

Effect of impurity resonance states on the  
NMR spectra of high- $T_c$  superconductors

(Dissertation for Ph.D)

*by*

Jun Chang

*Directed by* Professor Tao Xiang

Institute of Theoretical Physics, Chinese Academy of Sciences,  
P.O.Box 2735, Beijing 100080, China  
Dec, 2004



## 摘要

超导是凝聚态领域的最重要的研究方向之一。对超导的实验和理论的研究，尤其是高温超导，极大地推动着技术与理论的发展。理论上则导致凝聚态领域全新概念的产生，如 Cooper 对，磁通量子，赝能隙等等。高温超导的复杂相图是对理论发展的巨大挑战。高温超导的机制以及高温超导的正常态的反常性质以及赝能隙等现象至今是个谜。高温超导的研究，几乎使用了所有可能的实验手段，核磁共振 (NMR)，核四极共振 (NQR)，扫描隧道显微镜 (STM)， $\mu$  子自旋振荡 ( $\mu$ SR)，中子散射，超导量子干涉仪 (SQUID) 等等。量子杂质成为微观上研究高温超导体的最重要的手段之一，几乎用于研究高温超导的每一个相。当稀疏的量子杂质参入超导体，就像一根插入样品的探针，探测超导的局域和整体性质。对量子杂质效应的研究被认为可能是揭开高温超导机制之谜的关键所在。

我们研究高温超导中核磁共振谱的非磁性杂质诱导的共振态效应。首先从 d - 波的 BCS 模型出发，强的非磁性杂质用一  $\delta$  函数描述。利用有限温度关联函数和 T 矩阵方法，研究了杂质共振态对自旋 - 晶格弛豫和 Knight 位移的贡献。我们发现共振态在一定的温度范围内等效为一磁矩，对自旋 - 晶格弛豫  $(T_1 T)^{-1}$  的贡献随温度是非单调的，从临界转变温度开始基本遵从居里形式，达到最大值以后开始下降，一直到零。我们把它达到最大值时的温度定义为实验上的所谓自旋冻结的温度，得到自旋冻结温度与共振频率的关系，利用共振频率计算得到的冻结温度与实验一致。类似地，Knight 位移在一定温度范围内满足居里定律。为简单起见我们的模型没有涉及赝能隙，所以我们利用 ARPES 得到的色散关系，根据磁化率我们计算了共振态的有效磁矩，发现理论计算的有效磁矩和实验上测得的过掺杂区的值符合的很好。在我们的工作以前，共振态对系统磁性的贡献往往被忽略，实验上观测到的掺非磁性杂质的高温超导的磁化率呈居里 - 外斯形式完全归结为杂质诱导出的局域磁矩，尽管可以解释磁化率，但与一些实验产生矛盾。我们的理论结果能很好地解释实验。

对于单层碳管，我们利用格林函数微扰方法研究了锯齿型碳管的磁性和非磁性单杂质效应，发现杂质对半导体和金属碳管的态密度影响不同，而且理论上在半导体管中任意强度的散射势都可以形成束缚态，在金属管中形成共振态；杂质对态密度的影响还与碳管的半径以及杂质所在的子格点有关；杂质散射势一定，

管径增大，共振峰向费米面移动；杂质产生的共振峰的高度在其最近邻格点上最大。我们的方法可以计算任意手征型的碳管的稀疏杂质效应。

**关键词：**铜氧化物超导体，共振态，核磁共振，局域磁矩，单层碳纳米管

## Abstract

Superconductivity is one of the most important branches in condensed matter physics. Researches on superconductors, especially high temperature superconductors(HTSCs), have greatly promoted the development of technology and theory. It has brought new conceptions in theory such as Cooper pair, quantized flux, pseudogap etc. The complex phase diagram of HTSC is a great challenge to the condensed matter theorists. The mechanism and the origin of the abnormal properties in normal state and pseudogap of HTSC are still unknown. Almost all possible experiments are applied to study HTSC such as nuclear magnetic resonance(NMR),nuclear quadrupole resonance (NQR), scanning tunneling microscopy (STM), muon spin rotation ( $\mu$ SR), neutron scattering, Superconducting Quantum Interference Device (SQUID) etc. Quantum impurity, as one of the most important means studying HTSC microscopically, has been applied to each phase of HTSC. When dilute impurities are doped into superconductor as probes, they can detect local and global properties of the host. It is believed that one may hold the key to reveal the mechanism of HTSC by studying the impurity effect.

We investigate the impurity resonance effects on NMR spectra. Begin with a d-wave BCS model, the strong nonmagnetic potential was denoted by a *delta*-function. Applying finite temperature Green's function and T matrix method, the contribution of the resonance state to the spin-lattice relaxation and Knight shift were studied. We found that the resonance state is equivalent to magnetic moment at certain temperature region. The contribution to spin-lattice relaxation  $(T_1 T)^{-1}$  is nonmonotone, it obeys Curie law below critic temperature, with decreasing temperature, it reaches the maximum,then begins to drop to zero. We define the temperature at its maximum as spin freezing temperature, the spin freezing temperature depends on the resonance frequency and consistent with experiments. Similarly, the Knight shift also obeys Curie law in certain temperature region. No pseudogap parameter was introduce to the hamiltonian. The

dispersion measured by ARPES was applied, the effective moment of the resonance state was calculated and consistent with that in experiments in overdoped regime. Prior to our work, the contribution of the resonance state to magnetism was often ignored. The Curie-Weiss-like susceptibility was attributed to moments induced by nonmagnetic impurity. Although this can explain the susceptibility, it is inconsistent with some experiments. Our results can interpret experiments properly.

For single wall carbon nanotubes, we study the nonmagnetic and magnetic impurity effects on zigzag nanotubes by Green's function perturbation method and found that the impurity effects are different for semiconducting and metallic nanotubes. Arbitrary potential can induce a bound state in semiconducting nanotubes, and resonance state in metallic tubes. The density of states(DOS) also depends on the diameter and sublattice. The resonance state shifts to Fermi level with the increasing of diameter for a fixed impurity scattering potential. The resonance state is strongest on the nearest sites of the impurity. In fact, our method can be used to calculate the DOS of any chiral carbon nanotubes.

**Keywords:** high temperature cuprates, resonance state, nuclear magnetic resonance, local moment, single wall carbon nanotubes

# 目 录

<b>第一章 前言</b>	<b>1</b>
<b>第一部分 高温超导研究简介</b>	<b>5</b>
<b>第二章 超导电性简介</b>	<b>7</b>
§2.1 铜氧化物高温超导体 . . . . .	7
§2.2 高温超导相图 . . . . .	8
§2.3 高温超导理论模型 . . . . .	11
§2.3.1 电子结构 . . . . .	12
§2.3.2 三带模型 . . . . .	12
§2.3.3 自旋费米模型 . . . . .	13
§2.3.4 单带 Hubbard 模型 . . . . .	13
§2.3.5 t-J 模型 . . . . .	13
§2.3.6 RVB 模型 . . . . .	14
§2.3.7 d- 波 BCS 模型 . . . . .	15
§2.3.8 边缘费米液体的唯象理论 . . . . .	15
<b>第三章 核磁共振与扫描隧道显微镜</b>	<b>17</b>
§3.1 核磁共振 . . . . .	17
§3.1.1 核自旋和核磁矩 . . . . .	18
§3.1.2 自旋 - 晶格迟豫 . . . . .	19
§3.1.3 Bloch 等式 . . . . .	20
§3.1.4 Knight 位移 . . . . .	20
§3.1.5 核自旋 - 自旋弛豫 . . . . .	21
§3.1.6 核磁共振的特点 . . . . .	21
§3.2 扫描隧道显微镜 . . . . .	22
§3.2.1 工作原理 . . . . .	22
§3.2.2 微分电导与态密度 . . . . .	23
§3.2.3 STM 的特点 . . . . .	24

**第二部分 高温超导中的非磁性杂质效应 25****第四章 高温超导的非磁性杂质实验 27**

§4.1 纯净样品的 NMR 谱 . . . . .	28
§4.2 量子杂质效应 . . . . .	29
§4.3 NMR , NQR 和 SQUID 与居里磁化率 . . . . .	32
§4.4 STM 与共振态 . . . . .	39
§4.5 $\mu$ 子自旋振荡 . . . . .	41
§4.6 小结 . . . . .	42

**第五章 非磁性杂质理论现状和实验结果分析 45**

§5.1 非磁性杂质的态密度 . . . . .	45
§5.1.1 杂质对自能的修正 . . . . .	45
§5.1.2 非磁性杂质产生共振态 . . . . .	46
§5.1.3 非磁性杂质的磁性势 . . . . .	47
§5.1.4 Kondo 相互作用 . . . . .	48
§5.1.5 诱导磁矩 . . . . .	48
§5.1.6 层间隧穿效应 . . . . .	48
§5.2 非磁性杂质对磁化率的影响 . . . . .	49
§5.2.1 自旋密度振荡模型 . . . . .	50
§5.2.2 局域磁矩的 Kondo 效应 . . . . .	50
§5.3 非磁性杂质实验结果分析 . . . . .	50
§5.3.1 非磁性杂质的磁效应分析 . . . . .	52
§5.3.2 非磁性杂质的 STM 实验分析 . . . . .	56

**第六章 高温超导核磁共振谱的杂质共振态效应 59**

§6.1 磁化率 . . . . .	59
§6.1.1 高温超导的磁化率 . . . . .	60
§6.1.2 核与电子的超精细相互作用 . . . . .	61
§6.2 高温超导的自旋 - 晶格弛豫和 Knight 位移 . . . . .	62
§6.2.1 电子与核的超精细耦合 . . . . .	62

§6.2.2 核能级间的跃迁几率 . . . . .	63
§6.2.3 自旋 - 晶格弛豫的实空间表示 . . . . .	64
§6.2.4 Knight 位移的实空间表示 . . . . .	66
§6.3 T 矩阵方法 . . . . .	69
§6.4 d- 波的 BCS 模型与格林函数 . . . . .	70
§6.5 杂质共振态对 NMR 谱的贡献 . . . . .	73
§6.5.1 强杂质近似 . . . . .	73
§6.5.2 自旋 - 晶格弛豫 . . . . .	74
§6.5.3 Knight 位移 . . . . .	76
§6.5.4 共振态的有效磁矩 . . . . .	78
§6.6 理论与实验的比较 . . . . .	79
§6.7 小结 . . . . .	82
<b>第三部分 碳纳米管中的杂质效应</b>	<b>83</b>
<b>第七章 碳纳米管的杂质效应</b>	<b>85</b>
§7.1 纳米碳管的结构和能带 . . . . .	85
§7.2 碳管的杂质效应 . . . . .	87
§7.3 碳管的单杂质研究 . . . . .	88
§7.3.1 非磁性单杂质 . . . . .	89
§7.3.2 磁性单杂质 . . . . .	94
§7.4 小结 . . . . .	95
<b>第四部分 总结</b>	<b>97</b>
<b>第八章 总结和展望</b>	<b>99</b>
<b>附录一 d- 波超导的 T 矩阵</b>	<b>101</b>
<b>附录二 经典自旋磁性杂质的 T 矩阵</b>	<b>103</b>
<b>参考文献</b>	<b>105</b>



# 第一章 前言

自从超导现象发现以来，它就成为凝聚态领域的最重要的研究方向之一。对超导的实验和理论的研究，尤其是高温超导，极大地推动着技术与理论的发展。样品制作工艺和微观探测水平得到史无前例的提高，而超导器件的应用反过来促进样品制作和微观探测设备的巨大改进，特别是一些极端条件的实现，如强磁场的产生，超导设备 SQUID 用于微弱磁信号的探测等等。理论上则导致了凝聚态领域全新概念的产生，如 Cooper 对，磁通量子，赝能隙等等。

超导的发现追溯到 1911 年，荷兰人 Onnes 成功液化氦气不久，发现汞在几 K 低温下电阻突然消失，并称之为超导。随后，发现了超导的完全抗磁性；超导后来明确定义为具备电导无穷大和完全抗磁性这两项特征。此后对超导进行了长期而深入的研究。1934 年，二流体模型可以定性地理解超导的一些现象，直到 50 年代，Ginzberg 和 Landau 提出了二级相变的唯象理论，人们才能计算超导的行为。而常规超导理论取得突破是在 1957 年，由 Bardeen, Cooper, schrieffer 提出的 BCS 理论才真正从微观上解释了超导现象。超导的正常态可以用费米液体理论描述。常规超导的转变温度最高在 30K 左右。

1986 年，铜氧化物超导的发现重新激发了超导研究的热潮。高温超导的广阔的应用前景使得超导实验与理论研究在人力与物力上得到最大的投入。临界转变温度的迅速提高令人振奋。然而，我们不能在 BCS 理论的基础上理解高温超导，正常态不能用费米液体理论描述，没有理论指导我们如何在实验上提高高温超导的转变温度或给出转变温度的上限。高温超导的复杂相图是对理论发展的巨大挑战。大量的理论模型在无数的实验数据的选择和检验下被淘汰。许多成功的模型也只是在相图的某些相或某个相与实验符合的较好。高温超导的机制以及高温超导的正常态的反常性质以及赝能隙等现象至今是个谜。

对高温超导的研究，几乎使用了所有可能的实验手段，核磁共振( NMR )，核四极共振( NQR )，扫描隧道显微镜( STM )，角分辨光电子谱( ARPES )，拉曼散射，中子散射， $\mu$  子自旋振荡(  $\mu$ SR )，超导量子干涉仪( SQUID )，量子霍尔效应等等，包括经典物理实验中就已经使用的比热，电导，磁化率，热导等等的测量。近年来，实验上，样品制作和测量的水平得到大幅度提高。例如，STM 可以达到原子可分辨，能量分辨率达到毫电子伏特( meV )；NMR 和 SQUID

可以探测到原子的微弱磁信号等等。在此基础上，量子杂质成为研究高温超导体的最重要的手段之一，几乎用于研究高温超导的每一个相。当稀疏的量子杂质参入超导体，超导的准粒子会与量子杂质发生相互作用，从而影响超导的局域和整体性质。量子杂质本身就像一根插入材料的探针，探测杂质产生的效应，就可以研究超导的许多微观性质。高温超导的十几年的研究发现，氧化铜平面的性质是高温超导的关键所在，因而，在氧化铜平面上嵌入量子杂质，研究杂质效应是目前从微观上研究超导的重要方式。人们认为通过对量子杂质效应的研究可能是揭开高温超导的机制之谜的关键所在。量子杂质的研究获得了丰富的实验数据。然而这些数据有些是人们期待的，有些则是让人感到困惑不解的。

1987 年，Xiao 等人首先通过在高温超导材料中掺入磁性的和非磁性的杂质 [1]，来研究其磁化率，超导转变温度的变化，电阻随温度变化等等。Alloul 等发现掺锌的 YBCO 样品的  $^{89}\text{Y}$ NMR 谱线宽度随温度下降而增大 [2]，对比掺磁性 Co 杂质的样品，发现除了居里常数小一个量级以外，谱宽随温度的变化行为在标度上类似。Co 为一磁性杂质，它替代 CuO 链上的 Cu，形成一局域的磁矩，由此推断非磁性杂质锌似乎诱导出一局域的磁矩。掺 Zn 杂质样品中不同元素的 Knight 位移都具有居里形式项；居里项与赝能隙有关 [3]，Zn 杂质诱导的 NMR 旁峰出现温度是与赝能隙打开的温度相一致。Zn 杂质在 NMR 谱的主峰边上诱导出旁峰，而 Ni 磁矩却削弱旁峰。

其他的非磁性杂质也用于探测高温超导材料的性质，例如铝，锂等。Knight 位移基本都满足居里 - 外斯定律，只是居里温度和有效磁矩与 Zn 有一定的差别。Zn 的有效磁矩正比于氧参杂浓度，而 Li 和 Al 的有效磁矩几乎不怎么随氧参杂浓度变化。Zn 的有效磁矩基本在  $1.0\mu_B$  以下，而 Li 和 Al 都在 1.0 以上。不同的氧参杂浓度 Zn 的居里 - 外斯温度比较小  $-5 \sim 10K$ 。而在最优参杂区 Li 和 Al 的居里 - 外斯温度都在 50K 左右。

在 2000 年，Pan 利用 STM 研究掺杂锌的 BSCCO 发现 Zn 杂质附近产生尖锐的共振峰 [4]，Zn 杂质的 STM 图样可以用 d 波的非磁性强杂质散射模型解释，但在实空间计算态密度发现 Zn 杂质点上态密度极低，而 Zn 杂质最近邻态密度最高，次近邻又很低，这与 STM 所得图样几乎正好相反。Polkovnikov 和 Zhu 等在杂质点上或近邻引入 Kondo 相互作用项 [5, 6]，从而在 Zn 杂质点上产生了尖锐的共振峰；但 Martin 和向涛等人认为考虑 BiO 面的隧穿效应 [7, 8]，

则正好可以把平面上的图样映射成 STM 的图样。2003 年, Hudson 测量发现了氧化铜平面上的空洞的 STM 图样 [9] , 在空洞的附近也产生尖锐的共振峰, 图样与 Zn 杂质类似。

Bobroff 提出 Li 杂质诱导的局域磁矩在超导体中产生所谓的 Kondo 效应, 并认为 STM 所观测到的共振峰就是 Kondo 共振峰; 但他们同时发现这里的 Kondo 效应与传统的 Kondo 效应不一样, 因为首先不清楚为什么随着氧掺杂浓度的增加, Kondo 温度会上升, 因为随着氧掺杂浓度的增加, 短程磁关联会削弱, Kondo 温度却从欠掺的几 K 升到过掺的几百 K ; Bobroff 还指出如果根据 STM 图样得到的局域态密度峰位于杂质点以及其次近邻与他们的 NMR 实验发现对磁性贡献大的格点主要局域在非磁性杂质的最近邻 Cu 原子上是不一致的 [10] 。

我们本文研究氧化铜平面上的强非磁性杂质效应对 NMR 谱的贡献, 首先从 d - 波的 BCS 模型出发, 而强的非磁性杂质用一  $\delta$  函数描述。由于自旋 - 晶格弛豫和 Knight 位移都由磁化率决定, 我们把实空间的磁化率用格林函数表示出来。格林函数可以由自由格林函数和 T 矩阵表示。为使物理图像根据清楚, 我们采用一近似, 只考虑杂质诱导的共振态对 NMR 谱的影响。我们发现共振态对自旋 - 晶格弛豫  $(T_1 T)^{-1}$  的贡献随温度是非单调的, 从临界转变温度开始基本遵从居里形式, 达到最大值以后开始下降, 一直到零。我们把它达到最大值时的温度定义为实验上的所谓自旋冻结的温度, 我们得到了自旋冻结温度与共振频率的关系, 利用共振频率计算所得冻结温度与实验一致。

类似地对 Knight 位移在一定温度范围内满足居里定律。我们知道对于高温超导只有过掺杂区没有赝能隙, 由于我们的模型没有涉及赝能隙, 所以我们利用 ARPES 得到的色散关系, 从磁化率我们计算了共振态的有效磁矩, 发现理论计算的有效磁矩和实验上测得的过掺杂区的值符合的很好。

本文我们具体的安排如下: 第一部分: 第二章我们首先对高温超导材料, 相图和主要理论作一简介; 第三章, 介绍本文的两种重要实验手段核磁共振和扫描隧道显微镜; 第二部分, 第四章首先对高温超导纯净样品的核磁共振谱作一简介, 再详细介绍掺杂非磁性杂质材料的实验现象, 第五章我们介绍超导体中非磁性杂质效应的理论发展状况并对目前的实验进行分析, 给出共振态对 NMR 谱影响的研究动机; 第六章首先把磁化率用实空间的格林函数表示出来, 接着把共振态对自旋 - 晶格弛豫和 Knight 位移的贡献以及共振态的有效磁矩用格林函数表

示出来，先得到解析结果，进行定性分析并与实验比较，再作数值计算。第七章是对单层碳纳米管的杂质对态密度的影响的研究。第八章总结和展望。

# **第一部分**

## **高温超导研究简介**



## 第二章 超导电性简介

超导从发现以来就成为凝聚态物理的焦点，特别是高温超导的发现，无论在理论还是实验上，都对凝聚态物理的研究起到了巨大的推进作用。经过十几年的研究，我们已经积累了大量的高温超导的材料结构，电子结构，输运性质，等等方面的知识，然而高温超导的机制，赝能隙和正常态的反常效应等等至今没有达到共识，所以还期待着超导的理论和实验将进一步的发展 [11, 12]。本章我们首先简单介绍自高温超导发现以来，实验发现氧化物超导体材料的主要种类，以及它们的结构共性；对高温超导相图将作一粗略的介绍；最后我们从氧化物超导体的氧化铜平面的电子结构出发，介绍目前的主要的高温超导理论模型。

### §2.1 铜氧化物高温超导体

自 1911 年 Onnes 发现超导以来，超导巨大的潜在应用前景促使实验物理学家一直在为提高超导转变温度  $T_c$  而努力，但 BCS 理论预言了超导的临界温度的极限是略大于 30K，而实验上只在 1973 年发现了最高  $T_c$  为 23K 的  $Nb_3Ge$ 。这种僵化局面直到 1986 年才被打破，苏黎世 IBM 实验室的 J. G. Bednorz 和 K. A. Müller 发现了  $T_c$  值高达 35K 的  $LaBaCuO$  [13]。随后，发现了一系列的铜氧化物超导材料，超导转变温度也大大提高，美国休斯顿大学的朱经武和中科院物理所的赵忠贤教授分别独立发现了  $YBaCuO$  材料的超导转变温度高达 90K [14, 15]，其中的意义不仅是临界温度提高了几十 K，更重要的是突破了 BCS 理论预言的极限温度，而且由于转变温度高于液氮温度 77K，这使得高温超导的应用前景一下变得乐观起来，也因此激发了高温超导研究的热潮。实验上成功合成了 100 多种以铜氧化合物为基础的高温超导材料，铜氧化合物高温超导材料的化学式一般为  $ACuO$ ， $ABCuO$  或  $ABCCuO$ ，A，B 和 C 一般为金属元素。空穴型的超导材料包括刚才提到的镧系 (La)，铱系 (Y)，铋系 (Bi) [16]，锶系 (Sr) [17]，钽系 (Ta) [18]，汞系 (Hg) [19] 以及电子型的钕系 (Nd) [20] 等，其中， $HgBaCaCuO$  的超导转变温度达 160 多 K。

铜氧化物高温超导材料在结构上有一些共同点：

它们都属于钙钛矿结构 (perovskite structure) 的衍生物。（钙钛矿结构具有立方晶胞，化学式为  $CaTiO_3$ ，Ca 位于晶胞的中心，Ti 位于晶胞的顶点，O

原子位于各棱的中点。每个 Ca 原子有 12 个近邻 O 原子，每个 Ti 原子和 6 个 O 原子呈正八面体配位)；有一层或多层的氧化铜平面，氧化铜平面上 Cu 原子之间的距离分别为  $a$  和  $b$ ， $a$  和  $b$  略有差别，我们以后就定义为  $a$ ， $b$  轴，把垂直于 ab 平面的轴定义为 c 轴。氧化铜平面之间的绝缘层称为载流子库层 ( charge carrier reservoir)，或者电价缓冲层 (charge buffer layer)。而载流子库层的具体结构往往对高温超导影响不大。层与层之间的间距较大，导致氧化铜平面之间的耦合很弱。高温超导材料种类丰富对研究高温超导提供广泛的对象，高温超导发现已经十几年了，各种材料的不同物理参数的区域都得到了深入的探索，这对给出高温超导相图提供了坚实的依据。下面我们首先介绍一下高温超导的相图，实验上每个相都采用了不同的探测手段和测量方法，积累了丰富的实验数据。

## §2.2 高温超导相图

高温超导材料发现不久，人们认识到它们不同于常规的超导体，常规超导体一般只有两个相：超导相和正常相，超导相可以用 BCS 模型描述，正常相可以用费米液体理论描述。高温超导的相图则非常复杂，铜氧化物高温超导材料的母体基本是电荷转移型绝缘体，绝缘体能隙约 2 eV[21, 22]。通常是通过对其母体进行化学掺杂方法实现超导的。对载流子库层中的元素的化学取代或改变氧含量从而向氧化铜平面提供载流子，随着化学掺杂浓度的改变，系统表现出复杂的物理特性。图 ( 2.1 ) 是高温超导的典型相图 [23]。我们就该相图对高温超导材料的基本相作一简单的介绍。

### Néel 序

铜氧化物高温超导材料母体是电荷转移型绝缘体，在非常低掺杂时，氧化铜平面的铜离子之间存在长程的 3D 反铁磁关联，铜离子的自旋平行于氧化铜平面，标志反铁磁长程序的 Néel 温度  $T_N$  在  $250 \sim 400K$  之间。随着掺杂增加 Néel 温度迅速下降。反铁磁长程序在氧掺杂浓度  $x_N \sim 0.02$  时消失 [24, 22]。

### 赝能隙

当氧掺杂浓度  $x$  大于  $x_N$  以后，系统变得更加复杂，反铁磁长程序消失了，但氧化铜平面上的二维的短程序存在，自旋关联长度  $\xi_s$  为氧化铜平面上氧空穴的之间的平均距离量级  $a/\sqrt{x}$ ，其中  $a$  为氧化铜平面上近邻 Cu 原子之间的距

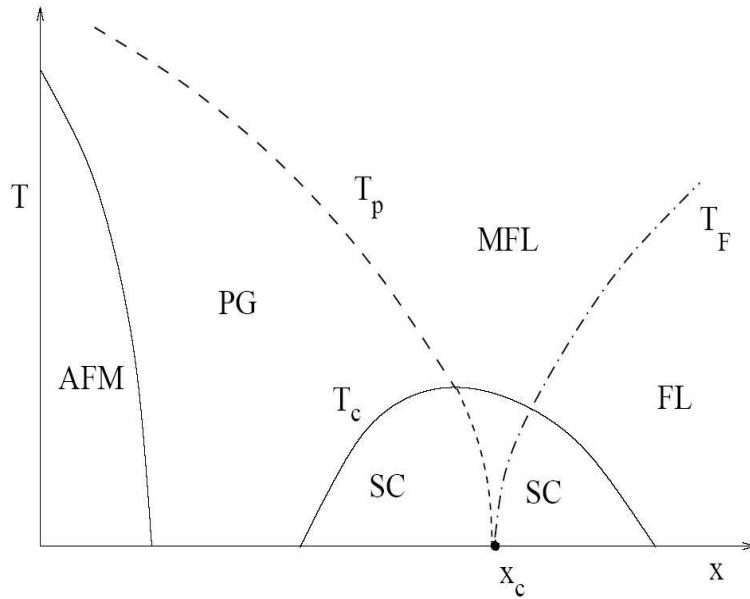


图 2.1: 相图, 纵轴是温度, 横轴是氧掺杂浓度。AFM 表示反铁磁区, PG 表示赝能隙区, SC 为超导区, MFL 为边缘费米液体区, FL 为费米液体区;  $T_p$  为赝能隙出现的温度,  $T_c$  为超导转变温度,  $T_F$  为边缘费米液体与费米液体的转变温度。而  $x_c$  为量子临界点。引自 [23]。

离。当掺杂大于 2% 时, 系统表现得像二维的无序金属, 高温时表现为金属行为 ( $dR/dT > 0$ ), 而低温表现为绝缘行为 ( $dR/dT < 0$ )。非常低温条件下系统处于杂乱无序的自旋玻璃状态, 温度低于一特征温度  $T^*$  或相图中的  $T_p$  时, 出现了所谓的赝能隙, 蕴能隙是系统在费米面上的某些部分出现能隙, 而另外部分没有能隙, 所以赝能隙又称部分能隙。高温超导中, 蕴能隙是费米面附近打开一各向异性的满足 d 波对称的能隙。赝能隙首先在 NMR 测量超导体处于正常态时的自旋—晶格弛豫和 Knight 位移时被发现 [25, 26], ARPES 发现赝能隙也满足 d 波对称 [27, 28], 隧穿谱 [29], 光电导谱 [30] 等也都发现了赝能隙的存在。赝能隙幅度几乎不依赖温度, 但随掺杂浓度增加而减小 [31]。不同于超导能隙, 蕴能隙出现时材料并不超导, 而且在超导区赝能隙出现的温度往往比超导转变温度高很多。即使在超导没有出现的低掺杂区, 蕴能隙就已经存在, 直到继续增加氧掺杂浓度到大于另一临界浓度  $x_s$ , 系统出现超导。超导形成后赝能隙并不消失, 继续增大掺杂浓度到又一临界浓度  $x_c \simeq 0.19$ (量子临界点)[32] 蕴能隙才消失。

### 条纹相

条纹相是此区域的另一特征现象 [33]，条纹相描述的是单向的密度波态，如电荷调制（电荷条纹）或电荷自旋密度序（自旋条纹）。在弱耦合条件下，存在部分费米面的嵌套（nest），就会产生电荷密度波；而在强耦合条件下，条纹相体现的是实空间的相分离图样，目的在于降低巡游空穴的动能。但如果从对称破缺的角度看，电荷密度波和条纹序并没有什么区别。最能体现条纹相特征的是物理量动力学结构因子  $S(\mathbf{q}, \omega)$ 。在中子散射或 X 射线实验中，当条纹相不存在时，低掺杂的超导材料反铁磁背景会在  $(\pi, \pi)$  位置产生一相干峰，条纹相会破坏自旋关联的公度性，使得位于  $(\pi, \pi)$  处的反铁磁共振峰被劈裂为四 [34, 35, 36]。尽管杂质和缺陷也会破坏自旋关联的公度性，往往导致反铁磁峰凹陷并展宽。与杂质不同的是条纹相会存在短程的电荷有序，并形成自旋密度波（SDW）和电荷密度波（CDW）激发。

### 超导相

在超导区，超导温度随掺杂浓度变化，超导温度最高的掺杂点称最优掺杂，低于最优掺杂为欠掺杂，反之，高于称过掺杂。掺杂浓度大于最优掺杂后，超导温度随掺杂浓度增加而下降，直到掺杂浓度达到某一值超导完全消失。转变温度和掺杂的关系可以用一经验公式描述  $T_c/T_{c,max} = 1 - 82.6(\delta - 0.16)^2$  [37, 38]。

和常规超导一样，高温超导出现零电阻和迈斯那（Meissner）效应。磁场的零温穿透深度在氧化铜平面方向约  $800 \sim 2000\text{\AA}$ ，而垂直于平面方向更长，约  $4000 \sim 10000\text{\AA}$ 。相干长度又非常短，比常规超导体小  $1 \sim 2$  量级， $CuO_2$  平面内约为  $10 \sim 30\text{\AA}$ ，垂直平面方向只有  $2 \sim 7\text{\AA}$ ，因而面间耦合往往认为是不重要的，高温超导似乎是二维超导体。Shapiro 阶的频率（ $2\text{eV/h}$ ）[?]，Andreev 反射和磁通量子化实验都表明超流也是两电子构成的 Cooper 对的运动。

和常规超导不同的是 Cooper 对的对称性不是 s 波，而是 d 波配对。常规超导体能隙各向同性，能隙  $\Delta_0$  以下没有准粒子激发，而高温超导态密度在最大能隙  $\Delta_0$  以下呈 V 字型，在费米面附近与能量呈线形关系。在倒格矢空间体现的更加明显，沿 a 和 b 轴方向，超导能隙最大，称为反节点方向，而在与 ab 轴夹角为 45 度的方向，超导能隙为零，称为节点方向。确定配对的对称性是高温超导研究取的重大进展之一。由于杂质和无序对准粒子的散射会削弱各向异性，早期样品的质量比较差，对发现 d 波对称性不利。随着样品质量的提高，高温超导参数的 d 波对称性通过许多物理量的低温性质体现出来：比热  $C \sim T^2$ ，磁

穿透深度  $\Delta\lambda \sim T$  [40]，Knight 位移  $K_s \sim T$  [41] 和自旋—晶格弛豫  $T_1 \sim T^{-3}$  [42] 等等。而常规超导体中，由于各向同性的能隙的存在，这些量在低温下往往与温度呈指数关系。然而，这不能排除序参量是各向异性的 s 波的可能。所以直到 van Harlingen 小组 [43]，Kirtlay 和 Tsuei 小组 [44] 通过相位敏感实验测得相互垂直的 a 与 b 方向的相移为  $\pi$ ，才基本确立了超导序参量的 d- 波对称性。

在低掺杂区，当温度高于超导转变温度以后，系统处于正常态，但由于赝能隙的存在，系统体现出非费米液体的行为。当随着温度的继续升高，赝能隙消失，系统又进入所谓边缘费米液体相，我们下面会介绍。在过掺杂区的超导可以用唯象的 d 波 BCS 模型来描述，虽然配对的机制可能不是声子，正常态在温度低于  $T_F$  时基本是 Fermi 液体。

### 边缘费米液体

高温超导中还有一个复杂的区域是边缘费米液体区（MFL）。对于费米液体，在温度远小于德拜温度时 ( $T < \Theta_D/5$ )，通常电阻正比于温度的平方。而 MFL 区的一最主要的特征是：氧化铜平面内的电阻从  $T_c$  到很高温随温度呈线形关系 [45, 46]，在高温时没有发生饱和，这表明电子与晶格的相互作用很弱，也暗示着高温超导的作用机制不是电声作用。因为如果电声作用产生的电阻，根据电导公式  $\sigma = ne^2\tau/m^*$ ，由于准粒子的平均自由程不小于格点间距  $a$  有  $\tau \geq a/v_F$ ， $v_F$  为费米面上准粒子的平均速度，所以电声作用导致的电阻会发生饱和。红外光谱测量进一步确认了存在一与能量呈线形关系的散射一直延伸到约 0.5eV（约相当于温度 5000K）[47]。而隧穿电导在  $T_c$  以上与偏压成线形关系 [48]。光电导的反常 [49]，还有比热，Raman 散射等等的反常都表明此区域的性质不同于通常的费米液体。我们后面会提到 Varma 提出的唯象理论能很好的解释这些反常。

## §2.3 高温超导理论模型

前面介绍了高温超导复杂的相图，出现了一些我们曾经并不熟悉的相，尽管现在对每个相都有了深入的研究，目前还没有找到一适合的理论来描述高温超导，准确地给出这些相的性质以及随着物理参数变化这些相之间的演变。下面我们首先从氧化铜平面的电子结构出发，分析氧化铜平面上的电子轨道结构以及能

量关系，选出起关键作用的轨道。然后介绍几种常见的高温超导理论模型，尽管每一种模型都取得了一定的成功，对描述全相图还是无能为力，高温超导的理论和实验工作还期待进一步的发展。

### §2.3.1 电子结构

我们前面提到氧化铜超导体的一个共性是具有氧化铜平面，十几年的研究表明氧化铜平面是产生超导的关键，我们首先介绍氧化铜平面的电子结构。Cu 的 d 轨道是五重简并的，但在氧化铜高温超导体材料中，由于 Cu 原子处于氧八面体的中心，晶场作用导致 SO (3) 对称的破缺，五重轨道简并被破坏，能量较低的三个称  $t_{2g}$  ( $d_{xy}, d_{yz}, d_{zx}$ ) 轨道，能量较高的二个称  $e_g$  ( $d_{3z^2-r^2}, d_{x^2-y^2}$ ) 轨道。氧化铜平面上的 Cu 原子是 +2 价，d 轨道上只有 9 个电子，由于 Jahn – Teller 效应， $e_g$  轨道会进一步解简并，即  $d_{3z^2-r^2}$  和  $d_{x^2-y^2}$  轨道的能量差别增大。能量最高的是  $d_{x^2-y^2}$  轨道，它是对超导电子性质影响最大的轨道。超导体母体掺杂以后，氧空穴主要位于氧格点上，但由于 Cu 的 3d 轨道和氧原子的 2p 的有杂化，以及  $d_{x^2-y^2}$  的同位库仑排斥，导致杂化的反键能带分裂为上下 Hubbard 带，半满时为绝缘体。

