

Nd-(Ce)-Cu-O 的电子结构和超导电性

陈世民 孙继信

南京大学物理系, 南京, 210008

1990 年 2 月 20 日收到

本文应用线性化缀加平面波 (WLAPW) 方法自洽地计算了 Nd_2CuO_4 的电子结构。由于局域的 $\text{Nd}4f$ 电子与导带电子的相互作用(杂化), 使 $\text{Cu}-\text{O}(1)$ 的 dp 带在高于 Fermi 能 0.18eV 处出现了峰值 $\approx 4 \text{ state/eV} \cdot \text{cell}$ 的态密度 (DOS) 峰, 可能用来说明 $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ 随 x 变化而出现的超导电性转变。

PACC: 7410; 7470V; 7125

一、引 言

实验表明, 较先发现的新型高 T_c 超导材料都具有空穴型的载流子, 而于 1989 年初发现^[1,2]的超导材料 $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ ($0.14 < x < 0.18$) 则具有电子型载流子。这一发现, 增加了用 Fermi 液体理论来描述超导机制的证据, 对于探索超导电性的机制具有重要意义。一切理论模型都要考虑到载流子既可能是空穴性的, 也可能是电子性的。

Nd_2CuO_4 和 La_2CuO_4 都是体心四方 (bct) 点阵结构。 La_2CuO_4 属 T 相; 在 Cu 原子周围的 4 个 O(1) 原子和 2 个 O(2) 原子构成以 Cu 为中心的氧八面体。 Nd_2CuO_4 则是 T' 相; 除 Cu 与周围的 O(1) 构成二维 $\text{Cu}-\text{O}(1)$ 平面外, O(2) 则位于 O(1) 的同一 z 轴上, 形成 O(2)-O(1)-O(2) 的一维链, 两相邻近的 $\text{Cu}-\text{O}(1)$ 平面层则被 Nd 和 O(2) 组成的原子层隔开。 Nd_2CuO_4 元胞内各原子的位置取为 Cu (0.0, 0.0, 0.0), Nd (0.0, 0.0, $\pm u_{\text{Nd}}$), O(1) (0.5, 0.0, 0.0), (0.0, 0.5, 0.0), O(2) (0.0, 0.5, ± 0.25), 这里, $u_{\text{Nd}} = 0.352$ 。取点阵常数为 $a = b = 3.94 \text{ \AA}$, $c = 12.08 \text{ \AA}$ 。

对于 La-(Ba, Sr)-Cu-O 系列 P 型超导体的电子结构, 已有不少作者采用多种方法进行了计算和研究^[3-5]。对于 Nd-(Ce)-Cu-O 系列的 n 型超导材料, Massida-Hamada-Yu-Freeman (MHYF)^[6] 用完全势的线性化缀加平面波 (FLAPW) 方法, 以及 Guo-Szotek-Temmerman (GST)^[7] 应用线性化 Muffin-tin 轨道 LMTO 方法进行了计算。Nd 属于镧系稀土金属, 具有未填满的 4f 能级, 但是这些作者把 Nd 4f 电子作为核电荷冻结处理。他们计算得到的态密度 (DOS), 在刚性能带近似下, 随 Ce 的掺入浓度 x 增加而单调地减少。我们认为这个结论不能很好地提供掺 Ce 而引起超导电性转变的证据。可以设想, 位于 Fermi 能量附近的 Nd 4f 电子将对超导电性转变起一定作用。为此, 在计算中把 Nd 4f 电子也列为价电子。采用 Warped Muffin-tin 势近似^[8]的 WLAPW 方法进行电子结构的自洽计算。计算得到的结果, 在许多方面与前面作者的结

果一致,但最为明显的差异是 Nd 的 4f 带“侵入”Cu—O(1) 的 dp 导带而发生严重杂化,致使在高于 Fermi 能量 ≈ 0.18 eV 处出现一窄的 dp 带态密度峰。我们认为这可以用来作为 Nd_{2-x}Ce_xO₄ 随浓度 x 发生超导电性转变现象的一种可能的解释。

