mathbf{k}} \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} + \Delta_{\mathbf{k}} \Delta_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}}{E_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} [(E_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - i\omega_n)^2 - E_{\mathbf{k}}^2]} f(E_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}) \\ &\quad - \frac{E_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}(E_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} + i\omega_n) + \varepsilon_{\mathbf{k}} \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} + \Delta_{\mathbf{k}} \Delta_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}}{E_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} [(E_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} + i\omega_n)^2 - E_{\mathbf{k}}^2]} [1 - f(E_{\mathbf{k}+\mathbf{q}})]. \end{aligned}$$

$f(E_{\mathbf{k}}) = 0$ ，上式可化简为

$$A(\mathbf{k}, \mathbf{q}, i\omega_n) = -\frac{E_{\mathbf{k}}(E_{\mathbf{k}} - i\omega_n) + \varepsilon_{\mathbf{k}} \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} + \Delta_{\mathbf{k}} \Delta_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}}{E_{\mathbf{k}} [(E_{\mathbf{k}} - i\omega_n)^2 - E_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^2]}$$

$$-\frac{E_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}(E_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} + i\omega_n) + \varepsilon_{\mathbf{k}}\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} + \Delta_{\mathbf{k}}\Delta_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}}{E_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}[(E_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} + i\omega_n)^2 - E_{\mathbf{k}}^2]}.$$

将其代入 $\tilde{\Pi}_{\mu\nu}$ 的表达式，并经过解析延拓，可得到推迟的流-流关联函数：

$$\begin{aligned}\Pi_{\mu\nu}(\mathbf{q}, \omega) = & -\frac{e^2}{V\hbar^2} \sum_{\mathbf{k}} \frac{\partial \varepsilon_{\mathbf{k}+\frac{1}{2}}}{\partial k_\mu} \frac{\partial \varepsilon_{\mathbf{k}+\frac{1}{2}}}{\partial k_\nu} \left[\frac{E_{\mathbf{k}}(E_{\mathbf{k}} - \omega) + \varepsilon_{\mathbf{k}}\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} + \Delta_{\mathbf{k}}\Delta_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}}{E_{\mathbf{k}}[(E_{\mathbf{k}} - \omega - i\delta)^2 - E_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^2]} \right. \\ & \left. + \frac{E_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}(E_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} + \omega) + \varepsilon_{\mathbf{k}}\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} + \Delta_{\mathbf{k}}\Delta_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}}{E_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}[(E_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} + \omega + i\delta)^2 - E_{\mathbf{k}}^2]} \right].\end{aligned}\quad (10.17)$$

$\Pi_{\mu\nu}(\mathbf{q}, \omega)$ 的虚部为

$$\begin{aligned}\text{Im}\Pi_{\mu\nu}(\mathbf{q}, \omega) = & \frac{\pi e^2}{2V\hbar^2} \sum_{\mathbf{k}} \frac{\partial \varepsilon_{\mathbf{k}+\frac{1}{2}}}{\partial k_\mu} \frac{\partial \varepsilon_{\mathbf{k}+\frac{1}{2}}}{\partial k_\nu} \frac{E_{\mathbf{k}}E_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - \varepsilon_{\mathbf{k}}\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - \Delta_{\mathbf{k}}\Delta_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}}{E_{\mathbf{k}}E_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}} \\ & \times [\delta(\omega + E_{\mathbf{k}} + E_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}) + \delta(\omega - E_{\mathbf{k}} - E_{\mathbf{k}+\mathbf{q}})].\end{aligned}\quad (10.18)$$

电导 $\sigma_{\mu}^{(0)}(\mathbf{q}, \omega)$ 的实部正比于 $\text{Im}\Pi_{\mu\mu}(\mathbf{q}, \omega)$ ，由 (9.7) 式可得

$$\text{Re}\sigma_{\mu}^{(0)}(\mathbf{q}, \omega) = \frac{\pi e^2}{2\hbar^2\omega} \sum_{\mathbf{k}} \left(\frac{\partial \varepsilon_{\mathbf{k}+\frac{1}{2}}}{\partial k_\mu} \right)^2 \frac{E_{\mathbf{k}}E_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - \varepsilon_{\mathbf{k}}\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - \Delta_{\mathbf{k}}\Delta_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}}{E_{\mathbf{k}}E_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}} \delta(\omega - E_{\mathbf{k}} - E_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}).\quad (10.19)$$

将 (10.91) 式代入 (10.1) 式，就得到零温脏极限的光电导为

$$\text{Re}\sigma_{\mu}(\omega) = \frac{\pi e^2 v_F^2}{2d\omega} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{q}} \left(1 - \frac{\varepsilon_{\mathbf{k}}\varepsilon_{\mathbf{q}} + \Delta_{\mathbf{k}}\Delta_{\mathbf{q}}}{E_{\mathbf{k}}E_{\mathbf{q}}} \right) \delta(\omega - E_{\mathbf{k}} - E_{\mathbf{q}}).\quad (10.20)$$

式中 d 是空间维数，正比于 $\varepsilon_{\mathbf{k}}\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}$ 项是 $\varepsilon_{\mathbf{k}}$ 和 $\varepsilon_{\mathbf{q}}$ 项的奇函数，对其求和为零。因此，(10.20) 式可进一步化简成下面的形式：

$$\text{Re}\sigma_{\mu}(\omega) = \frac{\pi e^2 v_F^2}{2d\omega} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{q}} \left(1 - \frac{\Delta_{\mathbf{k}}\Delta_{\mathbf{q}}}{E_{\mathbf{k}}E_{\mathbf{q}}} \right) \delta(\omega - E_{\mathbf{k}} - E_{\mathbf{q}}).\quad (10.21)$$

对于各向同性 s 波超导体， $\Delta_{\mathbf{k}} = \Delta$ ，(10.21) 式等于

$$\text{Re}\sigma(\omega) = \frac{\pi e^2 v_F^2 N_F^2}{2d\omega} \int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon_2 d\varepsilon_1 \frac{E_1 E_2 - \Delta^2}{E_1 E_2} \delta(\omega - E_1 - E_2),\quad (10.22)$$

其中， $E_i = \sqrt{\varepsilon_i^2 + \Delta^2}$ ， N_F 是正常态电子在费米面的态密度。利用等式

$$\int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon_i = 2 \int_{\Delta}^{\infty} dE_i \frac{E_i}{\sqrt{E_i^2 - \Delta^2}},$$

则可将 $\text{Re}\sigma(\omega)$ 表示成下面的形式:

$$\text{Re}\sigma(\omega) = \frac{2\pi e^2 v_F^2 N_F^2}{d\omega} \theta(\omega - 2\Delta) \int_{\Delta}^{\omega-\Delta} dE \frac{E(\omega - E) - \Delta^2}{\sqrt{E^2 - \Delta^2} \sqrt{(\omega - E)^2 - \Delta^2}}. \quad (10.23)$$

(10.23) 式表明, $\text{Re}\sigma(\omega)$ 存在一个阈值 (或称之为吸收边), 仅当 $\omega > 2\Delta$ 时, $\text{Re}\sigma(\omega)$ 才不为零. 这是 s 波超导体的一个重要性质, 也是实验用于检验 s 波超导体中是否存在能隙及确定能隙值大小的一个重要判据. 在零温下, 不存在准粒子激发, 因此只有当光的频率超过库珀对的束缚能, 拆散库珀对才能将电子激发出来, 产生光吸收. 这就是光电导存在吸收边的物理原因.

做变量代换, 令

$$E = \frac{\omega + x(\omega - 2\Delta)}{2},$$

可将 $\text{Re}\sigma(\omega)$ 写成下面的形式

$$\text{Re}\sigma(\omega) = \frac{2\pi e^2 v_F^2 N_F^2 (\omega - 2\Delta)}{\hbar^2 d\omega} \theta(\omega - 2\Delta) F(\alpha), \quad (10.24)$$

式中,

$$F(\alpha) = \int_0^1 dx \frac{1 - \alpha x^2}{\sqrt{1 - x^2} \sqrt{1 - \alpha^2 x^2}}, \quad \alpha = \frac{\omega - 2\Delta}{\omega + 2\Delta}$$

在正常态, $\Delta = 0$, $\alpha = 1$, $F(1) = 1$. 因此, 脏极限下正常态的光电导 $\text{Re}\sigma(\omega)$ 是一个与 ω 无关的常数. 超导态中的光电导 $\text{Re}\sigma^s$ 与正常态中相应的光电导 $\text{Re}\sigma^n$ 之比为

$$\frac{\text{Re}\sigma^s(\omega)}{\text{Re}\sigma^n(\omega)} = \frac{\omega - 2\Delta}{\omega} F(\alpha) \theta(\omega - 2\Delta). \quad (10.25)$$

这就是分析各向同性 s 波超导体光电导谱常用的公式, 最早由 Mattis 和 Bardeen 得到 [187]. (10.25) 式表明 $\text{Re}\sigma^s(\omega)/\text{Re}\sigma^n(\omega)$ 是 ω/Δ 的一个普适函数, 与散射过程和细节无关. 当然, 这是脏极限近似的必然结果.

在 d 波超导体中, 能隙函数 $\Delta_{\mathbf{k}}$ 当动量 \mathbf{k} 转动 $\pi/2$ 时改变符号, (10.21) 式中对 $\Delta_{\mathbf{k}}\Delta_{\mathbf{q}}$ 项的求和也为 0, 电导公式可化简成下面的形式:

$$\text{Re}\sigma(\omega) = \frac{\pi e^2 v_F^2 N_F^2}{4\omega} \int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon_1 d\varepsilon_2 \int_0^{2\pi} \frac{d\varphi_1}{2\pi} \frac{d\varphi_2}{2\pi} \delta(\omega - E_1 - E_2), \quad (10.26)$$

其中,

$$E_i = \sqrt{\varepsilon_i^2 + \Delta^2 \cos^2 2\varphi_i}.$$

利用 d 波超导体准粒子态密度的表达式:

$$\rho(E) = N_F \int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon \int_0^{2\pi} \frac{d\varphi_1}{2\pi} \delta\left(E - \sqrt{\varepsilon^2 + \Delta^2 \cos^2 2\varphi}\right),$$

则可将 $\text{Re}\sigma(\omega)$ 进一步写为 (10.27) 式：

$$\begin{aligned}\text{Re}\sigma(\omega) &= \frac{\pi e^2 v_F^2}{4\omega} \int_0^\infty dE_1 \int_0^\infty dE_2 \delta(\omega - E_1 - E_2) \rho(E_1) \rho(E_2) \\ &= \frac{\pi e^2 v_F^2}{4\omega} \int_0^\omega dE \rho(E) \rho(\omega - E).\end{aligned}\quad (10.27)$$

因此, $\text{Re}\sigma(\omega)$ 由 d 波超导体准粒子态密度的卷积给出, 等于将库珀对拆散, 分别激发到能量为 E 和 $\omega - E$ 的状态所有可能的概率之和. 与 s 波超导体不同, $\text{Re}\sigma(\omega)$ 不存在吸收边, 这是 d 波超导体存在能隙节点的一个必然结果.

(10.27) 式中的积分得不到解析表达式. 但在低频极限 $E < \omega \ll \Delta$, $\rho(E)$ 近似是 E 的线性函数:

$$\rho(E) \approx a_0 E,$$

光电导

$$\text{Re}\sigma_\mu(\omega) \approx \frac{\pi e^2 v_F^2 a_0^2}{4\omega} \int_0^\omega dE (\omega E - E^2) = \frac{\pi e^2 v_F^2 a_0^2 \omega^2}{24} \quad (10.28)$$

近似是随 ω 的平方变化的.

在正常态, $\Delta = 0$, ρ 近似等于费米面上的态密度, 与 ω 无关. 这时, 正如在前面 s 波部分的讨论中所提到的, $\text{Re}\sigma$ 是与 ω 无关的一个常数, 超导态与正常态电导之比为

$$\frac{\text{Re}\sigma^s(\omega)}{\text{Re}\sigma^n(\omega)} = \frac{1}{N_F^2 \omega} \int_0^\omega dE \rho(E) \rho(\omega - E).\quad (10.29)$$

图 10.1 给出了零温脏极限下 d 波和 s 波超导体光导随频率的变化行为. 两种超导体光导的差异主要在低频部分, s 波存在吸收边, 而 d 波超导体没有. 当 $\Delta < \omega < 2\Delta$ 时, d 波超导体的 $\text{Re}\sigma$ 几乎是随 ω 线性增长的, 当 $\omega < \Delta$ 时逐渐过渡到随 ω^2 变化的关系. 当 ω 略大于 2Δ 时, d 波超导体的光导值基本接近其对应的正常态光导的值, 比 s 波超导体的光导值大得多.

在高温超导体中, 当所测量的温度或频率可以和能隙 Δ_0 相比拟时, 系统主要由比较高能量的准粒子激发所决定. 这时由于这些准粒子所对应的相干长度小于平均自由程, 系统处于清洁极限, 而不是脏极限. 因此, 除了定性的讨论之外, 不要简单的用这里所得到的结果来理解或解释高温超导体的实验结果. 不过当测量的频率远小于 Δ_0 时, 能隙节点附近的准粒子激发起主要作用. 这时, 准粒子的有效相干长度大于平均自由程, 处于脏极限, 上面的结果是适用的.

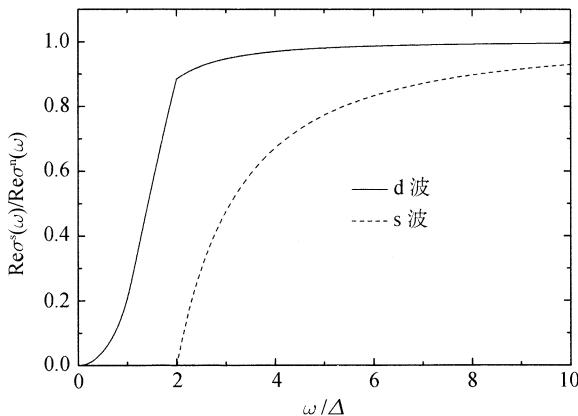


图 10.1 零温脏极限下 d 波和 s 波超导体红外电导随频率的变化关系

光导的虚部可通过克拉默斯 – 克勒尼希关系式 (Kramers-Kronig relation) 求得

$$\text{Im}\sigma(\omega) = \frac{2\omega}{\pi} \int_0^\infty d\omega' \frac{\text{Re}\sigma(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2}. \quad (10.30)$$

图 10.2 给出了脏极限下 d 波超导体光电导的虚部随频率的变化。当 $\omega < \Delta$ 时, $\text{Im}\sigma(\omega)$ 是 ω 的线性函数, 在 $\omega = \Delta$ 和 2Δ 之间出现一个峰。当 $\omega = 2\Delta$ 时, $\text{Im}\sigma$ 的曲率发生了变化。

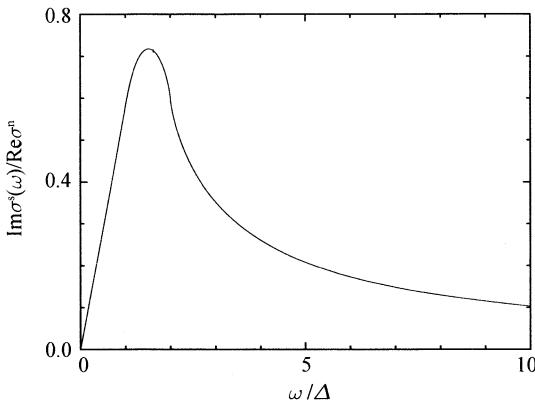


图 10.2 零温脏极限下 d 波超导体光导的虚部随频率的变化关系

根据上面求得的电导的实部和虚部, 可进一步求得系统的介电函数和对应的折射率:

$$\epsilon = \epsilon_\infty + \frac{4\pi i}{\omega} (\text{Re}\sigma + i\text{Im}\sigma) = \epsilon_1 + i\epsilon_2, \quad (10.31)$$

$$n = \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{\sqrt{\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2} + \epsilon_1}, \quad (10.32)$$

$$k = \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{\sqrt{\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2} - \epsilon_1}. \quad (10.33)$$

由此, 根据公式

$$R(\omega) = \left| \frac{n + ik - 1}{n + ik + 1} \right|^2 \quad (10.34)$$

就可求得脏极限下 d 波超导体的反射率 $R(\omega)$. 反射率 $R(\omega)$ 是红外光谱实验直接测量的量, 其典型行为如图 10.3 所示. 当 $\omega < \Delta$ 时, $R(\omega)$ 随 ω 几乎是线性变化的, 是 d 波超导体线性态密度造成的. 当 $\Delta < \omega < 2\Delta$ 时, R 的曲率为负, 当 $\omega > 2\Delta$ 时, 曲率变为正.

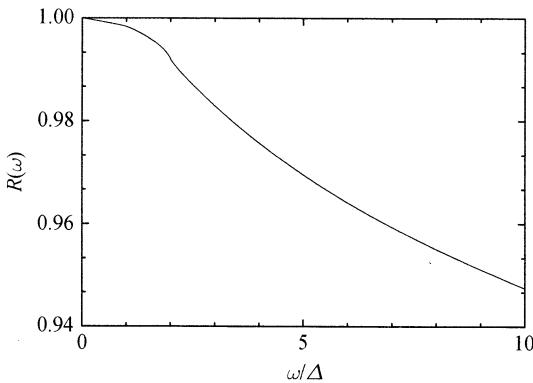


图 10.3 零温脏极限下 d 波超导体的反射率随频率变化的典型行为

10.4 弹性杂质散射对电导的贡献

准粒子的电导由流 – 流关联函数的虚部决定, 可用电子的谱函数表示为

$$\begin{aligned} \text{Re}\sigma_\mu(\omega) = & \frac{e^2}{\pi\hbar^2 V} \sum_{\mathbf{k}} \left(\frac{\partial \varepsilon_{\mathbf{k}}}{\partial k_\mu} \right)^2 \int d\omega_1 \frac{f(\omega_1) - f(\omega_1 + \omega)}{\omega} \\ & \times \text{tr} \text{Im} G^R(\mathbf{k}, \omega_1) \text{Im} G^R(\mathbf{k}, \omega_1 + \omega). \end{aligned} \quad (10.35)$$

低温或低频下, 杂质的弹性散射是主要的散射通道, 而其他非弹性散射对电导的影响相对比较小, 可忽略其贡献 [194, 195].

零温下, 电导率正比于电子的态密度, 反比于电子的散射率. 在正常金属相中, 电子态密度是常数, 电导主要由电子散射率决定. 但对 d 波超导体, 准粒子在费米

面上的态密度与散射率几乎成正比，这两个完全相反的效应相互抵消，导致准粒子在零温下的电导是一个与杂质散射强度没有关系的普适常数，只与超导的本征性质有关。李雅达最早发现了d波超导体电导的这种普适性，并推导出了普适的电导公式^[196]。但从下面的讨论可以看出，电导的这种普适关系只在散射比较弱时才成立，当杂质散射比较强时，普适性会被破坏。

在零温和零频极限下，电导公式(10.35)变得比较简单，由(10.36)式给出：

$$\text{Re}\sigma_\mu(0) = \frac{e^2}{\pi\hbar^2 V} \sum_{\mathbf{k}} \left(\frac{\partial\varepsilon_{\mathbf{k}}}{\partial k_\mu} \right)^2 \text{tr} \text{Im}G^R(\mathbf{k}, 0) \text{Im}G^R(\mathbf{k}, 0). \quad (10.36)$$

将零频下的格林函数虚部

$$\text{Im}G^R(\mathbf{k}, 0) = -\frac{\Gamma_0}{\Gamma_0^2 + \varepsilon_{\mathbf{k}}^2 + \Delta_{\mathbf{k}}^2},$$

代入(10.36)式，经过化简，就得到准二维系统中电导在二维平面内的表达式：

$$\begin{aligned} \text{Re}\sigma_{ab}(0) &= \frac{e^2 v_F^2}{\pi V} \sum_{\mathbf{k}} \frac{\Gamma_0^2}{(\Gamma_0^2 + \varepsilon_{\mathbf{k}}^2 + \Delta_{\mathbf{k}}^2)^2} \\ &= \frac{4e^2 v_F^2 N_F}{\pi^2} \int_0^{\pi/4} d\varphi \int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon \frac{\Gamma_0^2}{(\Gamma_0^2 + \varepsilon^2 + \Delta_0^2 \cos^2 2\varphi)^2} \\ &= \frac{e^2 v_F^2 N_F}{\pi \Delta_0} \int_0^{\Delta_0/\Gamma_0} \frac{dx}{\sqrt{1 - \left(\frac{\Gamma_0 x}{\Delta_0}\right)^2}} \frac{1}{(1+x^2)^{3/2}}. \end{aligned}$$

对绝大多数超导体，一般 Δ_0 都比 Γ_0 大很多，上面的积分可通过对 Γ_0/Δ_0 的级数展开求得。近似到 $(\Gamma_0^2/\Delta_0^2) \ln(2\Delta_0/\Gamma_0)$ 项，结果为

$$\text{Re}\sigma_{ab}(0) = \sigma_0 \left[1 + \frac{\Gamma_0^2}{\Delta_0^2} \ln \frac{2\Delta_0}{\Gamma_0} + o\left(\frac{\Gamma_0^2}{\Delta_0^2}\right) \right], \quad (10.37)$$

其中，

$$\sigma_0 = \frac{e^2 v_F^2 N_F}{\pi \Delta_0} \quad (10.38)$$

是普适电导值，仅仅依赖于d波超导体的内禀性质，与杂质散射势无关。

上面的结果表明，当 $\Gamma_0 \ll \Delta_0$ 时， $\text{Re}\sigma_{ab}$ 在零温下等于一个普适值，对绝大多数超导体都是适用的。但这种普适公式的成立也是有条件的，只有在 $\Gamma_0 \ll \Delta_0$ 的条件下才能用。当样品不是很干净，而能隙 Δ_0 又不是很大时，(10.37)式右边的第二项不可忽略时，电导 $\text{Re}\sigma_{ab}$ 不再具有普适性。

高温超导体中，电子沿 c 轴方向的速度 $v_c \approx v_{\perp} \cos^2(2\varphi)$ ，零温下 c 轴电导在 $\Gamma_0 \ll \Delta_0$ 时近似到 Γ_0/Δ_0 的带头项等于

$$\text{Re}\sigma_c(0) = \frac{e^2 v_{\perp}^2}{\pi V} \sum_{\mathbf{k}} \frac{\Gamma_0^2 \cos^4 2\varphi}{(\Gamma_0^2 + \varepsilon_{\mathbf{k}}^2 + \Delta_{\mathbf{k}}^2)^2} \approx \frac{e^2 v_{\perp}^2 N_F \Gamma_0^2}{\pi \Delta_0^3}. \quad (10.39)$$

很显然， $\text{Re}\sigma_c$ 不具有普适性。这点不难理解， v_c 对 φ 的强烈依赖改变了准粒子在费米面上不同点对电导贡献的权重，压低了低能准粒子的贡献，使得有杂质散射导致的态密度与散射率之间的相消条件不再满足。

低温下，准粒子在平面内的电导由 (10.40) 式决定：

$$\text{Re}\sigma_{ab}(T) = -\frac{e^2 v_F^2}{2\pi V} \sum_{\mathbf{k}} \int d\omega \frac{\partial f}{\partial \omega} \text{tr} \text{Im}G^R(\mathbf{k}, \omega) \text{Im}G^R(\mathbf{k}, \omega). \quad (10.40)$$

在无隙区， $T \ll \Gamma_0$ ， $\partial f / \partial \omega$ 是 ω 的指数衰减函数，(10.40) 式中对 ω 的积分可通过索末菲展开求得，前两项等于

$$\text{Re}\sigma_{ab}(T) \approx \frac{e^2 v_F^2}{2\pi V} \sum_{\mathbf{k}} \left[g_k(0) + \frac{\pi^2 T^2}{6} g_k''(0) \right], \quad (10.41)$$

其中，

$$g_k(\omega) = \text{tr} \text{Im}G^R(\mathbf{k}, \omega) \text{Im}G^R(\mathbf{k}, \omega). \quad (10.42)$$

(10.41) 式中第一项给出了零温下的电导值，第二项是有限温度导致的修正项。

在低频区间，将 (8.41) 式给出的推迟格林函数 $G^R(\mathbf{k}, \omega)$ 的表达式代入 (10.41) 式，可求出 $g_k(\omega)$ 对 ω 的二阶导数。当 $\Gamma_0 \ll \Delta_0$ 条件满足时， $g_k''(0)$ 的动量求和近似为

$$\frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}} g_k'' \approx \frac{4N_F a^2}{\Delta_0 \Gamma_0^2}, \quad (10.43)$$

相应的平面电导值则是

$$\rho_{ab} \approx \sigma_0 \left(1 + \frac{\pi^2 a^2 T^2}{3 \Gamma_0^2} \right), \quad (10.44)$$

$\text{Re}\sigma_{ab}$ 在低温下是随 T^2 变化的函数，是 $T \ll \Gamma_0$ 下索末菲展开的必然结果，与 Γ_0 的具体形式无关，也是 d 波超导体的一个普适性质。

在本征区，利用 (8.44) 式和公式

$$\text{Im}G^R(\mathbf{k}, \omega) \text{Im}G^R(\mathbf{k}, \omega) = \frac{1}{2} \text{Re}G^R(\mathbf{k}, \omega) [G^{R*}(\mathbf{k}, \omega) - G^R(\mathbf{k}, \omega)] \quad (10.45)$$

可以证明当 $\Gamma(\omega) \ll \omega \ll \Delta_0$ 时，

$$\frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}} \text{tr} \text{Im}G^R(\mathbf{k}, \omega) \text{Im}G^R(\mathbf{k}, \omega) \approx \frac{\pi \omega N_F}{\Delta_0 \Gamma(\omega)} \quad (10.46)$$

因此，平面内的电导正比于函数 $|\omega|/\Gamma(\omega)$ 在费米面上平均：

$$\text{Re}\sigma_{ab}(T) = -\frac{e^2 v_F^2 N_F}{2\Delta_0} \int d\omega \frac{\omega}{\Gamma(\omega)} \frac{\partial f}{\partial \omega}. \quad (10.47)$$

这个结果和简单用玻尔兹曼 (Boltzmann) 输运理论处理准粒子激发所得到的结果是一致的。

在玻恩散射极限，将 (8.45) 式中的 Γ 值代入 (10.47) 式可得

$$\text{Re}\sigma_{ab}(T) \approx \frac{e^2 v_F^2 N_F}{\Gamma_N} \quad (10.48)$$

和正常态中电子的电导率近似相等，与温度无关。 $\text{Re}\sigma_{ab}(T)$ 在本征区与温度无关的这种性质是玻恩散射极限下 d 波超导体的一个特征性质。当然，本征区也许很窄，这个不依赖于温度的平面电导也许只出现在一个很窄的温度区间，不足以说明问题。

在幺正散射极限， $\Gamma(\omega)$ 由 (8.46) 式给出，代入 (10.47) 式，近似到带头项可得

$$\begin{aligned} \text{Re}\sigma_{ab}(T) &\approx -\frac{4e^2 v_F^2 N_F}{\pi^2 \Delta_0^2 \Gamma_N} \int d\omega \omega^2 \ln^2 \frac{2\Delta_0}{|\omega|} \frac{\partial f}{\partial \omega} \\ &\approx \frac{4e^2 v_F^2 N_F k_B^2 T^2}{3\Delta_0^2 \Gamma_N} \ln^2 \frac{2\Delta_0}{k_B T}. \end{aligned} \quad (10.49)$$

σ_{ab} 是随 $T^2 \ln T$ 变化的函数，和玻恩极限的结果非常不一样。忽略到变化相对比较缓慢的对数修正， $\text{Re}\sigma_{ab}$ 近似是 T^2 的函数，这与无隙区中 $\text{Re}\sigma_{ab}$ 随温度变化行为是相近的。但 T^2 前的系数在这两个区域是不一样的。因此本征区的 T^2 行为并不是无隙区的延续。

零温低频下，准粒子的光导公式为

$$\text{Re}\sigma_\mu(\omega) = \frac{e^2 v_F^2}{4\pi\omega V} \sum_{\mathbf{k}} A(\mathbf{k}, \omega), \quad (10.50)$$

其中，

$$A(\mathbf{k}, \omega) = \int_{-\infty}^0 d\omega_1 \text{Retr} [G^R*(\mathbf{k}, \omega_1) - G^R(\mathbf{k}, \omega_1)] G^R(\mathbf{k}, \omega_1 + \omega). \quad (10.51)$$

在低频区间，准粒子的格林函数近似由 (8.41) 式给出，将其代入 (10.51) 式并对 ω_1 积分，可得

$$\begin{aligned} A(\mathbf{k}, \omega) &= \text{Re} \frac{2}{2ia\Gamma_0 + a^2\omega} \ln \frac{E_k^2 + \Gamma_0^2}{E_k^2 + (\Gamma_0 - i\omega)^2} \\ &\quad - \frac{1}{a^2\omega} \ln \frac{[E_k^2 + (\Gamma_0 + i\omega)^2] [E_k^2 + (\Gamma_0 - i\omega)^2]}{(E_k^2 + \Gamma_0^2)^2}. \end{aligned}$$

$A(\mathbf{k}, \omega)$ 的这个公式比较复杂，不易处理。但在低频下， $A(\mathbf{k}, \omega)$ 可按 ω 的幂次展开，前两项为

$$A(\mathbf{k}, \omega) = \frac{4\Gamma_0^2\omega}{(E_k^2 + \Gamma_0^2)^2} + \frac{2E_k^2 - \Gamma_0^2}{(E_k^2 + \Gamma_0^2)^4} \frac{8\alpha^2\Gamma_0^2\omega^3}{3} + o(\omega^5).$$

第一项给出零温下普适电导值，第二项是有限频率的修正项^[194]。在 $\Gamma_0 \ll \Delta_0$ 的条件下，光导值为

$$\text{Re}\sigma_{ab}(\omega) \approx \sigma_0 \left(1 - \frac{a^2\Gamma_0^2\omega^2}{2\Delta_0^4} + o(\omega^4) \right), \quad (\omega \ll \Gamma_0 \ll \Delta_0). \quad (10.52)$$

低频下，有限频率的修正是负的，和温度对电导的修正是不一样的。将这个结果与 (10.44) 式做比较，可以发现 $\text{Re}\sigma_{ab}$ 随温度和随频率的变化有一些相似的地方，但也有一些不相似的地方。相似的是 $\text{Re}\sigma_{ab}(T)$ 是随 T^2 变化，而 $\text{Re}\sigma(\omega)$ 是随 ω^2 变化的。不相似的是 $\text{Re}\sigma_{ab}(T)$ 是随温度增加而增加的，而 $\text{Re}\sigma(\omega)$ 是随频率增加而减小的。

10.5 高温超导体的低频电导行为

高温超导体的低频电导可通过表面电阻 R_s 测量来决定。在 YBCO 和 BSCCO 单晶，实验发现其表面电阻在 T_c 以下不到 $T_c/5$ 的温度区间减小了几乎四个数量级^[46, 66]。 R_s 的这种极其迅速的衰减意味着准粒子的寿命在 T_c 以下有非常迅速的增加，不同于通常的金属或合金超导体。但 R_s 在这种迅速减小之后，并不是继续减小，而是呈相对缓慢的增加，在大约 $T_c/3$ 处达到一极大值，然后随温度降低线性衰减^[66]。

超导相中 R_s 正比于超导体的电导和磁场穿透深度的立方 $R_s \propto \sigma\lambda^3$ 。因此根据 R_s 和 λ 随温度的变化关系，能求出 σ 随温度的变化关系。

图 10.4 所示，是高温超导体沿 CuO₂ 面和 *c* 轴方向的微波电导随温度变化的典型行为。沿 CuO₂ 面方向，对应于 R_s 随温度的非单调行为， $\text{Re}\sigma_{ab}$ 也呈现出非单调的温度变化行为。在 T_c 之下， $\text{Re}\sigma_{ab}$ 首先是随温度的降低而快速增加，在 $T \approx T_c/3$ 处达到一个最大值，然后降低，在低温呈线性温度依赖关系。

$\text{Re}\sigma_{ab}$ 随温度的这种非单调变化关系是超导准粒子寿命增加而热激发密度减小相互抵消造成的，图 10.4 可用如下推广的 Drude 公式来理解：

$$\text{Re}\sigma_{ab} = \frac{e^2 n_e \tau}{m^*}, \quad (10.53)$$

式中， n_e 是处于正常态的电子密度， τ 是准粒子的寿命。在超导态， n_e 是随温度的降低而减少的，而准粒子由于受到的散射减弱，其寿命 τ 是随温度的降低而增

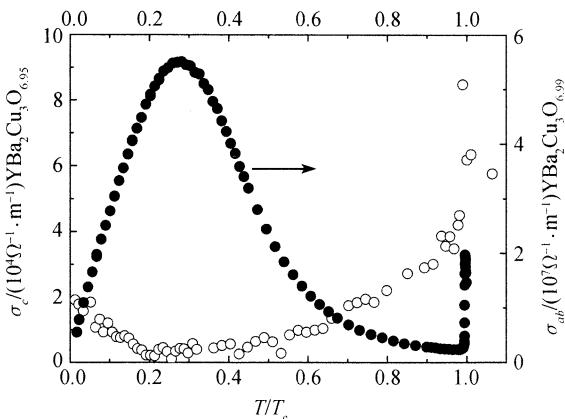


图 10.4 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ 超导体沿 CuO_2 面和 c 轴方向的微波电导随温度的变化关系

σ_{ab} 数据的测量频率为 1.14 GHz, σ_c 数据的测量频率为 22GHz. 此图系根据文献 [197] 所发表的结果和 UBC 实验组的主页 (<http://www.physics.ubc.ca/supercon/supercon.html>) 中公布的数据所画

加的. 在 T_c 附近, 超流电子密度很小, n_e 相对于正常态中电子密度降低的并不是很明显, 而 τ 随温度的降低增加很快, 因此 $\text{Re}\sigma_{ab}$ 在 T_c 以下首先是随温度的降低而增加的. 在低温下, 准粒子的寿命增加变得比较缓慢, 而准粒子的密度还在降低, 因此 $\text{Re}\sigma_{ab}$ 在低温下是随温度的降低而减小的.

图 10.4 简单明了, 物理上是对的. 但要从理论上对 $\text{Re}\sigma_{ab}$ 随温度的变化行为给出定量的描述却不容易. 特别是 $\text{Re}\sigma$ 在低温下的线性行为, 在理论上理解起来是有困难的.

