

纪念氧化物高温超导材料发现 20 周年

编者按 超导现象自 1911 年被发现以来,它就以其独特的魅力持续不断地吸引着广大科学家的关注,这不仅因为它能完美地展示量子力学的一些重要规律,同时又具有很多潜在的应用.实现室温超导是人们梦寐以求的事情.超导领域的研究一直围绕四个主要方面进行,它们是新超导材料的探索 and 材料性质表征,超导机理问题研究,超导体的宏观量子相干特性(包括磁通动力学)研究以及基于超导现象的应用研究,而应用研究又分为强电应用和弱电应用,以及一些特种应用.超导研究能够一直保持活力,每当有新的超导材料被发现,总会激起一轮新的研究热潮,如此一波接一波地推动超导材料及科学研究向更高的超导临界转变温度和更多的实质性的应用迈进.1986 年底氧化物高温超导体被发现,并在超导乃至整个物理学界掀起研究的热潮.经过过去 20 年的努力,人们已经找到氧化物高温超导体的多个系列,并且在超导物理的研究方面,观察到丰富的物理现象,取得了明显的进展.因此在纪念氧化物高温超导体被发现 20 周年之际,我们组织了这个专栏,介绍高温超导物理的研究进展.在实验手段方面,我们荣幸得到斯坦福大学沈志勋教授(会同复旦大学封东来教授和中科院物理所周兴江研究员)在角分辨光电子谱的进展介绍的文章,以及日本郑国庆教授介绍在核磁共振研究方面的进展,美国田纳西大学和橡树林国家实验室的戴鹏程教授介绍在中子研究方面的重要进展,中科院物理所赵忠贤院士介绍在本征电子态方面的研究进展,中科院物理所靳常青研究员介绍在氧化物材料方面的进展情况的文章.这些稿件不仅包括了过去 20 年的主要进展的综述,而且还介绍了利用这些技术所获得的一些最新的进展,因此对我们整个领域非常有帮助.

(中国科学院物理研究所 闻海虎)

铜氧化物高温超导体的角分辨光电子能谱研究

沈志勋^{1,†} 封东来² 周兴江³

(1 美国斯坦福大学物理系和应用物理系 斯坦福同步辐射实验室 斯坦福 CA 94305 美国)

(2 复旦大学物理系 应用表面物理国家重点实验室 上海先进材料实验室 上海 200433)

(3 中国科学院物理研究所超导国家重点实验室 北京凝聚态物理国家重点实验室 北京 100080)

摘要 由于能量和动量分辨率以及实验效率的大幅度提高,角分辨光电子能谱在过去的 20 年取得了革命性的进展,成为当今凝聚态物理最重要的实验手段之一.文章综述了 20 年来角分辨光电子能谱在高温超导领域所取得的研究成果,并通过 6 个例子来阐明如何利用角分辨光电子能谱来理解铜氧化物超导体丰富的相图,以及对应的多体物理现象.

关键词 角分辨光电子能谱,高温超导,电子结构

Angle-resolved photoemission studies of cuprate high temperature superconductors

SHEN Zhi-Xun^{1,†} FENG Dong-Lai² ZHOU Xing-Jiang³

(1 Department of Physics, Department of Applied Physics, Stanford Synchrotron Radiation Laboratory, Stanford University, Stanford, CA 94305, USA)

(2 Department of Physics, State Key Laboratory of Applied Surface Physics, Shanghai Laboratory of Advanced Materials Fudan University, Shanghai 200433, China)

(3 National Laboratory for Superconductivity, Institute of Physics & Beijing National Laboratory for Condensed Matter Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China)

Abstract Over the last two decades, angle-resolved photoemission spectroscopy has emerged as one of the

2006-07-19 收到

† Email: zxshen@stanford.edu

most important experimental tools used in the study of complex materials, with the high-temperature superconductors as one of the most important examples. The improved resolution and carefully matched experiments have turned this technique into a sophisticated many-body spectroscopy. The information from this technique has been crucial in our understanding of high-temperature superconductors. In this paper we briefly introduce the progress in this field.

Keywords ARPES, high temperature superconductivity, electronic structure

固体的各种复杂现象正在成为 21 世纪物理学的主要课题。对于可控的原型系统,分析其物理特征的普适性和多样性,可以揭示出远超过系统本身的物理图像。铜氧化物高温超导体以其丰富的相图和高的超导转变温度 T_c 成为固体复杂现象最生动的例子,是 20 年来最富有挑战性的重要领域。高温超导的研究也带动了一系列关于强关联电子体系中的奇异量子效应的研究,包括对锰氧化物巨磁阻的深入认识。高分辨率角分辨光电子能谱(angle-resolved photo emission spectroscopy, ARPES)作为开拓现代物理学这一重要领域的主导工具,帮助我们检验新思路,发现新现象并挑战传统认识。事实上,正是在高温超导研究的驱动之下,角分辨光电子能谱这一原本用来研究化学键信息和能带结构的传统工具,发展成为理解当代物理学中最重要问题之一——多体物理的必不可少的能谱手段。国际著名的科学信息研究所(Institute of Scientific Information)¹⁾的统计指出,在被引用次数最多的文章中,有很大一部分是来自于 ARPES 的工作^[1-6]。毫无疑问,ARPES 技术正在成为解决关于很多新物理图像争论的焦点,这些物理图像都远远超越了在现有固体物理课本中占主导地位的费米液体理论。而现在我们所看到的种种新奇物理现象还只是冰山一角。在这篇文章里,我们将回顾 ARPES 在过去 20 年里对高温超导机理研究做出的贡献^[6]。

更高的分辨率,更有针对性的实验使得光电子能谱技术除了可以进行化学分析和能带结构测量外,更进一步地给出了多体相互作用的信息。要研究一个凝聚态体系,只通过宏观物性,热力学性质等的测量是不够的,人们往往需要进行各种谱学以及散射实验来深入地了解体系的微观行为。ARPES 同时作为谱学和散射实验的一种特殊形式,带来更丰富、更直接的信息,其中包括价电子的运动方向、速度、散射过程等等,从而展示固体的多体相互作用和由此产生的奇妙的层展(emergent)现象。现代具有高能量、动量分辨率的 ARPES 就像一台无以伦比的显微镜,帮助我们

了解电子的运动状态,进入电子的能量、动量空间——一个亟待了解又难以捉摸的世界。

ARPES 在高温超导研究的巨大进展主要来自于四个方面组成的系统工程的成功(1)实验手段的大幅度提高(2)高质量的样品以及材料系统和实验手段的匹配(3)由计算机主导的大规模数据分析和模拟(4)和实验同时进行的理论研究以及支持。这四个方面是 ARPES“食物链”的不可缺少的组成部分,它们之间的整合成功也是 ARPES 取得革命性进展的主要秘密。

典型的 ARPES 实验是在超高真空中,在清洁平整的样品表面上进行的。选择超高真空的工作环境,是由于光电子的平均自由程短,只有靠近表面的电子携带的样品信息才不会因散射而改变。因此对表面的敏感性可能成为 ARPES 实验中一个关键问题。然而铜氧化物晶体的二维特性和易解理性在有些情况下可以避免表面问题对谱线的影响。在过去的 20 年里,在实验要求的不断激励下,角分辨光电子能谱的能量分辨率和角度(动量)分辨率有了极大的提高:图 1 分别从过去的 200meV 和 2—4 度,提高到了现在的 1—10meV 和 0.1—0.3 度。这个成就主要归功于精巧的电子能量分析器和先进的同步辐射加速器光源的发展。图 1 为典型的波荡器光束线和光电子二维能量分析器的示意图。在这十年间,这方面的进展一直在持续稳定地进行着,在每一个阶段,关于铜氧化物问题的相关实验都会被反复谨慎地验证。这种努力也来自于高质量单晶样品制备水平的长足进步,材料科学的成功使得大范围的高精度实验得以开展,其中包括 ARPES。

