

# MgCNi<sub>3</sub> 的电子结构、光学性质与超导电性\*

谭明秋 陶向明 徐小军 何军辉 叶高翔

(浙江大学物理系 杭州 310027)

(2002 年 6 月 11 日收到, 2002 年 7 月 28 日收到修改稿)

用第一性原理的密度泛函能带计算方法研究了新近发现的超导体 MgCNi<sub>3</sub> 的电子能带结构. 计算结果表明其电子结构的基本特征是: Ni 的 3d 态和 C 的 2p 态的杂化组成了 MgCNi<sub>3</sub> 的导带, 费米面附近的物理性质主要来源于 Ni 的 3d 电子态决定. 在费米能级 ( $E_F$ ) 以下 3.0eV 的范围内, Ni 3d 态构成了能带色散微弱的密集电子态,  $E_F$  恰好落在 Ni 3d<sub>3z<sup>2</sup>-r<sup>2</sup></sub> 和 3d<sub>3z<sup>2</sup>-r<sup>2</sup></sub> 电子态密度. C 2p 态分布在  $E_F$  以下 4.0—7.0eV 的区域内, Mg 主要是以二价离子 Mg<sup>2+</sup> 的形式存在. Mg 原子的掺杂导致了 Ni 原子的 3d 态基本上全部占据, 引起 Ni 原子磁矩的消失. 费米能级  $E_F$  处的态密度  $N(E_F)$  是 5.50 (states/eV·cell), 由此得到的 Sommerfeld 常数  $\gamma_{\text{cal}} \sim 4.45 \text{ mJ/mol} \cdot \text{K}^2$ . 基于第一性原理的光学性质的计算结果表明: 在 0—12eV 的范围内光吸收主要是从占据的 Ni 3d 态向 C 2p 和 Ni4s 的跃迁. 根据这些结果得出结论: MgCNi<sub>3</sub> 的超导电性基本上是强耦合的 BCS 电子-声子作用机理.

关键词: MgCNi<sub>3</sub>, 高温超导体, 电子结构, 光学性质

PACC: 7120, 7420F, 7470E, 7830F

## 1. 引 言

继转变温度高达 39K 的高温超导体 MgB<sub>2</sub><sup>[1]</sup> 之后, 三元的合金系统 MgCNi<sub>3</sub> 又被从实验上证实具有  $T_c = 8\text{K}$  的超导电性<sup>[2]</sup>. 与 MgB<sub>2</sub> 不同的是, 从元素组成上看, MgCNi<sub>3</sub> 显得较为复杂: 除了原子序数较小的轻元素 Mg 和 C 以外, 还含有过渡金属镍 (Ni). 一般而言, 单质的金属镍是一种铁磁体, 铁磁-顺磁的转变温度 (居里温度) 约为 610K, 每个镍原子的饱和磁矩约为  $0.60\mu_B$ <sup>[3]</sup>. 一般的常规超导体 (BCS 机理) 中基本上都不含元素镍, 即使是在高温铜氧化物超导体中, 少量的镍对于铜元素的置换可以导致超导临界温度的急剧下降<sup>[3]</sup>. 从晶体结构上看, MgCNi<sub>3</sub> 为立方结构 (见图 1), 是没有发生畸变的钙钛矿结构. 晶格常数  $a = 0.3812\text{nm}$ , 晶体的空间群符号  $Pm\bar{3}m$  (No. 221), Mg 处于立方体的顶角位置 (1a), C 原子位于立方体的中心 (1b), 三个镍原子分别占据立方体的面心位置 (3c). 从化学结合的观点, 可以

认为键合是 Ni 原子与中心位置的 C 原子之间发生的. 顶角位置上的镁原子基本上是以 Mg<sup>2+</sup> 的离子形式存在. 不难发现, 顶角位的镁原子附近有比价大的空洞. 同时, 由精细 x 射线<sup>[2]</sup> 确定在 MgCNi<sub>3</sub> 组分中含有 4% 左右的 C 缺位.