当系统存在能隙时, $\text{Re}\sigma$ 在低温总是指数衰减的, 显然线性电导是不能用 s 波超导来解释的. 在 d 波超导体中, 弹性散射导致的 $\text{Re}\sigma$ 是随温度平方变化的, 因此用 d 波来解释 $\text{Re}\sigma$ 的线性温度行为也是有困难的. 这种困难是否能够在考虑非弹性散射或电子 – 电子相互作用之后消除有待进一步研究.

沿 c 轴方向, 高温超导体的电导随温度的变化与在 CuO_2 平面上的行为有很大的差异. 在 T_c 以下, 如图 10.4 所示, 不同于 CuO_2 平面方向电导随温度降低而上升的行为, 沿 c 轴方向的电导是随温度降低而降低的, 这是高温超导体的一个共性. 在低温下, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ 超导体 c 轴方向的电导随温度的降低没有继续降低, 反而上升 (见图 10.4). c 轴电导出现的这种非单调行为目前只在 YBCO 超导体中观察到, 在其他超导体中并不存在. 为什么 YBCO 超导体的 c 轴电导会出现这种非单调的变化行为, 其原因目前还不清楚, 有待详细的研究, 一种可能性是与这个系统中的本征磁性杂质散射有关.

高温超导体的 c 轴与 ab 平面上的电导表现出的完全迥异的温度依赖关系, 在

传统的输运理论框架中是很难理解的. 但考虑到高温超导体垂直于 CuO₂ 面的跳迁矩阵元的各向异性:

$$t_c = -t_{\perp} \cos^2(2\theta), \quad (10.54)$$

可以发现 *c* 轴与 *ab* 平面上的电导这种不同, 不仅能够得到定性的理解, 而且在适当的近似下还能对其行为做出定量的解释和预言 [198].

电导由流 – 流关联函数的虚部所决定. 如果只考虑相干的超导准粒子对电导的贡献, 那么在忽略顶角修正的近似下, 高温超导体沿 *c* 轴方向的电导将由 (10.55) 式决定:

$$\text{Re}\sigma_c = -\frac{\alpha_c}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \frac{\partial f(\omega)}{\partial \omega} \int_0^{2\pi} \frac{d\theta}{2\pi} \cos^4(2\theta) M(\theta) \quad (10.55)$$

式中,

$$M(\theta) = \frac{\pi}{\Gamma_\theta} \text{Re} \frac{(\omega + i\Gamma_\theta)^3 - \omega \Delta_0^2 \cos^2 2\theta}{\left[(\omega + i\Gamma_\theta)^2 - \Delta_0^2 \cos^2 2\theta \right]^{3/2}},$$

$\alpha_c = e^2 t_{\perp}^2 N_F / 4$. 在推导上面的公式时, 单电子的格林函数假设为

$$G_{\text{ret}}(k, \omega) = \frac{1}{\omega - \xi_k \tau_3 - \Delta_\theta \tau_1 + i\Gamma_\theta}, \quad (10.56)$$

其中 $\xi_k = \varepsilon_{ab}(k) - t_{\perp} \cos k_z \cos^2(\theta)$ 是电子的色散关系, Γ_θ 是准粒子的散射率, 在费米面上是方向角 θ 的函数.

在超导态, (10.55) 式中的积分不能解析算出. 不过, 当温度小于 T_c , 但比散射率 Γ_θ 大很多时, $T_c > T \gg \Gamma_\theta$, 可对 (10.55) 式右边的积分按 Γ_θ 做展开. 近似到 Γ_θ 的一阶项, $\text{Re}\sigma_c$ 为

$$\text{Re}\sigma_c \approx -\alpha_c \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \frac{\partial f(\omega)}{\partial \omega} \int_0^{2\pi} \frac{d\theta}{2\pi} \frac{\cos^4(2\theta)}{\Gamma_\theta} \text{Re} \frac{|\omega|}{\sqrt{\omega^2 - \Delta_\theta^2}}. \quad (10.57)$$

在超导体中, 准粒子在费米面上的平均散射率 $\tau_0^{-1} = \langle \Gamma_\theta \rangle_{\text{FS}}$ 可通过 CuO₂ 面内的微波电导 σ_{ab} 和超流密度实验数据, 并结合推广的 Durde 公式 (10.53), 估计出来. 对于最佳掺杂的 YBCO 超导体 [197], τ_0^{-1} 在低温下近似估计小于 1K, 随着温度的升高, Γ_0 会上升, 在 60K, τ_0^{-1} 大约为 6K. 这个估计说明 $T_c > T \gg \Gamma_\theta$ 的条件基本是成立的. 因此, 至少在不太低的温度, 上面取的 Γ_θ 一阶项近似是可接受的.

在高温超导体中, 实验发现 [200, 201] 电子的散射率 Γ_θ 是非常各项异性的, 电子的散射率沿能隙节点方向比沿能隙最大值的方向要小得多. 针对于散射率的这种

各向异性, Ioffe 和 Mills 提出了一个唯象的冷斑 (cold spot) 模型来描述它^[202]. 在这个模型中, Γ_θ 假设具有如下形式:

$$\Gamma_\theta = \Gamma_0 \cos^2 2\theta + \tau^{-1}(T), \quad (10.58)$$

其中, Γ_0 是描述 Γ_θ 各向异性强弱的常数, 基本不随温度变化, τ^{-1} 与角度无关, 但是温度的函数. Γ_θ 的这种冷斑形式, 是基于对实验结果的分析提出来的, 如何从理论上得到或证明其合理性还是一个需要解决的问题.

将 (10.58) 式代入 (10.57) 式, 并对 θ 积分, 可以证明 σ_c 近似由 (10.59) 式给出:

$$\text{Re}\sigma_c \approx \frac{9\alpha_c\zeta(3)T^3}{2\Gamma_0\Delta_0^3} - \frac{(2\ln 2)T\alpha_c}{\tau\Gamma_0^2\Delta_0} + \frac{\alpha_c\sigma_a}{\alpha_a\tau^2\Gamma_0^2}, \quad (10.59)$$

式中,

$$\sigma_a \approx -\frac{T\tau\alpha_a}{\Delta_0} \int_{-\infty}^{\infty} dx \frac{\partial f(xT)}{\partial x} \frac{|x|}{\sqrt{1+T^2\Gamma_0\tau x^2/\Delta_0^2}},$$

$$\alpha_a = e^2 v_F^2 N_F / 4, \zeta(3) = 1.202.$$

在高温极限, 当 $\Gamma_0\tau T^2/\Delta_0^2 \gg 1$ 条件满足时, $\text{Re}\sigma_c$ 主要由 (10.59) 式右边的第一项所决定. 这时, $\text{Re}\sigma_c$ 近似是随温度的三次方变化的:

$$\text{Re}\sigma_c \approx \frac{9\alpha_c\zeta(3)T^3}{2\Gamma_0\Delta_0^3}. \quad (10.60)$$

这是一个很有意义的结果, 它表明不同于 $\text{Re}\sigma_{ab}$, 当温度不太低时, $\text{Re}\sigma_c$ 在 T_c 以下是随温度降低而减小的, 与实验结果一致. 而且, 在上面的条件成立的前提下, σ_c 是近似随温度的三次方变化的, 并且不依赖散射率 τ^{-1} .

$\text{Re}\sigma_c$ 的这个普适的 T^3 规律是各向异性 c 轴电子跃迁元和各向异性电子散射相互作用的结果. 对于 YBCO 超导体, 由于 $\tau_0^{-1} > \tau^{-1}$, 因此当 $T/\Delta_0 \gg 1/\sqrt{\Gamma_0\tau_0}$ 条件成立时, $\Gamma_0\tau T^2/\Delta_0^2 \gg 1$ 的条件就自然满足. 从正常态的电阻, Ioffe 和 Mills 估计 Γ_0 在 0.6eV 左右^[202]. 如果取 60K 时 YBCO 的 $\tau_0^{-1} \sim 6\text{K}$ 代入上面的不等式, 那么 $1/\sqrt{\Gamma_0\tau_0}$ 估计在 0.03 左右. 因此, 对最佳掺杂的 YBCO 超导体, $\Gamma_0\tau T^2/\Delta_0^2 \gg 1$ 至少当 $T/\Delta_0 \gg 0.03$, 亦即 $T/T_c \gg 0.06$ 时, 是成立的.

图 10.5 是图 10.4 中 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.95}$ 的 $\text{Re}\sigma_c$ 实验结果与理论结果的比较^[198]. 在实验误差范围内, $\text{Re}\sigma_c$ 从 30K 一直到 T_c 都与理论所预期的 T^3 规律符合. 这个 T^3 普适规律与 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$ 和其他超导体的低频电导实验结果也是一致的^[199]. 理论和实验的符合又一次说明在分析 c 轴方向电子的动力学行为时, 必须考虑 c 轴电子跃迁矩阵元的各向异性. 同时, 它也为“冷斑”模型提供了进一步的理论支持.

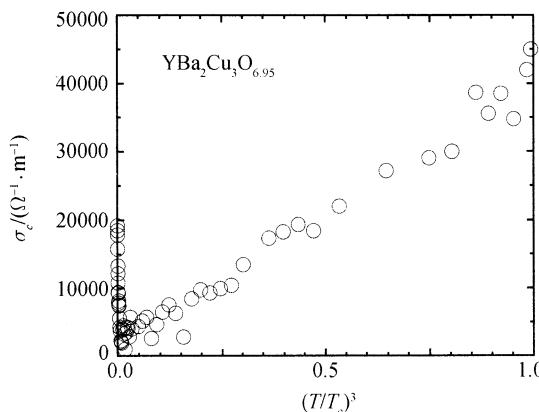


图 10.5 图 10.4 中的 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.95}$ 超导体 c 轴电导与温度的三次方依赖关系

低温下, 杂质散射通常变得更为重要, 会破坏 c 轴电导的普适行为. 因此, 低温下的 c 轴电导一般不具有普适性, 不同的材料会表现出不同的温度依赖关系.

10.6 热流密度

在超导状态, 存在超流, 系统不存在耗散, 零频下的电导为零, 但热导并不为零. 热导是系统对温度梯度的响应, 它的行为反映了系统准粒子激发的性质, 通过对热导的测量可以得到超导态的信息.

在一个 d 波超导体中, 热导具有一些特殊的性质. 例如, 在零温极限下, d 波超导体的热导是一个只依赖系统在能隙节点处的费米速度和能隙导数的普适量, 与系统中的杂质散射和库仑相互作用强弱基本无关. 在前面, 我们曾提到 d 波超导体的低频电导在零温极限下也是普适的, 但电导的普适性没有热导的普适性稳定, 相互作用和杂质的顶角修正会破坏电导的普适性, 但对热导的普适性影响则很小. 热导的这种普适行为一方面能用来帮助我们判断超导电子配对的对称性, 另一方面也可以用来从实验上确定 d 波超导体的基本参量, 例如在能隙节点处费米速度和能隙斜率的比值等.

像电导一样, 电子对热导的贡献由电子热流密度的关联函数所决定. 为此, 我们首先需要求出热流密度算符的形式.

热流密度反映的是系统能量在温度梯度下的转移, 与电流密度不同, 能流密度不仅与系统的动能有关, 而且与系统的相互作用有关. 因此, 对不同的物理系统, 热流密度的定义是不一样的. 但无论什么系统, 如果我们以费米能为基准度量系统的能量的话, 那么系统的能量密度和热流密度满足连续性方程

$$\dot{h}(\mathbf{r}) + \nabla \cdot \mathbf{j}_E(\mathbf{r}) = 0, \quad (10.61)$$

其中, $h(\mathbf{r})$ 是以费米能为参考点所定义的系统能量密度算符, \mathbf{j}_E 是热流密度算符。这是能流的连续性方程, 与电荷的连续性方程相似, 热流密度 \mathbf{j}_E 的表达式通常就是根据这个方程求得。

在动量空间, 能量密度和热流密度由下面的式子所定义:

$$h(q) = \int d\mathbf{r} e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} h(\mathbf{r}),$$

$$\mathbf{j}_E(q) = \int d\mathbf{r} e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} \mathbf{j}_E(\mathbf{r}).$$

将其代入 (10.61) 式中, 就可得到热流密度连续性方程在动量空间的表达式

$$\dot{h}(q) + i\mathbf{q} \cdot \mathbf{j}_E(q) = 0. \quad (10.62)$$

下面我们推导 d 波超导体在平均场近似下热流密度算符的表达式。这里有两种方法可以用。第一种方法是直接从 d 波超导体的 BCS 平均场哈密顿量出发, 根据电子算符的运动方程和连续性方程推导 \mathbf{j}_E 的表达式。第二种方法是从未做平均场近似的 BCS 型哈密顿量出发, 结合相应的电子算符的运动方程, 首先得到未做平均场近似的热流密度算符的表达式, 然后对该表达式中含四个算符乘积的项做平均场近似, 求出实用的热流密度 \mathbf{j}_E 的表达式。这两种方法得到的结果是一样的, 文献中通常介绍的是第二种方法 [203, 204], 但第一种方法的公式推导更简单一些。下面我们用第一种方法来推导热流密度 \mathbf{j}_E 的表达式。

让我们考虑如下 BCS 平均场近似的哈密顿量:

$$H = \sum_{k\sigma} \xi_k c_{k\sigma}^\dagger c_{k\sigma} + \sum_k \Delta_k \left(c_{k\uparrow}^\dagger c_{-k\downarrow}^\dagger + c_{-k\downarrow} c_{k\uparrow} \right). \quad (10.63)$$

为了方便起见, 我们假设能隙函数 $\Delta_{-k} = \Delta_k$ 在动量空间是反演不变的。通过算符在动量和实空间之间的转换关系:

$$c_{\mathbf{r}\sigma} = \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_k e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} c_{k\sigma},$$

$$c_{k\sigma} = \frac{1}{\sqrt{V}} \int d\mathbf{r} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} c_{\mathbf{r}\sigma},$$

可以证明与 H 对应的能量密度为

$$h(\mathbf{r}) = \frac{1}{V} \sum_{kk'} e^{-i(k-k')\mathbf{r}} \left(\sum_{\sigma} \frac{\xi_k + \xi_{k'}}{2} c_{k\sigma}^\dagger c_{k'\sigma} + \frac{\Delta_k + \Delta_{k'}}{2} c_{-k'\uparrow}^\dagger c_{k\downarrow}^\dagger + \frac{\Delta_k + \Delta_{k'}}{2} c_{-k\downarrow} c_{k'\uparrow} \right),$$

并且 $h(\mathbf{r}) = h^\dagger(\mathbf{r})$ 是厄米的。在动量空间, 与之对应的能量密度则为

$$h(q) = \sum_k \left(\sum_{\sigma} \frac{\xi_k + \xi_{k+q}}{2} c_{k\sigma}^\dagger c_{k+q\sigma} + \frac{\Delta_{-k} + \Delta_{-k-q}}{2} c_{-k-q\uparrow}^\dagger c_{k\downarrow}^\dagger + \frac{\Delta_k + \Delta_{k+q}}{2} c_{-k\downarrow} c_{k+q\uparrow} \right). \quad (10.64)$$

对 (10.64) 式两边求时间的导数，并利用电子算符的运动方程

$$i\dot{c}_{k\sigma} = [c_{k\sigma}, H] = \xi_k c_{k\sigma} + \delta_{\sigma\uparrow} \Delta_k c_{-k\downarrow}^\dagger - \delta_{\sigma\downarrow} \Delta_{-k} c_{-k\uparrow}^\dagger, \quad (10.65)$$

$$i\dot{c}_{k\sigma}^\dagger = [c_{k\sigma}^\dagger, H] = -\xi_k c_{k\sigma}^\dagger - \delta_{\sigma\uparrow} \Delta_k c_{-k\downarrow} + \delta_{\sigma\downarrow} \Delta_{-k} c_{-k\uparrow}, \quad (10.66)$$

可以得到 h 对时间的导数为

$$\begin{aligned} \dot{h}(q) &= \sum_{k\sigma} \frac{\xi_{k+q} - \xi_k}{2} \left(c_{k\sigma}^\dagger \dot{c}_{k+q\sigma} - \dot{c}_{k\sigma}^\dagger c_{k+q\sigma} \right) \\ &+ \sum_k \frac{\Delta_{k+q} - \Delta_k}{2} \left(\dot{c}_{-k-q\uparrow}^\dagger c_{k\downarrow}^\dagger - c_{-k-q\uparrow}^\dagger \dot{c}_{k\downarrow}^\dagger + c_{-k\downarrow} \dot{c}_{k+q\uparrow} - \dot{c}_{-k\downarrow} c_{k+q\uparrow} \right) \end{aligned} \quad (10.67)$$

在 $q \rightarrow 0$ 极限下，

$$\xi_{k+q} - \xi_k = \mathbf{q} \cdot \partial_k \xi_k,$$

$$\Delta_{k+q} - \Delta_k = \mathbf{q} \cdot \partial_k \Delta_k.$$

由此结合连续性方程，我们就可得到长波极限下热流密度的表达式：

$$\begin{aligned} \mathbf{j}_E(q) &= \frac{i}{2} \sum_{k\sigma} \partial_k \xi_k \left(c_{k\sigma}^\dagger \dot{c}_{k+q\sigma} - \dot{c}_{k\sigma}^\dagger c_{k+q\sigma} \right) \\ &+ \frac{i}{2} \sum_k \partial_k \Delta_k \left(\dot{c}_{-k-q\uparrow}^\dagger c_{k\downarrow}^\dagger - c_{-k-q\uparrow}^\dagger \dot{c}_{k\downarrow}^\dagger + c_{-k\downarrow} \dot{c}_{k+q\uparrow} - \dot{c}_{-k\downarrow} c_{k+q\uparrow} \right). \end{aligned} \quad (10.68)$$

对时间做傅里叶变换，

$$\begin{aligned} c_{k\sigma}(t) &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int d\omega e^{-i\omega t} c_{k\sigma}(\omega), \\ c_{k\sigma}^\dagger(t) &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int d\omega e^{i\omega t} c_{k\sigma}^\dagger(\omega), \end{aligned}$$

就得到我们要求的热流密度的表达式：

$$\begin{aligned} \mathbf{j}_E(q, \Omega) &= \int dt e^{i\Omega t} \mathbf{j}_E(q, t) \\ &= \sum_k \int d\omega \left(\omega + \frac{\Omega}{2} \right) \left\{ (\partial_k \xi_k) \sum_\sigma c_{k\sigma}^\dagger(\omega) c_{k+q\sigma}(\omega + \Omega) \right. \\ &\quad \left. - (\partial_k \Delta_k) \left[c_{-k-q\uparrow}^\dagger(\omega) c_{k\downarrow}^\dagger(-\omega - \Omega) + c_{-k\downarrow}(\omega + \Omega) c_{k+q\uparrow}(-\omega) \right] \right\}. \end{aligned} \quad (10.69)$$

这个结果也可先从未做平均场近似的 BCS 型哈密顿量出发，利用运动方程，在得到能量密度随时间的导数的公式后再做平均场近似得到。在文献 [204] 中， \mathbf{j}_E 的公

式就是通过这种方法得到的。当然，这两种方法所得到的结果是完全一致的。不同之处，一个是对哈密顿量做平均场近似，一个是对热流密度做平均场近似。另外一点不同是，在文献 [204] 中，动能项完全取成了自由空间中电子动能的形式，而我们这里电子的色散关系 ξ_k 是任意的。因此，我们这里得到的结果 (10.69) 式适用范围更广些。

10.7 热导在低温下的普适行为

根据线性响应理论，在没有电流的情况下，热导由 (10.70) 式所决定^[7]：

$$\kappa = \frac{1}{k_B \hbar T^2} \operatorname{Re} \Pi_E(\omega \rightarrow 0), \quad (10.70)$$

其中 Π_E 是热极化函数，由 (10.71) 式定义的热流密度的流 - 流关联函数所决定：

$$\Pi_E(i\omega_n) = \frac{i}{i\omega_n \beta} \int_0^\beta d\tau e^{i\omega_n \tau} \langle T_\tau j_E^\mu(\tau) j_E^\mu(0) \rangle, \quad (10.71)$$

式中 $j_E = j_E(q=0)$ 。

在虚时空间，

$$\begin{aligned} c_{k\sigma}(i\omega_m) &= \int_0^\beta d\tau e^{i\omega_m \tau} c_{k\sigma}(\tau), \\ c_{k\sigma}(\tau) &= \frac{1}{\beta} \sum_{\omega_m} e^{-i\omega_m \tau} c_{k\sigma}(i\omega_m). \end{aligned}$$

热流密度 (10.68) 式则变为，

$$\begin{aligned} j_E(\tau) &= \frac{1}{2\beta^2} \sum_{k\omega'_m \omega_m} (\omega_m + \omega'_m) e^{i(\omega_m - \omega'_m)\tau} \left\{ \sum_{\sigma} (\partial_k \xi_k) c_{k\sigma}^\dagger(i\omega_m) c_{k\sigma}(i\omega'_m) \right. \\ &\quad \left. + (\partial_k \Delta_k) \left[c_{k\uparrow}^\dagger(i\omega_m) c_{-k\downarrow}^\dagger(-i\omega'_m) - c_{-k\downarrow}(-i\omega'_m) c_{k\uparrow}(i\omega_m) \right] \right\}. \end{aligned} \quad (10.72)$$

将 (10.72) 式代入 (10.71) 式，经过简单运算可得

$$\begin{aligned} \Pi_E(i\omega_n) &= -\frac{i}{4i\omega_n \beta^2} \sum_{k\omega_m} (2\omega_m + \omega_n)^2 \\ &\quad \times \left[(\partial_{k_\mu} \xi_k)^2 \operatorname{tr} G(k, i\omega_m) \sigma_3 G(k, i\omega_m + i\omega_n) \sigma_3 \right. \\ &\quad \left. + (\partial_{k_\mu} \Delta_k)^2 \operatorname{tr} G(k, i\omega_m) \sigma_1 G(k, i\omega_m + i\omega_n) \sigma_1 \right], \end{aligned} \quad (10.73)$$

式中格林函数 $G(k, i\omega_n)$ 的定义为

$$G(k, i\omega_n) = -\frac{1}{\beta} \left\langle : \begin{pmatrix} c_{k\uparrow}(i\omega_n) \\ c_{-k\downarrow}^\dagger(-i\omega_n) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_{k\uparrow}^\dagger(i\omega_n) & c_{-k\downarrow}(-i\omega_n) \end{pmatrix} : \right\rangle. \quad (10.74)$$

: 表正规排序.

利用格林函数的谱表示

$$G(k, i\omega_m) = -\int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{\pi} \frac{\text{Im}G^R(k, \omega)}{i\omega_m - \omega},$$

可将 (10.73) 式进一步写成下面的形式:

$$\begin{aligned} \Pi_E(i\omega_n) = & \frac{i}{i\omega_n 4\pi^2 \beta} \sum_k \int_{-\infty}^{\infty} d\omega d\omega' \frac{(2\omega + i\omega_n)^2 f(\omega) - (2\omega' - i\omega_n)^2 f(\omega')}{\omega + i\omega_n - \omega'} \\ & \times \left[(\partial_{k_\mu} \xi_k)^2 \text{tr} \text{Im}G^R(k, \omega) \sigma_3 \text{Im}G^R(k, \omega') \sigma_3 \right. \\ & \left. + (\partial_{k_\mu} \Delta_k)^2 \text{tr} \text{Im}G^R(k, \omega) \sigma_1 \text{Im}G^R(k, \omega') \sigma_1 \right], \end{aligned}$$

做解析延拓 $i\omega_n \rightarrow \omega + i\delta$, 并取 $\omega \rightarrow 0$ 极限, 上式可得到化简, 其实部为

$$\begin{aligned} \text{Re}\Pi_E(\omega \rightarrow 0) = & -\frac{1}{\pi\beta} \sum_k \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \omega^2 \frac{\partial f(\omega)}{\partial \omega} \\ & \times \left[(\partial_{k_\mu} \xi_k)^2 \text{tr} \text{Im}G^R(k, \omega) \sigma_3 \text{Im}G^R(k, \omega) \sigma_3 \right. \\ & \left. + (\partial_{k_\mu} \Delta_k)^2 \text{tr} \text{Im}G^R(k, \omega) \sigma_1 \text{Im}G^R(k, \omega) \sigma_1 \right]. \quad (10.75) \end{aligned}$$

在零温极限下, $-\partial f(\omega)/\partial \omega \rightarrow \delta(\omega)$, 我们可以令 (10.75) 式后边括号中格林函数的 $\omega = 0$. 进一步利用积分公式

$$\int_{-\infty}^{\infty} d\omega \omega^2 \frac{\partial f(\omega)}{\partial \omega} = -\frac{\pi^2}{3\beta^2},$$

则可将 $\text{Re}\Pi_E$ 化简为

$$\begin{aligned} \text{Re}\Pi_E(\omega \rightarrow 0) = & \frac{\pi}{3\beta^3} \sum_k \left[(\partial_{k_\mu} \xi_k)^2 \text{tr} \text{Im}G^R(k, 0) \sigma_3 \text{Im}G^R(k, 0) \sigma_3 \right. \\ & \left. + (\partial_{k_\mu} \Delta_k)^2 \text{tr} \text{Im}G^R(k, 0) \sigma_1 \text{Im}G^R(k, 0) \sigma_1 \right]. \quad (10.76) \end{aligned}$$

零频下的推迟格林函数由 (10.77) 式给出:

$$G^R(k, 0) = \frac{1}{-\xi_k \sigma_3 - \Delta_k \sigma_1 + i\Gamma}, \quad (10.77)$$

其中 $\Gamma = \Gamma(\omega = 0)$ 是准粒子的散射率. 将 (10.77) 式代入 (10.76) 式可得

$$\text{Re}\Pi_E(\omega \rightarrow 0) = \frac{\pi}{3\beta^3} \sum_{k\mu} \frac{\Gamma^2}{(\Gamma^2 + E_k^2)^2} \left[(\partial_{k_\mu} \xi_k)^2 + (\partial_{k_\mu} \Delta_k)^2 \right]. \quad (10.78)$$

当 Γ 很小时, (10.78) 式中对动量 k 的求和主要由节点附近的低能激发所决定. 这时

$$\begin{aligned} \sum_\mu (\partial_{k_\mu} \xi_k)^2 &\approx \hbar^2 v_F^2, \\ \sum_\mu (\partial_{k_\mu} \Delta_k)^2 &\approx \hbar^2 v_2^2. \end{aligned}$$

同时, 对动量 k 的求和可近似在 4 个能隙节点附近独立做. 由于 ξ_k 和 Δ_k 的导数在节点处是相互正交的, 因此

$$\sum_k \approx 4 \int \frac{dk_1 dk_2}{4\pi^2} = \frac{1}{\pi^2} \int \frac{d\xi d\Delta}{\hbar^2 v_F v_2},$$

其中 k_1 和 k_2 分别是 ξ_k 和 Δ_k 切线方向上的波矢. 由此可得

$$\text{Re}\Pi_E(\omega \rightarrow 0) \approx \frac{1}{3\pi\beta^3} \frac{v_F^2 + v_2^2}{v_F v_2} \int d\xi d\Delta \frac{\Gamma^2}{(\Gamma^2 + \xi^2 + \Delta^2)^2}. \quad (10.79)$$

一般而言, 上式右边的积分是 Γ 的函数. 但从量纲上分析, 这个积分的结果应是无量纲的, 因此可以期望这个积分结果是不依赖 Γ 的, 直接积分可证明的确如此,

$$\int d\xi d\Delta \frac{\Gamma^2}{(\Gamma^2 + \xi^2 + \Delta^2)^2} = 2\pi \int_0^\infty E dE \frac{\Gamma^2}{(\Gamma^2 + E^2)^2} = \pi. \quad (10.80)$$

将上面的结果代入 (10.70) 式, 我们就得到零温极限下热导的公式为

$$\frac{\kappa}{T} \approx \frac{k_B^2}{3\hbar} \frac{v_F^2 + v_2^2}{v_F v_2}. \quad (10.81)$$

这个结果表明 κ 是只依赖系统基本参量 v_F 和 v_2 , 而不依赖于准粒子的散射率 Γ 的一个普适量. 这个结果最早由 Durst 和 Lee 得到 [204]. 同时他们还证明这个结果非常稳定, 在最低阶近似下, 杂质散射的顶角修正以及库仑相互作用对这个公式没有修正. 因此, 热导比电导更适合用于检验准粒子电导的普适性.

图 10.6 为纯的或用 Zn 部分取代 Cu 后 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.9}$ 超导体在零温极限下的普适热导系数 κ_e/T 随散射率 Γ_ρ 的变化规律 [205]. Γ_ρ 是通过零温极限下的剩余电阻值计算出来的, Zn 的浓度越高, Γ_ρ 越大. 3% 的 Zn 对 T_c 的压制为 20%. 在

实验误差范围内, κ/T 在零温下的值基本不随 Γ_ρ 变化, 证明如理论所预言的, 低温下的热导的确是普适的。同样的普适行为也在 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ 超导体中得到证实 [206]。这里有一点需要强调指出, 这四种样品的 T_c 是不一样的, Δ_0/v_F 或 v_2/v_F 的值也会随着 Zn 掺杂浓度的变化发生变化, 因此普适性并不是要求零温下 κ/T 完全不随 Γ_ρ 变化。

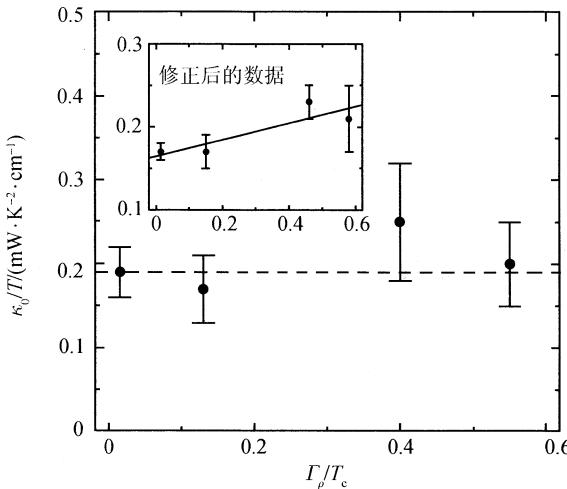


图 10.6 $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x)_3\text{O}_{6.9}$ 超导体零温极限下的线性热导系数 κ_e/T 随散射率 Γ_ρ/T_c 的变化 (引自文献 [205])

四个样品的 Zn 含量分别为 $x = 0, 0.006, 0.02, 0.03$. x 越大 Γ_ρ 越大。

插图为考虑样品几何因子修正后的值

普适热导公式 (10.81) 表明可以通过热导实验来确定 v_2/v_F 的比值, 并由此根据 ARPES 定出的 v_F 值, 进一步确定 v_2 或 Δ_0 的值。基于这种想法, Sutherland 等 [207] 测量了 YBCO 和 LSCO 超导体的电导随掺杂浓度的变化。他们发现, κ/T 在零温极限下的值随着掺杂浓度的降低而减小, 但即使在非常低掺杂浓度下也是有限的。他们的结果说明, 超导能隙节点在整个掺杂区间都存在。根据测量的结果, 他们计算了 Δ_0 随掺杂浓度的变化规律, 发现和 BCS 理论的结果不一样, Δ_0 并不是正比于 T_c , 而是随着掺杂浓度降低而增加的, 并且与 ARPES 和其他实验测得的赝能隙随掺杂浓度的变化是定量一致的。因为低温 κ/T 测量的是能隙节点附近的准粒子激发, 因此由普适 (10.81) 式得到的 Δ_0 应是节点附近能隙的振幅或斜率, 这个值与 ARPES 等得到的最大赝能隙值一样, 表明超导能隙和赝能隙之间存在内禀的联系, 可能起源于相同的物理原因。

第 11 章 拉曼光谱

11.1 拉曼响应函数

当一束光照射到固体中，由于受到电子和其他元激发的作用，光会受到散射，拉曼散射测量的是由于非弹性散射所导致的光的散射截面。通过对拉曼光谱的分析，能够得到关于晶体中电子、声子以及磁激发结构的信息，是固体研究的常规手段。在超导相中，超导电子配对对光与电子的相互作用有很强的影响，因此拉曼光谱也是研究超导电子配对的对称性和机理的一个重要手段，并且在常规和高温超导体的研究中发挥了重要的作用。

在晶体中，光与电子的相互作用由如下哈密顿量定义

$$H_I = H_1 + H_2 \quad (11.1)$$

$$H_1 = -\frac{e}{\hbar c} \sum_q J_{\alpha,q} A_{\alpha,-q} \quad (11.2)$$

$$H_2 = \frac{e^2}{2\hbar^2 c^2} \sum_{q_1 q_2} \tau_{q_1+q_2}^{\alpha\beta} A_{\alpha,-q_1} A_{\beta,-q_2}, \quad (11.3)$$

其中， $J_{\alpha,q}$ 为流算符，定义为

$$J_{\alpha,q} = \sum_k \frac{\partial \varepsilon_k}{\partial k_\alpha} c_{k+\frac{q}{2},\sigma}^\dagger c_{k-\frac{q}{2},\sigma},$$

$\tau_{q_1+q_2}^{\alpha\beta}$ 是一个二阶张量，

$$\tau_q^{\alpha\beta} = \sum_k \frac{\partial^2 \varepsilon_k}{\partial k_\alpha \partial k_\beta} c_{k+\frac{q}{2},\sigma}^\dagger c_{k-\frac{q}{2},\sigma}. \quad (11.4)$$

(重复极化指标要求和)。如果 $\varepsilon_k = k^2/2m$ ，那么 $\tau_q^{\alpha\beta}$ 正比于密度矩阵。为了从微观角度研究光的散射过程，电磁场 $A_{\alpha,q}$ 必须是量子化的。如果定义 a_{q,e_α} 和 a_{q,e_α}^\dagger 分别是极化矢量为 e_α 光子的湮没和产生算符，那么根据电磁场的麦克斯韦方程可以证明

$$A_{\alpha,q} = g_q e_\alpha (a_{q,e_\alpha} + a_{-q,e_\alpha}^\dagger), \quad (11.5)$$

其中，

$$g_q = \sqrt{\frac{hc^2}{\omega_q V}},$$

$\omega_q = c|q|$ 是光子的能量, V 是系统的体积.

拉曼散射系统包括入射或出射光以及受散射的电子系统两部分. 如果初态光子的能量、动量和极化方向为 (ω_i, k_i, e^I) , 初始电子态为 $|i\rangle$, 那么系统的初态波函数为

$$|I\rangle = a_{k_i, e^I}^\dagger |i\rangle.$$

同样, 由能量、动量和极化方向为 (ω_f, k_f, e^S) 的散射光子和散射后电子态 $|f\rangle$ 所组成的系统末态波函数为

$$|F\rangle = a_{k_f, e^S}^\dagger |f\rangle.$$

光在固体中的散射涉及初态和末态两个光子, 因此拉曼散射测量的是电磁场 A_k 的二阶响应. A_k 的二阶响应可通过 H_2 的一级微扰和是 H_1 的二级微扰实现. H_1 的二级微扰要经过一个中间态才能实现, 在这个过程中, 电子要吸收或释放一个(虚)光子, 当吸收或释放的光子能量和中间态与初态电子能量差相等时, 系统会发生共振跃迁, 因此, 这是一个共振散射过程. H_2 的一级微扰过程无须通过一个中间态就能实现, 只要满足能量和动量守恒, 对初末态的电子状态没有特殊要求, 这个过程是非共振的.