在突变近似(sudden approximation)下,ARPES 测量的信号反映的是单粒子的谱函数 $A(k, \omega)$, 光致电离截面和 Fermi - Dirac 函数的信息。更规范地说,谱函数反映的是单粒子 Green 函数 $G(k, \omega)$ 的虚部。由于 Green 函数可以通过微观多体哈密顿量算出,所以

1) 详见 <http://www.isinet.com>

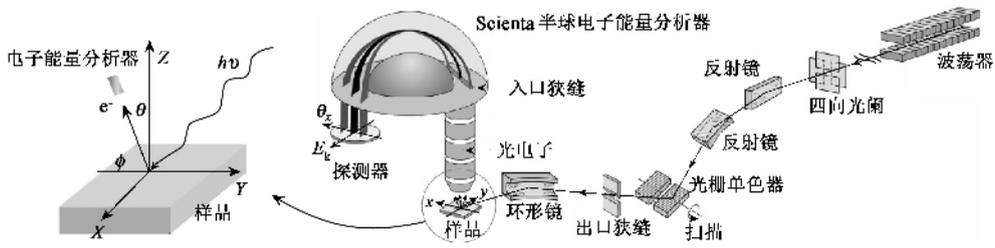


图 1 典型的 ARPES 实验装置及光电子能谱示意图

ARPES 测量就提供了一个对微观理论的直接验证手段,而不是某种积分后的信息. ARPES 不同于其他的实验手段的独特之处在于,它可以得到直接反映材料微观性质的信息. 因为兼容了谱学和散射的优点, 相比以前研究常规超导体的传统方法如隧道效应实验, ARPES 除了可以获得类似的信息外,还直接提供了动量空间的信息. 当然,在某些情况下,用隧道效应实验也可以通过实空间的傅里叶变换得到某些动量空间的信息^[7]. 本文对此将不做过多介绍.

作为电子间强相互作用体系的代表,高温超导体的母体是反铁磁的莫特(Mott)绝缘体. 令人惊叹的是,在低温下,当在 Mott 绝缘体中掺入 5%—6% 的空穴,或者 15% 左右的电子,绝缘体就变成了具有相当高转变温度的超导体^[8]. 那么这样一个体系是怎样随着掺杂而演化的? 体系中的各个物理能量尺度是如何相互作用从而导致超导配对的出现? 在这篇综述中,我们将围绕这两个主线来阐述 ARPES 如何从铜氧化物超导体的复杂相图中获得丰富的多体效应和电子结构的信息. 这里介绍的内容来自我们自己以及多个与我们合作的科研小组的实验. 更多的实验文章和理论计算大家可以在其他综述中找到^[9-16]. 本文分六个部分对高温超导作一般性介绍,并做一些专业的讨论,其中包括:

- (1) 我们首先讨论 ARPES 对 Mott 绝缘体的研究结果,讨论高能量尺度对电子结构的总体有效能带的影响,以及在 Bi2212 高温超导体中高分辨率的 ARPES 已经可以探测出双层能带和费米面分裂的现象,为进一步更细致地研究更小能量尺度的行为打下基础.
- (2) 偏离绝缘态之后,随着不断地掺杂,体系逐步进入了所谓的欠掺杂高温超导区,超导转变温度逐渐升高,直至达到所谓最佳掺杂,得到最大 T_c ,之后 T_c 随着掺杂的增加而降低,进入所谓过掺杂区,直至 T_c 消失进入金属区. 在欠掺杂区中有非常反常的赝能隙现象,这里费米面被正常态的能隙大大削弱. 我

们将讨论赝能隙的能量尺度和相关的物理.

- (3) 欠掺杂区域同时也是个非常复杂的区域,很多相互竞争的有序现象在超导被压制时会出现,我们选择 ARPES 对 Na-CCOC 棋格型电荷有序的研究来揭示相关有趣的物理.
- (4) 在讨论完反常的正常态之后,我们将进一步讨论超导态的性质,包括库珀对 d 波配对的发现,以及和超导序参量直接相关的超导峰的出现,及它们随着掺杂的演变.
- (5) 在介绍了空穴型高温超导体的电子结构之后,我们还将简单介绍一下电子型掺杂的高温超导体 $Nd_{2-x}Ce_xCuO_4$ (NCCO) 独特的电子结构.
- (6) 最后,我们将着重介绍在利用 ARPES 技术在超导电性起源方面所进行的探索. 人们在低能精细电子结构的研究中,发现了明显的电子和波色子进行相互作用的特征.

1 能带结构

我们首先来讨论高温超导的母体——反铁磁的 Mott 绝缘体的电子结构. 图 2(a)和(b)展示了具有相同 CuO_2 层结构的 $Sr_2CuO_2Cl_2$ 和 $Ca_2CuO_2Cl_2$ 样品的能带色散图^[17]. 较之其他铜氧化物绝缘体,该体系的表面质量更为优秀,因而适用于 ARPES 实验. 这里所看到的几百个毫电子伏的色散和未考虑电子关联效应的能带计算所预言的 1—2eV 的色散相差很大. 同时,理论计算在 (π, π) 位置色散出现最大值,而实际极值却是在 $(\pi/2, \pi/2)$. 我们很自然地想到:反铁磁有序使单胞尺寸加倍导致区域折叠效应,使得布里渊区减半. 当我们在理论模型中加上磁交换相互作用 J , 结果和实验得到的色散就会有很好的吻合. 这就是图 2(d)中 $t-t'-t''-J$ 模型,这种情况下,跃迁系数 (t, t', t'') 由能带结构计算得出,磁相互作用能量 J 由独立的中子散射实验确定. 考虑了磁相互作用的模型,给出的对称破缺和色散

都和实验很好地吻合. 可见, 磁相互作用在理解铜氧化物物理性质中所占的重要地位, 尤其是在未掺杂和欠掺杂的情况. 这些早期的 ARPES 工作对于高温超导体 Mott 绝缘体的测量奠定了高温超导研究的基础: 有效能带宽度从较大的 t 能量尺度被重整化到 J 的能量尺度. 许许多多的实验分析和理论讨论都是基于这些结果之上的. 有趣的是, 在 2005 年, 人们发现 $\text{Ca}_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ 中高能的部分的谱权重虽然是非相干的, 但是它仍然和未考虑电子关联效应的能带结构吻合很好 (见图 2(c)), 这可能与体系中很强的激化子效应相关^[18], 类似的行为在掺杂的体系中也观察到了, 具体研究仍在进行中.

对于专业读者, 有几个值得注意的地方 (1) 对绝缘体的 ARPES 研究, 测量的是单空穴 (产生于光电效应过程) 在反铁磁材料中的运动情况. 这个问题被证明是验证多体理论的理想模型系统. $t - J$ 模型 (或者相应的 Hubbard 模型, 选择适当的参数, 也可以用来解释图 2 中的色散) 不仅形式简洁, 也是可以数值解出小团簇体系的严格解的最好模型方法. 对于实际的参数, 单空穴的解是非常稳定的, 其色散的强弱仅由交换相互作用 J 决定. J 又可由独立的中子散射实验得到. 这个实验是对理论计算的验证, 影响广泛, 被多次引用. 我们可以这样理解决定色散的能量尺度由 t 转换成 J : 空穴的运动破坏了反铁磁背景, 使得运动速度逐步降低. 但是在相关的一维系统的实验中^[19], 却没有观察到这种电子运动速度的降低, 这是一维系统的特殊之处. 我们可以用自旋电荷分离来解释它: 一个掺杂的空穴分解成一个自旋子 (spinon) 和一个不受自旋系统影响的空穴子 (holon). 这个实验显示了磁相互作用对二维体系的重要补充性. (2) 数据包含的信息并不能全部通过 $t - t' - t'' - J$ 模型来解释 (此后很多组的实验也面临同样的问题), 比如在 $(\pi/2, \pi/2)$ 处不寻常的峰宽, 反常的强温度依赖关系等. 这些效应或许与材料中的晶格效应有关, 这在后面的篇幅会进行讨论.

