

# 高温超导体的电子比热研究\*

王勇刚 逢焕刚 刘楣

(东南大学物理系, 南京 210096)

(1999年6月5日收到)

在 van Hove 奇异性背景下, 从 Bardeen Cooper Schrieffer 超导理论和二维紧束缚能带结构出发, 推导了各向异性的 d 波序参量方程和 d 波的电子比热公式, 并研究了在临界温度  $T_c$  处的电子比热跃变和低温下电子比热的温度行为及掺杂关系。得出了考虑到 van Hove 奇异性可以提高  $T_c$  处的比热跃变以及 d 波低温电子比热与温度的平方成线性关系的结论。

PACC: 7420F; 7430; 7430E

## 1 引言

目前, 虽然高温超导的机理还不十分清晰, 但态密度中存在 van Hove 奇异性(VHS)和超导对的 d 波对称性已被许多实验和理论证实, 并被用来解释氧化物超导体的高转变温度以及正常态和超导态的反常特性。高温氧化物超导体中的 van Hove 奇异性来源于其结构上的准二维特性。高角分辨率光电子能谱实验提出在最佳掺杂下, 二氧化铜平面能带结构在费密面附近存在一个扁平区域, 表明电子态密度在能量奇点上存在发散性(van Hove 奇异性)<sup>[1]</sup>。在理论上不论是用数值模拟二维反铁磁背景下的空穴运动<sup>[2]</sup>, 还是用能带结构推导电子态密度公式<sup>[3,4]</sup>, 都证实了 van Hove 奇异性存在的存在。本工作是在 van Hove 奇异性背景下, 计算 d 波超导体电子比热的跃变和温度行为, 并与实验进行对比。

对高温超导体进行比热测量的最初动机是证明它具有大块超导电性。现在从大多数的铜氧化物超导体的实验中都观察到了在转变温度处的比热跃变, 高温超导体具有大块超导电性得到了证实。1992年, Tsuei 等人<sup>[5]</sup>分析了高质量的  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$  ( $0 < y < 0.43$ ) 多晶样品的比热跃变  $\Delta C/T_c$  与氧空穴浓度  $y$  的函数关系, 获得了在优化掺杂条件下的 van Hove 奇异性峰值发生在费密面附近的热力学证据。根据在 Bardeen Cooper Schrieffer(BCS) 理论框架下  $\Delta C/T_c$  正比于态密度的热力学平均值

$$\langle N(\delta) \rangle_{k_B T}, \langle N(\delta) \rangle_{k_B T} = \int N(\varepsilon) (-\partial f / \partial \varepsilon) d\varepsilon$$

式中  $\delta$  为费密能相对态密度峰值能量奇异点的偏移量,  $f$  为费密分布函数。由此可知, 假如态密度是与能量无关的常数, 则  $\langle N(\delta) \rangle_{k_B T}$  和  $\Delta C/T_c$  也将为常数。假如态密度中具有发散峰,  $\langle N(\delta) \rangle_{k_B T}$  和  $\Delta C/T_c$  的值取决于态密度中的峰值与费密能处  $(-\partial f / \partial \varepsilon)$  峰值的交叠程度。文献[5]根据在铜氧化物超导体实验中观察到的  $\Delta C/T_c$  极大值发生在  $T_c$  极大值处, 并随着  $T_c$  减小而迅速地降低, 证实了在优化掺杂时费密能附近的态密度具有 van Hove 奇异性。

除了对  $T_c$  附近比热跃变的研究, 比热的温度关系也是研究高温超导电性的重要手段。最近 Ido<sup>[6]</sup> 分析了在非常低的温度下电子比热与温度的关系, 用以研究电子能隙。他们发现在  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  ( $0.16 < x < 0.2$ ) 中电子比热在  $T \ll T_c$  时与温度的平方成正比。当  $0.3\% - 0.5\%$  的 Zn 取代 Cu 后, 电子比热与温度的平方关系将消失, 由  $T$  与  $T^3$  之和取代。从这个实验中可以看出在干净高温超导体的电子带隙中存在节点, 由此给出了高温超导体是 d 波超导体的令人信服的实验证据。同样低温下  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  单晶<sup>[7]</sup> 的电子比热实验测量也与 d 波带隙理论相一致。

