

紧密堆积结构化合物的超导临界温度 和导带的异质杂化*

尹道乐 章立源
(北京大学物理系)

提 要

用 LMT0 能带论方法分析了密堆结构复式格子的导带中角动量杂化情况变化的规律。指出异质配位(在最近邻位置上出现电子结构差异大的原子)是显著强化导带的角动量杂化程度的必要条件。结合前人对电子-声子耦合超导原理的研究结果,可以对密堆结构化合物得出如下关系:

高 $T_c \Rightarrow$ 高 $\eta \Rightarrow$ 强的角动量杂化 $\Rightarrow$ 强异质配位。

这个原理与 A15 结构, B1 结构及其它多种密堆结构化合物的多方面的实验结果普遍符合。

一、引 言

高临界温度超导体的探索,近年来受到广泛的重视。因为新的突破将会带来巨大的技术价值。目前电子-声子耦合最强的高 T_c 材料是一些化合物。为什么这些化合物的电子-声子耦合较强? 强化电子-声子耦合的条件是什么? 按什么线索去探索新的高 T_c 超导体? 这些都是人们关心的问题。

电子-声子强耦合的超导 T_c 理论给出了一些 T_c 的理论公式^[1-3]。如

$$T_c \approx \frac{\langle \omega \rangle_{\log}}{1.2} \exp \left[-\frac{1.04(1+\lambda)}{\lambda - \mu^*(1+0.62\lambda)} \right]^{[1,2]}, \quad (1.1)$$

$$T_c \approx 0.182(\eta/M)^{1/2[2]}, \quad (1.2)$$

$$T_c = \frac{\alpha_0 \sqrt{\lambda \langle \omega^2 \rangle}}{(1+b_0 \mu^*)^{1/2}} \left\{ 1 + \alpha_1 \frac{\langle \omega^4 \rangle}{\langle \omega^2 \rangle^2} \frac{(1+b_1 \mu^*)}{\lambda} + \dots \right\}^{[3]}, \quad (1.3)$$

其中 $\lambda = \eta/M \langle \omega^2 \rangle$, $\eta = N(\mathcal{E}_F) \langle I^2 \rangle$. (1.4)

而声子频率的方均值 $\langle \omega^2 \rangle$ 又可写成

$$\langle \omega^2 \rangle \approx \langle \omega^2 \rangle_0 - \frac{4}{3} \omega_c N(\mathcal{E}_F) \eta / M^{[4]}. \quad (1.5)$$

上式中 M 是原子质量, μ^* 是电子的库仑排斥势, $\alpha_0, \alpha_1, b_0, b_1$ 等都是些系数, $\langle \omega^2 \rangle_0$ 是裸声子频率的方均值, $N(\mathcal{E}_F)$ 是费密面上的电子态密度, ω_c 是声子自能虚部截止时的电子频率。从这些研究结果可以看出, 高 η 值是决定高 T_c 的一个最重要的因素, 也是高

* 1979年5月22日收到。

T_c 的必要条件。但是这个反映电子-声子耦合强度中的电子结构因素的物理量 η 与超导体的晶格结构、原子组成之间的直观联系目前并不清楚。这就使得直接从事高 T_c 超导体探索的材料研究者感到不满足,他们从大量的实验事实中进行归纳总结,提出一些普遍的经验规律。例如最近受到广泛重视的“原子团 (cluster) 假说”^[5]。虽然作者自己指出这假说未能概括像 NaCl 结构这样一大类很重要的高 T_c 超导体。

本文的目的是探讨在电子-声子耦合基本原理与材料的具体结构之间建立普遍直观联系的可能性。用能带论的方法分析论证在密堆结构的电子-声子机制超导化合物,它们有如下逻辑关系:

$$\text{高 } T_c \xRightarrow{(1)} \text{高 } \eta \xRightarrow{(2)} \text{强的导带角动量杂化} \xRightarrow{(3)} \text{强异质配位}. \quad (1.6)$$

这里 $\Rightarrow$ 是逻辑符号, $A \Rightarrow B$ 表示 B 是 A 的必要条件。

T_c 与 η 的关系已如上述,不再重复。关于 η 与导带的角动量成分有关的概念首先是 Hopfield^[6] 提出。我们在文献[7]中,导出一个近似的关系式:

$$\eta \approx \frac{2(2l+1)^2(2l+3)^2}{3\pi s^2} \langle k_F^2 \rangle f_l f_{l+1}, \quad (1.7)$$

其中 s 是原子半径, l 是导带主要分波成分的角动量量子数。 $\langle k_F^2 \rangle$ 是费密波数的方均值。 f_l, f_{l+1} 是费密能级电子波函数中 $l, l+1$ 成分所占比例。它表明导带杂化情况 $f_l f_{l+1}$ 对 η 的重要作用,也就是关系 $\Rightarrow$ 。

