

关于非晶态过渡金属的超导转变温度*

章立源

(北京大学物理系)

近年来,对均匀非晶态超导合金,非晶态金属膜等结构的超导性问题引起了很大注意.对于非过渡族金属,实验表明这些结构态的超导转变温度 T_c 明显增加并有强耦合特征^[1].初步的理论分析认为^[2,3],这是由适当的声子软化以及 Eliashberg 电声耦合函数 $\alpha^2 F(\omega)$ 低频部分增长所引起.对于非晶态过渡金属及其合金,实验发现 T_c 也有显著变化^[4].一个显著特点是:非晶态过渡金属及其合金膜(4d, 5d 族)的 T_c 不服从 3, 5, 7 规律, T_c 随 Z (Z 表示每原子的价电子数)的变化曲线形如三角峰(见图 3),对 4d 族, T_c 峰出现在 $Z \simeq 6.4$ 处,对 5d 族在 $Z \simeq 6.8$ 处.与晶态过渡金属相比,非晶态 T_c 并未发现有普遍增进,例如,虽然 Mo 的 T_c 有显著增长(0.92—~8.4 K),但 Nb 的 T_c 反而下降.这表明非晶态过渡族金属与非晶态非过渡族金属的机理有所不同.本文从晶格无序性的观点出发,讨论了非晶态过渡族金属的 T_c 变化机制问题,并对上述 T_c 三角峰给出半定量解释.

一、非晶态金属态模型

在原子排列结构上,非晶态没有晶体那样的长程有序.目前对理想的非晶态模型的设想还处在探索阶段^[5].主要有两种观点:一种是拓扑无序模型^[6](topological disorder model);另一种是微晶无序模型(microcrystalline disorder model)^[7].后一种模型认为在大约 20—50 Å 的球范围内具有畸变了的晶格结构.无论根据哪一种模型准确计算其电声作用及声子谱都是很困难的.作为初步理论探讨,本文采用一种统计无序近似^[3],即不管非晶态的具体微晶无序结构如何,而统计地认为:非晶态中每一原子的位置在相应晶体的周期性位置 R_j^0 上加一个小位移 δR_j ,而 δR_j 服从统计性的高斯几率分布,

$$\exp \left[-\frac{(\delta R_j)^2}{2\delta^2} \right], \quad (1)$$

其中 δ 表示任一粒子偏离晶体平衡位置的方均根“静”位移.这种近似首先是 Bergmann 提出的,我们认为它接近于微晶无序模型,各原子的“静”畸变是以高斯几率分布可以变动的畸变,微晶界面显然不是一成不变的.

另外,在过渡族金属的超导电性中 d 电子起主要作用^[8],因此我们对电子将采用紧束缚近似.第二节中我们用紧束缚 d 电子近似于上述非晶畸变格子,对电声作用作一初步分析,在第三节中根据这种分析,半定量地考察了 T_c 三角峰问题.

* 1978 年 11 月 8 日收到.

二、紧束缚近似下非晶态电声矩阵元

为简单起见,假设未畸变格子是简单立方格子(每元胞有一个原子,六个最近邻).在电子和离子紧束缚近似情况下,通常合理地认为:当离子位移偏离平衡位置时紧束缚 d 电子波函数紧紧跟随着离子而不发生值得注意的变形(刚性 d 函数假设).此外,在位移不大的情况下,可设各局域化 d 函数近似正交.以下的计算都是在格波位移 $\mathbf{u}_j$ 及方均根静位移 δ 很小的假设下作的.引入 $a_j^\dagger$, 它表示在 $|d(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j^0 - \delta\mathbf{R}_j - \mathbf{u}_j)\rangle$ 态一个电子的产生算符,则仿 Barisic^[8] 对畸变的格子推广写出 Hubbard 哈密顿量为

$$H = \sum_{j, \alpha, \delta_\alpha, \sigma} J_{j, \delta_\alpha} a_{j, \sigma}^\dagger a_{j + \delta_\alpha, \sigma} + U \sum_j n_{j \uparrow} n_{j \downarrow}, \quad (2)$$

