

# 新超导体 $MgCNi_3$ 的虚晶掺杂研究\*

马 荣† 张加宏 杜锦丽 刘 刘 楣

(东南大学物理系, 南京 210096)

(2006 年 4 月 18 日收到, 2006 年 8 月 7 日收到修改稿)

用全势线性缀加平面波方法, 考虑局域自旋密度近似研究虚晶掺杂  $MgCNi_3$  的超导电性和磁性. 计算了自旋极化能带结构、体弹性模量和它对压力的导数、原子磁矩  $m$  及其变化率. 计算结果表明, 对于电子掺杂的  $Mg_{1-x}Al_xCNi_3$  ( $0 \leq x \leq 0.5$ ) 超导电性和磁涨落随掺杂量的增加逐渐减小. 空穴掺杂的  $Mg_{1-x}Na_xCNi_3$  在  $x = 0.12$  处出现铁磁相变, 超导电性消失. 在  $MgCNi_3$  少量空穴掺杂区域 ( $0 \leq x < 0.12$ ) 表现为超导与磁涨落共存的不稳定状态.

关键词: 超导电性, 能带结构, 态密度, 磁性

PACC: 7125, 7470V, 7490

## 1. 引 言

转变温度为 8 K 的新超导体  $MgCNi_3$ <sup>[1]</sup> 引起人们极大的研究兴趣.  $MgCNi_3$  中富含铁磁元素 Ni, 其传导电子主要来自具有磁性的 Ni 3d 态<sup>[2-4]</sup>, 因此,  $MgCNi_3$  的超导基态不具有铁磁性让人费解. 核磁共振实验和基于 Stoner 模型的理论计算提出了  $MgCNi_3$  中超导电性与铁磁涨落共存的可能性<sup>[5,6]</sup>. 中子衍射实验从 2 到 295 K 没有观察到  $MgCNi_3$  体系中有长程的磁有序<sup>[1]</sup>. 第一性原理计算已表明 Ni 3d 电子态密度在范霍夫奇异 (Van Hove singularity, 简记为 VHS) 峰的右坡上, 这个非常特殊的费米面位置表现了材料接近铁磁不稳定点<sup>[6-9]</sup>. 因此, 通过实验和理论研究  $MgCNi_3$  相变点附近超导序和铁磁序的竞争具有重要意义.

鉴于高含量的 Ni 有可能使  $MgCNi_3$  位于磁不稳定性的边缘, 从而导致铁磁相的产生. 实验上人们广泛地使用掺杂的手段来研究超导和磁性的变化. 目前, 实验上在 Ni 位置掺杂过渡金属元素 Co, Fe, Ru 并没有发现长程磁有序<sup>[10-13]</sup>. 掺杂增强了  $MgCNi_3$  中的自旋涨落, 破坏了超导库珀对的配对, 使得超导电性迅速猝灭<sup>[9,14,15]</sup>. 最近, 实验上通过 C 位置掺杂 <sup>11</sup>B 来研究空穴对于  $MgCNi_3$  体系超导电性和磁性的

影响<sup>[16]</sup>, 也没有发现铁磁相变. 由于 Mg 容易挥发, 在 Mg 位置上掺杂很困难, 目前还没有相关的实验结果. 而理论上则预测 Mg 位接近 12% 的 Na 或 Li 的掺杂将产生铁磁行为<sup>[7]</sup>.