二、复式晶格的导带和电子波函数

化合物都是一个元胞中包含几个原子的复式晶格。用“丸盒轨道线性组合 (linear combination of muffin-tin orbitals, 以下简称为 LMTO)” 的表示方法^[8],我们可以把紧密堆积复式格子的原点元胞中传导电子波函数写成各个原子 i 的各种 l, m 分波 (即“丸盒轨道” MTO) 的叠加:

$$\begin{aligned} \phi_i(\mathbf{r}) = \sum_{l,m} U_{ilm,i} [\dot{P}_{il}(\mathcal{E}_i)]^{1/2} \phi_{il}(\mathcal{E}_i, |\mathbf{r} - \mathbf{R}_i|) \\ \cdot \theta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) Y_{lm}[(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i)/|\mathbf{r} - \mathbf{R}_i|], \end{aligned} \quad (2.1)$$

$$\text{其中 } \dot{P}_{il} \equiv \frac{\partial}{\partial \mathcal{E}} P_{il}, \text{ 而 } P_{il}(\mathcal{E}) \equiv 2(2l+1) \frac{D_{il}(\mathcal{E}) + l + 1}{D_{il}(\mathcal{E}) - l} \left(\frac{s}{s_i}\right)^{2l+1}, \quad (2.2)$$

s_i 是元胞中第 i 个原子球的半径, $\mathbf{R}_i$ 是该原子的位矢。 D_{il} 是其角动量 l 的径向波函数 ϕ_{il} 在原子球边界上的对数微商 $D_{il}(\mathcal{E}) \equiv s_i \phi'_{il}(\mathcal{E}, s_i) / \phi_{il}(\mathcal{E}, s_i)$ 。

$$\text{而 } \theta \text{ 的定义是 } \theta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) \equiv \begin{cases} 1, & |\mathbf{r} - \mathbf{R}_i| \leq s_i, \\ 0, & |\mathbf{r} - \mathbf{R}_i| > s_i. \end{cases} \quad (2.4)$$

为了保证(2.1)式的波函数是晶体丸盒势 (muffintin potential) 的薛定谔方程解,并且平滑连续,系数 $U_{L,i}$ 就必须满足线性方程组

$$\sum_L [S_{L',L} - P_{L',L}(\mathcal{E}_i) \delta_{L',L} \delta_{l',l} \delta_{m',m}] U_{L,i} = 0. \quad (2.5)$$

这里符号 $L \equiv l m$, $S_{L',L}$ 是 LMTO 的结构常数(它的性质见附录二)。

取 ϕ_{il} 在 t 原子球中归一化, 并且球谐函数 Y_{lm} 在方位角空间归一化. 则在第 t 个原子球的 l 状态中找到本征能量 $\mathcal{E}_i$ 的传导电子的几率

$$f_{il,j} \equiv \dot{P}_{il}(\mathcal{E}_i) U_{il,j}^2 \equiv \dot{P}_{il}(\mathcal{E}_i) \sum_{m=-l}^l |U_{ilm,j}|^2. \quad (2.6)$$

对于密堆结构, 可以证明(详见附录一)

$$f_{il,j} \approx \frac{\dot{P}_{il}(\mathcal{E}_i) \Delta'_{il,j}}{\sum_{i'l'} P_{i'l'}(\mathcal{E}_i) \Delta'_{i'l',j}}. \quad (2.7)$$

上式中符号

$$\Delta'_{il,j} \equiv \partial \Delta_i / \partial P_{il}, \quad (2.8)$$

而 Δ_i 则表示由(2.5)式定义出的能谱久期方程的行列式

$$\Delta_i \equiv \det[S_{L'L} - P_L(\mathcal{E}_i) \delta_{L'L}]. \quad (2.9)$$

附录二中指出结构常数 $S_{L'L}$ 的两个重要特性: i) 当 $l + l' \geq 2$ 时, 对结构常数的贡献主要来自最近邻; ii) 对同一组 $t't$, 不同的 $l'l$ 和 $m'm$ 的结构常数 $S_{l'l'm';ilm}$ 相当于同一宗量的许多正交函数. 所以在(2.9)式的行列式中含不同的非对角 $S_{L'L}$ 愈多的项贡献愈小. (2.9)式可写成

$$\Delta_i = \left\{ \prod_l [S_{LL} - P_L(\mathcal{E}_i)] \right\} \left\{ 1 - \frac{1}{2} \sum_L \sum_{L' \neq L} |S_{L'L}|^2 \cdot [(S_{LL} - P_L(\mathcal{E}_i))(S_{L'L'} - P_{L'}(\mathcal{E}_i))]^{-1} + \cdots \right\}. \quad (2.10)$$

三、化合物导带的异质杂化效应

下面以上一节所得到的复式晶格中传导电子的角动量分波含量 $f_{il,j}$ 的(2.7)–(2.10)式为基础, 进一步比较化合物与同构的纯组元的导带的杂化情况.