对于体系能带的测量可以告诉我们很多信息,

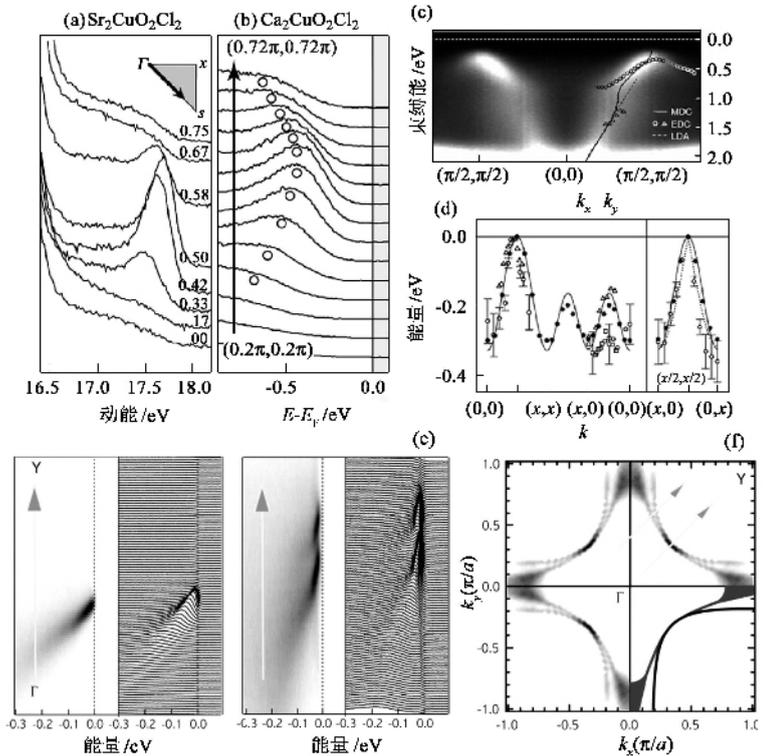


图 2 绝缘体 (a) $\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ 和 (b) $\text{Ca}_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ 沿 $(0,0) - (\pi, \pi)$ 方向的原始 ARPES 谱 (c) ARPES 在能动量空间中的谱权重显示出高能部分仍然和未考虑关联效应的能带计算 (直线) 吻合 (d) ARPES 数据和 $t - t' - t'' - J$ 模型理论结果的比较 (e) 过掺杂 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ 测量到的沿着 (f) 中两个箭头方向的光电子能谱强度分布和能量分布曲线 (f) 由于层间耦合造成的两片成键和反键费米面, 右下部分是理论预言的费米面

更提供了其他进一步测量的基础. 和图 2(a) 和 (b) 中早期 ARPES 数据相比, 图 2(e) — (f) 中有关深过掺杂区域的能带和费米面的测量反映了 20 年来 ARPES 实验技术的进步. 深过掺杂区的情况一般可以较好地应用传统的理论 (朗道 - 费米液体理论). 实验选择了 Bi 铜氧化物家族中, 表面稳定性很好的 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ ($\text{Bi}2212$). 图 2(e) 中沿着布里渊区中不同方向测得的高动量和能量分辨的光电子能谱清晰地表明, 单胞中的两个铜氧面的耦合导致能带劈裂的产生, 形成了成键和反键两个能带. 更仔细的分析可以得到劈裂的详细信息: 在 $(0,0) - (\pi, \pi)$ 方向劈裂能最小 (有实验表明这个方向也有劈裂), 偏离 $(0,0) - (\pi, \pi)$ 方向之后, 劈裂的大小基本上是以能带计算所预言的, 正比于 $[\cos(k_x a) - \cos(k_y a)]^2$ 的形式而演化. 图 2(f) 给出的是在整个布里渊区范围内, 费米能量附近处的谱强度图^[20]. 这样的谱强度图可以很好地表示费米面, 从而提供计算金属微观物理特性的关键信息. 我们可以清楚地

观察到成键和反键两个费米面,和图中右下部分能带理论的计算符合得很好.可见深过掺杂的情况更符合我们所熟悉的传统物理^[21].

对于专业读者,值得注意的是对这种双层费米面劈裂的测量是对现代光电子实验精度的验证,特别是很高的动量分辨率.事实上,早期的实验由于角度分辨率的限制和矩阵元效应的影响,没有看到劈裂,因此得出面内被约束的电子,在超导态获得释放,这个完全不同的结论.随着实验技术的进步,目前很多组都可以在最佳掺杂和轻微欠掺杂样品中观察到劈裂现象.这些电子结构的细节的理清,为进一步的理论分析与实验分析提供一个基础.

2 欠掺杂区的赝能隙现象

ARPES 实验对于揭示铜氧化物在欠掺杂区域的正常态能隙(即所谓赝能隙)的现象,发挥了重要的作用.以前实验一般是在 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ 体系进行的^[22-23],这里我们选择介绍最近在 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ (LSCO)体系中的系统工作.与 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ 相比, $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ 在欠掺杂区域单晶质量更好,特别在深欠掺杂区域^[24]. LSCO 的单胞只有一个 CuO_2 层,费米面的情况就简单了一些^[25-26].图 3(a)是欠掺杂样品正常态费米能量处谱权重在布里渊区中的分布,而图 3(b)是样品对应的费米面.图 3(c)显示了三个不同掺杂下沿费米面不同地方的光电子谱.从图 3(a)中可以看到,在 $(\pi, 0)$ 附近的费米面比较模糊,这是因为在超导转变温度之上,部分费米面上存在能隙.这是与金属最大的不同,也是铜氧化物超导体正常态时最被津津乐道的显著特征.而这在过掺杂区是观察不到的.在相图上被标注为赝能隙相的区域是理论模型重要的出发点.很多的实验都发现了赝能隙效应,ARPES 更是依靠其对动量的直接探测,发挥了不可替代的作用.对于轻微的欠掺杂样品,可以从图 3(c)中逐渐偏离费米能量的谱线边缘中点给出赝能隙,对 LSCO 体系可以达到 15meV.更精细的测量发现:在 T_c 以上,赝能隙的大小和对应的角度依赖关系与超导能隙的情况非常相似.这对于赝能隙的普遍理解,也就是在 T_c 以上电子配对的形成,是强有力的支持.对于过掺杂的样品,正常态的谱在费米面上处处均表现出和正常金属类似的费米穿越现象(图 3c3).赝能隙现象随着掺杂的演变可以通过图 3(d)和(e)中 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ 的光电子能谱在 $(\pi/2, \pi/2)$ ($\pi, 0$) 区域随掺杂的变化演示出

来.数据是在 25K 的温度下,对 T_c 从 0 到 40K 不等的样品测得的.靠近 $(\pi/2, \pi/2)$ 位置, d 波能隙为零,从谱线上可以看到峰值强度随着掺杂的减少而降低,但总是穿过费米能量.低 T_c 样品在超导转变温度以上时,在 $(\pi/2, \pi/2)$ 处有尖锐的峰.另一方面,在正常态,能隙最大的 $(\pi, 0)$ 位置上,相位无序会迅速地削弱这点的峰值.可以看到赝能隙随着掺杂的降低而显著增大.