### §2.3.2 三带模型

由于高温超导体性质主要由氧化铜平面决定，Emery 和 Varma 等从氧化铜平面的电子结构出发给出三带模型 [50, 51]，

$$H_{3bd} = \varepsilon_d \sum_{i,\sigma} d_{i,\sigma}^\dagger d_{i,\sigma} + \varepsilon_p \sum_{i,\sigma} p_{i,\sigma}^\dagger p_{i,\sigma} + \sum_{\langle i,j \rangle \sigma} t_{pd}^{ij} (d_{i,\sigma}^\dagger p_{j,\sigma} + h.c.) + \sum_{\langle i,j \rangle \sigma} t_{pp}^{ij} (p_{i,\sigma}^\dagger p_{j,\sigma} + h.c.) + U_d \sum_i n_{i\uparrow}^d n_{i\downarrow}^d + U_p \sum_i n_{i\uparrow}^p n_{i\downarrow}^p + U_{pd} \sum_{\langle ij \rangle} n_{i\uparrow}^p n_{j\downarrow}^d, \quad (2.1)$$

其中  $n_{i\sigma}^d = d_{i\sigma}^\dagger d_{i\sigma}$  和  $n_{i\sigma}^p = p_{i\sigma}^\dagger p_{i\sigma}$  分别是 Cu3d 和 O2p 空穴的密度。 $U_d$  和  $U_p$  分别是铜和氧的同位库仑排斥势，而  $U_{pd}$  则是铜氧之间的作用势。这实际上是一多带 Hubbard 模型，包括了 Cu 原子的在位能，O 的动能项和原子同一格点的库仑排斥以及 Cu 与 O 原子电子的杂化。根据  $t_{pp}$ ,  $t_{pd}$  和  $U_p, \Delta = \varepsilon_p - \varepsilon_d$  以及  $U_d$  之间的关系可将系统分为 Mott – Hubbard 绝缘体 ( $t_{pp}, t_{pd} \ll U_d \ll \Delta$ ) 和电荷转移绝 (CTI) 缘体 ( $t_{pp}, t_{pd} \ll \Delta \ll U_d$ )。而在铜原子格点上电子半填充情况下，可通过么正变换或简并基态微扰理论将三带模型映射成二维的海森

## 堡模型

$$H = J_{cc} \sum_{ij} (\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j - \frac{1}{4} n_i^d n_j^d), \quad (2.2)$$

由于三带模型非常复杂，难以处理。人们希望在三带模型的基础上进行简化，这就得到后来的自旋费米模型，单带 Hubbard 模型以及 t-J 模型等。

### §2.3.3 自旋费米模型

假定 Cu 与 O 格点之间的跃迁积分远小于转移能隙  $t_{pd} \ll \Delta$ ，三带模型可以进行 Schrieffer - Wolf 变换 [52, 53, 54]，从而得到简化的哈密顿，

$$H = \sum_{\langle jj' \rangle \sigma} t^{jj'} C_{j\sigma}^\dagger C_{j'\sigma} + \sum_{\langle jj', i \rangle \alpha\beta} J_k^{jj', i} C_{j\alpha}^\dagger C_{j'\beta} \mathbf{S}_i \cdot \boldsymbol{\sigma}_{\alpha\beta} + J_H \sum_{\langle ii' \rangle} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_{i'}, \quad (2.3)$$

其中  $i(j)$  表示 Cu ( O ) 位， $C_{j\sigma}(C_{j\sigma}^\dagger)$  是氧空穴的湮灭 (产生) 算符。 $\boldsymbol{\sigma}_{\alpha\beta}$  是泡利矩阵。 $S_i$  是 Cu 自旋算符。动能包含近邻氧之间的跃迁以及等效的跃迁过程，第二项是氧空穴与 Cu 自旋的 Kondo 相互作用。最后一项是 Cu 原子之间的海森堡相互作用。

Moriya 等研究了自旋涨落对电阻，自旋 - 晶格弛豫和比热的温度依赖关系的影响，发现电阻与温度呈线形关系，而自旋 - 晶格弛豫和比热的结果定性也与高温超导实验符合。

### §2.3.4 单带 Hubbard 模型

由于 Zhang - Rice 提出掺入氧上的空穴与  $3d_9$  空穴组成 Zhang - Rice 单态 (ZRS) [55]，它处于电荷转移隙之间，费米面形成于该带，而  $Cu3d_{10}$  可以看成 ZRS 的上 Hubbard 带，因而三带模型可以简化成单带模型：

$$H = -t \sum_{\langle ij \rangle \sigma}^{nn} (C_{i\sigma}^\dagger C_{j\sigma} + h.c) - t' \sum_{\langle ij \rangle \sigma}^{nnn} (C_{i\sigma}^\dagger C_{j\sigma} + h.c) + U \sum_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} \quad (2.4)$$

### §2.3.5 t-J 模型

对单带 Hubbard 模型 (2.4) 取强关联极限即  $U/t \rightarrow \infty$  得到 (并且取  $t' = 0$ )，通过正则变换 [56]，并略去三格点跳迁项，得到著名的 t-J 模型：

$$H = -t \sum_{\langle ij \rangle \sigma}^{nn} (\tilde{C}_{i\sigma}^\dagger \tilde{C}_{j\sigma} + h.c) + J \sum_{ij} (\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j - \frac{1}{4} n_i n_j) \quad (2.5)$$

但这里的  $\tilde{C}_{i\sigma}^\dagger = C_{i\sigma}^\dagger(1 - n_{i-\sigma})$  不包含双占据。ZRS 可以等效看成一无自旋的空穴在没有双占据的反铁磁关联的二维正方的格点上运动。无自旋空穴运动与格点上电子运动是等价的。

t-J 模型的色散关系与 ARPES 所得到的色散可以很好地符合。

### §2.3.6 RVB 模型

在高温超导发现不久，Anderson 即提出共振价键理论（RVB）来解释其机制 [57]。建议用二维的单带 Hubbard 模型来描述高温超导，并提供可能的基态波函数：

$$\Psi = \prod_i (1 - P_i) |BCS\rangle \quad (2.6)$$

$|BCS\rangle$  为 BCS 的基态波函数， $P_i \equiv n_{i\uparrow}n_{i\downarrow}$ ，因而  $\prod_i (1 - P_i)$  便是 Gutzwiller 投影算符，消灭掉所有格点上的双占据态。氧化铜平面上每个铜格点上有一自旋  $1/2$  的电子，当系统半满时，为电荷转移型绝缘体，Cu 原子之间是反铁磁关联，近邻相反的自旋束缚在一起，形成一对对自旋单态，配对的自旋可以解开，再配对，形成涨落。强的库仑作用会压制电荷的涨落，允许自旋涨落。随着空穴的掺入，涨落也会增强，使得系统的基态变成自旋液体。RVB 的配对能随掺杂浓度增加而减小，而位相相干的温度却随掺杂浓度增加而增加。对于低掺杂，虽然温度较高时自旋已经配对，但对之间没有位相之间的相干而不形成超流，自旋配对形成的能隙解释为赝能隙。RVB 引入的一个重要概念是自旋—电荷分离，激发有两种，一种是带电荷而无自旋的玻色子称空穴子（holon），另一种是不带电荷的费米子，称自旋子（spinon），系统可以同时存在两种激发，两种激发之间还有相互作用。这对在此基础上发展起来的其他理论起着重要的促进作用。

规范变换对研究不同序参量之间的关系并给出高温超导复杂的相图起着重要的作用。Affleck 等人证明了大 U 的 Hubbard 模型在半满情况下存在整体的和局域时间依赖的 SU(2) 规范对称性 [58]，偏离半满时，SU(2) 对称性被破坏，但 U(1) 规范保持不变。Lee 和 Wen 后来引入了两种玻色子，使得粒子填充偏离半满的情况下，哈密顿量保持 SU(2) 规范对称性 [59]，并给出了一包含六个相的相图，定性上与实验相符合。

### §2.3.7 d- 波 BCS 模型

BCS 模型是 1957 年由 Bardeen , Cooper 和 Schrieffer 提出的微观超导模型，成功解释了常规超导的各种实验现象。常规超导的配对相互作用来自声子。但种种实验的迹象表明：高温超导的配对机制不是声子，而且序参数各向异性。后来基本确立了高温超导的 d 波对称性。实际上原始的 BCS 模型并不依赖具体的配对机制，也没有对称性必须是 s 波的限制，把 s 波对称换成 d 波对称，BCS 的哈密顿量变成：

$$H = \sum_k \epsilon_k (C_k^\dagger C_k + C_{-k}^\dagger C_{-k}) - \sum_k \Delta(k) (C_k^\dagger C_{-k}^\dagger + C_k C_{-k}) \quad (2.7)$$

其中， $C_k^\dagger = (c_{k\uparrow}^\dagger, c_{-k\downarrow})$ ， $\Delta(k) = \Delta_0(\cos k_x - \cos k_y)$  满足 d 波对称性。在暂不追究配对机制的条件下，唯象的 d 波 BCS 理论能够与许多实验的低温结果符合得很好，如前面提到的低温性质与 d 波对称性符合得很好的实验：比热，STM，NMR，Raman 散射谱等等。

### §2.3.8 边缘费米液体的唯象理论

Varma 考察了正常超导体的一系列反常特征，提出了一唯象模型描述高温超导的正常态，称为边缘费米液体 [60]。假定自旋和电荷的极化遵从：

$$\text{Im}\chi(\mathbf{q}, \omega) \sim \begin{cases} -N(0)(\omega/T) & |\omega| < T, \\ -N(0)\text{sgn}(\omega) & |\omega| > T, \end{cases} \quad (2.8)$$

这里  $N(0)$  是费米面上的单粒子态密度。由极化函数可得电荷和自旋的涨落交换作用产生的推迟自能是：

$$\Sigma(\mathbf{k}, \omega) \sim g^2 N^2(0) \left[ \omega \ln \frac{x}{\omega_c} - i \frac{\pi}{2} x \right] \quad (2.9)$$

这里  $x = \max(|\omega|, T)$ ， $\omega_c$  是紫外截断频率。 $g$  是耦合常数。我们可以看出这样的自能与费米液体的自能明显不同，费米液体的零温自能有  $\text{Re}\Sigma \sim \omega$ ，而  $\text{Im}\Sigma \sim \omega^2$ 。利用这唯象的自能可以解释正常态的各种反常，例如隧穿电导  $g \sim g_0 + g_1 |V|$ ，光电导，ARPES 谱 [61] 等等的反常特性。

还有其他的高温超导模型也在一定程度上取得了成功，如 SO(5)[62]，吸引的 Hubbard 模型等等，我们这里不再介绍。



### 第三章 核磁共振与扫描隧道显微镜

上一章我们介绍了高温超导的材料，高温超导相图和主要的理论模型。为了后面分析实验研究非磁性杂质的实验，我们在本章介绍一下与本文有关的两种重要的研究高温超导的实验手段：核磁共振和扫描隧道显微镜。首先是核自旋与核磁矩的概念，然后是经典方法研究核磁共振的 Block 方程；其次，对于核磁共振的自旋 - 晶格弛豫， Knight 位移与核自旋 - 自旋耦合几个关键的物理量我们作一简单的描述；最后，介绍扫描隧道显微镜 (STM) 的工作原理以及其独特的特点。本章的核磁共振方面的参考书是 [63]， STM 方面主要是 [64]。

#### §3.1 核磁共振

早在 1924 年，泡利指出核的精细谱能够通过假定核也像电子一样具有自旋或磁矩得到解释。 1930 年，通过一束原子穿过非均匀磁场的方法测到核的弱磁矩。而直到 1946 年， Purcell 与其同事才在哈佛测量到石蜡的核磁共振 (NMR)；与此同时，斯坦福大学的 Bloch 也与同事做出了水的核磁共振实验。 NMR 于是成为研究固体和液体材料的重要工具， Purcell 与 Bloch 因此荣获 1952 年的诺贝尔物理学奖。数据的傅立叶变换和脉冲技术的应用使得 NMR 的灵敏度大大提高，尤其是超导技术的应用，使得强磁场可达 17 - 18 特斯拉， NMR 谱仪更加稳定，磁场的空间不均匀度小于  $10^{-9}$ 。核磁共振不仅是物理学中的重要研究手段，而且应用于化学，生物学，医学等等自然科学领域。

在超导的研究史上，核磁共振发挥了重要作用，超导临界温度影响弛豫率出现相干峰是证实 BCS 理论的早期实验之一 [65]，超导能隙的对称性非常敏感地反映在临界转变温度以下的频移和弛豫率随温度的变化关系中，核磁共振最早从自旋 - 晶格弛豫随温度的变化上推断出空穴型氧化铜高温超导是 d 波对称性的；同样也是核磁共振最早发现低掺杂样品的高温超导的赝能隙的存在。高温超导的配对相互作用最可能的是磁作用，研究磁性的核磁共振将对揭示配对机制也会起到重要作用。

### §3.1.1 核自旋和核磁矩

核自旋是所有质子和中子的自旋的贡献总和，用量子数  $I$  描述，核磁矩  $\mu_I$  用来描述核自旋角动量，

$$\mu_I = \gamma \hbar [I(I+1)]^{1/2} \quad (3.1)$$

其中

$$\gamma = \frac{g_N \mu_N}{\hbar}, \quad \mu_N = \frac{e \hbar}{2m_p}$$

$m_p$  是质子的质量， $\mu_N$  即为质子的玻尔磁子， $g_N$  是核的朗德因子， $\gamma$  是旋磁比，为一特征核常数。正值表示核磁矩与自旋角动量矢量平行，负值则表示反平行。当核处于磁场  $B_0$  中时，由于 Zeeman 效应，自旋不为零的核沿自旋轴方向能量量子化成  $2I+1$  条能级，相对与零磁场的能量  $E$  为

$$E = -\gamma \hbar B_0 m_I \quad (3.2)$$

$m_I$  是磁量子数，可以取以下值：

$$I, I-1, \dots, -I+2, -I+1, -I$$

相邻能级的能级间距  $\Delta E$  是常数：

$$\Delta E = \gamma \hbar B_0 \quad (3.3)$$

磁偶极跃迁遵守选择定则：

$$\Delta m_I = \pm 1 \quad (3.4)$$

因而能量跃迁只能发生在相邻能级之间。外振荡磁场  $B_0$  以适当的极化形式产生的光子能量大小等于核相邻能级的能级间距时，则发生核磁共振。共振频率在无线电频率范围内。

$$\hbar \omega_0 = \Delta E = \gamma \hbar B_0 \quad (3.5)$$

这里

$$\omega_0 = \gamma B_0$$

其中  $\omega_0$  是外磁场  $B_0$  的角频率， $\gamma$  的值通常取  $0.4582 \times 10^7$  到  $28.5335 \times 10^7 \text{ rad T}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 。

### §3.1.2 自旋—晶格迟豫

迟豫是描述处于非平衡态的核自旋系统向平衡态过渡的能量耗散过程，由于核磁共振发生在电磁谱的射频区，射频能量低，自发辐射迟豫可以忽略不计。核自旋迟豫可以用两个特征迟豫时间来描述  $T_1$  与  $T_2$ 。 $T_1$  是自旋—晶格迟豫，指平行于外磁场方向的核磁矩与电子的能量交换导致极化的衰变特征时间。 $T_2$  则是核与核之间的能量交换导致核磁矩极化衰变的特征时间。研究核的迟豫时间可以得到核的动力学信息。通常是多种机制会对核自旋迟豫时间有贡献，最简单的方法是把这些迟豫率相加。

$$\frac{1}{T_1} = \sum_m \frac{1}{T_{1m}}$$

考虑一系统处于外磁场  $B$  中，场导致能级分裂，能级差  $\Delta E = \gamma \hbar B_0$ 。 $N_+$  和  $N_-$  分别是两能级上的电子数，当系统处于热平衡状态，自旋系统的粒子数分布为

$$\frac{N_-}{N_+} = \exp(-\beta \gamma \hbar B_0) \quad (3.6)$$

假定单位时间  $m_I = -1/2$  到  $1/2$  热跃迁几率是  $W_\uparrow$ ，而相反过程的几率是  $W_\downarrow$ ，

$$\frac{dN_+}{dt} = N_- W_\downarrow - N_+ W_\uparrow \quad (3.7)$$

$$\frac{dN_-}{dt} = -N_- W_\downarrow + N_+ W_\uparrow \quad (3.8)$$

定义两能级粒子数差  $n = N_+ - N_-$

$$N_+ = \frac{1}{2}(N + n), \quad N_- = \frac{1}{2}(N - n)$$

$n$  随时间的变化

$$\frac{dn}{dt} = 2(N_- W_\downarrow - N_+ W_\uparrow) = (n_0 - n) \frac{1}{T_1} \quad (3.9)$$

$$n(t) = n_0 + A \exp(-t/T_1) \quad (3.10)$$

如果一交变磁场加在两能级系统上，单位时间  $m_I = -1/2$  到  $1/2$  的跃迁几率是  $W_{(-)\rightarrow(+)}$ ，相反过程是  $W_{(+)\rightarrow(-)}$  而且有  $W_{(-)\rightarrow(+)} = W_{(+)\rightarrow(-)} = W$  这样有

$$\frac{dN_+}{dt} = N_- W - N_+ W = -nW \quad (3.11)$$

$$\frac{dN_-}{dt} = -N_- W + N_+ W = nW \quad (3.12)$$

$$\frac{dn}{dt} = -2nW \quad (3.13)$$

再计入热诱导的跃迁：

$$\frac{dn}{dt} = (n_0 - n) \frac{1}{T_1} - 2nW \quad (3.14)$$

当系统处于平衡态有  $dn/dt = 0$ ，我们有：

$$n = \frac{n_0}{1 + 2WT_1} \quad (3.15)$$

观测 NMR 信号，我们测量核对交变外场能量的吸收。

$$\frac{dE}{dt} = nW\hbar\omega_0 = \frac{n_0W\hbar\omega_0}{1 + 2WT_1} \quad (3.16)$$

其中  $W \propto B_0^2$

### §3.1.3 Bloch 等式

Bloch 等式是经典模式描述核磁共振的重要方法。经典模型中，当系统磁化强度不平行于外磁场时，磁化强度矢量会以外磁场为轴转动，如果存在耗散，最终磁化强度矢量会平行或反平行于外加磁场。由于  $M_z = \gamma\hbar n/2$ 。

$$\begin{aligned} \frac{dM_z}{dt} &= \frac{M_0 - M_z}{T_1} + \gamma(\vec{M} \times \vec{H})_z, \\ \frac{dM_x}{dt} &= -\frac{M_x}{T_2} + \gamma(\vec{M} \times \vec{H})_x, \\ \frac{dM_y}{dt} &= -\frac{M_y}{T_2} + \gamma(\vec{M} \times \vec{H})_y, \end{aligned} \quad (3.17)$$

$M_0$  为热平衡磁化强度。 $T_1$  和  $T_2$  分别是我们前面介绍过的 z 方向和 x，y 方向的弛豫时间。

### §3.1.4 Knight 位移

在实际系统中，原子核不是孤立的，核周围的电子会与核发生作用，当外场  $B_0$  加入，核磁共振条件实际由下式确定

$$\omega_N = \gamma(B_0 + \langle \delta B \rangle) \quad (3.18)$$

即核所感受到的实际磁场并不仅是外加磁场，电子与核的磁相互作用会在核上产生一有效磁场  $\langle \delta B \rangle$ 。电子与核的主要三种相互作用：轨道相互作用，

磁偶极相互作用和费米接触相互作用。这三种相互作用产生的有效磁场又可以分成两类：轨道的和自旋的，自旋的包括磁偶极相互作用和费米接触相互作用。

Knight 位移定义为：

$$K = \frac{<\delta B>}{B_0} = K_s + K_{orb} \quad (3.19)$$

一般来说，轨道 Knight 位移  $K_{orb}$  不依赖温度，而自旋 Knight 位移  $K_s$  依赖于温度。有的书上称轨道 Knight 位移为化学位移，电子自旋与核自旋相互作用导致的位移才称 Knight 位移。我们不难发现：当核周围的电子环境不同时，电子所产生的有效磁场也不同，通过 Knight 位移我们不仅能分辨出不同的元素，而且当同种元素的周围环境不同时我们也可分辨。而测量 Knight 位移随温度的变化可以得到电子的静态磁化率温度依赖关系。

### §3.1.5 核自旋 - 自旋弛豫

各个原子核都会感受到周围原子核产生的的磁场，而且这种磁场在每个原子核上都不一样。所以核的自旋共振频率并不是相同的，共振谱有一定宽度，如果外场的不均匀可以忽略不计，核磁共振的谱是 Lorentzian 型，谱的半宽  $w_{1/2}$  由迟豫时间  $T_2$  决定：

$$w_{1/2} = 1/\pi T_2$$

核与核的相互作用除了传统的核磁偶极子 - 核磁偶极子相互作用，还有核自旋之间以电子为媒介而发生的相互作用，即间接的  $\mathbf{I} \cdot \mathbf{I}$  耦合。简单地说就是：第一个原子核通过超精细相互作用产生以磁场，使其周围电子极化，极化电子再与另一原子核发生超精细相互作用，这样就发生了所谓接近的核自旋相互作用。核的自旋 - 自旋耦合就像核屏蔽一样依赖于核的环境，与核屏蔽不同的是核的自旋 - 自旋耦合不依靠外场，直接可以从核磁共振谱中得到。

自旋 - 自旋耦合导致的核子之间的能量交换能使系统从非平衡态进入平衡态，我们称这种现象为自旋 - 自旋迟豫，自旋 - 自旋迟豫时间则为从非平衡态到平衡态的特征时间。

### §3.1.6 核磁共振的特点

从上面的分析我们可以看到 NMR 探测的两大优点：

1. 空间和元素的选择性

元素选择性是指不同元素的核的旋磁比不一样，因而共振频率不同；选择适当的磁场或频率使目标元素的核发生共振，不发生共振的元素核信号就很弱；空间选择性则指同样的元素如果其所处的环境不同其共振频率也不同，因而同样的元素我们可以根据其在周围环境的不同分辨它们。

## 2. 无干扰探测

通过核磁共振测量电子系统的响应几乎对系统没有测量干扰。电子的能带宽度一般为电子伏特量级，核磁共振采用的磁场通常为十特斯拉左右，对电子的能量影响在一毫电子伏特以下，所以可以忽略不计。因而核磁共振探测电子的性质成为无干扰的探测。

## §3.2 扫描隧道显微镜

显微镜最早是指光学显微镜，生物和医学上用于观察肉眼看不见的生物细胞，后来发明了电子显微镜，电子波长比可见光短，能进一步看到细胞内部结构，分辨率都是在微米量级。1982年IBM公司苏黎士研究实验室的Binning和Rohrer利用原子之间的隧道电流效应发明了扫描隧道显微镜(STM)，从而使分辨率提高到直接观测原子、分子。STM在材料科学上得到广泛应用，Binning和Rohrer也因此获得了1986年的诺贝尔物理学奖。

### §3.2.1 工作原理

STM是基于量子力学的隧道效应，将原子线度的极细探针和被研究物质的表面作为两个电极，样品与针尖的距离为原子尺度(Å量级)，若在探针与样品表面之间加上一定的偏压，电子会穿过两个电极之间的势垒流向另一电极，形成隧道电流。探针在样品表面扫描，获得偏压—隧道电流的空间分布函数，从而对样品进行成像。探针尖端可以用金属钨或铂-钇制成只有一个原子大小，空间分辨率达到原子量级。隧道电流对针尖和样品之间距离十分灵敏，因而，STM可以用于探测样品表面的原子分布，包括缺陷，吸附原子等，隧道电流的强度还与探针和样品的平均功函数有关。

STM的扫描方式有两种：观察表面形貌起伏较大的样品，通过一个由压电陶瓷驱动的探针在物体表面作精确的二维扫描，利用电子反馈线路控制压电陶瓷可以保证扫描时探针会随样品表面的起伏而起伏，从而保持探针到样品的距离基

本不变，通过加在驱动器上的电压值推算表面起伏高度的数值，这些信息再经计算机重建后就可以计算机屏幕上获得反映物体表面形貌的直观图象。这是一种常用的扫描模式，其扫描精度达到纳米。对于起伏不大的样品表面，可以控制针尖高度不变扫描，通过记录隧道电流的变化亦可得到表面态密度的分布。这种扫描方式的特点是扫描速度快，能够减少噪音和热漂移对信号的影响，但一般不能用于观察表面起伏大于 1nm 的样品。

### §3.2.2 微分电导与态密度

由于 STM 测量的是隧穿电流和偏压的关系，利用测量结果我们可以求得微分电导。下面我们将介绍系统的态密度与微分电导的关系。我们将系统分为左右两部分：左边是我们研究的材料，右边是 STM 的金属探针，在材料和探针之间加一偏压 V，系统的哈密顿量可以写成：

$$H = \sum_k \varepsilon_R(k) C_R^\dagger(k) C_R(k) + \sum_p (\varepsilon_L(p) + eV) C_L^\dagger(p) C_L(p) + \sum_{kp} T_{kp} (C_R^\dagger(k) C_L(p) + h.c.) \quad (3.20)$$

根据流流守恒方程：

$$I = -e \langle \frac{dN}{dt} \rangle = -e \frac{i}{\hbar} \langle [H, N] \rangle \quad (3.21)$$

N 为粒子数算符，我们得到电流的表达式：

$$I = 2e \sum_{kp} |T_{kp}|^2 \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\varepsilon}{2\pi} A_R(k, \varepsilon) A_L(p, \varepsilon + eV) [n_{F,R}(\varepsilon) - n_{F,L}(\varepsilon + eV)] \quad (3.22)$$

STM 的探针往往并不接触样品的表面，因而在探针和样品之间会存在一很高的势垒，从材料进入的载流子经过强势垒的散射，动量信息不再保留，我们假定隧穿矩阵是动量不依赖的， $|T_{kp}| \simeq T$ 。这样对波矢 k 和 p 便可以分别求和。

$$I = 2e |T_{kp}|^2 \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\varepsilon}{2\pi} A_R(r, \varepsilon) A_L(r, \varepsilon + eV) [n_{F,R}(\varepsilon) - n_{F,L}(\varepsilon + eV)] \quad (3.23)$$

被探测的材料的谱函数我们用格林函数来表示：

$$A_m(r, \varepsilon) = -2Im\{G^R(r, \varepsilon)\} \quad (3.24)$$

通常情况下我们所加的偏压远小于费米能，因而在费米能附近，对于金属我们可以认为其态密度是一常数。不随偏压而改变：

$$A_{NM}(r, \varepsilon - eV) = \rho$$

对隧穿电流求微分我们得到微分电导：

$$\frac{dI(r, \beta)}{dV} = -\frac{2e^2 |T|^2 \rho}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\epsilon \frac{\beta Im\{G_m^R(r, \epsilon + eV)\}}{\cosh^2(\epsilon\beta/2)} \quad (3.25)$$

在温度的能量尺度与我们关心的态密度变化的能量尺度相比较小时，我们得到：

$$\frac{dI(r, \beta)}{dV} \sim Im\{G_m^R(r, eV)\} \quad (3.26)$$

我们调节偏压，测量微分电导就可以得到样品在费米面附近的态密度。这就是STM 测量态密度的基本原理。

### §3.2.3 STM 的特点

STM 所具有的独特优点：

1. 具有原子尺度的空间高分辨率；
2. 可以探测单个原子层的局部表面结构，直接观察到表面缺陷、表面重构、表面吸附体的形态和位置等；
3. 可在真空、大气、常温等不同环境下工作；特别是利用 STM 研究表面态密度时，可将样品浸在液氦和其它溶液中，可以得到能量高分辨的态密度分布。
4. STM 对样品表面进行的是无损探测，避免了使样品发生变化，也不象光学显微镜受光波长的限制。
5. 配合扫描隧道谱 STS ( Scanning Tunnelling Spectroscopy ) 可以得到有关表面电子结构的信息，例如表面不同层次的态密度、表面电子阱、电荷密度波、表面势垒的变化和能隙结构等。

## 第二部分

# 高温超导中的非磁性杂质效应



## 第四章 高温超导的非磁性杂质实验

由于高温超导材料的复杂结构和相图使得对其研究极其困难，各种可能的实验手段都已经用于探测各种类型的高温超导材料。到目前为止，已经取得了许多成功，如铜氧化物超导材料普遍存在氧化铜平面，空穴型高温超导是 d 波配对，能隙各向异性，面内相干长度只有几十个 Å，正常态表现出与费米液体物理性质不同的反常效应等等。为解释高温超导现象建立了繁多的理论模型。从 Emery 和 Varma 的基于氧化铜平面电子结构的三带模型 [50, 51]，发展出自旋费米模型 [52, 53, 54]，单带 Hubbard 模型，Anderson 的共振价键 (RVB)[57]，Zhang-Rice 单带模型 [55]，Wen 和 Lee 的 SU(2) 模型 [59]，张守晟的 SO(5) 模型 [62]，Varma 解释高温超导正常态的边缘费米液体模型等等 [60]。但到目前为止，并没有一个能满意解释众多实验现象的模型。高温超导机制仍然是对物理学家的巨大挑战。高温超导的实验还在继续，理论上也需要不断摸索。近年来，由于科学技术的发展，实验在空间和能量分辨率上得到极大的提高。对高温超导材料的探测进入了原子尺度，对于从微观上揭示高温超导机制将会起到重要的推动作用。量子杂质成为原子尺度研究高温超导材料的重要手段，材料的许多性质特征会因为杂质的存在而表现出来。杂质的量子效应可以通过 STM，NMR，SQUID，NQR 和中子散射等实验设备来进行测量。这也给理论在微观上研究高温超导提供了检验的基础。

下面我们首先介绍量子杂质在高温超导研究中的应用，高温超导的每一个相都利用杂质效应研究过。磁性杂质对常规超导的破坏严重，非磁性杂质则影响不大；而对于高温超导，磁性杂质，例如镍，虽然也降低高温超导的转变温度，但局域不破坏超导；而令人吃惊的却是非磁性杂质，如 Zn 杂质，不仅是降低高温超导的转变温度，而且局域破坏超导。我们本章关注的重点是 STM 观测到非磁性杂质的产生的共振峰，NMR，NQR 和 SQUID 测量到的非磁性杂质导致磁化率呈居里 - 外斯形式，但非磁性杂质导致的磁效应非常复杂，我们还将细致地介绍非磁性杂质对除磁化率以外的 Knight 位移，自旋 - 晶格弛豫，NMR 谱形状等等的影响。在我们研究样品的量子杂质效应之前，作为对比，我们首先介绍纯净高温超导样品的 NMR 的自旋 - 晶格弛豫，Knight 位移随温度的变化关系。

### §4.1 纯净样品的 NMR 谱

总的说来，当温度下降到超导的临界转变温度，自旋 - 晶格弛豫  $(T_1 T)^{-1}$  和 Knight 位移都会迅速下降，这是由于出现超导以后，电子准粒子配成 Cooper 对，使得费米面附近的态密度下降，这一点与常规超导体是类似的；对于常规超导体，自旋 - 晶格弛豫  $(T_1 T)^{-1}$  和 Knight 位移在温度高于临界温度以后，基本不随温度变化，因为费米面附近的态密度几乎是一常数；而高温超导体的 NMR 性质会复杂得多，下面我们具体介绍。

从 NMR 实验上看，高温超导样品从欠掺杂到过掺杂表现出很大的差异。我们就从文献出发 [66]，介绍  $^{63}Cu$  和  $^{17}O$  的自旋 - 晶格弛豫和 Knight 位移。在欠掺杂样品中，自旋磁化率随温度下降而减弱。对于 O ( 2 , 3 ) 和 Y 格点，核的自旋 - 晶格弛豫  $1/(T_1 T)$  正比于自旋磁化率，而 Cu ( 2 ) 的  $1/(T_1 T)$  在一定的温度  $T^*$  有一最大值，而  $T^*$  在低掺杂时比临界转变温度高很多；而在过掺杂区，Cu ( 2 ) 的  $1/(T_1 T)$  从 300K 到  $T_c$  是随温度下降反而连续地增加，在临界转变温度附近才突然下降。图 ( 4.1 ) 所示的是处于过掺杂区和欠掺杂区的 YBCO , YBSO 的  $1/(^{63}T_1 T)$  随温度的变化。我们可以看到对于过掺杂样品曲线变化很陡峭，而欠掺杂样品的曲线变化相对光滑， $T^*$  在 130K 左右。图 ( 4.2 ) 所示的是 NMR 的自旋晶格弛豫与中子散射测量得到的磁化率的虚部的比较。我们可以看到 NMR 的自旋 - 晶格弛豫  $(^{63}T_1 T)^{-1}$  与中子散射的  $\chi''(Q_{AF}, \omega = 10meV)$  结果符合得很好。因而我们可以得到对自旋 - 晶格弛豫贡献起主导的是反铁磁涨落。欠掺杂区  $(^{63}T_1 T)^{-1}$  在温度低于  $T^*$  时，随温度下降减弱是由于赝能隙的打开。对于在过掺杂区当温度大于临界温度， $(^{63}T_1 T)^{-1}$  并不趋于一常数，这是窄带费米液体的泡利磁化率在高温时的基本特征。

我们再来看  $^{17}O$  的 NMR 效应，如图 ( 4.3 ) 所示， $^{17}O$  在欠掺杂区的 Knight 位移体现出很强的温度依赖关系。欠掺杂区 Knight 位移随温度下降而减弱是赝能隙打开的体现。而过掺杂区，临界转变温度以上 Knight 位移只随温度上升缓慢下降，是由于窄带费米液体的原因。在图 ( 4.4 ) 中我们会发现尽管在过掺杂区的 O 的  $(^{17}T_1 T)^{-1}$  随温度下降也缓慢地增加，但增加幅度远小于 Cu 的  $(^{63}T_1 T)^{-1}$ 。这是由于 O ( 2 , 3 ) 处于自旋相反的两个 Cu 离子之间，反铁磁涨落被过滤掉。文献 [67, 68] 提出  $\chi''(\mathbf{q}, \omega) = \pi\omega\chi_S(T)/\Gamma + \chi''_{AF}(\mathbf{q}, \omega)$ ，其中  $\chi''_{AF}(\mathbf{q}, \omega)$  是反

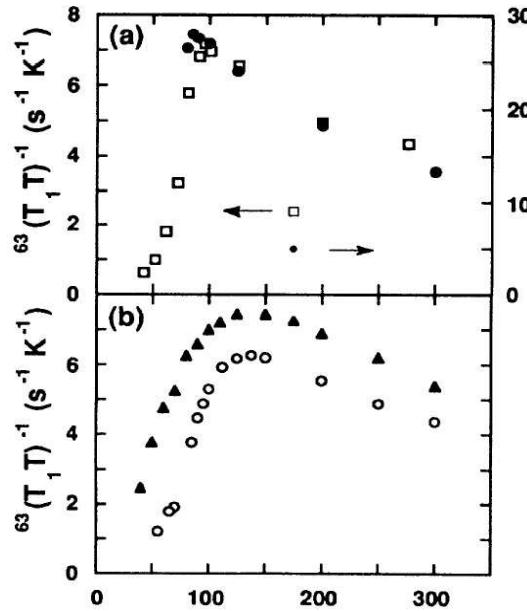


图 4.1:  $(^{63}T_1T)^{-1}$  的温度依赖关系。在 ( a ) 中, 过掺杂区, 方框代表粉末样品  $YBa_2Cu_3O_7$ , 实心圈表示单晶样品  $YBa_{1.92}Sr_{0.08}Cu_3O_7$ , 磁场平行于 ab 平面; ( b ) 图, 欠掺杂区, 空心圈表示单晶样品  $YBa_{1.93}Sr_{0.07}Cu_3O_{6.92}$ , 磁场平行于 c 轴; 实上三角, 单晶样品  $YBa_{1.93}Sr_{0.07}Cu_3O_{6.92}$ , 磁场平行于 c 轴。引自文献 [66]

铁磁涨落对磁化率虚部的贡献, 在  $Q = (\pi, \pi)$ , 出现反铁磁共振峰。所以对于  $O(2,3)$ , 反铁磁涨落贡献被过滤,  $(^{17}T_1T)^{-1} \sim \chi_s(T)$ 。非常有趣的是 Korringa 定律  $K^2T_1T = const$  可以很好地满足, 系统似乎是处于费米液体状态。在欠掺杂区,  $(^{17}T_1T)^{-1}$  体现出强的各向异性。下面我们介绍量子杂质在高温超导研究中的应用。

