

掺氟对 Y-Ba-Cu-O 高温超导体电子结构的影响*

王新华^{1,2)} 王玲玲¹⁾ 王怀玉³⁾ 邓辉球¹⁾ 黄维清¹⁾

1) 湖南大学应用物理系, 长沙 410082

2) 湖南大学材料科学与工程学院, 长沙 410082

3) 清华大学物理系, 北京 100086

摘要 采用 Recursion 方法计算了不同掺氟量和不同替代位置下 Y-Ba-Cu-O 的电子结构, 从掺氟 Y-Ba-Cu-O 各晶位的态密度 (DOS), 可进一步得到 Fermi 能 E_F 、Fermi 能级处的态密度 $N(E_F)$ 以及各晶位原子价等重要数据. 各模型的计算结果表明, 掺入氟后引起 CuO_2 平面上 Cu 的原子价升高和 O 的价位变得更负, 使 Cu 位空穴数目增加和 O 位空穴数目减少, 且以后者的变化为主. 掺氟改变了 Y-Ba-Cu-O 中 CuO_2 平面上载流子的浓度, 影响了电荷从 CuO_2 平面向 CuO 链的转移, 增加了 Fermi 面电子浓度, 这可能是对高温氧化物超导电性产生影响的原因.

关键词 Y-Ba-Cu-O 超导体, 氟掺杂, 态密度, 电子结构

中图法分类号 O511, TG146.45 文献标识码 A 文章编号 0412-1961(2004)12-1243-05

INFLUENCES OF FLUORINE DOPING TO THE ELECTRONIC STRUCTURE OF THE Y-Ba-Cu-O SUPERCONDUCTORS

WANG Xinhua^{1,2)}, WANG Lingling¹⁾, WANG Huaiyu³⁾, DENG Huiqiu¹⁾, HUANG Weiqing¹⁾

1) Department of Applied Physics, Hunan University, Changsha 410082

2) College of Materials Science and Engineering, Hunan University, Changsha 410082

3) Department of Physics, Tsinghua University, Beijing 100086

Correspondent: WANG Lingling, professor, Tel: (0731)8821840, Fax: (0731)8822332,

E-mail: wanglling@sina.com

Supported by Hunan Provincial Natural Science Foundation of China (No.03JJY3011)

Manuscript received 2003-12-29, in revised form 2004-04-12

ABSTRACT The electronic structures of fluorine-doped Y-Ba-Cu-O superconductors are calculated with Recursion method. The electronic density of states (DOS), Fermi energy (E_F), atomic valences of different elements are obtained. The results show that the valences of Cu atom increase and those of O atom decrease, which means that the amount of hole carrier of Cu increases and that of O decreases. Fluorine-doping changes hole carrier concentration in the CuO_2 plane, and thus improves the superconducting properties of Y-Ba-Cu-O.

KEY WORDS Y-Ba-Cu-O superconductor, fluorine doping, electronic density of states (DOS), electronic structure

Y-Ba-Cu-O 是人们最早发现的高温氧化物超导体之一^[1,2], 其临界温度 T_c 达到 90 K 以上, 人们对它进行了大量的实验及理论研究. 元素替代方法是揭示高温超导电子性质、晶体结构等与超导电性之间密切联系的重要手段, 也是探索高温超导新材料的有效途径. 实验表明对 Y-Ba-Cu-O 的各种阳离子掺杂结果并不理想, 在对 Y-

Ba-Cu-O 中阴离子氧的掺杂研究中, 人们尝试用 F, Cl, Br, I, S 及 N 等替代阴离子氧, 结果发现只有 F 的替代效果最好, 使 T_c 有所升高, 超导转变温区变窄, 甚至具有更好的稳定性^[3-7]. 缺 O 的 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ 为失去超导性的四角相结构, 若向其掺入 F 及 Cl 等, 可以恢复其超导性^[8].