其中 $J_{j, \delta_\alpha} \equiv J(\mathbf{a}_{\delta_\alpha} + \mathbf{u}_{j + \delta_\alpha} - \mathbf{u}_j + \delta\mathbf{R}_{j + \delta_\alpha} - \delta\mathbf{R}_j)$ 是在晶轴 $\mathbf{a}_\alpha$ 上最近邻 j 和 $j + \delta_\alpha$ 间的重迭积分

$$J_{j, \delta_\alpha} = \int d(\mathbf{r} + \mathbf{a}_{\delta_\alpha} + \delta\mathbf{R}_{j + \delta_\alpha} - \delta\mathbf{R}_j + \mathbf{u}_{j + \delta_\alpha} - \mathbf{u}_j) V(\mathbf{r}) d(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r}, \quad (3)$$

$\mathbf{a}_{\delta_\alpha} \equiv \mathbf{R}_{j + \delta_\alpha}^0 - \mathbf{R}_j^0$ 是在晶轴上未畸变格子最近邻间距离.

对重迭积分作如下近似展开:

$$\begin{aligned} J_{j, \delta_\alpha} &= J(\mathbf{a}_{\delta_\alpha} + \delta\mathbf{R}_{j + \delta_\alpha} - \delta\mathbf{R}_j) + \left. \frac{\partial J}{\partial \mathbf{R}} \right|_{\mathbf{R} = \mathbf{a}_{\delta_\alpha} + \delta\mathbf{R}_{j + \delta_\alpha} - \delta\mathbf{R}_j} \cdot (\mathbf{u}_{j + \delta_\alpha} - \mathbf{u}_j) \\ &= J(\mathbf{a}_{\delta_\alpha} + \delta\mathbf{R}_{j + \delta_\alpha} - \delta\mathbf{R}_j) - q_0 J(\mathbf{a}_\alpha) \frac{\mathbf{a}_{\delta_\alpha} \cdot (\mathbf{u}_{j + \delta_\alpha} - \mathbf{u}_j)}{a_\alpha} \\ &\quad + \sum_{i, k} J''_{j, \delta_\alpha, i, k} (\delta R_{j + \delta_\alpha, k} - \delta R_{j, k}) (u_{j + \delta_\alpha, i} - u_{j, i}), \end{aligned} \quad (4)$$

其中 $\delta R_{j, k}$ 表示 $\delta\mathbf{R}_j$ 的 k 分量, $u_{j, i}$ 下标 i 的意义仿此; $J''_{j, \delta_\alpha, i, k}$ 表示 $J_{j, \delta_\alpha, i}$ 的梯度的 k 分量在平衡格位之值, 而 $J'_{j, \delta_\alpha, i}$ 表重迭积分 J_{j, δ_α} 的梯度的 i 分量在平衡格位之值. 在得到(4)式中第二项时利用文献[8]中的(3)式, q_0 是 d 函数指数因子 $\exp(-q_0 r)$ 中的 Slater 系数.

按照文献[3](b)的近似讨论, 与晶体金属相比, 上述无序金属模型的声子谱变化不大, 从而格波位移 $\mathbf{u}_j \propto \exp(i(\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_j^0 - \omega t))$. 用声子产生、消灭算符 $b_{\mathbf{q}, \nu}^\dagger, b_{\mathbf{q}, \nu}$ 展开 $\mathbf{u}_j$, 并引入电子算符 a_j 的平面波展开, 经用高斯分布(1)式作统计平均后得到电声矩阵元 $\mathcal{S}_{\mathbf{k}, \mathbf{k}', \mathbf{q}}$ 有三项. 主要项为

$$\begin{aligned} 2iq_0 \sum_\alpha J(\mathbf{a}_\alpha) \frac{\mathbf{a}_\alpha \cdot \boldsymbol{\epsilon}_{\mathbf{q}}^\nu}{a_\alpha} \sqrt{\frac{\hbar}{2NM\omega_{\mathbf{q}, \nu}^0}} (\sin \mathbf{k}_\alpha a_\alpha - \sin \mathbf{k}'_\alpha a_\alpha) \exp[-(\mathbf{k} - \mathbf{k}')^2 \delta^2 / 2] \\ \times \delta_{\mathbf{k}' - \mathbf{k} - \mathbf{q}} a_{\mathbf{k}', \sigma}^\dagger a_{\mathbf{k}, \sigma} (b_{\mathbf{q}, \nu} + b_{\mathbf{q}, \nu}^\dagger), \end{aligned} \quad (5)$$

其中 N 是原子数, M 为离子质量, $\omega_{\mathbf{q}, \nu}^0$ 是在极化方向 $\boldsymbol{\epsilon}_{\mathbf{q}}^\nu$ 上声子的未重正化频率.