二、计算方法

WLAPW 方法与 FLAPW (完全势的 LAPW) 方法^[9]的主要区别在于,对 Muffin-tin (MT) 球中的电势和电荷密度取不同的近似。在 FLAPW 方法中,它们是按晶格谐函数(球谐函数的晶格对称化组合)展开表示的,而在 WLAPW 方法中则取球面平均下的球对称函数。但在 MT 球的间隙区,两种方法都对电势和电荷密度采用平面波(倒格矢 \mathbf{K} 的 star 函数)展开表示。在我们的计算中,间隙区的电荷密度和电势由 300 个倒格矢 \mathbf{K} 的 star 函数(约 4500 个平面波)展开。自洽计算是对不可约的 1/16 第一 Brillouin 区 (IBZ) 中 7 个任意 \mathbf{k} 点进行的。试探波函数由 425 个左右(对不同的 \mathbf{k} 点略有差异)的缀加平面波线性组合。局域密度近似和 Hedin-Londqvist 交换—相关势^[10]用来计算电子间的交换和相关作用。计算的自洽性由相继两次迭代的电荷密度,在空间任意一点的差别不大于 0.004 e/au³ 来判定。而后,以自洽电势计算了 IBZ 中共 96 个 \mathbf{k} 点处的本征能量,用 60 个对称化的正空间 star 函数对这些本征能量拟合能带结构。态密度和元胞中各类原子对态密度的贡献是用四面体内插方法^[11]进行计算的;计算中将 IBZ 分为 3584 个四面体。

为了比较 WLAPW 方法与 FLAPW 方法对计算结果的差异,还对 La₂CuO₄ 进行了电子结构的自洽计算^[12],并与 Yu-Freeman-Xu (YFX) 以及 Mattheiss 等人用 FLAPW 方法算得的结果进行比较。结果表明,在能带结构, DOS 以及 Fermi 面形状等方面都是一致的;能带宽度、Fermi 能处的 DOS 数值 $N(E_F)$ 的误差都在允许的范围内。

三、计算结果与讨论

图 1 是 Nd₂CuO₄ 沿一些高对称线的能带。和其他高 T_c 材料一样,具有一较宽的 Cu—O dp 能带,宽度约为 8 eV (相比较, MHYF: ≈ 8 eV; GST: ≈ 9.2 eV)。Nd 5p 带和 O 2s 带都在能量较低的位置;与 Cu—O 的 dp 带底约有 8 eV 的能隙。正如所期望的那样, Nd 4f 带与 Cu—O(1) 的 dp σ 子带交迭(杂化),它们的杂化情况可以从 DOS 更清楚地看到。图 2 为总态密度 (TDOS) 和以各类原子的 MT 球内价电荷为权重的部分态密度 (PDOS)。为了便于分析,表 1 中列出 TDOS 中被标记的各峰处的 PDOS 值。参考各 MT 球内价电荷的角动量分析,可以识别 A, F 峰分别主要是 Cu—O(1) 的 dp σ 反键带和成键带的贡献; B, E 峰则主要来自 Cu—O(1) 的 dp π 键子带; C 峰主要由 Cu 的 dz² 轨道得来,这一轨道并不成键,因为,与 La₂CuO₄ 不同,在 Z 轴方向 Cu 原子没有 O(2) 近邻。此外,由 Nd 及 O(2) 的 PDOS 还可以看到,它们的能带在 E_F 附近除了基本上局域化的 Nd 4f 电子及其波函数的尾部贡献外, Nd—O(2) 构成一绝缘层,把相邻的 Cu—O(1) 二维导电层隔开。

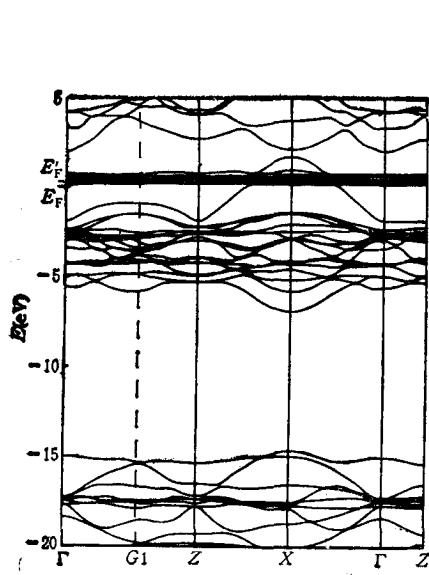
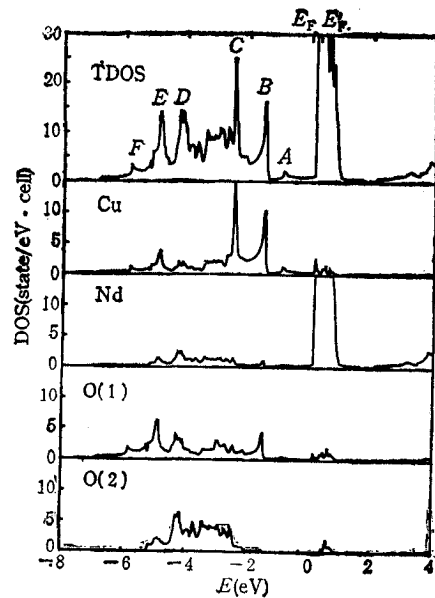
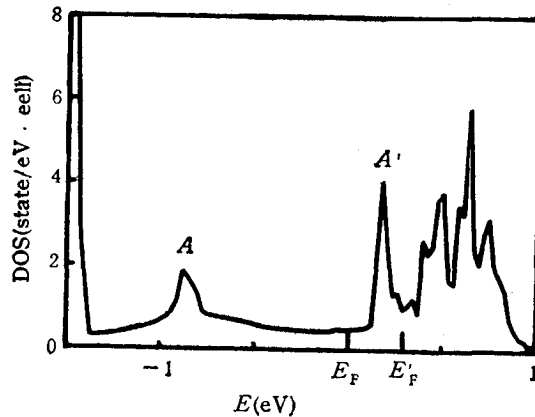
图 1 沿各高对称方向 Nd_2CuO_4 的能带结构