本文通过对  $MgCNi_3$  在 Mg 的位置上虚晶掺杂, 研究超导态和铁磁态共存的可能性及相互转换. 我们基于局域自旋密度近似 (LSDA), 首先对  $MgCNi_3$  电子掺杂 ( $Mg_{1-x}Al_xCNi_3$ ,  $0 \leq x \leq 0.5$ ) 和空穴掺杂 ( $Mg_{1-x}Na_xCNi_3$ ,  $0 \leq x \leq 0.5$ ) 体系进行结构优化, 计算掺杂体系的能带结构. 我们发现电子型掺杂并未引起自旋极化能带的不对称, 而费米面向态密度 VHS 峰的右坡下滑会使超导电性和磁涨落都相对减小. 对于空穴掺杂, 随着掺杂量  $x$  的增大, 费米能级上自旋向上的态密度  $N^{up}(E_F)$  单调递减, 而自旋向下的态密度  $N^{down}(E_F)$  呈现了先增大后减小的趋势. 同时随空穴掺杂的增大体系能量增高, 系统处于不稳定的状态. 强的自旋涨落使不稳定的系统趋向能量较低的自旋极化能带分裂, 破坏超导电性.

我们还计算了对 Mg 位进行虚晶空穴掺杂 ( $Mg_{1-x}Na_xCNi_3$ ,  $0 \leq x \leq 0.5$ ) 的体弹性模量  $B$  及其对压力的一阶导数  $B_p$ 、原胞磁矩  $m$  及其变化率  $dm/dx$  随空穴掺杂量  $x$  的变化. 我们的计算结果表明, 体弹性模量及其对压力的一阶导数在  $x = 0.12$  处出现了突变点, 发生了结构相变. 磁性计算结果表明, 当掺杂量  $x = 0.12$  时, 原胞磁矩增大为 0.143

\* 国家自然科学基金 (批准号: 10574021) 资助的课题.

† E-mail: rongma@seu.edu.cn

$\mu_B$ ,  $dm/dx$  也出现极大值,这表明在空穴掺杂量达到 0.12 时发生铁磁相变.在  $\text{MgCNi}_3$  少量的空穴掺杂 ( $0 \leq x < 0.12$ ) 时表现为磁涨落增强导致超导的不稳定状态,当然,在这一掺杂范围内的超导电性还有待更进一步研究.  $\text{MgCNi}_3$  是磁涨落被冻结后而形成的超导基态.在空穴掺杂量  $x = 0.12$  增强的磁涨落破坏了超导序形成了铁磁相变.

## 2. 模型和方法

$\text{MgCNi}_3$  的晶格结构为反钙钛矿结构,其中 Mg 位于立方体的顶角位置, C 位于立方体的体心, 3 个 Ni 原子分别占据立方体的面心位置.实验测得晶格常数为  $a = 0.3812 \text{ nm}$ ,晶格的空间群为  $Pm\bar{3}m$ .

本文应用全势线性缀加平面波(FP-LAPW)方法(WIEN 2K 软件包)计算研究 Mg 位虚晶掺杂  $\text{MgCNi}_3$  的超导电性和磁性. Mg 位置上虚原子的核电荷数  $Z = (1-x)Z_{\text{Mg}} + xZ_T$ , T 表示掺杂的 Al 或 Na 原子,  $x$  表示掺杂量.虚原子核的最外层价电子数  $e_v = 2 + x$  或  $e_v = 2 - x$  (分别对应 Al 或 Na 原子掺杂).在计算中对不同程度的掺杂体系进行结构优化,得到平衡晶格常数.考虑到 LSDA 研究其能带结构、平衡体积、体弹性模量  $B$  及磁性等性质,计算中选取的原胞包含 5 个原子,其位置坐标分别为 A(位于 Mg 位的虚原子)  $(0, 0, 0)$ ,  $C(0.5, 0.5, 0.5)$ ,  $N(0.5, 0.5, 0)$ ,  $N(0.5, 0, 0.5)$ ,  $N(0, 0.5, 0.5)$ . Mg, C, Ni 三种原子的糕模(muffin-tin)半径分别取为 2.0, 1.5 和 2.0 a. u. 控制平面波展开数  $R_{\text{MT}} \times K_{\text{max}}$  取为 7.0. 电荷密度采用四面体积分的方法进行计算,第一布里渊区选取 3000 个  $k$  点,按  $14 \times 14 \times 14$  分格.自洽计算的总能量收敛精度为  $10^{-5} \text{ Ry}$ .我们也对更精细化的  $K$  空间取样点密度或增大  $R_{\text{MT}} \times K_{\text{max}}$  进行自洽计算,结果证实了良好的收敛性.