本工作是在 van Hove 奇异性背景下研究 d 波超导体电子比热的温度行为, 并与实验进行对比。从最近邻格点吸引互作用势出发推导了空间各向异性

\* 国家自然科学基金(批准号: 19874011)资助的课题。

的 d 波序参量方程和 d 波的电子比热公式, 用 d 波 van Hove 奇异性的态密度公式计算临界点的比热跃变和低温下比热与温度和掺杂的关系。并与 s 波的结果进行了对比。得到了 d 波低温电子比热与温度的平方成线性关系的结论, 能与实验很好地符合。

## 2 各向异性超导序参量方程

根据格林函数理论, 定义各向异性超导序参量的表达式为

$$\Delta^+(x-y) = v(x-y) \frac{1}{\beta} \sum_n F^+(x-y, \omega_n), \quad (1)$$

式中  $x-y$  为电子相对位置,  $F^+(x-y, \omega_n)$  为反常格林函数,  $\omega_n$  为温度区间上的频率,  $\beta$  为温度的倒数,  $v(x-y)$  为弱耦合超导理论下的电子对互作用势。考虑电子互作用包括同格点上的排斥势  $v_0$  与最近邻格点上的吸引势  $v_1$ , 作傅里叶变换, 其在动量空间的表达式为

$$v(k-k') = -v_0 + v_1 [\cos(k_x - k'_x) + \cos(k_y - k'_y)]. \quad (2)$$

将  $v(k-k')$  进行三角函数展开, 并考虑在小动量情况下进行化简, 得

$$v(k-k') = (-v_0 + 2v_1) + \frac{v_1}{2} (\cosh_k_x - \cosh_k_y) (\cos k'_x - \cos k'_y) + v_1 (\sinh_k_x \sinh k'_x + \sinh_k_y \sinh k'_y), \quad (3)$$

式中等号右边第一项为常数项, 当  $2v_1 > v_0$  时为吸引互作用形式, 称为 s 波, 第二项为 d 波, 第三项为 p 波。如果仅考虑  $d_{x^2-y^2}$  波互作用形式, 令  $v_d = v_1/2$ , 则有

$$v(k-k') = v_d \eta_k \eta_{k'}, \quad (4)$$

式中  $\eta_k = \cos k_x - \cos k_y$ 。

在BCS理论中, 格林函数  $G$  和反常格林函数  $F^+$  满足运动方程:

$$\begin{aligned} (i\omega_n - \xi_k) G(k, \omega_n) + \Delta(k) F^+(k, \omega_n) &= 1, \\ (-i\omega_n - \xi_k) F^+(k, \omega_n) - \Delta^+(k) G(k, \omega_n) &= 0, \end{aligned} \quad (5)$$

式中  $\xi_k = E - \mu$  为以费密能为零点的单粒子能量。值得注意的是以上互作用势  $v(k-k')$  和序参量  $\Delta(k)$  都是动量的函数, 它比 s 波态下的常数值更具有普遍意义。解方程组(5), 得到反常格林函数值:

$$F^+(k, \omega_n) = \frac{\Delta^+(k)}{\omega_n^2 + W_k^2}, \quad (6)$$

式中  $W_k = \sqrt{\xi_k^2 + |\Delta(k)|^2}$  为准粒子激发谱。把(6)式代入动量空间的序参量方程, 得

$$\Delta^+(k) = \sum_k v(k-k') \frac{\Delta(k')}{2W_k} \tanh \frac{\beta W_k}{2}, \quad (7)$$