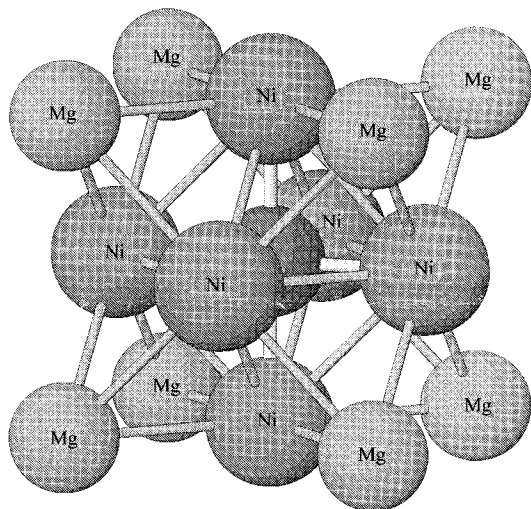


图 1 立方结构超导体 MgCNi<sub>3</sub> 的晶体结构示意图

\* 国家自然科学基金 (批准号: 10204018 和 10174061) 和教育部留学回国人员科研启动基金资助的课题.

为了对  $\text{MgCNi}_3$  的超导电性的物理机理作一个初步判断,为更进一步的理论研究提供有益的线索,我们在这里用密度泛函理论和局域密度近似的第一性原理的能带计算方法对其电子结构进行了研究,发现  $\text{MgCNi}_3$  基本表现为金属型的能带结构,费密面处的态密度为  $5.50$  (states/eV·cell),我们的计算结果基本上支持  $\text{MgCNi}_3$  中超导电性 BCS 机制.同时,我们也用第一性原理的计算研究了  $\text{MgCNi}_3$  的光电导谱,发现  $\text{MgCNi}_3$  的光电导率在  $0-12.0\text{eV}$  的范围内呈现出一种比较平坦的结构,主要来源于 Ni 3d 态向未占据的 C 2p 和 Ni 4s 态的跃迁.

## 2. 计算方法

我们在自洽计算中采用了全势能的线性蛋糕模子轨道 (full potential LMTO) 计算方法<sup>[5]</sup>.在自洽计算过程中,使用的  $k$  空间的取样点的网格化密度为  $12 \times 12 \times 12$ .由于立方对称性的缘故,实际计算中使用的  $k$  空间取样点数目仅为 84.球间区电荷密度的计算使用的富氏变换的网格化密度为  $44 \times 44 \times 44$ .局域密度近似(LDA)下的交换关联能和关联势的公式采用了由 Perdew 等<sup>[6]</sup>给出的参量形式,同时也包括了 PBE 的广义梯度近似(GGA)修正<sup>[7]</sup>.电荷与总能量的自洽性收敛精度分别是  $10^{-8}$  (电子电量/a.u.<sup>3</sup>)和  $10^{-8}\text{Ry}$ .为了检收敛性,我们又对更精细化的  $k$  空间取样点密度进行了自洽计算,结果证实了良好的收敛性.同时,我们对 Mg, C 和 Ni 三种原子的原子球(muffin-tin)半径分别取为  $R_{\text{Mg}} = 0.095\text{nm}$ ,  $R_{\text{C}} = 0.089\text{nm}$  和  $R_{\text{Ni}} = 0.101\text{nm}$ .

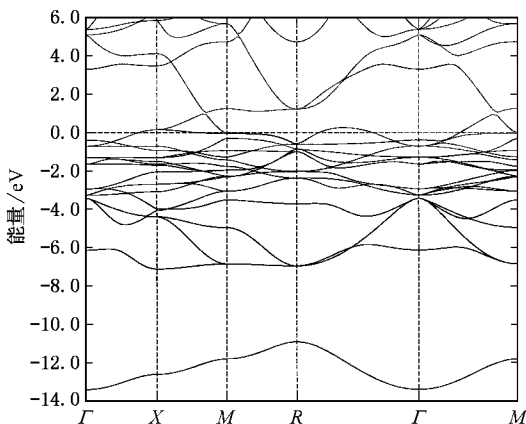


图2  $\text{MgCNi}_3$  的 LDA + GGA 电子能带结构

## 3. 计算结果

图2和图3给出了根据实验测定的晶体结构参数<sup>[2]</sup>的  $\text{MgCNi}_3$  超导体的 LDA 能带结构和电子态密度.为了研究 Ni 在  $\text{MgCNi}_3$  超导电性以及电子能