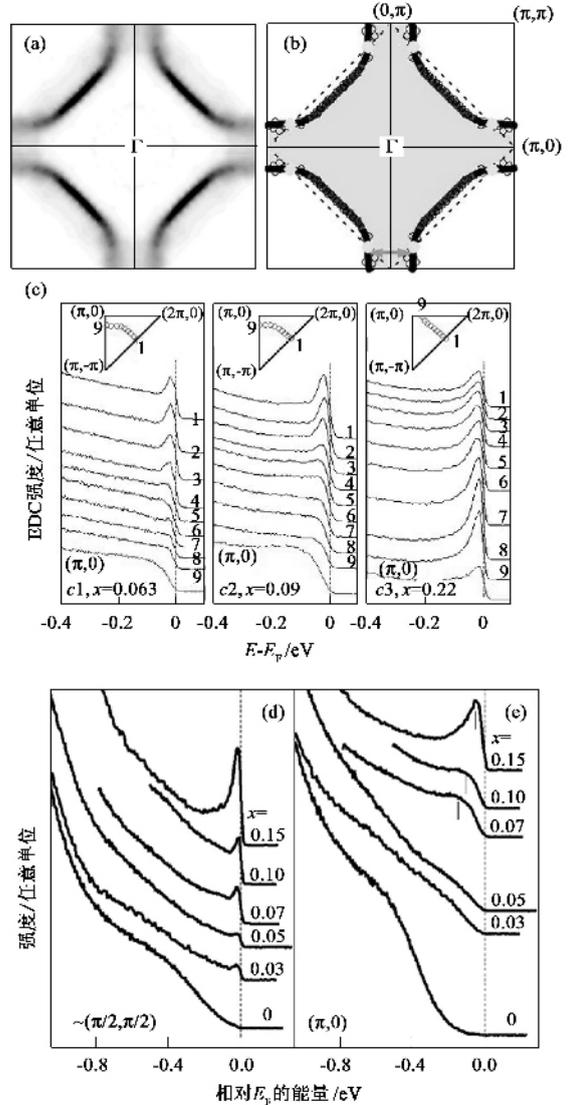


图 3 赝能隙的 ARPES 图像 (a)是欠掺杂样品费米能量处谱权重在布里渊区中的分布 (b)是对应的“费米面”(c)显示了三个不同掺杂下沿着费米面不同地方的光电子谱 (d)和(e)显示了赝能隙效应在 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ ($\pi/2, \pi/2$) ($\pi, 0$) 方向随掺杂的变化.

对于一个专业的读者而言,赝能隙是一个更复杂、更有趣的现象.实际有两个能量尺度,一个比较小 (≤ 25 meV),具有与超导能隙同量级的能隙

(在有的文献中也称之为低能隙能隙),可以在较接近最佳掺杂情况下清楚地从谱线的低能边沿观察到(如图 3c1);另一个比较大,即所谓的高能隙能隙,指能谱权重中心在 $(\pi, 0)$ 处向高能量区的较大的移动,可以在很低掺杂情况下看到(如图 3(e)的 $x = 0.03$ 谱线).高能隙能隙实际是指在与磁相互作用 J 相比的能量尺度下,对谱线强度的压制,在深欠掺杂区域特别明显.这与通过改变掺杂,使得超导体平稳地过渡到反铁磁绝缘体相关.实际上,图 2 中绝缘体的色散已经说明了这种转变.对于大部分欠掺杂的区域,包含了两种情况:动量空间中,d 波能隙最大处较小能量范围能谱低能边沿的移动,和较大的能量范围谱线强度的压制.这种多个能量尺度现象可能和低掺杂的物理现象多样性有关,包括正常态配对,电荷有序以及各向异性的极化子现象.细心的读者可以注意到,在 T_c 以下测量时, $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ 在 $(\pi, 0)$ 位置,看不到尖锐的峰,这可能是因为样品的超导转变温度过低,接近实验温度的极限.目前,在不同的高温超导样品中(包括 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$)都发现,在 $(\pi, 0)$ 位置上,只有 T_c 大于 40K 的样品在超导转变温度以下才看到比较尖锐的峰.超导态的情况,我们会在下文中详述.

3 欠掺杂区域的电荷有序相

高温超导欠掺杂区另一个非常有趣的现象是其中各种相相互竞争.当超导电性被杂质或磁场等压制时,往往可以观察到条纹相,或者棋盘格子等电荷有序现象.最近扫描隧道显微镜在欠掺杂的 $\text{Ca}_{2-x}\text{Na}_x\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ 体系中观察到了非常清楚的 4×4 格点电荷有序^[29]相应的光电子能谱实验结果如图 4 所示.实验发现了非常典型的能隙现象,即费米面在接近 $(\pi, 0)$ 处不清楚,而在 $(\pi/2, \pi/2)$ 附近留下所谓的费米弧(Fermi arc),在图 4(a)–(c)中可以看到费米弧随着掺杂增大而增长的现象.然而,很有意思的是,通过考察动量分布谱线发现,在费米能量处的有限的谱权重仍然在 $(\pi/4, 0)$ 处有一个极大值(见图 4(e)右下角),并且位置并不随着掺杂而变化.这样一段能隙区的有限谱权重在图 4(g)中明显构成了四组两两平行的费米面(nesting Fermi surface)其间距恰好满足 4×4 格点电荷有序中电荷扰动的要求.类似的现象曾经在 Nd-LSCO 条纹相的实验中被观察到过^[25].电荷密度波、能隙、及其与超导电性的关系是目前高温超导研究领域关注的热

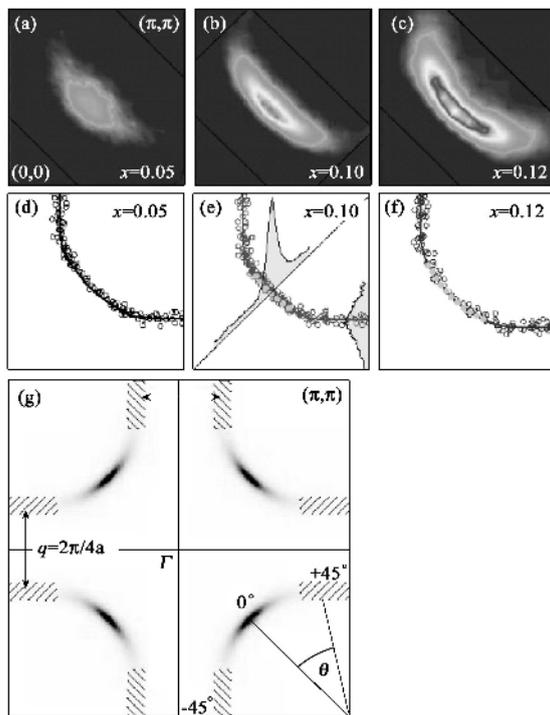


图 4 $\text{Ca}_{2-x}\text{Na}_x\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ (Na-CCOC)体系中(a)–(c)费米能量处谱权重在第一布里渊区的分布随着掺杂的演变情况(d)–(f)按局域最大谱权重法定义的费米面(如(e)所示)(g)电荷密度波波矢连接平行费米面段的示意图,和 STM 观察到的电荷有序现象相吻合^[27, 28, 29]

点问题.