设在某种化合物中, 组元 A (例如铋) 的原子占据元胞中的 t_A 位置. 那么同一元胞中 $t' \neq t_A$ 的原子位置上, 不会都是同种的 A 原子. 再设想一个与这种化合物同构的全部由 A 原子组成的复式晶格, 当然在这种晶格的元胞中不论是 t_A 位置, 还是 $t' \neq t_A$ 的位置上都是 A 原子. 后一情况可视为纯组元 A 的一种同素异构. 只要都是密堆结构, 则无论从理论分析¹⁾, 或已有的某些实验观测^[9], 都可以预期它的 η 值与实际纯元素相差不大. 现在就比较这两种同构的复式晶格中的 t_A 原子球内都是同一角动量 l 成分为主的导带 (例如含铋化合物和纯铋的似 d 导带). 在以后的公式中分别用上标 C 和 A 来标志这两种情况. 而用来衡量导带杂化程度的量则是 $(f_{t_A l', j} / f_{t_A l, j})$, 即 $l' \neq l$ 的次要角动量成分与主要成分之比. 如果在(2.10)式中只保留到第二项, 对于纯 A 组成的复式格子有

$$\left(\frac{f_{t_A l', j}}{f_{t_A l, j}} \right)^A = \frac{\dot{P}_{t_A l'}^A(\mathcal{E}_{FA}) \Delta'_{t_A l', j}}{\dot{P}_{t_A l}^A(\mathcal{E}_{FA}) \Delta'_{t_A l, j}}$$

1) 晶格结构对 η 的影响主要是通过结构常数 $S_{L'L}$. 对于密堆结构纯元素, 这种影响不大(见文献[7]中对结构常数和杂化能带性质的讨论). 文献[10]中对 $4d$ 元素的 η 作了数值计算, 不同晶格的 η 几乎相同.

$$\approx \frac{\dot{P}_{i_A l'}^A(\mathcal{E}_{FA}) \left[P_{i_A l', i}^A - S_{i_A l', i_A l} - \sum_{i' l''}' \frac{|S_{i' l'', i_A l}|^2}{(P_{i' l'', i}^A - S_{i' l'', i' l''})} \right]}{\dot{P}_{i_A l}^A(\mathcal{E}_{FA}) \left[P_{i_A l', i}^A - S_{i_A l', i_A l'} - \sum_{i' l''}' \frac{|S_{i' l'', i_A l'}|^2}{(P_{i' l'', i}^A - S_{i' l'', i' l''})} \right]}. \quad (3.1)$$

而对于化合物则有

$$\left(\frac{f_{i_A l', i}}{f_{i_A l, i}} \right)^c \approx \frac{\dot{P}_{i_A l'}^C(\mathcal{E}_{FC}) \left[P_{i_A l', i}^C - S_{i_A l', i_A l} - \sum_{i' l''}' \frac{|S_{i' l'', i_A l}|^2}{(P_{i' l'', i}^C - S_{i' l'', i' l''})} \right]}{\dot{P}_{i_A l}^C(\mathcal{E}_{FC}) \left[P_{i_A l', i}^C - S_{i_A l', i_A l'} - \sum_{i' l''}' \frac{|S_{i' l'', i_A l'}|^2}{(P_{i' l'', i}^C - S_{i' l'', i' l''})} \right]}. \quad (3.2)$$

这里级数和 $\sum_{i' l''}'$ 表示其中不包含 $i' l'' = i_A l, i_A l'$ 的项. $\mathcal{E}_{FA}$ 和 $\mathcal{E}_{FC}$ 分别代表纯组元和化合物中的费密能.

