

金属小粒子不同自旋态超导电性统计系综研究^{*}

陈志谦¹⁾ 郑仁蓉²⁾

¹⁾ 西南师范大学物理系, 重庆 400715)

²⁾ 上海师范大学物理系, 上海 200234)

(2000 年 12 月 29 日收到)

用统计系综理论对遵从高斯正交系综的所有金属小粒子的不同自旋态 $S_z = 0, 1/2, 1, 3/2, 2, 5/2, \dots$ 进行了研究. 发现以上各态均存在临界能间距 $d_c/\Delta(0) = 13.81, 1.85, 0.81, 0.50, 0.36, 0.28, \dots$. 随粒子尺寸的减小, 其超导电性终究会消失. 金属小粒子的自旋态越高, 临界能间距 d_c 越小. 对自旋 $S = 0$ 的态, 确实存在超导增强效应.

关键词: 金属小粒子, 超导电性, 无规矩阵

PACC: 7420, 7430

1. 引 言

金属小粒子的超导电性问题, 由于在电子学上潜在的非常广阔和巨大的应用价值, 多年来一直倍受物理学家的关注. 早在 Bardeen-Couper-Schrieffer (BCS) 理论建立不久, 1959 年 Anderson^[1] 便敏锐地指出: 金属小粒子当其尺寸非常小时, 其能谱不再是连续的, 变成分离的能级. 当能间距达到 $\Delta(0)$ 量级时, 金属小粒子的超导电性便会消失, 其中 $\Delta(0)$ 为块状超导体零温时的能隙. Anderson 的观点从根本上讲是正确的, 但由于未考虑能级上电子的分布情况, 所以还需在理论上作深入仔细的分析. 自 20 世纪 60 年代后, 不断有实验表明, 金属小粒子的超导转变温度或能隙甚至可能大于块状样品的, 即出现了所谓的超导增强效应(这些金属小粒子的尺寸为数纳米量级). 理论物理学家也提出了不同的模型进行分析和解释^[2], 但是这些模型均存在致命的发散困难, 即随着金属小粒子尺寸的减小, 超导效应会无限增强. 显然, 这是有悖于 Anderson 的观点和理论物理学界的共识的.

20 世纪 90 年代中后期, Black, Ralph 和 Tinkham (BRT) 首次真正实现了对单个金属小粒子 (Al, 其半径为 2.5—13nm) 分离能谱本征值的测量. 用这种单电子三极管, BRT 观察到能隙的存在^[3,4]. BRT 的实验公布后, 随即引起理论物理学界的关注. von Delft

等人^[5] 用等能间距模型并考虑能级上电子的奇偶性进行分析, 但该模型过于简单, 在理论中也未得出超导增强效应. Matveev 和 Larkin^[6] 以及 Berger 和 Halperin^[7] 考虑了涨落问题, 但其结果仍然存在发散问题. Chen 等人^[8] 考虑了电子的奇偶性后运用无规矩阵理论, 计算了对应于不同自旋-轨道耦合和外磁场的三个高斯系综(高斯正交系综(GOE)、高斯辛系综(GSE)和高斯么正系综(GUE))中的临界能间距, 但是对超导电性随能间距的变化情况未做深入仔细的分析, 所以无法说明是否存在超导增强效应. 针对上述理论中存在的问题与不足, 本文拟对金属小粒子(特别是 Al 粒子)的不同自旋态(0, 1/2, 1, 3/2, 2, 5/2, ...)进行详细全面的分析与讨论.

对于金属小粒子, 由于边界条件的不确定性, 其能级结构不可能是等间距的. 小粒子的表面是不规则的, 且这种不规则性此起彼伏. 因此研究金属小粒子的能级结构须借助于无规矩阵理论. 一般情况下, 高斯正交系综在物理上对应于弱自旋-轨道耦合和弱磁场, 因此可用来处理 Al 粒子的情况.