式中当  $v(k-k')$  和  $\Delta(k)$  为常数值时即为各向同性的 s 波序参量方程。定义  $d_{x^2-y^2}$  波超导序参量为

$$\Delta(k) = \Delta_d (\cos k_x - \cos k_y), \quad (8)$$

式中  $\Delta_d$  为一温度的函数, 将序参量以及  $d_{x^2-y^2}$  波互作用势表达式(4)代入(7)式, 得到  $d_{x^2-y^2}$  波序参量方程为

$$1 = v_d \sum_k \frac{\eta_k^2}{2W_k} \tanh \frac{\beta W_k}{2}.$$

## 3 态密度中的 van Hove 奇异性

以下推导  $d_{x^2-y^2}$  波有效态密度公式。考虑在紧束缚近似下二维正方晶格中电子能带的色散关系为

$$E_k = -2t(\cos k_x + \cos k_y - 2\gamma \cos k_x \cos k_y), \quad (9)$$

式中  $t$  为电子在最近邻格点上跃迁交叠积分, 它决定能带的宽度。 $\gamma$  为次近邻格点上交叠积分与  $t/2$  之比。考虑到电子在二维平面上运动, 其能量状态要受到以上紧束缚能带结构的限制, 表示为  $\delta(E - E_k)$ 。定义 d 波对有效态密度为

$$N_{\text{eff}}(E) = \frac{1}{\pi^2} \int_0^\pi \int_0^\pi dk_x dk_y \eta_k^2 \delta(E - E_k), \quad (10)$$

将(9)式中  $E_k$  代入(10)式, 作变换  $u = \cos k_x$ ,  $v = \cos k_y$ , 并用  $\delta$  函数关系对  $u$  积分, 得

$$N_{\text{eff}}(\varepsilon) = N_0 \int_c^b \frac{dv D^2(v, \varepsilon)}{\sqrt{a-v} \sqrt{b-v} \sqrt{v-c} \sqrt{v-d}}, \quad (11)$$

式中  $N_0 = \frac{1}{2t\pi^2 \sqrt{1-\gamma^2}}$ , 参数  $a, b, c, d$  都为无纲能量  $\varepsilon = E/2t$  的函数, 并在不同的能量区间有不同的表达式:

$$a = \frac{1-\varepsilon}{1+\varepsilon}, \quad b = 1, \quad c = -\frac{1+\varepsilon}{1-\varepsilon},$$

$$d = -1 - 2 + \gamma < \varepsilon < -\gamma,$$

$$a = 1, \quad b = \frac{1-\varepsilon}{1+\varepsilon}, \quad c = -1,$$

$$d = -\frac{1+\varepsilon}{1-\varepsilon} - \gamma < \varepsilon < 2 + \gamma.$$

上式与我们在过去工作中得到的具有 van Hove 奇异性的 s 波态密度公式相比具有相似的被积函数<sup>[4]</sup>, 仅在分子上多了一项由  $\eta_k^2$  变换而得到的因素, 该因素在分子上多了一项由  $\eta_k^2$  变换而得到的因素。

子  $D^2(\varepsilon, v)$ , 它是能量  $\varepsilon$  与变量  $v$  的函数,  $D(\varepsilon, v) = (\varepsilon + 2v - \gamma v^2)/(1 - \gamma v)$ .

图 1 示出 d 波有效态密度曲线(实线), 作为比较, s 波的态密度曲线用虚线表示. 计算中所选用的参数值与文献[4]相同, 为  $t = 0.46$  eV,  $\omega_D = k_B T_{c0}$ ,  $T_{c0} = 400$  K,  $N_0 v_s = 0.056$ ,  $\gamma = 0.35$ . 由图 1 可以看出, d 波有效态密度与 s 波有相似的发散性, 能量发散点都在  $E = -2t\gamma$  上, d 波有效态密度曲线既高且窄, 更集中在能量发散点上.