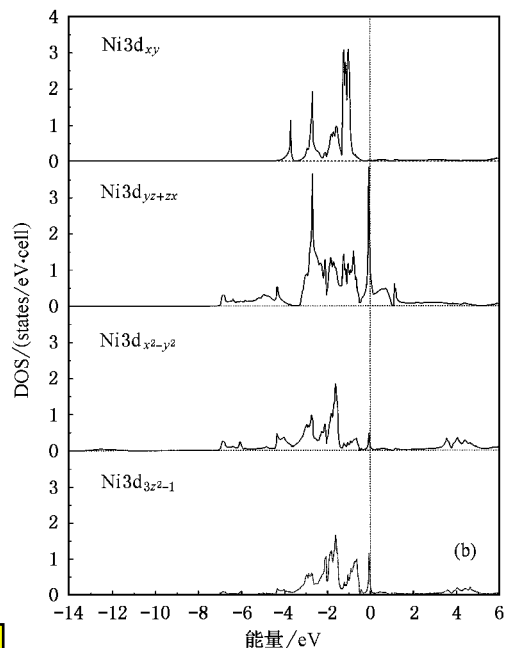
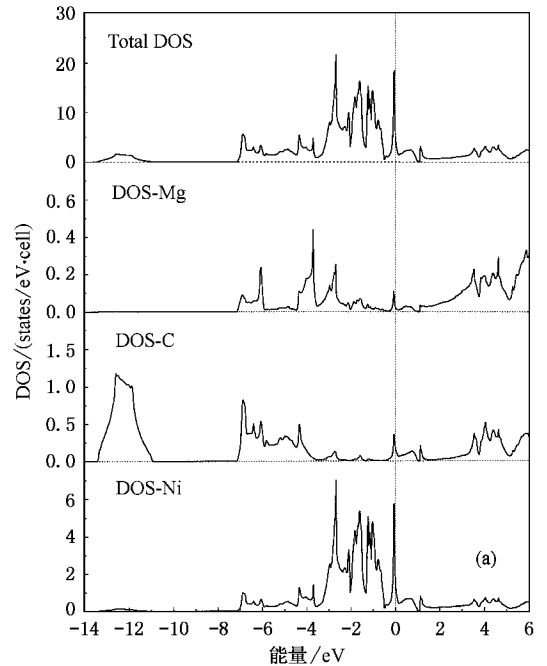


图3  $\text{MgCNi}_3$  的电子态密度及其按照各个组成原子的投影 (a) 总态密度及各个组成原子上的分波态密度 (b) Ni 3d 的分波态密度

带结构中所起的作用,在图 3(b)中将 Ni 3d 态的电子态密度按各种不可约的对称性进行了分类.如果规定 Ni-C 的方向为  $z$  轴,由于此时 Ni 原子关于 C 的配位不具有立方对称,所以此时的  $t_{2g}(xy, yz, zx)$  分裂成  $xy$  和  $yz + zx$  两组,而  $e_g$  也分裂成  $x^2 - y^2$  和  $3z^2 - r^2$  分量.从电子态密度看, MgCNi<sub>3</sub> 中费米能级附近的电子态主要来源于 Ni 3d<sub>yz+zx</sub> 和 Ni 3d<sub>3z<sup>2</sup>-r<sup>2</sup></sub> 分量,而这些状态恰好对 Ni—C 成键具有主要贡献.结构的计算结果不难看出, MgCNi<sub>3</sub> 基本上是一种具有金属性导电特征的化合物,费米能级附近的电子态具有空穴性特征.