有关掺氟的大量实验表明, 氟确实进入了该超导体的晶格, 但是氟替代 Y-Ba-Cu-O 中何处的位置, 观点并不统一, 可归结为以下 4 种: (1) 氟取代了 CuO 链上的 O, 对 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}\text{F}_x$ ($x=0.08-1.11$) 的 X 射线衍射和中子衍射表明, 氟取代了 CuO 链上 a 轴中空的 O(5) 位

* 湖南省自然科学基金资助项目 03JJY3011

收到初稿日期: 2003-12-29, 收到修改稿日期: 2004-04-12

作者简介: 王新华, 男, 1979 年生, 硕士

置^[9]; YBa₂Cu₃O_{6.7}F_x ($x \leq 0.3$) 中子衍射研究表明, 氟开始处于 CuO 链上 (0, 1/2, 0) 位置, 影响电荷转移, 导致 T_c 升高, 进一步掺氟, 氟取代 (1/2, 0, 0) 位置, 加强了颗粒性能, 但并未影响 T_c ^[10]; (2) 氟进入 CuO₂ 平面, 支持它的实验有: YBa₂Cu₃O_{7-y}F_x ($y \leq 0.33, 0.1 \leq x \leq 0.2$) 的 Raman 谱表明, 掺入的氟位于金字塔 CuO 单元而不在 CuO 链上^[11]; YBa₂Cu₃O_{6.5+\delta} 中掺入氟的 X 射线发射谱分析表明, 氟进入晶格占据了 CuO₂ 平面中 O 位置^[12], X 射线光电子谱的结果亦支持这一观点, 并认为氟掺杂的上限为 3^[13]; (3) 顶点 O(4) 也是氟可能取代的位置, 首先 Raman 谱并没有排除氟取代 O(4) 位置而使原来 O(4) 位置上的 O 转移到其它处的可能性, Deng 等人^[14] 的实验及理论分析认为, 顶点 O(4) 位是氟可能取代的位置, 刘洪霖等人^[15] 的从头算法的计算也支持这种可能性; (4) Lee 等人^[16] 的 extended Hückel 计算结果表明, 两个氟原子同时取代同一 CuO₂ 平面上的 O(2) 和 O(3) 位置是可能的, 取代 CuO 链上 O(1) 及顶点 O(4) 位也有一定可能性. 本文采用 Recursion 方法计算了不同替代位置和不同掺氟量下 Y-Ba-Cu-O 的电子结构, 同时探讨了掺氟后超导电性得以改善的原因.

1 计算方法及模型

Recursion 方法基于紧束缚理论, 其基本思想是对任一给定的基组 { Φ_n } 进行正交变换, 形成一新的基组 { μ_n }, 在该基组下, Hamilton 矩阵化为一简单的三对角对称阵, 从而易于求得 Green 函数^[17], 进一步可得到态密度.

对于一给定的正交归一基组 { Φ_n }, 其对应的 Hamilton 量为 H . 将 H 作用于初态 $\mu_0 (= \Phi_0)$ 上, 从得到的结果中减去 μ_0 后并能与 μ_0 正交的部分称为一个新态 μ_1 ; 再将 H 作用于 μ_1 , 在所得结果中减去 μ_0 和 μ_1 后能与 μ_0 及 μ_1 正交的部分称为 μ_2 . 依此进行, 可得 Recursion 方法递推正交关系式为

$$H\mu_n = a_n\mu_n + b_n\mu_{n-1} + b_{n+1}\mu_{n+1} \quad n = 0, 1, 2 \dots \quad (1)$$

初态的 Green 函数可表示为

$$\langle \mu_0 | \frac{1}{E - H} | \mu_0 \rangle = \frac{1}{E - a_0 - \frac{b_1^2}{E - a_1 - \frac{b_2^2}{\dots}}} \quad (2)$$