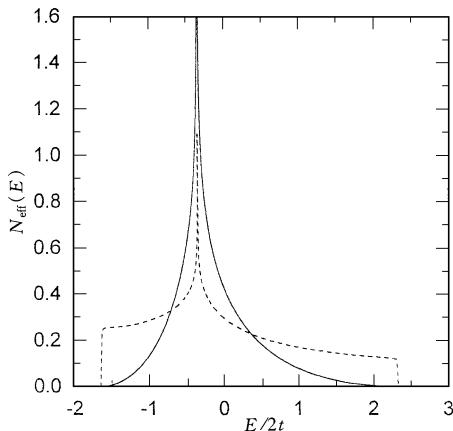


图 1 d 波(——)与 s 波(……)的态密度

#### 4 d 波超导体的比热公式

在固体理论中, 超导态电子比热定义为  $C_s(T) = -T \frac{\partial^2 \Omega_s}{\partial T^2}$ ,  $\Omega_s$  为超导态电子的热力势函数, 它与正常态电子的热力势之差为

$$\Omega_s - \Omega_n = \int_0^1 \frac{d\lambda}{\lambda} \langle \chi H \rangle_\lambda, \quad (12)$$

式中  $\lambda$  为参变量,  $\chi H$  为超导体中电子对有效吸引互作用哈密顿量, 与方向有关的电子对互作用势可表示为

$$H = - \int dx_1 dx_2 \hat{\Psi}_a(x_1) \hat{\Psi}_b(x_2) v(x_1 - x_2) \hat{\Psi}_b(x_2) \hat{\Psi}_a(x_1), \quad (13)$$

式中  $v(x_1 - x_2)$  与空间角度有关. 将(13)式代入  $\langle \chi H \rangle$ , 得

$$\frac{\langle \chi H \rangle}{V} = - \int dr \Delta^+(r) F(r), \quad (14)$$

式中  $r = |x_1 - x_2|$ , 作傅里叶展开, 并代入 d 波形式的  $\Delta(\mathbf{k})$  和  $F(\mathbf{k}, \bar{\omega}_n)$  的表达式, 注意到  $v_d$  即为可调参数  $\lambda$ , 并将序参量方程代入(14)式, 即得

$$\frac{\Omega_s - \Omega_n}{V} = \int_0^{v_d} dv \left( \frac{1}{v_d} \right) \Delta_d^2. \quad (15)$$

对(15)式进行分部积分, 经过计算得到超导热力势表达式为

$$\frac{\Omega_s}{V} = \frac{\Delta_d^2}{v_d} + \sum_k (\xi_k - W_k) + 2k_B T \sum_k \ln(1 - f_{W_k}), \quad (16)$$

式中  $f_{W_k}$  为准粒子激发能  $W_k$  的费密分布函数. 在 d 波情形下,  $W_k^2 = \xi_k^2 + \Delta_d^2 \eta_k^2$ . (16) 式等号两边对温度求两次导数, 得到比热公式为

$$C_s = 2k_B \beta \sum_k \left( -\frac{\partial f_{W_k}}{\partial W} \right) \left[ W_k^2 + \frac{\beta}{2} \frac{\partial}{\partial \beta} |\Delta(\mathbf{k})|^2 \right]. \quad (17)$$

从(17)式可以看出  $C_s$  包括两项, 第二项是由于超导态能隙的变化而产生的, 第一项中在准粒子激发谱  $W_k$  中也包括能隙项, 但当  $T \geq T_c$  时,  $W_k$  中的  $\Delta_d = 0$ , 即是正常态的电子比热. 定义正常态电子比热公式为

$$C_n(T) = 2k_B \beta \sum_k \left( -\frac{\partial f_\xi}{\partial \xi} \right) \xi^2, \quad (18)$$