费米能级处的理论计算态密度为 5.50 (states/eV · cell),价电子的等电子体振荡频率  $\hbar\omega_p = 3.14\text{eV}$ ,属于态密度比较高的金属体系.由于费米能附近有异常高的电子态密度,根据巡游铁磁性理论的 Stoner 判据,可以认为在该体系中可能出现导致自旋极化的铁磁不稳定性发生.由电子态密度  $N(E_F)$  可以估计出电子线性比热系数  $\gamma_{\text{cal}}$  的数值为  $4.45\text{mJ/mol} \cdot \text{K}^2$ ,与实验结果 ( $\sim 10.0\text{mJ/mol} \cdot \text{K}^2$ ) 的比值大致为 1:2.3,可以将这个差别归结为能带电子的质量重整化效应.到目前为止,已经有几个研究组对 MgCNi<sub>3</sub> 的电子能带结构进行了研究<sup>[8-10]</sup>.由于后两项研究采用了非全势能的计算方法,因而其结果对于像 MgCNi<sub>3</sub> 这样由电负性差别很大的固体的计算是不可靠的.实际情况也是如此,文献 [11] 报道由于计算细节的不同,费米能级处电子态密度  $N(E_F)$  可以有 6.35 (states/eV · cell) 和 3.49 (states/eV · cell) 等不同的结果.我们也使用了由 Perdew 等的交换能和

交换势的参量形式<sup>[6]</sup>直接进行计算,得到的  $N(E_F)$  数值为 5.61 (states/eV · cell),与包含 GGA 修正的结果相差并不悬殊.由于立方对称的缘故,能带计算得出的电子速度的均方根值

$$\sqrt{v_x^2} = \sqrt{v_y^2} = \sqrt{v_z^2} = 0.373 \times 10^6 (\text{m/s}).$$

从电子结构的计算结果看, MgCNi<sub>3</sub> 大致与 A15 结构的 BCS 超导体 Nb<sub>3</sub>Sn, V<sub>3</sub>Si 等化合物接近<sup>[11]</sup>.

## 4. 讨论与结论

根据 BCS 超导理论<sup>[9]</sup>,电子-声子耦合导致的电子之间有效相互作用为

$$H_{\text{eff}} = \frac{1}{2} \sum_{\substack{k, lq \\ \sigma\sigma'}} V_{kq} C_{k+q\sigma'} + C_{k-q\sigma} + C_{k\sigma} C_{k'\sigma'},$$

其中

$$V_{kq} = \frac{2 |D_q|^2 \hbar\omega_q}{(\omega_k - \omega_{k+q})^2 - (\hbar\omega_q)^2}.$$

强耦合超导理论<sup>[9]</sup>,由电子-声子相互作用导致的 BCS 超导转变温度  $T_C$  的计算公式为

$$T_C = \frac{\omega}{1.20} \exp\left[-\frac{1.04(1+\lambda)}{\lambda - \mu^*(1+0.62\lambda)}\right],$$

其中  $\lambda$  为电子-声子耦合常数,  $\mu^*$  则表示库仑赝势,其大小表征了电子之间的直接库仑排斥能.  $\omega$  为声子振动平均频率(相当于 Debye 频率  $\omega_D$ ),一般有  $\omega = 0.83\omega_D$ .

光电导张量计算的基本理论是 Wang 等<sup>[14]</sup>在 Kubo 的线性响应理论<sup>[15]</sup>基础上提出的.根据这个理论,带间跃迁导致的光电导率张量的计算为

$$\sigma_{xy}(\omega) = \frac{ie^2}{m^2 \hbar} \sum_{\mathbf{k}} \sum_{l_1}^{\text{occ}} \sum_{n\sigma_2}^{\text{unocc}} \frac{1}{\omega_{n\sigma_2 l_1}(\mathbf{k})} \left( \frac{\prod_{l_1 n\sigma_2}^x \prod_{n\sigma_2 l_1}^y}{\omega - \omega_{n\sigma_2 l_1}(\mathbf{k}) + i\delta} + \frac{(\prod_{l_1 n\sigma_2}^x \prod_{n\sigma_2 l_1}^y)^*}{\omega + \omega_{n\sigma_2 l_1}(\mathbf{k}) + i\delta} \right),$$

$$\sigma_{xx}(\omega) = \frac{ie^2}{m^2 \hbar} \sum_{\mathbf{k}} \sum_{l_1}^{\text{occ}} \sum_{n\sigma_2}^{\text{unocc}} \frac{1}{\omega_{n\sigma_2 l_1}(\mathbf{k})} \left( \frac{|\prod_{l_1 n\sigma_2}^x|^2}{\omega - \omega_{n\sigma_2 l_1}(\mathbf{k}) + i\delta} + \frac{|\prod_{l_1 n\sigma_2}^x|^2}{\omega + \omega_{n\sigma_2 l_1}(\mathbf{k}) + i\delta} \right),$$

