

# 第一性原理计算 $MgB_2$ 薄膜拉伸对超导电性的影响<sup>\*</sup>

舒华兵<sup>†</sup> 刘 马 荣 刘 楣

(东南大学物理系, 南京 210096)

(2007 年 4 月 2 日收到, 2007 年 6 月 29 日收到修改稿)

应用全势线性响应线性糕模轨道方法计算  $MgB_2$  的电子能带结构、声子谱及电声子耦合常数, 并讨论  $MgB_2$  的超导电性. 通过比较  $MgB_2$  薄膜双轴拉伸前后超导电性的变化可以看出, 随着  $a$  轴晶格常数增大和  $c$  轴晶格常数减小, 声子谱中硼的  $E_{2g}$  声子频率显著下降, 使得电声子耦合强度  $\lambda$  和声子对数平均频率  $\omega_{ln}$  增强, 提高了  $MgB_2$  薄膜的超导转变温度. 理论计算结果与文献中的实验测量结果相符.

关键词: 超导电性, 能带结构, 声子频率, 电声子耦合

PACC: 7410, 7125, 6320K

## 1. 引 言

从发现具有相变温度为 39 K 的新超导体  $MgB_2$  以来<sup>[1]</sup>, 人们对这种结构简单的二元化合物的各种物理性质进行了大量的研究<sup>[2-4]</sup>. 同时使用元素替代、掺杂或者对样品进行压力实验等手段来研究其超导电性的变化, 试图寻求提高超导转变温度的可能性. 然而, 这些努力都没有获得期望的结果. 如用 Al 代替 Mg 形成  $Mg_{1-x}Al_xB_2$ <sup>[5]</sup>, 或用 C 代替 B 生成  $Mg(B_{1-x}C_x)_2$ <sup>[6]</sup>, 超导电性都随着掺杂的增加而降低, 甚至失去超导电性. 另外, 实验和理论都证明了  $MgB_2$  的超导转变温度随压力的增大而线性下降<sup>[7,8]</sup>, 唯有在  $^{10}B$  的同位素效应实验中获得了较高的超导转变温度  $T_c = 40.2 K$ <sup>[9]</sup>. Zheng 等<sup>[10]</sup> 用全势线性缀加平面波方法和冻结声子方法研究了  $MgB_2$  的晶格常数的微小变化与超导电性的关系, 他们从理论上预言在 2%—3% 的平面拉伸范围内, 其  $T_c$  可能达到最大值. 最近, Pogrebnnyakov 等<sup>[11]</sup> 发现, 用 SiC(0001) 作为衬底在其上外延生长  $MgB_2$  薄膜能增大其平面晶格间距. 生长的  $MgB_2$  薄膜晶格受衬底晶格的拉伸产生应变, 得到的晶格常数在平面方向增大, 在垂直方向晶格常数减小. 测量表明, 拉伸后的  $MgB_2$  薄膜的超导转变温度提高到 41.8 K.

研究新超导体的晶格结构变化对超导电性的影响不但有利于超导机理的探求, 并对提高新超导体的应用价值有一定意义. 本文应用全势线性响应线性糕模轨道方法计算了  $MgB_2$  薄膜双轴拉伸前后的电子能带结构、声子谱和电声子耦合常数, 从而探讨  $MgB_2$  薄膜拉伸对超导电性的影响. 得到的结果能很好地解释  $MgB_2$  薄膜拉伸能提高超导电性的实验现象.

## 2. 计算方法

$MgB_2$  的晶体结构为  $A1B_2$  型结构<sup>[12]</sup>, 由蜂窝型的 B 层间插入六角密排的 Mg 原子构成. Mg 和 B 原子分别占据晶位 (0 0 0) (1/3, 2/3, 1/2) 和 (2/3, 1/3, 1/2). 晶体结构的对称群为  $P6/mmm$ .  $MgB_2$  薄膜无晶格应变的参数如下<sup>[11]</sup>:  $a = 0.3086 nm$ ,  $c = 0.3524 nm$ ,  $c/a = 1.142$ ,  $V = 0.029063 nm^3$ , 实验得到拉伸后的晶格参数如下<sup>[11]</sup>:  $a = 0.3099 nm$ ,  $c = 0.3513 nm$ ,  $c/a = 1.134$ ,  $V = 0.029217 nm^3$ .