描述拉曼散射的一个重要物理量是系统从初态 $|I\rangle$ 到末态 $|F\rangle$ 的跃迁概率 $R_{I,F}$. 这个跃迁概率, 根据费米黄金法则, 等于

$$R_{I,F} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle F|M|I\rangle|^2 \delta(E_I - E_F), \quad (11.6)$$

M 为有效的散射算符. 如果我们用 $\langle F|M_N|I\rangle$ 和 $\langle F|M_R|I\rangle$ 分别表示非共振和共振散射对跃迁振幅 $\langle F|M|I\rangle$ 的贡献, 那么

$$\langle F|M|I\rangle = \langle F|M_N|I\rangle + \langle F|M_R|I\rangle.$$

根据微扰论, 可以证明非共振散射的跃迁振幅为

$$\langle F|M_N|I\rangle = \langle F|H_2|I\rangle = \frac{e^2 g_{k_i} g_{k_f} e_\alpha^I e_\beta^S}{\hbar^2 c^2} \langle f|\tau_q^{\alpha\beta}|i\rangle. \quad (11.7)$$

同样, 经过简单计算, 可以证明共振散射的跃迁振幅为

$$\begin{aligned} \langle F|M_R|I\rangle &= - \sum_J \langle F|H_1|J\rangle \frac{1}{E_J - E_I} \langle J|H_1|I\rangle \\ &= - \frac{e^2 g_{k_i} g_{k_f} e_\alpha^I e_\beta^S}{\hbar^2 c^2} \sum_l \left[\frac{\langle f|J_{\beta, k_f}|l\rangle \langle l|J_{\alpha, -k_i}^\alpha|i\rangle}{\varepsilon_l - \varepsilon_i - \omega_i} + \frac{\langle f|J_{\alpha, -k_i}|l\rangle \langle l|J_{\beta, k_f}|i\rangle}{\varepsilon_l - \varepsilon_i + \omega_f} \right]. \end{aligned} \quad (11.8)$$

将上面的结果代入 (11.6) 式，并考虑到初态电子的热平衡分布，就可得到光的动量和能量转移分别为 $q = k_i - k_f$ 和 $\omega = \omega_i - \omega_f$ 的散射概率：

$$\tilde{R}(q, \omega) = \frac{2\pi e^4}{\hbar^5 c^4} \sum_{i,f} \frac{e^{-\beta\varepsilon_i}}{Z} |g_{k_i} g_{k_f} e_\alpha^I e_\beta^S \langle f | T_q^{\alpha\beta} | i \rangle|^2 \delta(\varepsilon_f - \varepsilon_i - \omega), \quad (11.9)$$

Z 为配分函数，

$$\langle f | T_q^{\alpha\beta} | i \rangle = \langle f | \tau_q^{\alpha\beta} | i \rangle - \sum_l \left[\frac{\langle f | J_{\beta, k_f} | l \rangle \langle l | J_{\alpha, -k_i}^\alpha | i \rangle}{\varepsilon_l - \varepsilon_i - \omega_i} + \frac{\langle f | J_{\alpha, -k_i} | l \rangle \langle l | J_{\beta, k_f} | i \rangle}{\varepsilon_l - \varepsilon_i + \omega_f} \right]. \quad (11.10)$$

利用涨落 – 耗散定理

$$\sum_{ij} \frac{e^{-\beta\varepsilon_i}}{Z} |\langle j | \rho_\gamma(q) | i \rangle|^2 \delta(\varepsilon_f - \varepsilon_i - \omega) = -\frac{1}{\pi(1 - e^{-\beta\omega})} \text{Im}R(q, \omega), \quad (11.11)$$

可将 (11.9) 式进一步表示为 (11.12) 式：

$$\tilde{R}(q, \omega) = -\frac{2e^4 g_{k_i}^2 g_{k_f}^2}{\hbar^5 c^4 (1 - e^{-\beta\omega})} \text{Im}R(q, \omega), \quad (11.12)$$

其中， $R(q, \omega)$ 是 (推迟) 拉曼响应函数

$$R(q, t) = -i\theta(t) \langle [\rho_\gamma(q, t), \rho_\gamma(-q, 0)] \rangle, \quad (11.13)$$

的傅里叶变换。 $\rho_\gamma(q)$ 为拉曼密度算符，包含共振和非共振散射两部分。在忽略了表面反射的情况下，可以证明 $\tilde{R}(q, \omega)$ 正比于拉曼散射的微分截面：

$$\frac{\partial^2 \sigma}{\partial \Omega \partial \omega} \propto \tilde{R}(q, \omega). \quad (11.14)$$

因此，拉曼散射测量的就是拉曼响应函数 $R(q, \omega)$ 的性质。

在固体中，由于光速远大于电子的费米速度，因此经过散射，光的能量转移 ω 可以很大，但动量转移很小。动量转移 q 根据测不准原理大致估计是在磁场穿透深度倒数的量级，通常可近似取为零。在低温下，当动量转移很小并且入射光的频率远小于禁带宽度的情况下，不存在共振散射，这时，只需考虑非共振散射的贡献， $\rho_\gamma(q)$ 可取有效质量近似^[208]：

$$\rho_\gamma(q) = \sum_k \gamma_k c_{k+q/2}^\dagger c_{k-q/2}, \quad (11.15)$$

$$\gamma_k = \sum_{\alpha\beta} e_\beta^S \frac{\partial^2 \varepsilon_k}{\partial k_\alpha \partial k_\beta} e_\alpha^I. \quad (11.16)$$

当 $\gamma = 1$ 时, ρ_γ 就是电子密度算符

$$\rho_1(q) = \sum_k c_{k+q/2}^\dagger c_{k-q/2}. \quad (11.17)$$

很显然, 拉曼散射强度与入射和散射光的极化方向 e^I 和 e^S 有关, 因此通过调整入射和接收光的极化方向, 拉曼散射实验能够测量费米面上不同部位的准粒子对光的散射, 这对分析能隙函数在费米面上的变化关系是有用的. 对高温超导体, 入射和散射光的极化矢量通常选在 (100) , (010) , (110) 和 $(1\bar{1}0)$ 方向, 根据它们的不同组合, 实验能够直接测量或推断出拉曼响应函数在晶体不同对称模上的值.

高温超导研究中, 实验测量的主要是一类对称模式, 表 11.1 给出了实验上通常采用的入射和散射光的极化方向与探测的对称模式的关系. 在有效质量近似下, A_{1g} , B_{1g} 和 B_{2g} 三种对称模式拉曼顶角函数的公式为

表 11.1 拉曼散射实验常用线性极化的人射和散射光的极化方向及其对应的对称模式

	e^I	e^S
$A_{1g} + B_{2g}$	$\frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{x} + \hat{y})$	$\frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{x} + \hat{y})$
$A_{1g} + B_{1g}$	\hat{y}	\hat{y}
B_{1g}	$\frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{x} + \hat{y})$	$\frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{x} - \hat{y})$
B_{2g}	\hat{x}	\hat{y}

$$\gamma_k = \begin{cases} \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 \varepsilon_k}{\partial k_x^2} + \frac{\partial^2 \varepsilon_k}{\partial k_y^2} \right), & A_{1g}; \\ \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 \varepsilon_k}{\partial k_x^2} - \frac{\partial^2 \varepsilon_k}{\partial k_y^2} \right), & B_{1g}; \\ \frac{\partial^2 \varepsilon_k}{\partial k_x \partial k_y}, & B_{2g}. \end{cases} \quad (11.18)$$

显然, 顶角函数 γ_k 的形式依赖于能带结构. 但在费米面附近, γ_k 可用晶体的简谐模式作展开 [209], 取最低级近似, 则可将 γ_k 表示成下面的形式:

$$\gamma_k = \begin{cases} \gamma_0 + \gamma(A_{1g}) \cos(4\phi), & A_{1g}; \\ \gamma(B_{1g}) \cos(2\phi), & B_{1g}; \\ \gamma(B_{2g}) \sin(2\phi), & B_{2g}. \end{cases} \quad (11.19)$$

其中 $\phi = \arctan(k_y/k_x)$. γ_k 的这种表达式比较便于解析计算.

从 (11.19) 式可以看出, A_{1g} 模式探测的是光散射在费米面上的一个平均效应. B_{1g} 与 $d_{x^2-y^2}$ 波超导的对称性一样, 探测的主要是在能隙最大值附近准粒子激发对拉曼散射的贡献; 与之相反, B_{2g} 的顶角函数在能隙节点处最大, 探测的主要是在

$d_{x^2-y^2}$ 波能隙节点附近准粒子激发的贡献. 因此, 通过对这些模式, 特别是 B_{1g} 和 B_{2g} 模式的测量, 可以得到有关能隙函数的信息.

11.2 库仑相互作用对顶角的修正

在金属中, 光照射要导致电荷的涨落, 涨落电荷之间的长程库仑相互作用对拉曼散射有屏蔽效应, 会改变拉曼散射的强度, 这种长程电荷涨落效应在研究电子的拉曼散射谱的性质中必须加以考虑. 但在长波极限下, 库仑相互作用只与 A_{1g} 模有耦合, 会改变 A_{1g} 模式的拉曼散射谱的行为, 但对 B_{1g} , B_{2g} 等其他对称性较低的模式没有影响.

电荷涨落的库仑相互作用为

$$H_C = \frac{1}{2} \sum_q \rho_1(q) V_q \rho_1(-q), \quad (11.20)$$

$$V_q = 4\pi e^2 / q^2.$$

在考虑了如图 11.1 所示的库仑相互作用对顶角的修正之后, 拉曼响应函数则变为 [210, 211]

$$R(q, \omega) = R_{\gamma\gamma}^0 + R_{\gamma 1}^0 V_q R_{1\gamma}^0 + R_{\gamma 1}^0 V_q R_{11}^0 V_q R_{12}^0 + \dots$$

图 11.1 电荷涨落导致的长程库仑相互作用对拉曼响应函数的修正

$$R(q, \omega) = R_{\gamma\gamma}^0(q, \omega) + R_{\gamma 1}^0(q, \omega) [V_q + V_q R_{11}^0(q, \omega) V_q + \dots] R_{1\gamma}^0(q, \omega)$$

$$= R_{\gamma\gamma}^0(q, \omega) + \frac{R_{\gamma 1}^0(q, \omega) V_q R_{1\gamma}^0(q, \omega)}{1 - V_q R_{11}^0(q, \omega)} \quad (11.21)$$

式中, $R_{a,b}^0(q, \omega)$ 为不考虑库仑相互作用, 顶角函数分别为 a 和 b 的响应函数. 重新改写上式中的第二项, 可进一步将响应函数表示成下面的形式:

$$R(q, \omega) = R_{\gamma\gamma}^0(q, \omega) - \frac{R_{\gamma 1}^0(q, \omega) R_{1\gamma}^0(q, \omega)}{R_{11}^0(q, \omega)} + \frac{R_{\gamma 1}^0(q, \omega) R_{1\gamma}^0(q, \omega)}{R_{11}^0(q, \omega) [1 - V_q R_{11}^0(q, \omega)]}. \quad (11.22)$$

(11.22) 式右边的第三项正比于电荷密度 – 密度响应函数:

$$\chi(q, \omega) = \frac{R_{11}^0(q, \omega)}{1 - V_q R_{11}^0(q, \omega)}. \quad (11.23)$$

可以证明 $\chi(q, \omega)$ 在 $q \rightarrow 0$ 长波极限下等于零^[211], 因此, 在长波极限下拉曼响应函数仅由 (11.22) 式的前两项决定:

$$R(q, \omega) = R_{\gamma, \gamma}^0(q, \omega) - \frac{R_{\gamma, 1}^0(q, \omega)R_{1, \gamma}^0(q, \omega)}{R_{1, 1}^0(q, \omega)}. \quad (11.24)$$

(11.22) 式中, $R_{\gamma, 1}^0(q, \omega)$ 或 $R_{1, \gamma}^0(q, \omega)$ 涉及顶角函数 γ 在费米面上的平均, 因此只有 γ 函数中在费米面上平均不为零的分量才有贡献. B_{1g} , B_{2g} 及其他低对称模式的顶角函数在费米面上的平均为零, 电荷涨落对其修正也为零. 因此, 对于 B_{1g} 和 B_{2g} 模, 只有 (11.24) 式右边第一项有贡献.

电荷涨落对 A_{1g} 模式的顶角修正不为零, 将完全屏蔽掉 A_{1g} 顶角函数 (11.19) 式中与 ϕ 无关的部分, 只有 $\cos 4\phi$ 或更高谐波分量的项才对 A_{1g} 模的拉曼散射谱有贡献. 对 A_{1g} 模, 如果我们将其顶角函数写成下面的形式:

$$\gamma_k = \gamma_0 + \delta\gamma_k,$$

那么可以很容易就证明 γ_0 项对 $R(q, \omega)$ 没有贡献,

$$R(q, \omega) = R_{\delta\gamma, \delta\gamma}^0(q, \omega) - \frac{R_{\delta\gamma, 1}^0(q, \omega)R_{1, \delta\gamma}^0(q, \omega)}{R_{1, 1}^0(q, \omega)}. \quad (11.25)$$

11.3 d 波超导体的拉曼响应函数

计算拉曼响应函数, 可先求出与 $R_{\gamma_1 \gamma_2}^0(q, \omega)$ 对应的松原格林函数

$$R_{\gamma_1 \gamma_2}^0(q, \tau) = -\langle T_\tau \rho_{\gamma_1}(q, \tau) \rho_{\gamma_2}(-q, 0) \rangle. \quad (11.26)$$

然后将频率由虚轴延拓到实轴, 根据 (11.24) 式求出 $R_{\gamma_1 \gamma_2}(q, \omega)$ 的值.

将 $\rho_\gamma(q)$ 的定义式代入 (11.26) 式, 经过计算化简, 可以将 $R_{\gamma_1 \gamma_2}^0(q, \tau)$ 表示成下面的形式:

$$R_{\gamma_1 \gamma_2}^0(q, \tau) = \sum_k \gamma_{1k} \gamma_{2k} \text{tr} G\left(k + \frac{q}{2}, -\tau\right) \sigma_3 G\left(k - \frac{q}{2}, \tau\right) \sigma_3. \quad (11.27)$$

对虚时 τ 做傅里叶变换可得

$$\begin{aligned} R_{\gamma_1 \gamma_2}^0(q, i\omega_n) &= \int_0^\beta d\tau e^{i\omega_n \tau} R(q, \tau) \\ &= \frac{1}{\beta} \sum_{k \omega_m} \gamma_{1k} \gamma_{2k} \text{tr} G\left(k + \frac{q}{2}, i\omega_m\right) \sigma_3 G\left(k - \frac{q}{2}, i\omega_m + i\omega_n\right) \sigma_3. \end{aligned} \quad (11.28)$$

将 BCS 平均场近似下单粒子的格林函数带入 (11.28) 式，经过简单的计算和化简，我们就能得到理想 BCS 超导体 $R_{\gamma_1 \gamma_2}^0(q, i\omega_n)$ 的表达式。在零动量转移 $q \rightarrow 0$ 极限下，其结果为

$$R_{\gamma_1 \gamma_2}^0(0, i\omega_n) = \sum_k \gamma_{1k} \gamma_{2k} \frac{2\Delta_k^2}{i\omega_n E_k} \left(\frac{1}{i\omega_n + 2E_k} + \frac{1}{i\omega_n - 2E_k} \right) \tanh \frac{\beta E_k}{2}. \quad (11.29)$$

对其做解析延拓 $i\omega_n \rightarrow \omega + i\delta$ ，然后代入到 (11.24) 式，就得到推迟格林函数 $R^0(0, \omega)$ 的表达式：

$$R_{\gamma_1 \gamma_2}^0(0, \omega) = \sum_k \gamma_{1k} \gamma_{2k} \frac{2\Delta_k^2}{(\omega + i\delta) E_k} \left(\frac{1}{\omega + i\delta + 2E_k} + \frac{1}{\omega + i\delta - 2E_k} \right) \tanh \frac{\beta E_k}{2}.$$

其虚部为

$$\text{Im}R_{\gamma_1 \gamma_2}^0(0, \omega) = -\frac{4\pi}{\omega^2} \tanh \frac{\beta\omega}{4} \sum_k \gamma_{1k} \gamma_{2k} \Delta_k^2 [\delta(\omega - 2E_k) + \delta(\omega + 2E_k)], \quad (11.30)$$

(11.30) 式中的 γ_k 不包含与 ϕ 无关的高对称谐波分量， γ_k 在费米面上的平均为零。

低能极限下，对动量的求和可近似化简成对 ξ_k 的积分和对其他函数在费米面上的平均：

$$\sum_k A(\xi_k, \Delta_k) = \left\langle \frac{N_F}{2} \int d\xi A(\xi, \Delta_k) \right\rangle_{\text{FS}}.$$

由此，进一步利用 δ 函数的积分公式

$$\int d\xi \delta(\omega - 2E_k) = \text{Re} \frac{|\omega|}{2\sqrt{\omega^2 - 4\Delta_k^2}},$$

首先将 ξ_k 积掉，就可将 $\text{Im}R(0, \omega)$ 进一步化简为

$$-\text{Im}R(0, \omega) = \frac{\pi N_F}{\omega} \text{Re} \left\langle \frac{\gamma_k^2 \Delta_k^2}{\sqrt{\omega^2 - 4\Delta_k^2}} \right\rangle_{\text{FS}} \tanh \frac{\beta\omega}{4}. \quad (11.31)$$

对 $R_{\gamma_1 \gamma_2}^0(0, \omega)$ 的实部，可先积掉 ξ_k ，将其化简。在零温下，结果为

$$\text{Re}R_{\gamma_1 \gamma_2}^0(0, \omega) = \begin{cases} - \left\langle \frac{4\gamma_{1k} \gamma_{2k} N_F \Delta_k^2}{\omega \sqrt{4\Delta_k^2 - \omega^2}} \arctan \frac{\omega}{\sqrt{4\Delta_k^2 - \omega^2}} \right\rangle_{\text{FS}}, & \omega^2 < 4\Delta_k^2; \\ - \left\langle \frac{2\gamma_{1k} \gamma_{2k} N_F \Delta_k^2}{\omega \sqrt{\omega^2 - 4\Delta_k^2}} \ln \frac{\omega - \sqrt{\omega^2 - 4\Delta_k^2}}{\omega + \sqrt{\omega^2 - 4\Delta_k^2}} \right\rangle_{\text{FS}}, & \omega^2 > 4\Delta_k^2. \end{cases} \quad (11.32)$$

对各向同性 s 波超导体, $\Delta_k = \Delta$, 很容易就可证明只要 γ_k 费米面上的平均为零, 那么 $R_{\gamma,1}^0(0, \omega) = 0$. 这时, 拉曼响应函数完全由 (11.24) 式右边的第一项给出, 因此

$$-\text{Im}R(0, \omega) = \theta(|\omega| - 2\Delta) \frac{\pi N_F \Delta^2 \langle \gamma_k^2 \rangle_{\text{FS}}}{\omega \sqrt{\omega^2 - 4\Delta^2}} \tanh \frac{\beta\omega}{4}. \quad (11.33)$$

$\text{Im}R(0, \omega)$ 在 $|\omega| < 2\Delta$ 时为零; 但当 ω 大于并趋向于 2Δ 时, 无论对于哪种对称模式, $\text{Im}R(0, \omega)$ 都是平方根发散的.

对于 d 波超导体, 不存在 ω 的阈值, 但由于超导准粒子态密度在 $\omega = \Delta_0$ 处发散, B_{1g} 的 $\text{Im}R(0, \omega)$ 在 $\omega = 2\Delta_0$ 处存在发散, 不过不是 s 波超导体的平方根发散, 而是对数发散. B_{2g} 的顶角函数在最大能隙点为零, 抵消了态密度的发散, 因此 B_{2g} 的 $\text{Im}R(0, \omega)$ 在 $\omega = 2\Delta_0$ 处不存在发散, 而且峰值的频率不在 $\omega = 2\Delta_0$ 处. B_{2g} 模的峰值频率是顶角函数 γ_k^2 与态密度在费米面上的平均, 近似在 $\omega \sim 1.6\Delta_0$ 附近 (图 11.2).

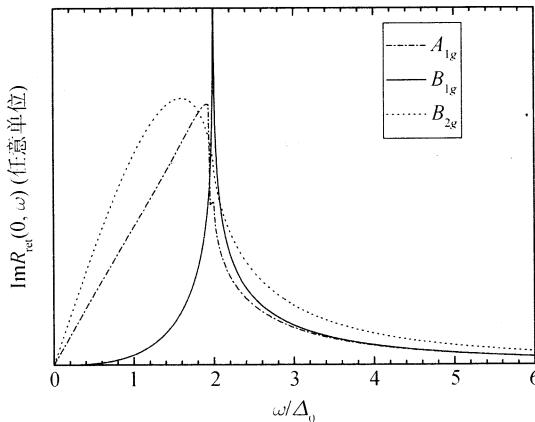


图 11.2 零温下理想 d 波超导体的拉曼散射谱

顶角函数由 (11.19) 式给出

库仑相互作用对长波极限下的拉曼散射截面影响很大, 它将完全屏蔽掉有效质量的长波涨落部分 (即 γ_k 中和 ϕ 无关的部分). 在不考虑库仑屏蔽的情况下, A_{1g} 的散射谱在 $\omega = 2\Delta_0$ 也会出现对数发散. 考虑了库仑屏蔽后, 这种发散被消除. 对于由 (11.19) 式所决定的 A_{1g} 顶角函数, 即 $\gamma_k = \gamma_0 + \gamma(A_{1g}) \cos(4\phi)$, A_{1g} 散射谱的峰值依然在 $\omega = 2\Delta_0$ 处 (图 11.2). 但如果 A_{1g} 的顶角还包含 $\cos(8\phi)$ 或更高谐波相位 (在实际材料中, 这些高谐波项总是存在的), A_{1g} 散射谱的峰将向 $\omega < 2\Delta_0$ 移动. 因此, 在实际的材料中, A_{1g} 的峰一般出现在 $\omega < 2\Delta_0$ 处.

实验上, A_{1g} 的谱不是直接测量的, 通常要通过测量 $e^I = e^S = \hat{y}$ 或 $(\hat{x} + \hat{y})/\sqrt{2}$ 的谱, 然后减去 B_{1g} 或 B_{2g} 的贡献得到. 这个相减的过程会带来一定的误差. 此

外, A_{1g} 的响应函数对高次谐波的贡献比较敏感, 因此对实验的解释相对也比较困难些.

低温下, 当 $\omega \ll 2\Delta_0$ 时, d 波超导体 B_{1g} 的拉曼响应函数对 ω 依赖关系和 A_{1g} 与 B_{2g} 的拉曼响应函数对 ω 依赖关系不一样. 由于 B_{1g} 的顶角函数 $\gamma_k = \gamma(B_{1g}) \cos(2\phi)$ 与 $d_{x^2-y^2}$ 波超导能隙函数的对称性完全一致, 能隙节点附近超导准粒子对拉曼散射谱的贡献被抑制, 因此 B_{1g} 的低能响应谱要比 B_{2g} 和 A_{1g} 弱很多. 对于 A_{1g} 和 B_{2g} 模式, 由于 d 波超导体的低能态密度是线性的, 很容易证明其响应函数低能下也是随 ω 线性变化的. 从量纲上分析, 也可以证明 B_{1g} 的低能拉曼响应是随 ω^3 变化的:

$$-\text{Im}R(0, \omega) = \begin{cases} \frac{\pi N_F \gamma^2(B_{2g})}{16\Delta_0} \omega \tanh \frac{\beta\omega}{4}, & B_{2g}; \\ \frac{3\pi N_F \gamma^2(B_{1g})}{128\Delta_0} \omega^3 \tanh \frac{\beta\omega}{4}, & B_{1g}. \end{cases} \quad (11.34)$$

B_{1g} 的拉曼散射截面对 ω 的依赖比 A_{1g} 和 B_{2g} 的弱, 这是 B_{1g} 顶角函数的零点正好和 d 波能隙函数的节点重合造成的. 在一般情况下如果某个对称模的拉曼顶角函数零点正好和能隙函数的节点重合, 同样可以证明其拉曼散射截面对 ω 的依赖要弱于其他对称模. 拉曼散射截面的这个性质可用于确定能隙节点的位置.

11.4 非磁性杂质散射对拉曼光谱的修正

无序散射对拉曼光谱也有很大的影响, 如果忽略对拉曼顶角的修正, 那么拉曼响应函数可用电子的谱函数表示为

$$R(0, \omega) = \sum_k \int \frac{d\omega_1 d\omega_2}{\pi^2} \gamma_k^2 \text{tr} [\text{Im}G^R(k, \omega_1) \sigma_3 \text{Im}G^R(k, \omega_2) \sigma_3] \frac{f(\omega_1) - f(\omega_2)}{\omega + \omega_1 - \omega_2 + i0^+}. \quad (11.35)$$

零温下, 其虚部为

$$-\text{Im}R(0, \omega) = \frac{1}{\pi} \sum_k \gamma_k^2 \int_0^\omega d\omega_1 \text{tr} \text{Im}G^R(k, \omega_1 - \omega) \tau_3 \text{Im}G^R(k, \omega_1) \tau_3. \quad (11.36)$$

很显然, 杂质散射要消除在 B_{1g} 模在 $\omega = 2\Delta_0$ 处的发散. 除此之外, 对拉曼响应函数的修正主要是在低能部分. 在无隙区, 当能量小于准粒子的散射率时, $\omega \ll \Gamma_0$, 拉曼响应函数对 ω 的依赖关系可通过对 ω 的级数展开求得, 零温下的结果为

$$-\text{Im}R(0, \omega) \approx \begin{cases} \frac{2N(0)\gamma^2(B_{2g})}{\pi\Delta_0} \omega, & B_{2g}; \\ \frac{2N(0)\gamma^2(B_{1g})}{\pi\Delta_0} \left(\frac{\Gamma_0}{\Delta_0}\right)^2 \left(\ln \frac{2\Delta_0}{\Gamma_0}\right) \omega, & B_{1g}. \end{cases} \quad (11.37)$$

同本征 d 波超导体的结果相比, B_{2g} 模的 $\text{Im}R(0, \omega)$ 仍是 ω 的线性函数, 但系数改变了。 B_{1g} 模的 $\text{Im}\chi(0, \omega)$ 相对于本征 d 波超导体的值有很大变化, 现在是 ω 的线性函数, 比在本征 d 波超导体中衰减得慢。在本征区, 无序散射对拉曼光谱的修正和 Γ_0/Δ_0 成正比的高阶小量, $\text{Im}R(0, \omega)$ 和前面得到的本征 d 波超导体的结果相差不大。

11.5 高温超导体的拉曼散射实验结果

从前面的结果可以看出, 拉曼散射是研究能隙函数各向异性的一个有效手段。通过改变入射和出射光的极化方向, 拉曼散射实验能够测量能隙在费米面上随动量的变化关系。对各向同性的 s 波超导体, 拉曼散射对改变入射和散射光的极化方向不敏感, 不管是 A_{1g} , B_{1g} 还是 B_{2g} 对称模, 电子对拉曼散射截面的贡献峰值都在 $\omega \approx 2\Delta_0$ 处。但对 d 波超导体, 拉曼散射峰的位置对不同对称模式是不一样的。 B_{1g} 模的拉曼光谱是最大能隙附近电子的贡献, 和 s 波超导体一样其峰值在 $\omega \approx 2\Delta_0$ 处。 B_{2g} 模的拉曼光谱主要是 $d_{x^2-y^2}$ 波能隙节点附近电子的贡献, 而最大能隙处电子的贡献完全被抑制, 其峰值在 $\omega \approx 1.6\Delta_0$ 附近。 A_{1g} 模的拉曼散射在不考虑光照射所引起的电荷涨落情况下, 基本是整个费米面上电子贡献的一个简单代数平均, 但电荷的库仑屏蔽效应对其有很大修正, 其结果对电子的能量色散关系有很强的依赖性, 随系统变化很大, 普适性较差, 其峰值可能出现在 $\omega \sim 2\Delta_0$ 附近, 也可能出现在比 $2\Delta_0$ 小很多的频率处。

低频拉曼散射截面在 s 波超导体中是 ω 的指数函数, 但在 d 波超导体中是 ω 的幂指数函数。无序散射不会改变 s 波超导体拉曼光谱在低频下的指数衰减性质, 但会改变 d 波超导体拉曼光谱的低频行为。无序散射会使拉曼散射截面的峰变宽, 但通常不改变峰的位置。在本征 d 波超导体中, A_{1g} 和 B_{2g} 的拉曼响应函数在低频时是 ω 的线性函数, 而 B_{1g} 的拉曼响应函数是 ω^3 的函数。但在无序 d 波超导体中, B_{1g} 的拉曼响应函数和 B_{2g} 的一样在低频段是 ω 的线性函数。

图 11.3 为 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ 高温超导体在低温下 A_{1g} , B_{1g} 和 B_{2g} 三种对称模式的拉曼散射实验结果及其与理论计算的比较^[212]。对其他空穴型高温超导体, 这三种模式的拉曼散射谱的行为是定性一致的^[213~216]。从图中可以看出, A_{1g} 和 B_{2g} 拉曼散射截面在低频段基本是 ω 的线性函数, 而 B_{1g} 的低频拉曼散射截面比 A_{1g} 和 B_{2g} 衰减的要快些, 接近于 ω^3 的函数。但在某些超导样品中, B_{1g} 的低频拉曼散射截面也是 ω 的线性函数。这些性质和 d 波超导体拉曼光谱的低频特征定性是吻合的。 B_{1g} 的低频线性行为可能是无序散射造成的。

在最佳掺杂和一些过掺杂高温超导体中, B_{1g} 拉曼散射峰的能量 ω_p 在 $(6 \sim 10)T_c$ 左右, 比 A_{1g} 和 B_{2g} 的拉曼散射峰能量要高出 $1/3$ 左右; 但 A_{1g} 和 B_{2g} 的拉

曼散射峰能量相差不大, B_{2g} 峰的能量略高些。 A_{1g} , B_{1g} 和 B_{2g} 拉曼散射峰能量的这种差别定性与考虑库仑屏蔽后 d 波超导体的性质是一致的。如果假设 B_{1g} 拉曼散射峰的能量 ω_p 等于 2 倍的能隙值, 那么由此得到的 $2\Delta/T_c$ 值比对应的理想的 s 或 d 波超导体值要大得多。由 B_{1g} 的峰值确定的 $2\Delta/T_c$ 值在欠掺杂高温超导体中通常都大于 10, 而且掺杂浓度越小, $2\Delta/T_c$ 越大。

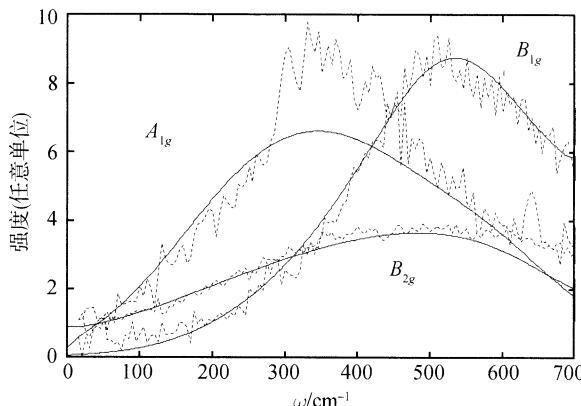


图 11.3 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}\text{Cu}_2\text{O}_8$ 高温超导体 ($T_c = 90\text{K}$) 在 $T = 20\text{K}$ 时的拉曼散射谱。实线为通过理论计算拟合的结果 (引自文献 [212])

$2\Delta/T_c$ 比弱耦合理论所预计的值大与高温超导体中存在的赝能隙有关。一种可能性是电子在一个比 T_c 高很多的温度已形成配对, 但由于相涨落的原因, 库珀对与对之间还不能相干形成超导长程序。弱耦合超导理论忽略了相涨落, 超导相变温度和形成库珀对的温度是相等的, 因此理论预计的实际比实验所测的值要大得多。

高温超导体的拉曼散射峰一般都比较宽, 不像在常规 s 波超导体中那么尖锐。这可能是 d 波超导体态密度在 $\omega = \Delta$ 是对数发散, 而不是像在 s 波超导体中那样平方根发散造成的。弹性和非弹性散射会导致拉曼散射峰的展宽。但由非弹性散射导致的拉曼散射峰的展宽对温度比较敏感, 高温时比较明显, 低温时比较小。因此实验上可通过测量拉曼散射峰随温度的变化来判断非弹性散射的贡献有多大。

同空穴型超导体相比, 电子型高温超导体的拉曼散射谱的行为有很大的不同。图 11.4 所示, 为电子型掺杂高温超导体拉曼散射谱的典型行为 [163, 217, 218], 同空穴型超导体的差别, 主要是电子型超导体的 B_{2g} 的拉曼散射峰出现在比 B_{1g} 的拉曼散射峰更高的能量。如果依然用单带模型来分析电子型高温超导体的拉曼散射结果, 那么就会发现能隙函数在费米面上的变化不可能是单调的, 不同于 $d_{x^2-y^2}$ 波超导能隙。

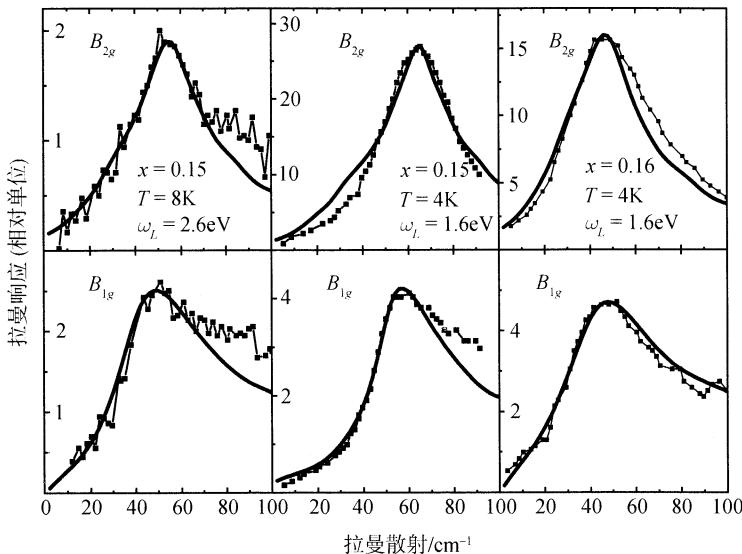


图 11.4 电子型掺杂高温超导体 $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ 的拉曼散射实验曲线及其与两带模型理论计算结果的比较 (引自文献 [219])