式中, E 为对应的本征态能量. Recursion 方法的优点在于不受晶格周期性限制, 可广泛地应用于各种态密度的研究. 本文采用 Warnier 表象, 原子轨道为基组 { μ_n }, 紧束缚 Hamilton 量只考虑最近邻格点的相互作用, 跃迁矩阵元由以下 Harrison 公式^[18] 给出

$$V_{l'l'm} = \eta_{l'l'm} \frac{\hbar^2}{m_e d^2} \quad (l, l' = s, p) \quad (3)$$

$$V_{l'dm} = \eta_{l'dm} \frac{\hbar^2 r_d^{3/2}}{m_e d^{7/2}} \quad (l = s \text{ or } p) \quad (4)$$

式中, s 和 p 为原子轨道, d 为两原子的距离, r_d 为 d 轨道半径, m_e 为电子质量, $\eta_{l'l'm}$ 和 $\eta_{l'dm}$ 为 Harrison 常数 (角标 m 为量子数). 从态密度可进一步得到 Fermi 能 E_F 和原子价 V_a 等物理量, 原子价定义为

$$V_a = n_{a,e} - \int_{-\infty}^{E_F} N_a(E) dE \quad (5)$$

式中, $N_a(E)$ 为原子的态密度, $n_{a,e}$ 为原子的价电子数. Y, Ba, Cu, O 和 F 原子的价电子分别为 $4d^1 5s^2, 6s^2, 3d^{10} 4s^1, 2s^2 2p^4$ 和 $2s^2 2p^5$.

YBa₂Cu₃O₇ 由 3 个钙钛矿型结构为基本单胞, 沿 z 轴有序堆积而成. Cu(1) 和 O(1) 组成一维的 CuO 链, Cu(2) 和 O(2) 及 O(3) 构成 CuO₂ 平面, O(4) 则位于 Cu(1) 和 Cu(2) 之间, 连接 Cu(1) 和 Cu(2).

本文计算了几种可能掺氟量及替代位置下的 Y-Ba-Cu-O 电子结构, 每个模型包括 $7 \times 7 \times 3$ 个晶胞, 并保证各模型的中心原胞都恰好有氟掺入, 计算模型如下:

- 模型 1: YBa₂Cu₃O_{6.75}+F_{0.25} (替代链 O(1), 记为 F(1))+F_{0.25} (占据空 O(5) 位, 记为 F(2));
- 模型 2: YBa₂Cu₃O₇+F_{0.25} (占据空 O(5) 位);
- 模型 3: YBa₂Cu₃O_{6.75}+F_{0.25} (替代链 O(1));
- 模型 4: YBa₂Cu₃O_{6.75}+F_{0.25} (替代顶点 O(4));
- 模型 5: YBa₂Cu₃O_{6.75}+F_{0.25} (替代 O(2)).

2 掺氟 Y-Ba-Cu-O 的电子结构

现以模型 1 为例, 分析其电子结构的特点. 图 1 为根据模型 1 计算的原胞及各晶位原子的态密度, 从图可见: 此模型中 Y-Ba-Cu-O-F 原胞的 Fermi 能级处的态密度 $N(E_F)$ 比较低, 基本上位于态密度峰旁的谷底, 其值为 3.30 states/(Ryd·cell); 由图 1 亦可看出, Y 和 Ba