## §4.2 量子杂质效应

当量子杂质埋在超导体中, 超导的准粒子会与量子杂质发生相互作用, 超导会在量子杂质附近受到局域的扰动, 而这扰动能够体现出超导的许多微观性质 [69, 70, 71, 72, 24]。正常态下杂质可以探测电子的输运性质, 准粒子的色散关系也会得到一定程度的体现; 超导态杂质散射对序参量的对称性很敏感。理论上预言 d 波对称的超导体将对非磁性杂质散射非常敏感, 我们就可以利用非磁性杂质来检验一种超导材料是 s 波还是 d 波对称的。另外, 杂质与主体的电子结构的差异所导致的效应有助于我们判断与主体不同的电子结构所起的作用, 例如,

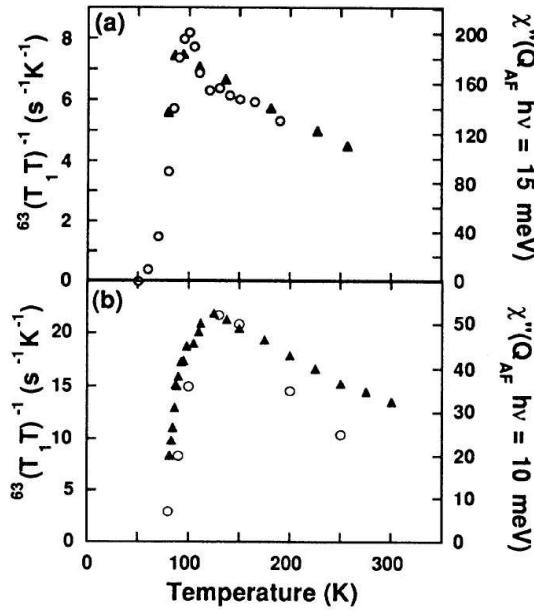


图 4.2: NMR 的  $(^{63}T_1T)^{-1}$  与中子散射测得的  $\chi''(Q_{AF}, \omega)$  的温度依赖关系比较。在(a)中, 过掺杂区, 单晶样品  $YBa_{1.93}Cu_3O_7$ : 实上三角  $(^{63}T_1T)^{-1}$ , 磁场 10.3 特斯拉, 平行于 c 轴; 空心圈,  $\chi''(Q_{AF}, \omega = 15\text{meV})$ ; (b) 图, 欠掺杂区, 单晶样品  $YBa_{1.93}Sr_{0.07}Cu_3O_{6.92}$ , 实上三角, 单晶样品的  $(^{63}T_1T)^{-1}$ , 磁场 5.7 特斯拉, 平行于 ab 平面; 空心圈,  $\chi''(Q_{AF}, \omega = 10\text{meV})$ , 引自文献 [66]

Zn 杂质与 Cu 的电子差异在于  $d_{x^2-y^2}$  轨道的填充电子数不同, 从 Zn 强烈压制超导, 而其磁效应相对较弱, 我们可以推断  $d_{x^2-y^2}$  轨道对高温超导的重要性; 同时, 一定浓度的量子杂质还会改变超导体的整体性质, 如转变温度, 输运性质, 热导等等。

量子杂质几乎用于研究高温超导的每一个相。例如, 反铁磁相中, 非磁性元素 Zn 取代  $La_2CuO_4$  氧化铜平面上的 Cu, 因为 Cu 上都有  $1/2$  的自旋, 当 Zn 替代 Cu 以后, Zn 离子是满壳层电子结构, 因而无自旋, 于是在氧化铜平面上形成一固定的自旋空位, Néel 温度的降低与自旋空位的浓度呈线形关系 [72, 24]。

赝能隙区域, 光电导研究其电荷动力学时 [73], YBCO 的红外光导弛豫率在低温时正比频率的平方, 在赝能隙形成时发生突变, 而在临界转变温度处却没有什么变化; 而优化掺杂时, 电导弛豫率与频率在低温时呈线形关系; 通过对低掺杂样品掺入杂质 Zn, 蕴能隙被压制, 原来光导弛豫率在低温时正比频率的平方变成呈线形关系, 类似于优化掺杂时的行为, 因而掺杂 Zn 一定程度上类似与

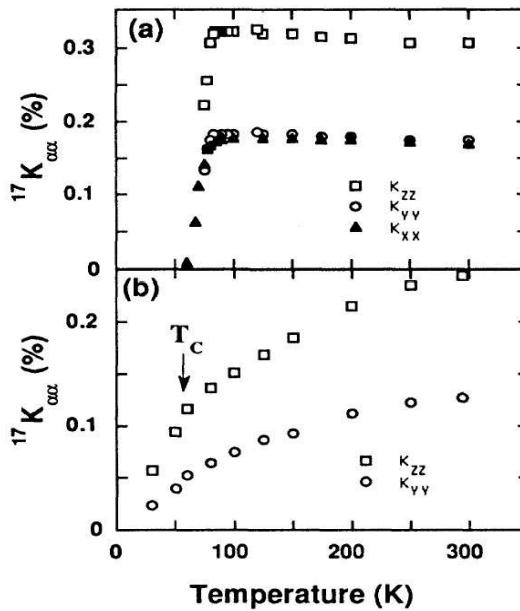


图 4.3: NMR 的 O ( 2 , 3 ) 格点 Knight 位移的温度依赖。在 ( a )  $YBa_{1.92}Sr_{0.08}Cu_3O_7$  , 过掺杂区; ( b ) 图, 欠掺杂区, 样品  $YBa_2Cu_3O_{6.52}$  , 引自文献 [66]

增加氧空穴的浓度。

电荷的输运性质也利用杂质研究, 测量掺杂 Zn 的  $YBa_2(Cu_{1-x}Zn_x)_4O_8$  样品的电阻温度特性 [74]。当赝能隙出现时, 电阻与温度会偏离线形关系, 而 Zn 的掺入不仅降低了超导的临界转变温度, 而且使得电阻随温度更接近线形关系并延伸到更低的温度。

在研究高温超导正常态的自旋涨落特性时, 中子散射表明  $Q=(\pi,\pi)$  附近的自旋涨落谱权重随能量降低发生转移, G.Q.Zheng 等利用 Zn 杂质压制超导转变  $T_c$ , 发现 Zn 杂质的引入会去除这种转移 [75], 反铁磁涨落在低温下仍然对磁化率有贡献。

高温超导相图中, 标志赝能隙出现的温度 - 氧掺杂浓度曲线  $T^*(\delta)$ , 在超导出现以后便不可测量。量子临界点所在的氧掺杂浓度值难以确定, Tallon 等利用 Zn 和 Co 杂质压制高温超导的转变温度 [32], 就可以减小  $T - \delta$  (温度 - 氧掺杂浓度) 相图上的超导区域, 研究  $T^*$  曲线在低温时的走向, 从而确定临界点的掺杂浓度; 在  $\mu SR$  实验中改变 Zn 杂质的浓度研究超流密度随氧掺杂浓度的变化。

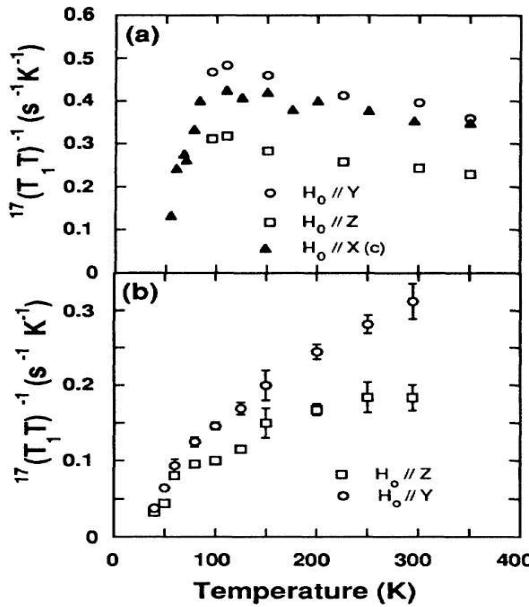


图 4.4: NMR 的 O(2,3) 格点  $(^{17}T_1T)^{-1}$  的温度依赖。在 (a)  $YBa_{1.92}Sr_{0.08}Cu_3O_7$ ，过掺杂区；(b) 图，欠掺杂区，样品  $YBa_2Cu_3O_{6.52}$ ，引自文献 [66]。

### §4.3 NMR, NQR 和 SQUID 与居里磁化率

NMR 作为空间和元素可分辨的一种强有力的应用手段被广泛应用，其主要是反映材料的磁学性质，测量量是自旋晶格弛豫和 Knight 位移。自旋晶格弛豫反映的是核自旋与其周围环境电子的耦合，在超导中主要是核与准粒子的耦合，通常正比于费米面附近电子态密度的平方；Knight 位移反映的则是原子核周围电子的静态磁化率，通常正比于费米面附近的电子态密度。在纯净超导体中，由于能隙的打开，费米面附近态密度降低，自旋-晶格弛豫和磁化率都会随温度下降而降低。NQR 也可以探测自旋-晶格弛豫。SQUID 是对磁场非常敏感的测量仪器，我们可以用来精确地测量材料的磁化率。这三种精密的测量仪器都被用来测量掺杂非磁性杂质的超导体的磁学性质。

研究非磁性杂质效应在高温超导体中的效应的实验非常多，但几乎所有的实验小组都得到了非磁性杂质导致磁化率或 Knight 位移呈居里-外斯形式。而其它方面的实验结果既有相互验证的部分，也有相互补充的部分，还有相互矛盾的。Xiao 组最早研究了磁性和非磁性杂质在高温超导体中的效应 [1]；Alloul 小组首先发现非磁性杂质导致 NMR 谱宽随温度下降而展宽 [2]；而 Manjan 等发现除了谱随温度下降而展宽 [76]，还发现 Zn 杂质使得 NMR 谱在主共振峰

的附近有至少两个边峰，归结为杂质的最近邻和其他近邻的原子的贡献；Julien 发现即使磁矩间距小于磁关联长度也似乎是独立的 [77]，而且他们首次发现在非常低温时自旋 - 晶格弛豫时间突然变大，称为自旋冻结；Williams 和 Tallon 等提出居里形式的磁化率项不是局域磁矩的贡献，而且与赝能隙是关联在一起的 [3]，在 NQR 实验中他们还发现自旋 - 晶格弛豫时间在超导态下几乎是一常数 [78]；Bobroff 等发现局域磁矩的主要分布在杂质的最近邻原子上，杂质导致类 Kondo 效应的居里 - 外斯温度在样品欠掺杂和优化掺杂区变化很大 [10]；奇怪是  $\mu$ SR 却发现 Zn 杂质可能没有诱导出磁矩 [80]。这些实验综合起来，使得非磁性杂质的效应不再是诱导出一局域磁矩那么简单。

下面我们将详细讨论这些实验，而为清楚起见，首先列出我们准备介绍的主要的实验小组，研究的材料，所掺的杂质，实验手段，再详细解释各组的实验结果。为了对比，我们首先介绍纯净样品中，超导材料的自旋 - 晶格弛豫和 Knight 位移的测量结果。

实验类型	材料	杂质	实验小组
NMR	Y-123	Zn 等	Xiao [1]
NMR	Y-123	Zn,Co	Alloul [2]
NMR	Y-123	Zn	Mahajan [76]
NMR	Y-123	Zn	Julien [77]
NMR	Y-124	Zn,Ni	Williams,Tallon [3]
NQR	Y-124	Zn	Williams [78]
SQUID	Y-123	Zn	Mendels [82, 81]
NMR	Y-123	Li	Bobroff [10]
NMR	L-111	Al	Ishida [83]
$\mu$ SR	Y-123	Zn	Bernhard [80]

1987 年，Xiao 等人首先研究了在高温超导材料中掺入磁性的和非磁性的杂质 [1]，来研究其磁化率，超导转变温度的变化等等。在 YBCO ( 1-2-3 ) 中掺入 Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni 和 Zn 杂质，其中 Fe, Co, Ni 和 Zn 会降低转变温度，而且在超导转变之前电阻随温度下降而上升；杂质会在磁化率中引入

一居里—外斯项。 $T_c$  的减弱几乎正比于杂质对磁化率的增强，暗示着转变温度的降低是由于局域磁矩的作用。而非常特别的是 Zn 杂质，尽管杂质导致的磁化率增强不大，而  $T_c$  却减弱的非常严重，所以 Zn 杂质引起  $T_c$  的降低应当主要不是来源于磁性散射。

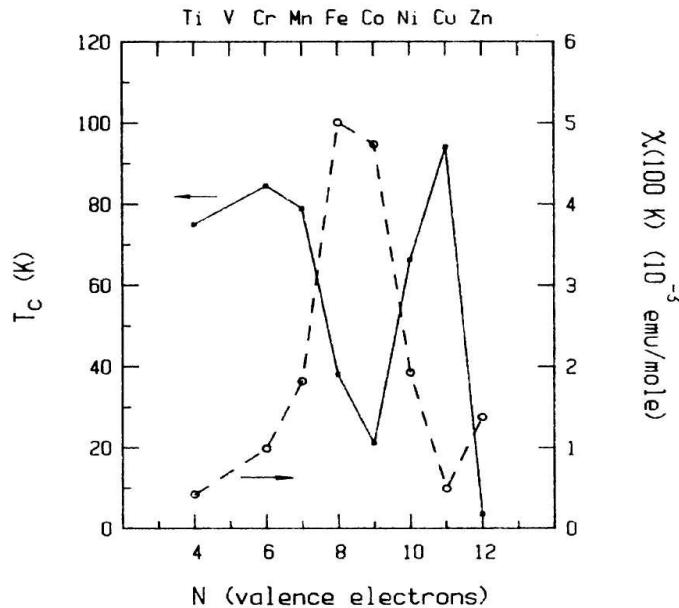


图 4.5:  $YBa_2(Ca_{0.9}A_{0.1})_3O_{6+y}$  在 100K 温度下的  $T_c$  (实线) 和磁化率 (虚线)，A 是掺杂的原子，N 为原子的价电子数，引自 [1]。

### 居里形式谱宽

掺锌的  $YBa_2Cu_3O_{6+x}$  样品的  $^{89}Y$  NMR 谱线宽度随温度下降而增大首先由 Alloul 等在其正常态中发现 [2]。如图 (4.6)，当高温超导材料的铜被锌原子替换，Zn 作为一非磁性元素，期望对磁化率没有贡献。然而实验结果出人意料，NMR 谱线宽度与温度呈反比。由于 NMR 的谱线宽度与 Knight 位移对应，因而得到磁化率呈居里形式。对比掺磁性 Co 杂质的样品，发现除了居里常数小一个量级以外，谱宽随温度的变化行为在标度上类似。Co 为一磁性杂质，它替代 CuO 链上的 Cu，形成一局域的磁矩，由此推断非磁性杂质锌似乎诱导出一局域的磁矩。由于居里常数小一个量级，有效磁矩应当只有磁性杂质 Co 的三分之一左右，类似的，Mendels 也发现 Zn 杂质诱导的磁矩较小 [81]。Alloul 等还发现：在氧掺杂浓度 x 较小的情况下，掺 Zn 对电荷转移的影响才明显，+2 价的 Zn 主要是替代氧化铜链上 +1 价的 Cu， $x > 0.5$  时，部分 Zn 替代 CuO

平面上的 Cu。掺 Zn 导致 Knight 位移变化不大，因而 Zn 没有象压制超导一样强烈压制赝能隙，因而赝能隙可能与超导配对无关。

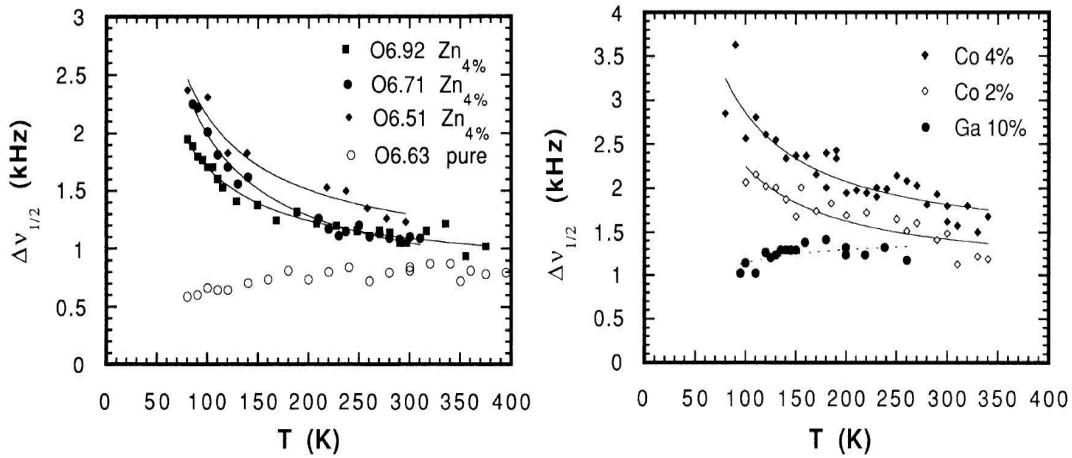


图 4.6: 左右图分别是 NMR 测量 YBCO 掺杂非磁性杂质锌和磁性杂质钴时共振谱线半宽度随温度的变化。实线是采用居里形式的拟合。Co 一般是替代 CuO 链的 Cu(1) 上的 Cu，引自文献 [2]

### NMR 谱的多峰结构

Alloul 等人测量的是样品的 NMR 谱宽，掺 Zn 杂质样品的 NMR 谱结构会随着氧掺杂浓度的改变而发生变化。Mahajan 等人通过测量  $YBa_2Cu_3O_{6+x}$  中的锌杂质的 Knight 位移和自旋 - 晶格迟豫 [76]，如图 (4.7) 所示，发现欠掺杂样品的 NMR 谱线出现多个峰，而优化掺杂样品  $O_{6.92}$  只有单个峰，峰的位置决定于样品相对磁场的方向，主峰边上得旁峰高度随样品中锌杂质浓度的增加而增加，但位置不变。边峰的 Knight 位移可以用居里形式很好地拟合，这与 Alloul 的结果是一致的。并且计算出每个 Zn 原子的有效磁矩是：掺锌 4% 优化掺杂  $O_{6.92}$  样品每个 Zn 原子的有效磁矩为  $0.36\mu_B$ ，而欠掺杂  $O_{6.64}$  的有效磁矩为  $0.86\mu_B$ 。离主峰最远的边峰对应离 Zn 杂质最近的 Y 原子的 NMR 信号，离主峰次远的边峰对应离 Zn 较近的 Y 原子的 NMR 信号，由离主峰最远的边峰的 Knight 位移随温度下降相对主峰的 Knight 位移偏离最大，结合 YBCO 的结构可以推断出局域磁矩形成在 Zn 杂质最近邻的 Cu 上。另外，他们还发现样品  $O_{6.64}$  正常态的自旋 - 晶格弛豫时间  $T_1$  变短得远比样品  $O_7$  明显得多。

### 诱导磁矩之间的相互作用很弱

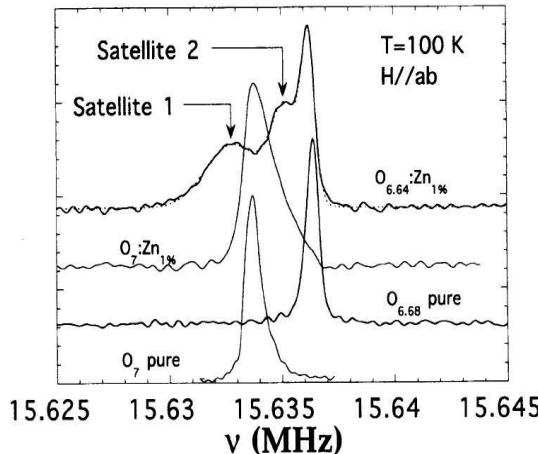


图 4.7:  $O_{6+x}$  的 NMR 谱线, 锌掺杂温度 100K, 磁场平行于 ab 平面, 对  $O_{6.64}$  而掺 Zn 为 1% 的谱线, 采用快的重复频率, 由于短的  $T_1$ , 增强边峰相对于主峰的高度, 点线是三个高斯型拟合, 引自 [76]。

Julien 组同样观测到  $YBa_2Cu_3O_{6.7}$  的  $^{63}Cu$  的 NMR 谱线随温度下降而展宽, 磁化率遵守居里定律  $C \sim 1/(T + q)$ , 但发现  $q \approx 0$ , 这意味着磁矩之间几乎没有相互作用, 即使在磁矩的平均间距小于 2 倍的磁关联长度情况下也是这样。还有 Mendels 在利用 SQUID 研究  $YBa_2Cu_3O_{6+y}$  掺锌样品的磁化率时也发现居里 - 外斯温度很低, 在 -5 到 10K 之间 [82]。

### 自旋冻结

对掺非磁性杂质样品的自旋 - 晶格迟豫  $T_1$  细致研究的是 Julien 等人 [77], Julien 在测量自旋 - 晶格迟豫  $T_1$  时发现  $1/T_1T$  不象纯净样品进入超导后随温度下降而减小, 反而随温度下降增大, 但在温度降到 10K 左右时, 又突然下降, 称为自旋冻结。见图 ( 4.8 )。

$$1/^{63}T_1T \propto 1/T$$

自旋 - 晶格弛豫与温度比较定量的关系由 Williams 通过 NQR 测量掺锌的  $YBa_2Cu_4O_8$  给出的 [78], 他们发现  $1/^{63}T_1T$  在超导温度以下几乎反比于温度  $1/^{63}T_1T \propto 1/T$ 。见图 ( 4.9 )。

### 居里磁化率与赝能隙

掺 Zn 杂质样品中不同元素的 Knight 位移都具有居里形式项; 居里项与赝能隙有关 [3]。这一结论是 Williams 和 Tallon 等得到的, 他们利用 NMR 系统地研究了掺 Zn 和 Ni 的 YBCO(1-2-4-8) 的样品自旋 Knight 位移  $^{89}Y$ ,  $^{63}Cu$  和

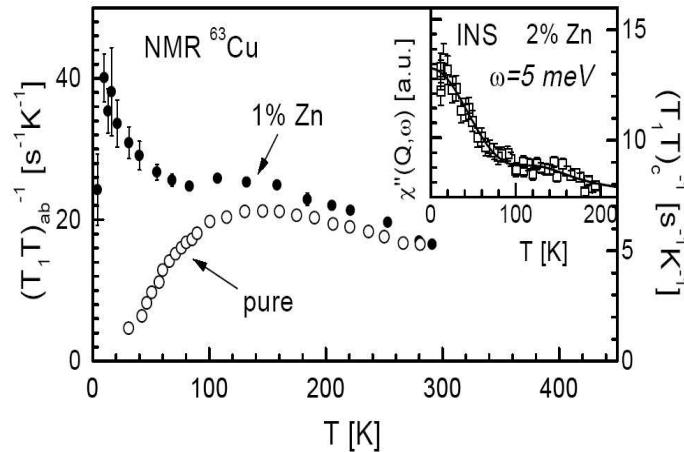


图 4.8: NMR 测量  $YBa_2(Cu_{0.99}Zn_{0.01})_3O_{6.7}$  摻杂非磁性杂质锌的自旋 - 晶格弛豫  $1/^{63}T_1T$  随温度的关系 ( $H \parallel ab$ , 左边标度), 空心圈是纯样品  $YBa_2Cu_3O_{6.63}$  的结果 ( $H \parallel c$ , 右边标度) [77]; 插图是中子散射测量 YBCO 摻杂锌的动态磁化率随温度的变化关系, 引自文献 [84]

$^{17}O$  的超导态和正常态效应, 发现  $^{89}K$ ,  $^{17}K$  和  $^{63}K$  都包含有居里项; Zn 杂质在 NMR 谱的主峰边上诱导出旁峰, 而 Ni 磁矩却削弱旁峰。Zn 杂质诱导的 NMR 旁峰出现温度是与赝能隙打开的温度相一致, 因而 Zn 杂质在 Knight 位移中诱导的居里项是与赝能隙关联在一起的, 如图 (4.10) 所示, 它应当在温度高于  $T^*$  以后或氧掺杂浓度大于 0.19 (赝能隙消失) 以后消失, Zn 杂质对赝能隙只是局部压制 (在 1 晶格常数范围)。

### SQUID

SQUID 是非常灵敏的磁场探测仪器, 用来测量  $YBa_2Cu_3O_{6+y}$  摻锌样品的磁化率 [82], 发现磁化率很好地遵从居里 - 外斯定律, 居里 - 外斯温度在 -5 到 10K 之间。并根据实验数据计算出有效磁矩, 摻 4% 锌的样品中  $O_7$  的每个 Zn 原子的有效磁矩为  $0.4\mu_B$ ,  $O_{6.66}$  为  $1.0\mu_B$ , 而且他们也推断出 Zn 杂质诱导的磁矩位于其最近邻的 Cu 原子位置, 与 Mahajan 的结果一致。

### Li 的类 Kondo 效应

其他的非磁性杂质也用于探测高温超导材料的性质, 例如铝 (Al), 锂 (Li) 等。Knight 位移基本都满足居里 - 外斯定律, 只是居里温度和有效磁矩与 Zn 有一定的差别。Bobroff 等人在  $YBa_2Cu_3O_{6+y}$  中掺入锂 [10], 并测量 Li 的 Knight 位移, 从欠掺杂到过掺杂 Knight 位移都可以用居里 - 外斯定律拟合, Li

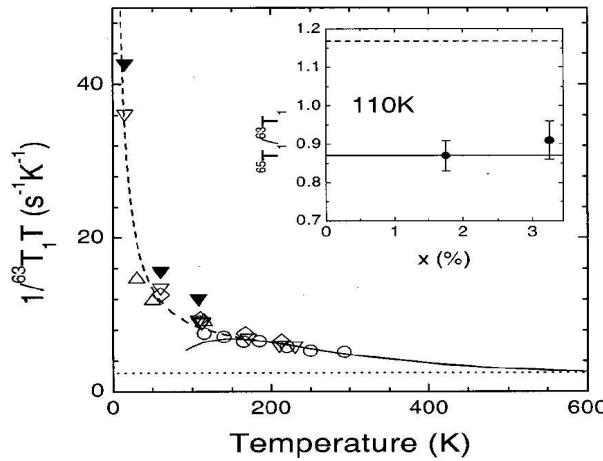


图 4.9: NQR 测量 YBCO 摊杂非磁性杂质锌的  $^{63}Cu$  自旋 - 晶格弛豫  $^{63}T_1T$  随温度的关系。空心圈表示 Zn 浓度 0.75% 不是 Zn 的最近邻的  $^{63}T_1T$ ，空心钻石型表示 Zn 杂质浓度 1.75%，空心上三角 Zn 浓度 2.5%，空心倒三角 Zn 浓度 3.25%。实心倒三角表示杂质最近邻的 Cu 的  $^{63}T_1T$ ，对于温度低于 100K，实线表示的是  $1/^{63}T_1T$  纯样品的结果。点线是在假定没有反铁磁关联下的  $1/^{63}T_1T$  最大估计值，虚线是居里拟合摊 Zn 样品的  $1/^{63}T_1T$ ，温度低于 200 K。插图是  $^{65}T_1/^{63}T_1$  的比率非最近邻的 Cu 与 Zn 杂质的。实线是磁弛豫的期望值，虚线是电四极的期望比率，引自文献 [78]

的 NMR 谱线也随温度下降而展宽，NMR 谱线出现多峰结构，Li 诱导的局域磁矩比 Zn 大 20% 左右，而且即使在过掺杂区，Li 诱导的磁矩仍然存在，氧掺杂浓度对局域磁矩的大小影响不大，主要是影响传导载流子对局域磁矩的屏蔽，即改变 Kondo 温度。但欠掺杂样品的居里 - 外斯温度是 2.8K，而优化掺杂样品的居里 - 外斯温度在超导转变以前达 135K 而转变以后为 41K，进入超导态后，Knight 位移突然增强，而有效磁矩却变化不到 25%。见图 (4.11)。他们指出非磁性杂质诱导的交错反铁磁磁矩，虽然扩展到许多晶格常数的范围，主要集中在非磁性杂质的最近邻 Cu 上。

### A1 杂质效应

Ishida 组于 1996 年在  $La_{1.85}Sr_{0.15}CuO_4$  样品中参入杂质铝 [83]，在正常态测量的 Knight 位移和自旋 - 晶格迟豫，也发现 Knight 位移符合居里 - 外斯形式，居里 - 外斯温度 47.4K，有效自旋为  $1.48\mu_B$ ，而自旋 - 晶格迟豫几乎不依赖于温度  $1/(^{27}T_1T) \propto 1/T$ 。诱导磁矩于传导空穴的磁相互作用对  $T_c$  的压制很

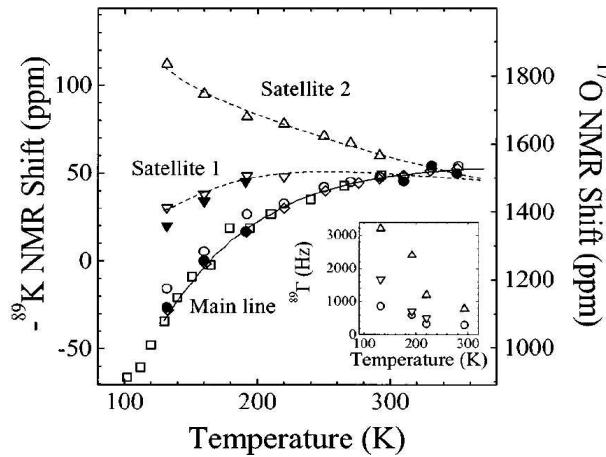


图 4.10: 不同掺杂浓度的样品的 NMR 的 Knight 位移随温度的变化关系: 1 )  $^{89}K - T$  ,  $YBa_2(Cu_{0.9825}Zn_{0.0175})_4O_8$  的主峰 (空心圈) , 第一边峰 (空心下三角) 和第二边峰 (空心上三角) ;  $YBa_2(Cu_{0.9825}Ni_{0.0175})_4O_8$  的主峰 (空心钻石) ;  $YBa_2(Cu_{0.9825}Zn_{0.00875}Ni_{0.00875})_4O_8$  的主峰 (实心圈) 和第一边峰 (实心下三角) ;  $YBa_2Cu_4O_8$   $^{89}YNMR$  的 Knight 位移 (实线) , 虚线是用文章中的模型拟合的。2 )  $^{17}K - T$  ,  $YBa_2(Cu_{0.9825}Zn_{0.00875}Ni_{0.00875})_4O_8O$  的 NMR 的 Knight 位移 (空心正方型) , 3 ) 插图:  $YBa_2(Cu_{0.9825}Zn_{0.0175})_4O_8$   $^{89}YNMR$  线宽  $^{89}\Gamma$  随温度的变化: 主峰 (空心圈) , 第一边峰 (空心下三角) 与第二边峰 (空心上三角) 。引自 [3] 。

小, 推断对  $T_c$  的压制是来源于 Al 的势散射。

#### §4.4 STM 与共振态

近年来, STM 的空间分辨率提高到原子量级, 能量分辨率也达到了 mV 量级, 使得 STM 得以广泛应用于材料性质的测量研究。前面我们已经介绍了 STM 的工作原理, STM 测量的是一定偏压下的隧道电流, 由此我们可以计算出材料的微分电导, 在低温下和隧道势垒较厚时, 微分电导近似体现的是材料的局域态密度。对于纯净的 d 波对称的超导体, STM 测量得到的微分电导, 在费米面附近呈 V 字型, 即  $dV/dI|_V \propto V$ , 离费米面大约为能隙的频率位置出现超导相干峰, 远离费米面时基本与正常态一样。

STM 用于高温超导的局域态密度探测只能针对有光滑表面的样品, 高温超导材料尽管是层状结构, 但容易剥离的样品却并不多, 其中 BiSrCaCuO 是最理

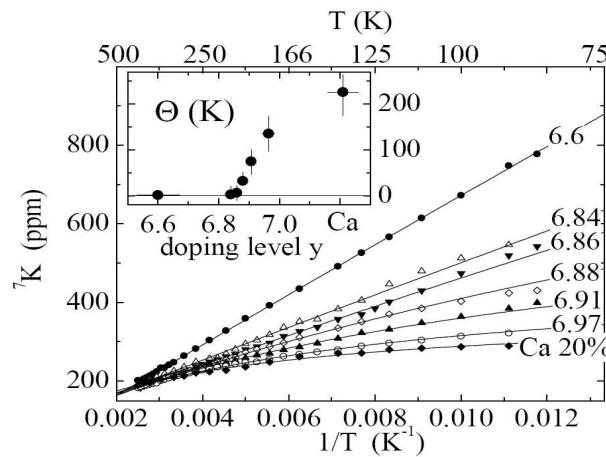


图 4.11:  ${}^7\text{Li}$  的 Knight 位移的温度关系。磁场平行于 c 轴,  $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{0.99}\text{Li}_{0.01})_3\text{O}_{6+y}$  的不同氧掺杂浓度的样品是同一批量制作的。 $\text{Y}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Ba}_2(\text{Cu}_{0.99}\text{Li}_{0.01})_3\text{O}_{6+y}$  是处于过掺杂区,  $T_c = 63\text{K}$  的样品。黑线是对采用  $(T + \Theta)^{-1}$  公式的拟合的,  $\Theta$  随氧浓度的变化关系在插图中给出。掺杂度是通过相对于纯净样品的  ${}^{89}\text{Y}$  的 NMR 不同掺杂度来校准确定的, 引自 [10]。

想的 STM 研究对象。在  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+d}$  的氧化铜平面上掺入锌杂质, S. H. Pan 于 2000 年利用 STM 测量其微分电导 [4], 低温下微分电导反映的是材料的态密度。测量结果显示  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+d}$  与 d 波超导体预言的态密度相吻合。锌杂质局域破坏超导性, 范围大约在锌杂质周围  $15\text{\AA}$  左右, 这正是样品的超导相干长度量级, 类似于磁通涡旋。而从微分电导上看, 锌杂质的引入使得在超导能隙中产生一尖锐的共振峰, 空间上局域态密度峰分布在 Zn 原子和 Zn 原子的次近邻的 Cu 原子上, 共振峰位于费米面下  $1.5\text{meV}$ , 费米面上面的对称位置几乎看不到有共振峰, 相干峰位置在  $45\text{meV}$  左右, 根据 Balatsky 的近似公式:

$$\Omega_0 = \Delta_0 \frac{0.5\pi c}{\ln(8/\pi c)} \quad (4.1)$$

可以计算出因子  $c = \tan(\delta_0)$ , s 波散射相移  $\delta_0 \approx 0.48\pi$ , Zn 杂质散射接近么正散射, 共振峰的出现压制了超导相干峰。见图 ( ?? )。

2003 年, Hudson 在用 STM 研究掺镍的 BSCCO 时, 发现了类似于掺锌的图样, 只是共振峰态密度权重更大, 位置也更接近费米面, 在费米面下  $0.5\text{ meV}$ 。分析认为是氧化铜平面上的铜位置出现空洞的结果。Zn 杂质与空洞在氧化铜平面上有类似的效果。在此以前 Hudson 还研究了氧化铜表面掺入镍杂质的情况

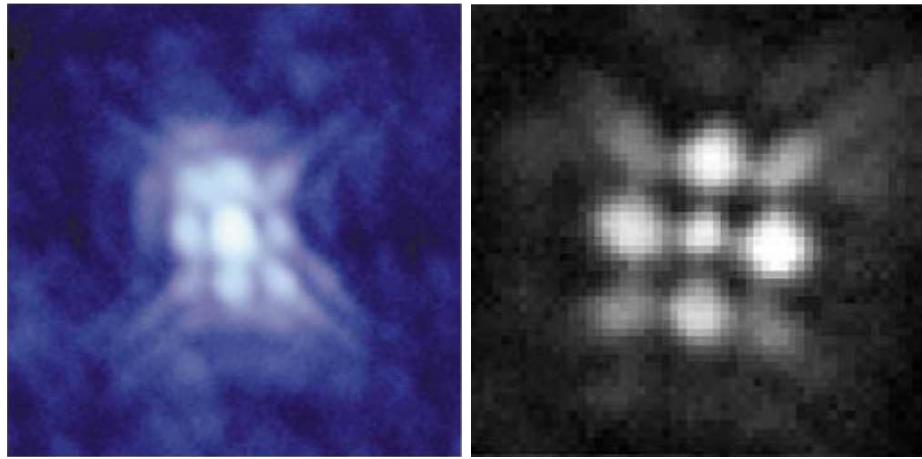


图 4.12: 左右图分别是 STM 在 BSCCO 的氧化铜平面上测量 锌杂质 和 空洞缺陷附近的隧穿电流得到的图样, 左右图都具有共同特征: 位于中心的杂质点和杂质的次近邻以及次次近邻格点亮度高, 而杂质的最近邻点亮度暗。亮度高低代表局部态密度的大小, 引自 [4, 9]。