满足动量守恒条件的电声矩阵元还有一项是(4)式中第三项而来, 它与下列因子成正比:

$$\delta^2 \exp[-(\mathbf{k} - \mathbf{k}')^2 \delta^2 / 2] (e^{-i\mathbf{k} \cdot \boldsymbol{\epsilon}} - e^{-i\mathbf{k}' \cdot \boldsymbol{\epsilon}}), \quad (6)$$

其中 $\epsilon \equiv \delta R_{j+1} - \delta R_j$ 是相邻格位的静畸变位移差。另外, 与文献[3]的自由电子模型近似相类似, 在紧束缚电子近似下也出现不满足动量守恒条件的电声散射项, 这是晶格有静畸变的结果。这项与下列因子成正比:

$$\frac{1}{\sqrt{N}} (1 - \exp[-(\mathbf{k} - \mathbf{k}')^2 \delta^2 / 2]). \quad (7)$$

注意, 当 δ 很小时, (6), (7) 式两项的贡献不大。

如果仍采用 McMillan 的 T_c 公式讨论非晶态过渡族金属 T_c 问题, 那么所关心的是 McMillan 参量 $\lambda = \frac{N(E_F) \langle I^2 \rangle}{M \langle \omega^2 \rangle}$, 其中 $\langle I^2 \rangle$ 是电声矩阵元对费密面的平方平均。在非晶

态下, 当 δ 不大时也要存在电子能带态密度结构的“涂抹”效应(即 $N(E_F)$ 细致结构的消除), 因此 $N(E_F) \langle I^2 \rangle$ 自然受到“涂抹”效应的影响。这样, 在非晶态过渡族金属情况下, 从电声作用方面影响 T_c 的主要来自两方面的原因: 一是不满足动量守恒条件的电声散射项的出现, 另一是电子能带结构的涂抹效应。在第三节中我们发现, 正是后一因素使得非晶态过渡族金属的 T_c -Z 曲线出现三角峰。从 (5)-(7) 式看到, 若略去不满足动量守恒条件的电声散射项的影响, 相当于 (5) 式仍趋于文献[8]的结果, 于是有^[8]

$$N(E_F) \langle I^2 \rangle \simeq q_0^2 E_c, \quad (8)$$

其中 E_c 代表紧束缚 d 电子对晶体结合能的贡献。这公式表示 $N(E_F) \langle I^2 \rangle$ 是一种准原子性的参量, 只与原子附近的局域区情况有关^[9]。按照微晶无序模型的观点, 在一原子附近的极短程范围内 ($\sim 20 \text{ \AA}$) 非晶态与晶态有大体相同的有序结构, 只是存在由于畸变而导致的涂抹效应。然而, 近年来, 对过渡族元素结合能有许多基于能带理论的计算^[10-12], 这些理论都表明, 在周期表的每一过渡族金属内各元素中, 虽然 d 能带态密度随元素及晶格结构不同有相当大的细节变化, 但是结合能这个量对 d 带态密度的细节极不灵敏^[12], 因此用 (8) 式计算 $N(E_F) \langle I^2 \rangle$ 实际上已是不能顾及带结构的细节所导致的影响, 它是适于对非晶态作近似计算的。图 1 可以说明这个问题。

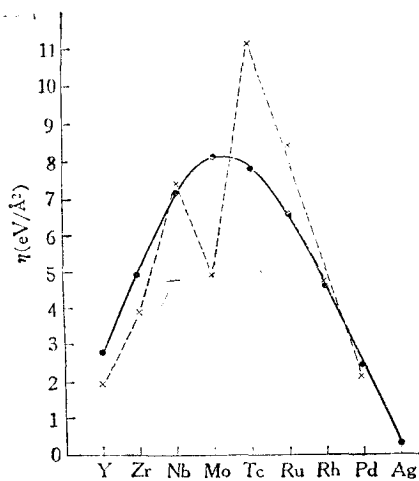


图 1

●为本工作; ×为 Butler 对晶态计算值^[18]