本文用全势线性糕模轨道方法计算电子能带结构, 用线性响应方法来计算动力学矩阵、电声子相互作用矩阵. 晶格波函数用  $2\kappa$  糕模轨道作为基函数, 对 Mg, B 的糕模球半径分别取为 2.5 a.u. 和 1.684 a.u. 交换-关联势采用广义梯度近似. 无论是对电子部分还是对声子部分的计算, 在布里渊区内不连续

<sup>\*</sup> 国家自然科学基金(批准号: 10574021) 和高等学校博士学科点专项科研基金(批准号: 20060286044) 资助的课题.

<sup>†</sup> E-mail: shb1122@eyou.com.

的网格点的求和都采用改进的四面体方法. 在计算不可约布里渊区内的 28 个波矢动力学矩阵时, 对布里渊区进行了 (6, 6, 6) 网格划分. 而计算电声子相互作用矩阵时, 则把布里渊区划分成比较稠密的 (24, 24, 24) 网格, 目的是为了能使带结构及费米面的形状在线性响应计算中能得到比较精确的表示.

### 3. 计算结果及讨论

我们首先计算了  $\text{MgB}_2$  薄膜拉伸前后的电子能带结构和态密度, 如图 1 所示. 拉伸前的晶格常数取为  $a = 0.3086 \text{ nm}$ ,  $c = 0.3524 \text{ nm}$ , 拉伸后的晶格常数取为  $a = 0.3099 \text{ nm}$ ,  $c = 0.3513 \text{ nm}$ . 图 1(a) 中实线表示拉伸前电子能带, 点线表示拉伸后的电子能带. 图 1(b) 中实线表示拉伸前总态密度, 虚线表示拉伸前 B 的 p 态部分态密度, 点线表示拉伸后的总态密度

和 B 的 p 态部分态密度. 从图 1 可以看出, 对  $\text{MgB}_2$  超导电性起决定性贡献的是 B 的  $\sigma$  带, 其沿  $\Gamma$ -A 方向色散很小表现出平面性, 因此在费米面附近态密度表现出范霍夫奇异性. 同时我们也可以看到,  $\text{MgB}_2$  薄膜在晶格常数变化很小的情况下电子能带和费米面附近态密度变化不大. 这是因为  $\text{MgB}_2$  在费米能  $E_F$  处的态密度主要来自于 B 的 p 电子贡献.  $\text{MgB}_2$  薄膜平面拉伸后, 由于晶格常数  $a$  变大的同时  $c$  变小使得  $E_F$  处 B 的  $\sigma$  态密度有了微弱的减小, 同时晶格常数  $c$  变小使得 B 的  $\pi$  态态密度有微弱增强, 因此拉伸前后的 B 的 p 态部分态密度与总态密度都基本不变. 我们计算得到单个晶胞的总态密度为  $9.741/Ry$ , 与文献 [13—15] 的结果相符. 而拉伸后单个晶胞的总态密度变化到  $9.729/Ry$ , 微弱的减小难以从图 1(b) 上分辨.

