第20卷 第7期　　物 理 学 报　　Vol. 20, No. 7
1964 年 7 月　　ACTA PHYSICA SINICA　　July, 1964

过渡金属的超导电理論*

吴 杭 生
(北京大学物理系)

1. 实験証明,过渡族超导体的很多性质可以在 BCS[1]理論中获得解释,只要形式上把 BCS 理論中的 $N(0)$ 理解成 Fermi 能級处 s 带和 d 带态密度之和. 这些性质有:比热,临界磁場,能隙等.

过渡金属的特点是 s 带和 d 带重迭, Fermi 能級位于 s 带和 d 带之中. 过渡金属的很多性质和这个特点有关. Suhl, Matthias 和 Walker[2] 把 BCS 理論推广到重迭能带的情形,企图給出較为合理的过渡金属超导电理論. 在二能带模型的基础上, BCS 哈密頓量推广成

$$\mathscr{H} = \mathscr{H}_0 + \mathscr{H}_I, \tag{1}$$

$$\mathscr{H}_0 = \sum_{\mathbf{k},\sigma} \xi_1(\mathbf{k}) c^+_{\mathbf{k}\sigma} c_{\mathbf{k}\sigma} + \sum_{\mathbf{k},\sigma} \xi_2(\mathbf{k}) d^+_{\mathbf{k}\sigma} d_{\mathbf{k}\sigma},$$

$$\mathscr{H}_I = -V_{11} \sum_{\substack{\mathbf{k},\mathbf{k}' \\ |\xi_1(\mathbf{h})|,|\xi_1(\mathbf{k}')|<\varepsilon}} c^+_{\mathbf{k}\uparrow} c^+_{-\mathbf{k}\downarrow} c_{-\mathbf{k}'\downarrow} c_{\mathbf{k}'\uparrow} - V_{22} \sum_{\substack{\mathbf{k},\mathbf{k}' \\ |\xi_2(\mathbf{h})|,|\xi_2(\mathbf{k}')|<\varepsilon}} d^+_{\mathbf{k}\uparrow} d^+_{-\mathbf{k}\downarrow} d_{-\mathbf{k}'\downarrow} d_{\mathbf{k}'\uparrow} -$$

$$-V_{12} \sum_{\substack{\mathbf{k},\mathbf{k}' \\ |\xi_1(\mathbf{h})|,|\xi_2(\mathbf{k}')|<\varepsilon}} (c^+_{\mathbf{k}\uparrow} c^+_{-\mathbf{k}\downarrow} d_{-\mathbf{k}'\downarrow} d_{\mathbf{k}'\uparrow} + d^+_{\mathbf{k}'\uparrow} d^+_{-\mathbf{k}'\downarrow} c_{-\mathbf{k}\downarrow} c_{\mathbf{k}\uparrow}), \tag{1a}$$

其中 ε 是"BCS 切断参量", $c_{\mathbf{k}\sigma}$ 和 $d_{\mathbf{k}\sigma}$ 分别表示 s 电子和 d 电子的二次量子化算符, $\xi_1(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_1} - \mu$, $\xi_2(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_2} - \mu$, m_1 和 m_2 分别代表 s 电子和 d 电子的有效质量1), μ 是 Fermi 能級, $-V_{11}$, $-V_{22}$ 和 $-V_{12}$ 分别表示 s 电子和 s 电子之間、d 电子和 d 电子之間以及 s 电子和 d 电子之間的有效相互作用. 不幸的是, BCS 理論在作了上述推广以后, 原来"簡单的 BCS 理論"可以解释的一些性质反而不能解释了,推广后的理論給出了和实験矛盾的結果. 特别应当指出的是, 理論預言, s 带的能隙和 d 带的能隙是不相等的[2],这意味着实験上可观察到两个大小不等的能隙,它是与实験不符的.

2. 在本文中,我們假設相互作用 V_{11}, V_{22} 和 V_{12} 存在如下关系:

$$N_1(0)V_{11} + N_2(0)V_{12} = N_2(0)V_{22} + N_1(0)V_{12} \equiv N_1(0)N_2(0)V, \tag{2}$$

并假定 $V>0$. 我們証明,相互作用在满足关系(2)后,"簡单的 BCS 理論"所給出的关系将重新从基于二能带模型的 BCS 哈密頓量(1)得到,上一节所指出的困难将被克服.