第一列的实验数据引自于文献 [163], 第二和第三列的实验数据引自于文献 [217, 218]

但是, 正如在 9.6 节所指出的, 电子型高温超导体实际不是一个简单的单带系统, 存在两组不连通的费米面, 并且这两组费米面一个是电子型的, 而另一个可能是空穴型的。这两组费米面一个是在 $d_{x^2-y^2}$ 波能隙节点方向, 而另一个则在 $(\pi, 0)$ 和其等价点附近。这两组不同的费米面可等效用一个两带模型来描述^[160]。很显然, 这两个带对不同的拉曼散射模的响应是不一样的。 B_{1g} 的顶角在 $d_{x^2-y^2}$ 波能隙节点方向为零, 在 $(\pi, 0)$ 方向取最大值。因此, B_{1g} 模主要探测的是 $(\pi, 0)$ 附近费米面上的准粒子的激发。 B_{2g} 的顶角函数和 B_{1g} 的顶角函数正好相反, 在能隙节点方向去最大, 而在 $(\pi, 0)$ 方向为零, 探测的主要是能隙节点方向的费米面上的准粒子激发。因此, 不同于在空穴型超导体中, 现在不能用简单的单带模型来解释拉曼散射结果。

如果把 9.6 节中引入的弱耦合两带模型应用到拉曼散射谱中, 我们发现图 11.4 所示的实验结果和 $d_{x^2-y^2}$ 波超导配对并不矛盾。 B_{1g} 和 B_{2g} 模式探测的实际是两个不同带上的能隙, 因此不能简单对这两个峰值能量做比较。 B_{2g} 的拉曼散射峰的能量之所以比 B_{1g} 的高, 这是因为节点附近的那个能带上的能隙绝对值比 $(\pi, 0)$ 附近的那个带上的能隙大。图 11.4 中的理论曲线就是基于这种图像, 在 9.6 节中介绍的弱耦合的两带模型基础上, 考虑非共振散射的贡献, 通过数值计算得到的^[219]。理论和实验曲线的吻合证明拉曼散射的实验结果不仅不是和 $d_{x^2-y^2}$ 波对称矛盾, 而且是支持电子型超导体为 $d_{x^2-y^2}$ 波超导配对假设的。

第12章 核磁共振

12.1 自旋关联函数

电子的磁性关联效应在 d 波超导体的研究中起了重要的作用，尤其是在高温超导体中，自旋涨落非常强，这种涨落与电子的耦合，尽管尚不能完全肯定，但一直被认为是导致电子配对的主要原因。因此对自旋关联行为的研究，可揭示 d 波超导体机理的信息，受到广泛重视。

实验对动力学自旋关联函数的研究主要是通过中子散射和核磁共振等手段测量电子在不同的能量和动量情况下的自旋磁化率，这些方法相互补充，原则上为 d 波超导体的自旋动力学研究提供一个比较全面的图像。

核磁共振，是研究磁性关联的经典方法，主要测量的是原子核的自旋-晶格弛豫、奈特频移和其他物理量^[220]。在核磁共振实验中，核自旋的共振频率等于核自旋能级的塞曼分裂能，其值大约在 10^{-7} eV 的量级，远低于实验温度和其他能量尺度，因此所测能量范围非常窄。但是，不同原子的核磁共振频率不一样，所以核磁共振实验可以分辨不同原子的共振信号，具有很高的空间分辨率。但正如测不准关系所预示的，核磁共振对动量的选择性很差。

固体系统中，电子自旋的磁化强度定义为

$$\mathbf{M}_e(\mathbf{r}) = -\gamma_e \hbar \sum_i \mathbf{S}_i \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i), \quad (12.1)$$

其中， $\gamma_e = e/mc$ 是电子的旋磁比， $\mathbf{S}_i = c_i^\dagger (\sigma/2) c_i$ 是电子在格点 i 处的自旋算符， $c_i^\dagger = (c_{i\uparrow}^\dagger, c_{i\downarrow}^\dagger)$ 。 $\mathbf{M}_e(\mathbf{r})$ 所对应的塞曼相互作用为

$$H_M = - \int d\mathbf{r} \mathbf{M}_e \cdot \mathbf{H}(\mathbf{r}, t) = \gamma_e \hbar \sum_{\mathbf{q}} \mathbf{S}(-\mathbf{q}) \cdot \mathbf{H}(\mathbf{q}, t), \quad (12.2)$$

式中， $\mathbf{S}(\mathbf{q})$ 和 \mathbf{H} 是自旋和磁场的傅里叶分量：

$$\begin{aligned} \mathbf{S}(\mathbf{q}) &= \sum_i \mathbf{S}_i e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_i} = \sum_k c_{k+q}^\dagger \frac{\sigma}{2} c_k, \\ \mathbf{H}(\mathbf{q}) &= \frac{1}{V} \sum_i e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_i} \mathbf{H}(\mathbf{r}_i). \end{aligned}$$

在外磁场作用下，电子自旋对外场的响应由电子的磁化率 χ 决定：

$$\langle M_\mu(\mathbf{q}, t) \rangle = \chi_{\mu\nu}(\mathbf{q}, t) H_\nu(\mathbf{q}, t). \quad (12.3)$$

在线性近似下, $\chi_{\mu\nu}$ 等于动力学自旋 - 自旋关联函数, 由下面的久保公式给出:

$$\chi_{\mu\nu}(\mathbf{q}, t) = i\gamma_e^2 \hbar^2 \langle [S_\mu(\mathbf{q}, t), S_\nu(-\mathbf{q}, 0)] \rangle \theta(t), \quad (12.4)$$

对应的松原函数则是

$$\chi_{\mu\nu}(\mathbf{q}, \tau) = \gamma_e^2 \hbar^2 \langle T_\tau S_\mu(\mathbf{q}, \tau) S_\nu(-\mathbf{q}, 0) \rangle. \quad (12.5)$$

在一个各向同性系统中, 如果忽略顶角修正, 并假设 $G(-\mathbf{k}, \tau) = G(\mathbf{k}, \tau)$ 成立, 那么 $\chi_{\mu\nu}$ 的对角分量可用单粒子的格林函数表示为

$$\chi_{\mu\mu}(\mathbf{q}, \tau) = \chi_{zz}(\mathbf{q}, \tau) = -\frac{\gamma_e^2 \hbar^2}{4} \sum_{\mathbf{k}} \text{tr} G(\mathbf{k}, \tau) G(\mathbf{q} + \mathbf{k}, 0). \quad (12.6)$$

做傅里叶变换, χ_{zz} 变为

$$\chi_{zz}(\mathbf{q}, i\omega_n) = -\frac{\gamma_e^2 \hbar^2}{4\beta V} \sum_{\mathbf{k}, p_m} \text{tr} G(\mathbf{k}, ip_m) G(\mathbf{q} + \mathbf{k}, i\omega_n + ip_m). \quad (12.7)$$

利用格林函数的谱表示, (12.7) 式也可表示成下面的形式:

$$\begin{aligned} \chi_{zz}(\mathbf{q}, i\omega_n) &= -\frac{\gamma_e^2 \hbar^2}{4\pi^2 V} \sum_{\mathbf{k}} \int d\omega_1 d\omega_2 \frac{f(\omega_1) - f(\omega_2)}{i\omega_n + \omega_1 - \omega_2} \\ &\quad \times \text{tr} \text{Im} G^R(\mathbf{k}, \omega_1) \text{Im} G^R(\mathbf{q} + \mathbf{k}, \omega_2). \end{aligned} \quad (12.8)$$

理想的 d 波超导体中, 单粒子格林函数由 (4.3) 式给出. 这时, (12.7) 式中对 p_m 的求和很容易求出, 经过解析延拓, 令 $i\omega_n \rightarrow \omega + i0^+$, 就得

$$\chi_{zz}(\mathbf{q}, \omega) = -\frac{\gamma_e^2 \hbar^2}{4V} \sum_{\mathbf{k}} [2f(E_k) - 1] [g_{k,q}(\omega) + g_{k,q}(-\omega)], \quad (12.9)$$

其中,

$$g_{k,q}(\omega) = \frac{E_k(\omega + E_k) + \xi_k \xi_{k+q} + \Delta_k \Delta_{k+q}}{E_k [(\omega + E_k)^2 - E_{k+q}^2]}.$$

在长波极限下, 电子的静态磁化率为

$$\lim_{q \rightarrow 0} \chi_{zz}(\mathbf{q}, 0) = -\frac{\gamma_e^2 \hbar^2}{2V} \sum_{\mathbf{k}} \frac{\partial f(E_k)}{\partial E_k} = \frac{\gamma_e^2 \hbar^2}{4} Y(T). \quad (12.10)$$

这个结果说明, 准粒子的磁化率随温度的变化, 像 CuO_2 平面上的超流密度一样, 完全由准粒子的态密度决定, 低温下是温度的线性函数, 近似为

$$\chi_{zz}(0, 0) \approx \frac{(\ln 2) \gamma_e^2 \hbar^2 N_F k_B T}{2\Delta_0}, \quad T \ll T_c. \quad (12.11)$$

12.2 核磁共振与超精细相互作用

原子核的自旋在外加磁场作用下能级会发生分裂，分裂的能级由核自旋的塞曼能：

$$H_{\text{Zeeman}} = -\gamma_N \hbar \mathbf{I} \cdot \mathbf{H} \quad (12.12)$$

决定，相邻两个能级之间的能隙为

$$\hbar\omega_0 = -\gamma_N \hbar H. \quad (12.13)$$

γ_e 和 γ_N 分别是电子和核磁矩的旋磁比， \mathbf{I} 为原子核的自旋。在这个核自旋系统中，如果再外加一个交变的电磁场，产生不同能级之间的跃迁，那么当外加电磁场的频率和 ω_0 相等时，就会出现共振，这就是核磁共振现象， ω_0 为共振频率。

固体材料中，原子核除了受到外加磁场作用外，还受到原子核周围的电子所产生的有效磁场作用。由于这个原因，相对于没有电子的系统，核自旋的共振频率会产生移动。这种由电子与原子核之间的相互作用而导致的频移相对于没有电子系统的共振频率的比值定义为共振频率的位移。电子与原子核之间的磁性相互作用源于电子运动产生的轨道磁矩或电子自旋磁矩。前者导致了核磁共振的化学位移（又称之为范弗莱克（Van Vleck）位移），而后者则导致了金属材料中的奈特位移。

化学位移由 (12.14) 式的哈密顿量决定：

$$H_{\text{chem}} = -\frac{\gamma_N \hbar}{c} \mathbf{I} \cdot \int d\mathbf{r} \frac{\mathbf{r} \times \mathbf{j}(\mathbf{r})}{r^3}, \quad (12.14)$$

其中， \mathbf{j} 是规范不变的电流密度：

$$\mathbf{j} = \frac{-ie\hbar}{2m} (\psi^* \nabla \psi - \psi \nabla \psi^*) - \frac{e^2}{mc} \mathbf{A} \psi^* \psi. \quad (12.15)$$

电子电流受电磁屏蔽影响比较大，因此化学位移受电磁屏蔽的影响也比较明显。处于不同化学环境中的原子核，因受到电子屏蔽作用强弱不同，具有不同的化学位移。 s 电子的轨道角动量为 0，化学位移主要是电流算符中 \mathbf{A} 项的贡献，是抗磁性的，导致共振频率的减小。非 s 轨道电子的化学位移既包含抗磁电流的贡献，也包含顺磁电流的贡献，化学位移可正可负，取决于顺磁和抗磁项的大小，但一般情况下是正的。化学位移一般很小，且不受超导相变的影响与温度无关，因此化学位移对电子自旋的磁性关联所能揭示的信息是有限的。

金属材料中存在比化学位移更大的奈特位移，奈特位移是 s 轨道电子自旋与原子核自旋之间存在的超精细相互作用（也称之为费米接触相互作用）产生的，与

材料中电子的物理性质密切相关, 由以下哈密顿量决定:

$$H_{\text{hyper}} = \frac{8\pi}{3} \gamma_e \gamma_N \hbar^2 \sum_i \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{I}_i |u(\mathbf{r}_i)|^2, \quad (12.16)$$

式中, $|u(\mathbf{r}_i)|^2$ 是电子波函数在原子核处的概率密度. 非 s 轨道的电子自旋和轨道角动量与核自旋之间也存在通常的磁偶极相互作用, 但这种相互作用一般比较小, 可以忽略.

s 轨道以外的电子自旋可以改变内层 s 轨道上自旋的分布, 通过 s 轨道的费米接触相互作用间接与核自旋发生作用. 此外, 磁性离子自旋可通过轨道杂化传递到近邻离子的 s 轨道上, 并进而通过费米接触与核自旋发生作用, 称为传递超精细相互作用. 这种传递超精细相互作用在磁性材料中比较重要.

在高温超导体中, Cu^{2+} 离子的定域 $1/2$ 自旋与周围的原子核存在很强的磁性相互作用, 有时甚至比同一个离子中电子自旋与核自旋的相互作用还要强. 因此在分析高温超导材料的核磁共振实验时, 要充分考虑由于 Cu^{2+} 的 $3d_{x^2-y^2}$ 和 $4s$ 轨道与其他原子的轨道杂化所导致的传递超精细相互作用.

当磁场沿着 c 轴方向时, Mila 和 Rice 提出了描述高温超导体 CuO_2 平面中 Cu 和 O 的超精细相互作用的唯象模型 [221].

$$H_{\text{hyper}} = \sum_i \left[A^{63} \mathbf{I}_i \cdot \mathbf{S}_i + \sum_{\delta=\pm\hat{x},\pm\hat{y}} (B^{63} \mathbf{I}_{i+\delta} \cdot \mathbf{S}_i + C^{17} \mathbf{I}_{i+\delta/2} \cdot \mathbf{S}_i) \right] \quad (12.17)$$

其中, $^{63}\mathbf{I}$ 和 $^{17}\mathbf{I}$ 分别是 ^{63}Cu 和 ^{17}O 的核自旋, (A, B, C) 是超精细相互作用系数. Cu 的超精细相互作用有两项, 一项是同一格点上 Cu 电子自旋和核自旋的相互作用; 另一项是 Cu 核自旋和四周最近邻格点上 Cu 电子自旋的相互作用, 这一项在通常的金属材料中是不存在的, 但在高温超导材料中, 自旋的反铁磁交换相互作用很强, 这一项的贡献是有限的. 同样, O 原子核与邻近 Cu 自旋的超精细相互作用比较强, 而与 O^{2-} 自身电子的超精细相互作用相对较弱, 被忽略. 对于高温超导体中的其他原子核, 如 YBCO 中的 Y, 超精细相互作用可相应写出. 这就是 Mila 和 Rice 基于传递超精细相互作用思想提出来的分析高温超导核磁共振实验结果的唯象模型.

做傅里叶变换, (12.17) 式可写成下面的形式:

$$H_{\text{hyper}} = \sum_{\mathbf{q}} [F_{\text{Cu}}(\mathbf{q})^{63}\mathbf{I} + F_{\text{O}}(\mathbf{q})^{17}\mathbf{I}] \cdot \mathbf{S}(\mathbf{q}), \quad (12.18)$$

其中, $F_{\text{Cu}}(\mathbf{q})$ 和 $F_{\text{O}}(\mathbf{q})$ 分别是 Cu 和 O 的超精细相互作用的结构因子:

$$F_{\text{Cu}}(\mathbf{q}) = A + 2B(\cos q_x + \cos q_y), \quad (12.19)$$

$$F_{\text{O}}(\mathbf{q}) = 2C \cos(q_x/2). \quad (12.20)$$

一般而言，超精细相互作用可写成下面的形式：

$$H_{\text{hyper}} = \sum_{\mathbf{q}, \mu} F(\mathbf{q}) \mathbf{I} \cdot \mathbf{S}(\mathbf{q}), \quad (12.21)$$

$F(\mathbf{q})$ 是结构因子。

12.3 奈特频移

在顺磁物质中加一个沿 μ 方向的磁场 H_0 ，核自旋将要沿这个方向极化，能级发生分裂，同时电子自旋也要被极化。电子自旋的这种极化通过电子与原子核的超精细相互作用也要作用到核自旋上，造成核磁共振频率的改变。这种频率的改变量由电子自旋的磁响应公式 (12.3) 和超精细相互作用的具体形式确定。当超精细相互作用由 (12.21) 式给出时，极化的电子自旋在原子核处产生的有效磁场是

$$\delta H_\mu = -\frac{F(\mathbf{q}) \langle S_\mu(\mathbf{q}) \rangle \delta_{\mathbf{q}, 0}}{\gamma_N \hbar} = \frac{F(0) \chi_{\mu\mu}(0, 0) H_0}{\gamma_N \gamma_e \hbar^2}, \quad (12.22)$$

由此造成频率的移动则为

$$\delta\omega = \gamma_N H_0. \quad (12.23)$$

奈特频移 K_μ 定义为 $\delta\omega$ 与没有频移时共振频率的比值，等于

$$K_\mu = \frac{\delta\omega}{\gamma_N H_0} = \frac{F(0) \chi_{\mu\mu}(0, 0)}{\gamma_N \gamma_e \hbar^2}. \quad (12.24)$$

(12.24) 式表明，奈特频移与方向有关的，正比于电子自旋的静态磁化率。

一般的金属材料中，如果忽略电子之间的相互作用，那么 $\chi(0, 0)$ 等于泡利顺磁极化率，正比于电子态密度：

$$\chi_{zz} = \frac{\gamma_e^2 \hbar^2 N_F}{2}, \quad (12.25)$$

相应的奈特频移则为

$$K = \frac{F(0) \gamma_e N_F}{2 \gamma_N}. \quad (12.26)$$

在超导相中，电子配对形成自旋单态， $\chi(0, 0)$ 将随温度单调下降。当温度很低时，s 波超导体的奈特频移和其他的热力学量一样是温度的指数衰减函数，而 d 波超导体的奈特频移和态密度成正比，仅随温度线性衰减。当磁场沿着 c 轴方向时， K 在低温下的行为由 (12.11) 式决定，近似为

$$K \approx \frac{(\ln 2) F(0) \gamma_e N_F}{2 \gamma_N} \frac{k_B T}{\Delta_0}. \quad (12.27)$$

12.4 自旋 – 晶格弛豫

原子核的自旋能级发生分裂后，受激发有时会处于能量比较高的能级状态上。处于这种状态的核自旋是不稳定的，倾向于回到低能量的状态上来。在有限温度下，核自旋也可以从环境中获取能量从低能级跃迁到高能级状态上来。核自旋从一种非平衡状态通过和周围的环境交换能量向平衡态转化的过程就是自旋 – 晶格弛豫。晶格在这里就是包围原子核的固体环境。所谓趋向于平衡的过程就是核自旋的温度与环境温度趋向一致的过程。在平衡状态，核自旋从环境获取或向环境释放能量的速度正好相等。

自旋 – 晶格弛豫率 T_1^{-1} 是描述一定取向的核自旋受周围电子散射衰变到一个无规取向状态的特征物理量。核自旋的弛豫实际可分为两个步骤：一是自旋通过与原子核内部或与其他原子核的自由度的能量交换，达到核内的瞬时平衡状态。在这种状态，原子核处于不同自旋取向的概率满足微正则统计分布，可用一个核自旋温度 T_N 来表征这种平衡态，但这个温度并不一定等于周围环境电子的温度 T_e 。二是核自旋通过超精细相互作用与电子交换能量弛豫到系统真正的平衡态上来，使核自旋温度与电子的温度一样。这两个弛豫过程，第一步比第二步快的多。这也是核自旋的能级能达到瞬时微正则平衡态的前提，也可作为理论分析固体中自旋 – 晶格弛豫的一个基本假设。第一个弛豫过程发生的时间通常在 $10\sim100\mu\text{s}$ 的量级，而第二个过程发生的时间在固体中大约是 ms 以上的量级。因此这种假设基本是成立的。

在核内弛豫远快于自旋 – 晶格弛豫的前提下，核自旋的弛豫就是核自旋温度 T_N 通过与电子的相互作用向整个晶体平衡温度趋近的过程。为了定量描述这个过程，让我们首先考虑一个处于外磁场中核自旋系统。受外场作用，核自旋能级将分裂，分裂后的能级值为

$$E_n = -\gamma_N \hbar n H_0, \quad (n = -I, -I+1, \dots, I). \quad (12.28)$$

当温度为 T_N 时，核自旋处于能量为 E_n 状态的概率为

$$p_n = \frac{\exp(-\beta_N E_n)}{Z_N}, \quad (12.29)$$

其中， $\beta_N = 1/k_B T_N$ ，

$$Z_N = \sum_n \exp(-\beta_N E_n)$$

是核自旋的配分函数。核自旋的平均能量为

$$E_N = \sum_n p_n E_n. \quad (12.30)$$

如果 W_{nm} 是核自旋从 E_n 状态跃迁到 E_m 状态的速率，那么 p_n 的变化率将是

$$\frac{dp_n}{dt} = \sum_m (p_m W_{mn} - p_n W_{nm}). \quad (12.31)$$

相应的能量变化率则为

$$\frac{dE_N}{dt} = \sum_n E_n \frac{dp_n}{dt} = \frac{1}{2} \sum_{mn} (p_m W_{mn} - p_n W_{nm})(E_n - E_m). \quad (12.32)$$

当系统达到平衡状态时， $T = T_e$ ，核自旋在各种状态上的概率分布 p_n 将不再发生变化，那么根据 (12.31) 式， W_{mn} 要满足下面的等式：

$$\frac{W_{nm}}{W_{mn}} = e^{\beta_e(E_n - E_m)}, \quad (12.33)$$

$\beta_e = 1/k_B T_e$. 将这个结果代入 (12.32) 式得

$$\frac{dE_N}{dt} = \frac{1}{2} \sum_{mn} p_m W_{mn} \left[1 - e^{(\beta_e - \beta_N)(E_n - E_m)} \right] (E_n - E_m). \quad (12.34)$$

在实际的核磁共振实验中，核自旋的能量 $\hbar\omega_0$ 与实验测量温度相比一般都要小 3~5 个量级，即 $\hbar\omega_0 \ll k_B T_e$. 在这种情况下，(12.34) 式右边的项可按 $\beta_N - \beta_e$ 做展开，近似到 $\beta_N - \beta_e$ 的一阶项为

$$\frac{dE_N}{dt} \approx -\frac{\beta_e - \beta_N}{2} \sum_{mn} p_m W_{mn} (E_n - E_m)^2. \quad (12.35)$$

另外，由定义式 (12.32) 可得

$$\frac{dE_N}{dt} = \frac{d\beta_N}{dt} \sum_n E_n \frac{dp_n}{d\beta_N} = \frac{d\beta_N}{dt} \left(-\sum_n E_n^2 p_n + E_N^2 \right). \quad (12.36)$$

因此，

$$\frac{d\beta_N}{dt} \approx \frac{\sum_{mn} p_m W_{mn} (E_n - E_m)^2}{2 \left(\sum_n E_n^2 p_n - E_N^2 \right)} (\beta_e - \beta_N). \quad (12.37)$$

进一步对式中的 p_m 作展开，近似到 β_N 的一阶项，就得到确定自旋-晶格弛豫率的公式为

$$\frac{d\beta_N}{dt} \approx \frac{\sum_{mn} W_{mn} (E_n - E_m)^2}{2 \sum_n E_n^2} (\beta_e - \beta_N) = \frac{\beta_e - \beta_N}{T_1}, \quad (12.38)$$

其中,

$$T_1^{-1} = \frac{\sum_{mn} W_{mn} (E_n - E_m)^2}{2 \sum_n E_n^2} = \frac{\sum_{mn} W_{mn} (n - m)^2}{2 \sum_n n^2} \quad (12.39)$$

就是核自旋 - 晶格弛豫率, 是 β_N 向 β_e 趋近的速度. 超精细相互作用引起的核自旋能级之间的跃迁, 其矩阵元 W_{mn} 满足选择定则: $m = n, m \pm 1$. 因此

$$T_1^{-1} = \frac{\sum_n (W_{n,n+1} + W_{n+1,n})}{2 \sum_n n^2}. \quad (12.40)$$

核自旋在不同状态之间的跃迁要吸收或放出能量, 要保持能量守恒, 必然要伴随晶格能量的改变, 电子要相应放出或吸收能量从一种状态转变到另一种状态. 对于由 (12.21) 式所定义的超精细相互作用, 根据费米黄金法则, 我们知道核自旋从 E_n 状态跃迁到 E_m 状态的跃迁速率为

$$W_{mn} = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{\alpha, \alpha'} \left| \langle n, \alpha | \sum_{\mathbf{q}\mu} F_\mu(\mathbf{q}) I_\mu S_\mu(\mathbf{q}) | m, \alpha' \rangle \right|^2 \delta(E_{\alpha'} - E_\alpha + \omega_{mn}), \quad (12.41)$$

其中, $|\alpha\rangle$ 和 E_α 是电子的能量本征矢和本征值, $\omega_{mn} = E_m - E_n$. 经过简单运算, (12.41) 式可变为

$$W_{mn} = \sum_{\mathbf{q}\mu\nu} A_{\mu\nu}(\mathbf{q}, m, n) \sum_{\alpha, \alpha'} \langle \alpha | S_\mu(\mathbf{q}) \alpha' \rangle \langle \alpha' | S_\nu(-\mathbf{q}) \alpha \rangle \delta(E_{\alpha'} - E_\alpha + \omega_{mn}), \quad (12.42)$$

式中,

$$A_{\mu\nu}(\mathbf{q}, m, n) = \frac{2\pi}{\hbar} |F(\mathbf{q})|^2 \langle n | I_\mu | m \rangle \langle m | I_\nu | n \rangle. \quad (12.43)$$

根据涨落 - 耗散定理, 可以证明 (12.42) 式的右边正比于磁化率的虚部, 由 (12.44) 式给出:

$$\sum_{\alpha, \alpha'} \langle \alpha | S_\mu(\mathbf{q}) \alpha' \rangle \langle \alpha' | S_\nu(-\mathbf{q}) \alpha \rangle \delta(E_{\alpha'} - E_\alpha + \omega) = \frac{\text{Im} \chi_{\mu\nu}(\mathbf{q}, \omega)}{\pi \gamma_e^2 \hbar^2 (1 - e^{-\beta \omega})}. \quad (12.44)$$

因此,

$$\begin{aligned} W_{mn} &= \frac{1}{\pi \gamma_e^2 \hbar^2 (1 - e^{-\beta \omega_{mn}})} \sum_{\mathbf{q}\mu\nu} A_{\mu\nu}(\mathbf{q}, m, n) \text{Im} \chi_{\mu\nu}(\mathbf{q}, \omega_{mn}) \\ &\approx \frac{k_B T}{\pi \gamma_e^2 \hbar^2} \sum_{\mathbf{q}\mu\nu} A_{\mu\nu}(\mathbf{q}, m, n) \lim_{\omega \rightarrow 0} \frac{\text{Im} \chi_{\mu\nu}(\mathbf{q}, \omega)}{\omega}. \end{aligned} \quad (12.45)$$

由此得到自旋 - 晶格磁化率为

$$T_1^{-1} = k_B T \sum_{\mathbf{q}\mu\nu} \tilde{A}_{\mu\nu}(\mathbf{q}) \lim_{\omega \rightarrow 0} \frac{\text{Im}\chi_{\mu\nu}(\mathbf{q}, \omega)}{\omega}, \quad (12.46)$$

系数 $\tilde{A}_{\mu\nu}(\mathbf{q})$ 为

$$\tilde{A}_{\mu\nu}(\mathbf{q}) = \frac{|F(\mathbf{q})|^2}{\gamma_e^2 \hbar^3} \frac{\sum_{mn} \langle n | I_\mu | m \rangle \langle m | I_\nu | n \rangle (E_n - E_m)^2}{\sum_n E_n^2} \quad (12.47)$$

在一个各向同性的系统，自旋磁化率具有性质：

$$\chi_{\mu\nu} = \chi_{zz} \delta_{\mu,\nu}. \quad (12.48)$$

这时， T_1^{-1} 的表达式可以化简为

$$T_1^{-1} = \frac{2k_B T}{\gamma_e^2 \hbar^3} \sum_{\mathbf{q}} |F(\mathbf{q})|^2 \lim_{\omega \rightarrow 0} \frac{\text{Im}\chi_{zz}(\mathbf{q}, \omega)}{\omega}. \quad (12.49)$$

上面的推导用到了等式

$$\frac{\sum_{\mu mn} \langle n | I_\mu | m \rangle \langle m | I_\mu | n \rangle (E_n - E_m)^2}{\sum_n E_n^2} = 2.$$

由前面结构因子的函数式，我们知道高温超导体中的反铁磁涨落对 Cu 和 O 的核磁共振结果的影响是很不一样的。反铁磁涨落会增强 Cu 的自旋弛豫率，但对 O 的自旋弛豫率几乎没有什么影响。在高温超导材料中，实验发现 Cu 的 T_1^{-1} 比 O 或 Y 的 T_1^{-1} 要大的多，而且在正常相中 Cu 的 T_1^{-1} 不满足朗道费米液体的 Korringa 关系式。这说明反铁磁涨落对核磁共振的确有很大的贡献。但在讨论 d 波超导体核自旋的低温弛豫性质时，起主要作用的是能隙节点附近的准粒子激发，而不是电子的磁性涨落，作为零级近似可以不考虑反铁磁涨落对电子 - 晶格弛豫的影响。

当 $F(\mathbf{q}) = F(0)$ 不依赖于 \mathbf{q} 时，自旋 - 晶格弛豫 T_1^{-1} 为

$$T_1^{-1} = \frac{2k_B T F^2(0)}{\gamma_e^2 \hbar^3} \sum_{\mathbf{q}} \lim_{\omega \rightarrow 0} \frac{\text{Im}\chi_{zz}(\mathbf{q}, \omega)}{\omega}, \quad (12.50)$$

比较方便于进一步的讨论，所得结果也具有一定的普遍性。对于更一般的系统，在已知 $F(\mathbf{q})$ 的条件下，也可做类似的讨论。

从 (12.8) 式出发，可通过单粒子的谱函数将 $\text{Im}\chi_{zz}$ 用 (12.51) 式表示出来：

$$\lim_{\omega \rightarrow 0} \frac{\text{Im}\chi_{zz}(\mathbf{q}, \omega)}{\omega} = -\frac{\gamma_e^2 \hbar^2}{4\pi V} \sum_{\mathbf{k}} \int d\omega \frac{\partial f(\omega)}{\partial \omega} \text{tr} \text{Im}G(\mathbf{q} + \mathbf{k}, \omega) \text{Im}G(\mathbf{k}, \omega). \quad (12.51)$$

由此, 不难证明对于 d 波超导体或是正常导体, (12.52) 式成立:

$$T_1^{-1} = -\frac{\pi k_B T F^2(0)}{\hbar} \int d\omega \frac{\partial f(\omega)}{\partial \omega} \rho^2(\omega). \quad (12.52)$$

$\rho(\omega)$ 是电子的态密度. 而对于 s 波超导体, (12.50) 式中的求和为

$$T_1^{-1} = -\frac{\pi k_B T F^2(0)}{\hbar} \int d\omega \frac{\partial f(\omega)}{\partial \omega} \rho^2(\omega) \left(1 + \frac{\Delta^2}{\omega^2} \right) \quad (12.53)$$

在正常导体中, $\rho(\omega) \approx N_F$,

$$T_1^{-1} = -\frac{\pi k_B T F^2(0) N_F^2}{\hbar}. \quad (12.54)$$

由此, 结合奈特频移的结果 (12.26) 式, 可得到下面的普适关系式:

$$k_B T K^2 T_1 = \frac{\gamma_e^2 \hbar}{4\pi \gamma_N^2}. \quad (12.55)$$

这个公式也称之为 Korringa 关系式. 它表明 $k_B T K^2 T_1$ 在正常导体中只依赖于 γ_e/γ_N 的比值, 而与材料的具体结构和性质无关.

在理想的 s 波超导体中, $\rho(\omega)$ 在 $\omega = \Delta$ 处发散, $T_1^{-1}(T)$ 也是发散的. 但在实际的超导体中, 这种发散总是要被强耦合、非弹性散射等效应消除, 仅仅只是在 T_c 附近留下一个特征散射峰, 这个峰通常被称之为 Hebel-Slichter 相干峰 [222]. 绝大多数金属或合金超导体都存在这个相干峰. 但也有例外, 例如在强耦合的 s 波超导体 $\text{TlMo}_6\text{Se}_{7.5}$ 中这种相干峰就不存在.

d 波超导体的态密度在 $\omega = \Delta$ 处对数发散, (12.52) 式中的积分总是有限的. 但 T_1^{-1} 在 T_c 以下也出现一个小的相干峰, 不过这个相干峰不像在 s 波超导体中那样稳定, 很容易被反铁磁涨落、强耦合效应等湮没. 所以在 d 波超导体中是不太可能观测到 Hebel-Slichter 相干峰的. 当温度很低时, (12.52) 式中的积分主要是低能的贡献. 这时, $\rho(\omega)$ 正比于 ω , d 波超导体的 T_1^{-1} 等于

$$T_1^{-1}(T) \approx \frac{\pi^3 N_F^2 F^2(0) k_B^3 T^3}{3\hbar \Delta_0^2}, \quad T \ll T_c. \quad (12.56)$$

结合 (12.27) 式, 就得到 $k_B T K^2 T_1^{-1}$ 在低温下的值:

$$k_B T K^2 T_1 = \frac{3\hbar \gamma_e^2 (\ln 2)^2}{4\pi^3 \gamma_N^2}, \quad (12.57)$$

(12.57) 式右边也是一个普适常数, 与材料的具体结构和性质无关, 但不等于正常导体中对应的值. 这可认为是 d 波超导体在低温下的 Korringa 关系.