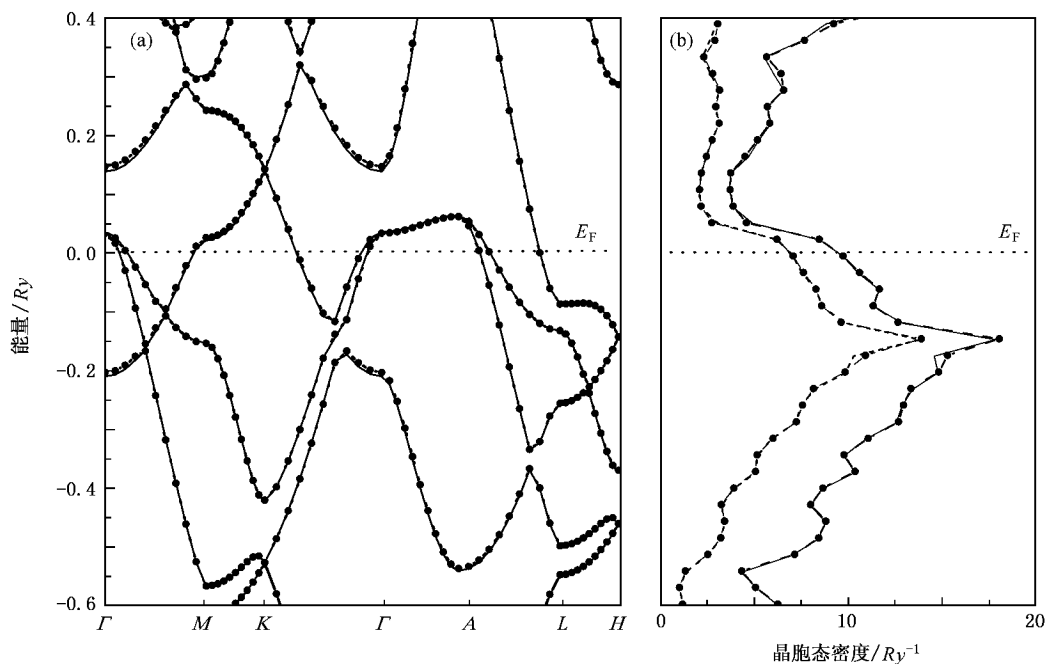


图 1  $\text{MgB}_2$  薄膜拉伸前后的电子能带结构和态密度 (a) 电子能带结构, 图中实线表示拉伸前电子能带, 点线表示拉伸后的电子能带 (b) 态密度, 图中实线表示拉伸前总态密度, 虚线表示拉伸前 B 的 p 态部分态密度, 点线表示拉伸后的总态密度与 B 的 p 态部分态密度

$\text{MgB}_2$  晶格振动的群分析表明在  $\Gamma$  点有如下 6 种晶格振动的声学模: 一个二重简并的  $E_{1u}$  模 (在  $x$ - $y$  平面内 Mg 与 B 层之间的相向运动), 一个二重简并的  $E_{2g}$  模 (平面层内的 B-B 原子的相向运动), 一个  $B_{1g}$  模 (沿  $z$  方向两个 B 原子相向运动), 一个  $A_{2u}$  模 (沿  $z$  方向 Mg 与 B 层之间的相向运动). 此外, 还有

3 种声学模. 对电声子耦合常数  $\lambda$  和超导转变温度  $T_c$  有较大贡献的是平面内两个 B 原子相反振动的  $E_{2g}$  模式.

我们将计算得到的  $\text{MgB}_2$  薄膜拉伸前后的声子谱、声子态密度  $F(\omega)$  和谱函数  $\alpha^2 F(\omega)$  曲线示于图 2. 图 2 中的实线表示拉伸前的曲线, 点线表示拉伸

后的曲线.由图 2(a) 声子色散曲线可以看到,拉伸前后的声子谱形状有所不同.虽然光学模  $E_{1u}$ ,  $A_{2u}$ ,  $B_{1g}$  和声学模在拉伸前后变化较小,但是  $E_{2g}$  声子谱有明显的变化,特别是拉伸后的  $E_{2g}$  声子频

率沿  $\Gamma$ -A 方向明显降低.这是由于拉伸后平面内 B-B 原子间的力常数  $K$  变小,使得  $E_{2g}$  声子模软化所引起的.  $E_{2g}$  声子模的软化有可能助于提高  $T_c$ .