[85], 发现镍对超导的破坏反而不象锌那么严重, 超导能隙在杂质附近没有太大变化, 除了压制超导转变温度, 并没有局部破坏超导, 而是与弱化的超导共存, Ni 杂质不仅产生磁性散射势, 还产生非磁性势, s 波散射相移约  $0.36\pi$ 。

## §4.5 $\mu$ 子自旋振荡

$\mu$  子有两种, 带一个正电荷或带一个负电荷, 带负电荷的  $\mu$  子容易与原子核形成一半径很小的类氢原子, 因为  $\mu$  子质量远比电子大;  $\mu SR$  采用正电荷的  $\mu$  子, 极化的  $\mu$  子在进入材料后, 停留在带负电的离子附近, 受材料内的磁场作用而发生进动, 由于  $\mu$  子不稳定, 要发生衰变, 半衰期为  $2.2 \mu s$ , 产生一正电子, 因为  $\mu$  子是进动的, 衰变几率各向异性, 沿运动方向的衰变几率最大。因而当  $\mu$  绕确定的磁场进动, 电子探测器接受到的正电子数目是振荡的, 振荡频率正比与磁场强度, 但同时磁场的场强分布往往有一定的宽度, 电子数目不仅振荡而且是随时间衰减的, 衰减速率正比于磁场强度的宽度, 我们从衰减速率上可以得到磁化率的虚部的信息。

$\mu SR$  对样品的磁信号非常敏感, Bernhard 测量了  $Y_{0.8}Ca_{0.2}Ba_2(Cu_{1-y}Zn_y)_3O_{7-\delta}$  样品在欠参杂, 最优参杂和过参杂情况下 Zn 杂质对超流密度的压制 [80]。得到

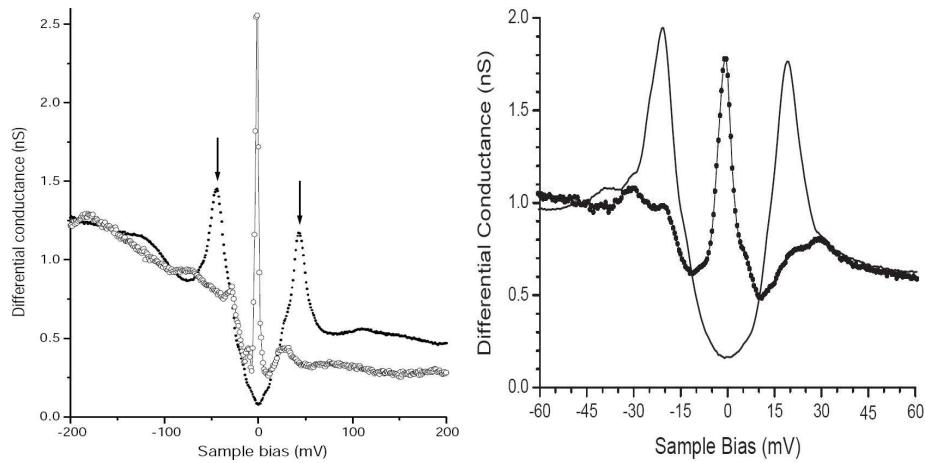


图 4.13: 左图和右图分别是 STM 在 BSCCO 的氧化铜平面存在锌杂质和空洞缺陷时测量得到的微分电导。其中，左图空心的圈是在锌杂质点上测量的微分电导，而实心的圈是远离锌杂质的；右图实心的点是在空洞上的测量的微分电导，实线是远离空洞缺陷的测量结果，引自 [4, 9]。

超流密度与临界温度在不同氧掺杂浓度下的关系，发现结果与 d 波超导体中 Zn 杂质势为非磁性散射势并接近么正散射这一情况相一致，而与 s 波配对和磁性散射不相符。他们的实验结果认为没有证据表明锌杂质诱导出一局域磁矩。

## §4.6 小结

总结以上实验：

1. STM 实验发现锌杂质相干长度范围内局域破坏超导，降低超导温度，在能隙内形成散射共振峰；
2. NMR，NQR 和 SQUID 发现了非磁性杂质导致 Knight 位移呈居里 - 外斯形式，而自旋 - 晶格迟豫  $T_1$  几乎不依赖于温度，在非常低温时，NMR 实验在非常低温时发现了自旋冻结现象；
3.  $\mu SR$  实验没有发现 Zn 杂质诱导磁矩的证据，支持 Zn 杂质产生一非磁性的接近么正散射的势；
4. Zn 杂质的有效磁矩比  $1/2$  自旋的磁矩要小，范围在 0 到  $1.0\mu_B$  之间，并且有效磁矩随氧掺杂的浓度变化。而 Al 和 Li 的有效磁矩都比较大，在  $1.0\mu_B$  以上，而且对氧掺杂浓度变化不敏感；

5. Zn 的杂质的居里 - 外斯温度很低 ( $-5 \sim 10K$ ) , Li 的 Kondo 温度随氧掺杂浓度变化而变化, 变化范围达几十 K , 从欠掺杂样品的 2.8K , 到优化掺杂样品的 41K , 在过掺杂区却高达几百 K 。



## 第五章 非磁性杂质理论现状和实验结果分析

前面我们介绍了非磁性杂质的电学和磁学性质的实验，STM 观测到非磁性杂质在费米面附近产生了尖锐的共振峰；NMR，NQR 和 SQUID 等实验发现磁化率呈居里 - 外斯形式，磁性实验的细节则丰富而又复杂，并不是一个简单的模型就可以解释这些磁性实验结果的。本节，我们首先了解目前主要的研究非磁性杂质的理论，然后我们仔细地分析我们在上一章介绍的实验，我们提出共振态对磁效应应当有影响，我们需要研究共振态对超导系统磁学物理量的定量贡献。

我们知道在常规超导体中掺入非磁性杂质，由于常规超导体的相干长度远大于晶格间距，超导能隙各向同性，非磁性的稀疏杂质局域上对超导本身没有什么影响。与此相反，高温超导一方面相干长度与晶格间距同一量级，另一方面超导能隙因而各向异性，并满足 d 波对称，非磁性杂质对它的影响远不同于常规超导。

### §5.1 非磁性杂质的态密度

早在 STM 观测到非磁性杂质产生共振态之前，Balatsky 就在理论上预言了 d 波对称的超导中，强的非磁性杂质散射会在超导能隙内产生一虚拟束缚态 [86]。但 S.H.Pan 的 STM 图样与理论预言的图样几乎正好相反。于是考虑到 NMR 实验暗示非磁性杂质诱导出局域的磁矩，一些模型中不仅考虑了非磁性势的散射，而且考虑了磁性势，Kondo 相互作用，或者在散射势附近放入一局域的磁矩，然后研究其态密度。但由于 STM 并不是直接观测氧化铜平面上的态密度，Martin 和向涛发现考虑 BiO 面的隧穿效应就可以把氧化铜平面上的态密度图样映射到 STM 观测得到的图样。下面我们具体介绍计算非磁性杂质导致态密度变化的模型。

#### §5.1.1 杂质对自能的修正

早在 STM 实验测量氧化铜平面上的 Zn 杂质效应以前，Sun 等计算了 Zn 杂质对 YBCO 的 NMR 结果的影响 [87]，在 d 波 BCS 模型的基础上，Zn 杂质产生一  $\delta$  函数势，考虑一定浓度的 Zn 杂质对纯样品格林函数的自能修正，利用修正以后的格林函数计算态密度，能隙，Knight 位移和自旋 - 晶格迟豫。得到

Zn 杂质使得费米面附近态密度增加，增加幅度正比于杂质浓度，

$$\frac{N(E)}{N_0} = Re < \frac{\tilde{\omega}}{\sqrt{\tilde{\omega}^2 - \Delta^2 |f|^2}} > \quad (5.1)$$

$\tilde{\omega}$  由下式自恰决定：

$$\tilde{\omega} = \omega + i\Gamma < \frac{\tilde{\omega}}{\sqrt{\tilde{\omega}^2 - \Delta^2 |f|^2}} >^{-1} \quad (5.2)$$

$\Gamma = n_i/\pi N_0$ ， $f = \cos(2\phi)$ ， $n_i$  是杂质浓度， $N_0$  是正常态电子在费米面上的态密度， $<\dots>$  是对  $\phi$  的平均。同样， $1/T_1 T$  在低温时也有所增强，

$$(T_1 T)^{-1} = A \int_0^\infty \frac{dz}{2T} \operatorname{sech}^2\left(\frac{z}{2T}\right) < \frac{\tilde{x}}{\sqrt{\tilde{x}^2 - \Delta^2 |f|^2}} >^2 \quad (5.3)$$

这里  $\tilde{x} = \tilde{\omega}/\Delta$ ，由于 Zn 杂质的浓度比较低，一般就百分之几的量级，所以增强幅度都不大，无论是与 STM 还是 NMR，NQR 和 SQUID 的实验结果都不相符，只有与某些反映系统整体性质的物理量，如临界温度，能隙等随杂质浓度的变化还基本相符。因为仅仅利用自能修正的格林函数计算所得的物理量不能反映系统的局域性质，我们必须研究杂质附近的物理量的行为。

### §5.1.2 非磁性杂质产生共振态

由于高温超导体的相干长度远小于金属的相干长度，尽管杂质对系统整体也产生影响，高温超导中的杂质却体现出很强的局域效应。所以我们应当从实空间来研究杂质效应。Balatsky 等研究了 Zn 杂质作为强非磁性散射势 [86, 88]，利用 T 矩阵方法 [89]，

$$G_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}(\omega) = G_{\mathbf{k}}^0(\omega)\delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} + G_{\mathbf{k}}^0(\omega)T(\omega)G_{\mathbf{k}'}^0(\omega) \quad (5.4)$$

$G_{\mathbf{k}}^0(\omega)$  采用无杂质系统 d 波对称的 BCS 理论的格林函数。

$$[G_{\mathbf{k}}^0(\omega)]^{-1} = \omega\tau_0 - \Delta_{\mathbf{k}}\tau_1 - \xi_{\mathbf{k}}\tau_3, \quad (5.5)$$

其中 d 波对称的能隙  $\Delta_{\mathbf{k}} = \Delta_0 \cos 2\phi$ ，散射矩阵按泡利矩阵分解为： $T = T_0\tau_0 + T_3\tau_3$ ，而  $T_0(\omega)$ ,  $T_3(\omega)$  由下式确定：

$$\begin{aligned} T_0(\omega) &= \frac{G_0(\omega)}{c^2 - G_0^2(\omega)} \\ T_3(\omega) &= \frac{-c}{c^2 - G_0^2(\omega)}, \end{aligned} \quad (5.6)$$

$G_0(\omega)$  定义为:

$$G_0(\omega) = \frac{1}{2\pi N_0} \sum_{\mathbf{k}} \text{Tr} G_{\mathbf{k}}^0(\omega) \tau_0, \quad (5.7)$$

在  $|\omega| << \Delta_0$  的情况下可得  $G_0(\omega)$  的近似表达式:

$$G_0(\omega) = \frac{2\omega}{\pi\Delta} \left( \ln \frac{4\Delta_0}{\omega} - \frac{i\pi}{2} \right). \quad (5.8)$$

非磁性强杂质散射会在 d 波对称的超导体的能隙内产生一共振态或称虚束缚态，共振态所在能量和散射势强度（散射相移）的关系可以通过求解 T 矩阵的极点得到，在杂质散射接近么正散射时有：

$$\Omega \equiv \Omega' + i\Omega'' = \Delta_0 \frac{\pi c/2}{\ln(8/\pi c)} \left[ 1 + \frac{i\pi}{2} \frac{1}{\ln(8/\pi c)} \right], \quad (5.9)$$

其中， $c = \cot(\delta_0)$ 。

态密度在空间的变化关系可以通过计算实空间的格林函数得到：

$$N(\mathbf{r}, \omega) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} G(\mathbf{r}, \mathbf{r}; \omega + i0^+), \quad (5.10)$$

实空间格林函数用 T 矩阵表示为：

$$G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega) = G^0(\mathbf{r} - \mathbf{r}', \omega) + G^0(\mathbf{r}, \omega) T(\omega) G^0(-\mathbf{r}', \omega) \quad (5.11)$$

但是 Zn 如果只有非磁性散射势，在实空间计算态密度发现 Zn 杂质点上态密度很低，Zn 杂质最近邻态密度高，次近邻又低，这与 STM 的图样几乎正好相反，所以 STM 的图样并不是人们所预期的形式。

### §5.1.3 非磁性杂质的磁性势

Flatté 分析 STS 实验认为超导氧化铜平面内的非磁性杂质附近的 Adreev 过程位相不相干，判断认为非磁性杂质产生了磁性散射势，在 Zn 杂质点处同时引入磁性和非磁性散射势，

$$H = \sum_{<i,j>, \sigma} [-t_{i,j} c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma} + \Delta_{ij} c_{i\uparrow}^\dagger c_{j\downarrow}^\dagger + \Delta_{ij}^* c_{j\downarrow} c_{i\uparrow}] + \sum_i [(V_{0i} + V_{Si}) c_{i\uparrow}^\dagger c_{i\uparrow} + (V_{0i} - V_{Si}) c_{i\downarrow}^\dagger c_{i\downarrow}] \quad (5.12)$$

$V_0$ ,  $V_S$  分别为非磁性和磁性散射势，计算发现当杂质点上  $V_0 = 0.825eV$ ,  $V_S = 0.550eV$  或  $V_0 = 0.543eV$ ,  $V_S = 0.290eV$ ，可以得到与 STM 实验符合的态密度 [90]。

### §5.1.4 Kondo 相互作用

为了得到与 STM 图样一致的结果, Polkovnikov 考虑到 NMR 实验暗示 Zn 杂质诱导一局域磁矩 [5], 除引入强非磁性散射势外, 还在杂质点上引入 Kondo 相互作用,

$$H_{imp} = \sum_{r \in \mathcal{N}} K(\mathbf{r}) \vec{S} \cdot c_\alpha^\dagger(\mathbf{r}) \frac{\vec{\sigma}_{\alpha\beta}}{2} c_\beta(\mathbf{r}) + U c_\alpha^\dagger(\mathbf{r}_0) c_\alpha(\mathbf{r}_0) \quad (5.13)$$

Zn 杂质位于  $\mathbf{r}_0$ ,  $\mathcal{N}$  是  $\mathbf{r}_0$  的最近邻格点集,  $\vec{\sigma}$  是自旋空间的泡利矩阵。利用大 N 展开方法, 计算系统的态密度发现在 Zn 杂质点上产生了尖锐的共振峰。

### §5.1.5 诱导磁矩

Zhu 在杂质的最近邻放了一个 Anderson 杂质来模拟诱导磁矩 [6], 利用 slave-boson 平均场方法研究诱导磁矩的 Kondo 效应, 求解 Bogoliubov-de Gennes 等式对角化哈密顿量。计算 Zn 杂质附近的态密度, 在杂质点可以产生一尖锐的态密度峰, 杂质最近邻没有态密度峰, 次近邻和次次近邻有共振峰, 与 STM 图样在定性上相符。Zhang 等用 Anderson 杂质模型来描述 Zn 和 Ni 的杂质效应, 得到了多种杂质态密度图样 [91]。

Wang 和 Lee 计算 Zn 会诱导出一自旋为  $1/2$  的磁矩, 磁矩的存在导致态密度上出现共振峰 [92]。

### §5.1.6 层间隧穿效应

STM 图样的研究到此并没有结束, Martin 和向涛等人指出 STM 观测的并非氧化铜平面上的态密度, 它是通过 BiO 层来观测氧化铜平面上的态密度的, 经过 BiO 面的过滤作用, Zn 杂质作为非磁性散射势在实空间产生的态密度图样正好可以映射到 STM 所得到的图样 [7, 8]。Martin 提出 STM 从位于 (i, j) 的 Bi 原子上测得的隧穿微分电导幅度正比于 Bi 原子正下方的 Cu 原子的四个最近邻的 Cu 原子的  $3d_{x^2-y^2}$  轨道波函数的和的平方:

$$A_{i,j}^{BiO} \propto |\Psi_{i+1,j} + \Psi_{i-1,j} - \Psi_{i,j+1} - \Psi_{i,j-1}|^2. \quad (5.14)$$

前面已经介绍了如果杂质只有非磁性散射势, 在实空间计算态密度发现杂质点上态密度很低, Zn 杂质最近邻态密度高, 次近邻又低。所以当 STM 探针处于杂质原子上方的 Bi 原子时, 测得的隧穿微分电导最大, 它反映的是杂质最近邻四

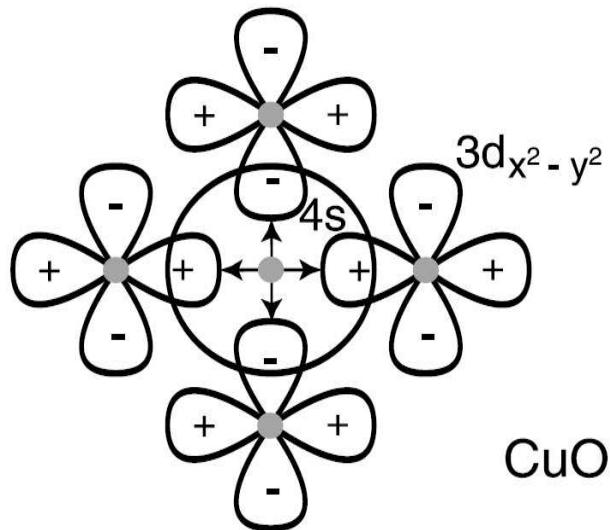


图 5.1: 通过 Bi 原子隧穿探测的并不是在它正下方的氧化铜平面上的  $3d_{x^2-y^2}$  轨道的电子，隧穿通过氧化铜平面外的轨道如 Cu 的 4s 或  $3d_{3z^2-r^2}$  轨道和 Bi 的  $6p_z$  轨道，这些轨道在氧化铜平面上是对称的，它们与 Bi 原子正下方的 Cu 原子的近邻原子的  $3d_{x^2-y^2}$  轨道发生 d 波对称的耦合，引自 [7]

个格点上的态密度的和。而在杂质最近邻格点上方的 Bi 原子上探测到的微分电导反而很低。这正好与 Zn 杂质的 STM 图样符合。

## §5.2 非磁性杂质对磁化率的影响

NMR , NQR 和 SQUID 发现非磁性杂质导致磁化率呈居里 - 外斯形式，暗示非磁性杂质可能诱导出一局域磁矩，对于 Zn 杂质为什么会诱导出局域自旋目前还没有一个非常自然的理论，一般都是在杂质的位置或附近手放一局域磁矩或等效的局域磁矩，然后再研究其电学或磁学性质。尽管非磁性杂质的 NMR , NQR 和 SQUID 的实验数据已经非常丰富，但许多实验结果都不能得到满意的解释。对于非磁性杂质的取得共识的就是磁化率满足居里 - 外斯定律。前面提到 Y.Sun 考虑了杂质的非磁性势散射对 NMR 的影响，不能得到自旋 - 晶格弛豫  $1/(T_1 T)$  随温度下降而急剧上升， Knight 位移也不会呈居里 - 外斯形式，与实验显然不符。于是解释 NMR 结果的几乎所有模型都是引入局域磁矩，只是局域磁矩的具体形式可能不同，但都难以全面地解释磁性实验的结果。例如，实验发现如果 Zn 杂质诱导局域磁矩，在杂质间距小于磁关联长度的情况下，磁矩仍然

几乎没有相互作用；自旋密度振荡模型虽然可以解释 NMR 谱低温下的展宽，却不可能得到 NMR 谱的多峰结构；局域磁矩产生 Kondo 效应，但 Kondo 效应却与传统的 Kondo 效应不一样。

### §5.2.1 自旋密度振荡模型

Julien 则提出是 Zn 杂质的引入使得杂质周围的反铁磁关联增强（虽然我们并不知道反铁磁关联为什么会增强），最近邻磁矩方向相反，称为交错磁矩模型或自旋密度振荡模型，交错磁矩随着离杂质的距离增加而减弱，交错磁矩的求和所得净磁矩不为零，该模型可以解释 NMR 谱线宽度随温度下降而展宽。然而，Williams 却发现根据 Zn 和 Ni 杂质在其周围产生公度的自旋密度振荡模型数值模拟 NMR 谱，发现自旋密度振荡虽然可能导致 NMR 谱共振峰峰的展宽，却不可能产生多个峰。然而，实验上 Zn 杂质在欠掺杂样品中却可以产生多个共振峰，Bobroff 也发现掺 Li 杂质的 YBCO 的 NMR 谱有多峰结构。

### §5.2.2 局域磁矩的 Kondo 效应

Bobroff 等则认为 Li 杂质诱导出一局域磁矩，局域磁矩产生 Kondo 效应，STM 观测到的共振峰与 Kondon 共振峰有关，但与传统的 Kondo 效应不同的是，从欠掺杂到优化掺杂，磁关联是下降的，但 Kondo 温度却是变大，而且是从欠掺杂的几 K 变到过掺杂的几百 K。

所以到目前为止争议仍然存在：Zn 杂质为什么会诱导出一局域磁矩？STM 所观测的共振峰是否和 NMR 观测到的诱导磁矩有关？

## §5.3 非磁性杂质实验结果分析

在实验分析之前我们给出一框图来描述目前的非磁性杂质的实验和理论关系：从图（5.2）我们可以看到目前的高温超导中非磁性杂质的理论和实验的关系，其中非磁性杂质诱导局域磁矩模型可以解释除 Zn 杂质的  $\mu$ SR 以外的几乎所有实验，但我们应当看到，非磁性杂质如何诱导出局域磁矩本身就是问题，而且  $\mu$ SR 是对局域磁矩敏感的实验，其它测量磁性的实验实际上测量的是磁化率；另外没有模型能给出诱导磁矩的定量结果。如果共振态本身就可以导致磁化率呈居里形式，我们就可以不需要引入局域磁矩，就可以解释所有实验现象。这使得物

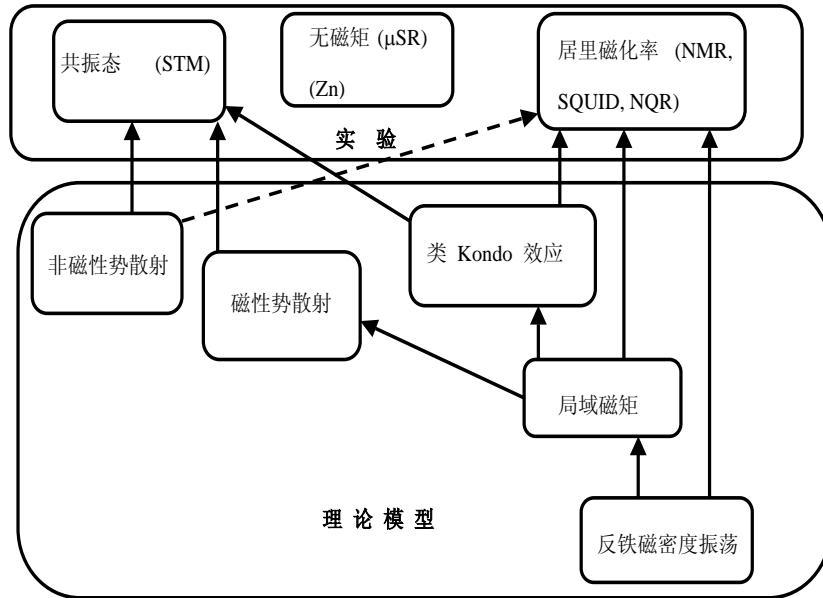


图 5.2: 铜氧化物高温超导体中的非磁性杂质实验理论的关系框图。

理图像更加简单, 非磁性杂质散射导致共振态和磁化率呈居里形式。至少, 如果共振态对磁化率有贡献, 在引入局部磁矩的同时, 我们必须减去共振态的贡献。下面我们详细分析实验。

上一章分析了非磁性杂质 STM 和 NMR, NQR 以及 SQUID 等实验的实验现象, 我们不难看出: 研究非磁性杂质效应磁学性质的 NMR, NQR 以及 SQUID 的结果和电学性质的 STM 所得的实验结果似乎是不相干的。NMR 等实验测量的是磁化率, 自旋 - 晶格弛豫, 核自旋 - 自旋弛豫等等, 不同的实验组均发现磁化率呈居里 - 外斯形式, 尽管, 居里 - 外斯温度并不一致, 甚至差别很大。磁化率的居里 - 外斯形式归结为局部磁矩效应, 然而, 对磁矩的形成却很难给出恰当的解释, 局部磁矩的存在还与一些实验细节产生矛盾, 例如: Zn 杂质诱导的磁矩在距小于磁关联长度时, 仍然没有相互作用; 尤其是在过掺杂区, 磁关联变得很弱, Kondo 温度反而变高, 让人难以理解。自旋 - 晶格弛豫与温度的关系不同的小组没有定量一致起来, 只有 Williams 小组通过 NQR 得到  $T_1 T \propto 1/T$ , Julien 组发现的自旋冻结现象在其他组没有给出, 主要是其他组温度没有降低足够低。杂质诱导的磁矩大小也不一致。

STM 发现强散射非磁性杂质附近有尖锐的态密度共振峰。尽管 Bobroff 提出 Li 诱导得磁矩产生 Kondo 效应, 而 STM 观测到的共振峰可能是 Kondo 共

振峰，但同时指出 Kondo 温度与 STM 共振峰能量对应温度与有一定的差别。而多数文章并不认为 STM 观测得到的共振峰和 NMR 测量得到的局域磁矩会有什么关系，一般根本不提 Zn 的共振峰应该对系统的磁性质有贡献。

本节首先对目前实验所得的数据以及主要实验和理论作一综合，我们会发现：局域磁矩都是手放的，局域磁矩的引入会带来一些自相矛盾的结果，也不能完美地解释实验现象的细节，是否存局域磁矩是值得怀疑的，局域磁矩导致的所谓 Kondo 效应还与传统的 Kondo 效应不同；另外，STM 的图样可以在 Zn 杂质是非磁性强散射源假定下同时考虑 BiO 面的隧穿得到解释，不必引入局域磁矩。最后我们提出共振态应当会对系统的磁性质有贡献，特别是在过掺杂区，磁关联很弱，诱导出局域磁矩也很难，共振态可能是重要的贡献，如果不必引入局域磁矩，共振态本身就会导致 NMR，NQR 和 SQUID 观测到的类似局域磁矩的现象，而又不违反  $\mu SR$  的 Zn 杂质是非磁性的么正散射源的结论，我们就不必手放一局域磁矩，而又使得相关的电学和磁磁实验结果得到统一，即 NMR 等实验的居里 - 外斯磁化率来源于 STM 观测到的共振态，这样物理图像也更加简单。下面我们分析具体的实验细节。

### §5.3.1 非磁性杂质的磁效应分析

#### 一致的居里 - 外斯磁化率

首先，尽管非磁性杂质的 NMR，NQR 和 SQUID 等实验的结果比较复杂，做实验的组也比较多，但至少有一点是取得共识的：Knight 位移或自旋磁化率都可以用居里 - 外斯定律 ( $\chi \propto 1/(T + \theta)$ ,  $\theta$  为居里 - 外斯温度) 很好地拟合。只是不同的组在拟合实验曲线时采用的居里 - 外斯温度和计算杂质的有效磁矩大小不一样。因而无论什么非磁性杂质模型首先必须使磁化率遵守居里 - 外斯定律。

#### 局域磁矩与居里 - 外斯定律

目前几乎所有的理论都是假定非磁性杂质在超导体中诱导出一局域磁矩，因为 Alloul 等发现掺 Zn 的 YBCO 样品的 NMR 谱宽随温度的变化满足居里定律，并类比掺 Co 的 YBCO 样品的 NMR 谱线展宽，推测非磁性杂质诱导出局域磁矩，而其他的实验也都是通过磁化率满足居里 - 外斯定律来推断局域磁矩的存在的。尽管局域磁矩最容易使磁化率满足居里 - 外斯定律，但我们知道并非只

有磁矩才能导致磁化率满足居里形式，磁矩是磁化率呈居里形式的充分条件，却非必要条件。例如，Tallon 等人就提出费米面附近的共振态和超导体的内禀磁性质也可能导致磁化率满足居里 - 外斯形式 [93]。我们认为 NMR，NQR 和 SQUID 等不是直接测量磁矩，而是磁化率，我们知道仅从磁化率并不能判断磁矩是否存在。而且  $\mu SR$  没有发现局域磁矩存在的证据，只支持 Zn 杂质产生一接近么正散射的非磁性散射。因而，既然 STM 已经观测到非磁性杂质在费米面附近诱导出尖锐的共振峰，费米面附近的共振态也可能导致磁化率呈居里形式，我们应当考虑费米面附近的共振态对磁化率的贡献。

### 诱导磁矩之间的相互作用很弱

Julien 组同样观测到 YBCO 的  $^{63}Cu$  的 NMR 磁化率遵守居里定律  $C \sim 1/(T + q)$ ，但发现  $q \approx 0$ ，这意味着磁矩之间没有相互作用，即使在磁矩的平均间距小于 2 倍的磁关联长度情况下也是这样。还有 Mendels 在利用 SQUID 研究 YBCO 掺锌样品的磁化率时也发现居里 - 外斯温度很低，在 -5 到 10K 之间 [82]。因而，局域磁矩的假定会导致自相矛盾。

### 能隙与磁化率的居里形式

从 Williams 的实验上看，居里形式的 Knight 位移的出现是与赝能隙的产生同步的。他们于是提出居里形式的 Knight 位移是赝能隙导致的，并且不是由局域磁矩导致的，进一步提出在过掺杂区  $p > P_c (p_c \approx 0.19)$ ，因为短程反铁磁关联完全消失，应当观测不到局域磁矩的存在。而且局域磁矩与赝能隙的出现同步不容易理解；尽管 Bobroff 发现在欠掺杂区超导进入正常态，诱导磁矩仍然存在，但从图 (5.3) 看 [95]，过掺杂区的 YCBCO 的  $^{17}O$  的 Knight 位移在超导态呈居里形式，而进入正常态后，居里形式 Knight 位移就消失了。

### 谱多峰结构与交错磁矩模型

Julien 组认为 Zn 杂质会导致其周围反铁磁关联增强，杂质周围相邻磁矩反向排列，即交错磁矩模型或自旋密度振荡模型，磁矩的幅度随着离杂质的距离而衰减，对磁矩求和所得净磁矩不为零。该数值模拟可以解释 NMR 谱的随温度下降而谱展宽的效应 [77]；然而，Manhjan 等人发现掺杂 Zn 的欠掺杂 YBCO 样品的  $^{89}Y$  NMR 信号出现了多峰结构，而优化掺杂样品则没有，只是峰展宽；Bobroff 等在掺杂 Li 的 YBCO 样品中也发现了杂质导致的 NMR 谱的多峰结构。Williams 通过对交错磁矩模型进行数值模拟，却发现虽然该模型可以导致

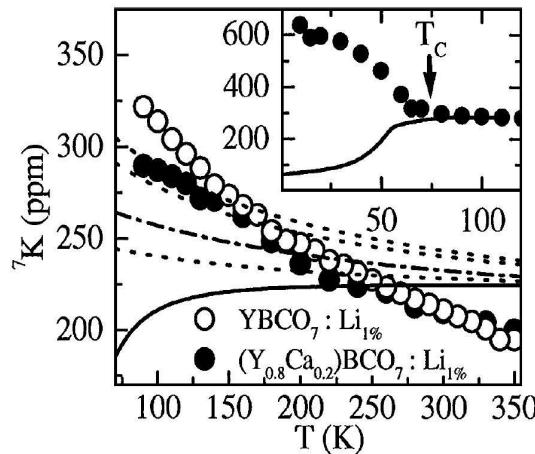


图 5.3:  ${}^7Li$  的 Knight 位移与文献 [93] 期待  ${}^7Li$  和  ${}^{89}Y$  的 Knight 位移的对比。虚的点线(实)对应掺杂相似的实(空)圈。插图: 过掺杂样品延伸到临界温度以下的 Knight 位移, 与之比较的是具有同样的 Ca 浓度的  ${}^{17}O$  的 NMR 数据 [97]。引自 [95]

温度下降峰展宽, 却不可能产生多峰结构。所以交错磁矩模型不能完美解释掺 Zn 杂质的 NMR 谱。同时他们还对比掺 Ni 样品的 NMR 结果发现确实存在局域磁矩样品的  ${}^{89}Y$  NMR 谱线不存在边峰, 局域磁矩似乎会压制 NMR 谱线边峰的出现。

### 自旋冻结

Julien 的 NMR 实验中还发现了自旋冻结现象, 即在非常低温时  $1/T_1T$  会突然迅速下降, 这意味着电子和核的自旋耦合强度突然变弱。自旋冻结被归结为两种可能的原因:

1. 核与电子的耦合在低温下减弱;
2. 测量仪器在迟豫时间变得太短时, 测量的结果不能反映实际系统的迟豫时间。

但由于中子散射实验也同样观测到掺 Zn 样品自旋磁化率在很低温处下降 [84]; 而掺 Ni 样品磁化率的虚部在低温下随温度下降会继续增加 [96], 他们可能截断了 Zn 样品磁化率在低温是随温度下降的数据, 因而不应该是后一种原因。而对于低温下核与电子为什么会耦合减弱没有解释。根据 Bobroff 的解释, 随着温度的下降, 准粒子数也下降, 屏蔽局域磁矩的粒子只会减少, 因而即使  $1/T_1T$  不上升, 也不应该下降。

### Kondo 温度

Bobroff 提出 Li 杂质诱导的局域磁矩在超导体中产生所谓的 Kondo 效应，并认为 STM 所观测到的共振峰就是 Kondo 共振峰；但他们同时发现这里的 Kondo 效应与传统的 Kondo 效应不一样，因为首先不清楚为什么随着氧掺杂浓度的增加，Kondo 温度会上升，因为随着氧掺杂浓度的增加，短程磁关联会削弱，Kondo 温度却从欠掺的几 K 升到过掺的几百 K；磁关联减弱 Kondo 温度反而上升，显然与传统的 Kondo 效应不一致。其次在欠掺杂区，载流子浓度低，即使导电电子屏蔽局域磁矩，屏蔽应该很弱，用 Kondo 效应来理解是否合适值得怀疑；另外，对于过掺杂区在正常态载流子浓度大可能屏蔽强，但在过掺杂区由于磁关联非常弱，非磁性杂质能否诱导出局域磁矩存在争议。

### 反铁磁关联

中子散射实验发现非磁性杂质的引入导致超导的反铁磁共振峰被劈开，因而认为反铁磁关联减弱，反铁磁共振峰出现非公度效应是由于 Zn 杂质的掺入局域破坏了 Néel 序，但从磁化率上看，整体的磁化率随温度下降不但没有减弱，反而增强，多数 NMR 实验认为反铁磁磁关联增强；而 Williams 认为，反铁磁关联可能没有增强也没有减弱，只是赝能隙和超导能隙被局域压制，磁化率在低温下随温度下降的而上升，是反铁磁涨落对磁化率的贡献。