4 超导态性质

在讨论过光电子能谱对高温超导体正常态的一些重要测量结果后,我们这里来讨论超导态.首先是 d 波超导能隙结构^[30],我们选择了过掺杂的 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ ($T_c = 78\text{K}$)样品,其低温的能隙结构数据是具有普适性的.形成超导的关键之一是库珀对的形成.简单地说,库珀对是指两个电子(费米子)携手配对形成波色子.对于普通超导体,配对存在于 s 波通道,其轨道角动量 $l = 0$.超导能隙反映了库珀对的结合能,对于 s 波是各向同性的.对于铜氧化物超导体,由于强的库仑和(或)磁相互作用使得配对优先发生在 d 波通道,轨道角动量 $l = 2$.d 波配对导致超导能隙在动量空间呈现出明显的各向异性.这在 ARPES 可以直接观察到,沿着图 5(a)中布里渊区的对角线方向,超导能隙一直是零,轨道配对波函数以对角线正负对称.在 T_c 温度上下,谱线沿对角线方向(B 点)都没有移动.而与此形成强烈对比的是在 Cu-O 成键方向(A 点), T_c 上下的谱线

在费米能量处就有一个明显的位移,从而显示了超导能隙在 T_c 以下打开.正是这个实验结果,并结合早期伦敦穿透深度微波测量实验,以及后来的隧道实验对超导序参量位相的测量,为铜氧化物 $d_{x^2-y^2}$ 配对态给出了关键性的证据,并进一步激励人们通过更多的实验对配对的对称性达成一致的认识.图 5 (b)中给出了最近在最佳掺杂 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ 样品中的超导能隙的测量结果,可以精确地看到超导能隙从节点方向到反节点方向的全向异性以及表现出的 d 波对称性.

对于专业读者以下几点值得注意 (1)除了不寻常的配对对称性外,铜氧化物的超导态比正常态更符合传统的理解.比如 Meissner 效应和磁通量子化,都符合传统超导体的特征. d 波配对的对称性同样遵循 BCS 超导理论.(2)能隙只在 T_c 以下打开是深掺杂样品的特征,关于这点我们在后面的内容会进一步说明.(3)仅根据配对对称性,不能确定是什么样的配对机制,配对机制可能更为复杂.然而, d 波配对似乎暗示库仑相互作用起了非常重要的作用,而磁配对假设激励了配对对称性的确定,但原则上也没有排除晶格配对机制.要注意,仅仅某种配对对称性并不是高超导转变温度的原因.在铜氧化物中,很有可能多种因素共同作用提高了超导转变温度,并产生了非常丰富的现象.

在讨论完过掺杂区域的 d 波超导能隙结构后,下面再来具体讨论欠掺杂区域的超导转变^[31].在平均场 BCS 理论中,超导转变的特征就是超导能隙的打开,从而导致准粒子峰能量的移动和峰强度根据相干系数 u_k^2 和 v_k^2 的抑制. ARPES 测量无法给出相位相干的直接信息,而相位相干是平均场理论(如 BCS 理论)隐含的发生超导的必要条件.如图 6(a)所示欠掺杂的 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ 的 ARPES 数据完全不同于 BCS 的理论结果.发生超导转变的标志是尖锐的超导峰的出现并且其强度随温度降低而不断增大.值得注意的是这个峰在正常态的谱线中难免踪影,而谱线前沿被拉回到距离费米能级 25meV 的地方,形成一个赝能隙.在 T_c 上下,谱线前沿的能量位置没有明显变化.由此可以得出一个可能的结论:超导转变的标志不是 $(\pi, 0)$ 能隙的打开,而是相干态的出现,及相应产生的尖锐的准粒子激发.我们发现在微过掺杂样品(图 6(b))中也观察到相似的现象,只不过观察到的正常态能隙几乎可以忽略,超导能隙变小,低温峰值变高了.

通过对于不同掺杂样品的实验,进一步确认了

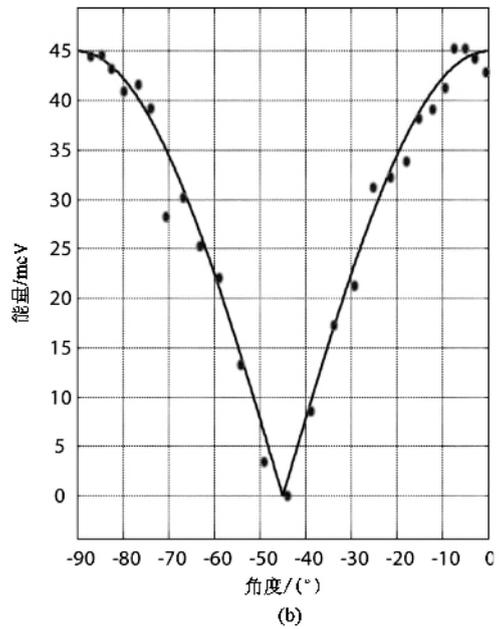
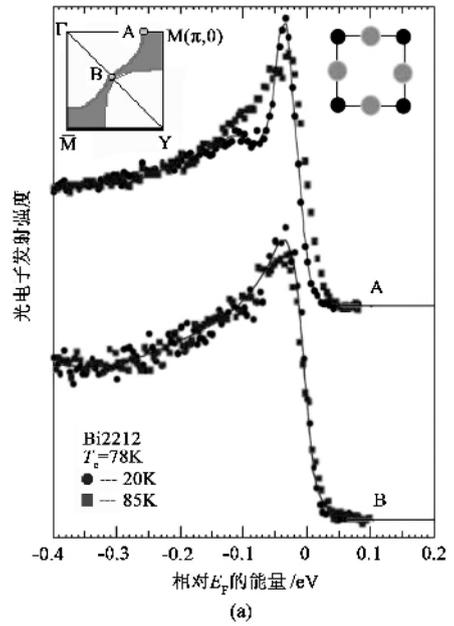


图 5 d 波超导能隙结构的 ARPES 数据 (a) $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ 正常态和超导态谱的对比,可以看出在 $(\pi, 0)$ 附近的 A 点有能隙,而对角线方向的 B 点没有 (b)最佳掺杂 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ 超导能隙(实心点)沿着费米面的分布,在节点方向[相对于 $(0, 0) - (\pi, 0)$ 方向,角度是 -45°]为 0,在反节点方向 $(0^\circ, -90^\circ)$ 达到最大值.该超导能隙可以用 d 波对称很好地描述(实线)

铜氧化物超导体的超导性质和温度的奇特对应关系.图 6(c)显示了不同掺杂的体系如图 6(a)中所示 k 空间中 $(\pi, 0)$ 附近 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ 在低温下的谱,这时超导能隙最大.图 6(d)则总结了峰的强度(去除背景后)与掺杂的对应关系.对欠掺杂样品,峰值强度随掺杂单调增加,同时 T_c 也逐渐升高.峰