12.5 杂质散射对核磁共振的影响

电子自旋磁化率 $\chi(0, 0)$ 近似是和平面内低能长波极限电子流 – 流关联函数的实部成正比的，而后者正比于超流密度的顺磁项的贡献。由于超流密度的抗磁项几乎不随温度变化，因此 $\chi(0, 0)$ 和平面超流密度随温度变化的行为是一样的：

$$\chi_{zz}(0, 0) = -\frac{\gamma_e^2 \hbar^2}{2e^2 v_F^2} \Pi_{ab}(0, 0). \quad (12.58)$$

在无隙区，根据第 8 章的结果，可以证明 d 波超导体的静态均匀磁化率和 Π_{ab} 一样是随 T^2 变化的：

$$\chi_{zz}(0, 0) = \frac{\gamma_e^2 \hbar^2 \Gamma_0 N_F}{\pi a \Delta_0} \left(\ln \frac{2\Delta_0}{\Gamma_0} + \frac{a^2 k_B^2 T^2}{6\Gamma_0^2} + o(T^4) \right). \quad (12.59)$$

因此，奈特频移近似到 T^2 项为

$$K = \frac{\gamma_e \Gamma_0 F(0) N_F}{\pi a \gamma_N \Delta_0} \left(\ln \frac{2\Delta_0}{\Gamma_0} + \frac{a^2 k_B^2 T^2}{6\Gamma_0^2} + o(T^4) \right) \quad (12.60)$$

K 在零温时不为零，这是无序 d 波超导体的态密度在费米面上不为零的必然后果。 K 在无隙区的 T^2 行为也是索末菲展开的必然结果。

自旋 – 晶格弛豫率 T^{-1} 由磁化率的虚部决定，对于 d 波超导体或其他能隙函数值在费米面上的求和为零的超导体，在结构因子 $F(q) = F(0)$ 的情况下， T^{-1} 完全由准粒子的态密度 $\rho(\omega)$ 所决定：

$$T^{-1} = -\frac{\pi k_B T F^2(0)}{\hbar} \int d\omega \frac{\partial f(\omega)}{\partial \omega} \rho^2(\omega). \quad (12.61)$$

在无序系统中，准粒子态密度在费米面上不为零，这个性质也会影响电子自旋 – 晶格弛豫率的行为。

在无隙区，准粒子的态密度在么正和玻恩极限时分别由 (8.63) 和 (8.64) 式给出，将其代入 (12.61) 式，经过简单计算就可得玻恩极限下的自旋 – 晶格弛豫率为

$$T_1^{-1} = \frac{\pi k_B T F^2(0) \rho^2(0)}{\hbar} \left[1 + \frac{\pi^4 \Delta_0^2 k_B^2 T^2}{3\Gamma_0^2 \Gamma_N^2} + o(T^4) \right]. \quad (12.62)$$

对应的值在么正极限则是

$$T_1^{-1} = \frac{\pi k_B T F^2(0) \rho^2(0)}{\hbar} \left[1 - \frac{\pi^2 k_B^2 T^2}{6\Gamma_0^2} + o(T^4) \right].$$

T_1^{-1} 在低温下主要是 T 的线性函数，这与 T_1^{-1} 在纯 d 波超导体中的 T^3 行为是不同的。这是准粒子态密度在费米面上不为零的必然后果。对 T_1^{-1} 的线性温度项的下

一阶修正正是 T^3 的函数, 但这一项在玻恩和幺正散射极限有定性的差别。在玻恩极限, T^3 项的系数是正的, 而在幺正极限是负的。这个差别是态密度在这两个极限上的差别导致的。因此, 通过对 T_1^{-1} 的低温行为的测量, 可以甄别杂质散射是处于哪种极限。

12.6 杂质共振态对核磁共振谱的影响

NMR 具有空间分辨性, 在杂质点附近, NMR 的实验能反映杂质点周围的磁性结构, 是研究杂质效应的一个重要手段。

在 Zn 或其他非磁性杂质点附近, 高温超导的 NMR 实验发现杂质对磁化率的贡献具有居里 - 外斯形式 [223~229]。对这个实验结果的一种解释是, 由于反铁磁关联背景的影响, Zn 或其他非磁性杂质在其周围诱导出了一些没有被屏蔽的磁矩, 居里 - 外斯磁化率就是这些诱导磁矩的贡献。但这种解释存在一些问题: ①在 Zn 掺杂的 $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x)\text{O}_8$ 样品, μSR 测量并没有发现 Zn 诱导的定域磁矩的存在证据^[230]; ②如果居里 - 外斯行为是由未被屏蔽的自由磁矩造成的, 那么自旋晶格弛豫率应随温度的降低单调上升, 但在高温超导系统, 杂质对 $(T_1 T)^{-1}$ 的修正在低温下是指数衰减的, 这种衰减通常认为是自旋冻结的标志, 但导致这种冻结的物理机理并不清楚^[227]; ③在过掺杂区, 磁性关联几乎被完全压制, 产生定域磁矩的可能性并不是很大^[231]。因此, 可以肯定, NMR 实验所观察到的居里 - 外斯行为不完全是诱导磁矩的贡献。

在对实验结果的分析中, 一个重要但通常被忽略的因素是非磁性杂质共振态对 NMR 谱的修正。从第 7 章讨论可以知道, Zn 或其他非磁性杂质在 d 波超导体中会产生一个尖锐的低能共振态 [232, 233]。在没有外场的情况下, 这种低能共振态没有极化, 因此也没有磁矩, 但它对磁化率的贡献并不为零。下面的讨论将证明, 当温度大于超导准粒子的任何一个离散的能级或共振态的能量时, 这个离散能级或共振态对磁化率的贡献都具有居里 - 外斯形式。因此, 就零场磁化率或 NMR 实验结果而言, 非磁性杂质共振态与磁性杂质的行为是相似的。而且, 当温度低于杂质共振态的能量时, 很难将电子激发到杂质共振态, 因此杂质共振态对自旋 - 晶格弛豫率或奈特位移几乎没有贡献, 杂质对这些量的修正很小, 这也很自然就解释了 $(T_1 T)^{-1}$ 指数衰减行为。

在一个没有平移不变性的系统, 格点 r 上的自旋 - 晶格弛豫率可按照推导(12.49)式的步骤得到, 结果是

$$\frac{1}{T_1(r)T} = \frac{2k_{\text{B}}}{\gamma_e^2 \hbar^3} \sum_{j,l} F_{j,r} F_{l,r} \lim_{\omega \rightarrow 0} \frac{\text{Im} \chi_{zz}(j, l, \omega)}{\omega} \quad (12.63)$$

其中 j 或 l 可取 r 或 r' 的四个最近邻格点坐标的值. 当 $j = r$ 时, $F_{j,r} = A$ 是同格点上核与电子的超精细结构常数, 当 j 为 r 的最近邻格点时, $F_{j,r} = B$ 是 Cu 自旋交换相互作用诱导的间接超精细相互作用.

零频极限下 $\omega \rightarrow 0$, 磁化率 $\text{Im}\chi_{zz}(j, l, \omega)$ 可用电子的格林函数表示成 (12.34) 式的形式:

$$\lim_{\omega \rightarrow 0} \frac{\text{Im}\chi_{zz}(j, l, \omega)}{\omega} = -\frac{\gamma_e^2 \hbar^2}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon A(j, l, \varepsilon) \frac{\partial f(\varepsilon)}{\partial \varepsilon}, \quad (12.64)$$

其中,

$$A(j, j', \varepsilon) = [\text{Im}G_{11}(j, j'; \varepsilon)]^2 + [\text{Im}G_{12}(j, j'; \varepsilon)]^2.$$

在一个单杂质系统, 格林函数由 (7.8) 式给出. 在强散射极限, $G(r, r'; \omega)$ 存在极点, 对应于杂质散射所导致的共振态. 从前面的讨论我们知道, 在高温超导体中, Zn 杂质产生的散射相移 $\delta_0 \approx 0.48\pi$, 对应的 $c \approx 0.0629$, 共振峰的频率要远小于超导的能隙 $(\Omega', \Omega'') \ll \Delta_0$.

将 (12.64) 式代入 (12.63) 式, 就可将 $1/T_1 T$ 表示为

$$\frac{1}{T_1(r)T} = -\frac{k_B}{\pi\hbar} \int d\varepsilon \frac{\partial f(\varepsilon)}{\partial \varepsilon} \sum_{jl} F_{j,r} F_{l,r} A(j, l; \varepsilon). \quad (12.65)$$

在低能极限, 未受杂质修正的格林函数 $G^0(r, \omega)$ 随频率 ω 的变化是光滑的, 并且其虚部 $\text{Im}G^0(r, \omega)$ 在 $\omega \rightarrow 0$ 极限趋近于零. 因此, 当 $r \neq 0$ 时, $G^0(r, \Omega')$ 的虚部在共振能量附近要远小于实部. 这种情况下, 可以忽略 $G^0(r, \omega)$ 的虚部, 近似将杂质对格林函数的修正取为

$$\delta G(r, r'\omega) \approx \text{Re}G^0(r, 0)T(\omega)\text{Re}G^0(-r', 0). \quad (12.66)$$

低温下, 自旋 - 晶格弛豫主要由共振态所决定. 应用 (12.66) 式, 并假设系统具有粒子 - 空穴对称性, 可将 (12.65) 式近似化简成为

$$\begin{aligned} \delta \left[\frac{1}{T_1(r)T} \right] &\approx -\frac{k_B}{\pi\hbar} \int d\varepsilon \frac{\partial f(\varepsilon)}{\partial \varepsilon} Z^2(r, \varepsilon), \\ Z(r, \varepsilon) &= \sum_j F_{j,r} \left([\text{Re}G_{11}^0(j, 0)]^2 + [\text{Re}G_{12}^0(j, 0)]^2 \right) T_{11}''(\varepsilon). \end{aligned} \quad (12.67)$$

当温度远大于共振频率但远小于 T_c 时, $k_B T_c \gg k_B T \gg \Omega'$, (12.67) 式中的积分主要是 $T_{11}(\varepsilon)$ 极点的贡献, 这时 $\partial f(\varepsilon)/\partial \varepsilon|_{\varepsilon=\Omega'} \sim 1/T$, 因此

$$\delta \left[\frac{1}{T_1(r)T} \right] \sim \frac{1}{T} \quad (12.68)$$

具有典型的磁性杂质所导致的居里 - 外斯形式. 在超导相中, $(T_1 T)^{-1}$ 的这种 $1/T$ 行为与 Zn 取代的 $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ 或 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.7}$ 的实验结果是一致的^[234].

当温度低于共振频率时, $k_B T \ll \Omega'$, 由于 $\partial f(\varepsilon)/\partial\varepsilon$ 随温度的降低指数衰减到零, 杂质对自旋 - 晶格弛豫率的修正也是指数衰减的, 可以忽略. 在 NMR 实验中, $(T_1 T)^{-1}$ 的这种衰减通常作为自旋被冻结的一种标志^[227]. 但这里, 很明显这种衰减是由于杂质共振态的能量要高于费米能, 当温度 $k_B T \ll \Omega'$ 时, 不容易将电子激发到杂质共振能级造成的.

因此, $\delta\left[\frac{1}{T_1(r)T}\right]$ 随温度的变化是非单调的. 随着温度的降低, $\delta\left[\frac{1}{T_1(r)T}\right]$ 开始是增加的, 达到一个最大值后迅速衰减到零. 在 $c \rightarrow 0$ 极限下, $\delta\left[\frac{1}{T_1(r)T}\right]$ 峰值的温度近似为 $k_B T_f \approx 0.65\Omega'$. 在 Zn 替代的 BSCCO, 杂质共振态的能量近似为 $\Omega' \sim 17\text{K}$ ^[235], 由这个共振态所导致的 $[T_1(r)T]^{-1}$ 的峰值温度则为 $T_f \sim 11\text{K}$. 这个值与 YBCO 的实验结果很相近, 实验值为 10K ^[227].

图 12.1 给出了杂质对杂质最近邻格点上自旋 - 晶格弛豫率的修正 $\delta\left(\frac{1}{T_1 T}\right)$ 随温度的变化关系. 从图中可以看出, 杂质对 $(1/T_1 T)$ 的贡献对散射相移 δ_0 非常敏感. 在 $\delta_0 = \pi/2$ 极限, $\delta\left(\frac{1}{T_1 T}\right)$ 随温度的降低单调上升. 但当 δ_0 减小时, $\delta\left(\frac{1}{T_1 T}\right)$ 的峰值很快衰减.

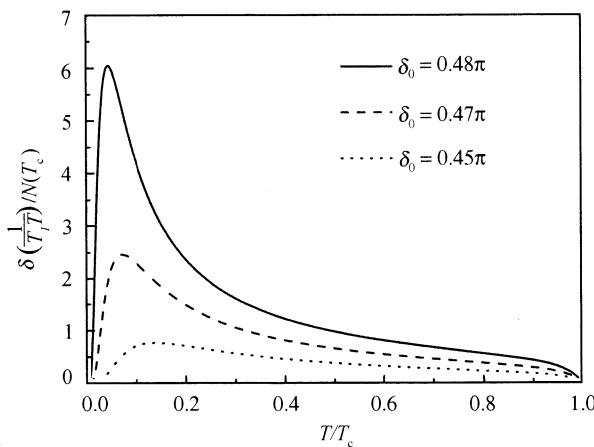


图 12.1 杂质对其最近邻格点上自旋 - 晶格弛豫率的修正随温度的变化曲线归一化常数 $N(T)$ 为该格点上自旋 - 晶格弛豫率在 $T = T_c$ 时的值, $N(T) = (T_1 T)^{-1}|_{T=T_c}$

奈特频移由磁化率的实部 $\text{Re}\chi_{zz}$ 决定, 计算 r 点奈特频移的公式为

$$K(r) = \frac{1}{\gamma_e \gamma_n \hbar^2} \sum_j F_{j,r} \text{Re}\chi_{zz}(j), \quad (12.69)$$

其中,

$$\text{Re}\chi_{zz}(j) = \frac{\mu_B^2}{\pi} \int d\varepsilon \frac{\partial f(\varepsilon)}{\partial \varepsilon} \text{tr Im}G(j, j, \varepsilon). \quad (12.70)$$

杂质共振态对 $\text{Re}\chi$ 的贡献近似为

$$\delta\text{Re}\chi_{zz}(j) \approx \frac{\mu_B^2 \text{tr Re}G^0(j, 0)\text{Re}G^0(j, 0)}{\pi} \int d\varepsilon T''_{11}(\varepsilon) \frac{\partial f(\varepsilon)}{\partial \varepsilon}. \quad (12.71)$$

与 $\text{Im}\chi$ 一样, $\delta\text{Re}\chi(j)$ 随温度的变化主要由共振态的极点决定, 因此

$$\delta\text{Re}\chi_{zz}(j) \sim \left. \frac{\partial f(\varepsilon)}{\partial \varepsilon} \right|_{\varepsilon=\Omega'}. \quad (12.72)$$

当 $k_B T_c \gg k_B T \gg \Omega'$, $\partial f(\Omega')/\partial \omega \sim 1/T$, 由 (12.70) 式, 可得

$$\delta K(r) \sim \frac{1}{T}. \quad (12.73)$$

因此, 在这个温度区间, 杂质共振态对奈特频移的贡献是居里 - 外斯型的. 在低温极限 $k_B T \ll \Omega'$, 与 $1/T_1 T$ 一样, $K(T)$ 要随温度指数衰减到零, 不同于自由磁矩的贡献.

杂质对奈特频移修正随温度的变化如图 12.2 所示. 结果表明, 在一个不是太低的温度区间, 杂质共振态对 NMR 的贡献是居里 - 外斯型的, 和定域磁矩的贡献一样. 这意味着根据居里 - 外斯磁化率, 我们可以定义一个共振态所对应的有效磁矩:

$$\frac{\mu_{\text{eff}}^2}{3k_B T} = \sum_j \delta\text{Re}\chi_{zz}(j), \quad (12.74)$$

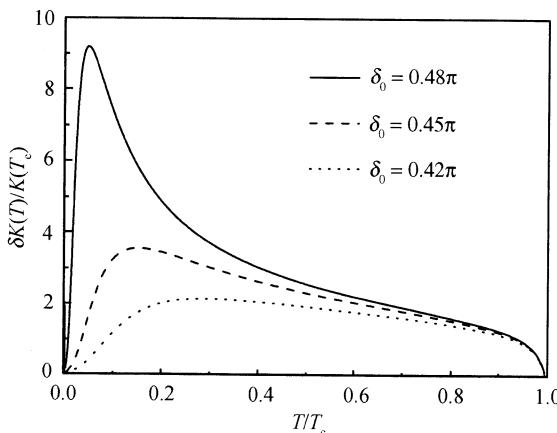


图 12.2 杂质对近邻格点上的奈特频移的贡献
 $K(T_c)$ 为 $T = T_c$ 时的总奈特频移

j 是对杂质周围的四个近邻点求和. 根据这个式子, 很快就能确定有效磁矩的值, 结果见图 12.3. 要强调的是, $\delta\chi'$ 和有效磁矩的绝对值与电子的能量色散关系具体形式有关, 图 12.3 中的结果用到了 Norman 等提出的电子色散关系 [236].

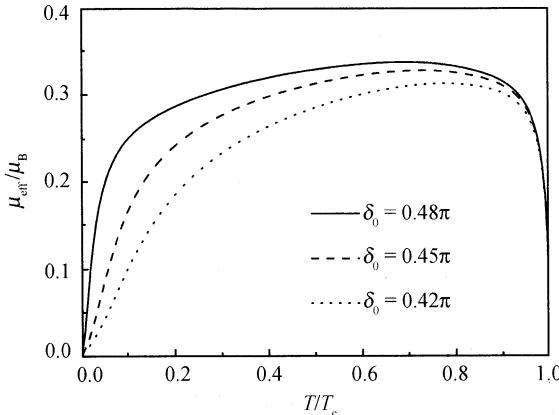


图 12.3 单个非磁性杂质的有效磁矩随温度的变化曲线

图 12.3 的结果表明, 当温度不是太低或是太接近超导临界温度时, 非磁性杂质所对应的有效磁矩近似为 $0.3\mu_B$, 这个值与 Zn 在略为过掺杂的 YBCO 中诱导的磁矩相近, 表明至少在这个材料中, Zn 杂质对核磁共振的影响主要是杂质共振态的贡献.

12.7 高温超导核磁共振的实验结果

核磁共振实验具有很好的空间和频率选择性, 它能够探测不同原子核周围电子自旋涨落的性质. 这对于全面了解电子的磁性行为, 尤其是自旋的定域涨落行为, 是非常重要的. 对本征 d 波超导体, 核自旋 - 晶格弛豫率 T_1^{-1} 在低温下随温度变化很弱, 是 T^3 的函数. 要从实验上区分 T^3 和 s 波超导体的指数衰减行为, 无疑对实验结果的精确度要求是很高的. 核磁共振的理论结果通常是在零磁场极限得到的, 但 NMR 实验一般要有一个很强的外加磁场. 正常相中, 这个磁场对电子的性质影响很小, NMR 实验结果反映的基本是电子的本征特性. 但超导相中不一样, 外加磁场会降低超导的临界相变温度, 并可能在超导体内产生磁涡线, 影响核自旋的弛豫性质. 事实上, 高温超导体的核磁共振在不同外加磁场下的结果是不一样的. 例如, 当 $T = 0.2T_c$ 时, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7\text{-}^{63}\text{Cu}$ 核自旋 - 晶格弛豫率在外加磁场为 8.31 T 的值比零磁场下的值要大 4 倍^[80]. 此外, 高温超导体是各向异性非常强的材料, 磁场加在平行还是垂直于 CuO 面的方向, NMR 的结果也是会很不一样的^[80]. 因此在

比较 NMR 理论和实验结果时, 要充分考虑外加磁场对超导性质的影响。目前实验得到的大多是 Cu, O 和 Y 的核磁共振数据。

T_c 以下, 无论是 Cu, O 还是 Y 的 T_1^{-1} 都是温度的单调下降函数。但 Cu 的 T_1^{-1} 比 O 的 T_1^{-1} 大一个数量级以上, 说明即使是在超导相中反铁磁涨落也非常强 [81~83]。这是高温超导电子配对反铁磁涨落机制的主要实验依据之一。

在 T_c 附近, 所有高温超导体的 T_1^{-1} 衰减都非常快, 不存在 Hebel-Slichter 相干峰 (图 13-5) [81, 84~88]。Hebel-Slichter 相干峰的存在是 BCSs 波超导体的一个重要标志, 但强耦合以及其他物理效应也可能会使得常规 s 波超导体不出现 Hebel-Slichter 相干峰。因此不存在 Hebel-Slichter 相干峰并不表明高温超导就不是 s 波超导。不过可以肯定的一点是这个实验结果说明高温超导元激发的态密度在 $\omega = \Delta$ 不存在很强的发散或根本不存在发散。本征 s 波超导体的态密度在 $\omega = \Delta$ 时平方根发散, 而 d 波超导体只是对数发散, 从这个意义上讲 d 波配对的可能性比 s 波大。

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 超导体中 ^{63}Cu 和 ^{17}O 的 T_1^{-1} 在 $T < T_c/2$ 时是 T_3 的函数, 但当温度很低时, T_1^{-1} 随温度的衰减比 T^3 要慢些 [22, 84, 89]。在 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ [85, 88], 过掺杂 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4-x}$ [86], $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ [83] 等超导体中, ^{63}Cu 或 ^{17}O 的 T_1^{-1} 当 $T \ll T_c$ 时近似是温度的线性函数。高温超导核自旋-晶格弛豫在低温随 T 的立方变化以及在更低温随 T 的线性变化是和无序 d 波超导体的行为一致的。欠掺杂 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4-x}$ 超导体 [86] 的 $T_1^{-1}(\text{Cu})$ 当温度很低时趋于饱和, 这种饱和用非磁性杂质对 d 波超导体的散射是不能解释的, 是实验的本底还是反铁磁涨落或其他什么原因造成的这种饱和目前还不清楚。

核自旋的奈特频移 K 在超导相中随温度降低单调减小, 其零温值 $K(0)$ 很小, 但不为零 [5, 84, 85, 88, 90~92]。奈特频移的这种单调下降行为是电子自旋单态配对的一个重要标志。如果是自旋三重态配对, 奈特频移在超导相和正常相的值差不多, 随温度降低不会有显著的变化。奈特频移是电子的自旋和轨道角动量与核自旋相互作用造成的。由轨道角动量引起的核自旋共振频率的位移 K_{orb} 和温度无关, 也不依赖于电子或空穴掺杂浓度。对一般的金属化合物 K_{orb} 可通过测量其对应的抗磁绝缘体的奈特频移值来确定 (电子自旋在这时对奈特频移没有贡献)。但高温超导氧化物在没有掺杂的情况下是反铁磁绝缘体, 电子自旋对奈特频移的贡献很大, 如何确定 K_{orb} 的值需要对实验数据作仔细的分析。对 s 或纯的 d 波超导体, 自旋极化率在零温时为零, $K(0) = K_{\text{orb}}$ 完全是轨道角动量的贡献。但在无序 d 波超导体中, 准粒子态密度在费米面上不为零, 电子自旋对 $K(0)$ 贡献也不为零, 而且 K 在低温下随温度的变化也相对变得缓慢些。

第13章 混合态

13.1 半经典近似

对一个第二类超导体施加一个外加磁场，当磁场强度大于下临界场，小于上临界场时，亦即 $H_{c,1} \ll H \ll H_{c,2}$ 时，系统处在混合态，有磁通涡旋穿透超导体。磁通涡旋的存在对超导准粒子的激发有很大的影响，不可避免也会改变超导体的热力学及动力学响应行为。 d 波超导体在混合态中的行为与 s 波超导体有一些相似之处，但也存在很大的差异，特别是磁通涡旋心中及其周围的准粒子激发在两种超导体中很不一样，由此导致比热等物理量的表现行为也很不一样。

与 s 波超导体相似， d 波超导体的磁通涡旋结构由库珀对的相干长度 ξ_0 和磁穿透深度 λ 所决定。磁通涡旋心的半径大约等于库珀对的相干长度 ξ_0 ，在心的内部超导序参量基本为零，不存在库珀对的凝聚。在涡旋心的内部及周围，存在磁场的穿透。磁场分布的特征长度为 λ 。

高温超导体都是典型的第二类超导体，下临界场在几百个高斯左右，而上临界场一般在 50 T 以上。沿 CuO_2 面方向，磁穿透深度 λ 大约在 10^3\AA 左右，而库珀对的相干长度 ξ_0 通常只有 $15 \sim 20 \text{\AA}$ 。磁穿透深度与相干长度的比值大约为 $\lambda/\xi_0 \sim 10^2$ 。因此，高温超导体的涡旋心相比而言是很小的，而磁场在空间的分布比较宽。当磁通之间的距离 R 满足条件 $\xi \ll R \ll \lambda$ 时，只要不在磁通涡旋心附近，磁场分布在空间基本可认为是均匀的。

混合态中，主要存在两种不同形式的低能激发。一是定域在涡旋心内部或周围的费米子激发。在各向同性 s 波超导体中，1964 年 Caroli, de Gennes 和 Matricon 通过求解博戈留波夫 - 德让纳方程，证明磁通涡旋心中存在准粒子的束缚态^[237]。1989 年 Hess 等通过 STM 实验在 NbSe_2 超导体中首先观测到了这些束缚态^[238, 239]，验证了理论所预计的结果。在 d 波超导体中，由于能隙只在节点处为零，不存在束缚态，但可以存在能级展宽比较窄的共振态。这些共振态与 s 波超导体中的束缚态的行为有一定的相似性，当测量的分辨率不是很高时，两者是很难区分的。

二是涡旋心外磁场导致的准粒子激发。在 s 波超导体中，由于各个方向都存在能隙，这类激发在低温下的贡献很小。因此， s 波超导体在混合态中的低能激发主要是涡旋心内的准粒子的束缚态激发。但在 d 波超导体中，很不一样。由于能隙节点的存在，涡旋心外的准粒子很容易被激发出来。而且，同涡旋心内的准粒子激发相比，涡旋心外的准粒子激发所占的体积比要大得多，这些心外的准粒子激发对低

能热力学的贡献要超过心内局域电子态激发的贡献. d 波超导体在混合态中的低能激发主要是磁场所诱发的心外的准粒子激发, 这一点最早由 Volovik 指出 [240], 是分析 d 波超导体在混合态中低能物理性质的一个重要出发点.

此外, 混合态中大量的涡旋线要形成晶格, 准粒子受涡旋晶格的散射也会被激发, 影响超导体的热力学和动力学性质. 但当磁场不是很强、涡旋之间的距离很大时, 这种效应很小, 基本可以忽略. 不过, 在接近上临界场时, 这种效应很强, 其贡献必须加以考虑.

要全面研究和分析 d 波超导体混合态中准粒子激发的性质是很困难的. 原因有两个: ①与 s 波超导体的磁通涡旋不同, d 波超导体的磁通没有转动不变性, 而且沿着能隙节点方向库珀对的有效关联长度发散, 磁通涡旋中不存在准粒子的束缚态, 心内准粒子的激发沿这个方向不受束缚, 很难通过求解博戈留波夫 - 德让纳方程得到磁通涡旋的准确解, 也就很难对涡旋心内部的准粒子激发给出一个准确的描述. ②涡旋心外准粒子的激发与磁通涡旋之间的散射也很复杂, 缺乏系统的理论描述, 我们目前对其了解还很少. 在这种情况下, 要从微观理论出发来磁通涡旋线及其准粒子激发的微观结构, 不可避免就要采取一些近似.

在下面的讨论中, 为简便起见, 我们以 d_{xy} 波超导体为例, 来讨论混合态中准粒子激发的性质. 但结论可直接推广到 $d_{x^2-y^2}$ 波超导体中.

混合态中, 准粒子的动力学行为由哈密顿量 (3.53) 决定. 对于 d_{xy} 波超导体, (3.53) 式则可表示为

$$\hat{H} = \begin{pmatrix} \frac{1}{2m} \left(\mathbf{p} - \frac{e}{c} \mathbf{A} \right)^2 + U(\mathbf{r}) - \varepsilon_F & \frac{1}{4p_F^2} \{p_x, \{p_y, \Delta_0(\mathbf{r})\}\} \\ \frac{1}{4p_F^2} \{p_x, \{p_y, \Delta_0(\mathbf{r})\}\} & -\frac{1}{2m} \left(\mathbf{p} + \frac{e}{c} \mathbf{A} \right)^2 - U(\mathbf{r}) + \varepsilon_F \end{pmatrix}. \quad (13.1)$$

当 $\xi \ll R \ll \lambda$ 条件满足时, 只要在磁通涡旋心附近磁场分布在空间基本是均匀的, 能隙函数 $\Delta_0(\mathbf{r})$ 的绝对值也几乎不随空间变化, 可看成是常数. 但是, $\Delta_0(\mathbf{r})$ 的相位在空间是变化的, 且每绕一个磁通涡旋转一圈就要改变相位 2π . 因此, 在涡旋心外我们可取近似

$$\Delta_0(\mathbf{r}) \approx \Delta_0 e^{i\phi_e(\mathbf{r})},$$

假设能隙函数的绝对值 Δ_0 在空间几乎不变.

$\Delta_0(\mathbf{r})$ 的相位可通过一个规范变换消掉, 而将其等效为一个作用在准粒子上的有效矢量规范场. 这个变换可通过下面的幺正变换实现:

$$\hat{H} \rightarrow U^{-1} \hat{H} U, \quad U = \begin{pmatrix} e^{i\phi_e(\mathbf{r})} & 0 \\ 0 & e^{-i[\phi(\mathbf{r}) - \phi_e(\mathbf{r})]} \end{pmatrix}, \quad (13.2)$$

$\phi_e(\mathbf{r})$ 是任意一个函数. 但为了保证这个变换矩阵 U 在绕一个磁通涡旋转一圈后的单值性, 通常取 $\phi_e(\mathbf{r}) = 0$ 或 $\phi_e(\mathbf{r}) = \phi(\mathbf{r})$. 对一个单涡旋系统, 这是 $\phi_e(\mathbf{r})$ 能满足单值性要求的唯一两种取值. 但对于多涡旋系统, 能满足单值性要求的 $\phi_e(\mathbf{r})$ 就不只这两种形式.

U 的单值性对求解变换后的哈密顿量有方便之处. 但在定性讨论一些物理问题时, 有时用非单值的变换比较方便些. 如果我们取 $\phi_e(\mathbf{r}) = \phi(\mathbf{r})/2$, 混合态的哈密顿量 (13.1) 在变换后的形式比较简单, 结果是 [241]

$$\hat{H} = \begin{pmatrix} \frac{1}{2m}(\mathbf{p} + m\mathbf{v}_s)^2 + U(r) - \varepsilon_F & \frac{\Delta_0}{p_F^2} \left(p_x p_y + \frac{i\hbar^2}{2} \phi''_{xy} \right) \\ \frac{\Delta_0}{p_F^2} \left(p_x p_y - \frac{i\hbar^2}{2} \phi''_{xy} \right) & -\frac{1}{2m}(\mathbf{p} - m\mathbf{v}_s)^2 - U(r) + \varepsilon_F \end{pmatrix}, \quad (13.3)$$

式中,

$$\mathbf{v}_s = \frac{1}{m} \left(\frac{\hbar}{2} \nabla \phi - \frac{e}{c} \mathbf{A} \right) \quad (13.4)$$

是超流速度.

在讨论混合态的准粒子物理性质时, 一个常用的近似就是把上面哈密顿量中的超流速度作为一个速度场而不是动力学变量处理. 这个近似通常称之为半经典近似. 这种近似下, (13.3) 式的求解相对变得简单, 可以得到一些近似的解析公式, 便于进一步的理论和解析分析.

在 (13.3) 式中, 如果 \mathbf{v}_s 不随空间变化, 并且无序势 $U(\mathbf{r})$ 与相位 ϕ 随空间的变化均为零, 那么对角化哈密顿量 \hat{H} , 很容易就能得到准粒子的激发谱, 其结果为

$$E_k = \sqrt{\left(\frac{\hbar^2}{2m} \mathbf{k}^2 + \frac{1}{2} m \mathbf{v}_s^2 - \varepsilon_F \right)^2 + \Delta_k^2} + \hbar \mathbf{k} \cdot \mathbf{v}_s,$$

$\Delta_k = \Delta_0 \hat{\mathbf{k}}_x \hat{\mathbf{k}}_y$. \mathbf{v}_s^2 项的作用是改变费米能级, 如果我们重新定义费米能级, 将这一项吸收到 ε_F 中, 那么上式则变为

$$E_k = \sqrt{\xi_k^2 + \Delta_k^2} + \hbar \mathbf{k} \cdot \mathbf{v}_s, \quad (13.5)$$

其中,

$$\xi_k = \frac{\hbar^2}{2m} \mathbf{k}^2 - \varepsilon_F.$$

(13.5) 式右边的第一项就是不存在超流时准粒子的能量 – 动量色散关系, 第二项是超流速度对准粒子能量的修正, 通常称之为准粒子能量的多普勒移动. 当系统的超流速度不随空间位置变化时, 多普勒移动的表达式 $\delta\varepsilon(k) = \hbar \mathbf{v}_s \cdot \mathbf{k}$ 是严格的. 这种移动是超流的存在, 库珀对的质心动量不为零导致的.