其中  $\sigma_{xx}$  和  $\sigma_{xy}$  分别代表光电导率张量的对角元和非对角元.自由载流子对复电导率的贡献由 Drude-Lorentz 公式表述为

$$\sigma_{\text{Drude}}(\omega) = \frac{ne^2}{m \left( \frac{1}{\tau} - i\omega \right)},$$

其中  $n$  为自由载流子浓度,  $m$  为电子质量,  $\tau$  为载流子寿命.在带间跃迁的光电导率的计算过程中,牵

涉到大量的跃迁矩阵元的计算.为了达到必要的数值精度,我们使用了网格化密度为  $30 \times 30 \times 30$  的  $k$  空间的跃迁矩阵元的计算和求和.根据 He 等<sup>[2]</sup>的实验结果, MgCNi<sub>3</sub> 的剩余电阻率  $\rho_0$  约为  $38\mu\Omega\text{cm}$ ,由此数据估计的载流子寿命对应的能量 ( $\sim \hbar/\tau$ ) 为  $5.0\text{meV}$ .根据这些物理参量,我们将光电导谱的结果在图 4 中表示出来(由于立方对称,仅需要计算一

个对角分量  $\sigma_{xx}$  )。总体上,  $\text{MgCNi}_3$  的光电导率在低频部分由自由载流子的带内跃迁为主,与一般金属体系相似。在 0.0—12.0eV 的能量范围内的带间跃迁使得光电导谱显现出比较平坦的结构。根据能带和电子态密度的结果(见图2和图3),不难判断这

些光电导主要来源于从占据的 Ni 3d 态向 C 2p 和 Ni 4s 的跃迁。

为了研究  $\text{MgCNi}_3$  中超导电性的物理机制,实验上已有通过元素替代的方式研究各个组成原子对超导电性的影响<sup>[16-18]</sup>。这些结果表明:几乎所有原子位置的元素替代都可以导致超导临界温度的下降,特别是 Cu 和 Co 对于 Ni 的替代同样都导致了  $T_c$  的下降,这是无法在 GLAG 理论和 Anderson 定理框架下得到合理解释。因此, Ni 原子在  $\text{MgCNi}_3$  超导体中的基本作用是这个体系的一个突出问题。我们的能带计算结果说明在  $\text{MgCNi}_3$  中,费米能附近的电子状态仍然具有复杂的电子与空穴共存的特点,与  $\text{MgB}_2$  类似<sup>[19]</sup>。

感谢浙江大学物理系李有泉教授和诸葛向彬教授对本研究工作的支持和有益的讨论,同时对浙江大学理学院数值模拟与科学计算中心提供的并行计算服务器的免费机时表示感谢。

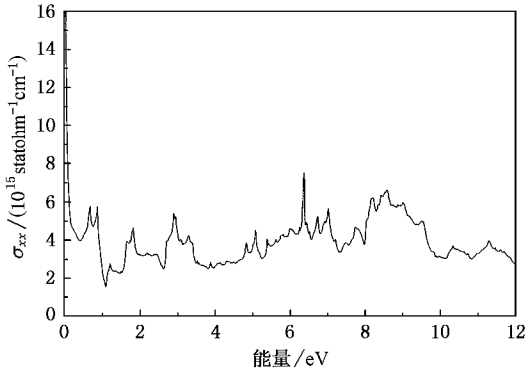


图4  $\text{MgCNi}_3$  的光电导率 (statohm 为静电单位中的电阻单位, 1 statohm =  $8.987554 \times 10^{11} \Omega$ )