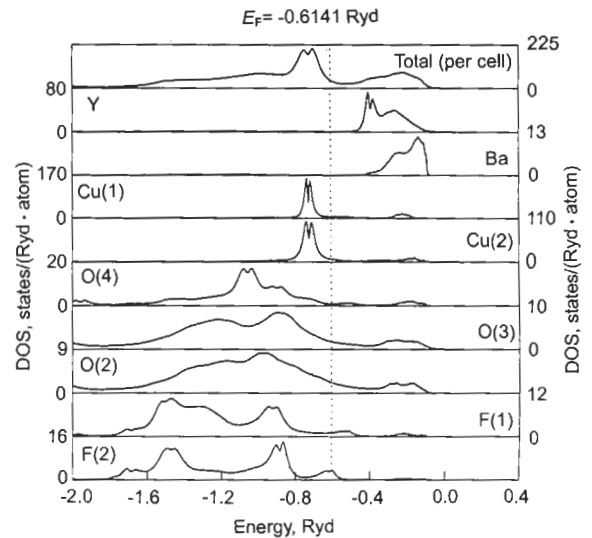


图 1 原胞及各晶位原子的态密度

Fig.1 Electronic DOSs of every site in Model 1 and electronic DOS of one cell

的电子态基本上均分布在 Fermi 面以上，表明 Y 和 Ba 是电子的提供者，外层的价电子几乎都失去。此外 Y 和 Ba 还起到稳定晶格的作用。从图 1 亦可看出，Cu(1) 和 Cu(2) 的态密度具有很强的局域性。

图 2—4 分别给出了 Cu(1) 和 Cu(2), O(2)、O(3) 和 O(4) 以及 F(1) 和 F(2) 的分波态密度。从图中可以看出：Cu(1)($3z^2 - r^2$) 和 Cu(2)($x^2 - y^2$) 轨道态密度分布比其它 d 轨道都宽很多，它们和 O(2)(x), O(3)(y) 以及 O(4)(z) 的分波态密度均越过了 Fermi 面，表明 Cu 和 O 之间存在较强的键合，Cu(1)($3z^2 - r^2$) 轨道与 O(4)(z) 轨道构成沿 z 方向的 $pd\sigma$ 键；Cu(2)($x^2 - y^2$) 轨道与 O(2)(x), O(3)(y) 轨道构成在 CuO_2 平面的 $pd\sigma$ 键；而

Cu(2)($3z^2 - r^2$) 的态密度主要局域在 Fermi 面以下，表明它与顶点 O(4) 在 z 方向的成键很弱，这与空间上 Cu(2) 与顶点 O 的距离 (0.23 nm) 比平均的 Cu-O 距离 (0.19 nm) 长 20% 是一致的；由于 F(1) 替代了链上 O 的位置，F(1)(y) 分波 -0.218 Ryd 处的峰与 Cu(1)(s) 分波 -0.224 Ryd 的峰非常接近，形成了沿 y 方向的 $sp\sigma$ 键；F(2) 占据了垂直于 Cu-O 链的 O 空位，它的态密度曲线中只有 F(2)(x) 越过了 Fermi 面，表明 F(2) 与相邻的 Cu(1) 成键。

表 1 给出所计算的模型中各晶位的原子价 V 和 Fermi 面处的态密度 $N(E_F)$ 。表中所得的原子价均是混合价。对比表中的数据可见，Y 和 Ba 的原子价都较稳定，变化不大；O(2) 和 O(3) 的价位均在 -1 价附近，这表明存在一个空穴，在 CuO_2 平面上是空穴导电；O(4) 的价位与 O(2) 和 O(3) 相比则更负，它主要起连接 Cu(1) 和 Cu(2) 的作用，控制着载流子在 CuO_2 平面到 CuO 链的转移；掺入氟后 Cu(1) 和 Cu(2) 的原子价 V 均有不同程度的升高，其 $N(E_F)$ 值也相应增加，而晶胞中其它各 O 原子价位变得更负，其 $N(E_F)$ 有所减少。原因可能在于阴离子氟和氧吸引电子能力的强弱不同，即它们电负性的差异，从电负性上比较：F(3.98) > O(3.41)，这样氟和紧邻的 Cu 形成的键极性更强，使 Cu 价位升高。