### Zn 与 Li , Al 的差异

以下我们就 Zn 与 Li 和 Al 的差异进行讨论。首先是 Zn 和 Li , Al 的诱导磁矩的差别，Zn 的有效磁矩正比于氧参杂浓度，而 Li 和 Al 的有效磁矩几乎不怎么随氧参杂浓度变化。Zn 的有效磁矩基本在 1.0 以下，而 Li 和 Al 都在 1.0 以上。其次，不同的氧参杂浓度 Zn 的居里 - 外斯温度比较小  $-5 \sim 10K$  。而在最优参杂区 Li 和 Al 的居里 - 外斯温度都在 50K 左右。我们至少能明显注意到的一点是 Zn 和 Cu 一样是 +2 价，而 Al 是 +3 价，Li 为 +1 价。替换元素的化合价不同，首先会导致系统化学势的变化，然后化学价的不同，电中性原理会使得 Li 附近产生一局域的空穴，而 Al 附近产生一局域的电子，尽管 Bobroff 认为没有局域化的空穴 [79]，我们认为空穴只是没有局域在 Li 的最近邻或次近邻而已，但杂质分附近应该束缚着这额外的空穴或电子，但束缚半径可能比较大，无论是局域的空穴还是电子都会产生一局域磁矩。因而掺 Li 和 Al 的样品应当具有与参 Zn 样品不一样的效应。另外掺 Li 样品没发现自旋冻结现象。

尽管 Knight 位移和磁化率都可以用居里 - 外斯形式拟合，磁性实验还存在许多不一致的地方。我们把不同的实验小组结果不一致的地方做一小结：

1. 局域磁矩是否存在， NMR， NQR 和 SQUID 等都支持存在局域磁矩，而  $\mu SR$  则发现没有局域磁矩存在的证据，支持 Zn 杂质导致接近么正的非磁性散射。
2. Zn 杂质诱导的交错磁矩模型虽然可以导致 NMR 谱线的展宽，却不能解释 NMR 谱的多峰结构。
3.  $1/T_1T$  在非常低温时随温度降低而减弱，即发生自旋冻结，而多数实验并没有测到那么低的温度。对自旋冻结没有定量描述。
4. Zn 杂质诱导局域磁矩产生的 Kondo 效应与与传统的 Kondo 效应不一致。
5. 中子散射实验认为 Zn 杂质周围反铁磁关联减弱，而部分 NMR 实验认为增强，也有认为既没有增强，也没有减弱。
6. 在掺 Zn 样品中，居里 - 外斯温度一般都很低 ( $-5K \sim 10K$ )，而掺 Li 和 Al 时除了欠掺杂样品，居里 - 外斯温度一般比较高 (有的高达几百 K)。
7. Zn 杂质的有效磁矩比  $1.0\mu_B$  要小，随氧掺杂浓度的增大而减小，对优化掺杂有效磁矩只有  $0.4\mu_B$  左右，而掺 Li 和 Al 的比  $1.0\mu_B$  要大，也不太随氧掺杂浓度变化。

STM 实验观测到非磁性杂质诱导出减弱的共振峰，这在理论上已经预言了，但 STM 的图样又于理论预言的结果不一样，下面我们就 STM 的实验结果进行分析：

### §5.3.2 非磁性杂质的 STM 实验分析

Zn 杂质的 STM 图样可以用 d 波的非磁性强杂质散射模型解释，但必须考虑 BiO 面的隧穿效应。如果不考虑 BiO 面的隧穿效应，在实空间计算态密度发现 Zn 杂质点上态密度极低，而 Zn 杂质最近邻态密度最高，次近邻又很低，这与 STM 所得图样几乎正好相反。考虑到 BiO 面的过滤作用，则正好可以得 STM 观测的图样。对于 Polkovnikov 和 Zhu 等在杂质点上或近邻引入 Kondo 相互作用项 [5, 6]，从而在 Zn 杂质点上产生了尖锐的共振峰，尽管对 Zn 杂质尚可接受，但考虑到 Hudson 的氧化铜平面上的空洞的 STM 图样，在空洞位置也产生尖锐的共振峰就不好理解了。因为氧化铜平面上的空洞的 STM 图样，和 Zn 的

STM 图样非常相似，除了一些具体的参数不一样，锌杂质与空洞缺陷在氧化铜表面上对超导的影响是类似的，这是因为锌离子的电子云是球对称的满壳层，无论再增加一个电子或减少一个都要付出很高的能量。在锌离子上应当它产生了一个局部的强势。向涛等人的计算表明，锌离子在其周围产生了一吸引电子而排斥空穴的强势。空洞相当于剔除了一铜原子，因而空洞周围氧原子希望达到满壳层的稳定结构，必然吸引其周围的电子，从而也应当产生比锌更强的吸引电子而排斥空穴的势。所以 STM 看到了在锌杂质与空洞附近有类似的图样和微分电导 - 偏压关系。在非磁性杂质点上，通常非磁性杂质具有满壳层电子结构，很难形成高的态密度，考虑到采用 Anderson 杂质模型，可以产生 Kondo 峰，形成高的局部态密度，但对于空洞，就很难产生 Kondo 共振峰了。而且，Bobroff 指出如果根据 STM 图样得到的局部态密度峰在杂质的次近邻与他们的 NMR 实验结果对磁性贡献大的态主要局部在非磁性杂质的最近邻 Cu 原子上是不一致的 [10]。更重要的是我们已经提到通过层间隧穿的过滤效应可以解释 STM 的图样，因而 Zn 杂质点上态密度低应该更具合理性。

由此我们可以看出，人们对非磁性杂质的磁效应的认识极其混乱，其主要原因是非磁性杂质的磁效应来源我们不清楚，虽然人们假定非磁性杂质诱导磁矩，当两个诱导磁矩相互距离小于磁相干长度也几乎没有相互作用让人难以理解，而且不能恰当解释为什么会诱导磁矩。Bobroff 提出 STM 观测到的产生共振态的格点可能就是对 NMR 实验中对磁性贡献最大的格点；Tallon 提出共振态可以导致磁化率呈居里 - 外斯形式。但共振态是否具有磁效应？因为很多人并不认为共振态会产生很大的磁效应，甚至没有提到共振态可能有磁效应。但共振态之所以也称为虚拟束缚态在于它有类似束缚态的一些性质，单电子的束缚态即产生局部自旋，共振态是否也会对磁化率有类似局部磁矩的贡献？这是我们所感兴趣的，所以我们要定量研究共振态的磁效应。对比实验，我们可以得到共振态磁效应在 NMR 实验中所占的比重。

现在我们首先来讨论共振态在 NMR 谱中的效应。对于 NMR 谱我们重点讨论 Knight 位移和自旋 - 晶格弛豫，均匀系统的 Knight 位移和自旋 - 晶格弛豫都与费米面附近的态密度有关，Knight 位移正比与费米面  $k_B T$  附近的态密度  $K_s \propto \rho(0)$ ,  $(T_1 T)^{-1} \propto \rho^2(0)$ ，而利用均匀杂质对格林函数的自能修正所得到的态密度仅在费米面附近的增强一些，这样的态密度没有与 STM 的观测结果联系

起来；我们推测此方法计算所得的 Knight 位移和自旋 - 晶格弛豫也同样不能与 NMR 实验结果关联。考虑到在实空间态密度分布不均匀的特征，局域磁化率也应当是空间不均匀的。实空间杂质附近态密度存在尖锐的共振峰，低温时杂质附近磁化率也可能由于态密度共振峰的存在有一很大的增强，而且由于共振峰的存在，费米面附近的态密度不像通常金属中是均匀的，高温或温度的能量尺度远大于共振峰的宽度时，共振态的贡献就小，而温度低时，共振态贡献大，这在定性上与居里 - 外斯定量是一致的。共振峰不在费米面上，当温度能量尺度小于共振峰所在的位置的能量，共振峰就没有贡献，磁化率会象杂质不存在了一样，这与实验上观测到自旋 - 晶格弛豫的自旋冻结定性上是一致的。我们便得磁化率会随温度变化，这与普通金属中的非磁性杂质的影响将明显不同。所以我们接下来需要做的就是定量研究共振态的贡献。

通过上面的分析，我们发现 STM 的共振态和 NMR , NQR 以及 SQUID 中的诱导磁矩可能是相关的，非磁性杂质诱导的共振态会对系统的磁效应有贡献，并且我们的分析发现共振态的磁效应定性上与实验是符合的。我们下面要定量研究的就是共振态磁效应。研究发现只有费米面附近的共振态才有明显的磁贡献，共振态的宽度也影响其磁效应，具体我们在后面介绍。

## 第六章 高温超导核磁共振谱的杂质共振态效应

从前面对实验的分析我们可以看到尽管关于非磁性杂质的实验数据已经非常丰富，但对非磁性杂质的磁效应的理解仍然分歧很大。我们分析表明非磁性杂质在高温超导体中产生离费米面很近的共振态可能导致磁化率呈居里-外斯形式，因而对 NMR，NQR 和 SQUID 的测量量有影响，我们本章开始研究共振态对 d 波超导体磁效应的定量贡献。前面已经提到由于杂质会破坏了系统的平移不变性，我们应当从实空间来研究杂质的局域效应。磁性物理量，如 Knight 位移，核自旋-晶格弛豫，核自旋-自旋弛豫等等，都是由磁化率决定的，所以我们首先研究磁化率在实空间的形式。格林函数已经成为研究凝聚态物理学的一种普遍方法，我们利用有限温度格林函数方法来描述这些物理量，所以先把磁化率用格林函数形式表示出来。本章的主要参考书是 [98]。

### §6.1 磁化率

前面介绍过高温超导材料基本都是对其母体掺杂实现超导的，其母体通常是反铁磁关联的电荷转移型绝缘体。掺杂以后尽管反铁磁长程序被破坏了，短程序仍然存在。高温超导的配对相互作用可能是磁相互作用，这也使得对高温超导的磁性研究变得至关重要。磁化率是磁学中最重要的物理量，它反映的是磁化强度的关联性质，体现材料对磁场的响应。因而我们首先研究高温超导中的磁化率。经典物理的磁化率定义为：

$$\chi = \frac{\partial M}{\partial H} = -\frac{\partial^2 F}{\partial H^2} \quad (6.1)$$

这里  $F$  是系统的自由能， $M$  为磁化强度， $H$  是磁感应强度。

在量子力学中，磁化率是磁化强度的自关联函数：

$$\chi^{-+}(r, r', \tau) = \langle T_\tau m^-(r, \tau) m^+(r', 0) \rangle$$

$r, r', \tau$  分别是空间和时间的坐标， $T_\tau$  是编时算符，即把其后面的算符按时间的先后或大小顺序排列起来，利用编时算符我们可以任意排列其后面算符的位置而不影响结果，但两个费米子算符交换会产生一负号。 $\langle \dots \rangle$  表示求热力学平均。对磁化强度有贡献的有轨道磁矩，电子自旋等等，但轨道磁矩对磁化率的

贡献往往不随温度而变化，特别对于导电性较好的材料，轨道磁矩的磁化率也比较小，通常称为轨道磁矩的淬灭。我们这里着重研究的是电子自旋对磁化率的贡献，也即泡利磁化率。电子自旋的磁化强度可以用电子的产生湮灭算符表示：

$$\begin{aligned} m^+(r, \tau) &= 0.5g\mu_B C_{r,\uparrow}^\dagger(\tau)C_{r,\downarrow}(\tau), \\ m^-(r, \tau) &= 0.5g\mu_B C_{r,\uparrow}^\dagger(\tau)C_{r,\downarrow}(\tau), \\ m^z(r, \tau) &= 0.5g\mu_B \sum_{\sigma=\pm 1} \sigma C_{r,\sigma}^\dagger(\tau)C_{r,\sigma}(\tau) \end{aligned} \quad (6.2)$$

这里  $g$  是电子自旋的朗德因子， $g = 2.0023$ ，我们近似就取为 2， $\mu_B$  是玻尔磁子。电子的产生湮灭算符满足费米子的反对易关系：

$$\{C_r(\tau), C_{r'}^\dagger(\tau)\} = \delta_{r,r'}$$

### §6.1.1 高温超导的磁化率

在计算磁化率之前，我们在 Nambu 空间定义实空间的格林函数：

$$\begin{aligned} G(r, r', \tau) &\equiv - \begin{bmatrix} < T_\tau C_{r\uparrow}(\tau) C_{r'\uparrow}^\dagger(0) > & < T_\tau C_{r\uparrow}(\tau) C_{r'\downarrow}^\dagger(0) > \\ < T_\tau C_{r\downarrow}^\dagger(\tau) C_{r'\uparrow}^\dagger(0) > & < T_\tau C_{r\downarrow}^\dagger(\tau) C_{r'\downarrow}^\dagger(0) > \end{bmatrix} \\ &= \begin{bmatrix} G_{11}(r, r', \tau) & G_{12}(r, r', \tau) \\ G_{21}(r, r', \tau) & G_{22}(r, r', \tau) \end{bmatrix} \end{aligned} \quad (6.3)$$

与通常格林函数不同的是出现了  $G_{12}$  和  $G_{21}$ ，称为反常格林函数。这是由于超导中电子通过相互作用配成 Cooper 对，导致原来系统的基态变得不稳定，而出现了新的基态， $C_k C_{-k}$  和  $C_{-k}^\dagger C_k^\dagger$  算符在基态上平均也不再为零。由于我们要计算有限温度的物理量，所以后面采用松原格林函数。即频率取在虚轴上。利用 Wick 定理，我们可以把磁化率用格林函数表示出来：

$$\begin{aligned} \chi^{-+}(r, r', \tau) &= \mu_B^2 [G_{22}(r, r', \tau)G_{11}(r, r', \tau) - G_{21}(r, r', \tau)G_{12}(r, r', \tau)] \\ &= \mu_B^2 \det G(r, r', \tau) \end{aligned} \quad (6.4)$$

$$\chi^{+-}(r, r', \tau) = < T_\tau m^+(r, \tau) m^-(r', 0) > = \mu_B^2 \det G(r', r, -\tau) \quad (6.5)$$

$$\chi^{zz}(r, r', \tau) = < T_\tau m^z(r, \tau) m^z(r', 0) > = -\mu_B^2 \text{Tr}[G(r', r, -\tau)G(r, r', \tau)] \quad (6.6)$$

$\det$  表示行列式，而  $\text{Tr}$  表示对矩阵求迹。通过对磁化率的  $\tau$  的傅立叶变换得到频域形式：

$$\chi(r, r', i\omega_n) = \int_0^\beta d\tau e^{-i\omega_n\tau} \chi(r, r', \tau) = \mathcal{F}[\chi(r, r', \tau)] \quad (6.7)$$

$\mathcal{F}[\cdot]$  表示傅立叶变换。利用格林函数的谱表示：

$$G(r, r', i\omega_n) = -\frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon \frac{\text{Im}G^R(r, r', \varepsilon)}{i\omega_n - \varepsilon} \quad (6.8)$$

$\text{Im}$  表示取复数的虚部。格林函数的上标 R 表示推迟格林函数，我们在后面的公式中略去这一标记。我们可以把磁化率表示成：

$$\begin{aligned} \chi^{-+}(r, r', i\omega_n) &= \frac{\mu_B^2}{\pi^2} \int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon \int_{-\infty}^{\infty} d\zeta \left[ \text{Im}G_{11}(r, r', \varepsilon) \text{Im}G_{22}(r, r', -\zeta) \right. \\ &\quad \left. - \text{Im}G_{12}(r, r', \varepsilon) \text{Im}G_{21}(r, r', -\zeta) \right] \frac{f(\zeta) - f(\varepsilon)}{i\omega_n + \zeta - \varepsilon} \end{aligned} \quad (6.9)$$

$$\begin{aligned} \chi^{+-}(r, r', i\omega_n) &= \frac{\mu_B^2}{\pi^2} \int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon \int_{-\infty}^{\infty} d\zeta \left[ \text{Im}G_{11}(r', r, \varepsilon) \text{Im}G_{22}(r', r, -\zeta) \right. \\ &\quad \left. - \text{Im}G_{12}(r', r, \varepsilon) \text{Im}G_{21}(r', r, -\zeta) \right] \frac{f(\zeta) - f(\varepsilon)}{-i\omega_n + \zeta - \varepsilon} \end{aligned} \quad (6.10)$$

$$\begin{aligned} \chi^{zz}(r, r', i\omega_n) &= \frac{\mu_B^2}{\pi^2} \int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon \int_{-\infty}^{\infty} d\zeta \left[ \frac{f(\zeta) - f(\varepsilon)}{i\omega_n + \varepsilon - \zeta} \right. \\ &\quad \left. \text{Tr} \text{Im}G(r', r, \varepsilon) \text{Im}G(r, r', \zeta) \right] \end{aligned} \quad (6.11)$$

其中  $f(\omega) = 1/(1 + e^{\beta\omega})$  是费米子的分布函数。

### §6.1.2 核与电子的超精细相互作用

核磁共振是通过测量自旋 - 晶格弛豫， Knight 位移和核自旋 - 自旋弛豫等物理量来得到电子系统的磁化率信息。所以通过核来研究电子，则电子与核的相互作用是关键因素。核与电子的超精细相互作用非常复杂，下面我们仅简单列举几种主要的相互作用：

#### 1. 费米接触相互作用（只对 s 轨道）

$$\frac{8\pi}{3} \gamma_e \gamma_N \hbar^2 \mathbf{s} \cdot \mathbf{I} \delta(\mathbf{r})$$

由于 s 轨道电子在原子核处的几率不为零，核自旋和电子自旋通过波函数重叠产生的相互作用称为接触相互作用，对金属这种相互作用最为显著。

## 2. 偶极相互作用

$$-\frac{\gamma_e \gamma_N \hbar^2}{r^3} \left[ \mathbf{s} \cdot \mathbf{I} - \frac{3(\mathbf{s} \cdot \mathbf{r})(\mathbf{I} \cdot \mathbf{r})}{\mathbf{r}^2} \right]$$

s 轨道以外的电子与原子核不存在接触相互作用，但电子和核的磁矩之间的相互作用称磁偶极相互作用。r 是原子核到电子的位移矢量。

## 3. 轨道相互作用

$$\frac{\gamma_e \gamma_N \hbar^2}{r^3} \mathbf{l} \cdot \mathbf{I}$$

s 轨道电子的电子轨道动量为零，而 s 以外的电子轨道动量  $\hbar l$  形成的轨道磁矩与核自旋磁矩之间的相互作用。上述相互作用中，第一个是各向同性的，后两个为各向异性的。这三种作用是最基本的，此外还有以下各种间接的相互作用，是通过上面三种相互作用实现的。

## 4. 芯极化相互作用

s 轨道以外的电子自旋（如 3d 电子自旋）能改变内层 s 轨道的自旋分布，从而通过费米接触相互作用与原子核产生相互作用。

## 5. 传递超精细核心作用

由于轨道杂化，磁性离子会传输磁性到近邻的非磁性离子上，后者再与核产生作用。

## §6.2 高温超导的自旋 - 晶格弛豫和 Knight 位移

### §6.2.1 电子与核的超精细耦合

自旋 - 晶格弛豫是 NMR 和 NQR 测量的重要物理量，前面我们提到自旋 - 晶格弛豫是核由非平衡态向平衡态过度的特征时间，这是一耗散过程，孤立的核不可能有耗散，耗散是通过核与电子的相互作用实现的。本节我们就具体讨论自旋 - 晶格弛豫的微观图像，并给出其计算方法。核与电子的超精细相互作用我们已经在前面提到过，主要有三项：费米接触相互作用，磁偶极相互作用和轨道相互作用。轨道相互作用几乎不随温度变化，在研究温度依赖的物理量时我们容易剔除其影响。磁偶极相互作用和轨道相互作用一般是同一量级的，而且磁偶极相互作用在立方型的原胞晶体中贡献相互抵消为零，非立方原胞会受对称性影响，但磁偶极相互作用本来就弱，而结构的对称性又会抵消其作用，我们一般会

忽略其贡献，费米接触相互作用起着主导作用。

$$H_{en} = \frac{8\pi}{3} \gamma_e \gamma_I \hbar^2 \sum_{j,m} \mathbf{S}_m \cdot \mathbf{I}_j \delta(\mathbf{r}_m - \mathbf{R}_j) \quad (6.12)$$

在实际计算中我们把上式表示成更为方便的形式：

$$H_{en} = \sum_j A_j \mathbf{S}_j \cdot \mathbf{I}_j \quad (6.13)$$

$A_j$  为核与电子的超精细耦合常数，通常为张量，但我们一般取  $A_{\alpha,\beta} = A \delta_{\alpha,\beta}$ 。并且通常取 c 轴方向为外磁场方向， $A_{\alpha,\beta}$  一般取  $A_c$  和  $A_{ab}$ 。在 1989 年，Mila 和 Rice 在研究高温超导体  $YBa_2Cu_3O_7$  的 Knight 位移和自旋-晶格弛豫的 NMR 数据时 [99]，发现仅仅考虑同一格点上的电子自旋和核自旋的耦合不能很好解释实验数据，他们提出核的近邻格点上的电子也会通过与核格点上的电子的相互作用而与核产生传输精细耦合作用。核与电子的相互作用哈密顿量写成：

$$H_{en} = \sum_j A_j \mathbf{S}_j \cdot \mathbf{I}_j + \sum_{j,\delta} B_{j+\delta} \mathbf{S}_{j+\delta} \cdot \mathbf{I}_j \quad (6.14)$$

B 即是传输精细耦合系数，通常是各向同性的。 $j + \delta$  是 j 的最近邻格点。考虑到后面推导公式的方便性，我们把上式表示成更为简捷的形式：

$$H_{en} = \sum_i H_{en,i} = \sum_i \sum_j F_{j,i} \mathbf{I}_i \cdot \mathbf{S}_j \quad (6.15)$$

其中，如果 j 和 i 是同一格点  $j = i$ ，那么  $F_{j,i} = A$ ，如果 j 是 i 的最近邻格点  $j = i + \delta$ ，那么  $F_{j,i} = B$ 。由于核与电子的超精细相互作用很弱，可以看成微扰项。我们可以利用费米黄金规则来计算自旋-晶格弛豫。

### §6.2.2 核能级间的跃迁几率

为了计算自旋-晶格弛豫，首先要计算核受到电子的扰动从一个能级往另一能级跃迁的几率，我们来看当核处于 m 态向 n 态跃迁的几率。

$$\begin{aligned} W_{mn} &= \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{\alpha\alpha'\mu\nu} |\langle n, \alpha | H_{en,i} | m, \alpha' \rangle|^2 \delta(E_{\alpha'} - E_\alpha + \omega_{mn}) \\ &= \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{jj'\mu\nu} F_{j,i} F_{j',i} \langle n | I_i^\mu | m \rangle \langle m | I_i^\nu | n \rangle \\ &\quad \sum_{\alpha\alpha'} \langle \alpha | S_j^\mu | \alpha' \rangle \langle \alpha' | S_{j'}^\nu | \alpha \rangle \delta(E_{\alpha'} - E_\alpha + \omega_{mn}) \end{aligned} \quad (6.16)$$

其中， $E_\alpha$  为电子态的能量， $|m\rangle$  为核的  $m$  态矢， $|\alpha\rangle$  为电子态矢， $\omega_{mn}$  是核  $m$  和  $n$  态的能级差。我们再利用涨落耗散定理：

$$\sum_{\alpha\alpha'} \langle \alpha | S_j^\mu | \alpha' \rangle \langle \alpha' | S_{j'}^\nu | \alpha \rangle \delta(E_{\alpha'} - E_\alpha + \omega) = \frac{Im\chi^{\mu\nu}(j, j', \omega)}{\pi\gamma_e^2\hbar^2(1 - e^{-\beta\omega})} \quad (6.17)$$

我们得到：

$$\begin{aligned} W_{mn} &= \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{jj'\mu\nu} F_{j,i} F_{j',i} \langle n | I_i^\mu | m \rangle \langle m | I_i^\nu | n \rangle \\ &\quad \frac{Im\chi^{\mu\nu}(j, j', \omega_{mn})}{\pi\gamma_e^2\hbar^2(1 - e^{-\beta\omega_{mn}})} \end{aligned} \quad (6.18)$$

电子的能量一般在电子伏特量级，而核能级差一般是微电子伏特量级，因而  $\omega_{mn}$  对于电子来说可以忽略不计，

$$\begin{aligned} W_{mn} &= \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{jj'\mu\nu} F_{j,i} F_{j',i} \langle n | I_i^\mu | m \rangle \langle m | I_i^\nu | n \rangle \\ &\quad \lim_{\omega \rightarrow 0} \frac{Im\chi^{\mu\nu}(j, j', \omega)}{\pi\gamma_e^2\hbar^2\beta\omega} \end{aligned} \quad (6.19)$$

### §6.2.3 自旋 - 晶格弛豫的实空间表示

有了跃迁几率我们可以计算自旋 - 晶格弛豫，在计算自旋 - 晶格弛豫之前，我们假定核自旋系统哈密顿量的本征值为  $E_m$ ，定义  $p_m$  为  $E_m$  态被占据的几率，并对  $p_m$  规一化：

$$\sum_m p_m = 1$$

系统的平均能量为：

$$\bar{E} = \sum_m p_m E_m$$

自旋 - 晶格弛豫是由核自旋系统的平均能量随时间的改变决定的。

$$\frac{d\bar{E}}{dt} = \frac{d}{dt} \sum_m p_m E_m = \sum_m E_m \frac{p_m}{dt} \quad (6.20)$$

$$\frac{dp_m}{dt} = \sum_n (p_n W_{nm} - p_m W_{mn}) \quad (6.21)$$

这是著名的 master 等式。利用玻尔兹曼分布，我们写出：

$$p_m = \frac{e^{-\beta E_m}}{Z}$$

而

$$Z = \sum_n e^{-\beta E_n}$$

我们把  $p_m$  在核自旋系统与晶格达到热力学平衡时的分布表示成:  $p_m^L$ 。利用细致平衡原理:

$$p_m W_{mn} = p_n W_{nm} \quad (6.22)$$

或者写成:

$$W_{mn} = W_{nm} \frac{p_n^L}{p_m^L} = W_{nm} e^{(E_m - E_n)\beta_L}$$

这里  $\beta_L = 1/k_B T_L$ 。  $T_L$  系统达到热力学平衡时的温度。

$$\begin{aligned} \frac{d\bar{E}}{dt} &= \frac{1}{2} \sum_{n,m} p_m W_{mn} [1 - e^{(E_m - E_n)(\beta - \beta_L)}] (E_n - E_m) \\ &\cong \frac{1}{2Z} \sum_{n,m} W_{mn} (E_m - E_n)^2 (\beta - \beta_L) \end{aligned} \quad (6.23)$$

通常 NMR 实验的温度的能量尺度远大于  $E_n$ 。这里的近似都基于这一事实。

$$\frac{d\bar{E}}{dt} = \frac{d\bar{E}}{d\beta} \frac{\beta}{dt} = -\frac{1}{Z} \sum_n E_n^2 e^{-\beta E_n} \frac{\beta}{dt} \cong -\frac{1}{Z} \sum_n E_n^2 \frac{\beta}{dt} \quad (6.24)$$

比较上面两式我们会发现:

$$\frac{d\beta}{dt} = (\beta - \beta_L) \left[ \frac{1}{2} \frac{\sum_{n,m} W_{mn} (E_m - E_n)^2}{\sum_n E_n^2} \right] = \frac{(\beta - \beta_L)}{T_1} \quad (6.25)$$

于是, 我们便得到了自旋 - 晶格弛豫的表示式:

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{2} \frac{\sum_{n,m} W_{mn} (E_m - E_n)^2}{\sum_n E_n^2} \quad (6.26)$$

前面我们已经计算出能级之间的跃迁几率, 代入上式即可得:

$$\begin{aligned} \frac{1}{T_1(i)} &= \frac{2k_B T}{\gamma_e^2 \hbar^3} \sum_{jj'} F_{j,i} F_{j',i} \frac{\sum_{mn} \langle n | I_i^\nu | m \rangle \langle m | I_i^\mu | n \rangle (E_m - E_n)^2}{\sum_n E_n^2} \\ &\lim_{\omega \rightarrow 0} \frac{Im \chi^{\mu\nu}(j, j', \omega)}{\omega} \end{aligned} \quad (6.27)$$

尽管磁场可以加在不同方向上来研究自旋 - 晶格弛豫，本文我们研究的是高温超导体，测量自旋 - 晶格弛豫时，磁场一般加在 c 轴方向。自旋 - 晶格弛豫一般是指纵向的弛豫时间，即核自旋与电子通过 ab 平面方向的自旋涨落交换能量而达到平衡。 $T_1^{-1}$  由 ab 平面方向的磁化率决定：

$$\frac{1}{T_1(i)} = \frac{k_B T}{2\mu_B^2 \hbar^2} \sum_{jj'} F_{j,i} F_{j',i} \lim_{\omega \rightarrow 0} \frac{\text{Im}\chi^{++}(j, j', \omega)}{\omega} \quad (6.28)$$

这是实空间某一格点上核的自旋 - 晶格弛豫的一般表达式，它是由磁化率的虚部决定的。在均匀系统中，通过傅立叶变换可得我们熟悉的形式：

$$\frac{1}{T_1} = \frac{k_B T}{2\mu_B^2 \hbar^2} \sum_q F_q F_{-q} \lim_{\omega \rightarrow 0} \frac{\text{Im}\chi(\vec{q}, \omega)}{\omega} \quad (6.29)$$

这里  $F_q$  是  $F_{j,0}$  的傅立叶变换。

#### §6.2.4 Knight 位移的实空间表示

前面已经定义了 Knight 位移是电子在核上产生的有效磁场与外加磁场的比。这里我从微观角度来分析实空间的 Knight 位移 [101]。因为通常的动量空间的 Knight 位移表示在系统引入杂质后不再有效，根据 i 位置的核与电子的费米接触相互作用以及核与外磁场的作用：

$$H_i = -\hbar\gamma_n B_0 I_z + I_z \sum_j F_{j,i} \langle S^z(j) \rangle \quad (6.30)$$

后一项是电子的自旋产生的有效磁场对核的作用，我们可以计算出其等效的磁场，根据 Knight 位移的定义得到其微观表示式：

$$K(i) = -\frac{1}{\hbar\gamma_n B_0} \sum_j F_{j,i} \langle S^z(j) \rangle \quad (6.31)$$

其中， $F_{j,i}$  的定义和前面计算自旋 - 晶格弛豫时是一样的。计算  $S^z(j)$  的热力学平均，我们可以利用线形响应理论：

$$\langle S^z(j) \rangle = - \int_0^\beta d\tau \langle S^z(j, \tau) H_z(0) \rangle \quad (6.32)$$

而  $H_z(0)$  为电子哈密顿的 Zeeman 项：

$$H_z(0) = -\hbar\gamma_e B_0 \sum_l S^z(l) \quad (6.33)$$

$$\langle S^z(j) \rangle = \frac{1}{2} \hbar \gamma_e B_0 \sum_l \chi^{zz}(j, l, 0) \quad (6.34)$$

这样我们就得到了实空间的磁化率表示的 Knight 位移:

$$K(i) = -\frac{\gamma_e}{2\gamma_n} \sum_{j,l} F_{j,i} \chi^{zz}(j, l, 0) \quad (6.35)$$

与自旋 - 晶格弛豫类似, 如果系统平移不变, 通过傅立叶变换我们可得到通常的动量空间的表示:

$$K = -\frac{\gamma_e}{2\gamma_n} \lim_{q \rightarrow 0} F(q) \chi^{zz}(q, 0) \quad (6.36)$$

其中  $F(q)$  为上面  $F_{j,0}$  的傅立叶变换。

### 金属的磁性

在研究高温超导的量子杂质的 NMR 的磁性效应之前, 我们首先来看金属的磁性质。由于高温超导的磁学性质非常复杂, 简单介绍金属的磁性质是有帮助的。对于普通金属的磁性, 我们熟知的是泡利顺磁和朗道抗磁性。电子的自旋在外加磁场的条件下, 上下自旋对称被破坏而产生磁化, 磁化强度与外加磁场平行, 称为泡利顺磁; 电子的轨道运动在外加磁场作用下产生的轨道磁化强度反平行于外加磁场, 称为朗道抗磁。我们首先给出金属电子气的哈密顿量:

$$H = \sum_p \frac{(\mathbf{P} - e\mathbf{A}/c)^2}{2m^*} C_p^\dagger C_p - \mathbf{m} \cdot \mathbf{H}_0 \quad (6.37)$$

其中  $\mathbf{H}_0$ ,  $\mathbf{A}$  分别为外加电磁场强度和矢势,  $\mathbf{P}$  为正则动量,  $e$  为电子电荷,  $c$  光速,  $m^*$  为准粒子的重整化质量。

$$m_\alpha = g\mu_B \sum_p S_{p,\alpha}$$

$S_{p,\alpha}$  是动量  $p$  的准粒子的自旋算符。由于我们讨论金属的磁性时不考虑杂质效应, 所以我们将动量空间研究其磁性。普通金属各向同性, 可以对上面实空间的自旋磁化率 (6.11) 作傅立叶变化得到。

$$\chi(\mathbf{q}, i\omega_n) = \frac{2\mu_B^2}{V} \sum_k \frac{f(E_k) - f(E_{k+q})}{E_{k+q} - E_k + i\omega_n} \quad (6.38)$$

磁化率的虚部为：

$$Im\chi(\mathbf{q}, \omega) = \frac{2\pi\mu_B^2}{V} \sum_k [f(E_k) - f(E_{k+q})] \delta(E_{k+q} - E_k + \omega) \quad (6.39)$$

代入自旋 - 晶格弛豫表达式：

$$\frac{1}{T_1} = \pi\hbar\gamma_N^2 F^2 \rho_F^2 k_B T \quad (6.40)$$

$F^2 = \langle F_q F_{-q} \rangle_q$  对  $\mathbf{q}$  平均，金属不需要象高温超导考虑次近邻格点的间接精细耦合， $\rho_F$  是费米面上的态密度。Knight 位移正比于静态磁化率实部：

$$K_s \propto Re\chi(0, 0) = \mu_B^2 \rho_F \quad (6.41)$$

我们不难得到金属的自旋 - 晶格弛豫和 Knight 位移满足 Korringa 定律：

$$T_1 T K_s^2 = \frac{\mu_B^2}{\pi\hbar\gamma_N^2 k_B}$$

自旋 - 晶格弛豫和 Knight 位移是否满足 Korringa 定律往往会被作为判断系统是否属于强关联的非正式的标准。

前面我们介绍了许多非磁性杂质的实验，STM 观测到强非磁性杂质在费米面附近产生一共振态，而 NMR，NQR 和 SQUID 观测到非磁性杂质导致磁化率呈居里 - 外斯形式，并推断非磁性杂质诱导出一局域磁矩，然而非磁性杂质的磁学性质复杂，仅仅引入局域磁矩并分别处理电学与磁学实验结果不能使非磁性杂质的物理简单化，而且还产生了上面的一些难以理解的结果：自旋密度振荡模型不能解释 NMR 谱的多峰结构；局域磁矩之间间距小于关联长度时仍相互独立；局域磁矩导致的类 Kondo 效应又与传统的 Kondo 效应不同，等等；非磁性杂质的电学和磁学实验现象独立分析也不符合我们的知识背景，所有这些告诉我们仅仅引入局域磁矩可能是不合适的。

我们对实验现象进行了细致的分析，分析结果使我们相信在存在强的非磁性杂质的 d 波超导系统中，共振态可能对其磁效应有重要的贡献。下面定量研究强的非磁性杂质效应，我们采用 T 矩阵方法，所首先介绍形式散射理论中的 T 矩阵，然后，描述 d 波超导我们采用唯象的 d 波 BCS 模型，利用前面的磁化率实空间表示式，我们得到共振态对自旋 - 晶格弛豫和 Knight 位移的贡献。我们首先定性分析解析的结果，并利用数值计算得到自旋 - 晶格弛豫和 Knight 位移以

及非磁性杂质的有效磁矩随温度的变化曲线。与实验的数据进行比较，我们发现共振态对有效磁矩的贡献在过掺杂区是主导的。而在赝能隙区，共振态也可以形成，在假定系统可以用格林函数描述条件下，不涉及具体的哈密顿量，我们得到自旋冻结的温度，并把自旋冻结温度与共振峰的能量联系起来，与实验结果的比较是令人满意的。这样我们发现在费米面附近的共振态的磁效应在一定温度范围内相当于一局域磁矩，在非常低温时有效磁矩减弱，低温区的大小与共振态能量有关。我们便把非磁性杂质的电学和磁性性质关联起来。