引入 Matsubara Green 函数:

$$\begin{aligned} G_1(x,x') &= -\langle\langle T(\tilde{\psi}_1(x)\tilde{\psi}_1^+(x'))\rangle\rangle, \quad F_1^+(x,x') = \langle\langle T(\tilde{\psi}_1^+(x)\tilde{\psi}_1^+(x'))\rangle\rangle; \\ G_2(x,x') &= -\langle\langle T(\tilde{\psi}_2(x)\tilde{\psi}_2^+(x'))\rangle\rangle, \quad F_2^+(x,x') = \langle\langle T(\tilde{\psi}_2^+(x)\tilde{\psi}_2^+(x'))\rangle\rangle. \end{aligned} \tag{3}$$

* 1963 年 3 月 20 日收到.

1) 我們以后用加附标 1 和 2 的方式来区分属于 s 带和属于 d 带的量.

在能量-动量表象中，горьков 运动方程是

$$(i\omega_n - \xi_l(\mathbf{k}))G_{l\omega}(\mathbf{k}) + \Delta_l F^+_{l\omega}(\mathbf{k}) = 1,$$
$$(i\omega_n + \xi_l(\mathbf{k}))F_{l\omega}(\mathbf{k}) + \Delta_l^* G_{l\omega}(\mathbf{k}) = 0 \quad (l = 1, 2), \tag{4}$$

其中 $\omega_n = (2n+1)\pi kT$, $\Delta_1^* = V_{11}kT\sum_\omega\int F^+_{1\omega}(\mathbf{k})\frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} + V_{12}kT\sum_\omega\int F^+_{2\omega}(\mathbf{k})\frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3}$,

$\Delta_2^* = V_{22}kT\sum_\omega\int F^+_{2\omega}(\mathbf{k})\frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} + V_{12}kT\sum_\omega\int F^+_{1\omega}(\mathbf{k})\frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3}$.

从(4)求得能隙方程是

$$\Delta_1 = \Delta_1 N(0)V_1 f(\Delta_1) + \Delta_2 N_2(0)V_{12}f(\Delta_2),$$
$$\Delta_2 = \Delta_2 N_2(0)V_2 f(\Delta_2) + \Delta_1 N_1(0)V_{12}f(\Delta_1), \tag{5}$$

其中

$$f(\Delta) = \int_0^\varepsilon d\xi \frac{1}{\sqrt{\xi^2+\Delta^2}}\,\mathrm{th}\frac{\beta}{2}\sqrt{\xi^2+\Delta^2}. \tag{6}$$

利用关系(2)，由(5)可証明：

$$-\frac{\Delta_1(1 - N_1(0)N_2(0)Vf(\Delta_1))}{N_2(0)} = \frac{\Delta_2(1 - N_1(0)N_2(0)Vf(\Delta_2))}{N_1(0)}, \tag{7}$$

函数 $\Delta(1 - N_1(0)N_2(0)Vf(\Delta))$ 的曲綫如图 1 所示． 此函数在 T 足够小时具有两个零点，一个是 $\Delta = 0$，另一个由条件 $1 - N_1(0)N_2(0)Vf(\Delta) = 0$ 决定．很明显，(7)式左右两端的曲綫只有在这两个零点处相交． 所以方程(5)具有唯一的非寻常解：$\Delta_1 = \Delta_2 \equiv \Delta$，$\Delta$ 是由积分方程

$$\frac{1}{N_1(0)N_2(0)V} = \int_0^\varepsilon \frac{d\xi}{\sqrt{\xi^2+\Delta^2}}\,\mathrm{th}\frac{\beta}{2}\sqrt{\xi^2+\Delta^2}$$

决定的．令 Δ_0 表示 $T = 0°\mathrm{K}$ 的能隙，不难看到，

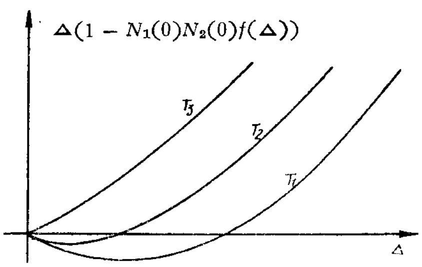

图 1　$\Delta[1-N_1(0)N_2(0)f(\Delta)]$ 曲綫
溫度 T 作为参数，$T_3>T_2>T_1$.