## 3. 计算结果及讨论

考虑到电子自旋交换相互作用,我们用 LSDA 计算得到  $\text{MgCNi}_3$  的能带结构如图 1 所示,图中曲线是自旋向上的能带结构,自旋向下的能带结构与之完全重合.从图 1 可以看出,穿梭于费米面的两条加粗的能带是 Ni 的  $3d_{xz+yz}$  窄带,其能量被限制在  $-0.8 \sim 1.0 \text{ eV}$  之间,由 C 2p 和 Ni 3d 电子杂化形成.这两条能带均为半满带,分别表现为电子型与空

穴型.因此费米面附近的载流子具有复杂的电子与空穴共存的特点,但主要表现为电子型特征,这与实验测量结果相一致<sup>[8-12]</sup>.能带结构还表明,沿  $\Gamma$ -M, X-M 方向色散很小,表现出二维特征,使得态密度在费米面以下约 65 meV 能量处有一窄而尖锐的 VHS 峰.费米面落在态密度 VHS 峰的右坡上.我们计算得到的每个原胞中费米面处的态密度  $N(E_F)$  为  $4.947 \text{ eV}^{-1}$  与文献[7]得到的  $4.8 \text{ eV}^{-1}$  相符,其中磁性原子 Ni 3d 态对态密度  $N(E_F)$  的贡献高达 76%.接近峰值大的 Ni d 电子态密度使得  $\text{MgCNi}_3$  具有超导电性,同时大的自旋涨落也使  $\text{MgCNi}_3$  处在铁磁不稳定的边缘.

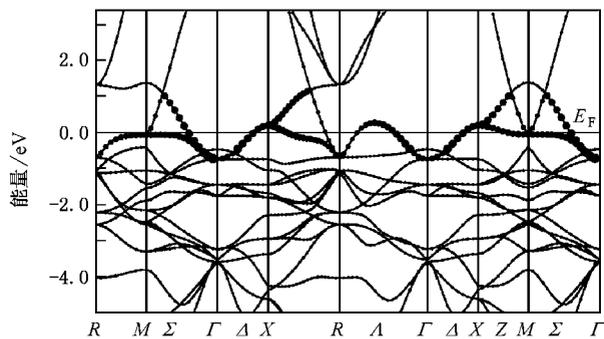


图 1  $\text{MgCNi}_3$  自旋向上的电子能带结构

我们对  $\text{MgCNi}_3$  在 Mg 位进行电子掺杂,在二价 Mg 位掺入三价 Al,研究  $\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_x\text{CNi}_3$  ( $0 \leq x \leq 0.5$ ) 系列的能带结构.考虑了 LSDA,计算得到费米能级处总态密度  $N(E_F)$ ,自旋向上态密度  $N^{\text{up}}(E_F)$  及自旋向下态密度  $N^{\text{down}}(E_F)$  随掺杂量  $x$  的变化.计算结果表明,电子掺杂后自旋极化向上与向下的态密度基本对称,因此不存在自旋能带劈裂导致的磁性.同时,费米能级沿 VHS 峰右斜坡下滑到态密度较低的位置,导致超导电性逐渐减弱.我们的结果与文献[17]中用 Cu 部分替代 Ni 电子掺杂得到  $\text{MgCNi}_{3-x}\text{Cu}_x$  的超导电性减弱的结果相一致.我们将  $N(E_F)$  随电子掺杂量  $x$  的变化表示在图 2 中.从图 2 曲线可以看到,电子掺杂后  $N(E_F)$  随掺杂量的增加而减小,由原来的  $4.95 \text{ eV}^{-1}$  分别减至  $3.63, 2.91, 2.35, 1.91, 1.78 \text{ eV}^{-1}$ .由于形成超导电性的库珀对主要来自费米面上的电子,因此体系的超导电性和磁涨落都随掺杂量增加而减小,最后形成了超导电性被抑制的顺磁相.