式中  $\xi_k = E - \mu$ ,  $\mu$  为化学势, 将  $\Delta(\mathbf{k})$  的表达式代入, 并经过计算化简, 得到 d 波超导态比热公式为

$$C_s = \frac{1}{2} k_B \beta^2 \sum_k W_k^2 \left( \operatorname{sech} \frac{\beta W_k}{2} \right)^2 + \frac{1}{4} k_B \beta^3 \sum_k \eta_k^2 \left( \operatorname{sech} \frac{\beta W_k}{2} \right)^2 \frac{X(\eta_k^2)}{Y(\eta_k^4)}, \quad (19)$$

式中

$$X(\eta_k^2) = \sum_k \left( \operatorname{sech} \frac{\beta W_k}{2} \right)^2 \eta_k^2,$$

$$Y(\eta_k^4) = \sum_k \frac{\eta_k^4}{W_k^2} \left[ \tanh \frac{\beta W_k}{2} - \frac{W_k}{2} \beta \left( \operatorname{sech} \frac{\beta W_k}{2} \right)^2 \right].$$

在上式和 d 波态密度公式中, 可以看出, 当  $\eta_k = 1$  时, 即为 s 波超导体比热公式和态密度公式. 在比热公式(19)中所有动量积分化为能量积分时采用具有 van Hove 奇异性的 d 波有效态密度公式进行计算, 能量积分区间为整个能带区域, 但注意积分公式  $X(\eta_k^2)$  和  $Y(\eta_k^4)$  是由能隙方程对温度求导得到的, 能量积分区间在费密面附近  $2\omega_D$  区域,  $\omega_D$  为声子频率. 同时在上式中对动量积分化为能量积分时,  $\eta_k$  项的幂次决定了被积函数中分子项  $D(\varepsilon, \omega_n)$  的幂次. 定义  $\Delta C(T) = C_s(T) - C_n(T)$ . 若在转变温度  $T_c$  处 ( $\Delta_d = 0$ ), (19) 式中等号右边第二项即是超导体在相变温度处的比热跃变  $\Delta C(T_c)$ .

## 5 计算结果与分析

由 d 波有效态密度公式和比热公式数值计算了超导态比热  $C_s(T)$  和正常态比热  $C_n(T)$  以及它们与温度和掺杂的变化关系。计算中所选用的参数值为  $t = 0.46 \text{ eV}$ ,  $\omega_D = k_B T_{c0}$ ,  $T_{c0} = 400 \text{ K}$ ,  $N_0 v_s = 0.056$ ,  $\gamma = 0.35$ 。由态密度计算公式得到能带宽度从  $-2 + \gamma$  到  $2 + \gamma$ , 态密度发散点在能量值  $\varepsilon = -\gamma$  处 ( $\varepsilon, \gamma$  能量单位为  $2t$ )。假如费密面  $\varepsilon_F$  取在 van Hove 发散峰处表示最佳掺杂 ( $\delta = 0$ ), 欠掺杂和过掺杂则由费密面偏离  $-\gamma$  值决定 ( $\delta = \varepsilon_F + \gamma$ )。取 d 波互作用参数  $v_d/v_s = 0.5$ , 则由  $T_c$  公式计算得到的 s 波 d 波临界温度分别为  $T_c = 41 \text{ K}$  和  $T_c = 78 \text{ K}$ 。

图 2 示出 d 波与 s 波的  $C_s(T)/T$  与  $T$  的关系曲线。发现在极低温区 d 波的电子比热与  $T^2$  成线性关系, 而 s 波呈指数增加。这是因为 d 波带隙中存在节点, 低温下容易激发所造成的。这个结论与文献 [6] 中实验结果相一致。