2. 模型与计算

本文采用约化的 BCS 哈密顿量

$$\hat{H} - \mu \hat{N} = \sum_j (\epsilon_j - \mu) \sum_{\sigma} c_{j\sigma}^{\dagger} c_{j\sigma} + c_{j\downarrow}^{\dagger} c_{j\downarrow} - \lambda d \sum_{ij} c_{i\uparrow}^{\dagger} c_{i\downarrow}^{\dagger} c_{j\downarrow} c_{j\uparrow}, \quad (1)$$

* 国家自然科学基金(批准号: 10147207)及重庆市科学技术委员会应用基础项目资助的课题.

其中 $c_{j\uparrow}^+$ 和 $c_{j\downarrow}^+$ 分别为产生态 $|j\uparrow\rangle$ 和 $|j\downarrow\rangle$ 的算符, λ 为无量纲的耦合常数, $\lambda^{-1} = \ln(2\omega_c/\Delta(0))$, ω_c 为切断频率, d 为能间距, μ 为化学势. 此时金属小粒子的自洽方程可写为

$$\frac{1}{\lambda} = d \sum_i \frac{1}{2} \frac{\tanh\left\{\frac{1}{2}\beta\left[\left(\varepsilon_i - \mu\right)^2 + \Delta'(T)^2\right]^{1/2}\right\}}{\sqrt{\left(\varepsilon_i - \mu\right)^2 + \Delta'(T)^2}}, \quad (2)$$

其中 $\beta = 1/k_B T$, $\Delta'(0)$ 和 T_c 分别为小粒子零温时的能隙和转变温度, 它们由不同自旋态的化学势分布给出. 图 1 为不同自旋态的电子分布.

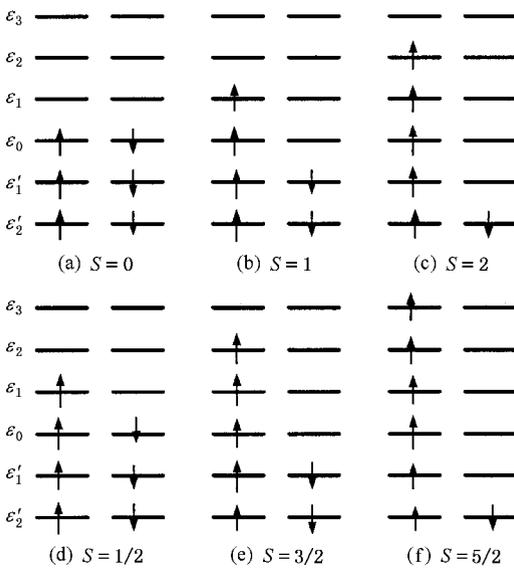


图 1 不同自旋态的电子分布

设不同自旋态的化学势分布如下:

$$\mu = \begin{cases} (\varepsilon_0 + \varepsilon_1)/2, & S = 0, \\ \varepsilon_1, & S = 1/2, \\ (\varepsilon_1 + \varepsilon_2)/2, & S = 1, \\ \varepsilon_2, & S = 3/2, \\ (\varepsilon_2 + \varepsilon_3)/2, & S = 2, \\ \varepsilon_3, & S = 5/2, \end{cases} \quad (3)$$

将(3)式代入(2)式, 例如对于 $S=0$, 有

$$\begin{aligned} \frac{1}{\lambda} &= d \sum_i \frac{1}{2} \\ &\times \frac{\tanh\left\{\frac{1}{2}\beta\left[\left(\varepsilon_i - \frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_0}{2}\right)^2 + \Delta'(T)^2\right]^{1/2}\right\}}{\sqrt{\left(\varepsilon_i - \frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_0}{2}\right)^2 + \Delta'(T)^2}} \\ &= d \sum_i \frac{1}{2} \end{aligned}$$

$$\times \frac{\tanh\left\{\frac{1}{2}\beta\left[\left(\varepsilon_i - \varepsilon_1 + \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_0}{2}\right)^2 + \Delta'(T)^2\right]^{1/2}\right\}}{\sqrt{\left(\varepsilon_i - \varepsilon_1 + \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_0}{2}\right)^2 + \Delta'(T)^2}}, \quad (4)$$