### §6.3 T 矩阵方法

在处理相互作用系统中，碰撞的基本形式是入射粒子被靶粒子散射，由于两体问题可以通过选择质心坐标而化为单体问题，归结为一具有约化质量的粒子，被一确定的势场散射。按量子力学哈密顿量可以写成：

$$H = H_0 + V \quad (6.42)$$

假定  $H$  和  $H_0$  具有同样的本征值，并且可以求出  $H_0$  的本征态和本征值， $V$  不改变系统的本征值，或者  $H$  具有  $H_0$  的所有本征值。

$$H|\psi_\alpha\rangle = E_\alpha|\psi_\alpha\rangle \quad (6.43)$$

$$H_0|\phi_\alpha\rangle = E_\alpha|\phi_\alpha\rangle \quad (6.44)$$

我们可得：

$$(E_\alpha - H_0)(|\psi_\alpha\rangle - |\phi_\alpha\rangle) = V|\psi_\alpha\rangle \quad (6.45)$$

可以求出  $|\psi_\alpha\rangle$  形式解：

$$|\psi_\alpha^\pm\rangle = |\phi_\alpha\rangle + \lim_{\eta \rightarrow 0} \frac{1}{E_\alpha - H_0 \pm i\eta} V|\psi_\alpha^\pm\rangle \quad (6.46)$$

这就是 Lippmann - Schwinger 方程，而

$$\frac{1}{E_\alpha - H_0 \pm i\eta} = G_0^\pm(E_\alpha) \quad (6.47)$$

正是推迟(+)和超前(-)格林函数，我们通常只考虑推迟格林函数，并略去+号。我们再定义全格林函数：

$$G(E_\alpha) = \frac{1}{E_\alpha - H + i\eta} \quad (6.48)$$

(6.46) 可以写成：

$$|\psi_\alpha\rangle = |\phi_\alpha\rangle + G_0(E_\alpha)V|\psi_\alpha\rangle \quad (6.49)$$

再定义 T 算符：

$$T|\phi_\alpha\rangle = V|\psi_\alpha\rangle \quad (6.50)$$

利用 T 算符式 (6.49) 写成：

$$|\psi_\alpha\rangle = [1 + G_0(E_\alpha)T]|\phi_\alpha\rangle \quad (6.51)$$

用 V 作用在上式两边，我们得到 T 算符的 Lippmann - Schwinger 方程：

$$T(E) = V + VG_0(E)T(E) \quad (6.52)$$

我们还可以得到全格林函数和无散射势的格林函数的关系：

$$G(E) = G_0(E) + G_0(E)VG(E) = G_0(E) + G(E)VG_0(E) \quad (6.53)$$

以及格林函数和 T 算符之间的关系：

$$G(E) = G_0(E) + G_0(E)T(E)G_0(E) \quad (6.54)$$

(6.52), (6.53) 和 (6.54) 式对我们后面研究杂质效应非常重要。我们通过计算非磁性杂质在 d 波的 BCS 模型中的 T 矩阵的具体形式，利用已知的自由格林函数可以得到有杂质系统的格林函数。我们就可以计算态密度，磁化率，Knight 位移和自旋 - 晶格弛豫等等。下面我们首先引入 d 波 BCS 的哈密顿算符，以及对应的自由格林函数。

## §6.4 d- 波的 BCS 模型与格林函数

前面我们已经介绍了高温超导经历了十几年的发展，对高温超导的认识也获得了质的进步，然而，对高温超导仍然没有产生一取得共识的理论，我们前面介绍了唯象的 d - 波的 BCS 理论特别是在低温下能够很好地描述高温超导的许多性质。另一方面，考虑到在低掺杂区由于赝能隙的存在，即使是唯象的模型也没有取得共识。我们暂不考虑赝能隙，假定超导随温度升高进入一般的正常态。从前面的相图我们知道，在略过掺杂区，赝能隙消失，为了与实验进行定量比较，

我们数值计算部分的色散关系便采用过掺杂区的色散关系。在不涉及具体哈密顿量的分析中，我们得到的结论是有普遍意义的。我们下面研究氧化铜平面上的强非磁性杂质效应就从 d - 波的 BCS 模型出发，而强的非磁性杂质用一  $\delta$  函数描述：

$$\begin{aligned} H &= H_0 + H_I, \\ H_0 &= \sum_k C_k^\dagger (\xi_k \tau_3 - \Delta_k \tau_1) C_k, \\ H_I &= \frac{V}{N} \sum_{k,k'} C_k^\dagger \tau_3 C_{k'} \end{aligned} \quad (6.55)$$

这里  $C_k^\dagger = (c_{k\uparrow}^\dagger, c_{-k\downarrow})$  和  $\xi_k$  正常态的色散关系， $\tau_1$  和  $\tau_3$  是泡利矩阵， $\tau_0$  是单位矩阵。 $\Delta_k = \frac{1}{2}\Delta(T)(\cos(k_x) - \cos(k_y))$  是 d - 波超导体的温度依赖的能隙，而能隙还可以近似表示成： $\Delta_k = \Delta(T) \cos(2\varphi_k)$ ，而  $\varphi_k = \tan^{-1} k_y/k_x$ ， $V$  是在原点的杂质散射势。与  $H_0$  对应的格林函数为：

$$g^0(\mathbf{k}, \omega) = \frac{\omega + \xi_k \tau_3 - \Delta_k \tau_1}{\omega^2 - \xi_k^2 - \Delta_k^2} \quad (6.56)$$

再通过傅立叶变换，我们可以得到实空间的格林函数形式：

$$g^0(\mathbf{r}, \omega) = \int d^D k \frac{\omega + \xi_k \tau_3 - \Delta_k \tau_1}{\omega^2 - \xi_k^2 - \Delta_k^2} \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \quad (6.57)$$

其中 D 为空间的维数，积分是对 D 维动量空间积分，而实际上我们通常是对约化布里渊区积分。下面我们通过 T 矩阵来得到有杂质系统的实空间格林函数。

当系统存在随机分布的稀疏非磁性杂质时 [89]，单粒子格林函数遵从 Dyson 等式：

$$[\omega - \xi_k \tau_3 + \Delta_k \tau_1 - \Sigma(\mathbf{k}, \omega)] G^0(\mathbf{k}, \omega) = \tau_0 \quad (6.58)$$

自能的单格点近似是：

$$\Sigma(\mathbf{k}, \omega) = \Gamma T(\mathbf{k}, \mathbf{k}, \omega) \quad (6.59)$$

这里  $\Gamma = n_i n / \pi N_F$ ，n 为电子密度， $n_i$  杂质浓度， $N_F$  是正常态密度。

$$G^0(\mathbf{k}, \omega) = \frac{\tilde{\omega} + \tilde{\xi}_k \tau_3 - \tilde{\Delta}_k \tau_1}{\tilde{\omega}^2 - \tilde{\xi}_k^2 - \tilde{\Delta}_k^2} \quad (6.60)$$

其中

$$\begin{aligned}\tilde{\omega} &= \omega - \Sigma_0, \\ \tilde{\xi}_k &= \xi_k + \Sigma_3, \\ \tilde{\Delta}_k &= \Delta_k - \Sigma_{12},\end{aligned}\tag{6.61}$$

而  $\Sigma_{12} = \Sigma_1\tau_1 + \Sigma_2\tau_2$ 。

$$T = \sum_{i=0}^3 T_i \tau_i \tag{6.62}$$

定义：

$$M_0(\omega) = \frac{1}{\pi N_F} \sum_k G^0(\mathbf{k}, \omega) \tag{6.63}$$

根据文献 [86, 88, 89]，对于 s 波散射的电子与空穴对称并且序参量奇对称（奇宇称）的系统，矩阵  $M_0(\omega)$  的四个矩阵元中的三个为零： $[M_0(\omega)]_{12} = [M_0(\omega)]_{21} = [M_0(\omega)]_{22} = 0$ ，只有  $[M_0(\omega)]_{11}$  不为零，为后面方便起见我们定义  $G_0(\omega) = [M_0(\omega)]_{11}$ 。对于 T 矩阵只有  $T_0$  和  $T_3$  不为零：

$$T_0 = \frac{1}{\pi N_F c^2 - G_0^2(\omega)} G_0(\omega) \tag{6.64}$$

$$T_3 = \frac{1}{\pi N_F c^2 - G_0^2(\omega)} c \tag{6.65}$$

其中， $N_F$  为正常态费米面上的态密度， $c \equiv \cot \delta_0$ ， $\delta_0$  是杂质的 s 波散射相移。在费米面附近  $G_0(\omega)$  可以用下式很好地描述 [86]：

$$G_0(\omega) \simeq -\frac{2\omega}{\pi\Delta_0} \ln \frac{4\Delta_0}{|\omega|} - i \frac{|\omega|}{\Delta_0} \tag{6.66}$$

T 矩阵存在极点：

$$c = \pm G_0(\Omega) \tag{6.67}$$

显然  $\Omega$  是  $c$  的函数。根据 (6.54) 我们可以得到系统实空间的格林函数：

$$G(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) = G^0(\mathbf{r} - \mathbf{r}', \omega) + G^0(\mathbf{r}, \omega)T(\omega)G^0(-\mathbf{r}', \omega) \tag{6.68}$$

我们用  $T(\omega)$  代替  $T(0, 0, \omega)$ ，自由格林函数用上标 0 来标志，而  $G_{ij}$  就表示格林函数的第 i 行和第 j 列的元素；自由格林函数具有平移不变性，我们用两参数来标识  $(\mathbf{r}, \omega)$ ；我们得到实空间的格林函数以后，就可以计算有杂质系统的态密

度, 磁化率, 自旋 - 晶格弛豫和 Knight 位移等等物理量。而每个格点上的态密度可以由下面表达式决定:

$$N(\mathbf{r}_i, \omega) = -\frac{1}{\pi} \text{Im}[G_{11}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_i, \omega) - G_{22}^*(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_i, -\omega)] \quad (6.69)$$

$G_{ij}( )$  为矩阵  $G( )$  的第 i 行第 j 列元素。

我们不难验证对于 s 波超导体, 由于能隙空间角积分不为零, 非磁性杂质散射 T 矩阵没有极点, 不会在能隙内形成束缚态。只有磁性杂质可能在能隙产生束缚态。

## §6.5 杂质共振态对 NMR 谱的贡献

### §6.5.1 强杂质近似

由于杂质破坏了系统的平移对称性以后, 系统物理量在空间分布不均匀, 使得计算量也将极大增加, 我们当然可以完全利用数值方法来实现这些物理量的空间分布的计算。但后面会看到由于计算涉及到三重积分, 并且格林函数本身存在许多奇点的, 奇点的存在使得积分速度大大减慢。前面我们已经分析过, 我们关心的是共振峰的贡献, 对于强杂质共振峰, T 矩阵的极点在费米面附近, 共振峰的频率范围也就集中在费米面附近, 当我们只考虑共振峰的贡献的时候, 对频率的积分范围就大大缩减。格林函数是频率的连续函数, 在费米面附近足够窄的频率范围内 ( $\omega \ll \Delta$ ), 自由格林函数在费米面附近相对于 T 矩阵而言是随频率变化缓慢的函数。对全格林函数 (6.68) 的后一项, 我们可以近似认为其频率依赖关系就是 T 矩阵的频率依赖关系, 另外, 根据 (6.57), 利用动量空间的对称性我们可得:

$$G^0(\mathbf{r}, \omega) = \int d^D k \frac{\omega + \xi_k \tau_3 - \Delta_k \tau_1}{\omega^2 - \xi_k^2 - \Delta_k^2} \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \quad (6.70)$$

在费米面附近上上面的格林函数几乎是一实函数, 或者说虚部远小于实部。我们可以忽略其虚部。因而我们可以把 6.68 近似表示为:

$$G(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) = G^0(\mathbf{r} - \mathbf{r}', \omega) + \text{Re}G^0(\mathbf{r}, \Omega)T(\omega)\text{Re}G^0(-\mathbf{r}', \Omega) \quad (6.71)$$

$\Omega$  为共振态的频率。这一近似将成为我们分析非磁性杂质在高温超导体中的效应的最关键性的一步, 我们后面导出 Knight 位移和自旋 - 晶格弛豫的温度依赖关

系都将用到这近似的格林函数。共振态在费米面附近，所以我们可作进一步近似而在计算中把自由格林函数的实部的频率取为 0。

### §6.5.2 自旋 - 晶格弛豫

前面我们已经得到了自旋 - 晶格弛豫以磁化率虚部表示的表达式，而磁化率我们已经表示成格林函数形式，我们现在首先把自旋 - 晶格弛豫按格林函数表示出来。自旋 - 晶格弛豫决定于  $\lim_{\omega \rightarrow 0} Im\chi^{-+}(r, r', \omega)/\omega$ ，

$$\lim_{\omega \rightarrow 0} \frac{Im\chi^{-+}(r', \omega)}{\omega} = \frac{\mu_B^2 \beta}{4\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon \frac{1}{\cosh^2(\beta\varepsilon/2)} [ImG_{11}(r, r'; \varepsilon)ImG_{22}(r, r', -\varepsilon) - ImG_{12}(r, r'; \varepsilon)ImG_{21}(r, r', -\varepsilon)] \quad (6.72)$$

利用格林函数的对称性简化上式，然后代入自旋 - 晶格弛豫表达式 (6.28)：

$$\frac{1}{T_1 T} = \frac{k_B \beta}{8\pi \hbar^2} \sum_{j,j'} F_{j,r} F_{j',r} \int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon \frac{[ImG_{11}(j, j'; \varepsilon)]^2 + [ImG_{12}(j, j'; \varepsilon)]^2}{\cosh^2(\beta\varepsilon/2)} \quad (6.73)$$

本章我们关心的是共振峰的贡献，我们约定以后凡是指共振峰的贡献的物理量，在其前面加上  $\delta$ 。利用式 (6.71)，我们得到共振峰对自旋 - 晶格弛豫的贡献：

$$\delta \frac{1}{T_1 T} = \frac{k_B \beta}{4\pi \hbar^2} \int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon \frac{ImG_{11}^0(0, \varepsilon)Z_1(r)T''_{11}(\varepsilon) + \frac{1}{2}Z_2^2(r)T''_{11}^2(\varepsilon)}{\cosh^2(\beta\varepsilon/2)} \quad (6.74)$$

其中  $G_{ij}^0()$  为矩阵  $G^0()$  的第  $i$  行第  $j$  列元素， $T''_{ij}$  为  $T$  矩阵的矩阵元的虚部，上式我们利用了  $T_{11}$  和  $T_{22}$  的对称性，而  $Z_1(r)$  和  $Z_2(r)$  定义如下：

$$\begin{aligned} Z_1(r) &= \sum_j F_{j,r}^2 ([ReG_{11}^0(j, 0)]^2 + [ReG_{12}^0(j, 0)]^2) \\ Z_2(r) &= \sum_j F_{j,r} ([ReG_{11}^0(j, 0)]^2 + [ReG_{12}^0(j, 0)]^2) \end{aligned} \quad (6.75)$$

由于  $ImG_{11}^0(0, \varepsilon) \propto \varepsilon$ ，其值在费米面附近时趋于零，式 (6.74) 的被积函数中第一项的贡献远小于后一项，我们可以进一步忽略它，从而得到：

$$\delta \frac{1}{T_1 T} = \frac{k_B Z_2^2(r)}{2\pi \hbar^2} \int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon T''_{11}^2(\varepsilon) P(\varepsilon, \beta) \quad (6.76)$$

其中

$$P(\varepsilon, \beta) = \frac{\beta}{4 \cosh^2(\beta\varepsilon/2)} \quad (6.77)$$

$$T_{11} = \frac{1}{\pi N_F} \frac{1}{c - G^0(\omega)} \quad (6.78)$$

我们现在来讨论  $\delta(1/T_1 T)$  随温度变化的定性行为，由于  $T_{11}$  的虚部在  $\Omega'$  有一极点，当极点离费米面较近时， $T_{11}(\varepsilon)$  在  $\Omega'$  处有一尖锐的峰，尽管  $T_{11}(\varepsilon)$  也是温度依赖的，但从能隙对温度的依赖关系我们不难发现，d 波超导体的能隙只有在温度接近临界转变温度时才开始迅速下降，远离转变温度能隙的大小随温度变化不大。因而，在温度不是很靠近临界转变温度时，式 (6.76) 随温度的变化特征由  $P(\varepsilon, \beta)$  决定，即：

$$\delta \frac{1}{T_1 T} \sim P(\Omega', \beta)$$

在  $k_B T_c \gg k_B T \gg \Omega'$  时， $\cosh^2(\beta \Omega'/2)$  趋于一常数，我们得到：

$$\delta \frac{1}{T_1 T} \sim \beta = \frac{1}{T}$$

为了得到更直观和更定量的结果，我们对共振态对自旋 - 晶格弛豫的贡献进行数值计算，计算结果如图所示， $\delta(T_1 T)^{-1}$  对温度的依赖关系规一化到样品的临界转变温度的自旋 - 晶格弛豫  $N(T) = (T_1 T)^{-1}$ 。图示的结果是杂质最近邻的一个格点上的共振态对自旋 - 晶格弛豫的贡献。我们在计算自由格林函数时采用了文献 [103] 中 ARPES 得到的色散关系：

$$E(k) = \sum_i c_i \eta_i(k)$$

$\eta_i(k)$	$c_i$
1	0.1305
$\frac{1}{2}(\cos k_x + \cos k_y)$	-0.5951
$\cos k_x \cos k_y$	0.1636
$\frac{1}{2}(\cos 2k_x + \cos 2k_y)$	-0.0519
$\frac{1}{2}(\cos k_x \cos 2k_y + \cos k_y \cos 2k_x)$	-0.1117
$\cos 2k_x \cos 2k_y$	0.0510

这是 ARPES 得到的 BSCCO 的色散关系，前面引入哈密顿量时我们已经说过，由于没有引入描述赝能隙的参数，系统只有两个相：超导相和正常态，从超导相图我们不难发现只有略过掺杂区才符合这个条件。后面我们与实验的定量比

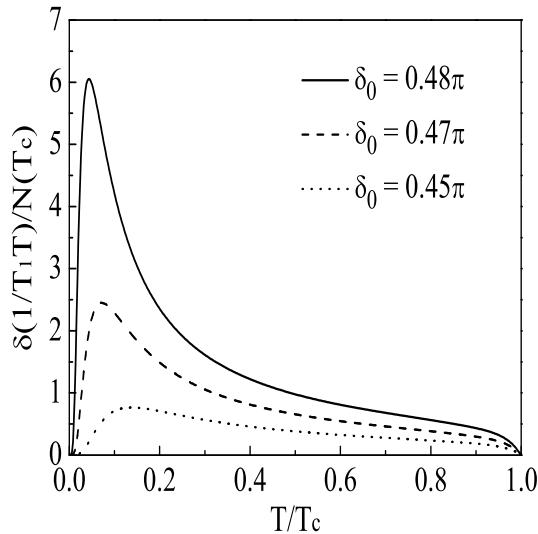


图 6.1: 杂质最近邻格点上的共振峰对自旋 - 晶格弛豫的贡献的温度依赖关系, 其值的大小规一化到正常态  $T_c$  时的自旋 - 晶格弛豫  $N(T) = (T_1 T)^{-1}$ , s 波的散射相移在图中给出。

较时, 只有涉及到具体的哈密顿量, 才必须是处于过掺杂区。零温的超导能隙我们采用的是  $\Delta_0 = 25\text{meV}$ 。能隙随温度的变化关系, 我们采用文献 [102] 的近似公式:

$$\Delta(T) = \Delta_0 \tanh \left( 2.2 \sqrt{\frac{T_c}{T} - 1} \right) \quad (6.79)$$

这种情况下, 我们还得到超导正常态的态密度大约是  $1.9(eV)^{-1}$ , 从图上我们不难看出杂质对自旋 - 晶格弛豫的贡献非常依赖于 s 波散射相移  $\delta_0$ , 随着散射相移的减小, 共振态对自旋 - 晶格弛豫的贡献迅速下降。而在极限条件散射相移  $\delta_0 = \pi/2$  条件下, 杂质对自旋 - 晶格弛豫  $\delta(T_1 T)^{-1}$  的贡献是随温度下降单调上升的。

### §6.5.3 Knight 位移

我们再来看共振态对 Knight 位移的贡献, Knight 位移是由静态磁化率决定的。从前面式我们得到的 z 方向的磁化率, 通过 Kramers - Krönig 变换, 我们得到磁化率的实部:

$$Re\chi_{zz}(j, l, 0) = -\frac{\mu_B^2}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega f(\omega) Tr Im [G(j, l, \omega) G(l, j, \omega)] \quad (6.80)$$

上式对  $\mathbf{l}$  全空间求和，利用分步积分公式，并假定费米分布函数在能带外为零，我们得到：

$$\begin{aligned} Re\chi_{zz}(j, 0) &= \sum_l Re\chi_{zz}(j, l, 0) \\ &= -\frac{\mu_B^2}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \frac{\beta Im Tr G(j, \omega)}{4 \cosh^2(\beta\omega/2)} \end{aligned} \quad (6.81)$$

我们研究的是共振态对 Knight 位移的贡献，利用近似公式 (6.71)，我们得到共振态对磁化率实部的贡献：

$$\delta Re\chi_{zz}(j, 0) = \frac{2\mu_B^2}{\pi} Z(j) \int_{-\infty}^{\infty} d\omega T''_{11}(\omega) \frac{\partial f(\omega)}{\partial \omega} \quad (6.82)$$

其中  $Z(j)$  定义为：

$$Z(j) = \frac{1}{2} Tr [ReG^0(j, 0) ReG^0(j, 0)] \quad (6.83)$$

利用前面得到的 Knight 位移的表示式，我们得到共振态对 Knight 位移的贡献：

$$\begin{aligned} \delta K(r) &= -\frac{\gamma_e}{2\gamma_n} \sum_j F_{j,r} \delta Re\chi^{zz}(j, 0) \\ &= \frac{\gamma_e \mu_B^2}{\pi \gamma_n} \sum_j F_{j,r} Z(j) \int d\omega T''_{11}(\omega) P(\omega, \beta) \end{aligned} \quad (6.84)$$

对  $j$  求和即对杂质的最近邻格点求和，与自旋 - 晶格弛豫类似，Knight 位移  $\delta K(r)$  随温度的变化关系远离临界转变温度时由位于共振态能量的  $P(\Omega', \beta)$  决定。在  $k_B T_c \gg k_B T \gg \Omega'$  时， $\cosh^2(\beta\Omega'/2)$  趋于一常数，我们得到：

$$\delta K(r) \sim \beta = \frac{1}{T}$$

即 Knight 位移在一定温度范围内满足居里定律。当  $k_B T \ll \Omega'$  时， $P(\Omega', \beta)$  随温度降低呈指数下降，即低温下居里形式的发散被压制，而且零温时， $P(\Omega', \beta)$  降到零，这与自由的局域磁矩是不一样的。我们同样作了数值计算，并把计算结果规一化到有杂质样品的正常态临界温度时的值。色散关系和零温的超导能隙都采用与计算自旋 - 晶格弛豫同样的数据。左图中所示的是氧化铜平面内位于杂质最近邻的格点上共振峰对 Knight 位移的贡献；右图是位于类似 YBCO 样品的离杂质最近的 Y 位置的共振峰对 Knight 位移的贡献，形状是类似的，只是相对幅度较小。

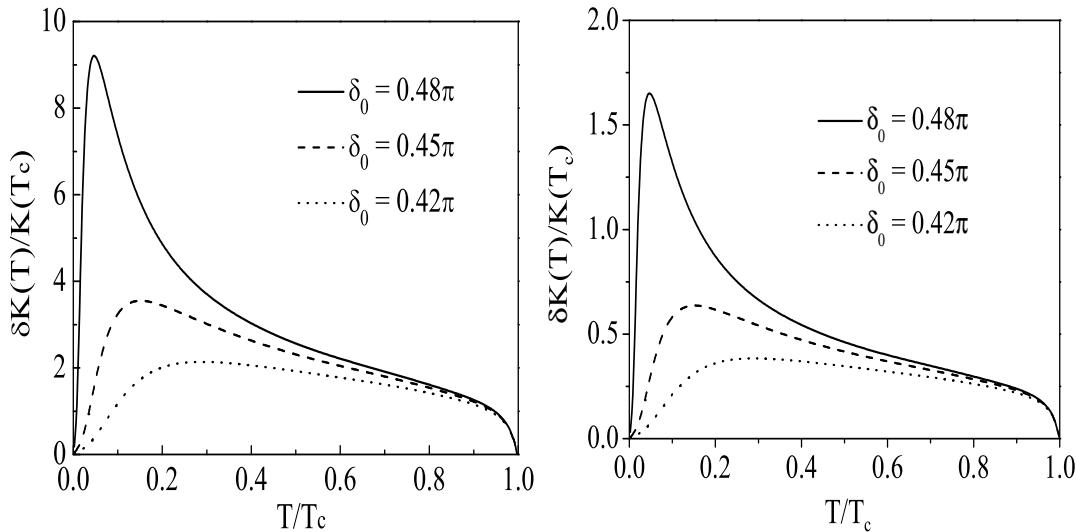


图 6.2: 左图: 平面内杂质最近邻格点上的共振峰对 Knight 位移的贡献。其中  $K(T_c)$  是正常态  $T_c$  的 Knight 位移, 这里取  $A = -4B$ 。右图: 平面外杂质最近邻格点上的共振峰对 Knight 位移的贡献, 类似于 YBCO 的 Y 的位置。

与 Knight 位移相关的一个问题是: 共振峰导致的 Knight 位移呈居里形式, 但能否导致类似 YBCO 的 NMR 谱线的多峰结构? 要出现多峰结构的必要条件是: 杂质导致其最近邻的原子的 Knight 位移的变化必须大于远离杂质的原子的 NMR 谱线的宽度加杂质最近邻原子 NMR 谱宽和的一半。

#### §6.5.4 共振态的有效磁矩

我们知道自由的局域磁矩的磁化率满足居里定律, 既然共振态对磁化率的贡献在处于超导态的很宽的温度范围内也满足居里定律, 我们可以认为共振态在一定温度范围内等效为一局域磁矩。我们利用局域磁矩的磁化率公式  $\mu^2/3k_B T$  来计算共振态的有效磁矩, 而非磁性杂质诱导的共振态主要分布在杂质的最近邻格点上, 把杂质最近邻格点的磁化率之和作为有效磁矩产生的磁化率。

$$\frac{\mu_{eff}^2}{3k_B T} = \sum_j \delta R e \chi^{zz}(j, 0) = -\frac{2\mu_B^2}{\pi} Z(j) \int d\omega T''_{11}(\omega) P(\omega, \beta) \quad (6.85)$$

有效磁矩的温度行为在远离超导临界转变温度时由  $P(\Omega', \beta)/\beta$  决定, 从零温开始随温度增加迅速上升, 在温度略  $k_B T$  大于  $\Omega'$  时趋于一常数; 但当温度接近临界转变温度时, 由于  $T$  矩阵其实是温度依赖的, 随着能隙的减小, 共振峰

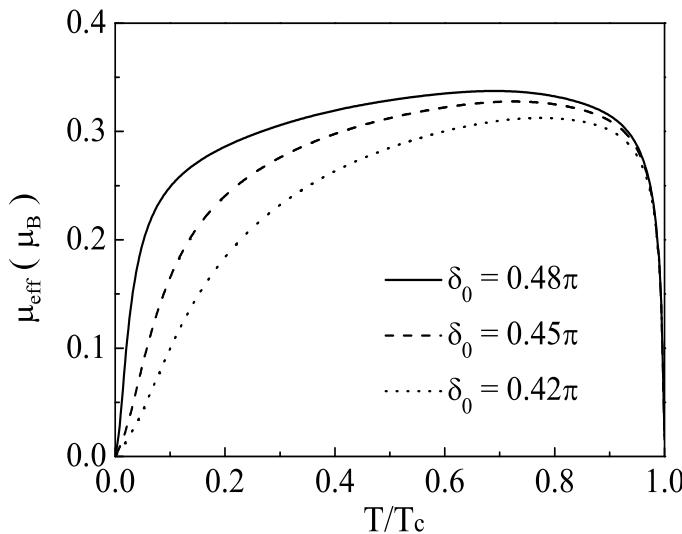


图 6.3: 超导态非磁性单杂质的有效磁矩随温度的变化。

展宽。当能隙消失，共振峰也消失了，共振态对磁化率的贡献也随之消失。进入正常态后我们就看不到共振峰的贡献，所以有效磁矩为零。

与自旋 - 晶格弛豫和 Knight 位移一样，我们作了数值计算。我们得到共振态对有效磁矩的贡献在  $0.3\mu_B$  左右，而有效磁矩对散射相移的依赖不象自旋 - 晶格弛豫和 Knight 位移那么敏感。

## §6.6 理论与实验的比较

前面我们分析了如果居里 - 外斯磁化率是由局域磁矩产生的，实验上会出现许多难以解释的问题，现在我们计算了共振态对磁化率的贡献，发现费米面附近的共振态确实会导致磁化率出现居里 - 外斯形式。以下我们将指出我们的理论结果与实验的符合，并能够解释把居里 - 外斯磁化率归结为局域磁矩所带来的矛盾。

### 居里 - 外斯形式磁化率

几乎所有的非磁性杂质的实验 NMR，SQUID 等等都得到了居里 - 外斯形式的磁化率，这与居里形式谱宽也是一致的。其中对于 Zn 杂质居里 - 外斯温度都很低，基本上遵从居里形式，我们的理论磁化率是与 Zn 杂质符合的。而至于 Al 和 Li 等杂质有比较大的居里 - 外斯温度，前面已经分析了，可能是由于 Al 和 Li 的化学价与被替代元素 Cu 不同的结果。

### 1/T<sub>1</sub>T的居里形式

理论上自旋 - 晶格弛豫  $(T_1 T)^{-1}$  的  $1/T$  行为与前面介绍的由 Williams 通过 NQR 测量掺锌的  $YBa_2Cu_4O_8$  样品超导态的结果完全符合 [78]。需要强调一点的是我们的计算是象 Williams 给出的确定格点上的自旋 - 晶格弛豫，但通常如果 NMR 给出的是掺杂样品的所有某类元素的自旋 - 晶格弛豫，尽管在温度远低于临界转变温度时，自旋 - 晶格弛豫主要由杂质附近的原子决定，但即使在杂质附近，不同原子之间的差别也很大，因为态密度在杂质附近的高低交替。对不区分原子位置的 NMR 的数据我们一般只能作定性比较。例如我们的结果定性与 Julien 的实验也是符合的。

### 有效磁矩

有效磁矩是我们理论能够定量与实验比较的一个重要物理量，Mendels 组用 SQUID 测量 Zn 杂质的有效磁矩时发现 [82]：随着氧掺杂从欠掺杂过渡到过掺杂，Zn 的有效磁矩从  $0.8\mu_B$  左右降到  $0.4\mu_B$  左右；Mahajan 等人测量  $YBa_2Cu_3O_{6+x}$  中的锌杂质的 Knight 位移 [76]，得到掺锌 4% 优化掺杂  $O_{6.92}$  样品每个 Zn 原子的有效磁矩为  $0.36\mu_B$ 。Zn 杂质 Knight 位移在超导转变温度附近是连续的，尽管 Li 杂质在超导转变温度处 Knight 位移发生突变，但有效磁矩变化并不大。所以我们认为理论计算共振峰在过掺杂区的有效磁矩  $0.3\mu_B$  和实验上测得的  $0.4\mu_B$  或  $0.36\mu_B$  符合得很好，至少是共振峰对有效磁矩起着主导的贡献。对于杂质 Al 和 Li，我们前面已经分析了，由于化学价与 Cu 不一样，局域磁矩应当在超导态存在，处于超导态时我们在考虑其诱导的磁矩除了它本身的局域磁矩，还应当考虑非磁性杂质共振态的有效磁矩。

我们得到在进入正常态以后有效磁矩消失，这是由于我们假定在正常态没有赝能隙，共振态在正常态下不存在，应当观测不到有效磁矩。Bobroff 的 Li 实验在过掺杂区磁化率在温度高于临界温度以后，磁化率随温度的变化几乎与纯净样品重合，表明即使存在磁矩也很微弱。

而当赝能隙存在时，我们期望非磁性杂质在赝能隙存在时也会产生共振态。但目前我们对赝能隙的描述连唯象的模型也没有取得共识，当然我们可以利用 DDW 等模型来作类似的计算。前面的分析我们知道共振态对自旋 - 晶格弛豫和 Knight 位移的贡献将与超导态是类似的。

但值得强调的一点是：Mendels 用 SQUID 在过掺杂样品的正常态测得了

Zn 的有效磁矩，而在过掺杂区的正常态是否有局域磁矩存在仍然是有争议的。从 Bobroff 的掺 Li 的 YBCO 的  $^{17}O$  的 Knight 位移看，过掺杂样品从超导态进入正常态，Knight 位移的行为与纯样品几乎标度重合，应当表示杂质诱导的居里形式磁化率消失，因而杂质的有效磁矩应当不存在，但 Knight 位移随温度变化在临界转变温度附近是连续的；如果过掺杂样品在正常态非磁性杂质的有效磁矩不存在或很小，Mendels 测量得到的过掺杂样品的杂质有效磁矩可能是由于 Knight 位移在临界转变温度附近连续，而过掺杂纯样品在临界温度附近 Knight 位移也是呈居里 - 外斯形式的，可能导致没有处理好材料的本征行为和杂质的影响。而根据 Williams 的 NQR 实验结果 [78]，对于掺 Zn 杂质，磁化率虚部从正常态进入超导态时也没有发生突变，因而表面上看从超导态进入正常态有效磁矩差别不大；还有 Bobroff 的实验尽管发现 Knight 位移在过掺杂区有突变，表示居里 - 外斯温度发生突变，但有效磁矩变化并不大。

### 自旋冻结

对掺非磁性杂质样品的自旋 - 晶格迟豫  $T_1$  细致研究的是 Julien 等人 [77]，低温极限  $k_B T \ll \Omega'$  下， $P(\Omega', \beta)$  随温度降低，呈指数衰减到零，因而杂质对系统的自旋 - 晶格弛豫贡献微弱，可以忽略不计。在 Julien 的 NMR 实验中把自旋 - 晶格弛豫  $(T_1 T)^{-1}$  在非常低温下随温度下降而迅速减弱称为自旋冻结，然而他们并不能给出自旋冻结的原因。而我们这里却有恰当的解释：共振态能量并没有落在费米面上，当温度足够低时  $k_B T \ll \Omega'$ ，共振态很难被激发，共振态对自旋 - 晶格弛豫的贡献就会变弱以至趋于零。

理论得到共振态对自旋 - 晶格弛豫的贡献随温度是非单调的，开始随温度下降而上升，达到最大值以后开始下降，一直到零。Julien 在测量自旋 - 晶格迟豫  $T_1$  时发现  $1/T_1 T$  的行为与我们的理论是类似的，他们把温度在 10K 左右时  $1/T_1 T$  的突然下降称为自旋冻结。我们把它达到最大值时的温度定义为实验上的所谓自旋冻结的温度  $T_f$ ，从公式中不难得到  $\delta(T_1 T)^{-1}$  的极值温度为  $k_B T_f \simeq 0.65\Omega'$ 。在 S. H. Pan 的 STM 实验中，锌杂质诱导的共振态的能量共振态能量也大约 17K，我们得到对应自旋冻结温度大约是 11K。这与 Julien 的 YBCO 实验中的 10K 符合得很好。

值得强调的是：自旋冻结温度可以由共振态能量确定，没有涉及哈密顿量的具体形式，因而只具有普遍意义。但要求要共振峰的宽度足够低使得共振频率处

的幅度比费米面上的幅度高得多才能看到所谓自旋冻结。所以只要共振态存在，即使在存在赝能隙的低掺杂区，假定系统可以用格林函数描述，式(6.76)仍然成立。因而尽管YBCO材料是在欠掺杂条件下，我们估计自旋冻结温度仍然是合理的。

### 居里磁化率与能隙

前面介绍实验我们提到Williams和Tallon等发现居里项与赝能隙几乎同时出现[3]，这对于磁化率的居里项由诱导磁矩产生的假定来说并不是显然的，但对于共振态则是容易理解的，共振态在能隙没有打开之前不能存在，能隙一旦打开，由于共振态就在费米面附近，即使是很小的能隙，共振态也可以存在。