图 2 总态密度 (TDOS) 和各类原子的 PDOS

图 3 $\text{Cu-O}(1)$ $\text{dp}\sigma$ 带在 $E_{\text{F}\beta}$ 附近的 DOS

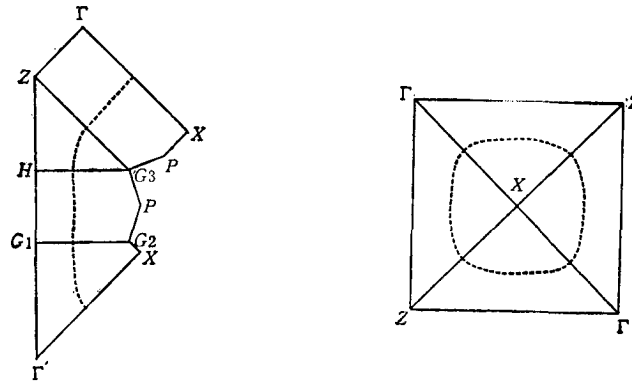
由于存在 $\text{Nd } 4f$ 带的杂化,有必要对 Fermi 能的确定稍作说明。图 1 和图 2,图 3 中用 E_{F}' 标记的能量是把 $\text{Nd } 4f$ 电子同样作为巡游的价电子看待时确定的“Fermi 能”。然而,从电子结构看到, $4f$ 电子具有明显的局域特征,可以认为它们不参与传导。故此时把它们的贡献从价电子中扣除;由其余价电子确定 Fermi 能,记为 E_{F} ,并取作 0 能量值。在 E_{F} 处的 DOS 值(不包括 $\text{Nd } 4f$ 波函数的尾部贡献) $N(E_{\text{F}}) \approx 0.52 \text{ state/eV} \cdot \text{cell}$ 。

现在着重对 Nd_2CuO_4 的特性起决定作用的 E_{F} 附近的电子结构进行讨论。在 -0.9 eV 处的 DOS 峰 A 来自 $\text{dp}\sigma$ 带,与 La_2CuO_4 的情形类似,是与 G1 点处的 van-Hov 奇点相对应的(它对于 La_2CuO_4 空穴掺杂而导致超导电性的解释有重要意义^[13,14])。特别值得注意的是在 $E \approx 0.18 \text{ eV}$ 处,又形成了一个由 Cu 和 O(1) 原子贡献的 dp 带的 DOS

表 1 各 DOS 峰处的 PDOS (state/eV · cell)

峰	原子				
	PDOS	Cu	Nd	O(1)	O(2)
A	2.15	1.34	0.28	0.51	0.02
B	16.22	10.34	0.98	4.35	0.54
C	26.80	18.73	1.48	2.02	4.58
D	14.37	1.92	2.39	3.71	6.25
E	14.19	3.78	1.48	6.35	2.57
F	3.32	1.17	0.10	2.01	0.04