其中 $\varepsilon_i - \varepsilon_1$ 由两点关联函数 $R(x)$ 确定, 而 $\varepsilon_1 - \varepsilon_0$ 由最近能间距分布 $\rho(y)$ 给出. 引入 $R(x)$ 和 $\rho(y)$ 后^[8,9] (4)式可写为

$$\begin{aligned} \frac{1}{\lambda} &= \int_0^{\infty} \frac{\rho(y) dy}{\sqrt{(y/2)^2 + (\pi\Delta'(T)d)^2}} \tanh\left[\frac{d}{2\pi}\beta\frac{y}{2}\right] \\ &+ \int_0^{\pi\omega_c/d} dx \int_0^{\infty} \frac{R(x)\rho(y)}{\pi\sqrt{(x+y/2)^2 + (\pi\Delta'(T)d)^2}} \\ &\times \tanh\left\{\frac{d}{2\pi}\beta[(x+y/2)^2 + (\pi\Delta'(T)d)^2]\right\} dy, \quad (5) \end{aligned}$$

其中 $x = \pi(\varepsilon_i - \varepsilon_1)d$, $y = \pi(\varepsilon_1 - \varepsilon_0)d$. 当 $S=1/2$ 时, $x = \pi(\varepsilon_i - \varepsilon_2)d$, $y = \pi(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)d$. 其他情况依次类推. 因此, 如取 $i=0, 1, 2, 3, 4, 5, \dots$ 时, $S=0, 1/2, 2, 3/2, 2, 5/2, \dots$, 则(5)式中含 $x+y/2$ 项应该是 $x + \frac{(i+1)y}{2}$. 将它代入(5)式, 便可得到不同自旋态的自洽方程. 这个方程没有解析解, 但可对它进行数值积分求解. 下面分两种情况求解.

零温时, $T=0$, 正切双曲函数 $\tanh\{\dots\}=1$, 因此得

$$\begin{aligned} \frac{1}{\lambda} &= \int_0^{\infty} \frac{\rho(y) dy}{\sqrt{[(i+1)y/2]^2 + (\pi\Delta'(0)d)^2}} \\ &+ \int_0^{\pi\omega_c/d} dx \int_0^{\infty} \frac{R(x)\rho(y) dy}{\pi\sqrt{[x+(i+1)y/2]^2 + (\pi\Delta'(0)d)^2}} \\ &= \int_0^{\infty} \frac{\rho(y) dy}{\sqrt{[(i+1)y/2]^2 + (\pi\Delta'(0)d)^2}} \\ &+ \int_0^{\pi\omega_c/d} dx \int_0^{\infty} \frac{R(x)\rho(y) dy}{\pi\sqrt{[x+(i+1)y/2]^2 + (\pi\Delta'(0)d)^2}} \\ &+ \int_0^{\pi\omega_c/d} dx \int_0^{\infty} \frac{\rho(y) dy}{\pi\sqrt{x^2 + (\pi\Delta'(0)d)^2}} \\ &- \int_0^{\pi\omega_c/d} dx \int_0^{\infty} \frac{\rho(y) dy}{\pi\sqrt{x^2 + (\pi\Delta'(0)d)^2}} \\ &= \int_0^{\infty} \frac{\rho(y)}{\sqrt{[(i+1)y/2]^2 + (\pi\Delta'(0)d)^2}} dy \\ &+ \int_0^{\pi\omega_c/d} dx \int_0^{\infty} \frac{[R(x)-1]\rho(y) dy}{\pi\sqrt{[x+(i+1)y/2]^2 + (\pi\Delta'(0)d)^2}} \end{aligned}$$

$$+ \int_0^\infty \int_0^\infty \frac{\rho(y)}{\pi} \left\{ \frac{1}{\sqrt{[x + (i+1)y/2]^2 + (\pi\Delta'(0)d)^2}} - \frac{1}{\sqrt{x^2 + (\pi\Delta'(0)d)^2}} \right\} dx dy + \ln \frac{2\omega_c}{\Delta'(0)},$$