三、关于非晶态过渡族金属德拜温度的估计

Pines^[13] 在研究晶体溶解问题时曾提出一个判据, 认为晶体溶解是由于原子在其平衡位置附近振动振幅过大时产生的。若以 $\langle \delta a^2 \rangle^{\frac{1}{2}}$ 表示均方根振幅, $2a_0$ 表示两原子间距离, Pines 引入 $\gamma \equiv \frac{\langle \delta a^2 \rangle}{a_0^2}$, 并得到德拜温度公式

$$\Theta_D = \left(\frac{1.6}{\gamma}\right)^{\frac{1}{2}} \left[\frac{\hbar^2}{M} k_B T \left(\frac{2.4}{a_0}\right)^2 \right]^{\frac{1}{2}}. \quad (9)$$

(9)式是在德拜声子谱下得到的,它给出一元素的德拜温度作为 γ , T , a_0 的函数.

按照对非晶态的微晶无序模型,非晶态具有短程有序,可以把它看作是液态外插到低温,因此可以预期,把(9)式中各参量取在晶体熔解时所得的 Θ_D 应和非晶态德拜温度相近. 在(9)式中取 $T = T_m$ (晶体熔点), γ 取某种临界值 γ_m (在 γ_m 处变为液态),这导致

$$\Theta_D \approx \frac{40}{\sqrt{\gamma_m}} \sqrt{\frac{T_m}{A a_s^2}},$$

其中 a_s 是以玻尔半径为单位的原子间距, A 为克原子质量. 这又可写为

$$\Theta_D = \alpha \left(\frac{1}{Q}\right)^{\frac{1}{3}} \left(\frac{T_m}{M}\right)^{\frac{1}{2}}, \quad (10)$$

其中 Q 是原子体积, M 是原子量, T_m 为相应的晶体熔点, α 为待定的经验参量,应由适当的实验数据确定. (10)式实际上是 Lindeman

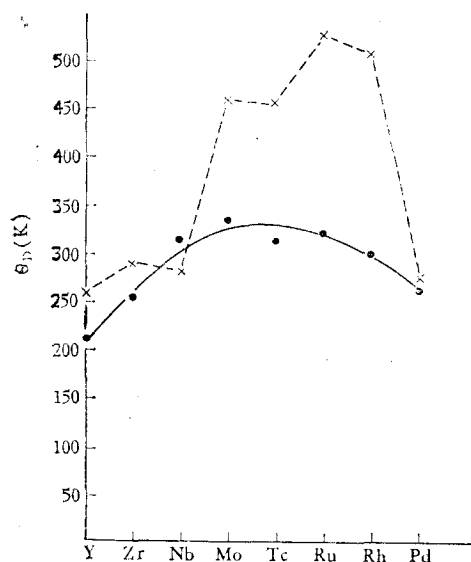


图 2

●为本工作; ×为晶态下 Θ_D 值^[18]

公式,不过,我们从上面叙述说明,适当选取 α 值后它适宜于作为非晶态德拜温度的半经验公式. 对于 4d 族过渡金属元素 Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, 我们从(10)式定出的非晶态德拜温度值示于图 2. 计算时 Q , T_m 值取自文献 [14], 而取 $\alpha = 128.7$. α 的值是由非晶态 Pd 合金的德拜温度^[15]定出的, 它的晶态德拜温度与晶态 Pd 的德拜温度相比基本未变,见表 1.

表 1

材 料	晶态德拜温度 (K)	非晶态德拜温度 (K)
Pd ^[14]	283±16	257*
Pd _{0.775} Si _{0.185} Cu _{0.08} ^[15]	290	252

* 这是本文由(10)式得到的值.

从图 2 看到, Nb 在非晶态的德拜温度反而比相应的晶态值稍高. 这是因为, 对过渡族非晶态金属德拜温度而言, 除具有同简单金属一样的横声子软化因素影响外^[3,16], 还有态密度抹平效应的影响^[17].