峰。为了更明显地表示出对材料特性起决定作用的 dp 导带在 E_F 附近的电子结构, 在图 3 中单独画出在 E_F 附近剔除 Nd 4f 电子的贡献(认为它们是局域化的)后, Cu—O(1) 的 dp 带的 DOS 曲线。在 Nd_2CuO_4 中掺入 4 价的 Ce 原子取代部分 3 价的 Nd 原子, 增加了传导电子的数目(注入电子), 在刚性能带近似的假设下, Fermi 能 E_F 将向 A' 峰移动。当 Ce 的浓度 x 达到一定数值时, E_F 即进入 A' 峰区。我们认为这是掺 Ce 后的 $Nd_{2-x}Ce_xCuO_4$ 出现超导电性转变的一种可能的解释。实验表明^[5], 此种材料只有在 Ce 的浓度很窄的范围: $0.14 < x < 0.18$ 内才是超导体, 这恰好与 DOS 的 A' 峰较窄的事实是一致的。



(a) 与 IBZ 界面的交截

(b) 与广延 Brillouin 区界面的交截

图 4 Fermi 面交截线

由能带结构可见, 仅有单一的 dp σ 带穿过 E_F 能级, 由此确定的 Fermi 面具有明显的二维特性。图 4 是 Fermi 面与 IBZ 各界面的交截图 4(a), 和与广延 Brillouin 区界面的交截图 4(b)。从图 4 可以看出, Fermi 面具有明显的窝套 (nesting) 结构, 表明存在某种结构不稳定性, 这一点还有待实验证实。

四、结 语

MHYF 和 GST 在计算中一开始就把 Nd 4f 电子冻结处理, 低估了它们对传导电

子的相互作用。本文中先把它们作为价电子处理,较充分地计入了它们与导带电子的相互作用。我们认为正是这种相互作用是导致 $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ 发生超导电性转变的一种可能原因。

本文的计算是在本校计算中心的 Honey-Well DPS6-92 计算机上完成的,衷心感谢该中心提供的优质服务。

- [1] Y. Tokura, H. Takagi, S. Uchida, *Nature*, **337**(1989), 345.
- [2] H. Sawa, S. Suzuki, M. Watanabe, J. Akimisu, H. Matsubara, H. Watabe, S. Uchida, K. Kokusho, H. Asano, F. Izumi and E. Takayama-Muromechi, *Nature*, **337**(1989), 347.
- [3] L. F. Mattheiss, *Phys. Rev. Lett.*, **58**(1987), 1028.
- [4] J. Yu, A. J. Freeman and J. -H. Xu, *Phys. Rev. Lett.*, **58**(1987), 1035.
- [5] D. A. Papaconstantopoulos, W. E. Pickett and M. J. Deweert, *Phys. Rev. Lett.*, **61**(1988), 211.
- [6] S. Massidda, N. Hamada, J. Yu and A. J. Freeman, *Physica*, **C157**(1989), 571.
- [7] G. Y. Guo, Z. Szotek and W. M. Temmerman, to be published on Proceedings of International M²S Conference Stanford, July, (1989) *Physica. C*, p. 162.
- [8] D. D. Koelling, A. J. Freeman and F. M. Mueller, *Phys. Rev.*, **B1**(1970), 1318.
- [9] H. D. F. Jansen and A. J. Freeman, *Phys. Rev.*, **B30**(1984), 561.
- [10] L. Hedin and B. I. Lundqvist, *J. Phys. C*, **4**(1971), 2064.
- [11] J. Rath and A. J. Freeman, *Phys. Rev.*, **B11**(1975), 2019.
- [12] 陈世民、孙继信,第五届全国凝聚态理论和统计物理会议文摘;南京,(1989),67页.
- [13] J. -H. Xu, T. J. Watson-Yang, J. Yu and A. J. Freeman, *Phys. Lett.*, **A120**(1987), 489.
- [14] J. Labbe and J. Bok, *Europhys. Lett.*, **3**(1987), 1225.
- [15] H. Takagi, S. Uchida and Y. Tokura, *Phys. Rev. Lett.*, **61**(1989), 1197.

ELECTRONIC STRUCTURE AND SUPERCONDUCTIVITY OF $\text{Nd}-(\text{Ce})-\text{Cu}-\text{O}$

CHEN SHI-MIN SUN JI-XIN

Department of Physics, Nanjing University, Nanjing, 210008

(Received 20 February 1990)

ABSTRACT

The electronic structure of Nd_2CuO_4 has been calculated self-consistently by WLAPW method. Because of the interactions (hybridization) between the electrons in the localized Nd 4f bands and those in the conduction band, a ≈ 4 states/eV. cell DOS peak of the Cu—O(1) dp σ band is presented at 0.18 eV above the Fermi energy, which may be used as a possible interpretation of the superconducting transition in $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ with x .

PACC: 7410; 7470V; 7125