表 2 为各模型所得的 E_F , $N(E_F)$ 及结构能 E_s 的值，可以看出：掺入氟后，Fermi 能 E_F 略有下降，但变化不大； $N(E_F)$ 有不同程度的升高，但仍具有低 $N(E_F)$ 的特点。这与其它方法所得结果 [16,20] 非常接近。王怀玉等人 [21] 曾经采用 Recursion 方法计算过缺氧对 $YBa_2Cu_3O_{7-y}$ 的 E_F 和 $N(E_F)$ 值的影响，结果表明，随着氧空位增多， E_F 有一定程度上升，而 $N(E_F)$ 的值却单调下降。这与本文掺氟引起的变化趋势正相反。由于缺氧会导致 Y-Ba-Cu-O 逐渐丧失超导性，因此掺氟能恢复甚至改善 Y-Ba-Cu-O 的超导性能。从结构能 E_s

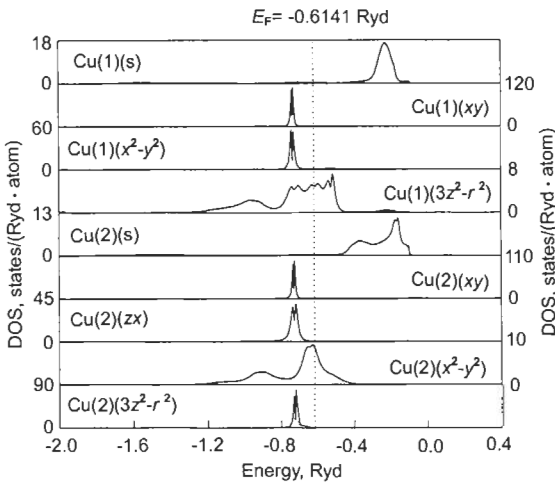


图 2 Cu(1) 和 Cu(2) 晶位的分波态密度
Fig.2 Partial wave DOSs of Cu(1) and Cu(2)

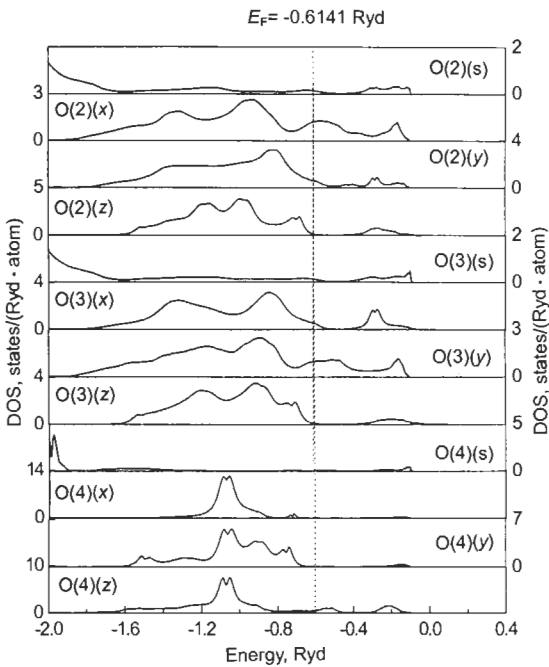


图 3 O(2), O(3) 和 O(4) 的分波态密度
Fig.3 Partial wave DOSs of O (2), O (3) and O (4)

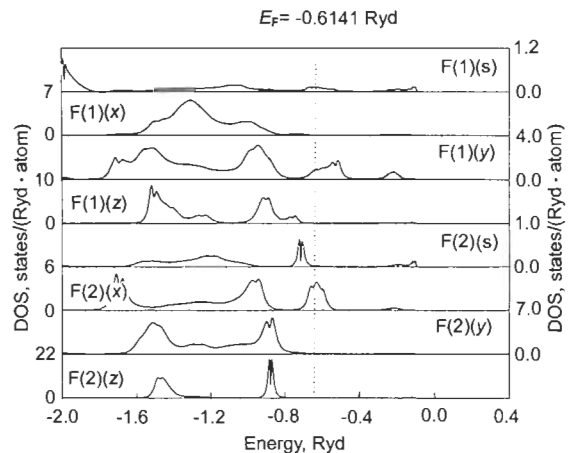


图 4 F1 和 F2 的分波态密度
Fig.4 Partial wave DOSs of F(1) and F(2)