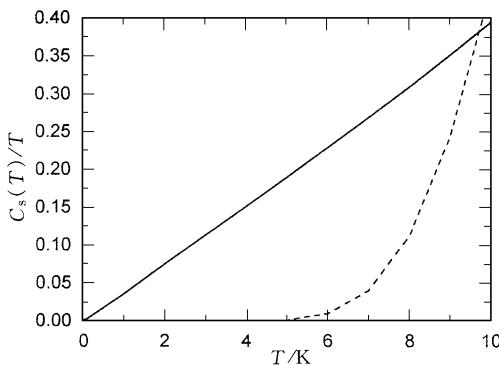


图 2 d 波(——)与 s 波(----)的  $C_s(T)/T$  与  $T$  的关系曲线

图 3 示出不同掺杂情况下超导电子比热  $C_s$  与  $T^2$  的关系曲线(实线)。与文献[6]中  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  的实验曲线(圆点线)进行对比, 可以看出在优化掺杂点附近 d 波超导电子比热与温度平方成线性关系, 与实验曲线定性一致。

图 4 示出比热跃变与相变温度处的正常态比热之比  $\Delta C(T)/C_n(T_c)$  与温度的关系曲线。从图 4 曲线可以看出, 在相变点处, s 波的比热跃变比  $\Delta C(T_c)/C_n(T_c) \approx 2.09$ , d 波的比热跃变比  $\Delta C(T_c)/C_n(T_c) \approx 1.81$ , 比 s 波的结果略小一些。由此可见, 考虑态密度中的 van Hove 奇异性, 计算

临界点的比热跃变值比 BCS 的理论值高, 而电子对势的各向异性则倾向于减小比热跃变值。从图 4 还

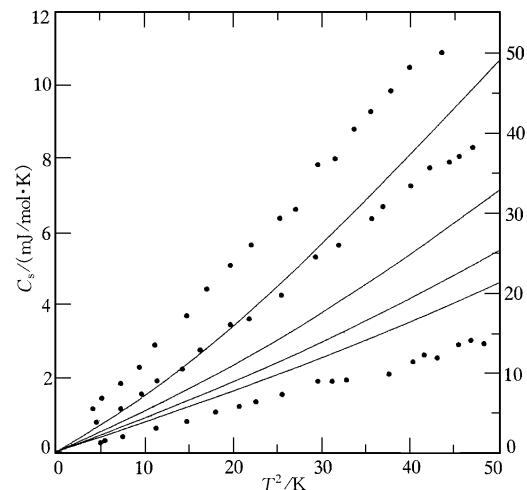


图 3 超导电子比热  $C_s$  与  $T^2$  的关系曲线 实线从上至下:  $\delta = 0.115, 0.092, 0.078, 0.069, v_d/v_s = 0.65$ ; 圆点线从上至下:  $x = 0.22, 0.20, 0.018$

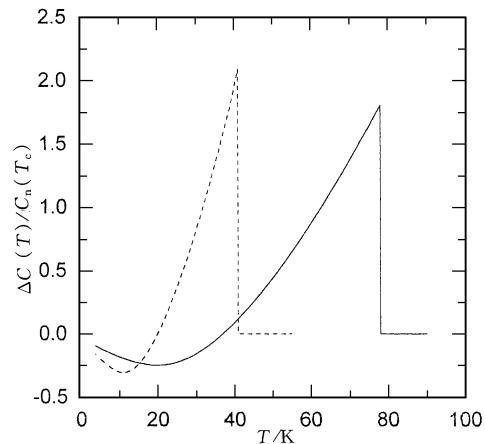


图 4  $\Delta C(T)/C_n(T_c)$  与  $T$  的关系曲线 —— 为 d 波, ---- 为 s 波

可以看出, 在低温下超导态与正常态电子比热差值在某一温度处要改变符号, 由负值变为正值。这是因为在某一温度以下正常态电子容易激发, 它的比热比超导态电子比热大一些。在三维 BCS 理论中  $\Delta C(T) = 0$  发生在温度  $0.55T_c$  处, 从本文的计算中可以看出, 对于 s 波  $\Delta C(T) = 0$  发生在  $0.49T_c$  处, 而 d 波在  $0.47T_c$  处。这个结果与文献[7]的报道相似, 但比在三维 BCS 理论值要低。