在 s 波超导体中，多普勒移动对低能准粒子激发的修正很小，不会定性改变能隙的结构，因此对 s 波超导体的低能性质不会有很大影响。但对 d 波超导体，多普勒移动对能隙节点附近准粒子的能谱结构会有很大影响，会将准粒子的有效费米能级抬高。移动后在费米能级上的准粒子激发不再只是一个点，而是一个有限的区域，对应的零能激发的态密度不再是零，而是一个与多普勒移动成正比的常数。

在实际的超导体中，超流速度一般不会是常数。特别是在磁通涡旋周围，会随空间位置的变化而变化。但当这种变化与库珀对的相干长度相比很缓慢时，亦即 $|\nabla v_s| \xi_0 \ll |v_s|$ 时，(13.5) 式可近似认为是成立的。但 v_s 现在是随空间变化的，由 (13.5) 式所给出的 E_k ，可近似认为是在 v_s 所对应的空间点附近的准粒子激发谱。这是对准粒子激发谱更进一步的近似。

半经典近似下，混合态中超流速度 v_s 可通过超流密度和磁场的经典电磁场方程确定：

$$\frac{4\pi\lambda^2}{c} \nabla \times j_s + H = \hat{z}\Phi_0 \sum_i \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i), \quad (13.6)$$

$$\nabla \times H = \frac{4\pi}{c} j_s. \quad (13.7)$$

(13.6) 式是含涡旋心的伦敦方程，适用于 $\xi \ll R \ll \lambda$ 的系统。 \mathbf{R}_i 是磁通涡旋心的坐标。这组方程的解为

$$j_s = \frac{c\Phi_0}{4\pi} \int \frac{d^2k}{4\pi^2} \frac{i\mathbf{k} \cdot \hat{z}}{1 + \lambda^2 k^2} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}. \quad (13.8)$$

由此，利用 $j_s = en_s v_s$, $\Phi_0 = hc/(2e)$ 以及 n_s 与 λ 之间的关系式 $n_s = mc^2/(4\pi e^2 \lambda^2)$ ，可求得超流速度为

$$v_s = \frac{\hbar}{4\pi m} \sum_i \int d^2k \frac{i\mathbf{k} \times \hat{z}}{k^2 + \lambda^{-2}} e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{R}_i)}. \quad (13.9)$$

在 $\lambda \rightarrow \infty$ 极限下，(13.9) 式的积分可以积出，结果为

$$v_s = \sum_i \frac{\hbar}{2m|\mathbf{r}_i|} \hat{z} \times \hat{\mathbf{r}}_i, \quad (13.10)$$

其中 $\mathbf{r}_i \equiv \mathbf{r} - \mathbf{R}_i$ 。这个结果表明，当准粒子远离磁通涡旋心时，超流速度 v_s 的变化在 ξ_0 的尺度上与 v_s 相比可忽略不计，半经典近似是一个很好的近似。因此，当我们所计算的物理量主要由远离磁通涡旋心的准粒子激发所决定时，就可以用半经典近似。

13.2 低能态密度

在混合态，存在涡旋心内和心外两种不同行为的准粒子激发。下面我们分别分析这两类激发对低能态密度的贡献。

涡旋心内，超导序参量被抑制，但周围存在屏蔽磁场的超流。从分析心内准粒子激发的角度来看，可把涡旋心定性看成是一个半径为 ξ_0 ，高度为 Δ_0^2/ε_F 的势阱。s 波超导体中，准粒子受这个势阱的散射会在心内产生几个束缚能级。而对 d 波超导体，由于沿能隙节点方向 Δ_0 为零，同时 ξ_0 发散，这种散射不会产生束缚态，但可以在芯内产生共振态。当 $\lambda \gg \xi_0$ 时，这些共振态或束缚态的能级和波函数都只与超导体的内禀结构有关，与外加磁场的强度无关。因此，对每一个磁通涡旋，心内的准粒子激发对低能态密度的贡献都是一样的，与外加磁场无关。但改变磁场可以改变磁通的个数。磁通涡旋的个数正比于磁场的强度。因此，无论是 s 波超导体，还是 d 波超导体，心内准粒子激发对低能态密度的贡献正比于磁场强度 H ：

$$\rho_{\text{core}} \sim H. \quad (13.11)$$

涡旋心外，多普勒移动对 s 波超导体准粒子能谱的修正很小，能隙依然存在，对低能态密度几乎没有贡献。因此，在 s 波超导体的混合态中，低温下准粒子的态密度主要是心内准粒子激发的贡献，低温态密度正比于磁场 H ，由 (13.11) 式决定。

对于 d 波超导体，多普勒移动对准粒子能量的修正大于能隙节点附近的能隙值，心外准粒子激发对低能态密度的贡献不可再忽略。而且，可以证明其贡献要大于心内准粒子激发的贡献。

半经典近似下，超流速度是空间坐标的函数，准粒子的态密度在空间的每个点也是不一样的，由多普勒移动的能量分布决定。平均而言，对应于每一个磁通的准粒子态密度由 (13.12) 式所决定：

$$\rho_{\text{out}}(\omega, H) = \int d\varepsilon \rho_0(\omega + \varepsilon) P(\varepsilon, H) \quad (13.12)$$

其中，

$$P(\varepsilon, H) = \frac{1}{A} \int d^2r \delta(\varepsilon - \hbar \mathbf{v}_s(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{k}) \quad (13.13)$$

为多普勒分布函数，是多普勒移动随空间变化的一种平均分布。(13.13) 式的积分范围是一个磁通所占据的空间， A 是对应的磁通所占的面积。

当磁场变化时，磁通涡旋心的坐标 R_i 也要发生变化。增加磁场，磁通涡旋的数量要增加，平均而言 R_i 随磁场的变化由下式决定：

$$R_i(H) = x^{-1} R_i(H_0).$$

其中, $x = \sqrt{H/H_0}$, H_0 是一个参照磁场. 这里隐含地假设了系统在 H 和 H_0 两个磁场下的行为定性是一样的. 由此, 可以通过 (13.9) 式进一步证明超流速度满足下面的标度关系式:

$$\mathbf{v}_s(\mathbf{r}, \lambda, H) = x\mathbf{v}_s(x\mathbf{r}, x\lambda, H_0). \quad (13.14)$$

\mathbf{v}_s 与磁穿透深度 λ 有关. 但 λ 的作用主要是控制 \mathbf{v}_s 在长距离的衰减行为, 当 $R \ll \lambda$ 时, λ 的作用不在我们讨论问题的尺度之内, 可被近似看成是无穷大. 这时,

$$\mathbf{v}_s(\mathbf{r}, H) \approx x\mathbf{v}_s(x\mathbf{r}, H_0). \quad (13.15)$$

将上式代入 (13.13) 式, 并利用 H 变换到 H_0 时, 每个磁通所占面积的变换关系 $A \rightarrow x^2 A$, 不难证明分布函数 $P(\varepsilon, H)$ 满足的变换关系为

$$P(\varepsilon, H) = x^{-1} P(x^{-1}\varepsilon, H_0). \quad (13.16)$$

将 (13.16) 式进一步代入 (13.12) 式, 并做变量代换就得到如下准粒子态密度所满足的变换关系式:

$$\rho_{\text{out}}(\omega, H) = \int d\varepsilon \rho_0(\omega + x\varepsilon) P(\varepsilon, H_0). \quad (13.17)$$

当 $\omega = 0$, 并且多普勒移动对能量的修正与最大能隙相比很小时, $\rho_0(x\varepsilon)$ 近似是 ε 的线性函数, $\rho_0(x\varepsilon) \approx xN_F\varepsilon/\Delta_0$. 因此, 零频下涡旋心外准粒子的平均态密度为

$$\rho_{\text{out}}(0, H) = \alpha\sqrt{H}, \quad (13.18)$$

其中,

$$\alpha = \frac{N_F}{\Delta_0\sqrt{H_0}} \int d\varepsilon \varepsilon P(\varepsilon, H_0) \quad (13.19)$$

是一与系统的参量有关, 但与 H 无关的常数.

比较 (13.18) 与 (13.11) 两式, 不难证明低场下心外的准粒子激发对低能态密度的贡献更大些: $\rho_{\text{core}}/\rho_{\text{out}} \ll 1$. 因此, 在最低阶近似下, 准粒子在费米面的态密度为

$$\rho(H) \sim \sqrt{H}. \quad (13.20)$$

这个公式最早由 Volovik 得到 [240], 是 d 波超导体的一个很重要的性质. 它意味着在研究磁通的热力学和动力学行为时, 可以忽略磁通涡旋心中元激发的贡献, 只需近似考虑涡旋心外面元激发的贡献. 这将大大简化 d 波超导体混合态中元激发性质的研究. \sqrt{H} 项前面的系数, 依赖于 $P(\varepsilon, H)$ 的具体形式. 文献 [242] 对不同磁通涡旋的分布情况下 $P(\varepsilon, H)$ 的函数形式有比较详细的讨论. 一般情况下, 要得到 $P(\varepsilon, H)$ 的具体表达式, 需要借助于数值计算.

低温下, 准粒子对比热系数 C_v/T 的贡献正比于准粒子的态密度. 因此, 混合态中准粒子激发对比热的贡献低温下也正比于 \sqrt{H} [240].

$$C_v \sim T\sqrt{H}. \quad (13.21)$$

d 波超导体的比热随磁场的这种依赖关系，不同于 s 波超导体的低温比热行为。在 s 波超导体中，由于低能态密度正比于磁场 H ，低温比热也正比于 H 。

比热通常包括电子和声子的贡献两部分，很难把它们分开。这是分析比热实验结果的困难之处。但一般情况下，声子不和磁场直接耦合，在不同磁场下的行为几乎一样。因此，不同磁场下比热的差基本是电子的贡献，结果反映的就是电子态对磁场的响应。这是实验上检验比热随磁场的 \sqrt{H} 规律的一个有利之处。

d 波超导体的低温比热随 \sqrt{H} 变化的这种关系最早由 Moler 等在 YBCO 高温超导体的实验测量中得到证实^[243]。图 13.1 是她们根据实验结果分析得到的比热系数 C_v/T 在低温极限下随磁场的变化关系。实验点和理论预计的结果 $C_v/T \sim \sqrt{H}$ 基本吻合，证明 d 波超导体混合态的低能激发主要是由于多普勒移动所导致的涡旋心外超导准粒子激发的贡献。随后，比热系数随磁场的 \sqrt{H} 依赖关系在 YBCO^[244, 245]， $Y_{0.8}Ca_{0.2}Ba_2Cu_3O_{6+x}$ ^[246]， $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ ^[247] 等晶体中进一步得到了证明。而且，闻海虎等通过对比热数据的分析还发现超导最大能隙随空穴掺杂浓度的变化关系^[247]与热导实验的结果一致^[207]。但在欠掺杂的 $Y_{0.8}Ca_{0.2}Ba_2Cu_3O_{6+x}$ ^[246]，比热系数似乎是随磁场 H 线性变化的。这种对磁场的线性依赖关系有可能是无序散射造成的，也有可能测量的温度还不够低，探测的不是能隙节点附近本征的准粒子激发谱。在脏散射极限，Kubert 和 Hirschfeld 证明涡旋心外准粒子的激发对比热的贡献是随 $H \ln H$ ，而不是 \sqrt{H} 变化的^[248]。

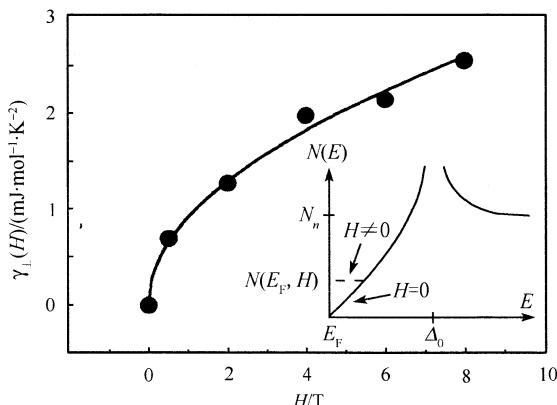


图 13.1 $YBa_2Cu_3O_{6.95}$ 超导体低温极限下的比热系数 $\gamma_{\perp}(H) = C_v(H)/T$ 随磁场的变化
(引自文献 [243])

实线是用公式 $\gamma_{\perp}(H) = A\sqrt{H}$ 拟合实验的结果， $A = 0.91 \text{ mJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-2} \cdot \text{T}^{-0.5}$ 。插图是零场和有场情况下准粒子态密度的示意图

13.3 混合态中准粒子激发的标度律

在能隙节点附近, d 波超导体的准粒子是狄拉克型的, 能量与动量成正比. 这种系统中, 能量和动量随空间尺度变换的标度行为一致, 热力学量会表现出很强的标度性^[249]. 下面我们在对能量色散关系的线性近似下, 以 d_{xy} 波超导体为例, 来推导这些标度律.

在 d_{xy} 波超导体存在四个能隙节点, 在忽略这些节点之间的相互作用情况下, 可以独立研究每个能隙节点附近的准粒子激发对热力学量的贡献, 总的贡献是四个节点之和.

在能隙节点 $\mathbf{k} = (k_F, 0)$ 处, 准粒子的哈密顿量 (13.3) 式可按照 3.5 节介绍的方法进行线性化, 对应于 (3.69) 式的线性哈密顿量为

$$\hat{H}_0(\mathbf{r}, H) = \begin{pmatrix} v_F(p_x + mv_{s,x}) + U(\mathbf{r}) & \frac{\Delta_0}{p_F} p_y \\ \frac{\Delta_0}{p_F} p_y & -v_F(p_x - mv_{s,x}) - U(\mathbf{r}) \end{pmatrix}. \quad (13.22)$$

当 $T \ll \Delta_0^2/\varepsilon_F$ 时, 线性近似成立. 如果我们只考虑磁通心外面的元激发的贡献, 那么系统的哈密顿量完全由 (13.22) 式决定. 如果进一步假设系统中磁通涡旋的总数不变, 且这些磁通涡旋之间的距离相对于系统的总尺寸也不变, 无序势在空间不同点没有关联, 那么可以证明这个哈密顿量具有如下标度性质:

$$\hat{H}_0(\mathbf{r}, H) = x\hat{H}_0(x\mathbf{r}, H_0), \quad (13.23)$$

当然, 要保持磁通涡旋的总数不随磁场变化, 系统的面积 S_A 随磁场的变化要满足下面的关系:

$$S_A(H) = x^{-2}S_A(H_0).$$

(13.23) 式可通过逐项分析 \hat{H}_0 中的变量在 $r \rightarrow xr$ 标度变换下的行为证明. 动量算符的标度变换比较简单, 根据定义可直接证明

$$-i\hbar\partial_{\mathbf{r}} = x(-i\hbar\partial_{(x\mathbf{r})}). \quad (13.24)$$

无序势一般情况下相互之间是没有关联的, 其平均值 $\langle U(\mathbf{r}) \rangle = 0$, 空间关联为 δ 函数:

$$\langle U(\mathbf{r})U(\mathbf{r}') \rangle = U_0\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}').$$

这样的短程势没有特征尺度. 因为二维系统的 $\delta(x\mathbf{r}) = x^{-2}\delta(\mathbf{r})$, 所以在标度变换下, $U(\mathbf{r})$ 满足如下关系式:

$$U(\mathbf{r}) = xU(x\mathbf{r}). \quad (13.25)$$

将上面的这些变换公式和超流速度的标度公式 (13.15) 代入 (13.22) 式, 就得到 (13.23) 式.

(13.23) 式所显示的标度行为是线性近似的结果. 这个近似当无序散射势很弱时是不成立的, 因为低能态密度被无序势完全改变, 在费米面上不再为 0.

由 (13.23) 式, 我们可以证明 \hat{H}_0 的本征值 E_n 和本征函数 $\tilde{\psi}_n$ 在标度变换下的规律为

$$\tilde{\psi}_n(\mathbf{r}, H) = \tilde{\psi}_n(x\mathbf{r}, H_0), \quad (13.26)$$

$$E_n(H) = xE_n(H_0). \quad (13.27)$$

由此, 我们可得到系统内能所满足的关系式:

$$U(T, H) = \sum_n E_n(H) f\left(\frac{E_n(H)}{T}\right) = xU(x^{-1}T, H_0). \quad (13.28)$$

f 是费米函数. 因为 $S_A(H) = x^{-2}S_A(H_0)$, 所以单位体积内能的标度规律为

$$u(T, H) = H^{3/2}F_U(T/\sqrt{H}). \quad (13.29)$$

F_U 是一个未知的标度函数. 单位体积的比热由 $u(T, H)$ 对温度的导数给出, 结果是

$$C_v(T, H) = HF'_U(T/\sqrt{H}) = T\sqrt{H}F_C(T/\sqrt{H}). \quad (13.30)$$

$F_C(T/\sqrt{H})$ 是 T/\sqrt{H} 的一个普适标度函数.

通过对比热的积分, 可以得到单位体积的熵的标度公式

$$S = \int TC_v(T, H)dT = \sqrt{H} \int T^2 F_C(T/\sqrt{H})dT = H^2 F_S(T/\sqrt{H}), \quad (13.31)$$

F_S 是描述熵的普适标度函数.

自由能可通过内能和熵表示出来, $F = U - TS$, 由此可证明自由能满足的标度关系为

$$F(H) = H^{3/2}F_F(T/\sqrt{H}). \quad (13.32)$$

磁化率正比于自由能对磁场的二阶导数, 由此可求出磁化率所满足的标度公式:

$$\chi(T, H) = \frac{\partial^2 F}{\partial H^2} = \frac{T^2}{4H^{3/2}}F''_F(T/\sqrt{H}) = T^{-1}F_\chi(T/\sqrt{H}). \quad (13.33)$$

F_F 和 F_χ 分别是自由能和磁化率的标度函数.

这些热力学量的标度行为是在线性近似下得到的. 在高温超导体中, 实验主要是通过对比热的测量对这些热力学量的标度行为进行了检验. 通过对 YBCO 超

导体的测量, 实验发现比热随 T/\sqrt{H} 变化与理论所预计的标度行为是一致的(图 13.2)^[250, 244, 245, 184]. 在 LSCO 超导体, 比热随 T/\sqrt{H} 变化的标度行为也和理论结果是一致的^[247]. 这些结果支持 d 波超导体的热力学量在混合态中的标度性理论, 同时也证明高温超导电子配对的确具有 d 波对称性.

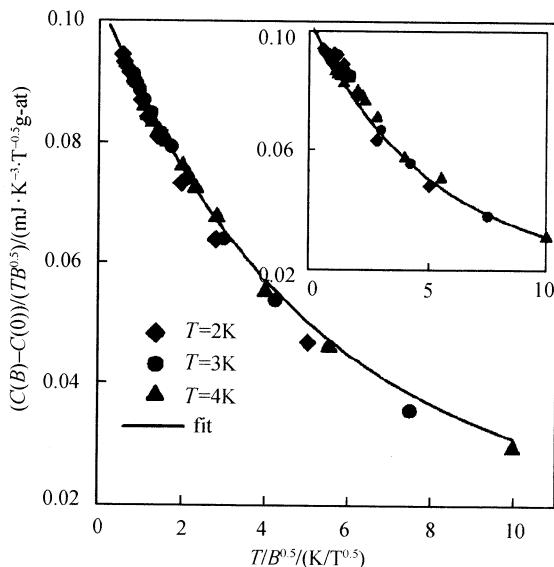


图 13.2 高纯的 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 超导体在混合态中比热随磁场 B 的变化与 $TB^{0.5}$ 的比值的标度行为(引自文献 [184])

插图是没有去除 Schottky 杂质项贡献时的标度变化行为, 与包含了 Schottky 杂质项修正的结果对比说明这个样品中磁性杂质的浓度非常低

除了这些热力学量, Simon 和 Lee^[249] 还证明由准粒子激发所决定的光导和热导系数张量也近似存在由 T/\sqrt{H} 所决定的标度行为. 特别是他们发现在一级近似下, 热霍耳电导 κ_{xy} 满足如下标度律:

$$\kappa_{xy} \sim T^2 F_{xy}(T/\sqrt{H}), \quad (13.34)$$

这个结果比较好地解释了 YBCO 超导体的实验结果.

附录A 博戈留波夫变换

博戈留波夫 (Bogoliubov) 变换是对角化如下所定义的或与之相似的哈密顿量时所用的变换

$$H = \lambda(a^\dagger a + b^\dagger b) + (\gamma a^\dagger b^\dagger + h.c.) . \quad (\text{A.1})$$

式中, (a, b) 可以是一对费米子算符, 也可以是一对玻色子算符. 像 (A.1) 式这样的哈密顿量在研究多体理论的平均场理论中经常出现. 特点是系统的粒子数是不守恒的.

对费米子系统, 博戈留波夫变换从数学形式上讲就是矩阵的幺正变换, 这是因为费米子的产生和湮没算符通过粒子空穴变换可以互换. 而在玻色子系统, 不存在粒子空穴变换, 博戈留波夫变换不再是矩阵的幺正变换.

下面我们分别讨论玻色和费米子系统中的博戈留波夫变换. 为简单起见, 我们假设 γ 是实的. 但所得到的结果很容易推广到 γ 是复数的情形.

A.1 费米子系统

对费米子系统, (A.1) 式可写成下面的矩阵形式:

$$H = \begin{pmatrix} a^\dagger & b \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \lambda & \gamma \\ \gamma & -\lambda \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a \\ b^\dagger \end{pmatrix} + \lambda. \quad (\text{A.2})$$

对应的博戈留波夫变换和逆变换则分别为

$$\begin{pmatrix} a \\ b^\dagger \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} u & v \\ -v & u \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta^\dagger \end{pmatrix},$$
$$\begin{pmatrix} \alpha \\ \beta^\dagger \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} u & -v \\ v & u \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a \\ b^\dagger \end{pmatrix}.$$

要求 α 和 β 满足费米统计, 我们得到与 (A.10) 式相对应的方程为

$$u^2 + v^2 = 1. \quad (\text{A.3})$$

这也是矩阵变换为幺正变换所需的条件.

$$H = \begin{pmatrix} \alpha^\dagger & \beta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \lambda(u^2 - v^2) - 2\gamma uv & 2\lambda uv + \gamma(u^2 - v^2) \\ 2\lambda uv + \gamma(u^2 - v^2) & -\lambda(u^2 + v^2) + 2\gamma uv \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta^\dagger \end{pmatrix} + \lambda. \quad (\text{A.4})$$

要求 (A.4) 式中的非对角项为 0, 我们就得到求解 u 和 v 的另一个方程:

$$\gamma(u^2 - v^2) + 2uv\lambda = 0. \quad (\text{A.5})$$

方程 (A.3) 和 (A.5) 的解为

$$\begin{aligned} u^2 &= \frac{1}{2} + \frac{\lambda}{2\omega}, \\ v^2 &= \frac{1}{2} - \frac{\lambda}{2\omega}, \\ uv &= -\frac{\gamma}{2\omega}, \end{aligned}$$

其中,

$$\omega = \sqrt{\lambda^2 + \gamma^2}. \quad (\text{A.6})$$

与下面讨论的玻色子系统不同的一点是, 这些解对任意 γ 和 λ 都是成立的.

对角化后的哈密顿量为

$$\begin{aligned} H &= \begin{pmatrix} \alpha^\dagger & \beta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \omega & 0 \\ 0 & -\omega \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta^\dagger \end{pmatrix} + \lambda \\ &= \omega(\alpha^\dagger\alpha + \beta^\dagger\beta) - \omega + \lambda. \end{aligned} \quad (\text{A.7})$$

A.2 玻色子系统

为了更好地理解玻色子系统的博戈留波夫变换, 我们首先将 (A.1) 式表示成下面的矩阵形式:

$$H = \begin{pmatrix} a^\dagger & b \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \lambda & \gamma \\ \gamma & \lambda \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a \\ b^\dagger \end{pmatrix} - \lambda. \quad (\text{A.8})$$

博戈留波夫变换定义为

$$\begin{pmatrix} a \\ b^\dagger \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} u & v \\ v & u \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta^\dagger \end{pmatrix}, \quad (\text{A.9})$$

式中, u 和 v 并不完全独立. 要求算符 α 和 β 满足玻色对易关系, 则要求 u 和 v 满足如下约束条件:

$$u^2 - v^2 = 1. \quad (\text{A.10})$$

将 (A.9) 式代入 (A.8) 式可得

$$H = \begin{pmatrix} \alpha^\dagger & \beta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \lambda(u^2 + v^2) + 2\gamma uv & 2\lambda uv + \gamma(u^2 + v^2) \\ 2\lambda uv + \gamma(u^2 + v^2) & \lambda(u^2 + v^2) + 2\gamma uv \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta^\dagger \end{pmatrix} - \lambda. \quad (\text{A.11})$$

要求 (A.11) 式中的非对角项为零, 我们就得到确定 u 和 v 的另一个方程:

$$2uv\lambda + \gamma(u^2 + v^2) = 0. \quad (\text{A.12})$$

方程 (A.10) 和 (A.12) 的解为

$$\begin{aligned} u^2 &= \frac{1}{2} + \frac{\lambda}{2\omega}, \\ v^2 &= -\frac{1}{2} + \frac{\lambda}{2\omega}, \\ uv &= -\frac{\gamma}{2\omega}, \end{aligned}$$

其中,

$$\omega = \sqrt{\lambda^2 - \gamma^2}. \quad (\text{A.13})$$

这个解成立的条件是 $\lambda \geq |\gamma|$. 由此我们可求得对角化后的哈密顿量为

$$H = \omega(\alpha^\dagger\alpha + \beta^\dagger\beta) + \omega - \lambda. \quad (\text{A.14})$$

(A.9) 式对应的逆变换为

$$\begin{pmatrix} \alpha \\ \beta^\dagger \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} u & -v \\ -v & u \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a \\ b^\dagger \end{pmatrix}. \quad (\text{A.15})$$

附录B 霍恩伯格定理

在 1967 年, 霍恩伯格 (Hohenberg) 证明了如下定理: 在有限温度下, 一维或二维玻色系统不存在非对角超流长程序, 电子系统不存在非对角超导长程序 [10]. 它表明在一个纯粹的一维或二维材料中, 找不到 BCS 型超导体. 不过, 这个定理并不排除在低维材料中依然存在非 BCS 型超导相变 (例如 KT 相变) 的可能性. 这个定理对研究超导机理有重要的指导意义, 下面我们对这个证明的主要步骤和结果做一个介绍.

B.1 博戈留波夫不等式

霍恩伯格定理的证明用到了由 (B.1) 式所定义的博戈留波夫不等式:

$$\langle\{A, A^\dagger\}\rangle \langle[[C, H], C^\dagger]\rangle \geq 2k_B T |\langle[C, A]\rangle|^2, \quad (\text{B.1})$$

其中, A 和 C 是任意两个算符, H 为哈密顿量,

$$\langle X \rangle = \frac{\text{Tr} X \exp(-\beta H)}{\text{Tr} \exp(-\beta H)}$$

表示热力学平均. 这个不等式很重要, Mermin 和 Wagner 证明在有限温度下, 一维或二维海森伯自旋系统不存在长程的铁磁或反铁磁序也是用的这个不等式 [251]. 这个不等式有很多种证明方法, 其中, 文献 [251] 中 Mermin 和 Wagner 给出的证明比较简单, 在此做个简单介绍.

定义

$$(A, B) = P \sum_{ij} A_{ij}^* B_{ij} \frac{W_i - W_j}{E_j - E_i + i0^\dagger}, \quad (\text{B.2})$$

式中, $A_{ij} = \langle i | A | j \rangle$, P 表示对其后的表示式取主值, $W_i = \exp(-\beta E_i) / \text{Tr} \exp(-\beta H)$ 是 H 的第 i 个本征态的权重. 利用不等式

$$|\tanh x| \leq |x|,$$

可以证明

$$0 < \frac{W_i - W_j}{E_j - E_i} \leq \frac{1}{2} \beta (W_i + W_j),$$

由此，就得到如下不等式：

$$(A, A) \leq \frac{1}{2} \beta \langle \{A, A^\dagger\} \rangle. \quad (\text{B.3})$$

同样，利用关系式

$$A_{ij}^* A_{ij} B_{kl}^* B_{kl} + A_{kl}^* A_{kl} B_{ij}^* B_{ij} \geq A_{ij}^* B_{ij} B_{kl}^* A_{kl} + B_{ij}^* A_{ij} A_{kl}^* B_{kl},$$

还可证明 (A, B) 满足内积的定义和施瓦兹不等式：

$$(A, A)(B, B) \geq |(A, B)|^2. \quad (\text{B.4})$$

取 $B = [C^\dagger, H]$ ，根据定义可得

$$\begin{aligned} (A, B) &= \langle [C^\dagger, A^\dagger] \rangle, \\ (B, B) &= \langle [C^\dagger, [H, C]] \rangle. \end{aligned}$$

将其代入 (B.4) 式，并用不等式 (B.3)，就可证明博戈留波夫不等式 (B.1)。

B.2 博戈留波夫不等式的物理意义

为了更好地理解博戈留波夫不等式，让我们分析一下这个不等式中各项的物理意义。首先定义如下关联函数：

$$\tau_{AB}(t - t') = \langle [A^\dagger(t), B(t')] \rangle$$

和对应的谱函数

$$\tau_{AB}(\omega) = \int dt e^{i\omega t} \tau_{AB}(t) = \sum_{ij} 2\pi \delta(\omega + E_i - E_j) A_{ji}^* B_{ji} (W_i - W_j). \quad (\text{B.5})$$

A 和 B 的响应函数则由 (B.6) 式给出：

$$\chi_{AB}(\omega) = \int \frac{d\omega'}{2\pi} \frac{\tau_{AB}(\omega')}{\omega' - \omega} = \sum_{ij} A_{ij}^* B_{ij} \frac{W_j - W_i}{E_i - E_j - \omega}. \quad (\text{B.6})$$

将其与 (B.2) 式比较，我们发现 A 与 B 之间的内积就是零频极限下响应函数 χ_{AB} 的值：

$$(A, B) = P \chi_{AB}(\omega = 0) \equiv \chi_{AB}^s.$$

因此，Schwartz 不等式 (B.4) 可写成

$$\chi_{AA}^s \chi_{BB}^s \geq |\chi_{AB}^s|^2, \quad (\text{B.7})$$

这个不等式反映了不同响应函数之间的关系.

同样, 根据定义可以证明 A^\dagger 与 B 之间的反对易期望值与 A 和 B 的谱函数满足如下等式

$$\langle\{A^\dagger, B\}\rangle = \int \frac{d\omega}{2\pi} \tau_{AB}(\omega) \coth \frac{\beta\omega}{2}. \quad (\text{B.8})$$

这个表达式反映的是涨落 (左式) 与耗散 (右式) 之间的关系, 通常称之为涨落 - 耗散定理. 因此, 博戈留波夫不等式反映的就是涨落与关联之间的一种约束.

B.3 玻色子系统

下面我们用反证法证明玻色子系统不存在非对角超流长程序, 为此先假设这个系统存在超流长程序:

$$\langle a_k \rangle = \sqrt{V n_0} \delta(\mathbf{k}), \quad (\text{B.9})$$

a_k 是玻色子算符, V 是系统的体积.

根据前面的讨论, 我们知道在博戈留波夫不等式 (B.1) 中, $\langle\{A, A^\dagger\}\rangle$ 描述的是系统的涨落行为. 在一个超流系统, 非零动量的玻色子的激发反映的是超流的涨落, 为了描述这种激发对超流动性的破坏作用, 比较自然我们会取

$$A = a_k, \quad (\text{B.10})$$

$$C = \rho_k = \sum_q a_{q+k}^\dagger a_q. \quad (\text{B.11})$$

那么,

$$\langle [C, A] \rangle = -\langle a_{q=0} \rangle = -\sqrt{n_0}, \quad (\text{B.12})$$

$$\langle\{A, A^\dagger\}\rangle = 2\langle a_k^\dagger a_k \rangle + 1. \quad (\text{B.13})$$

为了计算 C 与 H 的对易关系, 我们假设

$$H = \sum_q \varepsilon_q a_q^\dagger a_q + H_I,$$

并且密度算符 C 与相互作用项 H_I 是对易的. 这个假设也是电荷连续性方程

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{j} = 0$$

成立的条件. 在这种条件下,

$$[[C, H], C^\dagger] = \sum_q (\varepsilon_{k+q} + \varepsilon_{q-k} - 2\varepsilon_q) a_q^\dagger a_q. \quad (\text{B.14})$$

如果我们进一步假设自由玻色子的色散关系为

$$\varepsilon_k = \frac{\hbar^2 k^2}{2m},$$

那么,

$$[[C, H], C^\dagger] = \frac{\hbar^2 k^2}{m} \sum_q a_q^\dagger a_q. \quad (\text{B.15})$$

将上面的结果代入不等式 (B.1) 得

$$\langle a_k^\dagger a_k \rangle \geq -\frac{1}{2} + \frac{k_B T m}{\hbar^2 k^2} \frac{n_0}{n}, \quad (\text{B.16})$$

n 是玻色子的密度. 上式后边在 $k \rightarrow 0$ 时是随 k^2 发散的, 其积分在一维或二维空间也是发散的. 很显然当温度 $T \neq 0$ 时, 这种红外发散要破坏下面的求和关系式:

$$\frac{1}{V} \sum_{k \neq 0} \langle a_k^\dagger a_k \rangle = n - n_0. \quad (\text{B.17})$$

这说明 (B.9) 式中的假设在这种情况下是不对的. 因此, 一维或二维玻色系统在有限温度下不存在非对角超流长程序.

B.4 费米子系统

与对玻色子系统的证明类似, 我们首先假设费米子系统存在超导非对角长程序, 序参量

$$\Delta = \frac{1}{V} \sum_q \gamma_q \langle c_{q\uparrow} c_{-q\downarrow} \rangle \quad (\text{B.18})$$

不为零, 并且配对函数 γ_q 不存在奇异性. 同样, 与 (B.10) 和 (B.11) 式相似, 我们取

$$A = \frac{1}{V} \sum_q \gamma_q c_{k+q\uparrow} c_{-q\downarrow}, \quad (\text{B.19})$$

$$C = \rho_k = \sum_{q\sigma} c_{q+k\sigma}^\dagger c_{q\sigma}. \quad (\text{B.20})$$

这两个算符的对易子为

$$\langle [A, C] \rangle = \Delta + \eta_k, \quad (\text{B.21})$$

其中,

$$\eta_k = \frac{1}{V} \sum_q \gamma_{q-k} \langle c_{q\uparrow} c_{-q\downarrow} \rangle.$$

η_k 是 k 的函数, 但在我们比较关心的 $k \rightarrow 0$ 极限下

$$\lim_{k \rightarrow 0} \eta_k = \Delta.$$

同样, 我们假设哈密顿量为

$$H = \sum_{q\sigma} \varepsilon_q c_{q\sigma}^\dagger a_{q\sigma} + H_I,$$

并且电荷守恒的连续性方程成立, 密度算符 C 与相互作用项 H_I 是对易的. 这时,

$$\langle [[C, H], C^\dagger] \rangle = \sum_{q\sigma} (\varepsilon_{k+q} + \varepsilon_{q-k} - 2\varepsilon_q) \langle c_{q\sigma}^\dagger c_{q\sigma} \rangle = \frac{\hbar^2 k^2 n V}{m}. \quad (\text{B.22})$$

在得到 (B.22) 式时, 我们假设费米子的色散关系是 $\varepsilon_k = \hbar^2 k^2 / 2m$.

A 与 A^\dagger 的反对易子的平均值为

$$\langle \{A, A^\dagger\} \rangle = \frac{1}{V} [F(k) + R(k)], \quad (\text{B.23})$$

$$F(k) = \frac{1}{V} \sum_{q q'} \gamma_q \gamma_{q'}^* \langle c_{-q'\downarrow}^\dagger c_{k+q'\uparrow}^\dagger c_{k+q\uparrow} c_{-q\downarrow} \rangle, \quad (\text{B.24})$$

$$R(k) = \frac{1}{V} \sum_q |\gamma_q|^2 \left(1 - \langle c_{q\downarrow}^\dagger c_{q\downarrow} \rangle - \langle c_{q+k\uparrow}^\dagger c_{q+k\uparrow} \rangle \right). \quad (\text{B.25})$$

由于 $S(q)$ 不存在奇异性, $0 \leq \langle c_{q\sigma}^\dagger c_{q\sigma} \rangle \leq 1$, 所以 $R(k)$ 总是有限的.