有 $2\Delta_0/kT_c = 3.50$，而且能隙的約化值 $\Delta(T)/\Delta_0$ 与 T 的关系也和 BCS 理論相同．对过渡族超导体的实驗証实了这些关系[3—6]．

超导相的自由能 F_s 是

$$F_s - F_n = -N(0)\left\{\frac{\Delta^2}{2} - 2\sum_{n=1}^\infty (-)^{n+1}\frac{n}{kT}\int_0^\Delta d\Delta\Delta^2 K_1\left(\frac{n\Delta}{kT}\right)\right\}, \tag{8}$$

其中 $N(0) = N_1(0) + N_2(0)$，$K_1(x)$ 是虛宗量 Bessel 函数． 这式可从方程(14)以及假設(2)加以証明． (8)式，因而由之推出的临界磁場 $H_c(T)$ 及超导电子比热 $c_{es}(T)$ 和 BCS 理論中相应的公式也符合[7]，只要将 BCS 理論中出現的 $N(0)$ 了解为 Fermi 能級处 s 带与 d 带的态密度之和．这个結果正是实驗所要求的[8—11]．

利用以上理論，我們可以計算出弱磁場中过渡金属超导体的穿透深度． 例如，在 $T \sim T_c$ 时，$\delta = \delta_L\Big/\sqrt{2\left(1-\frac{T}{T_c}\right)}$，而 $\delta_L = 4\pi\left(\frac{n_1e^2}{m_1c^2}+\frac{n_2e^2}{m_2c^2}\right)^{-1/2}$；在 $T \ll T_c$ 时，$\delta = \delta_0\Big/\sqrt{\frac{\Delta}{\Delta_0}\,\mathrm{th}\frac{\Delta_0}{2kT}}$，而 $\delta_0 = \frac{4}{3\sqrt{3}}\left[3\pi^3\left(\frac{n_1e^2}{m_1c^2}\frac{\Delta_0}{v_1}+\frac{n_2e^2}{m_2c^2}\frac{\Delta_0}{v_2}\right)\right]^{-1/3}$（$n_1$ 和 n_2 分别代表 s 电

子和 d 电子的浓度，v_1 和 v_2 分别代表 s 电子和 d 电子在 Fermi 能級处的速度）. 以上穿透公式是 BCS 理論在二能带模型情形的推广.

3. 我們想着重指出，从基于二能带模型的 BCS 哈密頓量导出已为实驗所証实的 BCS 理論中的能隙、比热、临界磁場等关系，假定(2)起了重要作用. 可以証明，假定(2)是导出这些关系的必要而且充分的条件. 因此假定(2)可以看成是实驗所要求的，至于它的微观解释仍待进一步研究.

参 考 文 献

[1] Bardeen, J., Cooper, L. N., Schrieffer, J. R., *Phys. Rev.*, **108** (1957), 1175.
[2] Suhl, H., Matthias, B. T., Walker, L. R., *Phys. Rev., Letters*, **3** (1959), 552.
[3] Horwitz, N. H., Bohm, H. V., *Phys. Rev., Letters*, **9** (1962), 313.
[4] Richards, P. L., Tinkhm, M., *Phys. Rev.*, **119** (1960), 575.
[5] Connolly, A., Mendelssohn, K., *Proc. Roy. Soc.*, **A266** (1962), 313.
[6] Townsend, P., Sutton, J., *Phys. Rev.*, **128** (1962), 591.
[7] Абрикосов, А. А., Горьков, Л. П., Дзялошинский, И. Е., Методы квантовой теорий поля в статистической физике, §36.
[8] Bardeen, J., Schrieffer, J. R., *Progress in Low Temp. Phys.*, **3**, p. 207.
[9] Hirshfeld, A. T., Leupold, H. A., Boorse, H. A., *Phys. Rev.*, **127** (1962), 1501.
[10] Corak, W. S., Goodman, B. B., Satherthwhite, C. B., Wexler, A., *Phys. Rev.*, **102** (1956), 656.