表 1 各计算模型所得的原子价 (V) 及 Fermi 面处的态密度 $N(E_F)$

Table 1 Atomic valences (V) and DOS at Fermi surface, $N(E_F)$, for different calculated models (unit of $N(E_F)$ is states/(Ryd·atom))

Site	Model 0 ¹⁾		Model 1		Model 2		Model 3		Model 4		Model 5	
	V	$N(E_F)$	V	$N(E_F)$	V	$N(E_F)$	V	$N(E_F)$	V	$N(E_F)$	V	$N(E_F)$
Y	1.49	0.665	1.85	0.253	1.86	0.277	1.85	0.216	1.85	0.222	1.85	6.162
Ba	1.73	0.044	1.80	0.011	1.79	0.016	1.79	0.007	1.80	0.007	1.79	0.022
Cu(1)	1.12	2.98	1.48	6.273	1.56	5.403	1.32	6.565	1.30	5.718	1.45	6.779
Cu(2)	0.88	3.29	1.23	7.550	1.33	8.879	1.08	6.024	1.00	5.395	1.12	7.163
O(1)	-1.42	1.63			-1.45	1.521			-1.51	1.553	-1.47	1.520
O(2)	-0.94	2.85	-1.22	2.466	-1.19	2.607	-1.28	2.282	-1.30	2.153	-1.24	2.357
O(3)	-0.94	2.82	-1.23	2.175	-1.20	2.267	-1.27	2.013	-1.29	1.916	-1.27	1.816
O(4)	-1.26	4.22	-1.56	0.586	-1.55	0.629	-1.58	0.649	-1.56	0.985	-1.56	0.725
F(1)			-0.72	0.995	-0.75	3.436	-0.73	1.188	-0.57	0.646	-0.72	1.073
F(2)			-0.79	3.193								

1) No doping $YBa_2Cu_3O_7$, the data see Ref.[19]

看, 模型 1 和模型 2 的值在几个模型中最低, 说明它们的结构最稳定. 因此, 氟最有可能占据空的 O(5) 位和替代链 O(1).

表 3, 4 分别列出模型 1 中一些重要晶位的分波轨道上的电子占据数. 可以看出, Cu(1) 的 x^2-y^2 , $3z^2-r^2$ 和 Cu(2)(x^2-y^2) 轨道的电子占据数比其它 d 轨道的都要小; O(4) 的 z 轨道、O(2) 的 x 轨道、O(3) 的 y 轨道、F(1) 的 y 轨道、F(2) 的 x 轨道的电子占据数比其它的 p 轨道也要小. 从电子占据数的角度反映了各原子间相应的成键: Cu(1)($3z^2-r^2$) 与 O(4)(z) 构成沿 z 方向的 $pd\sigma$ 键, Cu(1)(x^2-y^2) 与 F(1) 的 y 轨道及 F(2) 的 x 轨道成键, Cu(2)(x^2-y^2) 轨道与 O(2)(x), O(3)(y) 轨道成键. 由表还可看出, 空穴主要集中在 CuO_2 平面上 O(2) 和 O(3) 的 p 轨道以及 Cu(2) 的 d 轨道上, 反映出空穴具有 O 的 2p 性质, 也具有 Cu 的 3d 性质, 因此可以认为空穴是属于 Cu—O 键的.

刘洪霖等^[15]在用从头算法计算掺氟效应时, 曾将 CuO_2 平面上的氧空穴数 $h(O)$ 和总空穴数 $h(T)$ 分别定义为

$$h(O) = 4 + q(O(2)) + q(O(3)) \quad (6)$$

$$h(T) = h(O) + q(Cu(2)) \quad (7)$$

式中, $q(Cu(2))$, $q(O(2))$ 和 $q(O(3))$ 分别为 Cu 和 O 所带的电荷数.