我们用一价原子 Na 部分替代  $\text{MgCNi}_3$  中的 Mg

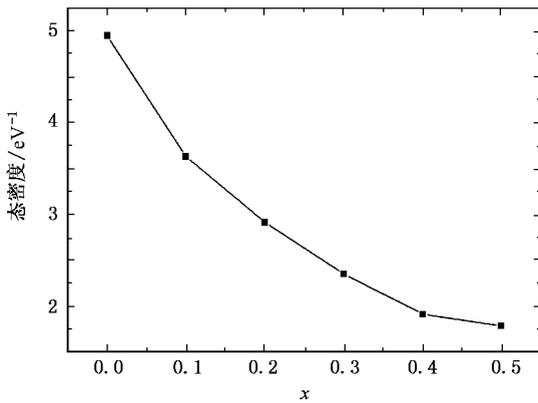


图2  $\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_x\text{CNi}_3$  中  $N(E_F)$  随  $x$  的变化曲线

原子, 形成空穴掺杂的一系列化合物  $\text{Mg}_{1-x}\text{Na}_x\text{CNi}_3$ . 用 LSDA 计算空穴掺杂  $\text{Mg}_{1-x}\text{Na}_x\text{CNi}_3$  ( $0 \leq x \leq 0.5$ ) 系列的能带变化, 发现  $\text{MgCNi}_3$  空穴掺杂后, 位于费米面附近的 Ni 3d 能带发生自旋分裂. 自旋向上的能带下降到费米面以下, 自旋向下的能带在费米面附近, 即能带发生了自旋交换劈裂. 图 3 给出了空穴掺杂自旋极化态密度随掺杂量的变化. 图 3(a), (b)(c)(d) 分别对应 Na 掺杂量  $x = 0.4, 0.2, 0.09, 0$ , 态密度的正值分别表示  $N^{\text{up}}(E_F)$  和  $N^{\text{down}}(E_F)$ . 从图 3 可以看出, 在未进行空穴掺杂时, 费米面落在 VHS 的右坡上. 随着空穴掺杂量  $x$  从 0 增大到 0.2, 自旋向上态密度的 VHS 峰值向左移动到远离费米能级以下, 而自旋向下 VHS 峰值几乎与费米能级重合. 因此, 虽然总的  $N(E_F)$  增大可能增大超导电性, 但同时自旋交换作用增大也增加了系统的自旋涨落. 自旋能带的劈裂使得费米面上  $N^{\text{up}}(E_F)$  与  $N^{\text{down}}(E_F)$  不同, 从而产生了原胞磁矩 ( $m = (N^{\text{up}}(E_F) - N^{\text{down}}(E_F))\mu_B$ ), 破坏了超导电性. 这与文献[9, 14, 15] 中用磁性元素 Co, Mn, Cu 部分替代 Ni 的理论计算结果相一致.

为了研究  $\text{MgCNi}_3$  超导相变点附近的铁磁性变化, 我们还计算了  $\text{Mg}_{1-x}\text{Na}_x\text{CNi}_3$  系列 ( $0 \leq x \leq 0.5$ ) 的平衡体积、晶胞能量、体弹性模量  $B$ 、 $B$  对压力的一阶导数  $B_p$ 、原胞磁矩  $m$  及其对掺杂量  $x$  的一阶导数  $dm/dx$ . 改变掺杂系统晶格体积  $V$ , 并计算相对应的晶胞总能量, 对所得的数据通过下列 Muraghan's 方程拟合后得到总能量与体积间的关系:

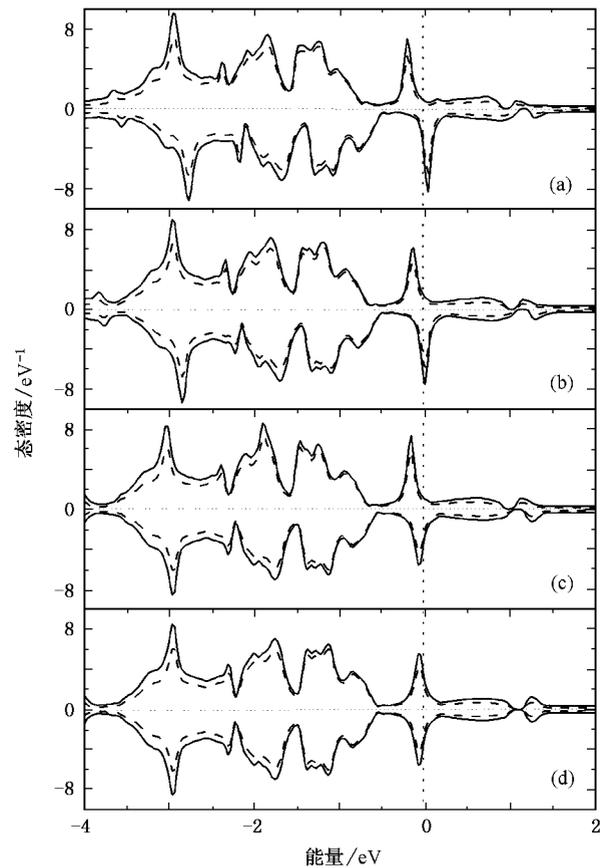


图3 空穴掺杂  $\text{Mg}_{1-x}\text{Na}_x\text{CNi}_3$  自旋极化态密度图. 实线表示总态密度, 虚线表示 Ni d 态密度. (a)  $x = 0.4$ , (b)  $x = 0.2$ , (c)  $x = 0.09$ , (d)  $x = 0$

$$E_{\text{tot}}(V) = \frac{B_p V}{B} \left[ \left( \frac{V_0}{V} \right)^{B_p} \frac{1}{B_p - 1} + 1 \right] + E_0. \quad (1)$$

通过最小化晶胞总能量得到晶格优化体积  $V_0$ , 通过  $B = V \partial^2 E / \partial V^2$  表达式得到零压下的体弹性模量  $B$ . 从计算得到的数据发现, 体系总能量随着空穴掺杂量从 0 增加到 0.5 而单调递增. 这个结果表明, 随着空穴掺杂量的增加, 体系的能量提高, 体系趋向不稳定状态. 这与费米能级从 VHS 峰的右坡下降到几乎接近峰顶能量值同样反映体系可能失稳. 我们认为, 体系的能量提高与能带劈裂导致态密度的分布变化有着密切关系. 因为掺杂空穴会影响体系的晶格性质而导致能量增高, 而晶格性质的改变会使体系的键合、杂化发生相应的变化, 这些变化最终会导致态密度的重新分布. 我们计算得到的  $\text{MgCNi}_3$  体弹性模量  $B$  为 223.5133 GPa, 比 X 射线同步辐射的测量值  $267.8 \pm 7.2 \text{ GPa}^{[18]}$  小 16.5%, 与文献[19] 中的理论值相差 4.4%.