合并(3.1), (3.2) 两式, 就得到 A 原子的似 l 导带的杂化程度在化合物与同构纯组元两种情况下的比值:

$$\left(\frac{f_{i_A l'}^c}{f_{i_A l}^c} \right) / \left(\frac{f_{i_A l'}^A}{f_{i_A l}^A} \right) \approx (1 + \xi_1)(1 + \xi_2), \quad (3.3)$$

式中

$$\xi_1 = \frac{\frac{\partial}{\partial \mathcal{E}} \ln P_{i_A l'}^C \cdot \frac{\partial}{\partial \mathcal{E}} \ln P_{i_A l}^A}{\frac{\partial}{\partial \mathcal{E}} \ln P_{i_A l'}^A \cdot \frac{\partial}{\partial \mathcal{E}} \ln P_{i_A l}^C} - 1, \quad (3.4)$$

而

$$\begin{aligned} \xi_2 = & \sum_{i' \neq i_A} \sum_{i''} \left\{ \left(\frac{1}{P_{i_A l}^A P_{i' l''}^A} - \frac{1}{P_{i_A l}^C P_{i' l''}^C} \right) \frac{|S_{i' l'', i_A l}|^2}{\left(1 - \sum_{i' \neq i_A} \sum_{i''} |S_{i' l'', i_A l}|^2 / P_{i_A l}^A P_{i' l''}^A \right)} \right. \\ & \left. + \left(\frac{1}{P_{i_A l'}^C P_{i' l''}^C} - \frac{1}{P_{i_A l'}^A P_{i' l''}^A} \right) \frac{|S_{i' l'', i_A l'}|^2}{\left(1 - \sum_{i' \neq i_A} \sum_{i''} |S_{i' l'', i_A l'}|^2 / P_{i_A l'}^C P_{i' l''}^C \right)} \right\}. \quad (3.5) \end{aligned}$$

在上面的公式中 $P_{il}^C \equiv P_{il}^C(\mathcal{E}_{FC})$, $P_{il}^A \equiv P_{il}^A(\mathcal{E}_{FA})$. 根据附录二中讨论的道理, 在(3.5)式中略去了所有 $i' = i_A$ 的结构常数和反对角结构常数. 因为和 $i' \neq i_A$ 的结构常数比较起来它们很小.

从这些关系式中可以看到, 为了使 A 原子的似 l 导带在形成化合物时杂化程度比纯组元显著改善, 必须在 ξ_1, ξ_2 中至少有一个明显地大于零. 对 $\xi_1 > 0$ 的必要条件是 $P_{i_A l}^C$ 和 $P_{i_A l'}^C$ 相对于 $P_{i_A l}^A, P_{i_A l'}^A$ 有较大差异. 因为它们都是 A 原子球的势参量, 只不过有处于化合物中还是处于纯元素中的差别, 所以只有当 A 原子组成化合物时出现较大的原子电荷转移才能造成这种差异. 这就要求化合物中在 $i' \neq i_A$ 的最近邻位置上的原子与 A 原子的电离电势有较大差异. 对 $\xi_2 > 0$ 的必要条件, 则是 $P_{i' l''}^A$ 与 $P_{i' l''}^C$ 有较大差异. 从物理上看这就是在化合物元胞中 $i' \neq i_A$ 的位置上的原子势参量与 A 原子显著不同. 这一般要求原子的外电子壳层的角动量相异. 所以我们就得到了一个关于化合物导带的角动量杂化情况的“异质杂化原则”. 它可以表述如下:

1) 化合物中导带的角动量杂化程度可以和其同构纯组元相近, 也可以有显著差异, 视化合物诸组元原子性质相异程度而定。

2) 化合物导带杂化程度提高的必要条件是在最近邻位置上出现电子结构(如外壳层角动量, 电离电势等)显然不同的异质原子。异质配位数愈高, 则导带角动量杂化程度提高的可能性也愈大。

显然, 这就是(1.6)式中的逻辑关系⁽³⁾ $\Rightarrow$ 。

四、化合物超导 T_c 的讨论

现在把(1.6)式与广泛的实验结果相比较。我们将看到高 T_c 密堆结构化合物普遍符合这个原则。而且几种最高纪录的结构刚好都是特别利于异质配位的。在这些结构类型的化合物中, 某些现有理论未能概括和解释的重要现象从异质配位促进杂化的观点都是容易理解的。

1. A15 结构

这是目前已知 T_c 最高的一类化合物, 其化学式是 A_3B 。形成这种结构要求 A, B 原子半径相近。A 原子在晶格中呈三组正交的链状排列。许多作者注意到了这种结构特征, 认为链状结构造成电子态密度的奇峰, 如果峰的位置与费密能相近, 则 $N(\mathcal{E}_F)$ 很高, 从而导致高 T_c 。这就是所谓“准一维链模型”^[11,12]。但是 Nb_3Ge , Nb_3Al 等典型高 T_c 化合物的 $N(\mathcal{E}_F)$ 并无奇峰, 而与纯 Nb 的数值相近(见表 1), 是上述理论不能解释的。然而按我们的(1.6)式, 高 T_c 的必要条件并不是高 $N(\mathcal{E}_F)$, 而是强异质配位。A15 结构中每个 A 原子有两个同质最近邻和四个异质最近邻, 这是它利于高 T_c 的根本原因所在。不妨拿它和