$F(k)$ 对 k 的积分为

$$\frac{1}{V} \sum_k F(k) = \int dr_1 dr_2 \gamma(r - r_2) \gamma^*(r - r_1) \langle c_{r_1\downarrow}^\dagger c_{r\uparrow}^\dagger c_{r\uparrow} c_{r_2\downarrow} \rangle, \quad (\text{B.26})$$

式中,

$$\gamma(r) = \frac{1}{V} \sum_q \gamma_q e^{iq \cdot r}$$

从物理上考虑, 我们知道 $\langle a^\dagger b \rangle$ 可看成是算符 a 与 b 的内积. 的确, 根据定义, 很容易就可以证明满足内积的定义和施瓦兹不等式:

$$|\langle a^\dagger b \rangle|^2 \leq \langle a^\dagger a \rangle \langle b^\dagger b \rangle.$$

将这个式子应用到 $\langle c_{r_1\downarrow}^\dagger c_{r\uparrow}^\dagger c_{r\uparrow} c_{r_2\downarrow} \rangle$, 我们就可得到如下不等式:

$$\frac{1}{V} \sum_k F(k) < \left| \int dr' |\gamma(r - r')| \langle \rho_\downarrow(r') \rho_\uparrow(r) \rangle^{1/2} \right|^2 \equiv f_0. \quad (\text{B.27})$$

密度 – 密度关联函数不存在奇异性，因此 f_0 是有限的。因为 $F(k=0)$ 总是大于 0，所以有下面的不等式：

$$\frac{1}{V} \sum_{k \neq 0} F(k) = \frac{1}{V} \sum_k F(k) - \frac{F(k=0)}{V} < f_0. \quad (\text{B.28})$$

此外，根据博戈留波夫不等式，我们知道 $F(k)$ 还满足不等式 (B.29)：

$$F(k) \geq \frac{2k_B T m |\Delta + \eta_k|^2}{\hbar^2 k^2 n} - R(k). \quad (\text{B.29})$$

(B.29) 式右边对 k 的积分在一维或二维是红外发散的，很显然与 (B.28) 式是矛盾的。这就证明，在有限温度下，一维或二维费米子系统不存在超导非对角长程序。

附录C 简并微扰论

简并微扰论是讨论强关联系统低能物理问题的一个有用的工具，被广泛用于推导一些强关联理论模型的有效低能模型。假设一个量子系统的哈密顿量 H 可写成两部分的求和， $H = H_0 + H_I$ ，其中 H_0 的基态是简并的并能解析求出，而 H_I 相对 H_0 是一个小量，可作为微扰。简并微扰论的目的就是通过系统的微扰展开来研究 H_I 对 H_0 本征值和本征矢的修正。特别是当要讨论的问题的能量尺度比 H_0 的第一激发态的能量与基态能量之间差别要小很多时，我们只需考虑对基态的修正。此时，我们可以将 H 转化成一个仅仅作用在 H_0 的基态子空间中的有效哈密顿量 H_{eff} ，从而使得我们在研究低能问题时只需研究这个有效的哈密顿量就够了。 t - J 模型和 Kondo 模型就是这样的有效哈密顿量，它们分别是单带或三带 Hubbard 模型和安德森模型的低能有效模型。

让我们首先考虑定态薛定谔方程

$$H|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle. \quad (\text{C.1})$$

经过简单变形，这个方程可写成如下形式：

$$\begin{aligned} |\Psi\rangle &= \frac{1}{E - H_0} H_I |\Psi\rangle \\ &= \frac{1}{E - H_0} P H_I |\Psi\rangle + \frac{1}{E - H_0} (1 - P) H_I |\Psi\rangle \\ &= \sum_{\alpha} a_{\alpha} |\alpha\rangle + \frac{1}{E - H_0} (1 - P) H_I |\Psi\rangle, \end{aligned} \quad (\text{C.2})$$

式中 $|\alpha\rangle$ 是 H_0 的简并基态， P 是投影算符：

$$\begin{aligned} a_{\alpha} &= \frac{\langle \alpha | H_I | \Phi \rangle}{E - E_0}, \\ P &= \sum_{\alpha} |\alpha\rangle \langle \alpha|. \end{aligned}$$

从 (C.2) 式经过简单的计算我们就可得到下面的表达式：

$$|\Psi\rangle = \frac{1}{1 - A} \sum_{\alpha} a_{\alpha} |\alpha\rangle = \left(1 + \frac{1}{1 - A} A\right) \sum_{\alpha} a_{\alpha} |\alpha\rangle, \quad (\text{C.3})$$

式中，

$$A \equiv \frac{1}{E - H_0} (1 - P) H_I. \quad (\text{C.4})$$

将 (C.3) 式带入 (C.2) 式可得

$$(E - E_0) \sum_{\alpha} a_{\alpha} |\alpha\rangle = \left[H_I \frac{1}{1-A} - (E - H_0) \frac{1}{1-A} A \right] \sum_{\alpha} a_{\alpha} |\alpha\rangle. \quad (\text{C.5})$$

这个公式表明, H 的任一个本征函数和本征值均可从 H_0 的基矢出发通过如下有效哈密顿量求出

$$H_{\text{eff}}(E) = \left[H_I \frac{1}{1-A} - (E - H_0) \frac{1}{1-A} A \right] P. \quad (\text{C.6})$$

如果我们关心的只是对基态的微扰修正, 我们可以把要讨论的物理空间进一步约束到 H_0 的基态子空间中. 这时, 有效的哈密顿量可进一步化简成为

$$H_{\text{eff}} = P \left[H_I \frac{1}{1-A} - (E - H_0) \frac{1}{1-A} A \right] P = P H_I \frac{1}{1-A} P. \quad (\text{C.7})$$

这里用到了 A 算符的一个性质: $PAP = 0$.

(C.7) 式的展开式为

$$H_{\text{eff}} = P H_I \frac{1}{1-A} P = P H_I \sum_{n=0} A^n P, \quad (\text{C.8})$$

实际计算大多是基于这个公式.

附录D 安德森定理

对于常规 s 波超导体，非磁性杂质散射对超导临界温度和其他物理量几乎没有什么影响，安德森 (Anderson) 最早注意到了这个现象，并于 1959 年在自洽场方程的基础上给出了数学上的一个证明^[105]。这个证明结果就是安德森定理。

安德森定理是非磁性杂质散射不改变 s 波超导时间反演不变性的结果，严格讲它只是在相干长度 ξ 比平均自由程 l 大很多时才成立。当 $l \gg \xi$ 时，时间反演不变性依然成立，但电子的能带结构以及配对相互作用随着散射势的增强会有比较大的改变，这些改变对 s 波超导体的物理性质是有影响的。

对于 d 波超导体，由于能隙节点的存在，非磁性杂质散射无论处在哪种极限上对超导性质都有很大的破坏作用，它会改变 d 波超导体的许多物理量在低温或低能态下的行为，是我们在比较理论和实验结果时必须考虑的一个重要因素。

安德森定理的证明并不复杂，但要证明这个定理，我们需做两个近似：①能隙函数 $\Delta(\mathbf{r})$ 随空间坐标的变化很小，可近似用平均值代替， $\Delta(\mathbf{r}) = \Delta$ ，这个近似意味着能隙的自洽方程只在平均意义下成立。②无序散射势不改变正常电子在费米面附近的态密度。当无序散射势不是太强时，这两个近似一般都是成立的，但第一个近似只对各向同性 s 波超导体且当相干长度 ξ 比平均自由程 l 大很多时才成立。在这种近似下，博戈留波夫 – 德让纳自洽场方程由 (D.1) 式给出：

$$\begin{pmatrix} H_0(\mathbf{r}) & \Delta \\ \Delta & -H_0(\mathbf{r}) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} u_n(\mathbf{r}) \\ v_n(\mathbf{r}) \end{pmatrix} = E_n \begin{pmatrix} u_n(\mathbf{r}) \\ v_n(\mathbf{r}) \end{pmatrix}, \quad (\text{D.1})$$

式中，

$$H_0(\mathbf{r}) = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(r) - \mu,$$

$U(r)$ 是无序散射势。

由于 Δ 不依赖于 \mathbf{r} ，上面自洽场方程的求解大大简化。如果 $w_n(\mathbf{r})$ 是正常态电子的本征态

$$H_0 w_n(\mathbf{r}) = \xi_n w(\mathbf{r}),$$

那么， $u_n(\mathbf{r})$ 和 $v_n(\mathbf{r})$ 则可用 $w_n(\mathbf{r})$ 表示成下面的形式：

$$u_n(\mathbf{r}) = u_n w_n(\mathbf{r}),$$

$$v_n(\mathbf{r}) = v_n w_n(\mathbf{r}).$$

将其代入 (D.1) 式就得到确定系数 (u_n, v_n) 的方程为

$$\begin{pmatrix} \xi_n & \Delta \\ \Delta & -\xi_n \end{pmatrix} \begin{pmatrix} u_n \\ v_n \end{pmatrix} = E_n \begin{pmatrix} u_n \\ v_n \end{pmatrix}. \quad (\text{D.2})$$

这个方程和平移不变系统中标准的 BCS 平均场方程是一样，所不同的是动量现在不再是一个好量子数，准粒子的本征态现在要用 H_0 的量子数 n ，而不是动量来标志。经过简单的运算，我们就可得到准粒子的本征能量：

$$E_n = \sqrt{\xi_n^2 + \Delta^2},$$

和归一化的本征函数：

$$\begin{aligned} u_n^2 &= \frac{1}{2} \left(1 + \frac{\xi_n}{E_n} \right), \\ v_n^2 &= \frac{1}{2} \left(1 - \frac{\xi_n}{E_n} \right). \end{aligned}$$

确定能隙的自治方程为

$$\Delta(\mathbf{r}) = -g \sum_n u_n(\mathbf{r}) v_n(\mathbf{r}) \tanh \frac{\beta E_n}{2}. \quad (\text{D.3})$$

将上面得到的解代入 (D.3) 式，进一步就可得到确定能隙函数平均值的自治方程：

$$\begin{aligned} \Delta &= g \sum_n \langle w_n^2(\mathbf{r}) \rangle \frac{\Delta}{2\sqrt{\xi_n^2 + \Delta^2}} \tanh \frac{\beta \sqrt{\xi_n^2 + \Delta^2}}{2} \\ &= g \int_{\omega_0}^{\omega_0} d\xi \rho(\omega) \frac{\Delta}{2\sqrt{\xi^2 + \Delta^2}} \tanh \frac{\beta \sqrt{\xi^2 + \Delta^2}}{2}, \end{aligned} \quad (\text{D.4})$$

其中， $\langle A \rangle$ 等于 A 的空间平均值，

$$\rho(\xi) = \sum_n \delta(\xi - \xi_n) \langle w_n^2(\mathbf{r}) \rangle$$

是正常电子态密度在空间的平均值。根据前面的假设，杂质散射不改变正常电子在费米面附近的态密度，因此 (D.4) 式和不存在无序系统的能隙方程是完全一样的，证明无序散射在前面提到的近似下不会改变 s 波超导体的相变温度。这就是安德森所证明的结果，同常规超导体的实验结果是一致的。

附录E 索末菲展开

在计算一个电子系统的热力学或动力学量时，经常会遇到求解下面这种形式的积分：

$$I = \int_{-\infty}^{\infty} d\epsilon g(\epsilon) f(\epsilon), \quad (\text{E.1})$$

其中，

$$f(\epsilon) = \frac{1}{e^{(\epsilon-\mu)/k_B T} + 1} \quad (\text{E.2})$$

是费米分布函数。 $g(\epsilon)$ 是 ϵ 的一个任意函数，为了保证 (E.1) 式是可积的，通常要求 $g(\epsilon)$ 当 $\epsilon \rightarrow -\infty$ 时为零，而当 $\epsilon \rightarrow \infty$ 时最多是密指数发散。严格求解这种积分在大多数情况下是不行的。但如果我们关心的只是积分 I 在低温下的行为时，可以用索末菲 (Sommerfeld) 展开来近似求解这个积分 [252]。为此，我们首先定义一个函数：

$$K(\epsilon) = \int_{-\infty}^{\epsilon} d\epsilon g(\epsilon). \quad (\text{E.3})$$

$K(\epsilon)$ 对 ϵ 的导数等于 $g(\epsilon)$ 。对 (E.1) 式进行分布积分就得到 (E.4) 式：

$$I = - \int_{-\infty}^{\infty} d\epsilon K(\epsilon) \frac{df(\epsilon)}{d\epsilon}. \quad (\text{E.4})$$

当 $|\epsilon - \mu| \gg k_B T$ 时， $df(\epsilon)/d\epsilon$ 是 ϵ 的一个指数衰减函数，因此 (E.4) 式中的积分只是在费米面 $|\epsilon - \mu|$ 附近才比较重要。这意味着在低温下，积分 I 可通过对 $K(\epsilon)$ 在 $\epsilon = \mu$ 的泰勒 (Taylor) 级数展开求得。

$K(\epsilon)$ 的泰勒级数为

$$K(\epsilon) = K(\mu) + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(\epsilon - \mu)^n}{n!} \left(\frac{dK(\epsilon)}{d\epsilon} \right)_{\epsilon=\mu} \quad (\text{E.5})$$

将 (E.5) 式带入 (E.4) 并对 ϵ 积分就得到要求的索末菲展开式：

$$I = \int_{-\infty}^{\mu} d\epsilon g(\epsilon) + \sum_{n=1}^{\infty} a_n (k_B T)^{2n} \left[\frac{d^{2n-1}}{d\epsilon^{2n-1}} g(\epsilon) \right]_{\epsilon=\mu}, \quad (\text{E.6})$$

式中，

$$a_n = \frac{(2^{2n} - 2) \pi^{2n}}{(2n)!} B_n. \quad (\text{E.7})$$

B_n 为伯努利数 (Bernoulli number), 其前几阶是

$$B_1 = \frac{1}{6}, \quad B_2 = \frac{1}{30}, \quad B_3 = \frac{1}{42}, \quad B_4 = \frac{1}{30}, \quad B_5 = \frac{5}{66}. \quad (\text{E.8})$$

参 考 文 献

- [1] ONNES H K. The resistance of pure mercury at helium temperatures. Leiden Comm, April 28, 1911: 120; ONNES H K. The disappearance of the resistivity of mercury Leiden Comm, May 27, 1911: 1226; ONNWA H K. On the sudden change in the rate at which the resistance of mercury disappears. Leiden Comm, 1911, 11(25): 124.
- [2] MEISSNER W, OCHSENFELD R. Ein neuer effekt bei eintritt der supraleitfähigkeit. Naturwissenschaften, 1933, 21: 787.
- [3] GORTER C J, CASIMIR H B G. On superconductivity I. Physica, 1934, 1: 306.
- [4] LONDON F, LONDON H. The electromagnetic equations of the supraconductor. London: Proc. Roy. Soc., 1935, 149(A): 71.
- [5] COOPER L N. Bound electron pairs in a degenerate fermi gas. Phys. Rev., 1956, 104: 1189.
- [6] BARDEEN J, COOPER L N, SCHRIEFFER J R, Theory of superconductivity. Phys. Rev., 1957, 108: 1175.
- [7] Mahan G D. Many-particle physics. 2nd ed. Plenum Press.
- [8] DE GENNES P G. Superconductivity of Metals and Alloys. W. A. Benjamin. New York, 1966.
- [9] YANG C N. Concept of off-diagonal long-range order and the quantum phases of liquid He and of superconductors. Rev. Mod. Phys., 1962, 34: 694.
- [10] HOHENBERG P C. Existence of long-range order in one and two dimensions. Phys. Rev., 1967, 158: 383.
- [11] ANDERSON P W. Coherent excited states in the theory of superconductivity: gauge Invariance and the Meissner effect. Phys. Rev., 1958, 110: 827.
- [12] GINZBURG V L, LANDAU L D. The theory of superconductivity. Zh. Eksperim. i. Teor. Fiz., 1950, 20: 1064.
- [13] GOR'KOV L P. Microscopic derivation of the Ginzburg-Landau equations in the theory of superconductivity. Zh. Eksperim. i. Teor. Fiz., 1959, 36: 1918.
- [14] EMERY V J , KIVELSON S A. Importance of phase fluctuations in superconductors with small superfluid density. Nature, 1995, 374: 434.
- [15] UEMURA Y J, LUKE G M, STERNLIEB B J,et al. Universal correlations between T_c and ns/m^* (carrier density over effective mass) in high- T_c cuprate superconductors. Phys. Rev. Lett., 1989, 62:2317.
- [16] MACKENZIE A P, MAENO Y. The superconductivity of Sr_2RuO_4 and the physics of spin-triplet pairing. Rev. Mod. Phys., 2003, 75: 657.
- [17] KOTLIAR G, LIU J. Superexchange mechanism and d-wave superconductivity. Phys. Rev. B, 1988, 38: 5142.
- [18] BICKERS N E, SCALAPINO D J, WHITE S R. Conserving approximations for strongly correlated electron systems: Bethe-Salpeter equation and dynamics for the two-dimensional Hubbard model. Phys. Rev. Lett., 1989, 62: 961.
- [19] MORIYA T, TAKAHASHI Y, UEDA K. Antiferromagnetic spin fluctuations and supercon-

- ductivity in two-dimensional metals -a possible model for high t_c oxides. *j. Phys. Soc. Jpn.*, 1990, 59: 2905.
- [20] MONTHOUX P, BALATSKY A, PINES D. Weak-coupling theory of high-temperature superconductivity in the antiferromagnetically correlated copper oxides. *Phys. Rev. B*, 1992, 46: 14803.
- [21] YAMASHITA T, KAWAKAMI A, NISHIHARA T, et al. AC josephson effect in point-contacts of Ba-Y-Cu-O ceramics. *Jpn. J. Appl. Phys.* 1987, 26: 635.
- [22] YAMASHITA T, KAWAKAMI A, NISHIHARA T, et al. Rf power dependence of AC josephson current in point-contacts of BaY(Tm)CuO ceramics. *Jpn. J. Appl. Phys.* 1987, 26: 671.
- [23] WITT T J. Accurate determination of $2e/h$ in Y-Ba-Cu-O josephson junctions. *Phys. Rev. Lett.* 1988, 61: 1423.
- [24] HOEVERS H F C, VAN BENTUM P J M, VAN DER LEEMPUT L E C, et al. Determination of the energy gap in a thin $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ film by Andreev reflection and by tunneling. *Physica C*, 1988, 152: 105.
- [25] VAN BENTUM P J M, HOEVERS H F C, VAN KEMPEN H, et al. Determination of the energy gap in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ by tunneling, far infrared reflection and andreev reflection. *Physica C*, 1988, 153: 1718.
- [26] GOUGH C E, COLCLOUGH M S, FORGAN E M, et al. Flux quantization in a high- T_c superconductor. *Nature*, 1987, 326: 855.
- [27] KOCH R H, UMBACH C P, CLARK G J, et al. Quantum interference devices made from superconducting oxide thin films. *Appl. Phys. Lett.*, 1987, 51: 200.
- [28] GAMMEL P L., POLAKOS P A, RICE C E, et al. Little-parks oscillations of T_c in patterned microstructures of the oxide superconductor $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$: Experimental limits on fractional-statistics-particle theories. *Phys. Rev. B*, 1990, 41: 2593.
- [29] CAMPUZANO J C, DING H, NORMAN M R, et al. Direct observation of particle-hole mixing in the superconducting state by angle-resolved photoemission. *Phys. Rev. B*, 1996, 53:14737.
- [30] TAKIGAWA M, HAMMEL P C, HEFFFNER R H, et al. Spin susceptibility in superconducting $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ from ^{63}Cu Knight shift. *Phys. Rev. B*, 1989, 39: 7371.
- [31] BARRETT S E, DURAND D J, PENNINGTON C H, et al. ^{63}Cu Knight shifts in the superconducting state of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($T_c = 90$ K). *Phys. Rev. B*, 1990, 41: 6283.
- [32] XIANG T. 高温超导基础研究. 上海: 上海科学基础出版社, 1999.
- [33] BEDNORZ G, MÜLLER K A. Possible high T_c superconductivity in the Ba-La-Cu-O system. *Z. Phys. B*, 1986, 64: 189.
- [34] DAMASCHELLI A, HUSSAIN Z, SHEN Z X. Angle-resolved photoemission studies of the cuprate superconductors. *Rev. Mod. Phys.*, 2003, 75: 473.
- [35] ANDERSON P W. Hall effect in the two-dimensional Luttinger liquid. *Phys. Rev. Lett.*, 1991, 67: 2092.
- [36] CHIEN T R, WANG Z Z, ONG N P. Effect of Zn impurities on the normal-state Hall angle in single-crystal $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Zn}_x\text{O}_{7-\delta}$. *Phys. Rev. Lett.*, 1991, 67: 2088.
- [37] TIMUSK T, STATT B. The pseudogap in high-temperature superconductors: an experimental survey. *Rep. Prog. Phys.*, 1999, 62: 61.
- [38] ZHOU F, HOR P. H, DONG X L, et al. Anomalies at magic charge densities in under-doped $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ superconductor crystals prepared by floating-zone method. *Sci. Tech. Adv.*

- Mater.2005, 6: 873.
- [39] XU Z. A, ONG N P, WANG Y, et al. Vortex-like excitations and the onset of superconducting phase fluctuation in underdoped $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$. Nature, 2000, 406: 486.
- [40] TRANQUADA J M, STERNLIEB B J, AXE J D, et al. Evidence for stripe correlations of spins and holes in copper oxide superconductors. Nature, 1995, 375: 561.
- [41] PANAGOPOULOS C, TALLON J L, RAINFORD B D, et al. Evidence for a generic quantum transition in high- T_c cuprates Phys. Rev. B, 2002, 66: 064501.
- [42] TALLON J L, LORAM J W. The doping dependence of T^* - what is the real high- T_c phase diagram? Physica C, 2001, 349: 53.
- [43] EMERY V J. Theory of high- T_c superconductivity in oxides. Phys. Rev. Lett., 1987, 58: 2794.
- [44] ANDERSON P W. The resonating valence bond state in La_2CuO_4 and superconductivity. Science, 1987, 235: 1196.
- [45] ZHANG F C, RICE T M. Effective Hamiltonian for the superconducting Cu oxides. Phys. Rev. B, 1988, 37: 3759.
- [46] LIEB E H, WU F Y. Absence of Mott transition in an exact solution of the short-range, one-band model in one dimension. Phys. Rev. Lett., 1968, 20: 1445.
- [47] XIANG T, WHEATLEY J M. c -axis superfluid response of copper oxide superconductors. Phys. Rev. Lett., 1996, 77: 4632.
- [48] XIANG T, PANAGOPOULOS C, COOPER J R. Low temperature superfluid response of high- T_c superconductors. Int. J. Mod. Phys. B., 1998, 12: 1007.
- [49] FENG D L, ARMITAGE N P, LU D H, et al. Bilayer splitting in the electronic structure of heavily overdoped $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$. Phys. Rev. Lett., 2001, 86: 5550.
- [50] HUSSEY N E, ABDELJAWAD M, CARRINGTON A, et al. A coherent three-dimensional Fermi surface in a high-transition-temperature superconductor. Nature, 2003, 425: 814.
- [51] XIANG T, SU Y H, PANAGOPOULOS C, et al. Microscopic Hamiltonian for Zn or Ni-substituted high-temperature cuprate superconductors. Phys. Rev. B, 2002, 66: 174504.
- [52] LORAM J W, MIRZA K A, COOPER J R. Properties of the superconducting condensate and the normal state pseudogap in high T_c cuprates derived from the electronic specific heat // University of Cambridge, Research Review 1998, IRC in Superconductivity London, 1998:77.
- [53] MOMONO N, IDO M. Evidence for nodes in the superconducting gap of $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$. T^2 dependence of electronic specific heat and impurity effects. Physics C, 1996, 264: 311.
- [54] MAHAN G D. Theory of photoemission in simple metals. Phys. Rev. B, 1970, 2: 4334.
- [55] SCHAIKH W L, ASHCROFT N W. Model calculations in the theory of photoemission. Phys. Rev. B, 1971, 3: 2452.
- [56] BERGLUND C N, SPICER W E. Photoemission studies of copper and silver: theory. Phys. Rev., 1964, 136: 1030.
- [57] FEIBELMAN P J, EASTMAN D E. Photoemission spectroscopy-correspondence between quantum theory and experimental phenomenology. Phys. Rev. B, 1974, 10: 4932.
- [58] CAMPUZANO J C, NORMAN M R, RANDEIRA M. In physics of superconductors. Berlin: Springer, 2004, 167–273.
- [59] CUK T, LU D H, ZHOU X J, et al. A review of electron-phonon coupling seen in the high- T_c superconductors by angle-resolved photoemission studies (ARPES). Phys. Stat. Sol. B, 2005, 242: 11.

- [60] LUTTINGER J M, WARD J C. Ground-state energy of a many-fermion system. II. Phys. Rev., 1960, 118: 1417.
- [61] ABRIKOSOV A A, GORKOV L P, DZYALOSHINSKI I E. Methods of quantum field theory in statistical physics. New York.
- [62] MARSHALL D S, DESSAU D S, LOESER A G, et al. Unconventional electronic structure evolution with hole doping in $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$: angle-resolved photoemission results. Phys. Rev. Lett., 1996, 76: 4841.
- [63] NORMAN M R, DING H, RANDERIA M, et al. Destruction of the Fermi surface in underdoped high- T_c superconductors. Nature, 1998, 392: 157.
- [64] SHEN Z X, DESSAU D S, WELLS B O, et al. Anomalously large gap anisotropy in the ab plane of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$. Phys. Rev. Lett., 1993, 70: 1553.
- [65] DING H, NORMAN M R, CAMPUZANO J C, et al. Angle-resolved photoemission spectroscopy study of the superconducting gap anisotropy in $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$. Phys. Rev. B, 1996, 54: 9678.
- [66] TITOV M L, YASHENKIN A G, ARISTOV D N. Quasiparticle damping in two-dimensional superconductors with unconventional pairing. Phys. Rev. B, 1995, 52: 10626.
- [67] WALKER M B, SMITH M F. Quasiparticle-quasiparticle scattering in high- T_c superconductors. Phys. Rev. B, 2000, 61: 11285.
- [68] VALLA T, KIDD T E, RAMEAU J D, et al. Fine details of the nodal electronic excitations in $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$. Phys. Rev. B, 2006, 73: 184518.
- [69] DUFFY D, HIRSCHFELD P J, SCALAPINO D J. Quasiparticle lifetimes in a $d_{x^2-y^2}$ superconductor. Phys. Rev. B, 2001, 64: 224522.
- [70] DAHM T, HIRSCHFELD P J, SCALAPINO D J, et al. Nodal quasiparticle lifetimes in cuprate superconductors. Phys. Rev. B, 2005, 72: 214512.
- [71] HOSSEINI A, HARRIS R, KAMAL S, et al. Microwave spectroscopy of thermally excited quasiparticles in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.99}$. Phys. Rev. B, 1999, 60: 1349.
- [72] ANDREEV A F. The thermal conductivity of the intermediate state in superconductors. Sov. Phys. JETP, 1964, 19: 1228.
- [73] HU C R. Midgap surface states as a novel signature for $d_{x_a^2-x_b^2}$ -wave superconductivity. Phys. Rev. Lett., 1994, 72: 1526.
- [74] TANAKA Y, KASHIWAYA S. Theory of tunneling spectroscopy of d-wave superconductors. Phys. Rev. Lett., 1995, 74: 3451.
- [75] KASHIWAYA S, TANAKA Y, KOYANAGI M, et al. Theory for tunneling spectroscopy of anisotropic superconductors. Phys. Rev. B, 1996, 53: 2667.
- [76] BLONDER G E, TINKHAM M, Klapwijk T M. Transition from metallic to tunneling regimes in superconducting microconstrictions: excess current, charge imbalance, and supercurrent conversion. Phys. Rev. B, 1982, 25: 4515.
- [77] SINHA S, NG K W. Zero Bias Conductance Peak Enhancement in $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8/\text{Pb}$ Tunneling Junctions. Phys. Rev. Lett., 1998, 80: 1296.
- [78] AUBIN H, GREENE L H, JIAN S, et al. Andreev bound states at the onset of phase coherence in $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$. Phys. Rev. Lett., 2002, 89: 177001.
- [79] COVINGTON M, APRILI M, PARAOANU E, et al. Observation of surface-induced broken time-reversal symmetry in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ tunnel junctions. Phys. Rev. Lett., 1997, 79: 277.
- [80] WEI J Y T, YEH N C, GARRIGUS D, et al. Directional tunneling and andreev reflection on

- YBa₂Cu₃O_{7- δ} single crystals: predominance of d-wave pairing symmetry verified with the generalized blonder, Tinkham and Klapwijk theory. Phys. Rev. Lett., 1998, 81: 2542.
- [81] APRILI M, BADICA E, GREENE L H. Doppler shift of the Andreev bound states at the YBCO surface. Phys. Rev. Lett., 1999, 83: 4630.
- [82] KRUPKE R, DEUTSCHER G. Anisotropic magnetic field dependence of the Zero-Bias anomaly on in-plane oriented [100] Y₁Ba₂Cu₃O_{7-x}in tunnel junctions. Phys. Rev. Lett., 1999 83: 4634.
- [83] BARDEEN J. Tunnelling from a many-particle point of View. Phys. Rev. Lett., 1961, 6: 57.
- [84] HARRISON W A. Tunneling from an independent-particle point of view. Phys. Rev., 1961, 123: 85.
- [85] FRANZ M, MILLIS A J. Phase fluctuations and spectral properties of underdoped cuprates. Phys. Rev. B, 1998, 58: 14572.
- [86] WALKER M B, LUETTMER-STRATHMANN J. Josephson tunneling in high-T_c superconductors. Phys. Rev. B, 1996, 54: 588.
- [87] SIGRIS M, RICE T M. Paramagnetic effect in high T_c superconductors a hint for d-wave superconductivity. J. Phys. Soc. Jpn., 1992, 61: 4283.
- [88] TSUEI C C, KIRTLEY J R, CHI C C, et al. Pairing symmetry and flux quantization in a tricrystal superconducting ring of YBa₂Cu₃O_{7- δ} . Phys. Rev. Lett., 1994, 73: 593.
- [89] VAN HARLINGEN D J. Phase-sensitive tests of the symmetry of the pairing state in the high-temperature superconductors-evidence for d_{x²-y²} symmetry. Rev. Mod. Phys., 1995, 67: 515.
- [90] TSUEI C C, KIRTLEY J R. Pairing symmetry in cuprate superconductors. Rev. Mod. Phys., 2000, 72: 969.
- [91] WOLLMAN D A, VAN HARLINGEN D J, LEE W C, et al. Experimental determination of the superconducting pairing state in YBCO from the phase coherence of YBCO-Pb dc SQUIDs. Phys. Rev. Lett., 1993, 71: 2134.
- [92] WOLLMAN D A, VAN HARLINGEN D J, GIAPINTZAKIS J, et al. Evidence for d_{x²-y²} pairing from the magnetic field modulation of YBa₂Cu₃O₇-Pb josephson junctions. Phys. Rev. Lett., 1995, 74: 797.
- [93] TSUEI C C, KIRTLEY J R. d-wave pairing symmetry in cuprate superconductors. Physica C, 2000, 341-348: 1625-1628.
- [94] TSUEI C C, KIRTLEY J R, RUPP M, et al. Pairing symmetry in single-layer tetragonal Tl₂Ba₂CuO superconductors. science, 1996, 271: 329.
- [95] TSUEI C C, KIRTLEY J R, REN Z F, et al. Pure d_{x²-y²} order-parameter symmetry in the tetragonal superconductor Tl₂Ba₂CuO_{6+ δ} . Nature, 1997, 387: 481.
- [96] TSUEI C C, KIRTLEY J R. Pure d-wave pairing symmetry in high-T_c cuprate superconductors. J. Phys. Chem. Solids, 1998, 59: 2045.
- [97] TSUEI C C, KIRTLEY J R. Phase-sensitive evidence for d-wave pairing symmetry in electron-doped cuprate superconductors. Phys. Rev. Lett., 2000, 85: 182.
- [98] TSUEI C C, KIRTLEY J R, HAMMERL G, et al. Robust d_{x²-y²} Pairing symmetry in hole-doped cuprate superconductors. Phys. Rev. Lett., 2004, 93: 187004.
- [99] SIGRIST M, RICE T M. Unusual paramagnetic phenomena in granular high-temperature superconductors—a consequence of d-wave pairing. Rev. Mod. Phys., 1995, 67: 503.
- [100] BRAUNISCH W, KNAUF N, KATAEV V, et al. Paramagnetic Meissner effect in Bi high-

- temperature superconductors. Phys. Rev. Lett., 1992, 68: 1908.
- [101] SVEDLINDH P, NISKANEN K, NORLING P, et al. Anti-Meissner effect in the BiSrCaCuO-system. Physica C, 1989, 162: 1365.
- [102] THOMPSON D J, MINHAJ M S M, WENGER L E, et al. Observation of paramagnetic Meissner effect in niobium disks. Phys. Rev. Lett., 1995, 75: 529.
- [103] GEIM A K, DUBONOS S V, LOK J G S, et al. Paramagnetic Meissner effect in small superconductors. Nature, 1998, 396: 144.
- [104] SIGRIST M, RICE T M. Comment on “Paramagnetic Meissner effect in Nb”. Phys. Rev. B, 1997, 55: 14647.
- [105] ANDERSON P W. Theory of dirty superconductors. J. Phys. Chem. Solids, 1959, 11: 26.
- [106] XIANG T, WHEATLEY J M. Nonmagnetic impurities in two-dimensional superconductors. Phys. Rev. B, 1995, 51: 11721.
- [107] PAN S H, HUDSON E W, LANG K M, et al. Imaging the effects of individual zinc impurity atoms on superconductivity in $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$. Nature, 2000, 403: 746.
- [108] LORAM J W, LUO J, COOPER J R, et al. Evidence on the pseudogap and condensate from the electronic specific heat. J. Phys. Chem. Solids, 2001, 62: 59.
- [109] SCHRIEFFER J R. Theory of Superconductivity. Benjamin, 1983.
- [110] WU C, XIANG T, SU Z. B. Absence of the zero bias peak in vortex tunneling spectra of high-temperature superconductors. Phys. Rev. B, 2000, 62: 14427.
- [111] MARTIN I, BALATSKY A V, ZAANEN J. Impurity states and interlayer tunneling in high temperature superconductors. Phys. Rev. Lett., 2002, 88: 097003.
- [112] YU L. 含顺磁杂质超导体中的束缚态. Acta Phys. Sin., 1965, 21: 75.
- [113] H. Shiba. Classical spins in superconductors. Prog. Theor. Phys., 1968, 40: 435.
- [114] KONDO J. Resistance minimum in dilute magnetic alloys. Prog. Theor. Phys., 1964, 32: 37.
- [115] ANDERSON P W, YUVAL G, HAMMAN D R. Exact results in the Kondo problem(II): scaling theory, qualitatively correct solution, and some new results on one-dimensional classical statistical models. Phys. Rev. B, 1970, 1: 4464.
- [116] WILSON K G. The renormalization group: critical phenomena and the Kondo problem. Rev. Mod. Phys. 1975, 47: 773.
- [117] ABRIKOSOV A A, GORKOV L P. Contribution to the theory of superconducting alloys with paramagnetic impurities. Sov. Phys. JETP, 1961, 12: 1243.
- [118] BORKOWSKI L S, HIRSCHFELD P J. Kondo effect in gapless superconductors. Phys. Rev. B, 1992, 46: 9274.
- [119] CASSANELLO C R, FRADKIN E. Overscreening of magnetic impurities in $d_{x^2-y^2}$ -wave superconductors. Phys. Rev. B, 1997, 56: 11246.
- [120] ZHANG G M, HU H, YU L. Marginal Fermi liquid resonance induced by a quantum magnetic impurity in d-wave superconductors. Phys. Rev. Lett., 2001, 86: 704.
- [121] POLKOVNIKOV A, SACHDEV S, VOJTA M. Impurity in a d-wave superconductor: Kondo effect and STM Spectra. Phys. Rev. Lett., 2001, 86: 296.
- [122] HIRSCHFELD P J, WÖLFLE P, EINZEL D. Consequences of resonant impurity scattering in anisotropic superconductors: thermal and spin relaxation properties. Phys. Rev. B, 1988, 37: 83.
- [123] ITOH Y, ADACHI S, MACHI T, et al. Ni-substituted sites and the effect on Cu electron spin dynamics of $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Ni}_x\text{O}_{7-\delta}$. Phys. Rev. B, 2002, 66: 134511.