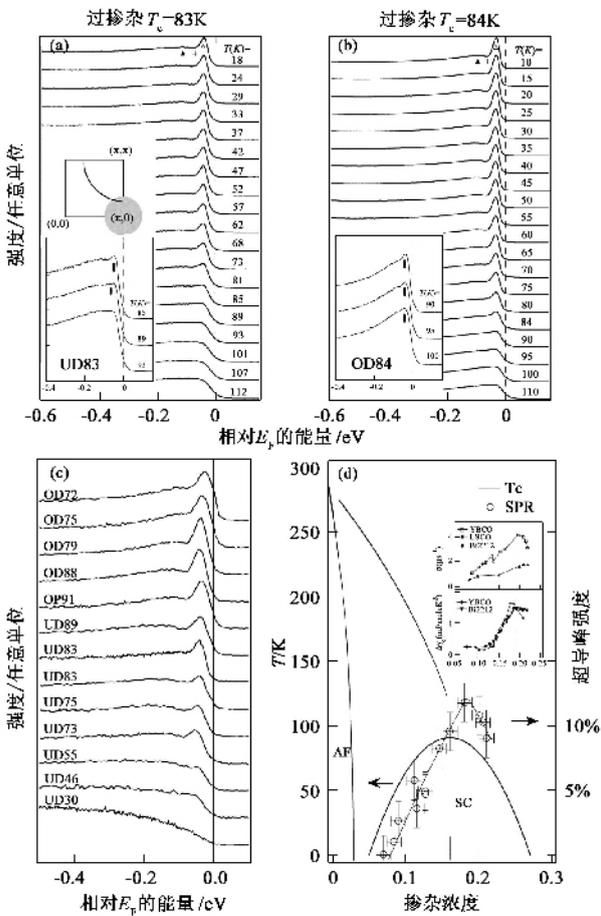


图 6 (a) 轻微欠掺杂样品 ($T_c = 83\text{K}$)和 (b) 轻微过掺杂样品 ($T_c = 84\text{K}$)在 $(\pi, 0)$ 点附近的 ARPES 谱线 (c) 在 $(\pi, 0)$ 附近, 随掺杂变化的低温 ARPES 谱线 (d) 随掺杂变化的超导峰强度 (峰值与背景的比率). 插图是由 μSR 得出的超流密度和比热实验测量的凝聚能

值强度在 18%—20% 掺杂附近有最大值, 略高于最佳掺杂的 16%. 很有启发的是, 如图 6 (d) 插图中所示, 比热测量得出的凝聚能和由 μ 介子自旋共振得出的超流密度的数据也有类似的行为. 而这两个量和体系的超流密度以及超导凝聚分量 (superconducting condensate fraction) 是相关的. 同时超导峰的强度对温度的依赖关系, 和这些物理量的温度依赖关系也是类似的. 这里观察到的超导峰和超导凝聚分量之间的直接联系与 BCS 理论结果出入很大. 这更像是意味着超导温度不是平均场理论的结果, 而是一种“相干”性质的显示. 这可能是在 Mott 绝缘体附近发生的高温奇异量子效应的一个共性. 很多理论学者认为, 对这个问题的解答, 有可能成为我们理解铜氧化物超导电性本质的里程碑.

通过 ARPES 和其他的实验, 现在普遍认为欠掺杂样品中的超导转变是由库珀对的相位相干所控

制, 而库珀对本身则在较高温度下已经存在. 通过对 T_c 为 110K 的三层高温超导体 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ 的实验^[32], 确认了 T_c 以上超导峰的消失不是热展宽的原因. 在 85K 热展宽和在 110K 时相似而超导峰依然在转变温度以下突然出现. 这个研究还发现体系 T_c 的增大同时来自于超导峰强度的增强和超导能隙的增大——分别对应着超导凝聚分量和配对强度的增强. 从目前的实验结果来看, 掺杂的降低带来低温峰值强度减弱的现象是不能用相位扰动或者基于费米液体理论的 BCS 理论单独来解释, 它反映了高温超导体是掺杂 Mott 绝缘体的本质.

5 电子型超导体的反常电子结构

在 ARPES 的有力帮助下, 人们得到了铜氧化物超导体正常态电子结构随掺杂的变化图. 这里面也包含了高能隙能隙的丰富信息. 我们这里通过电子掺杂的样品, 以方便更清楚地看到 Mott 能隙的变化^[33, 34]. 图 7 (a) 给出了符合 Hubbard 模型的能隙以下的“价带” (绝缘体 Nd_2CuO_4 的数据和图 2 中相关的数据是类似的) 和满足理论预测的“导带”. 这个 Hubbard 模型的平均场计算结果指出 Mott 绝缘体并不是一个有直接能隙的绝缘体. 价带的最大值出现在 $(\pi/2, \pi/2)$ 处, 更像是 p 型掺杂, 而导带的最小值出现在 (π, π) 附近, 这部分动量区域更像是电子掺杂. 如图 7 (c) 中 4% 掺杂样品费米面附近的谱线强度图所示, 该样品的费米面只是在 $(\pi, 0)$ 附近一个很小的包. 随着电子掺杂的增加, 费米面以奇特的方式演化. 在 10% 掺杂时 (图 7 (d)) $(\pi, 0)$ 附近费米面的形状发生了改变, 同时在 $(\pi/2, \pi/2)$ 附近出现一些微弱的谱线. 当掺杂浓度达到 15% 时 (图 7 (e)) $(\pi, 0)$ 附近的费米面的形变进一步加剧, 同时在 $(\pi/2, \pi/2)$ 处出现一个明显的费米弧. 这两段费米面连起来组成了中心在 (π, π) 的大的圆形费米面, 这非常类似于能带理论所预期的结果. 这些实验结果, 生动地展示了掺杂的 Mott 绝缘体和普通能带绝缘体的差异. 费米面的演变, 不能简单地用图 7 (a) 的能带填充解释, 而是涉及能带随掺杂改变的动力学演化. 这种能带的动力学演化是 Mott 绝缘体有别于能带绝缘体的重要特征.

对电子结构动力学演化的更多认识可以通过测量 15% 掺杂样品的费米面来获得, 如图 7 (b) 所示. 除了在图 7 (f) 中被用斜线表示的反铁磁布里渊区边界截取的区域外, 费米面结构鲜明并有很好的定

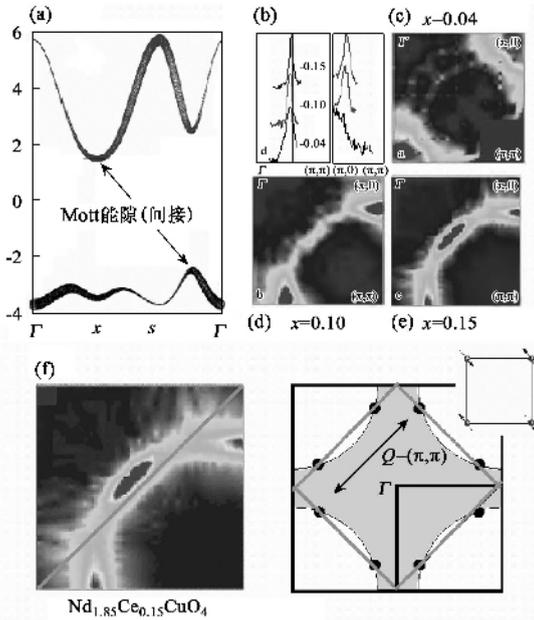


图 7 (a) $t' - t'' - U$ 模型的平均场理论结果 (b) $Nd_{2-x}Ce_xCuO_4$ ($x=0.04, 0.1, 0.15$) 的费米能级处的 ARPES 谱动量分布谱线, 以及 (c) (d) (e) 费米能量处的谱权重分布图 (f) 是由反铁磁边界截断的费米面“热点”图示

义. 对穿越费米面的能量谱线的考察证实除了那些截取区域的能量谱线比较宽外, 其他地方的能量谱线在穿越费米面处都很尖锐. 这个图像和一些理论预测一致, 这些理论认为横跨反铁磁边界 ($Q = (\pi, \pi)$) 的“Umklapp”散射, 产生了所谓的“hot spots”, 截断了隐藏的费米面. 这又一次显示了磁相互作用在理解铜氧化物的物理中所起的重要作用. 这样我们可以试着从金属态出发来理解体系电子结构的演化, 刚好和我们在图 6 的讨论相反. 掺杂降低伴随着反铁磁相互作用强度的增强, 费米面被截断, 能带被进一步折叠, 当长程磁有序在 13% 掺杂以下起作用时, 费米面演化成一个个小包. 同样, 磁相互作用 (或者库仑相互作用) 在电子结构的演化中扮演了很重要的角色.