表 1

化 合 物	r (毫焦耳/克原子 K^2)	$N(\mathcal{E}_F)$ (电子伏 ⁻¹ 原子 ⁻¹ 自旋 ⁻¹)	Θ_D (K)	T_c (K)
Nb ^[16]	7.8	2.2	277	9.22
Nb ₃ Sn ^[17]	15.67	4.4	290	18.0
Nb ₃ Al ^[17]	7.52	2.1	290	18.55
Nb ₃ Ge ^[18]	7.6	2.1	302	23.2
Nb ₃ Ge (非晶) ^[18]	3.05	0.86	222	3.9
Nb ₃ Au ^[17]	9.3	2.6	280	10.8
Nb ₃ Pt ^[17]	5.36	1.5	350	9.8

Cu_3Au 结构的 A_3B 作一对比。在后者每个 A 原子的最近邻中异质原子只占到三分之一, 它对高 T_c 的优越性就不如 A15 结构。但同样是 A15 结构还必须真正实现了 A 原子的高异质配位率才能有高 T_c 。多方面的实验规律都符合这一原理。如:

1) 高 T_c 的 A_3B 中, A 是 Nb 或 V (较高 T_c 的 d 带金属) 而 B 则是典型的 p 带金属 Al, Si, Ga, Ge, Sn 等^[13]。

2) 上述高 T_c 的 A_3B 中只有在异质配位率极大时才出现最高的 T_c 。这就要求异质

的 A, B 原子尽可能各就各位, 因而也就是正常态剩余电阻率最小的情况. Testardi 等人观察到的 T_c 与剩余电阻率之间的普遍规律^[14], 正是这种“异质配位率极大”条件的实验证明. 熟知的“化学计量成分要求”, 有序化要求, 以及 T_c 的辐照敏感性等都是这普遍规律的各个方面的表现.

3) 如果 A 元素与 B 元素差异不大, 则 T_c 对有序化和化学计量成分都不敏感. 与同构或异构的合金的 T_c 差别也不大. Matthias 等最近看到 $\text{Mo}_{60}\text{Tc}_{40}$ 的 A15 相 T_c 不仅与有序度无关, 而且和成分差不多的体心立方、密堆六方合金、非晶态、 σ 相的 T_c 都相近^[9], 以及 A15 的 V-Re 中没有超结构^[15]都是例证.

4) 只要 A, B 原子显著异质, 而且异质配位数高(如 V_3Si), 则无论它是取低温下平衡态的四方结构, 或取亚稳的立方结构, T_c 都差不多^[19].

5) 只要 B 原子, C 原子都与 A 原子显著异质, 则 $\text{A}_3(\text{B}, \text{C})$ 也可有明显的异质杂化效应. 例如 $\text{Nb}_3(\text{Al}, \text{Ge})$ ^[20], $\text{Nb}_3(\text{Al}, \text{Si})$ ^[21], $\text{V}_3(\text{Si}, \text{C})$ ^[22] 在异质配位数极大时都可得到高 T_c .

所以异质杂化原则使我们对二元的和多元的, $N(\mathcal{E}_F)$ 高的和低的, 平衡态的或亚稳态的, 完整的和有缺陷的 A15 化合物的高 T_c 条件得到一个统一的理解. 在异质杂化原则下利用多组元来进一步探索提高 A15 的 T_c 是有潜力的.

2. NaCl (B1) 结构

这是除 A15 结构外目前已知 T_c 最高的另一类化合物, 化学式为 AX. 在它里面并不存在金属原子的集团(cluster)结构^[5], 但却是对异质杂化非常有利的一种结构. 因为第一, 结晶化学原则要求组成它的 A 原子与 X 原子半径差较大, 所以一般情况下具有金属性的 B1 结构化合物都是由 d 外壳的过渡金属与 s, p 外壳的 N, C, B, H 等原子组成的“间隙相”, 这就保证了 A, X 异质. 不像 CsCl 结构的 CuZn. 第二, B1 结构中 A 原子与 X 原子互为最近邻, 异质配位率为 1. 而且由于原子半径差很大, 这种最佳异质配位状态容易形成而很难破坏. 所以 NaCl 结构化合物的 T_c 应该有较强的潜力. 表 2 列出这类二元化合物的已知最高临界温度 T_{cM} , 可以看出, 它们普遍高于纯组元的临界温度 T_{cA} .

3. 其它密堆结构

除去上面两类已知 T_c 最高的化合物外, 其它各类密堆结构化合物中的高 T_c 超导体也都符合异质杂化原则. 表 3 列出了它们的 T_c 与异质配位情况.