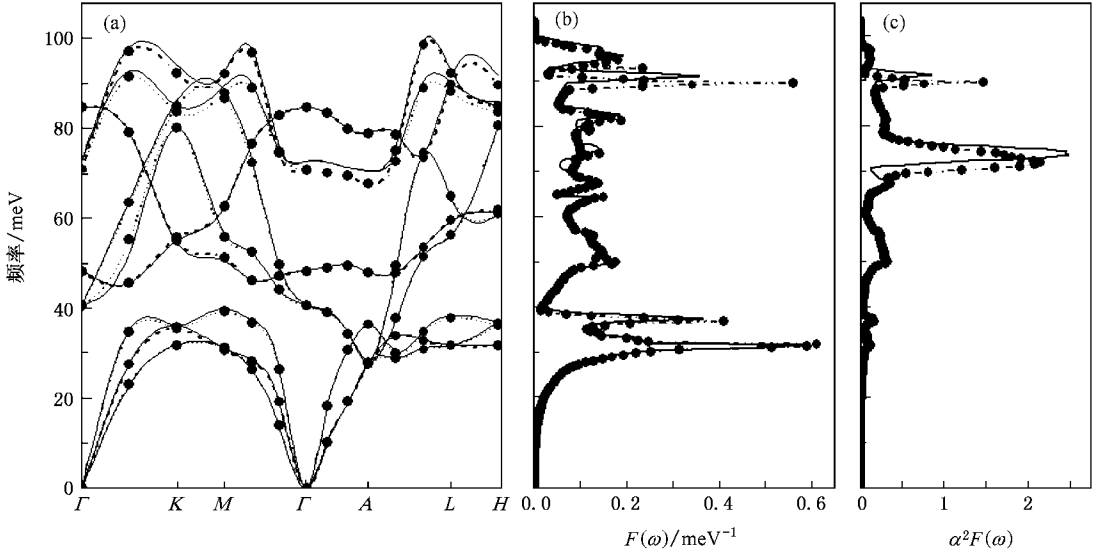


图 2  $MgB_2$  薄膜拉伸前后的声子谱、声子态密度  $F(\omega)$  和 Eliashberg 谱函数  $\alpha^2 F(\omega)$  (a) 声子谱,图中实线表示拉伸前声子谱,点线表示拉伸后声子谱 (b) 声子态密度  $F(\omega)$ ,图中实线表示拉伸前声子态密度,点线表示拉伸后声子态密度 (c) 谱函数  $\alpha^2 F(\omega)$ ,图中实线表示拉伸前谱函数,点线表示拉伸后谱函数

从图 2(b) 声子态密度  $F(\omega)$  曲线的变化可以看出,拉伸前后曲线的形状在低频区基本相同,而在高频区拉伸后态密度峰值对应的频率有向下移动、峰值高度有升高的趋势.但从图 2(c) 谱函数  $\alpha^2 F(\omega)$  的变化曲线可以看出,拉伸前  $\alpha^2 F(\omega)$  曲线在高频区对应频率为 73.79 meV 的位置有一个显著的峰,这主要来自  $E_{2g}$  声子的贡献,说明  $MgB_2$  电声子相互作用主要来自于  $E_{2g}$  的贡献.拉伸后虽然  $\alpha^2 F(\omega)$  曲线的高频区第一个峰的峰值有所升高,峰值对应的频率稍有下降,峰的宽度略微变窄,但由  $E_{2g}$  贡献的第二个峰值高度有显著降低,峰的宽度显著变宽.由电声子相互作用常数公式

$$\lambda = 2 \int_0^{\infty} \omega^{-1} \alpha^2 F(\omega) d\omega$$

可知,平面内 B 原子  $E_{2g}$  声子振动与平面电子的相互作用直接影响电声子耦合强度的大小.由 McMillian 公式

$$T_c = \frac{\omega_{in}}{1.2} \exp\left[-\frac{1.04(1+\lambda)}{\lambda - \mu^*(1+0.62\lambda)}\right],$$

计算得到  $MgB_2$  薄膜拉伸前后的电声子耦合强度  $\lambda$ 、声子对数平均频率  $\omega_{in}$  及转变温度  $T_c$ ,结果列在表

1 中.

表 1  $MgB_2$  薄膜拉伸前后的  $\lambda$ ,  $\omega_{in}$  和  $T_c$

	$\lambda$	$\omega_{in}/K$	$T_c/K$	$T_c^{exp}/K$
拉伸前	0.625	725.059	38.02	39 <sup>[11]</sup>
拉伸后	0.655	726.630	41.26	41.8 <sup>[11]</sup>

从表 1 可知,拉伸后电声子耦合强度  $\lambda$  值比拉伸前增加了 0.03.同时,拉伸后高频区态密度峰值对应的频率向下移动,使得  $\omega_{in}$  比拉伸前提高了 1.571 K.由此可以看出,虽然  $E_{2g}$  声子频率软化,但整个区域的声子对数平均频率提高幅度为 0.22%.这一结果直接影响  $MgB_2$  的超导转变温度.利用库仑赭势  $\mu^* = 0.01$ ,代入 McMillian 公式计算得到拉伸前的  $T_c = 38.02$  K,拉伸后的  $T_c = 41.26$  K.我们得到的理论计算结果与  $MgB_2$  拉伸前后的实验结果相符合.