### 诱导磁矩之间的相互作用很弱

我们的磁化率遵从居里形式，而共振态与磁关联长度无关。因而我们不存在Julien组提出的困难：即使在杂质诱导的磁矩的平均间距小于2倍的磁关联长度情况下，磁矩之间也没有相互作用。但我们不能完全排除诱导磁矩的存在，但至少在过掺杂区，共振态对磁化率的居里-外斯形式是起着主导作用的。

### $\mu$ SR没有发现磁矩

磁化率的居里形式主要是共振态的贡献时，因为共振态并不产生磁场，而 $\mu$ SR是对磁场敏感的，共振态没有极化的情况下， $\mu$ SR可能探测不到。

## §6.7 小结

在没有引入局域磁矩的条件下，我们采用有限温度格林函数，利用T矩阵方法得到共振态会导致杂质附近的原子的磁化率呈居里形式；而自旋-晶格弛豫率几乎不随温度变化，与NQR的实验结果相符合，并自然地在低温下得到了所谓的自旋冻结，自旋冻结的温度也与实验定量符合。我们相信在赝能隙存在时，共振态也会存在，因而共振态与能隙（包括超导能隙和赝能隙）共存，所以共振态导致的磁化率的居里形式是与能隙共存的，这与实验也是一致的。由于是共振态，产生态的原子之间距离小于磁相干长度时应当不会产生什么的影响，所以得到居里-外斯温度几乎为零，高温超导掺杂Zn的NMR，SQUID的结果正是如此。至于Al和Li杂质的居里-外斯温度较高，我们前面已经作了分析，主要应当是由于价电子的不同所致。

# 第三部分

## 碳纳米管中的杂质效应



## 第七章 碳纳米管的杂质效应

1991 年 Iijima 采用电弧放电法制取  $C_{60}$  时, 发现阴极上出现了碳的新结构: 纳米碳管 [104]。纳米碳管出现后, 许多的实验测试发现其具有特殊的力学, 电磁学和化学性质。它的结构由类似石墨的六边形网格卷绕而成的中空多层管或单层管。碳管直径一般在纳米量级, 但碳纳米管的长度可以超过 1 个微米, 因此被认为是一种典型的准一维纳米材料。由于管中碳原子间距短, 碳 – 碳键的强度很大, 缺陷不易存在, 所以碳管具有极高的强度和韧性而同时其密度却很小。

单层碳管的性质相对比较简单, 我们重点讨论单层碳管。从电磁学性质上单层碳管可以分为两类: 金属型和半导体型。1992 年 Mintmire 就计算了碳管的能带结构, 从理论上预言了纳米碳管的直径和手征性 (chirality) 对其导电性起着主要的作用 [105], 但直到 1998 年 Wildoe 等人用 STM 测量碳管的态密度才的到证实 [106]。改变直径和手征性就可以改变其导电性, 不需要通过掺杂, 它可能成为制备纳米半导体器件的重要材料; 另外, 改变碳管的直径可以使半导体的能隙可以从 0 eV 变到 1 eV。碳管低温下的库仑阻塞效应 [107] 使之可以作为制作量子点的材料; 碳管电阻振幅随磁场变化很大 [108], 温度越低, 电阻改变越大, 可因外场而发生金属与半导体的转变; Service 指出碳管中的电子在室温下的弹道输运就类似光在光纤中无能量损失一样 [109], 所以金属碳管提供了一种力学性质好而且柔曲的电子波导管, 其传输电子波而无信息丢失的能力对量子计算机的开发很有吸引力 [110]; 碳管还有反常的抗磁性质等等, 这些特别的电磁特性给固体物理带来了新的空间。本章的主要参考书为 [111, 112, 113]

### §7.1 纳米碳管的结构和能带

碳管的结构由类似石墨结构的六边形网格卷绕而成的中空多层管或单层管, 如图 (7.1) 所示。在介绍纳米碳管结构之前, 首先介绍石墨的几何结构。碳原子的电子结构是  $1s^2 2s^2 2p^2$ 。在石墨中, 一个  $2s$  轨道和  $2p_x$  以  $2p_y$  轨道杂化形成三个  $sp^2$  杂化轨道。这三个轨道的夹角处于同一平面, 另一  $2p_z$  轨道则垂直于这一平面。 $sp^2$  杂化轨道在同一层的碳原子间形成很强的  $\sigma$  键, 而在层间则由  $2p_z$  轨道形成  $\pi$  键。相邻碳原子的  $\pi$  键交叠导致石墨具有良好的导电性, 其性能和导电较弱的金属差不多。石墨每个原胞有两个 C 原子, 我们称为 A 和 B。描述

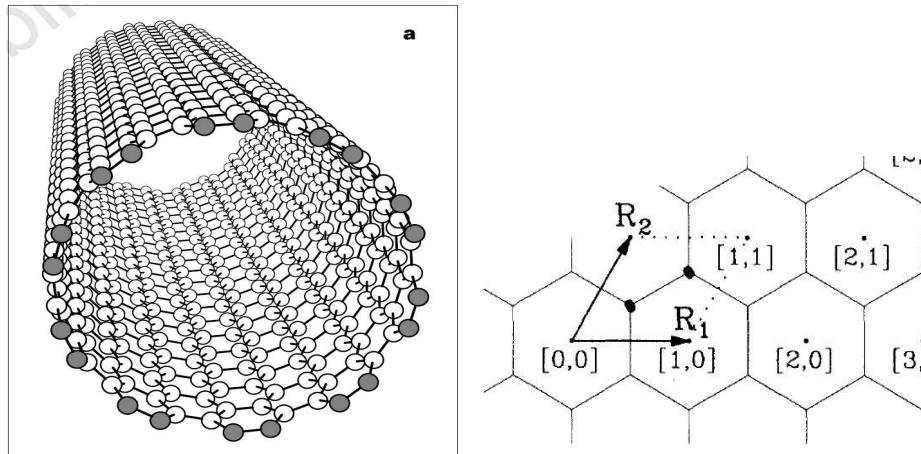


图 7.1: 左图: 手椅子型 [10,10] 碳管的几何形状, 图中用灰色表示的有 20 个原子和 10 个 C - C 键构成一个环, 引自 [114]。右图: 石墨平面上的基本矢量。

碳管可以从石墨平面出发在一方向上加上周期性性条件即可, 所以后面描述碳管的结构我们都采用把碳管沿轴向切开, 展成二维石墨平面的方式。对于石墨平面我们可以选择一二维的坐标就可以描述石墨上所有格点, 对于碳管也一样。我们首先选择一原胞的中心作为原点, 到任意一原胞的中心的矢量为  $\vec{R}(n_1, n_2)$ , 如图 (7.2) 所示, 当我们沿垂直于  $\vec{R}$  的方向卷石墨平面并使  $\vec{R}$  点与原点重合, 我们就得到了一种碳管。更加奇异的就是对于单层碳管, 几乎所有的电磁性质就由径向矢量  $\vec{R}$ (也称螺旋矢量) 确定了。我们定义图 (7.1) 中的两个矢量  $\vec{R}_1, \vec{R}_2$  作为基本矢量, 螺旋矢量可以用基矢表示:

$$\vec{R}(n_1, n_2) = n_1 \vec{R}_1 + n_2 \vec{R}_2 \quad (7.1)$$

实际上我们可以利用两基矢来描述石墨平面上的任意点。根据螺旋矢量  $\vec{R}(n_1, n_2)$  参数可以对单层碳管分类: 锯齿型 ( $n_2 = 0$ ), 手椅型 ( $n_1 = n_2$ ), 一般手征型 ( $n_1 \neq n_2 \neq 0$ )。其中对任意碳管  $[n_1, n_2]$ , 当  $n_1 - n_2$  为 3 的整数倍时是金属型, 其为他半导体型, 因而所有手椅型炭管都为金属型。

我们可以利用紧束缚模型计算碳管的能带, 图 (7.3) 给出手椅型 [10,10] 碳管的能带图, 只有两条能带在费米面上交叉, 其余都不通过费米面。因而在费米面附近态密度为常数。对于半导体型碳管没有能带穿过费米面, 费米附近态密度为零, 形成禁带。

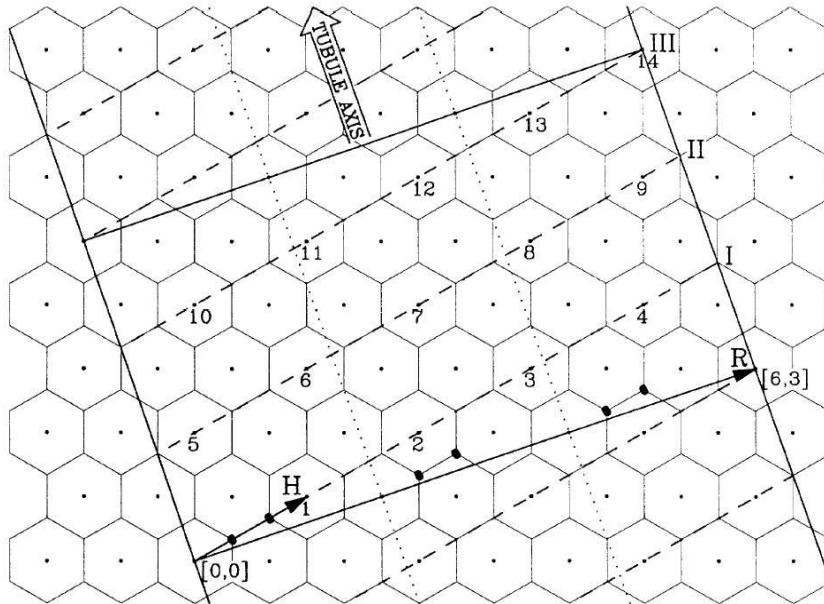


图 7.2: 碳管  $[6,3]$  展开成平面的示意图, 引自 [115]。

## §7.2 碳管的杂质效应

碳管不需要掺杂就可以是金属型, 半导体型, 取决于其几何结构。尽管碳 - 碳键很强, 不易掺杂, 但掺杂往往是制作器件的重要手段, 杂质和无序也不可能完全避免, 而且杂质还会强烈影响其输运性质 [116, 120], 尤其是对金属型碳管, 无序和杂质对电导有着重要的影响。目前主要是采用第一性原理 (*ab initio*) 数值模拟方法进行了大量研究 [117, 118, 119, 120, 121]。Carroll 比较了掺硼的碳管的与纯净碳管的态密度, 实验上在直径约 20 nm 的碳管中发现掺杂导致费米面附近出现了强的态密度峰, 但他们用第一性原理理论研究  $[6,6]$  型炭管, 表明强的受主态不能用单个的硼 (B) 或氮 (N) 替代碳原子来解释, 所以他们假定金属碳管中形成了  $BC_3$  结构的团簇来解释实验上看到的态密度峰 [122]; Czerw 等人用 STM 研究掺氮的直径约 20 nm 的碳管, 也发现了类似的态密度峰, 只是不像掺硼那么尖锐。同样他们利用第一性原理计算了掺氮的  $[10,10]$  和  $[17,0]$  型碳管的情况, 发现通过对半导体碳管掺氮可以使之变为金属型, 他们也声称均匀分布的单个的氮原子的施主型态不能解释实验上观测到的强的态密度峰, 因为它们在金属型碳管中共振态会退局域化到几个 Å。因此, 他们提出类似上面的 pyridine 型的杂质团簇结构来解释费米面附近的强峰 [118]; 与此相反, Choi 用同样方

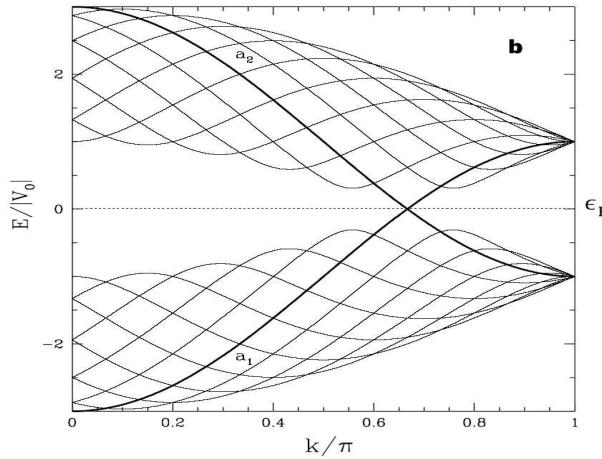


图 7.3: 手椅子型 [10,10] 碳管的能带结构, 粗黑线表示的  $a_1$  和  $a_2$  带在费米面上交叉, 引自 [114]。

法, 在 [10,10] 型碳管中掺杂替代性杂质硼和氮以及局域的结构缺陷 Stone-Wales 缺陷 (pentagon-heptagon-pair defects), 还有空洞, 这些杂质都会产生共振态并削减碳管的电导 [120], 在杂质硼的附近能够产生局域态的强峰; 类似的, Baierle 在 [6,6] 手椅型碳管中计算掺单杂质硅 (Si) 原子可以在费米面上方产生清晰的局域态密度峰 [123]。

Harigay 利用紧束缚模型研究了碳管的格点无序效应 [125], Kostyrko 采用传输矩阵方法研究了反射系数 [124]; 碳管上空洞对电导的影响 [126, 127]。Kaun 分析掺杂 N 的碳管的电流 - 电压特性, 对锯齿型半导体管, 掺杂 N 会使电流增强, 随着掺杂浓度增加, 半导体管可以表现出金属行为, 这些非线性的电流 - 电压行为可以通过偏压改变载流能带的变化来理解。对于手椅型金属碳管, 替代杂质会对载流子产生背向散射, 从而降低电导 [121]。Lammer 发现对碳管掺杂 N 和 B, 微观的不均匀性要比大块的半导体影响大的多, 采用自洽的紧束缚技术, 研究了重掺杂的碳管, 发现自发形成了类似量子点链的结构; 在考虑了离散的杂质时, 发现了简单的束缚态的尺寸和能量的标度特性 [119]。

### §7.3 碳管的单杂质研究

一般而言利用第一性原理计算的碳管的直径往往远小于实际碳管的, 而我们知道碳管的直径对许多性质都有着重要影响。我们有必要对不同直径的碳管, 不

同杂质散射势进行研究。本章我们采用 T 矩阵方法 [128] 计算单层碳管有单杂质时的态密度。对于半导体管单杂质能在能隙内产生一束缚态，而在金属管中则产生共振态。而且共振峰会随着管径的增加而变得尖锐，也更接近费米面；对于磁性杂质共振态关于费米面对称。我们还研究了杂质势对不同的子格的影响；而且要对文献 [118, 122] 和 [120, 123] 的关于单杂质能否产生尖锐共振峰的分歧进行讨论。

碳管的长度一般远远大于其直径，因而边端效应可以忽略不计；而且我们忽略  $\pi$  和  $\sigma$  轨道由于管表明的弯曲造成的杂化，只考虑  $\pi$  能带。单层碳管可以用  $\pi$  带的紧束缚模型描述 [115, 129]。本文我们针对锯齿型碳管计算单杂质效应，碳管的长度假设为无限长。以杂质的格点作为坐标原点。局域态密度用纯净碳管的格林函数和 T 矩阵来表示。

### §7.3.1 非磁性单杂质

首先我们研究非磁性杂质，哈密顿量可以写成：

$$\begin{aligned} H &= H_0 + H_I, \\ H_0 &= t \sum_{\mathbf{r}, \delta} [a_{\mathbf{r}+\delta}^\dagger b_\mathbf{r} + h.c.], \\ H_I &= V \delta(0) a_0^\dagger a_0, \end{aligned} \quad (7.2)$$

这里  $H_0$  是纯净碳管的哈密顿量， $a$  和  $b$  分别表示 A 和 B 子格上电子的湮灭算符。每个 A 子格上的碳原子的最近邻有三个 B 子格的碳原子，反之每个 B 子格最近邻有 3 个 A 子格碳原子。对空间  $r$  求和包括所有碳管的原胞， $\vec{R}_1$  和  $\vec{R}_2$  是前面介绍的基矢。 $H_I$  表示杂质的哈密顿量，它可以用一  $\delta$  函数来表示，这里假定杂质位于 A 子格上， $V$  表示杂质的强度。

对  $H_0$  作傅立叶变化可以实现对角化，

$$a_k = \frac{1}{\sqrt{M}} \sum_k e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} a_\mathbf{r} \quad (7.3)$$

$$b_k = \frac{1}{\sqrt{M}} \sum_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}+\delta)} b_{\mathbf{r}+\delta} \quad (7.4)$$

$$H_0 = t \sum_k [a_k^\dagger b_k \gamma(k) + h.c.] \quad (7.5)$$

其中， $M$  是  $A$  格点的数目。

$$\gamma(k) = \sum_{\delta} e^{ik \cdot \delta} \quad (7.6)$$

经过玻戈留玻夫变换， $H_0$  被对角化成：

$$H_0 = \sum_k [E_{\alpha}(\mathbf{k}) \alpha_{\mathbf{k}}^{\dagger} \alpha_{\mathbf{k}} + E_{\beta}(\mathbf{k}) \beta_{\mathbf{k}}^{\dagger} \beta_{\mathbf{k}}] \quad (7.7)$$

其中，

$$E_{\alpha}(\mathbf{k}) = -t|\gamma(\mathbf{k})|, E_{\beta}(\mathbf{k}) = t|\gamma(\mathbf{k})| \quad (7.8)$$

此时我们得到的二维石墨平面上的对角化的哈密顿量，而对于碳管，由于沿圆周方向的周期性结构，此方向的动量取值是离散的。我们下面就利用广义的洛赫定理来得到任意手征形式的单层碳管的色散关系。

我们定义  $N$  为  $n_1, n_2$  的最大公约数。存在矢量  $\vec{H} : |H \times \vec{R}| = N |\vec{R}_1 \times \vec{R}_2|$ ，如图 (7.2) 所示，其中  $|\vec{R}_1 \times \vec{R}_2|$  为碳管原胞的面积。矢量  $\vec{H}$  可以表示成：

$$\vec{H}(p_1, p_2) = p_1 \vec{R}_1 + p_2 \vec{R}_2 \quad (7.9)$$

其中：

$$p_2 n_1 - p_1 n_2 = \pm N \quad (7.10)$$

为确保唯一性，我们限制  $n_1 \geq n_2 \geq 0, p_1 \geq 0, p_2 \geq 0$ ，而且上式只取正号，选择  $(p_1, p_2)$  产生最小的  $|H|$ 。通过两种操作可以把原点移到炭管的任何碳原子上：转动和平移，沿矢量  $\vec{H}$  方向平移和  $\vec{R}$  方向转动，而动量即沿这两方向分解，如图 (7.2) 所示。我们可以得到沿  $\vec{R}$  方向的周期是  $N$ ，定义  $\kappa$  为沿  $\vec{H}$  方向的连续波矢，代入 7.8，我们可以得到单层碳管的色散关系 [114]：

$$\begin{aligned} \epsilon_n = & \pm t \left\{ 3 + 2 \cos \left( \frac{n_1 \kappa - 2\pi n p_1}{N} \right) + 2 \cos \left( \frac{n_2 \kappa - 2\pi n p_2}{N} \right) \right. \\ & \left. + 2 \cos \left( \frac{(n_1 + n_2) \kappa - 2\pi n(p_1 + p_2)}{N} \right) \right\}^{1/2}, \end{aligned} \quad (7.11)$$

其中， $n = 0 \cdots N$ 。

系统格林函数定义为：

$$G(r\tau, r'\tau') = - \langle T_{\tau} [c_r(\tau) c_{r'}^{\dagger}(\tau')] \rangle \quad (7.12)$$

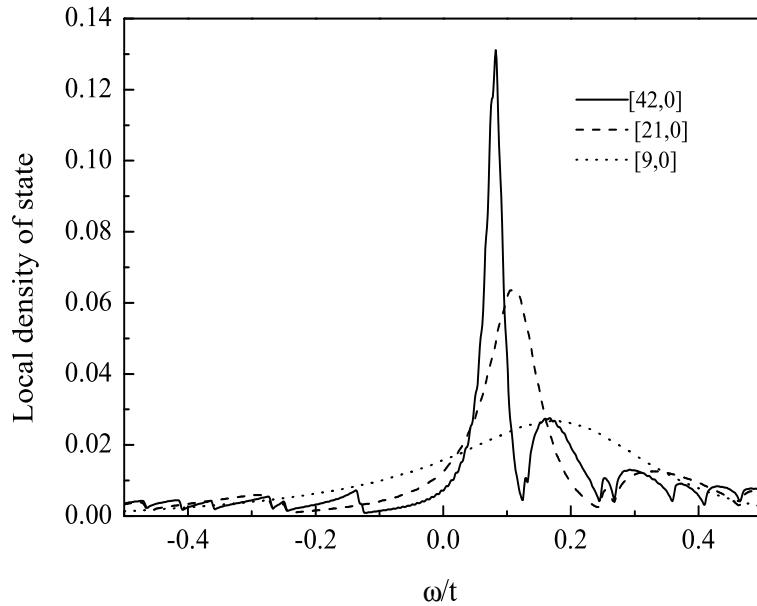


图 7.4: 锯齿型单层碳管参数  $[n_1, 0]$  从  $[9,0]$  变到  $[42,0]$ ，散射势  $V = 10t$ ，杂质点上共振峰从高频往低频移动，而且变得尖锐，对管径较大的碳管，会有多个小峰出现。

$$\text{这里 } c_r^\dagger = \begin{bmatrix} a_{r\uparrow}^\dagger & b_{r\downarrow}^\dagger \end{bmatrix}, \quad c_r = \begin{bmatrix} a_{r\uparrow} \\ b_{r\downarrow} \end{bmatrix}.$$

采用 T 矩阵形式，格林函数可以写成：

$$G(r, r', i\omega_n) = G^0(r, r', i\omega_n) + G^0(r, 0, i\omega_n)T(0, 0, i\omega_n)G^0(0, r', i\omega_n), \quad (7.13)$$

其中， $G^0(r, r', i\omega_n)$  是自由格林函数， $T(0, 0, i\omega_n)$  是杂质的散射矩阵。定义  $g_{ij}(r, r', i\omega_n)$  作为矩阵元  $G^0(r, r', i\omega_n)$  而  $i, j = 1$  或  $2$ ，以及  $g_{11}(r, r', i\omega_n) = g_{22}(r, r', i\omega_n)$ ， $T$  矩阵有简单的形式：

$$T(0, 0, i\omega_n) = \frac{1}{V^{-1} - g_{11}(0, 0, i\omega_n)} \frac{1 + \sigma_3}{2}, \quad (7.14)$$

其中， $\sigma_3$  是泡利矩阵，从  $G(r, r, i\omega_n)$ ，我们可以得到任意格点的局域态密度，既然我们只关心杂质效应，我们考虑杂质对态密度的改变：

$$\delta n_A(r, \omega) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} \left[ \frac{g_{11}(r, 0, \omega)g_{11}(0, r, \omega)}{V^{-1} - g_{11}(0, 0, \omega)} \right], \quad (7.15)$$

$$\delta n_B(r, \omega) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} \left[ \frac{g_{21}(r, 0, \omega)g_{12}(0, r, \omega)}{V^{-1} - g_{11}(0, 0, \omega)} \right]. \quad (7.16)$$

对于纯净碳管有对称性： $g_{11}(0, r, \omega) = g_{11}(r, 0, \omega)$  和  $g_{12}(0, r, \omega) = g_{21}(r, 0, \omega)$ . 在图 (7.4)，我们给出不同管径的碳管在费米面附近的态密度。对于细碳管共振态谱宽很宽，这和 Czerw 和 Carroll 的结果一致 [118, 122]，他们声称单杂质不能在金属型碳管中产生尖锐的共振态。随着管径的增加，共振峰也变得尖锐，也更加接近费米面。对于 [42,0] 型碳管，费米面附近产生了非常尖锐的共振态，以及一些小的共振峰，这一特征很特别，以前没有报道过，实验上应当可以观测到。

我们可以定性地讨论这一问题，根据等式 (7.15)。对于大管径碳管，我们定义频率  $\omega_{re}$  满足  $\varepsilon - Re[g_{11}(0, 0, \omega_{re})] = 0$ ， $\omega_{re}$  成为共振频率，因此，不管共振峰尖锐还是平坦，值  $\delta n_a(r, \omega_{re})$  都近似是共振的高度，等式 (7.15) 表示成：

$$\delta n_A(r, \omega_{re}) = -\frac{1}{\pi} \frac{(Re[g_{11}(r, 0, \omega_{re})])^2 - (Im[g_{11}(r, 0, \omega_{re})])^2}{Im[g_{11}(0, 0, \omega_{re})]}. \quad (7.17)$$

根据该式，共振峰的高度近似正比于  $g_{11}(0, 0, \omega_p)$  虚部， $g_{11}(0, 0, \omega_p)$  的虚部反比于金属管的管径 [131]。因而，随着管径的增加，共振峰高度也增加。对于确定强度的散射势，管径越大，共振峰也越高，也越容易观测到。

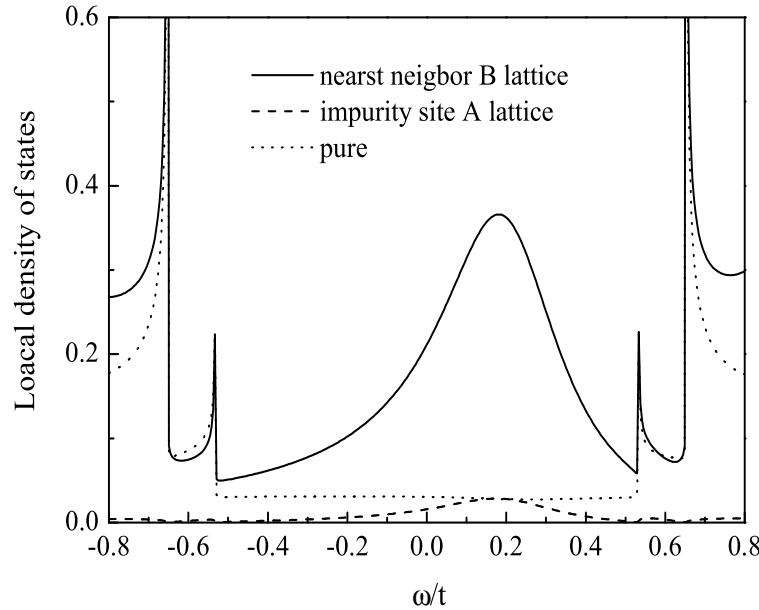


图 7.5：共振峰在杂质最近邻的 B 格点上比杂质点 A 格点更强，在 A 格点上的态密度有可能比纯净碳管的还要低，虚线给出的是同样管径的纯净碳管的态密度。此 B 格点与杂质 A 格点的键与管轴成 30 度夹角。

必须注意的是杂质效应在 A 和 B 子格上差异很大，尽管对于纯净碳管子格上态密度是一样的。但杂质的引入破坏了子格的对称性，我们下面描述其主要特

征。研究不同子格上的态密度是有意思的问题，结果在图 (7.5) 显示，对于不同半径的单层碳管，我们有类似的结果。有意思的是杂质（假定位于 A 格点）对态密度的影响在 B 子格上更明显，这与文献 [127] 的结果一致。可以简单理解为当杂质势比较强时，导电电子被推到其近邻原子上。我们现在讨论文献 [122, 118] 与 [123, 120] 的分歧。根据我们的数值结果，共振峰高度在杂质点上很小，而在杂质的近邻却很明显。实际上，共振峰是在与杂质不同的子格上才明显，认为单杂质不能产生尖锐的共振峰可能是只考虑了杂质所在的格点的态密度，而没有考虑杂质近邻格点；另外我们可以看出当管径很小时，共振峰离费米面远，同时共振峰还很平坦，这也可能是某些第一性原理方法得不到单杂质产生尖锐共振峰的原因。

对半导体管，费米面附近有能隙，在等式 (7.15) 的分母上是实数，当能量在能隙范围内，特别是如果分母为零， $G^0(r, r, i\omega_n)$  或  $T(0, 0, i\omega_n)$  的极点，在能隙内形成了束缚态，态密度表现为  $\delta$  函数形式，我们得到：

$$\delta n_A(r, \omega) = -\frac{[g_{11}(r, 0, \omega_p)]^2}{g'_{11}(0, 0, \omega_p)} \delta(\omega - \omega_p), \quad (7.18)$$

' 表示对频率  $\omega$  求微分，极点  $\omega_p$  由下式确定：

$$V^{-1} - g_{11}(0, 0, \omega_p) = 0. \quad (7.19)$$

如果  $\omega_p$  靠近费米面，能近似表示成： $\omega_p \simeq V^{-1}/g'_{11}(0, 0, 0)$ 。

另外，杂质对态密度的改变当然还依赖于杂质势的强弱，在图 (7.6)，我们给出锯齿型 [9,0]，在不同杂质势下的态密度，发现随着杂质势的增强，共振峰会向费米面移动，变得更对称。尽管共振峰态密度权重增加，高度却减小。随着强度的进一步增加，费米面附近的态密度改变却很小。当杂质势弱时，它对费米面附近的导电电子的影响也就很弱。这与实验符合得很好。金属碳管是很好的导体，例如杂质散射势在  $3.3t \sim 10eV$ ，对大多数金属而言这是一强散射势，而它对金属碳管费米面影响甚小，只在费米面很远的地方产生一平坦的峰。这说明碳管对杂质势不敏感。只有非常强的势才能产生明显的共振散射。

总之，半导体碳管掺杂非磁性杂质在能隙内会出现束缚态；而且理论上对于任意弱的的散射势都可以导致束缚态的存在，这是由于格林函数的  $g_{11}(0, 0, \omega)$  在能隙的边缘是发散的，等式 (7.19) 对任意散射势总有解。但实际上，当散射势很

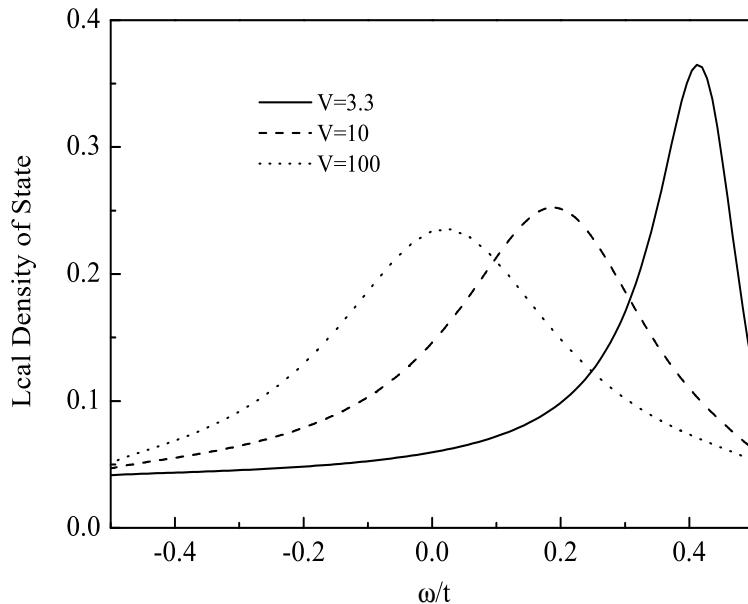


图 7.6: 杂质散射势  $V$  以  $t$  为单位, 最近邻 B 格点随着杂质散射强度的增加, 共振峰向费米面移动, 共振峰变得相对费米面更加对称。尽管共振峰的谱权重和宽度增加, 但峰的高度反而下降。此格点与杂质点的连线平行于管轴方向。

弱时, 由于频率离能带边缘的范霍夫奇点很近, 极点会融入奇点而消失。随着杂质浓度的增加, 能隙内分离能级增多, 可以形成费米面附近的杂质能带, 导致半导体金属相变。而金属型碳管会出现共振态, 共振态的性质依赖于管径, 杂质散射势的强度以及所在原胞的子格点。

### §7.3.2 磁性单杂质

至于磁性单杂质, 我们只考虑经典磁性杂质, 即磁性杂质采用经典自旋, 对于自旋比较大的磁性离子将是比较好的近似。哈密顿量可以写成:

$$H_I = -J \sum_{\alpha\beta} \mathbf{S}_0 \cdot a_{0\alpha}^\dagger \frac{\sigma_{\alpha\beta}}{2} a_{0\beta}, \quad (7.20)$$

这里  $J$  是自由电子与局域自旋的耦合常数,  $\mathbf{S}_0$  是局域自旋。

我们定义格林函数  $c_r^\dagger = [a_{r\uparrow}^\dagger \ a_{r\downarrow}^\dagger \ b_{r\uparrow}^\dagger \ b_{r\downarrow}^\dagger]^T$  和  $c_r = [a_{r\uparrow} \ a_{r\downarrow} \ b_{r\uparrow} \ b_{r\downarrow}]^T$ , 类似文献 [130], 我们采用类似式 (7.12) 的方式定义格林函数。

同样, 定义  $g_{ij}(r, r', i\omega_n)$  作为格林函数矩阵  $G^0(r, r', i\omega_n)$  的矩阵元, 而  $i, j =$

1 … 4。这里，T 矩阵对经典自旋取平均，

$$T(i\omega_n) = \begin{bmatrix} \frac{G_{11}^0(0,0,i\omega_n)}{(JS/4)^{-2}-G_{11}^{02}(0,0,i\omega_n)}\sigma_0 & 0 \\ 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (7.21)$$

这样，杂质导致态密度的改变为：

$$\delta\rho_{A\sigma}(r,\omega) = -\frac{1}{\pi}Im\left[\frac{g_{11}^2(r,0,\omega)g_{11}(0,0,\omega)}{B_{eff}^{-2}-g_{11}^2(0,0,\omega)}\right], \quad (7.22)$$

$$\delta\rho_{B\sigma}(r,\omega) = -\frac{1}{\pi}Im\left[\frac{g_{31}(r,0,\omega)g_{11}(0,0,\omega)g_{13}(0,r,\omega)}{B_{eff}^{-2}-g_{11}^2(0,0,\omega)}\right]. \quad (7.23)$$

其中， $B_{eff} = -JS/4$ ，和  $\sigma = \uparrow$  和  $\downarrow$ 。

与单非磁性杂质类似，在半导体能隙的内部，等式 (7.22) 能简化为

$$\delta\rho_A(r,\omega) = -\frac{1}{2}\frac{g_{11}^2(r,0,\omega)}{g_{11}'(0,0,\omega)}\delta(\omega-\omega_p) \quad (7.24)$$

极点  $\omega_p$  由下式确定：

$$|g_{11}(0,0,\omega_p)| = B_{eff}^{-1}. \quad (7.25)$$

在费米面附近，近似有  $\omega_p \simeq B_{eff}^{-1}/|(g_{11}'(0,0,0))|$ 。

单层碳管中磁性杂质对态密度的改变类似与非磁性杂质，如图 (7.7)。差别是共振峰是对称的。势越强，共振峰越接近费米面，也越尖锐。

现在我们讨论该模型的应用，尽管是单杂质模型，杂质势是  $\delta$  函数，对实际系统如果杂质势是短程的，该模型是有效的。特别是，对于碳管而言，碳-碳键很强，杂质的掺入对碳管的网络结构改变很小。因而替代型杂质如  $B$ ,  $N$  和  $Si$  等可以有效地描述。 $B$  原子的掺入会强烈地排斥传导电子，因而作用势为正，而  $N$  和  $Si$  原子则吸引电子，势是负的，只是  $N$  原子产生的势比  $Si$  原子要强。对空洞，它不仅排斥电子也排斥空穴。我们在 Nambu 空间写哈密顿量，势对电子和空穴对称，更象是一磁性杂质。杂质态密度也应当是关于费米面对称的。

## §7.4 小结

我们利用格林函数微扰方法研究了碳管的单杂质效应。我们的结论是杂质对半导体和金属碳管的态密度影响不同，杂质在半导体管中会形成束缚态，而且理论上是对任意强度的散射势都可以，在金属管中形成共振态；杂质对态密度的影