表 2 各模型所得 E_F , $N(E_F)$ 及结构能 E_s 的值

Table 2 Fermi energy (E_F), density of states $N(E_F)$ at E_F and structural energy E_s for different models

Model	E_F , Ryd	$N(E_F)$, states/(Ryd·cell)	E_s , Ryd
0	-0.5561	2.190	-98.4
1	-0.6141	3.301	-112.1
2	-0.6263	4.168	-109.3
3	-0.5921	2.321	-99.9
4	-0.5804	2.166	-97.8
5	-0.6054	4.410	-99.9

表 3 Cu(1) 和 Cu(2) 的分波轨道电子占据数

Table 3 Numbers of electron occupied Cu(1) and Cu(2) partial wave orbits

Site	s	xy	yz	zx	x^2-y^2	$3z^2-r^2$	Total
Cu(1)	0.388	1.999	1.998	1.999	1.826	1.316	9.526
Cu(2)	0.372	1.996	1.998	1.990	1.485	1.982	9.823

表 4 O 和 F 的分波轨道电子占据数

Table 4 Numbers of electron or hole (in parentheses) occupied O and F partial wave orbits

Site	s	p_x	p_y	p_z	Total
O(4)	1.949 (0.051)	1.949 (0.051)	1.951 (0.049)	1.715 (0.285)	7.564 (0.436)
O(3)	1.930 (0.070)	1.782 (0.218)	1.615 (0.385)	1.903 (0.097)	7.230 (0.770)
O(2)	1.922 (0.078)	1.621 (0.379)	1.812 (0.188)	1.870 (0.130)	7.225 (0.775)
F(1)	1.979 (0.021)	1.981 (0.019)	1.772 (0.228)	1.985 (0.015)	7.717 (0.283)
F(2)	1.991 (0.009)	1.840 (0.160)	1.988 (0.012)	1.987 (0.013)	7.806 (0.194)

按照以上定义, 结合表 1 中的原子价, 计算各模型在 CuO_2 面上的空穴数, 如表 5 所示. 铜氧化物高温超导体的临界温度 T_c 受多种因素影响, 载流子浓度是决定 T_c 的主要因素之一. 对于 Y-Ba-Cu-O, 其 T_c 随载流子浓度的增加先上升后下降, 即存在载流子浓度的一个最佳值^[22]. 前面已经指出, 掺入电负性强的氟使 Cu(1) 和 Cu(2) 的原子价都有所升高, 这表明 Cu 上空穴数目的增加; 但同时 F 原子的最外层电子数比 O 多 1 个, 它只要再得到一个电子就可以形成最外层 8 个电子的稳定结构, 从 CuO_2 平面向 CuO 链转移的电子数目将减少, 因而使 CuO_2 平面上空穴数目减少. 这一增一减表明 O(2) 和 O(3) 上空穴的数目应该减少. 从表 5 中可以看到, 与未掺氟的模型 0 相比, 掺氟模型 1—5 的 $h(\text{O})$ 和 $h(\text{T})$ 值都有不同程度的减少, 这与以上的定性分析一致.

表 5 各模型计算得到的氧空穴数 $h(\text{O})$ 和总空穴数 $h(\text{T})$
Table 5 Numbers of hole at O position ($h(\text{O})$) and of total hole on Cu_2O plane ($h(\text{T})$)

Model	$h(\text{O})$	$h(\text{T})$
0	2.12	3.00
1	1.55	2.78
2	1.61	2.94
3	1.45	2.53
4	1.41	2.41
5	1.49	2.39

3 结论

采用 Recursion 方法计算了掺氟高温超导体 Y-Ba-Cu-O 的电子结构. 结果表明:

(1) Y 和 Ba 主要起提供电子的作用, Cu(1) 和 Cu(2) 的态密度高度局域化;

(2) 掺氟使 E_F 值有所降低, Fermi 能级处的态密度 $N(E_F)$ 值增大;

(3) 氟最有可能占据空的 O(5) 位和替代链 O(1);

(4) 掺氟使 CuO_2 平面上的空穴数目减少, 影响了从 CuO_2 平面向 CuO 链的电荷转移, 改变了 CuO_2 平面载流子的浓度, 增加了 Fermi 面电子浓度, 这可能就是掺氟对 T_c 等超导性产生影响的原因.