亦即

$$\begin{aligned} & \left(\frac{\Delta'(0)}{\Delta(0)} \right)^i \\ &= \exp \left\{ \int_0^\infty \frac{\rho(y)}{\sqrt{[(i+1)y/2]^2 + \pi^2 \Delta'(0)^2/d^2}} dy \right. \\ &+ \int_0^\infty dx \int_0^\infty \frac{[R(x) - 1] \rho(y) dy}{\pi \sqrt{[x + (i+1)y/2]^2 + \pi^2 \Delta'(0)^2/d^2}} \\ &+ \left. \int_0^\infty \int_0^\infty \frac{\rho(y)}{\pi} \left[\frac{1}{\sqrt{[x + (i+1)y/2]^2 + \pi^2 \Delta'(0)^2/d^2}} - \frac{1}{\sqrt{x^2 + \pi^2 \Delta'(0)^2/d^2}} \right] dx dy \right\}. \end{aligned} \quad (6)$$

同样,在有限温度下,当 $T = T_c$, $\Delta'(T) = 0$, 得

$$\begin{aligned} \frac{1}{\lambda} &= \int_0^\infty \frac{\rho(y)}{(i+1)y/2} \tanh \left[\frac{d}{2\pi} \beta_c \frac{(i+1)y}{2} \right] dy \\ &+ \int_0^{\pi\omega_c/d} dx \int_0^\infty \frac{R(x)\rho(y)}{\pi [x + (i+1)y/2]} \\ &\times \tanh \left\{ \frac{d}{2\pi} \beta_c [x + (i+1)y/2] \right\} dy, \end{aligned} \quad (7)$$

$\beta_c = 1/k_B T_c$. 按上面相同的步骤,可得(7)式的解为

$$\begin{aligned} \left(\frac{T_c}{T_c} \right)^i &= \exp \left\{ \int_0^\infty \frac{\rho(y)}{(i+1)y/2} \tanh \left(\frac{d}{2\pi} \beta_c \frac{(i+1)y}{2} \right) dy \right. \\ &+ \int_0^\infty \int_0^\infty \frac{[R(x) - 1] \rho(y)}{\pi [x + (i+1)y/2]} \\ &\times \tanh \left[\frac{d}{2\pi} \beta_c [x + (i+1)y/2] \right] dx dy \\ &+ \int_0^\infty \int_0^\infty \frac{\rho(y)}{\pi} \left[\frac{\tanh \left[\frac{[x + (i+1)y/2]d}{2\pi} \beta_c \right]}{x + (i+1)y/2} \right. \\ &\left. - \frac{\tanh \left[\frac{xd}{2\pi} \beta_c \right]}{x} \right] dx dy \left. \right\}. \end{aligned} \quad (8)$$

根据无规矩阵理论^[10], 将

$$R(x) = 1 - \frac{\sin^2 x}{x^2} - \frac{d}{dx} \left(\frac{\sin x}{x} \right) \int_x^\infty \frac{\sin t}{t} dt$$

和

$$\rho(y) = \frac{1}{2} y \exp \left(-\frac{1}{4\pi} y^2 \right)$$

代入(6)式,再进行数值积分,将数值积分的结果示于图2.同样可对(8)式进行数值积分,但限于篇幅,没有示出(8)式的结果.

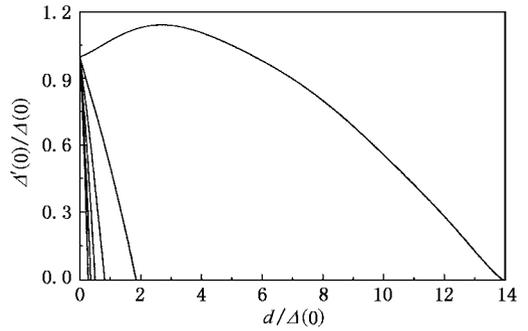


图2 金属小粒子不同自旋态能隙 $\Delta'(0)$ 随能间距 d 的变化曲线. 曲线从右到左其自旋分别为 $0, 1/2, 2, 3/2, 2, 5/2$, 相应的临界能间距分别为 $13.81, 1.85, 0.81, 0.50, 0.36, 0.28$.

3. 分析与结论

首先可以看到,对于不同的自旋态均存在临界能间距 d_c . 当 $d > d_c$ 时,超导电性消失.对于自旋为 $S = 0, 1/2, 2, 3/2, 2, 5/2, \dots$ 的态, $d_c/\Delta(0) = 13.81, 1.85, 0.81, 0.50, 0.36, 0.28, \dots$. 我们知道, $d \sim 1/V$, 可见对于金属小粒子,超导电性会随着尺寸的减小而消失.由此可见 Anderson 早在 30 年前的预见完全正确.