异质配位促进导带杂化是造成电子-声子机制的高 T_c 的必要条件, 但还不是充分条件. 在良好的异质杂化导致高 η 值以后, 进一步提高 $N(\mathcal{E}_F)$, 适当地降低声子频率, 都是获得更高 T_c 的有效办法. 如果只是 η 值高而别的条件很差, 也还是得不到高 T_c 的, 金属钼就是一个例子^[10]. 然而异质杂化原则不仅可以概括解释大量的已有实验结果, 也可以帮助我们注意到新的有希望的探索方向. 例如, 除前面已讨论的外, d 外壳金属(特别是 $4d$) 与有利于 $d-f$ 杂化的镧, 钍等为基础组成的异质配位化合物, 应该是一个值得重视的探索方向. 但是目前的二元平衡相图中, 以 IIIB 族元素为一方和以 IV--VIB 族元素为另一方的二元系中却都不生成平衡的金属化合物. 这一个大禁区如果被现代合成亚稳材料

表 2 B1 结构 AX 的最高临界温度^[23]

组 元 A	T_{cA} (K)	化 合 物 AX 的 T_{cM} (K)			
		$X = N$	$X = C$	$X = B$	$X = H$
Ti	0.49	5.8	3.42		
Zr	0.73	10.7	1.68	3.4	
Hf	0.165	8.7	(Zr, Hf)C	3.1	
V	5.3	8.2	0.03		
Nb	9.4	16.1	11.7	8.25	
Ta	4.48	6.5	11.2		
Mo	0.92	12.0 (六方)	14.3		
W	0.01		10.0		
Th	1.37	3.2			
U	0.68	5.6			
Pd	不 超 导				16

表 3 几种结构的高 T_c 超导体

结 构 类 型	化 合 物	T_c (K)	异 质 配 位 情 况		参考文献
			t_A 位 置	t_A 的最近邻 t' 位置	
Chevrel 相	$PbMo_{5.1}S_6$	14.4	Mo	4 个 Mo, 5 个 S	[24]
	$PbMo_{6.4}S_8$	15.2	Mo	4 个 Mo, 5 个 S	[25]
	$LaMo_6Sc_8$	11.4	Mo	4 个 Mo, 5 个 Sc	[25]
Pu_2C_3 结 构	$(Y, Th)_2C_3$	17	(Th, Y)		[26]
	La_2C_3	11	La	6 个 C 原子	[27]
	$La_{0.8}Th_{0.2}C_{1.2}$	14.3	(Th, La)		[28]
C32	$(Mo, Zr)_2B_5$	11.2	(Mo, Zr)	12 个 B 原子	[29]
$AuCu_3$ 结 构	La_3In	10.4	La	8 个 La, 4 个 In	[30]
尖晶石结构	$LiTi_2O_4$	13.7	Ti	6 个 O 原子	[31]

的新技术突破(例如合成 $MgCu_2$ 结构的 $LaMo_2^{19}$ 或别的二元化合物) 对研究超导将会是很有趣的。

附 录 一

复式格子中的分波几率 $f_{it,j}$

复式格子中标号 j 的导带中, 能量 $\mathcal{E}_j$ 的传导电子在元胞的第 i 原子球的 l 状态出现的几率是

- 1) 这种化学式为 A_2B 结构的形成条件要求 B 原子半径比 A 原子大很多。如果以 4d 元素为 A 而以镧, 钍等为 B 是符合这种原子半径关系的。这种结构中 A 原子有 6 个最近邻 A, 6 个最近邻 B, 异质配位较好。同时晶格是立方系, A 原子有一定“集团结构”, 这些都与 A15 结构有相似处。目前研究过的全由 d 外壳原子组成的这类化合物, 其 T_c 未超过 10K^[23]。但 $LaOs_2$ 的 T_c 已达 8.9K [见 A. C. Lawson 等, *J. Less-Common Met.*, **32** (1973), 173]。纯 Mo 的 $d-f$ 杂化情况比纯 Os 好得多, 且 $LaMo_2$ 的平均价电子数更近于目前的经验最佳值。

$$f_{il,i} \equiv \dot{P}_{il}(\mathcal{G}_i) U_{il,i}^2, \quad i \equiv \dot{P}_{il}(\mathcal{G}_i) \sum_{m=-l}^l |U_{ilm,i}|^2, \quad (\text{A1.1})$$

$$\text{其中 } U_{L,i} \equiv U_{ilm,i} \text{ 满足线性方程组 } \sum_L [S_{L'L} - P_{L'L'}(\mathcal{G}_i) \delta_{L'L} \delta_{L'L'}] U_{L,i} = 0. \quad (\text{A1.2})$$