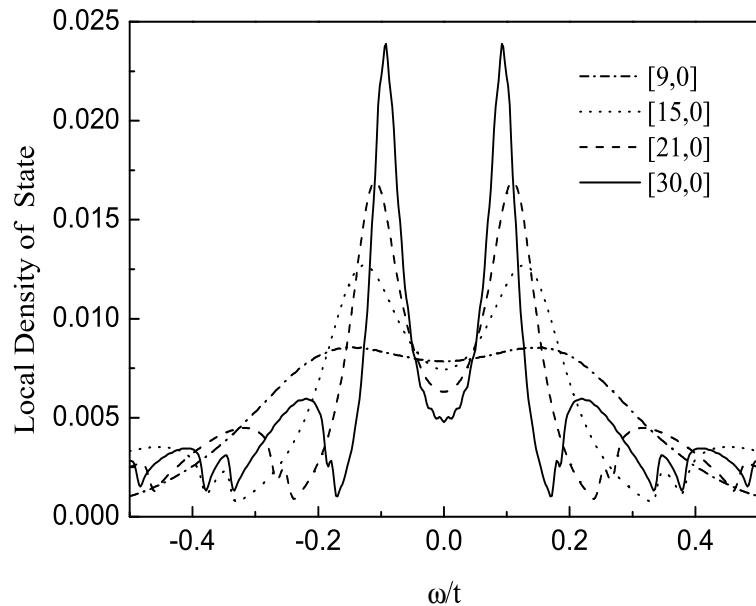


图 7.7: 磁性杂质的共振峰关于费米面对称, 半径越大的碳管共振峰也越尖锐, 也越靠近费米面, 这与非磁性杂质类似。

响还与碳管的半径以及杂质所在的子格点有关, 单杂质在大管径的金属管中可以产生明显的共振峰; 杂质散射势一定, 管径增大, 共振峰向费米面移动; 杂质产生的共振峰的高度在其最近邻格点上最大。我们的方法可以计算任意手征型的碳管的稀疏杂质效应。

## 第四部分

### 总结



## 第八章 总结和展望

本文研究了氧化铜平面上的强非磁性杂质效应对 NMR 谱的贡献和单层碳管中的磁性和非磁性杂质对系统态密度的影响。超导中的非磁性杂质效应首先从 d - 波的 BCS 模型出发，强的非磁性杂质用一  $\delta$  函数描述。利用有限温度关联函数和 T 矩阵方法，研究了杂质共振态对自旋 - 晶格弛豫和 Knight 位移的贡献。我们发现共振态在一定的温度范围内等效为一磁矩，对自旋 - 晶格弛豫  $(T_1 T)^{-1}$  的贡献随温度是非单调的，从临界转变温度开始基本遵从居里形式，达到最大值以后开始下降，一直到零。我们把它达到最大值时的温度定义为实验上的所谓自旋冻结的温度，得到了自旋冻结温度与共振频率的关系，利用共振频率计算所得冻结温度与实验一致。类似地对 Knight 位移在一定温度范围内满足居里定律。为简单起见我们的模型没有涉及赝能隙，所以我们利用 ARPES 得到的色散关系，从磁化率我们计算了共振态的有效磁矩，发现理论计算的有效磁矩和实验上测得的过掺杂区的值符合的很好。在我们的工作以前，共振态对系统磁性的贡献往往被忽略，实验上观测到掺非磁性杂质的高温超导的磁化率呈居里 - 外斯形式完全归结为杂质诱导出局域磁矩，尽管可以解释磁化率，但与一些实验产生矛盾。我们的理论结果能很好地解决这些矛盾。

对于单层碳管，我们利用格林函数微扰方法研究了锯齿型碳管的磁性和非磁性单杂质效应，发现杂质对半导体和金属碳管的态密度影响不同，而且理论上在半导体管中任意强度的散射势都可以形成束缚态，在金属管中形成共振态；杂质对态密度的影响还与碳管的半径以及杂质所在的子格点有关，单杂质在大管径的金属管中可以产生明显的共振峰；杂质散射势一定，管径增大，共振峰向费米面移动；杂质产生的共振峰的高度在其最近邻格点上最大。我们的方法可以计算任意手征型的碳管的稀疏杂质效应。

在研究高温超导中的非磁性杂质效应时，我们研究的系统是处于超导态，而且在定量计算共振态的影响磁矩时，采用的哈密顿量没有赝能隙存在，所以对比实验结果只能在高温超导的过掺杂区。由于赝能隙是高温超导研究中的一重要方向，研究其机制对揭示高温超导是关键。在正常态的赝能隙区存在与超导态类似的现象和问题，我们相信赝能隙区非磁性杂质的散射导致的共振态对磁化率也一定有贡献。困难是目前还没取得共识的描述赝能隙的理论模型，但我们可以采用

最简单的引入赝能隙的 d-density wave(DDW) 模型。我们不难想象其结果应当与超导态类似，因为赝能隙与高温超导能隙一样具有 d 波对称性。在赝能隙区由于高温超导的自旋涨落很强，研究模型应当考虑自旋涨落的效应，处于赝能隙区的系统是更具挑战性的研究对象。

另外，由于高温超导的母体是反铁磁电荷转移型绝缘体，掺杂以后反铁磁背景仍然存在，非磁性杂质会影响反铁磁背景，使得情况变的复杂。我们发现费米面附近的共振态等效为一局域磁矩并不需要系统处于超导态，为了进一步检验费米面附近共振态对系统磁性的贡献，我们建议在石墨或金属碳管中非磁性杂质也能产生共振态，此时没有反铁磁背景，我们应当容易得到共振态对磁化率的贡献。

## 附录一 d- 波超导的 T 矩阵

T 矩阵方法是研究杂质系统的重要工具。假定系统的哈密顿量为  $H = H_0 + V$ ，其中  $H_0$  是没有杂质时系统的哈密顿量，而  $V$  是杂质的贡献。根据  $H_0$  我们得到纯净系统的自由格林函数，杂质作为微扰，得到有杂质系统的格林函数。下面我们讨论在 Nambu 空间 d- 波超导系统的 T 矩阵计算。

根据 Dyson 方程，系统的格林函数  $G(r, r', \omega)$  与自由格林函数  $G^0(r, r', \omega)$  满足下面的关系：

$$G(r, r', \omega) = G^0(r, r', \omega) + G^0(r, 0, \omega)VG(0, r', \omega) \quad (\text{A.1})$$

系统格林函数同时出现在等式的两边，因而是一迭代方程，如果令上式的  $r = 0$ ，我们得到：

$$G(0, r', \omega) = \frac{1}{(1 - G^0(0, 0, \omega)V)}G^0(0, r', \omega) \quad (\text{A.2})$$

再代入式 (A.1)，得到下面的表达式：

$$G(r, r', \omega) = G^0(r, r', \omega) + G^0(r, 0, \omega)V\frac{1}{(1 - G^0(0, 0, \omega)V)}G^0(0, r', \omega) \quad (\text{A.3})$$

即用自由格林函数和杂质  $V$  表示的系统格林函数。因为自由格林函数是已知的，而杂质的散射势我们也容易得到。我们把上式写成 T 矩阵表示形式，即：

$$G(r, r', \omega) = G^0(r, r', \omega) + G^0(r, 0, \omega)T(0, 0, \omega)G^0(0, r', \omega) \quad (\text{A.4})$$

而  $T(0, 0, \omega)$  就是位于 (0,0) 点的杂质的 T 矩阵，我们后面简写为  $T(\omega)$ 。

对于纯净的 d- 波超导系统，我们得到其格林函数为：

$$G^0(k, z) = \frac{z - \xi_k \tau_3 + \Delta_k \tau_1}{-(-z^2 + \xi_k^2 + \Delta_k^2)} \quad (\text{A.5})$$

这里  $\xi_k$  正常态的色散关系， $\tau_1$  和  $\tau_3$  是泡利矩阵， $\tau_0$  是单位矩阵；而  $\Delta_k = \frac{1}{2}\Delta(T)(\cos k_x - \cos k_y)$  是 d - 波超导体的温度依赖的能隙。 $G^0(r, r', \omega)$  可以通过对  $G^0(k, \omega)$  作傅立叶变换得到。

如果我们假定电子与空穴对称，由于系统的能带宽度通常是电子伏特量级，因而远远大于我们关心的的温度范围，我们可以取带宽为无限大的近似。再定

义： $c = 1/(\pi N_F V_0)$ ，其中， $N_F$  为正常态费米面上的态密度， $V_0$  是杂质对电子的散射势，于是  $V = V_0 \tau_3$ 。式 (A.2) 可以表示成：

$$G(0, r', \omega) = G^0(0, r', \omega) + c^{-1} G^0(\omega) \tau_3 G^0(0, r', \omega) \quad (\text{A.6})$$

其中：

$$G^0(\omega) = c V_0 G^0(0, 0, \omega) = c V_0 \frac{1}{V} \sum_k G^0(k, \omega) \quad (\text{A.7})$$

而对  $k$  求和我们可以用积分表示：

$$\begin{aligned} G^0(\omega) &= \frac{1}{2\pi N_F V} \text{Tr} \sum_k G^0(k, \omega) = \frac{1}{4\pi^2 N_F} \text{Tr} \int d\varphi \int N_\xi d\xi G^0(\xi, \varphi, \omega) \\ &\simeq \frac{1}{2\pi} \text{Tr} \left\langle \int d\xi G^0(\xi, \omega) \right\rangle_\varphi \end{aligned} \quad (\text{A.8})$$

其中  $\langle \rangle_\varphi$  是对费米面上不同方向作角平均，Tr 是对矩阵求迹。当条件：1) 电子与空穴对称；和 2) 序参量有奇对称性满足时， $G^0(0, 0, \omega)$  为对角矩阵。于是我们有：

$$G(0, r', \omega) = \frac{c}{c - G^0(\omega) \tau_3} G^0(0, r', \omega) \quad (\text{A.9})$$

根据式 (A.4)：

$$T(\omega) = \frac{1}{(V_0^{-1} \tau_3 - G^0(0, 0, \omega))} = \frac{c V_0 \tau_3}{c - \tau_3 G^0(\omega)} = T_0 + T_3 \tau_3 \quad (\text{A.10})$$

其中：

$$\begin{aligned} T_0 &= \frac{1}{\pi N_F} \frac{G^0(\omega)}{c^2 - G^{02}(\omega)}, \\ T_3 &= \frac{1}{\pi N_F} \frac{c}{c^2 - G^{02}(\omega)} \end{aligned} \quad (\text{A.11})$$

## 附录二 经典自旋磁性杂质的 T 矩阵

通常我们所谓磁性杂质，一般是指净自旋不为零的磁性杂质原子。我们这里自旋是作为经典自旋处理的，即  $J \rightarrow 0$ ,  $S \rightarrow \infty$  但  $JS$  的积为有限值，在此极限下，自旋的量子性质被完全忽略，局域自旋与一局域磁场等价。我们假定局域自旋位于坐标原点  $(0,0)$ 。我们首先来看传导电子与局域自旋的相互作用哈密顿量：

$$H_{sd} = -J \int dr \delta(r) \mathbf{S}(r) \cdot c_r^\dagger \frac{\sigma}{2} c_r \quad (\text{B.1})$$

我们在 Nambu 空间定义算符：

$$C_r^\dagger = \begin{pmatrix} c_{r\uparrow}^\dagger & c_{r\downarrow}^\dagger \end{pmatrix}, \quad C_r = \begin{pmatrix} c_{r\uparrow} \\ c_{r\downarrow} \end{pmatrix} \quad (\text{B.2})$$

再定义格林函数：

$$G(r\tau, r'\tau') = -\langle T[c_r(\tau)c_{r'}^\dagger(\tau')] \rangle \quad (\text{B.3})$$

我们得到系统格林函数的 Dyson 形式：

$$G(r, r', i\omega_n) = G^0(r, r', i\omega_n) + G^0(r, 0, i\omega_n) \frac{J\mathbf{S} \cdot \sigma}{2} G(0, r', i\omega_n) \quad (\text{B.4})$$

与附录一类似，我们得到系统格林函数以自由格林函数和 T 矩阵表示的形式：

$$G(r, r', i\omega_n) = G^0(r, r', i\omega_n) + G^0(r, 0, i\omega_n) T(i\omega_n) G^0(0, r', i\omega_n) \quad (\text{B.5})$$

其中 T 矩阵为：

$$T(i\omega_n) = \frac{J\mathbf{S} \cdot \sigma}{2} [1 - \frac{J\mathbf{S} \cdot \sigma}{2} G^0(0, 0, i\omega_n)]^{-1} \quad (\text{B.6})$$

我们定义： $F(i\omega_n) = G^0(0, 0, i\omega_n)$ ，并且有  $F(i\omega_n) = G_{11}^0(0, 0, i\omega_n)I = G_{22}^0(0, 0, i\omega_n)I$ ，其中  $I$  为单位矩阵，再利用等式：

$$\begin{aligned} (\mathbf{S} \cdot \sigma) G^0(0, 0, i\omega_n) &= G^0(0, 0, i\omega_n)(\mathbf{S} \cdot \sigma), \\ (\mathbf{S} \cdot \sigma)^2 &= S^2 I \end{aligned} \quad (\text{B.7})$$

T 矩阵可以简化成：

$$\begin{aligned} T(i\omega_n) &= \frac{J\mathbf{S} \cdot \boldsymbol{\sigma}/2[1 + J\mathbf{S} \cdot \boldsymbol{\sigma}F(i\omega_n)/2]}{[1 - J\mathbf{S} \cdot \boldsymbol{\sigma}F(i\omega_n)/2][1 + J\mathbf{S} \cdot \boldsymbol{\sigma}F(i\omega_n)/2]} \\ &= \frac{J\mathbf{S} \cdot \boldsymbol{\sigma}/2 + (JS/2)^2F(i\omega_n)}{[1 - (JS/2)^2F^2(i\omega_n)]} \end{aligned} \quad (\text{B.8})$$

再对经典自旋平均，由于：

$$\langle \mathbf{S} \cdot \boldsymbol{\sigma} \rangle = 0 \quad (\text{B.9})$$

我们得到对自旋平均以后的 T 矩阵：

$$\langle T(i\omega_n) \rangle = \frac{(JS/2)^2F(i\omega_n)}{[1 - (JS/2)^2F^2(i\omega_n)]} \quad (\text{B.10})$$

代入系统格林函数的表示式：

$$G(r, r', i\omega_n) = G^0(r, r', i\omega_n) + G^0(r, 0, i\omega_n) \langle T(i\omega_n) \rangle G^0(0, r', i\omega_n) \quad (\text{B.11})$$

## 参考文献

- [1] Gang Xiao, F. H. Streitz, A. Gavrin, Y. W. Du, and C. L. Chien Phys. Rev. B **35**, 8782 (1987).
- [2] H. Alloul, P. Mendels, H. Casalta, J. F. Marucoco, and J. Arabski Phys. Rev. Lett. **67**, 3140 (1991).
- [3] G. V. M. Williams and J. L. Tallon and R. Jupree, Phys. Rev. B **61**, 4319 (2000).
- [4] S. H. Pan, E. W. Hudson, K. M. Lang, H. Eisaki, S. Uchida and J. C. Davis, Nature **403**, 746 (2000).
- [5] A. Polkovnikov, S. Sachdev, and M. Vojta, Phys. Rev. Lett. **86**, 296 (2001).
- [6] J. X. Zhu and C. S. Ting, Phys. Rev. B **64**, 060501 (2001).
- [7] I. Martin, A. V. Balatsky, and J. Zaanen Phys. Rev. Lett. **88**, 097003 (2002).
- [8] T. Xiang, Y. H. Su, C. Panagopoulos, Z. B. Su, and L. Yu Phys. Rev. B **66**, 174504 (2002).
- [9] E.W. Hudson, V. Madhavan, K. McElroy, J.E. Hoffman, K.M. Lang, H. Eisaki, S. Uchida, J.C. Davis, Physica B **329-333**, 1365-1366 (2003).
- [10] J. Boroff, W.A. MacFarlane, H. Alloul, P. Mendels, N. Blanchard, G. Collin, and J.-F. Marucco Phys. Rev. Lett. **83**, 4381 (1999) ibid. **86**, 4116, (2001)
- [11] 高温超导基础研究, 周午纵和梁维耀主编, 上海科学技术出版社, (1999).
- [12] 高温超导物理, 韩汝珊著, 北京大学出版社, (1998).
- [13] J.G. Bednortz and K. A. Muller, Z.Phys. B **64**,189 (1986).
- [14] M. K. Wu,J. R. Ashburn, C. J. Torng, P.H.Hor, R.L. Meng, L. Gao, Z. J. Huang, Y.Q. Wang, and C. W. Chu, Phys. Rev. Lett. **58**,908(1987).
- [15] 赵忠贤等, 科学通报 **32**, 412(1987).
- [16] H. Maeda, Y. Tanaka,M. Fukutomi, and T. Asano, Jpn.J.App.Phys.Lett.,**27**, L209 (1988).
- [17] M. G. Smith, A. Manthiram,J. Zhou, J.B.Goodenough and J.T. Markert, Nature,**351**,549 (1991).
- [18] Z. Z. Sheng, A. M. Hermann, A. E. Ali,C.Almasan, J. Estrada, T.Datta, and R.J. Matson, Phys Rev Lett., **60**, 937 (1988).
- [19] S. N. Putilin, E. V. Antipov, O. Chmaissen,Nature,**362**, 226 (1993).
- [20] Y. Tokura, H. Takagi,S. Uchida. Nature,**337**,345 (1989).

- [21] N. M. Norman and C. Pépin, Rep. Prog. Phys. 66, 1547-1610 (2003) or cond-mat/0302347.
- [22] J. Orenstein and A. J. Millis, Science **288**, 468(2000).
- [23] C.M.Varma, cond-mat/0312385.
- [24] Keimer, B., N. Belk, R. J. Birgeneau, A. Cassanho, C. Y.Chen, M. Greven, M. A. Kastner, A. Aharonov, Y. Endoh, R. W. Erwin, and G. Shirane, Phys. Rev. B **46**, 14 034.(1992).
- [25] W.W. Jr. Warren, R.E. Walstedt, J.F. Brennert, R.J. Cava, R. Tycko, R.F. Bell and G. Dabbagh, Phys. Rev. Lett. **62** 1193 (1989).
- [26] R.E. Walstedt, W.W.J. Warren, R.F. Bell, R.J. Cava, G. P. Espinosa , L.F. Schneemeyer and J.V. Waszczak, 1990 Phys. Rev. B **41** 9574 (1990).
- [27] A.G. Loeser, Z.-X. Shen, D.S. Dessau, D.S. Marshall, C.H. Park, P. Fournier and A. Kapitulnik Science **273** 325 (1996).
- [28] H. Ding, T. Yokaya, J. C. Campuzano, R. Takahashi, M.R. Norman, T. Mochiku, K. Kadowaki and J. Giapinzakis, Nature **382** 51 (1996).
- [29] H.J. Tao, F.Lu and E.J. Wolf Physica C **282-287** 1507 (1997).
- [30] B. Bucher,P. Steiner, J.Karpinski, E.Kaldis, and P.Wachter Phys. Rev. Lett. **70** 2012 (1993).
- [31] T. Timusk, B. Statt, Rep. Prog. Phys. **62** 61 (1999).
- [32] J.L.Tallon, J.W.Loram, G.V.M. Williams, J.R. Cooper,I.R. Fisher, J.D. Johnson, M.P. Staines and C. Bernhard, Phys. Stat. Sol. (b)**215** 531 (1999)
- [33] S.A. Kivelson, I.P. Bindloss, E. Fradkin, V. Oganesyan, J.M. Tranquada, A. Kapitulnik, and C. Howald, Rev. Mod. Phys. **75**,1201 (2003).
- [34] S.-W. Cheong, G. Aeppli, T.E. Mason, H. Mo ok, S.M. Hayden, P.C. Canfield, Z. Fisk, K.N. Clausen, and J.L. Martinez, Phys. Rev. Lett. **67**, 1791 (1991).
- [35] T. E. Mason, G. Aeppli, H. A. Mook, Phys. Rev. Lett. **68**, 1414 (1992).
- [36] T. R. Thurston, T.R. Thurston, P.M. Gehring, G. Shirane, R.J. Birgeneau, M.A. Kastner, Y. Endoh, M. Matsuda, K. Yamada, H. Kojima and I. Tanaka, Phys. Rev. B **46**, 9128 (1992).
- [37] M.R. Presand, J.L. Tallon, R.G. Buckley, L.S. Liu and N.F. Flower Physica C **176** 95 (1991)
- [38] W.A. Groen, D.M.de Leeuw and L.F.Feiner Physica C **165** 55 (1990)

- [39] C.E. Gough, M.S. Colclough, E.M. Forgan, R.G. Jordan, M. Keene, C.M. Muirhead, A.I.M. Rae, N. Thomas, J.S. Abell, and S. Sutton, *Nature*, **326**, 855 (1987).
- [40] W.H. Hardy, D.A. Bonn, D.C. Morgan, R. Liang, and K. Zhang, *Phys. Rev. lett.*, **70**, 3999 (1993).
- [41] J. Corson, R. Mallozzi, J. Orenstein, J.N. Eckstein and I. Bozovic, *Nature* **398** 221(1999)
- [42] G. Kotliar 1988 *Phys. Rev. B* **37** 3664 (1988) G. Kotliar and J. Liu *Phys. Rev. B* **38** 5142 (1988)
- [43] P. A. Wollman, D. J. van Harlingen, W.C. Lee, D.M. Ginsberg, and A.J. Leggett, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 2134 (1993), *ibid*, **74**, 797(1995).
- [44] C. C. Tsuei, J. R. Kirtley, C.C. Chi, L.S. Yu-Jahnes, A. Gupta, T. Shaw, J.Z. Sun, and M.B. Ketchen, *Phys. Rev. Lett.* **73**, 593(1994).
- [45] M. Gurvitch and A. T. Fiory, *Phys. Rev. Lett.* **59**, 1337 (1987)
- [46] S. Martin, A.T. Fiory, R.M. Fleming, L.F. Schneemeyer and J. V. Waszczak, *Phys. Rev. B* **41** 846 (1990).
- [47] A.V. Puchkov, D.N. Basov and T. Timusk *J. Phys.: Condens. Matter* **8** 10049 (1996).
- [48] M. Gurvitch J.M. Valles, Jr., A.M. Cuolco, R.C. Dynes, J.P. Garno, L.F. Schneemeyer and J.V. Waszczak, *Phys. Rev. Lett.* **63**, 1008 (1989).
- [49] G. A. Thomas, J. Orenstein, D.H. Rapkine, M. Capizzi, A.J. Millis, R.N. Bhatt, L.F. Schneemeyer, J.V. Waszczak, *Phys. Rev.Lett.* **61**, 1313 (1988).
- [50] C.M.Varma,S.Schmitt-Rink, and E. Abrahams, *Solid State Commun.* **62**,681 (1987).
- [51] V.J.Emery, *Phys. Rev. Lett.* **58**,2794 (1987).
- [52] J. Zaanen A. M.Oles, *Phys. Rev. B*, **37**,9423 (1988).
- [53] A. Muramatsu, R. Zeyher and D. Schmeltzer, *Europhys. Lett.*, **7**,7243 (1988).
- [54] P. Prelovsek, *Phys. Lett. A*, **126**,287 (1988).
- [55] F. C.Zhang and T. M.Rice, *Phys. Rev. B*, **37**,3759 (1988).
- [56] C. Gros, R. Joynt, T. Rice, *Phys. Rev. B*, **36**,381 (1987).
- [57] P.W. Anderson *Science* **235** 1196 (1987).
- [58] I. Affleck, Z. Zou,T. Hsu, and P.W. Anderson, *Phys. Rev. B* **38**, 745 (1988).
- [59] X. G. Wen and P. A. Lee, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 50 (1996).

- [60] C. M. Varma, P. B. Littlewood, S. Schmitt-Rink, E. Abrahams, and A.E. Ruckenstein, Phys. Rev. Lett. **63**, 1996 (1989).
- [61] J.-M. Imer, F. Patthy, B. Dardel,W.D. Schneider, Y. Baer, Y. Petroff and A. Zettl, Phys. Rev. Lett. **62**,336 (1989).
- [62] S.-C. Zhang, Science **275**, 1089 (1997).
- [63] C.P. Slichter,"Principles of Magnetic Resonance" Springer, 1990.
- [64] G. Binning and H. Rohrer (Nobel Address),Rev. Mod. Phys. **59**,615 (1987)
- [65] L.C. Hebel, C.P. Slichter,Rhys. Rev. **113**,1504,(1946)
- [66] M.Horvatić, T. Auler, C. Berthier, Y. Berthier, P. Butaud, W. G. Clark and J. Y. Henry, Phys. Rev., **B47**,3461 (1993).
- [67] A.J. Millis ,H.Monien, and D. Pines, Phys. Rev., **B42**,167 (1990).
- [68] H.Monien,D. Pines and M. Takigawa , Phys. Rev., **B43**,258 (1991).
- [69] G. Xiao,M.Z. Cieplak, A. Gravin, F.H. Streitz, A. Bakhsahai and C.L. Chein,, Phys. Rev. Lett. **60**,1446(1988).
- [70] G. Xiao,M.Z. Cieplak,J.Q. Xiao, and C.L. Chien, Phys. Rev. B, **42**,8752(1990).
- [71] A. M. Finkelstein, V.E. Kataev, E.F. Kukovitskii and G.B. Teitelbaum, Physics C, **168**,370 (1990)
- [72] B. Keimer, A. Aharony, A. Auerbach, R.J. Birgeneau, A. Cassanho, Y. Endoh, R.W. Erwin, M.A. Kastner, and G. Shirane, Phys. Rev. B, **45**,7430 (1992).
- [73] D.N. Bosov, R. Liang et.al., Phys. Rev. Lett. **77**,4090(1996).
- [74] T. Miyatake,K. Yamaguchi, T. Takata, N. Koshizuka and S. Tanaka, Phys. Rev. B, **44**,10139(1991).
- [75] G.Q. Zheng, T.Odaguchi,T. Mito,Y. Kitaoka, K. Asayama and Y. Kodama, J. Phys. Soc. Jap. **62**, 2591(1993).
- [76] A. V. Mahajan, H. Alloul, G. Collin, and J. F. Marucco, Phys. Rev. Lett. **72**, 3100 (1994).
- [77] M.-H. Julien, T. Feher, M. Horvatic, C. Berthier, O. N. Bakharev, P. Segransan,G. Collin, and J.-F. Marucco, Phys. Rev. Lett. **84**, 3422 (2000).
- [78] G. V. M. Williams and S. Kramer, Phys. Rev. B **64**, 104506(2001).
- [79] J. Bobroff,1 W. A. MacFarlane, H. Alloul, P. Mendels, N. Blanchard, G. Collin, and J.-F. Marucco, Phys. Rev. Lett.**83**, 4381 (1999)
- [80] C. Bernhard, Ch. Niedermayer, T. Blasius, G. V. M. Williams, R. De renzi, C.

- Bucci, and J. L. Tallon, Phys. Rev.B **58**, 8937 (1998), C. Bernhard et al. Phys. Rev. Lett., **77**, 2304, (1996).
- [81] P. Mendels, H. Alloul, G. Collin, N. Blanchard, J. F. Marucco, J. Boroff, Physica C **235-240**, 1595 (1994).
- [82] P. Mendels, J. Bobroff, G. Collin, H. Alloul, Europhys. Lett., **46**, 678 (1999).
- [83] K. Ishida, Y. Kitaoka, K. Yamazoe, and K. Asayama Phys. Rev. Lett. **76**, 531 (1996).
- [84] P. Bourges, Y. Sidis, B. Hennion, R. Villeneuve, JF Marucco, and G. Collin, Czech. J. Phys. **46**, 1155 (1996).
- [85] E.W. Hudson, K. M. Lang, V. Madhavan, S.H. Pan, H. Eisaki, S. Uchida, and J.C. Davis, Nature **411**, 920 (2001).
- [86] A. V. Balatsky, M. I. Salkola, and A. Rosengren, Phys. Rev. B **51**, 15547 (1995).
- [87] Ye Sun and Kazumi Maki, Phys. Rev. B **51**, 6059 (1995).
- [88] M. I. Salkola, A. V. Balatsky, and D. J. Scalapino, Phys. Rev. Lett. **77**, 1841 (1996).
- [89] P. J. Hirschfeld and P. Wölfle, D. Einzel, Phys. Rev. B **37**, 83 (1988).
- [90] Flatté, Phys. Rev. B **61**, 14920 (2000).
- [91] G. M. Zhang, H. Hu and L. Yu, Phys. Rev. B 66, 104511 (2002).
- [92] Z. Wang and P. A. Lee, Phys. Rev. Lett. **89**, 217002 (2002).
- [93] J. L. Tallon, J. W. Loram, and G. V. M. Williams, Phys. Rev. Lett. **88**, 059701(2002).
- [94] A. V. Mahajan, H. Alloul, G. Collin, and J. F. Marucco, Phys. Rev. Lett. **72**, 3100 (1994), ibid **85**, 1108 (2000), A. V. Mahajan, H. Alloul, G. Collin, and J. F. Marucco, Eur. Phys. J. B **13**, 457 (2000).
- [95] J. Bobroff, W. A. MacFarlane, H. Alloul, and P. Mendels, Phys. Rev. Lett. **88**, 059702, (2002)
- [96] Y. Sidis, P. Bourges, H. F. Fong, B. Keimer, L. P. Regnault , J. Bossy, A. Ivanov, B. Hennion1, P. Gautier-Picard, G. Collin, D. L. Millius, and I. A. Aksay, Phys. Rev. Lett. **84** 5900 (2002).
- [97] G. V. M. Williams, J.L. Tallon, R. Michalak, and R. Dupree, Phys.Rev. B **57**, 8696 (1998).
- [98] G. D. Mahan, Many-Particle Physics, 3rd ed. Kluwer-Plenum, New York, 2000.
- [99] F. Mila and T. M. Rice, Physica C **157**, 561 (1989).

- [100] T. Moriya, J. Phys. Soc. Jpn. **18**, 516 (1963).
- [101] N. Bulut, Physica C **363**, 260 (2001).
- [102] F. Gross, B.S. Chandrasekhar, D. Einzel, K. Andres, P.J. Hirschfeld, H.R. Ott, J. Beuers, Z. Fisk and J.L. Smith , Z. Phys. B **64**,175 (1986).
- [103] M. R. Norman, M. Randeria, H. Ding and J. C. Campuzano, Phys. Rev. B **52**, 615 (1995).
- [104] S.Iijima, Nature **354**,56 (1991).
- [105] J. W. Mintmire, B. I. Dunlap, and C. T. White Phys.Rev.Lett. **68** 631 (1992).
- [106] J.W.G.Wildoer, L.C. Venema, A.G. Rinzler, R.E. Smalley, C. Dekker, Nature **391**,59 (1998).
- [107] M.R.Buitelaar, Phys.Rev.Lett. **88**,156801 (2002).
- [108] A.Bachtold, C.Strunk, J.P.Salvetat, J.P. Salvetat, J.M. Bonard, L. Forro, T. Nussbaumer and C. Schonberger, Nature **397**,673 (1999).
- [109] R.F.Service, Science **281**,940 (1998).
- [110] C.T.White, Nature **411**,649 (2001).
- [111] R.Saito, M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, *Physical properties of carbon nanotubes* Imperial College Press 1998.
- [112] Peter and J.F.Harris, *Carbon Nanotubes and Related Structures* , Cambridge University Press (1999).
- [113] M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, P. Avouris, *Carbon Nanotubes,synthesis, structure, properties and applications*, Springer, Berlin, (2001).
- [114] C.T.White and T.N.Todorov, Nature **393**,240(1998).
- [115] C. T. White, K.H. Robertson and J. W. Mintmire,Phys.Rev. B **47**, 5485 (1993).
- [116] O.Zhou, R. M. Fleming, D. W. Murphy, C. H. Chen, R. C. Haddon, A. P. Ramirez, S. H. Glarum, Science **263**, 1744 (1994).
- [117] J.-Y. Yi, and J. Bernholc, Phys. Rev. B **47**, 1708 (1993).
- [118] R.Czrew, M.Terrones, J.-C.Charlier, X. Blase, B. Foley, R. Kamalakaran, N. Grobert, H. Terrones, P. M. Ajayan, W. Blau, D. Tekleab, M. Ruhle, D. L. Carroll, Nano. Lett.1, 457-460 (2001)or cond-mat/0011318.
- [119] P.E. Lammert, V.H. Crespi and A. Rubio, Phys. Rev. Lett. **87**, 136402 (2001).
- [120] H. J. Choi, J. Ihm, Steven G. Louie, and M.L. Cohen, Phys. Rev. Lett. **84**, 2917 (2000).

- [121] C.-C. Kaun, B. Larade, H. Mehrez, J. Taylor, and H. Guo, Phys. Rev. B **65**, 205416 (2002).
- [122] D. L. Carroll, Ph. Redlich, X. Blase, J.C. Charlier, S. Curran, P.M. Ajayan, S. Roth, and M. Rühle, Phys. Rev. Lett. **81**, 2332 (1998).
- [123] R. J. Baierle, R.J. Baierle, S.B. Fagan, R. Mota, A.J.R. da Silva, and A. Fazzio, Phys. Rev. B **64**, 085413 (2001).
- [124] T. Kostyrko, M. Bartkowiak and G.D. Mahan, Phys.Rev. B **59**, 3241, (1999).
- [125] K. Harigaya, Phys.Rev. B **60**, 1452 (1999).
- [126] T. Ando, T. Nakanishi and M. Igami, J. Phys. Soc. Jpn. **68**, 3994 (1999).
- [127] M. Igami T. Nakanishi and T. Ando, J. Phys. Soc. Jpn. **68**, 716 (1999).
- [128] E.N.economou, *Green's Functions in Quantum Physics* Springer Berlin (1979).
- [129] R. Saito M. Fujita, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, Phys. Rev. B **46**, 1804 (1992).
- [130] H. Shiba, Prog. Theor. Phys. **40**, 435 (1968).
- [131] J.W. Mintmire, C.T. White, Phys. Rev. Lett. ,**81**, 2506 (1998).

## 博士研究生期间发表和完成的论文

1. **J. Chang**, Y. H. Su, H. G. Luo, H. T. Lu and T. Xiang, "Effect of impurity resonance states on the NMR spectra of high-Tc cuprates", Phys. Rev. B, **70**, 212507 (2004).
2. Y. H. Su, **J. Chang**, H. T. Lu, H. G. Luo and T. Xiang, "Effects of bilayer coupling on tunneling conductance of double-layer high Tc cuprates", Phys. Rev. B **68**, 212501 (2003).
3. W. Q. Ran, **J. Chang**, Y. H. Su, H. T. Lu, H. G. Luo, T. Xiang, "Comparative study on the localization length of Carbon nanotubes", cond-matter/0412525, Submitted to J. Phys.: Condens. Matter.
4. H. T. Lu, Y. H. Su, L. Q. Sun, **J. Chang**, H. G. Luo and T. Xiang, "Thermodynamic properties of tetrameric bond-alternating spin chains", cond-matter/0412275, submitted to Phys. Rev. B.

## 致 谢

本文是在我的导师向涛研究员的悉心指导下完成的。向老师清晰的物理概念和图像，敏锐的直觉，严谨的科研态度给我留下了深刻的印象，也使我受益匪浅。我从做实验物理改学理论物理，向老师对我的耐心和信任才使得我能够完成论文工作，在此我表示衷心的感谢。

感谢罗洪刚老师对我多方面的帮助。

感谢王孝群老师、于渌老师、刘玉良老师和王甬军老师对我的帮助。

感谢凝聚态组的同学：苏跃华、李晋斌、赵继泽、甘景玉、文渝川、陆汉涛、冉文祺、顾波、张其黎、席斌、刘承师、胡峰、芦杰、胡徽、封小勇、郭成、胡时杰。还有原物理所的同宁华，组内的讨论使我的知识面得到扩充，工作中的许多问题在他们的帮助下得到解决。

感谢郭玲老师和理论物理所全体工作人员对我学习、工作和生活方面的关怀和帮助。

感谢所里的同学：李勇、李建涛、涂展春、李文君、曹俊杰、张 peng、王颖丹、柳飞、程剑锋、李玉奇、周勇、林宏伟、熊爱民、郭媛媛、郭琦、牟维华等等。

最后要感谢我的家人对我生活和工作的始终的支持和鼓励。