## 4. 结 论

本文研究了  $MgB_2$  薄膜拉伸前后的电子能带结构、声子谱和  $\alpha^2 F(\omega)$  谱函数.计算结果表明,拉伸

前后的电子能带结构变化不大,而  $E_{2g}$  声子模的软化引起电声子耦合谱函数的变化提高了电声子耦合强度  $\lambda$  和声子对数平均频率  $\omega_{\text{ln}}$ ,使得超导相变温度  $T_c$  由原来的 38.02 K 增加至 41.26 K. 我们的计算结

果与实验得到的结论一致,并能解释  $\text{MgB}_2$  薄膜拉伸后转变温度的提高是由于  $E_{2g}$  声子模的软化引起电声子耦合强度和声子对数平均频率的提高.

- [ 1 ] Nagamatsu J, Nakagawa N, Muranaka T, Zenitani Y, Akimitsu J 2001 *Nature* **410** 63
- [ 2 ] He L H, Hu G Q, Zhang P L, Yan Q W 2001 *Chin. Phys.* **10** 343
- [ 3 ] Zhao Z W, Wen H H, Li S L, Ni Y M, Ren Z A, Che G C, Yang H P, Liu Z Y, Zhao Z X 2001 *Chin. Phys.* **10** 340
- [ 4 ] Yang H S, Yu M, Li S Y, Li P C, Chai Y S, Zhang L, Chen X H, Cao L Z 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 1197 (in Chinese) [杨宏顺、余、李世燕、李鹏程、柴一晟、章良、陈仙辉、曹烈兆 2001 物理学报 **50** 1197]
- [ 5 ] Slusky J S, Rogado N, Regan K A, Hayward M A, Khalifah P, He T, Inumaru K, Loureiro S M, Haas M K, Zandbergen H W, Cava R J 2001 *Nature* **410** 343
- [ 6 ] Lee S, Masui T, Yamamoto A, Uchiyama H, Tajima S 2003 *Physica C* **397** 7
- [ 7 ] Monteverde M, Nunez-Regueiro M, Rogado N, Regan K A, Hayward M A, He T, Loureiro S M, Cava R J 2001 *Science* **292** 75
- [ 8 ] Tang J, Qin L C, Matgushita A, Takano Y, Togano K, Kito H, Ihara H 2001 *Phys. Rev. B* **64** 132509
- [ 9 ] Hinks D J, Claus H, Jorgensen J D 2001 *Nature* **411** 457
- [ 10 ] Zheng J C, Zhu Y M 2006 *Phys. Rev. B* **73** 024509
- [ 11 ] Pogrebnikov A V, Redwing J M, Raghavan S, Vaithyanathan V, Schlom D G, Xu S Y, Li Q, Tenne D A, Soukiassian A, Xi X X, Johannes M D, Kasinathan D, Pickett W E, Wu J S, Spence J C H 2004 *Phys. Rev. Lett.* **93** 147006
- [ 12 ] Jones M E, Marsh R E 1954 *Am. J. Chem. Soc.* **76** 1434
- [ 13 ] An J M, Pickett W E 2001 *Phys. Rev. Lett.* **86** 4366
- [ 14 ] Papaconstantopoulos D A, Mehl M J 2001 *Phys. Rev. B* **64** 172510
- [ 15 ] Kong Y, Dolgov O V, Jepsen O, Andersen O K 2001 *Phys. Rev. B* **64** 020501

## First principles calculations of the effect of tension of $\text{MgB}_2$ film on its superconductivity<sup>\*</sup>

Shu Hua-Bing<sup>†</sup> Liu Su Ma Rong Liu Mei

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

( Received 2 April 2007; revised manuscript received 29 June 2007 )

### Abstract

Using the full-potential linear-muffin-tin-orbital programs and the linear-response linear-muffin-tin-orbital programs, we calculated the electronic band structure, phonon spectrum and electron-phonon coupling strength in  $\text{MgB}_2$  film, and studied the effect of tension of  $\text{MgB}_2$  film on its superconductivity. It is shown that the softening of  $E_{2g}$  phonon frequency, enhancement of the electron-phonon coupling and the phonon logarithm average frequency with contraction of the lattice constant along  $c$ -axis and elongation along  $a$ -axis resulted in the increase of superconducting transition temperature  $T_c$ . Our results are in good agreement with corresponding experiment.

**Keywords:** superconductivity, electronic band structure, phonon frequency, electron-phonon coupling

**PACC:** 7410, 7125, 6320K

<sup>\*</sup> Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10574021) and the Doctoral Program Foundation of Institution of Higher Education of China (Grant No. 20060286044).

<sup>†</sup> E-mail: shb1122@eyou.com