四、关于非晶态 T_c 三角峰

根据第二、三两节的讨论,我们用(8)和(10)式及 McMillan T_c 公式, 对非晶态 4d 过渡族金属的 T_c 作了计算. McMillan 公式为

$$T_c = \frac{\langle \omega^2 \rangle^{\frac{1}{2}}}{1.20} \exp \left\{ -\frac{1.04(1 + \lambda)}{\lambda - \mu^*(1 + 0.62\lambda)} \right\},$$

$$\lambda = \frac{N(E_F) \langle I^2 \rangle}{M \langle \omega^2 \rangle}.$$

利用(8)式计算 $N(E_F) \langle I^2 \rangle$, $q_0 = 0.91 \text{ \AA}^{-1[18]}$, E_c 取自文献 [10] 的能带理论计算值. 因为 (10) 式是基于德拜声子谱模型, 所以对于 $\langle \omega^2 \rangle^{\frac{1}{2}}$ 与 Θ_D 间的关系也采用由德拜声子谱算出的关系式 $\langle \omega^2 \rangle^{\frac{1}{2}} = 0.77\Theta_D$. μ^* 采用与晶态时一样的值^[9]. 最后得到 4d 过渡族金属非晶态 T_c 值示于图 3, 它与实验值^[4]大体符合.

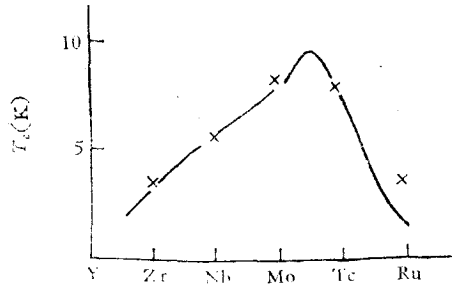


图 3

五、结 论

本文在紧束缚电子近似下讨论了非晶态电声散射矩阵元. 结果表明, 虽然在紧束缚近似下仍然存在着电声散射动量不守恒项, 但是对非晶过渡族金属而言, 造成 T_c 三角峰的主要原因是非晶态电子能带结构的“涂抹”效应.

在这方面很需要进一步作实验, 如测量非晶态过渡金属的德拜温度, 测量 $2\Delta_0/k_B T_c$ 等, 这将有助于进一步探讨非晶态过渡族金属 T_c 消长的规律.

参 考 文 献

- [1] 例如可见 W. Buckel and R. Hilsch, *Z. Physik*, **138** (1954), 109; M. Strongin, *Phys. Rev. Lett.*, **14** (1965), 949; B. Abels *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **17** (1966), 636; G. V. Minnigerode *et al.*, *Z. Physik*, **213** (1968), 397.
- [2] J. W. Garland, K. H. Bennemann, F. M. Mueller, *Phys. Rev. Lett.*, **21** (1968), 1315.
- [3] G. Bergmann, (a) *Proc. of 12th Int. Conf. on Low Temperature Phys.* (1968), p. 313; (b) *Phys. Rev. B*, **3** (1971), 3797; (c) *Phys. Rep.*, **27C** (1976).
- [4] M. M. Collver and R. H. Hammond, *Phys. Rev. Lett.* **30** (1973), 92.
- [5] 固体物理(日), **12** (1977), 53.
- [6] J. L. Finney, *Nature*, **266** (5600) (1977), 309.
- [7] C. N. J. Wanger, *J. Appl. Phys.*, **39** (1968), 3690; K. Doi, *J. Appl. Cryst.*, **9** (1976), 382; T. Masumoto *et al.*, *Mater. Sci. Eng.*, **19** (1975), 1; M. Doi *et al.*, *Mater. Sci. Eng.*, **23** (1976), 169.
- [8] S. Barisic, *Phys. Rev. Lett.*, **25** (1970), 919.
- [9] *Superconductivity in d- and f-Band Metals* (1972), p. 103; J. J. Hopfield, *Phys. Rev.*, **186** (1969), 443.
- [10] C. D. Gelatt, H. Ehrenreich, R. E. Watson, *Phys. Rev. B*, **15** (1977), 1613.

- [11] J. Friedel, *Trans. of Metall. Soc. of AIME*, 23a (1964), 616.
- [12] D. G. Pettifor, *J. Phys. C*, 3 (1970), 367.
- [13] D. Pines, *Elementary Excitations in Solids*, p. 37.
- [14] K. A. Gschneidner, *Solid State Phys.*, 16 (1964), 275.
- [15] B. Golding *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, 29 (1972), 68.
- [16] K. Knorr, *Solid State. Comm.*, 8 (1970), 1085.
- [17] R. H. Hammond *et al.*, *Low Temp. Phys. LT13*, 3, p. 532.
- [18] W. H. Butler, *Phys. Rev. B*, 15 (1977), 5267.

ON SUPERCONDUCTING TRANSITION TEMPERATURE OF AMORPHOUS TRANSITION METALS

ZHANG LI-YUAN

(Department of Physics, Peking University)