$$\text{如果定义一个函数 } T(\mathbf{U}_i, \mathbf{P}_i) = \sum_L \sum_{L'} U_{L,i}^* (S_{L'L} - P_{L'L'}(\mathcal{G}_i) \delta_{L'L} \delta_{L'L'}) U_{L',i}, \quad (\text{A1.3})$$

$$\text{其中广义矢量 } \mathbf{U}_i \text{ 的 } L \text{ 分量是 } U_{L,i}, \mathbf{P}_i \text{ 的 } L \text{ 分量 } P_{L,i} \equiv P_{L,i}(\mathcal{G}_i). \text{ 则可将 (A1.2) 式写成} \\ T(\mathbf{U}_i, \mathbf{P}_i) = 0. \quad (\text{A1.4})$$

$$\text{因而对于任何满足关系式 (A1.4) 的变量 } d\mathbf{P}_i \text{ 都有 } \sum_L dP_{L,i} |U_{L,i}|^2 = 0. \quad (\text{A1.5})$$

$$\text{因为 (A1.4) 式同时又等价于 } \mathbf{P} \text{ 空间的函数关系 } \Delta_i \equiv \det |S_{L'L} - P_{L,L'}(\mathcal{G}_i) \delta_{L'L}| = 0, \quad (\text{A1.6})$$

$$\text{所以 (A1.5) 式的 } d\mathbf{P}_i \text{ 是在 } \Delta_i = 0 \text{ 曲面上, 从而 } |U_{L,i}|^2 = \text{常数 } (\partial \Delta_i / \partial P_L). \quad (\text{A1.7})$$

根据 $f_{L,i}$ 的定义, 对于原子球间隙区很小的密堆结构, 有

$$\sum_L f_{L,i} \approx 1. \quad (\text{A1.8})$$

把 (A1.7), (A1.8) 式代入 (A1.1) 式就得到

$$f_{il,i} \equiv \dot{P}_{il}(\mathcal{G}_i) U_{il,i}^2 \approx \frac{\dot{P}_{il}(\mathcal{G}_i) \Delta_{il,i}'}{\sum_{l'l'} \dot{P}_{l'l'}(\mathcal{G}_i) \Delta_{l'l,i}'}. \quad (\text{A1.9})$$

附 录 二

结构常数的性质

(2.5) 式中对应于 Bloch 波矢 $\mathbf{k}$ 的结构常数的表达式是

$$S_{l'l'm',ilm}(\mathbf{k}) \equiv \left(\frac{s_{l'}}{s}\right)^{l'+\frac{1}{2}} \left(\frac{s_l}{s}\right)^{l+\frac{1}{2}} g_{l'l'm',ilm} \cdot e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_{l'} - \mathbf{R}_l) \Sigma_{R_{l'} - \mathbf{R}_l, l'+l, m'-m}}(\mathbf{k}), \quad (\text{A2.1})$$

式中

$$\Sigma_{\delta, \lambda, \mu} \equiv \sum_{\alpha - \delta \approx 0} e^{i\mathbf{k} \cdot (\alpha - \delta)} \left(\frac{s}{|\alpha - \delta|}\right)^{\lambda+\mu} [(4\pi)^{1/2} i^{\lambda+\mu} Y_{\lambda\mu}(\hat{\alpha - \delta})]^*, \quad (\text{A2.2})$$

$$\text{而 } g_{l'l'm',ilm} \equiv (-1)^{m+l+2} \left[\frac{(2l'+1)(2l+1)}{(2\lambda+1)} \frac{(\lambda+\mu)!(\lambda-\mu)!}{(l'+m')!(l'-m')!(l+m)!(l-m)!} \right]^{1/2}, \quad (\text{A2.3})$$

α 是晶体各元胞的格矢.

对于 $\lambda \geq 2$ 的情况, 级数和 $\Sigma_{\delta, \lambda, \mu}(\mathbf{k})$ 中来自各种不同的 α 的元胞的贡献随着 $|\alpha - \delta|$ 的增大而迅速减小 (因为 (A2.2) 式中右侧有 $|\alpha - \delta|^{-\lambda-\mu}$ 因子). 所以作为近似, 可以只考虑最近邻的贡献. 而且对于复式格子总有 $|\alpha| > |\delta|$. 因此 $\delta = 0$ 的结构常数与 $\delta \neq 0$ 的相比, 一般都较小,

$$|\Sigma_{\delta=0, \lambda, \mu}| \ll |\Sigma_{\delta \neq 0, \lambda, \mu}|. \quad (\text{A2.4})$$

如果定义复式格子的元胞足够大, 每个元胞所包含的原子数多于一个原子的配位数. 则可写

$$\Sigma_{\delta \neq 0, \lambda, \mu}(\mathbf{k}) \approx e^{-i\mathbf{k} \cdot \delta} \left(\frac{s}{\delta}\right)^{\lambda+\mu} [(4\pi)^{1/2} i^{\lambda+\mu} Y_{\lambda\mu}(\hat{\delta})]^*. \quad (\text{A2.5})$$

所以对同一组 l', l (即同一 δ) 的不同 λ, μ 的结构常数相当于同一宗量的许多正交函数.