参考文献

- [1] Wu M K, Ashburn J R, Torng C J, Hor P H, Meng R L, Gao L, Huang Z J, Wang Y Q, Chu C W. *Phys Rev Lett*, 1987; 58: 908
- [2] Zhao Z X, Chen L, Yang Q. *Chin Sci Bull*, 1987; 32: 661
- [3] Liu Z Y, Persson M, Eriksson S. *Z Phys B-Condens Matter*, 1989; 74: 423
- [4] Felner I, Nowik I, Yeshurun Y. *Phys Rev*, 1987; 36B: 3923
- [5] Mokhtari M, Perrin C, Sergent M, Furet E, Halet J F, Saillard J Y, Ressouche E, Burlet P. *Solid State Commun*, 1995; 93: 487
- [6] Cui Y J, Xie C W, Yang X Y. *Acta Phys Sin*, 1997; 46: 783
(崔永杰, 谢崇伟, 杨晓云. 物理学报, 1997; 46: 783)
- [7] Shpanchenko R V, Rozova M G, Abakumov A M, Ardashnikova E I, Kovba M L, Putilin S N, Antipov E V, Lebedev O I, van Tendeloo G V. *Physica*, 1997; 280C: 272
- [8] Massiot P, Perrin C, Guilloux-Viry M, Gauneau M. *Physica*, 1998; 299C: 197
- [9] LaGraff J R, Behrman E C, Taylor J A T, Rotella F J, Jorgensen J D, Wang L Q, Mattocks P G. *Phys Rev*, 1989; 39B: 347
- [10] Perrin C, Dinia A, Peña O, Sergent M, Burlet P, Rossat-Mignod J. *Solid State Commun*, 1990; 76: 401
- [11] Cho S K, Kim D, Choi J S, Kim K H. *J Phys Chem Solids*, 1990; 51: 113
- [12] Fedorenko V V, Galakhov V R, Elokhina L V, Finkelstein L D, Naish V E, Kurmaev E Z, Butorin S M, Nordgren E J, Tyagi A K, Rao U R K, Iyer R M. *Physica*, 1994; 221C: 71
- [13] Moorthy P N, Tyagi A K, Velmurugan S, Narasimhan S V, Rao U R K. *Physica*, 1996; 260C: 52
- [14] Deng H Q, Gao X H, Wang X G, Zhao L H. *Trans Non-ferrous Met Soc Chin*, 2000; 10: 176
- [15] Liu H L, Cao X W, Qu L M, Chen N Y. *Chin Sci*, 1997; 27B: 189
(刘洪霖, 曹晓卫, 瞿丽曼, 陈念怡. 中国科学, 1997; 27B: 189)
- [16] Lee K H, Park S S, Jo C G, Lee W R, Lee H M, Choi U S. *Solid State Commun*, 1996; 100: 365
- [17] Haydock R. *Solid State Phys*. New York: Academic Press, 1980: 216
- [18] Harrison W A. *Electronic Structure and the Properties of Solids*. San Francisco: Freeman, 1980: 48, 451
- [19] Wang H Y, Liu F S, Wang C Y. *J Phys: Condens Matter*, 1989; 1: 1983
- [20] Richert B A, Allen R E. *Phys Rev*, 1988; 37B: 7496
- [21] Wang H Y. *PhD Thesis*, Peking University, Beijing, 1990
(王怀玉. 北京大学博士学位论文, 1990)
- [22] Zhang H, Sato H. *Phys Rev Lett*, 1993; 70: 1697