将计算得到的空穴掺杂  $Mg_{1-x}Na_xCNi_3$  体系的体弹性模量  $B$  及其对压力的一阶导数  $B_p$  随空穴掺杂量  $x$  的变化示于图 4 中, 将原胞磁矩  $m$  及其对掺杂量  $x$  的一阶导数  $dm/dx$  示于图 5 中. 从图 4 可以看到:  $B$  随着空穴掺杂量的增大而减小, 而  $B_p$  随着空穴掺杂量的增大而增大. 在  $x = 0.12$  附近,  $B$  和  $B_p$  都出现异常的变化, 下降的  $B$  值有一个突然增大. 这一行为表明空穴使材料键合与晶格疏松, 容易发生较大的压缩而产生结构相变. 同时  $B_p$  也由最低值突然陡峭地上升. 以上的不连续性行为表明  $x = 0.12$  是个临界点, 在该处可能发生相变. 从图 5 中  $m$  和  $dm/dx$  随空穴掺杂的变化也可以看出在  $x = 0.12$  处磁性的异常,  $m$  值从零磁矩开始变化并有明显的增大,  $dm/dx$  在  $x = 0.12$  处达到变化函数的顶峰. 此时产生的磁矩  $m = 0.143\mu_B$ , 并随着空穴掺杂量的增大磁矩越来越大, 体系磁性增强. 由此可以判断在  $x = 0.12$  处自旋能带劈裂产生明显的磁效应, 导致了铁磁相变.

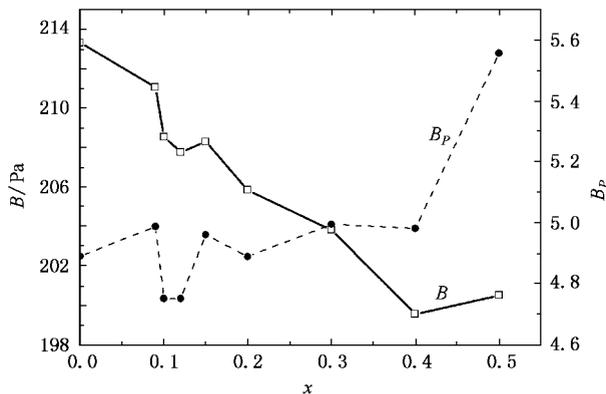


图 4 体弹性模量  $B$  及其对压力的一阶导数  $B_p$  随空穴掺杂量  $x$  的变化曲线

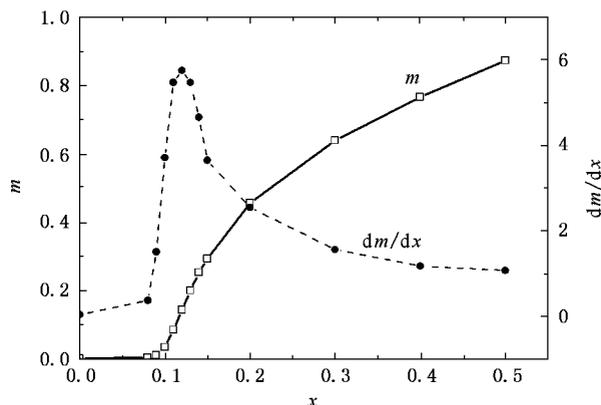


图 5 磁矩  $m$  及其对掺杂量的一阶导数  $dm/dx$  随着空穴掺杂量  $x$  的变化曲线

## 4. 结 论

本文计算得到的自旋极化能带结构、晶胞能量、体弹性模量  $B$ 、原胞磁矩  $m$  及其变化率的结果表明, 电子掺杂使  $N(E_F)$  向 VHS 峰的右坡下滑, 从而抑制了超导电性和磁涨落, 最后由超导相转变成顺磁相. 对  $MgCNi_3$  在 Mg 位少量空穴掺杂表现出超导与铁磁涨落共存并相互竞争而产生不稳定的特征. 空穴掺杂使体系能量增高, 晶格结构变得不稳定. 体弹性模量随着空穴掺杂量的增大而减小, 由此导致声子频率的软化, 不利于超导电性. 同时, 空穴掺杂使态密度接近 VHS 峰顶, 强的磁涨落也使体系处于不稳定状态. 当空穴掺杂量为  $x = 0.12$  时, 由体弹性模量  $B$  及原胞磁矩  $m$  的突变表明体系发生铁磁相变, 破坏了超导电性.  $MgCNi_3$  超导相表现为磁涨落被冻结而产生的非常规特性. 在空穴掺杂量  $0 \leq x < 0.12$  范围内是超导和铁磁涨落共存的不稳定区域, 但这一区域的超导电性还有待进一步研究.