参 考 文 献

- [1] W. L. McMillan, *Phys. Rev.*, **167**(1968), 331.
- [2] P. B. Allen et al., *Phys. Rev.*, **B12**(1975), 905.
- [3] 吴杭生、蔡建华等, *物理学报*, **26**(1977), 509.
- [4] I. R. Gomersall 等, *Phys. Rev. Lett.*, **33**(1974), 1286; C. R. Leavens, *J. Phys.*, **F7**(1977), 1911.
- [5] B. T. Matthias et al., *Science*, **198**(1977), 194.
- [6] J. J. Hopfield, *Phys. Rev.*, **186**(1969), 443.
- [7] 尹道乐、章立源、戴远东, *物理学报*, **28**(1979), 841.
- [8] O. K. Andersen et al., *Phys. Rev.*, **B12**(1975), 3060; *Physica*, **B+C91**(1977), 317.

- [9] A. L. Giorgi, B. T. Matthias, *Phys. Rev.*, **B17**(1978), 2160.
- [10] W. H. Butler et al., *Phys. Rev.*, **B15**(1977), 5267; **B14**(1976), 3823.
- [11] A. M. Clogston, V. Jaccarino, *Phys. Rev.*, **121**(1961), 1357; J. Labbé, J. Friedel, *J. Phys. (Paris)*, **27**(1966), 153; 303.
- [12] M. Weger, I. B. Goldberg, *Solid State Physics*, **28**(1973), 2.
- [13] D. Dew-Hughes, *Cryogenics*, **15**(1974), 435.
- [14] L. R. Testardi et al., *IEEE Trans. Mag.*, **13**(1977), 640.
- [15] B. T. Matthias et al., *Sol. State Commun.*, **27**(1978), 291.
- [16] 见文献[1]中所引资料.
- [17] 见文献[12]中所引资料.
- [18] C. C. Tsuei et al., *Phys. Rev. Lett.*, **41**(9), (1978), 664.
- [19] C. W. Chu et al., *Phys. Rev. Lett.*, **41**(8), (1978), 572. 及所引文献.
- [20] B. T. Matthias et al., *Science*, **156**(1967), 621.
- [21] A. Müller, *Z. Naturforsch.*, **A26**(1971), 1035.
- [22] G. Ponce, T. W. Barbee, *Phys. Stat. Solidi*, **47**(1978), 357.
- [23] 见E. M. Савицкий著, «Сверхпроводящие материалы»(1976)所引资料.
- [24] B. T. Matthias et al., *Science*, **175**(1972), 1465; S. Foner et al., *IEEE Trans., Mag.*, **11**(1975), 155.
- [25] Ø. Fisher, *Appl. Phys.*, **16**(1978), 1—28 及所引文献.
- [26] M. C. Krupka et al., *J. Less-Common Met.*, **19**(1969), 113.
- [27] A. L. Giorgi et al., *J. Less-Common Met.*, **17**(1969), 121.
- [28] A. L. Giorgi et al., *J. Less-Common Met.*, **22**(1970), 131.
- [29] A. S. Cooper et al., *Proc. Nat. Acad. Sci. (USA)*, **67**(1970), 313.
- [30] K. A. Gschneidner et al., *Proc. Xth Rare Earth Res. Conf.*, **2**(1973), 721.
- [31] D. C. Johnston et al., *Mat. Res. Bull.*, **8**(1973), 777; *J. Low Temp. Phys.*, **25**(1976), 145; 177.

SUPERCONDUCTING T_c AND HETEROGENEOUS HYBRIDIZATION IN CLOSE-PACKED COMPOUNDS

YIN DAO-LE ZHANG LI-YUAN

(Department of Physics, Peking University)

ABSTRACT

The hybridization of conduction band is studied for close-packed compounds by means of LMTO method. We emphasize that the heterogeneous coordination would be a necessary condition for intensifying hybridization. In view of the hitherto basic understanding on electron-phonon coupling, a scheme of relation can be outlined as follows:

$$\begin{aligned} \text{high } T_c &\Rightarrow \text{high } \eta \Rightarrow \text{significant hybridization} \\ &\Rightarrow \text{significant heterogeneous coordination} \end{aligned}$$

Various experimental results on Al₅, B1 and other close-packed compounds are in fair agreement with this basic principle.