图 5 示出相变点处  $\Delta C(T_c)/C_n(T_c)$ ,  $C_n(T_c)/T_c$  和  $\Delta C(T_c)/T_c$  随掺杂  $\delta$  变化的曲线。 $\delta$  为费密

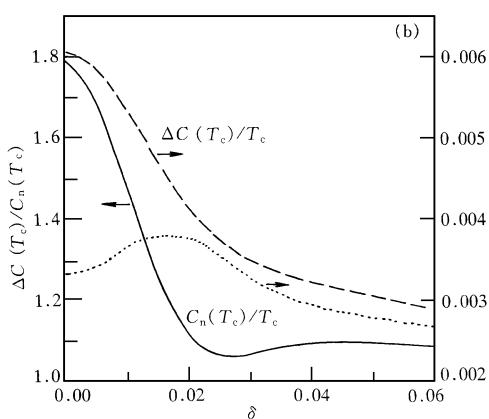


图 5  $\Delta C(T_c)/C_n(T_c)$ (实线和左边坐标),  $C_n(T_c)/T_c$ (点线和右边坐标) 和  $\Delta C(T_c)/T_c$ (虚线和右边坐标) 随掺杂  $\delta$  变化的曲线

面相对于 van Hove 奇异点的偏移量。可以看到, 与 s 波情况相似, 比热跃变在  $\delta = 0$  即优化掺杂时有一个极大峰值, 随掺杂  $\delta$  值增大,  $T_c$  减小,  $\Delta C(T_c)/$

$C_n(T_c)$  和  $\Delta C(T_c)/T_c$  也将迅速减小。然而在  $\delta = 0$  处, 正常态比热  $C_n(T_c)/T_c$  有一个微弱的低凹。

- [1] K. Goron, J. C. Campuzano, A. A. Abrikosov et al., *Phys. Rev. Lett.*, **73**(1994), 3302.
- [2] E. Dagotto, A. Nazarenko, M. Boninsegni, *Phys. Rev. Lett.*, **73**(1994), 728; E. Dagotto, A. Nazarenko, A. Moreo, *Phys. Rev. Lett.*, **74**(1995), 310.
- [3] D. M. Newns, P. C. Pattnaik, C. C. Tsuei, *Phys. Rev.*, **B43**(1991), 3075; D. M. Newns, C. C. Tsuei, P. C. Pattnaik, et al., *Comments Cond. Mat. Phys.*, **15**(1992) 273; D. M. Newns, C. C. Tsuei, P. C. Pattnaik, *Phys. Rev.*, **B52**(1995), 13611.
- [4] D. Y. Xing, M. Liu, C. D. Gong, *Phys. Rev.*, **B44**(1991), 12525.
- [5] C. C. Tsuei, C. C. Chi, D. M. Newns et al., *Phys. Rev. Lett.*, **69**(1992), 2134.
- [6] M. Ido, M. Oda, N. Momono et al., *Physica*, **C263**(1996), 225.
- [7] A. G. Goicochea, *Phys. Rev.*, **B49**(1994), 6864.

## ELECTRONIC SPECIFIC HEAT IN HIGH $T_c$ SUPERCONDUCTORS\*

WANG YONG GANG PANG HUANG GANG LIU MEI

(Department of Physics, Southeast University, Nanjing 210096)

(Received 5 June 1999)

### ABSTRACT

Although the mechanism of high  $T_c$  oxide superconductors is not clear until now, the density of states (DOS) of quasiparticle contains van Hove singularity (VHS) and the symmetry of d-wave pairing are proved by many experiments. In this paper, by using the equation of anisotropic order parameter and the formula of DOS from two-dimensional tight-binding band structure under the model of VHS, we study the specific heat jump at  $T_c$  and the temperature behaviors of electronic specific heat at low temperatures. We came to two conclusions. One is that the electronic specific heat exhibits a square temperature dependence at very low temperature, the other is that the specific heat jump is enhanced by considering VHS at  $T_c$ .

PACC: 7420F; 7430; 7430E

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 19874011).