- [124] SCHOPOHL N, DOLGOV O V. T Dependence of the magnetic penetration depth in unconventional superconductors at low temperatures: can It be linear? *Phys. Rev. Lett.*, 1998, 80: 4761.
- [125] VOLOVIK G E. Comment on “*T* dependence of the magnetic penetration depth in unconventional superconductors at low temperatures: can it be linear?” *Phys. Rev. Lett.*, 1998, 81: 4023; HIRSCHFELD P J, LI, M R, WOLFLE P. Comment on “*T* dependence of the magnetic penetration depth in unconventional superconductors at low temperatures: can it be linear?” *Phys. Rev. Lett.*, 1998, 81: 4024; SCHOPOHL N, DOLGOV OV Schopohl and dolgov reply. *Phys. Rev. Lett.*, 1998, 81: 4025.
- [126] NOVIKOV D L, FREEMAN A J. Electronic structure, Fermi surface of the $HgBa_2CuO_{4+\delta}$ superconductor: apparent importance of the role of van Hove singularities on high T_C . *Physica C* (Amsterdam), 1993, 212: 233.
- [127] ANDERSEN O K, LIECHTENSTEIN A I, JEPSEN O, et al. LDA energy bands, low-energy Hamiltonians, t' , t'' , t , and J perpendicular to k . *J. Phys. Chem. Solids*, 1995, 56: 1573.
- [128] TINKHAM M. *Introduction to superconductivity*. 2nd ed. New York: McGraw-Hill, 1996.
- [129] HARDY W H, BONN D A, MORGAN D C, et al. Precision measurements of the temperature dependence of λ in $YBa_2Cu_3O_{6.95}$: strong evidence for nodes in the gap function. *Phys. Rev. Lett.*, 1993, 70: 3999.
- [130] ZHANG K, BONN D A, KAMAL S, et al. Measurement of the ab plane anisotropy of microwave surface impedance of untwinned $YBa_2Cu_3O_{6.95}$ single crystals. *Phys. Rev. Lett.*, 1994, 73: 2484.
- [131] BONN D A, KAMAL S, ZHANG K, et al. The microwave surface impedance of $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. *J. Chem Phys. Solids*, 1995, 56: 1941.
- [132] SONIER J E, KO R F, BREWER J H, et al. New muon-spin-rotation measurement of the temperature dependence of the magnetic penetration depth in $YBa_2Cu_3O_{6.95}$. *Phys. Rev. Lett.*, 1994, 72: 744.
- [133] MAO J, WU D H, PENG J L, et al. Anisotropic surface impedance of $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ single crystals. *Phys. Rev. B*, 1995, 51: 3316.
- [134] DEVAULCHIER L A, VIEREN J P, GULDNER Y, et al. Linear temperature variation of the penetration depth in $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ thin films. *Europhys. Lett.*, 1996, 33: 153.
- [135] JACOBS T, SRIDHAR S, LI Q, et al. In-plane and c -axis microwave penetration depth of $Bi_2Sr_2Ca_1Cu_2O_{8+\delta}$ crystals. *Phys. Rev. Lett.*, 1995, 75: 4516.
- [136] LEE S-F, MORGAN D C, ORMENO R J, et al. ab plane microwave surface impedance of a high-quality $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$ single crystal. *Phys. Rev. Lett.*, 1996, 77: 735.
- [137] WALDMANN O, STEINMEYER F, MULLER P, et al. Temperature and doping dependence of the penetration depth in $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$. *Phys. Rev. B*, 1996, 53: 11825.
- [138] PANAGOPOULOS C, COOPER JR, PEACOCK GB, et al. Anisotropic magnetic penetration depth of grain-aligned $HgBa_2Ca_2Cu_3O_{8+\delta}$. *Phys. Rev. B*, 1996, 53: R2999.
- [139] PANAGOPOULOS C, COOPER J R, XIANG T, et al. Probing the order parameter and the c -axis coupling of high- T_c cuprates by penetration depth measurements. *Phys. Rev. Lett.*, 1997, 79: 2320.
- [140] PANAGOPOULOS C, COOPER J R, ATHANASSOPOULOU N, et al. Effects of Zn doping on the anisotropic penetration depth of $YBa_2Cu_3O_7$. *Phys. Rev. B*, 54: 12721.
- [141] PANAGOPOULOS C, COOPER J R, XIANG T, et al. Anisotropic penetration depth mea-

- surements of High- T_c superconductors. *Physica C*, 1997, 145: 282-287.
- [142] PANAGOPOULOS C, COOPER J. R, LO W, unpublished.
- [143] PANAGOPOULOS C, XIANG T. Relationship between the superconducting energy gap and the critical temperature in high- T_c superconductors. *Phys. Rev. Lett.*, 1998, 81: 2336.
- [144] BROUN D M, MORGAN D C, ORMENO R J, et al. In-plane microwave conductivity of the single-layer cuprate $Tl_2Ba_2CuO_{6+\delta}$. *Phys. Rev. B*, 1997, 56: R11443.
- [145] EMERY V J, KIVERSON S A. In-plane anisotropy of the penetration depth in $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ and $YBa_2Cu_4O_8$ superconductors. *Phys. Rev. Lett.*, 1995, 74: 3253.
- [146] BASOV D N, LIANG R, DONN D A, et al. In-plane anisotropy of the penetration depth in $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ and $YBa_2Cu_4O_8$ superconductors. *Phys. Rev. Lett.*, 1995, 74: 598.
- [147] SCHLESINGER Z, COLLINS R T, HOLTZBERG F, et al. Superconducting energy gap and normal-state conductivity of a single-domain $YBa_2Cu_3O_7$ crystal. *Phys. Rev. Lett.*, 1990, 65: 801.
- [148] FRIEDMANN T A, RABIN M W, GIAPINTZAKIS J, et al. Direct measurement of the anisotropy of the resistivity in the ab plane of twin-free, single-crystal, superconducting $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. *Phys. Rev. B*, 1990, 42: 6217.
- [149] YU R C, SALAMON M B, LU J, et al. Thermal conductivity of an untwinned $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ single crystal and a new interpretation of the superconducting state thermal transport. *Phys. Rev. Lett.*, 1992, 69: 1431.
- [150] GAIFULLIN M B, MATSUDA Y, CHIKUMOTO N, et al. c -axis superfluid response and quasiparticle damping of underdoped Bi2212 and Bi2201. *Phys. Rev. Lett.*, 1999, 83: 3928.
- [151] HIRSCHFELD P J, GOLDENFELD N. Effect of strong scattering on the low-temperature penetration depth of a d-wave superconductor. *Phys. Rev. B*, 1993, 48: 4219.
- [152] BONN D A, KAMAL S, ZHANG K, et al. Comparison of the influence of Ni and Zn impurities on the electromagnetic properties of $YBa_2Cu_3O_{6.95}$. *Phys. Rev. B*, 1994, 50: 4051.
- [153] ANNETT J, GOLDENFELD N, RENN S R. Interpretation of the temperature dependence of the electromagnetic penetration depth in $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. *Phys. Rev. B*, 1991, 43: 2778; FIORY A T, HEBARD A F, MANKIEWICH P M, et al. Renormalization of the mean-field superconducting penetration depth in epitaxial $YBa_2Cu_3O_7$ films. *Phys. Rev. Lett.*, 1998, 61: 1419.
- [154] LEE J Y, PAGET K M, LEMBERGER T R, et al. Crossover in temperature dependence of penetration depth $\lambda(T)$ in superconducting $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ films. *Phys. Rev. B*, 1994, 50: 3337.
- [155] NAGAMATSU J, NAKAGAWA N, MURANAKA T, et al. Superconductivity at 39K in magnesium diboride. *Nature*, 2001, 410: 63.
- [156] NAKAI N, ICHIOKA M, MACHIDA K. Field dependence of electronic specific heat in two-band superconductors. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 2002, 71: 23.
- [157] MAZIN I I, ANDERSEN O K, JEPSEN O, et al. Superconductivity in MgB_2 : clean or dirty? *Phys. Rev. Lett.*, 2002, 89: 107002.
- [158] XIANG T, WHEATLEY J M. Superfluid anisotropy in YBCO: evidence for pair tunneling superconductivity. *Phys. Rev. Lett.*, 1996, 76: 134.
- [159] PANAGOPOULOS C, TALLON J L, XIANG T. Effects of the Cu-O chains on the anisotropic penetration depth of $YBa_2Cu_4O_8$. *Phys. Rev. B*, 1999, 59: 6635.
- [160] LUO H G, XIANG T. Superfluid response in electron-doped cuprate superconductors. *Phys.*

- Rev. Lett., 2005, 94: 027001.
- [161] SATO T, KAMIYAMA T, TAKAHASHI T, et al. Observation of $d_{x^2-y^2}$ like superconducting gap in an electron-doped high-temperature superconductor. *Science*, 2001, 291: 1517.
- [162] ARMITAGE N P, LU D H, FENG D L, et al. Superconducting gap anisotropy in $Nd_{1.85}Ce_{0.15}CuO_4$: results from photoemission. *Phys. Rev. Lett.*, 2001, 86: 1126.
- [163] BLUMBERG G, KOITZSCH A, GOZAR A, et al. Nonmonotonic $d_{x^2-y^2}$ superconducting order parameter in $Nd_{2-x}Ce_xCuO_4$. *Phys. Rev. Lett.*, 2002, 88: 107002.
- [164] CHESCA B, EHRHARDT K, MÖSSLE M, et al. Magnetic-field dependence of the maximum supercurrent of $La_{2-x}Ce_xCuO_{4-y}$ interferometers: evidence for a predominant $d_{x^2-y^2}$ superconducting order parameter. *Phys. Rev. Lett.*, 2003, 90: 057004.
- [165] ALFF L, MEYER S, KLEEFISCH S, et al. Anomalous low temperature behavior of superconducting $Nd_{1.85}Ce_{0.15}CuO_{4-y}$. *Phys. Rev. Lett.*, 1999, 83: 2644.
- [166] KOKALES J D, FOURNIER P, MERCALDO L V, et al. Microwave electrodynamics of electron-doped cuprate superconductors. *Phys. Rev. Lett.*, 2000, 85: 3696.
- [167] PROZOROV R, GIANNETTA R W, FOURNIER P, et al. Evidence for nodal quasiparticles in electron-doped cuprates from penetration depth measurements. *Phys. Rev. Lett.*, 2000, 85: 3700.
- [168] SNEZHKO A, PROZOROV R, LAWRIE D D, et al. Nodal order parameter in electron-doped $Pr_{2-x}Ce_xCuO_{4-\delta}$ superconducting films. *Phys. Rev. Lett.*, 2004, 92: 157005.
- [169] KIM MS, SKINTA J A, LEMBERGER T R, et al. Magnetic penetration depth measurements of $Pr_{2-x}Ce_xCuO_{4-\delta}$ films on buffered substrates: evidence for a nodeless gap. *Phys. Rev. Lett.*, 2003, 91: 087001.
- [170] SKINTA J A, LEMBERGER T R, GREIBE T, et al. Evidence for a nodeless gap from the superfluid density of optimally doped $Pr_{1.855}Ce_{0.145}CuO_{4-y}$ films. *Phys. Rev. Lett.*, 2002, 88: 207003.
- [171] SKINTA J A, KIM MS, LEMBERGER T R, et al. Evidence for a transition in the pairing symmetry of the electron-doped cuprates $La_{2-x}Ce_xCuO_{4-y}$ and $Pr_{2-x}Ce_xCuO_{4-y}$. *Phys. Rev. Lett.*, 2002, 88: 207005.
- [172] PRONIN A V, PIMENOV A, LOIDL A, et al. Doping dependence of the gap anisotropy in $La_{2-x}Ce_xCuO_4$ studied by millimeter-wave spectroscopy. *Phys. Rev. B*, 2003, 68: 054511.
- [173] ARMITAGE N P, RONNING F, LU D H, et al. Doping dependence of an n-type cuprate superconductor investigated by angle-resolved photoemission spectroscopy. *Phys. Rev. Lett.*, 2002, 88: 257001.
- [174] YOSHIDA T, ZHOU X J, SASAGAWA T, et al. Metallic behavior of lightly doped $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ with a Fermi surface forming an arc. *Phys. Rev. Lett.*, 2003, 91: 027001.
- [175] XIANG T, WHEATLEY J M. Quasiparticle energy dispersion in doped two-dimensional quantum antiferromagnets. *Phys. Rev. B*, 1996, 54: R12653.
- [176] Wang Z Z, CHIEN T R, ONG N P, et al. Positive hall coefficient observed in single-crystal $Nd_{2-x}Ce_xCuO_{4-\delta}$ at low temperatures. *Phys. Rev. B*, 1991, 43: 3020.
- [177] JIANG W, MAO S N, Xi X X, et al. Anomalous transport properties in superconducting $Nd_{1.85}Ce_{0.15}CuO_{4\pm\delta}$. *Phys. Rev. Lett.*, 1994, 73: 1291.
- [178] Fournier P, Jiang X, Jiang W, et al. Thermomagnetic transport properties of $Nd_{1.85}Ce_{0.15}CuO_{4+\delta}$ films: evidence for two types of charge carriers. *Phys. Rev. B*, 1997, 56: 14149.
- [179] KUSKO C, MARKIEWICZ R S, LINDROOS M, et al. Fermi surface evolution and collapse

- of the Mott pseudogap in $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4 \pm \delta$. *Phys. Rev. B*, 2002, 66: R140513.
- [180] MATSUI H, TERASHIMA K, SATO T, et al. Angle-resolved photoemission spectroscopy of the antiferromagnetic superconductor $\text{Nd}_{1.87}\text{Ce}_{0.13}\text{CuO}_4$: anisotropic spin-correlation gap, pseudogap, and the induced quasiparticle mass enhancement. *Phys. Rev. Lett.*, 2005, 94: 047005.
- [181] YUAN Q S, CHEN Y, LEE T K, et al. Fermi surface evolution in the antiferromagnetic state for the electron-doped $t - t' - t'' - J$ model. *Phys. Rev. B*, 2004, 69: 214523.
- [182] YIP S K, SAULS J A. Nonlinear meissner effect in CuO superconductors. *Phys. Rev. Lett.*, 1992, 69: 2264.
- [183] MOLER K A, SISSON D L, URBACH J S, et al. Specific heat of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. *Phys. Rev. B*, 1997, 55: 3954.
- [184] WANG Y, REVAZ B, ERB A, et al. Direct observation and anisotropy of the contribution of gap nodes in the low-temperature specific heat of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$. *Phys. Rev.*, 2001, 63: 094508.
- [185] KOSZTIN I, LEGGETT A. Nonlocal effects on the magnetic penetration depth in d-wave superconductors. *Phys. Rev. Lett.*, 1997, 79: 135.
- [186] LI M R, HIRSCHFELD P J, WOLFLE P. Is the nonlinear meissner effect unobservable? *Phys. Rev. Lett.*, 1998, 81: 5640.
- [187] MATTIS D C, BARDEEN J. Theory of the anomalous skin effect in normal and superconducting metals. *Phys. Rev.*, 1958, 111: 412.
- [188] FERRELL R A, GLOVER R E. Conductivity of superconducting films: a sum rule. *Phys. Rev.*, 1958, 109: 1398.
- [189] TINKHAM M, FERRELL R A. Determination of the superconducting skin depth from the energy gap and sum rule. *Phys. Rev. Lett.*, 1959, 2: 331.
- [190] HOMES C C, DORDEVIC S V, BONN D A, et al. Sum rules and energy scales in the high-temperature superconductor $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$. *Phys. Rev. B*, 2004, 69: 024514.
- [191] BASOV D N, WOODS S I, KATZ A S, et al. Sum rules and interlayer conductivity of high- T_c cuprates. *Science*, 1999, 283: 49.
- [192] MOLEGRAAF H J A, PRESURA C, VAN DER MAREL D, et al. Superconductivity-induced transfer of in-plane spectral weight in $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$. *Science*, 2002, 295: 2239.
- [193] IOFFE L B, MILLIS A J. Superconductivity and the *c*-axis spectral weight of high- T_c superconductors. *Science*, 1999, 285: 1241.
- [194] HIRSCHFELD P J, PUTIKKA W O, SCALAPING D J. Microwave conductivity of d-wave superconductors. *Phys. Rev. Lett.*, 1993, 71: 3705.
- [195] HIRSCHFELD P J, PUTIKKA W O, SCALAPINO D J. d-wave model for microwave response of high- T_c superconductors. *Phys. Rev. B*, 1994, 50: 10250.
- [196] LEE P A. Localized states in a d-wave superconductor. *Phys. Rev. Lett.*, 1993, 71: 1887.
- [197] HOSSEINI A, KAMAL S, BONN D A, et al. *c*-axis electrodynamics of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. *Phys. Rev. Lett.*, 1998, 81: 1298.
- [198] XIANG T, HARDY W N. Universal *c*-axis conductivity of high- T_c oxides in the superconducting state. *Phys. Rev. B*, 2001, 63: 024506.
- [199] Latyshev Y I, YAMASHITA T, BULAEVSKII L N, et al. Interlayer transport of quasiparticles and cooper pairs in $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ Superconductors. *Phys. Rev. Lett.*, 1999, 82: 5345.
- [200] VALLA T, FEDOROV A V, JOHNSON P D, et al. Evidence for quantum critical behavior in the optimally doped cuprate $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$. *Science*, 1999, 285: 2110.

- [201] VALLA T, FEDOROV A V, JOHNSON P D, et al. Temperature dependent scattering rates at the fermi surface of optimally doped $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$. *Phys. Rev. Lett.*, 2000, 85: 828.
- [202] IOFFE L B, MILLIS A J. Zone-diagonal-dominated transport in high- T_c cuprates. *Phys. Rev. B*, 1998, 58: 11631.
- [203] AMBEGAOKAR V, GRIFFIN A. Theory of the thermal conductivity of superconducting alloys with paramagnetic impurities. *Phys. Rev.*, 1965, 137: A1151.
- [204] DURST A C, LEE P A. Impurity-induced quasiparticle transport and universal-limit Wiedemann-Franz violation in d-wave superconductors. *Phys. Rev. B*, 2000, 62: 1270.
- [205] TAILLEFER L, LUSSIER B, GAGNON R, et al. Universal heat conduction in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.9}$. *Phys. Rev. Lett.*, 1997, 79: 483.
- [206] NAKAMAE S, BEHNIA K, BALICAS L, et al. Effect of controlled disorder on quasiparticle thermal transport in $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$. *Phys. Rev. B*, 2001, 63: 184509.
- [207] SUTHERLAND M, HAWTHORN D G, HILL R W, et al. Thermal conductivity across the phase diagram of cuprates: low-energy quasiparticles and doping dependence of the superconducting gap. *Phys. Rev. B*, 2003, 67: 174520.
- [208] ABRIKOSOV A, GENKIN V M. On the theory of Raman scattering of light in superconductors. *Zh. Eksp. Teor. Fiz.*, 1973, 65: 842.
- [209] ALLEN P B. Fermi-surface harmonics: a general method for nonspherical problems. *Phys. Rev. B*, 1976, 13: 1416.
- [210] KLEIN M V, DIERKER S B. Theory of Raman scattering in superconductors. *Phys. Rev. B*, 1984, 29: 4976.
- [211] MONIEN H, ZAWADOWSKI A. Theory of Raman scattering with final-state interaction in high- T_c BCS superconductors: collective modes. *Phys. Rev. B*, 1990, 41: 8798.
- [212] DEVEREAUX T P, EINZEL D. Electronic Raman scattering in superconductors as a probe of anisotropic electron pairing. *Phys. Rev. B*, 1995, 51: 16336.
- [213] STAUFER T, NEMETSCHEK R, HACKL R, et al. Investigation of the superconducting order parameter in $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ single crystals. *Phys. Rev. Lett.*, 1992, 68: 1069.
- [214] CHEN X K, IRWIN J C, TRODAHL H J, et al. Investigation of the superconducting gap in $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ by Raman spectroscopy. *Phys. Rev. Lett.*, 1994, 73: 3290.
- [215] DEVEREAUX T P, EINZEL D, STADLOBER B, et al. Neumeier, electronic Raman scattering in high- T_c superconductors: a probe of $d_{x^2-y^2}$ pairing. *Phys. Rev. Lett.*, 1994, 72: 396.
- [216] KENDZIORA C, KELLEY R J, ONELLION M. Superconducting gap anisotropy vs doping level in high- T_c cuprates. *Phys. Rev. Lett.*, 1996, 77: 727.
- [217] QAZILBASH M M, DENNIS B S, KENDZIORA C A, et al. Evolution of superconductivity in electron-doped cuprates: Magneto-Raman spectroscopy. *Phys. Rev. B*, 2005, 72: 214510.
- [218] Qazilbash M M, KOITZSCH A, DENNIS B S, et al. Evolution of superconductivity in electron-doped cuprates: Magneto-Raman spectroscopy. *Phys. Rev. B*, 2005, 72: 214510.
- [219] LIU C S, LUO H G, WU W C, et al. Two-band model of Raman scattering on electron-doped high- T_c superconductors. *Phys. Rev. B*, 2006, 73: 174517.
- [220] SLICHTER C P. Principles of magnetic resonance. Berlin: Springer, 1996.
- [221] MILA F, RICE T M. Analysis of magnetic resonance experiments in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$. *Physica C*, 1989, 157: 561; MILA F, RICE TM. Spin dynamics of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ as revealed by NMR. *Phys. Rev. B*, 1989, 40: 11382.

- [222] HEBEL L C, SLICHTER C P. Nuclear spin relaxation in normal and superconducting aluminum. Phys. Rev., 1959, 113: 1504; HEBEL L C. Theory of nuclear spin relaxation in superconductors. 1959, 116: 79.
- [223] ALLOU H, MENDELS P, CASALTA H, et al. Correlations between magnetic and superconducting properties of Zn-substituted $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$. Phys. Rev. Lett., 1991, 67: 3140.
- [224] MENDELS P, ALLOUL H, COLLIN G, et al. Macroscopic magnetic properties of Ni and Zn substituted $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$. Physica C, 1994, 235–240: 1595.
- [225] MAHAJAN A V, ALLOUL H, COLLIN G, et al. ^{89}Y NMR probe of Zn induced local moments in $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-y}\text{Zn}_y)_3\text{O}_{6+x}$. Phys. Rev. Lett., 1994, 72: 3100; MACFARLANE WA, BOBROFF J, ALLOUL H, et al. Dynamics of the local moment induced by nonmagnetic defects in cuprates. Phys. Rev. Lett., 2000, 85: 1108.
- [226] MAHAJAN A V, ALLOUL H, COLLIN G, et al. ^{89}Y NMR probe of Zn induced local magnetism in $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-y}\text{Zn}_y)_3\text{O}_{6+x}$. Eur. Phys. J. B., 2000, 13: 457.
- [227] JULIEN M H, FEHER T, HORVATIC M, et al. ^{63}Cu NMR evidence for enhanced antiferromagnetic correlations around Zn impurities in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.7}$. Phys. Rev. Lett., 2000, 84: 3422.
- [228] ISHIDA K, KITAOKA Y, YAMAZOE K, et al. Al NMR probe of local moments induced by an Al impurity in high- T_c cuprate $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$. Phys. Rev. Lett., 1996, 76: 531.
- [229] BOBROFF J, MACFARLANE W A, ALLOUL H, et al. Persistence of Li induced Kondo moments in the superconducting state of cuprates. Phys. Rev. Lett., 2001, 86: 4116.
- [230] BERNHARD C, NIEDERMAYER CH, BLASIUS T, et al. Muon-spin-rotation study of Zn-induced magnetic moments in cuprate high- T_c superconductors. Phys. Rev. B, 1998, 58: 8937; BERNHARD C, TALLON J L, BUCCI C, et al. Suppression of the superconducting condensate in the high- T_c cuprates by Zn substitution and overdoping: evidence for an unconventional pairing state. Phys. Rev. Lett., 1996, 77: 2304.
- [231] TALLON J L, LORAM J W, WILLIAMS G V M. Comment on “Spinless Impurities In High- T_c Cuprates: Kondo-Like Behavior. Phys. Rev. Lett., 2002, 88: 059701.
- [232] BALATSKY A V, SALKOLA M I, ROSENGREN A. Impurity-induced virtual bound states in d-wave superconductors. Phys. Rev. B, 1995, 51: 15547.
- [233] SALKOLA M I, BALATSKY A V, SCALAPINO D J. Theory of scanning tunneling microscopy probe of impurity states in a d-wave superconductor. Phys. Rev. Lett., 1996, 77: 1841.
- [234] WILLIAMS G V M, KRAMER S. Localized behavior near the Zn impurity in $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ as measured by nuclear quadrupole resonance. Phys. Rev. B, 2001, 64: 104506.
- [235] PAN S H, O’Neal J P, Badzey R L, et al. Microscopic electronic inhomogeneity in the high- T_c superconductor $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$. Nature, 2001, 413: 282.
- [236] NORMAN M R, RANDERIA M, DING H, et al. Phenomenological models for the gap anisotropy of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ as measured by angle-resolved photoemission spectroscopy. Phys. Rev. B, 1995, 52: 615.
- [237] CAROLI C, DE GENNES P G, MATRICON J. Bound Fermion states on a vortex line in a type II superconductor. Phys. Lett., 1964, 9: 307.
- [238] HESS H F, ROBINSON R B, DYNES R C, et al. Scanning-tunneling-microscope observation of the abrikosov flux lattice and the density of states near and inside a fluxoid. Phys. Rev. Lett., 1989, 62: 214.

- [239] HESS H F, ROBINSON R B, WASZCZAK J V. Vortex-core structure observed with a scanning tunneling microscope. *Phys. Rev. Lett.*, 1990, 64: 2711.
- [240] VOLOVIK G E. Superconductivity with lines of gap nodes-density of states in the vortex. *JETP Lett.*, 1993, 58: 469.
- [241] FRANZ M, TESANOVIC Z. Quasiparticles in the vortex lattice of unconventional superconductors: bloch waves or landau levels? *Phys. Rev. Lett.*, 2000, 84: 554.
- [242] VEKHTER I, HIRSCHFELD P J, NICOL E J. Thermodynamics of d-wave superconductors in a magnetic field. *Phys. Rev. B*, 2001, 64: 064513.
- [243] MOLER K A, BAAR D J, URBACH J S, et al. Magnetic field dependence of the density of states of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.95}$ as determined from the specific heat. *Phys. Rev. Lett.*, 1994, 73: 2744; K. A. Moler, A. Kapitulnik, D. J. Baar, et al. Specific heat of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ single crystals: implications for the vortex structure. *J. Phys. Chem. Solids*, 1995, 56: 1899.
- [244] REVAZ B, GENOUD JY, JUNOD A, et al. d-wave scaling relations in the mixed-state specific heat of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$. *Phys. Rev. Lett.*, 1998, 80: 3364.
- [245] Wright D A, Emerson J P, Woodfield B F, et al. Low-temperature specific heat of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, $0 \leq \delta \leq 0.2$: evidence for d-wave pairing. *Phys. Rev. Lett.*, 1999, 82: 1550.
- [246] LUO J L, LORAM J W, XIANG T, et al. The magnetic field dependence of the electronic specific heat of $\text{Y}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$. *cond-mat/0112065*, unpublished.
- [247] WEN H H, SHAN L, WEN X G, et al. Pseudogap, superconducting energy scale, and Fermi arcs of underdoped cuprate superconductors. *Phys. Rev. B*, 2005, 72: 134507.
- [248] KUBERT C, HIRSCHFELD P J. Vortex contribution to specific heat of dirty d-wave superconductors: breakdown of scaling. *Solid State Commun.*, 1998, 105: 459.
- [249] SIMON S H, LEE P A. Scaling of the quasiparticle spectrum for d-wave Superconductors. *Phys. Rev. Lett.*, 1997, 78: 1548.
- [250] JUNOD A, ROULIN M, REVAZ B, et al. Specific heat of high temperature superconductors in high magnetic fields. *Physica C*, 1997, 282: 1399.
- [251] MERMIN N D, WAGNER H. Absence of ferromagnetism or antiferromagnetism in One or two-dimensional isotropic heisenberg models. *Phys. Rev. Lett.*, 1996, 17: 1133.
- [252] ASHCROFT N W, MERMIN N D. Solid state physics. New York: Holt, Rinehart and Winston, 1976.

索引

- 安德森定理, 119, 145, 270
安德森 – 希格斯, 14
比热, 55, 151, 239
标度律, 241
表面束缚态, 88
玻恩散射, 121, 140
玻恩散射极限, 193
博戈留波夫变换, 7, 259
博戈留波夫不等式, 262
博戈留波夫 – 德让纳, 8
博戈留波夫 – 德让纳自洽场方程, 7
超导的平均场理论, 4
超导对称性的分类, 18
超精细相互作用, 220
超流函数, 163
超流密度, 9, 152, 156, 161, 177
磁穿透深度, 152, 177
磁通量子化, 22
电流密度, 8, 61
电子 – 空穴混合, 22
电子 – 电子散射, 74
顶角的修正, 209
动量分布曲线, 68
对称性自发破缺, 14
多普勒频移, 174
多普勒移动, 236
二流体模型, 2
非定域效应, 156, 178
非对角长程序, 10
非线性效应, 156, 172
高温超导体的相图, 25
格林函数, 63
共振散射, 121, 143
共振态, 87, 121
光电导, 181
光吸收谱, 185
光学求和规则, 182
海森伯模型, 29
核磁共振, 217
混合态, 234
霍恩伯格定理, 262
简并微扰论, 268
角分辨光电子谱, 64
近藤效应, 133
久保公式, 152, 218
库珀对, 3
拉曼光谱, 205
拉曼散射, 214
拉曼响应函数, 205, 210
粒子 – 空穴混合, 71
量子干涉效应, 107
量子化磁通, 105, 112
伦敦方程, 2, 15, 237
迈斯纳效应, 1, 15
奈特频移, 221
能量分布曲线, 68
能隙方程, 45
能隙函数, 45
能隙算符, 57
普适的电导公式, 191
谱函数, 63
求和规则, 64, 124, 182
热导, 201
热导的公式, 203
热流密度, 198
弱散射极限, 121
弱耦合的两带系统, 170
弱耦合两带系统, 165
三步骤模型 (three-step model), 66
三带模型, 30
散射相移, 123, 137, 140
熵, 51, 151
熵的缺失, 54
顺磁迈斯纳效应, 115
隧穿矩阵, 92
隧穿矩阵元, 127
隧道电流, 81, 94, 97
隧道哈密顿量, 90, 94

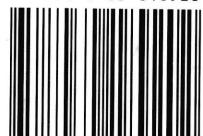
- 隧道效应, 77
索末菲展开, 192, 227, 272
态密度, 49, 124, 148, 238
突然近似, 66
相变温度 T_c , 145
相位敏感实验, 107
相位敏感性实验, 23
效应, 22
么正散射极限, 121, 193
赝能隙, 27, 54
约瑟夫森, 22
约瑟夫森隧道电流, 102
约瑟夫森效应, 102
杂质共振态, 228
杂质散射, 39, 118, 135, 163, 213, 227
驻极限, 185
准粒子的概率流密度, 8
准粒子概率流密度, 61
自能函数, 136
自洽方程, 8
自旋关联函数, 217
自旋空穴相互作用 dp 模型, 31
自旋散射, 130
自旋 - 晶格弛豫, 222
Andreev 反射, 22, 77, 85
BCS 的能隙方程, 5
BCS 理论, 4
 c 轴电子跳迁, 37
FGT, 182
Friedel 求和规则, 40
Friedel 求和规则, 42
Hebel-Slichter 相干峰, 226
Hubbard 模型, 35
Korringa 关系, 226
Luttinger 定理, 69
Luttinger 求和法则, 69
Ni 杂质, 42
 t - J 模型, 35, 36
Umklapp 散射, 74
Zhang-Rice 单态, 34, 42
Zn 杂质, 40, 123, 127

凝聚态物理学丛书

■ d波超导体

- 近代晶体学基础（上册） 张克从
- 近代晶体学基础（下册） 张克从
- 穆斯堡尔谱学 马如璋 徐英庭
- 铁磁学（上册） 戴道生 钱昆明
- 铁磁学（中册） 钟文定
- 铁磁学（下册） 廖绍彬
- 晶体位错理论基础（第一卷） 杨顺华
- 晶体位错理论基础（第二卷） 杨顺华 丁棣华
- 半导体物理学 李名復
- 铁电体物理学 钟维烈
- 金属物理学（第一卷）——结构与缺陷 冯端等
- 金属物理学（第二卷）——相变 冯端等
- 金属物理学（第三卷）——金属力学性质 冯端等
- 金属物理学（第四卷）——超导电性和磁性 冯端等
- 晶体生长科学与技术（上册） 张克从 张乐漸
- 晶体生长科学与技术（下册） 张克从 张乐漸
- 液晶物理学 谢毓章
- 固体内耗理论基础——晶界弛豫与晶界结构 葛庭燧
- 电介质物理学（第二版） 殷之文
- 准晶物理学 王仁卉 胡承正 桂嘉年

ISBN 978-7-03-018920-2



9 787030 189202 >

定 价：48.00 元