对于 $S = 0$ 的态, $\Delta'(0)$ 或 T_c 不再随着 d 的增加而单调减小. 它们是先增加, 分别达到峰值后再单调减小, 即出现了超导增强效应. 但是, 相对于块状样品, 它们的增强幅度不同, $\Delta'(0)$ 最大增强幅度达 14% 左右, 而 T_c 的最大增强幅度达 17%, 且峰的位置也不同. 对于 $\Delta'(0)$, 峰的位置出现在 $2.6\Delta(0)$, 对于 T_c , 峰的位置出现在 $3.5\Delta(0)$, 但是它们都同时在 $d/\Delta(0) = 13.81$ 处衰减为零. $d/\Delta(0) < 2$ 时, $\Delta'(0) \gamma k_B T_c > \pi e^{-\gamma}$; $d/\Delta(0) \geq 2$ 时, $\Delta'(0) \gamma k_B T_c \leq \pi e^{-\gamma}$, 而对于 $S > 0$ 后, 均不存在 $\Delta'(0) \gamma k_B T_c > \pi e^{-\gamma}$ 的情况, 其中 γ 为欧拉常数.

为什么 $S = 0$ 的态和其他的态有如此大的差别? 从图 1 可看出, $S = 0$ 的态仅在 ϵ_0 能级上有两个电子, 费米面以上能级是空的. 正是这点使得 $S = 0$ 的态与其他自旋态不仅在临界能间距 d_c 而且在上述其他方面与其他自旋态存在很大差别. 我们知

道,金属小粒子的电学性质由费米面以上少数几个电子的行为所确定,费米面以上电子数越多,临界能间距 d_c 便越小.

其自旋态如何,均存在临界能间距 d_c ,亦即随着粒子尺寸的减小,其超导电性终究会消失,金属小粒子的自旋态越高,临界能间距 d_c 越小.

综上所述,可以得出结论:

2. 对自旋 $S = 0$ 的态,确实存在超导增强效应.

1. 遵从高斯正交系综的所有金属小粒子,不管

[1] Anderson P W 1959 *J. Phys. Chem. Sol.* **11** 28

[2] Parmenter R H 1968 *Phys. Rev.* **166** 392

[3] Black C T, Ralph D C and Tinkham M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **76** 688

[4] Ralph D C, Black C T and Tinkham M 1995 *Phys. Rev. Lett.* **74** 3241

[5] von Delft J *et al* 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3189

[6] Matveev K A and Larkin A I 1997 *Phys. Rev. Lett.* **78** 3749

[7] Berger S D and Halperin B I 1998 *Phys. Rev. B* **58** 5213

[8] Chen Z Q *et al* 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 969 [陈志谦等 2000 物理学报 **49** 969]

[9] Smith R A and Ambegaokar V 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 4962

[10] Mehta M L 1991 *Random Matrices* (Boston : Academic)

Statistic ensemble study of superconductivity in different spin-states in small metallic grains *

Chen Zhi-Qian¹⁾ Zheng Ren-Rong²⁾

¹⁾ *Department of Physics, Southwest Normal University, Chongqing 400715, China*

²⁾ *Department of Physics, Shanghai Teachers University, Shanghai 200234, China*

(Received 29 December 2000)

Abstract

We study the different spin-states of $S_z = 0, 1/2, 1, 3/2, 2, 5/2, \dots$ of different ultrasmall metallic grains which observe the rules in Gauss orthogonal ensemble by the theory of statistic ensembles, and find there exist critical level spacings $d_c/\Delta(c) = 13.81, 1.85, 0.81, 0.50, 0.36, 0.28, \dots$, at which the superconductivity would vanish. We also find that the higher the spin-state, the smaller the critical level spacing, and for the state of $S = 0$ there actually exists enhancement of superconductivity.

Keywords : small metallic grains, superconductivity, random matrices

PACC : 7420, 7430

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10147207) and the Foundation of the Science and Technology Commission of Chongqing, China.