- [ 1 ] Nagamatsu J, Nakagawa N, Muranaka T, Zenitani Y and Akimitsu J 2001 *Nature* (London) **410** 63
- [ 2 ] He T, Huang Q, Ramirez A P, Wang Y, Regan K A, Rogado N, Hayward M A, Haas M K, Slusky J S, Inumaru K, Zandbergen H W, Ong N P and Cava R J 2001 *Nature* (London) **411** 54
- [ 3 ] Dai D S and Qiang K M 1982 *Ferromagnetism*, Vol 1( Beijing : Science Press [ in Chinese ] 戴道生、钱昆明 1982 铁磁学上册(北京 : 科学出版社 )]
- [ 4 ] Tan M C, Wang J S, Xu Z A and Zhang Q R 1990 *Physica C* **128** 931
- [ 5 ] Savrasov S Yu 1996 *Phys. Rev. B* **54** 16470
- [ 6 ] Perdew J P and Wang Y 1992 *Phys. Rev. B* **45** 13244
- [ 7 ] Perdew J P, Burke K and Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [ 8 ] Singh D J and Mazin I I, preprint ( cond - mat/0105577 )
- [ 9 ] Dugdale S B and Jarlborg T, preprint( cond - mat/0105349 )
- [ 10 ] Shim J H and Min B I, preprint( cond - mat/0105418 )
- [ 11 ] Klein B M, Boyer L L, Papaconstantopoulos D A and Mattheiss L F 1978 *Phys. Rev. B* **18** 6411
- [ 12 ] Schrieffer J R 1964 *Theory of Superconductivity*( Reading :W. A. Benjamin, Inc )
- [ 13 ] Cai J H, Gong C D, Yao X X, Sun X, Li Z Z and Wu X R 1982 *Green 's Function Theory in Quantum Statistical Physics*( Beijing : Science Press [ in Chinese ] 蔡建华、龚昌德、姚希贤、孙鑫、李正中、吴萱如 1982 量子统计的格林函数理论(北京 :科学出版社 )]
- [ 14 ] Wang C S and Callaway J 1974 *Phys. Rev. B* **9** 4897
- [ 15 ] Kubo R 1957 *J. Phys. Soc. Jpn.* **12** 570
- [ 16 ] Hayward M A, Haas M K, Ramirez A P, He T, Regan K A, Rogado N, Inumaru K and Cava R J preprint( cond - mat/0104541 )
- [ 17 ] Ren Z A, Che G C, Jia S L, Chen H, Ni Y M and Zhao Z X preprint ( cond - mat/0105366 )
- [ 18 ] Liu F M, Li J Q, Dong C, Wang T M, Zhou Y Q and Chen H preprint ( cond - mat/0204543 )
- [ 19 ] Tan M Q and Tao X M 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** R1193( in Chinese ) [ 谭明秋、陶向明 2001 物理学报 **50** R1193 ]

# A study on the electronic structure ,superconductivity ,and optical properties of MgCNi<sub>3</sub><sup>\*</sup>

Tan Ming-Qiu Tao Xiang-Ming Xu Xiao-Jun He Jun-Hui Ye Gao-Xiang

( Department of Physics ,Zhejiang University ,Hangzhou 310027 ,China )

( Received 11 June 2002 ; revised manuscript received 28 July 2002 )

## Abstract

In this article the density functional theory and LDA are used to study the electronic and optical properties of newly discovered alloy superconductor MgCNi<sub>3</sub>. The calculated results exhibit that the conduction bands in this compound are derived by Ni 3d and C 2p states. The top valence states have essentially Ni 3d characters and the C 2p states occupy the region from 4.0eV to 7.0eV below Fermi energy.  $E_F$  locates just at the step slope of sharply structured Ni 3d<sub>yz+zx</sub> and 3d<sub>3z<sup>2</sup>-r<sup>2</sup></sub> peaks near  $E_F$ . The doping carriers from Mg atoms destroy the magnetic order. The calculated optical properties show that the optical conductivity in the energy range 0—12eV are contributed from the Ni 3d to Ni 4s and C 2p transitions. The density of states near Fermi energy  $N(E_F)$  is evaluated to be 5.50 ( states/eV·cell )which yielded a Sommerfeld constant  $\gamma_{cal} \sim 4.45\text{mJ/mol}\cdot\text{K}^2$ . We conclude that the mechanism of superconductivity in MgCNi<sub>3</sub> has the type of BCS with strong electron-phonon coupling.

**Keywords** : MgCNi<sub>3</sub> , superconductor , electronic band structure , optical property

**PACC** : 7120 , 7420F , 7470E , 7830F

\* Project Sponsored by the National Natural Science Foundation of China( Grant No. 10174061 )and the Scientific Research Foundation for the Returned Overseas Chinese Scholars ,State Education Ministry.