对于专业读者, 以下几点值得注意 (1) 图 7 (a) 中的能带结构来源于哈伯德模型的平均场近似, 可以用来作为指导对一些电子结构显著特性讨论的示意图. 但要理解真实的实验谱线, 动力学是基本的出发点. 这些问题的具体讨论已经超出了本文的范畴. (2) 在环绕“hot spot”处, 费米能附近谱线权重的压制证实了能隙现象的第二个方面, 即在扩展的能量范围内的谱线权重的压制. 这种效应在空穴型的铜氧化物中也有出现, 但是在电子型铜氧化物中可以更明确地加以确认. 因为反铁磁区边界和

隐藏费米面交叉在远离 $(\pi, 0)$ 区域, 所以, 这种效应可以区分于 d 波能隙. 电子型铜氧化物中更强的反铁磁相互作用在这里也起着作用. 图 7 (f) 中讨论的费米面的截断和对 $(\pi, 0)$ 附近区域的费米面片断为电子型载流子而 $(\pi/2, \pi/2)$ 附近区域的费米面片断为空穴型载流子的确认可以解释很多反常的正常态性质. 例如, 输运数据表明着空穴型和电子型载流子的共存——这个困惑也许就可以用费米面的截断来解释.

6 高温超导中的电声子相互作用

在广泛讨论了与电荷和自旋自由度相关的物理后, 现在让我们把注意力转到晶格自由度上来. 我们最后一个关于铜氧化物多体物理的 ARPES 研究的例子与强电-声子相互作用有关. 考虑到电-声子相互作用是传统超导体中超导配对的起因, 所以对这个问题的考虑显然非常重要. 电-声子相互作用在铜氧化物中起的作用是一个很有争议的问题. 一个重要的原因就是, 在传统超导体中我们可以通过经典隧穿实验看到晶格效应对电子自能的影响, 但在高温超导体中却没有类似的直接证据. 电子和声子 (或者是其他集体模式) 相互作用, 在 ARPES 中的表现经常是在声子能量附近的能量-动量色散曲线出现一个急剧的弯曲“kink”, 并伴随着电子散射率的急剧下降. 图 8 (a) 显示了 $x = 6.25\%$ 掺杂的 $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ 在 $(0, 0) - (\pi, \pi)$ 方向接近费米面穿越的色散^[26]. 很明显在 70meV 左右有一个突然的变化, 这个能量正是在中子散射实验中发现的面内的声子有反常软化的地方 (箭头所示)^[35]. 色散关系中的急剧弯曲在不同铜氧化物中的普遍存在, 其能量尺度的类似, 以及色散关系中的急剧弯曲在超导转变温度以上和以下都存在的事实, 是支持铜氧化物超导体中, 和电子产生耦合的集体模式为声子的重要证据. 电子自能中精细结构的观察为电声子相互作用提供了进一步的证据^[36]. 由于和晶格的相互作用使电子的速度在声子能量上下发生了完全改变 (电子的速度等于色散曲线的斜率), 因此我们有理由相信晶格效应对铜氧化物中的物理起了重要的作用. ARPES 对于电子-晶格相互作用的证明又一次检验了仪器的分辨率, 尤其是动量分辨率. 类似地, 在 $Bi2212$ 样品反节点区域 (图 8 (e) - (h)) 无论是在正常态还是在超导态, 色散的突变现象也被观察到了, 数据显示一个 40meV 的玻色模, 很可能

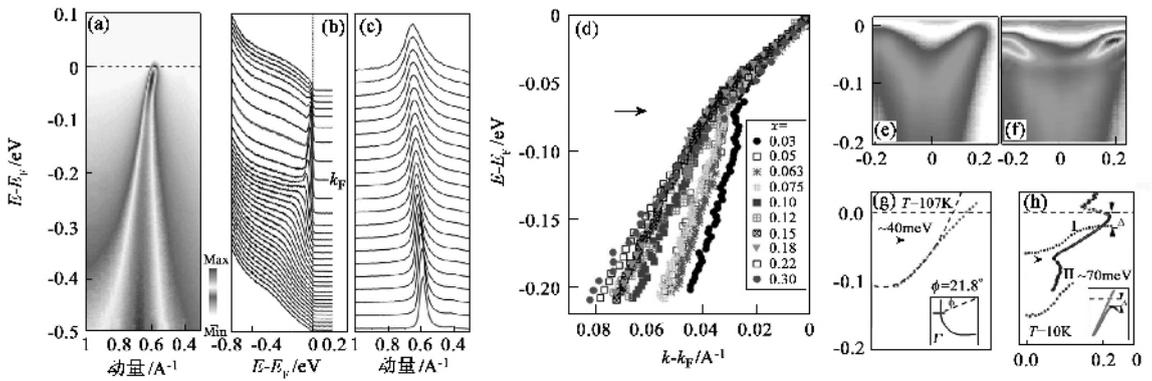


图 8 (a) 6.25% 掺杂的 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ 系统 ARPES 得到的色散^[26], 可以看到一个突然的变化, 在 (b) 能量分布谱线 和 (c) 动量分布谱线上都可以观察到 (d) 实验测得的 LSCO 体系 $(0, \rho) - (\pi, \pi)$ 节点方向上的色散随着掺杂从 0.03 到 0.3 区间的演化 (e) Bi2212 的正常态 和 (f) 超导态沿 (g) 中插图所示方向的光电子能谱在动量空间分布. 相应的色散以及 (π, ρ) 反节点附近的色散突变被展示在 (g) 和 (h) 之中^[37].

是一个有 B_{1g} 对称性的声子在这里起了作用, 因为这个声子的能量以及和电子相互作用的各向异性 和 B_{1g} 声子吻合^[37]. 虽然目前人们还没有确定电 - 声子相互作用对于高温超导电性机理的作用, 但是 ARPES 的实验结果促使很多科学家开始认真考虑相关的问题.

对于专业读者, 以下几点值得注意: 虽然在 70meV 附近发生的色散改变是由于氧的晶格效应, 但是与掺杂的依赖关系显示铜氧化物中的电子晶格相互作用是非常反常的. 图 8 (d) 显示了 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ 在 $(0, \rho) - (\pi, \pi)$ 方向, 掺杂对于色散的影响^[38]. 有趣的是, 在很大的掺杂范围内从欠掺杂的非超导体, 欠掺杂超导体, 最佳掺杂, 过掺杂超导体到过掺杂非超导体, 节点电子的速度 (色散曲线的斜率) 在费米能量以下 70meV 的范围内没有太大的变化. 速度的恒定和掺杂导致的其他物理特征的显著变化形成了强烈的对比. 而在超过费米面以下 70meV 的区域, 速度随掺杂的减少而反常地增加. 这说明随着掺杂的减小有效电子晶格耦合强度不断增大. 值得强调的是这种行为与简单的费米液体图像截然不同, 在费米液体图像中, 当能量与费米能级的差距大于声子能量, 它所对应的速度就会保持稳定, 而当能量与费米能级的差距小于声子能量, 它所对应的速度就会随着电声子耦合强度的变化而变化, 和实验观察到的恰恰相反. 细节的讨论超出了我们这篇文章的范围, 我们只需要认识到, 超出声子能量范围的奇异的速率变化可能与载流子浓度减小后长程库仑交换相互作用屏蔽变差有关, 特别在欠掺杂区域这种效果被进一步加强. 在经典的金属中, 这

种相互作用会被等离子体激元所屏蔽. 在铜氧化物中, 却没有被很好地屏蔽, 特别是沿着 c 轴方向. 在这种情况下, 光学声子担当了等离子体激元的角色, 去屏蔽长程库仑相互作用, 并使低于其频率的电子色散速度恒定. 还有一点必须了解, 晶格效应和超导能隙可能会有相互影响, 超导能隙越大, T_c 越高.