[1] He T, Huang Q, Ramirez A P *et al* 2001 *Nature* **54** 411  
 [2] Dugdale S B, Jarlborg T 2001 *Phys. Rev. B* **64** 100508  
 [3] Tan M Q, Tao X M, Xu X J *et al* 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 463 [in Chinese] [谭明秋、陶向明、徐小军等 2003 物理学报 **52** 463]  
 [4] Wan X G, Weng H M, Dong J M 2002 *Chin. Phys. Lett.* **19** 1522  
 [5] Singer P M, Imai T, He T *et al* 2001 *Phys. Rev. Lett.* **87** 257601  
 [6] Singh D J, Mazin I I 2001 *Phys. Rev. B* **64** R140507  
 [7] Rosner H, Weht R, Johannes M D *et al* 2002 *Phys. Rev. Lett.* **88** 027001

[8] Shein I R, Ivanovskii A L, Kurmaev E Z *et al* 2002 *Phys. Rev. B* **66** 024520  
 [9] Kim I G, Lee J L, Freeman A L 2002 *Phys. Rev. B* **65** 064525  
 [10] Kumary T G, Janaki J, Mani A *et al* 2002 *Phys. Rev. B* **66** 064510  
 [11] Klimczuk T, Gupta V, Lawes G *et al* 2004 *Phys. Rev. B* **70** 094511  
 [12] Das A, Kremer R K 2003 *Phys. Rev. B* **68** 064503  
 [13] Hayward M A, Haas M K, Ramirez T *et al* 2001 *Solid State Commun.* **119** 491  
 [14] Joseph P J J, Singh P P 2005 *Phys. Rev. B* **72** 214206

- [ 15 ] Chen L , Li H 2004 *Acta Phys . Sin .* **53** 922 ( in Chinese ) 陈丽、李 华 2004 *物理学报* **53** 922 ]
- [ 16 ] Klimeczuk T , Avdeev M , Jorgensen J D *et al* 2005 *Phys . Rev . B* **71** 184512
- [ 17 ] Shan L , Liu Z Y , Ren Z A *et al* 2005 *Phys . Rev . B* **71** 144516
- [ 18 ] Zhang Y L , Li F Y , Chen L C *et al* 2003 *Chin . Sci . Bullet .* **48** 1746 ( in Chinese ) 张友林、李凤英、陈良辰等 2003 *科学通报* **48** 1746 ]
- [ 19 ] Johannes M D , Pickett W E 2004 *Phys . Rev . B* **70** 060507

## Virtual-crystal doping study in novel superconductor $\text{MgCNi}_3$ \*

Ma Rong<sup>†</sup> Zhang Jia-Hong Du Jin-Li Liu Su Liu Mei

( *Department of Physics , Southeast University , Nanjing 210096 , China* )

( Received 18 April 2006 ; revised manuscript received 7 August 2006 )

### Abstract

Using full potential linearized augmented plane wave method and considering local spin density approximation , we study superconducting and magnetic properties in virtual-crystal doped  $\text{MgCNi}_3$  . The electronic band structure , bulk modulus and its pressure derivative , magnetic moment and its variation rate are calculated . It is found that : for electron-doped  $\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_x\text{CNi}_3$  ( $0 \leq x \leq 0.5$  ) , the superconductivity and magnetic fluctuations decrease gradually with increasing doping . For hole-doped  $\text{Mg}_{1-x}\text{Na}_x\text{CNi}_3$  with  $x = 0.12$  , a ferromagnetic phase transition occurs and superconductivity disappears . In the hole doping range of  $0 \leq x < 0.12$  , there is the unstable superconducting state with spin fluctuations .

**Keywords** : superconductivity , band structure , density of state , magnetism

**PACC** : 7125 , 7470V , 7490

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China ( Grant No. 10574021 ) .

<sup>†</sup> E-mail : rongma@seu.edu.cn