7 总结

上面六个方面所涉及的实验只是铜氧化物超导体研究中的一小部分. 通过它们, 我们希望能给读者一个关于 ARPES 在高温超导研究中所发挥作用的 大概印象. 对铜氧化物相图的不同区域有所了解. 这些结论帮助我们 从微观上对电子结构变化带来的丰富物理性质有一个基础的理解. 这里有两个结论. 一方面是它们给出了基本的能带结构信息, 这 源于晶体结构和构成晶体的化学键. 另一方面揭示了包含电荷, 自旋, 晶格自由度的多体物理学, 例如能带结构折叠和重整化, 在反铁磁相互作用 (源于库仑相互作用) 的 "hot spot" 处的费米面的截断, 超导能隙和赝能隙的各向异性, T_c 处的相干性转变以及电子晶格相互作用等等. 固体物理学非常重要的目标, 就是通过构造源于晶格结构和化学成键的简单模型, 抓住中心物理问题. 由于 ARPES 对两者都很敏感, 因此 ARPES 是研究多体物理的理想工具.

展望未来, 角分辨光电子能谱的应用必仍将以惊人的速度发展, 就像我们在这二十年里所看到的那样. 能量和动量分辨率将进一步提高, 所应用到的研究范围也将不断展宽. 材料科学技术也将会有长

足的进步,更多有着新奇现象的低维系统将被生长发现,而 ARPES 对研究此类系统有独一无二的优势。同时,人们将努力实现实用的自旋分辨的高分辨光电子能谱实验以及分子量级的空间分辨率,这些进步将会开拓新的领域。我们见证了一门从探测化学键转化到多体物理的实验技术的革新,毫无疑问这必将带来更多的发现和惊喜。

致 谢 过去的二十年间,我们的光电子能谱实验工作得到了美国能源部和自然科学基金的资助,使得实验能在斯坦福同步辐射实验室和先进光源顺利完成。感谢复旦大学韦佳和谢斌平两位同学在文稿准备中的帮助。

参 考 文 献

- [1] Levi G B. *Physics Today* ,1990 ,43 (3) :20
- [2] Levi G B. *Physics Today* ,1993 ,46 (5) :17
- [3] Levi G B. *Physics Today* ,1996 ,49 (1) :19
- [4] Mitton S. *Science Watch* ,1995 ,6 (1) :1
- [5] Mitton S. *Science Watch* ,1998 ,9 (2) :1
- [6] 本文的部分内容和作者最近发表的另一篇综述论文有交叉。见 Shen Z - X. *cond - mat/0305576* ;同时可以参看网页 <http://www.esi-topics.com/nhp/2004/september-04-Zhi-xunShen.html>
- [7] Hoffman J E , McElroy K , Lee D - H *et al.* *Science* ,2002 ,297 :1148
- [8] Kastner M A , Birgeneau R J , Shirane G *et al.* *Rev. Mod. Phys.* ,1998 ,70 :897
- [9] Damascelli A , Hussain Z , Shen Z - X. *Rev. Mod. Phys.* ,2003 ,75 :473
- [10] Campuzano J C , Norman M R , Randeria M. *The Physics of Superconductors* , Vol. 2. Ed. Bennemann K H , Ketterson J B. Springer , Berlin ,2004. 167
- [11] Lynch D W , Olson C G. *Photoemission Studies of High - Temperature Superconductors*. Cambridge University , Cambridge , 1999
- [12] Golden M S , Durr C , Koitzsch A *et al.* *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 2001 ,117 - 118 :203
- [13] Johnson P D , Fedorov A V , Valla T. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* ,2001 ,117 - 118 :153
- [14] *Proceedings of the International Conference on Materials and Mechanisms of Superconductivity , High - Temperature Superconductors V* , Beijing , China. Ed. He Y S , Wu P H , Xu L F *et al.* North - Holland ,1997
- [15] *Proceedings of the International Conference on Materials and Mechanisms of Superconductivity , High - Temperature Superconductors VI* , Houston , USA. Ed. Salama K , Chu W K , Chu P C W. North - Holland ,2000
- [16] Zhou X J , Cuk T , Devereaux T *et al.* *cond - mat/0604284*. to be published as a chapter in *High - temperature Superconductivity : A Treatise on Theory and Applications*. Ed. Schrieffer J R. Springer
- [17] Wells B O , Shen Z - X , Matsuura A *et al.* *Phys. Rev. Lett.* , 1995 ,74 :964
- [18] Ronning F , Shen K M , Armitage N P *et al.* *Phys. Rev. B* , 2005 ,71 :094518
- [19] Kim C , Shen Z - X , Motoyama N *et al.* *Phys. Rev. B* ,1997 ,56 :15589 - 95
- [20] Bogdanov P , Lanzara A , Zhou X J *et al.* *Phys. Rev. Lett.* , 2002 ,89 :167002
- [21] Feng D L , Armitage N P , Lu D H *et al.* *Phys. Rev. Lett.* , 2001 ,86 :5550 ; Bansil A , Lindroos M. *Phys. Rev. Lett.* , 1999 ,83 :5154
- [22] Marshall D S , Dessau D S , Loeser A G *et al.* *Phys. Rev. Lett.* ,1996 ,76 :4841
- [23] Loeser A G , Shen Z - X , Dessau D S *et al.* *Science* ,1996 ,273 :325
- [24] Yoshida T , Zhou X J , Sasagawa T *et al.* *Phys. Rev. Lett.* , 2003 ,91 :027001
- [25] Zhou X J , Yoshida T , Kellar S A *et al.* *Phys. Rev. Lett.* , 2001 ,86 :5578
- [26] Zhou X J , Yoshida T , Lee D - H *et al.* *Phys. Rev. Lett.* , 2004 ,92 :187001
- [27] Kohsaka Y , Sasagawa T , Ronning F *et al.* *Journal of Physical Society , Japan.* , submitted
- [28] Ronning F , Sasagawa T , Kohsaka Y *et al.* *Phys. Rev. B* , accepted for publication ; Shen K M , Ronning F , Lu D H *et al.* *Science* ,2005 ,307 :901
- [29] Hanaguri T *et al.* *Nature* 2004 ,430 :1001
- [30] Shen Z - X , Dessau D S , Wells B O *et al.* *Phys. Rev. Lett.* , 1993 ,70 :1553
- [31] Feng D L , Lu D H , Shen K M *et al.* *Science* ,2000 ,289 :277
- [32] Feng D L , Damascelli A , Shen K M *et al.* *Phys. Rev. Lett.* , 2002 ,88 :107001
- [33] Armitage N P , Lu D H , Kim C *et al.* *Phys. Rev. Lett.* , 2001 ,87 :147003
- [34] Armitage N P , Ronning F , Lu D H *et al.* *Phys. Rev. Lett.* , 2002 ,88 :257001
- [35] Lanzara A , Bogdanov P V , Zhou X J *et al.* *Nature* ,2001 ,412 :510
- [36] Zhou X J , Shi J R , Yoshida T *et al.* *Phys. Rev. Lett.* 2005 ,95 :117001
- [37] Cuk T , Baumberger F , Lu D H *et al.* *Phys. Rev. Lett.* , 2004 ,93 :117003
- [38] Zhou X J , Yoshida T , Lanzara A *et al.* *Nature* ,2003 ,423 :398