

# 三元硅化物 $\text{CaAlSi}$ 的结构和超导电性\*

马 荣<sup>1)</sup>† 黄桂芹<sup>2)</sup> 刘 楣<sup>1)</sup>

1) 东南大学物理系, 南京 210096)

2) 南京师范大学物理系, 南京 210097)

(2006 年 12 月 4 日收到, 2007 年 1 月 18 日收到修改稿)

应用线性响应的线性糕模轨道方法计算  $\text{AlB}_2$  型结构的新超导体  $\text{CaAlSi}$  的电子能带、声子谱及电子-声子耦合常数, 并讨论了它们的超导电性. 通过比较两种结构模型的计算结果可以看出: 若  $\text{CaAlSi}$  中 Al-Si 原子沿  $c$  轴方向以—Al—Al—Al—(或—Si—Si—Si—)排列, 低频  $B_{1g}$  模式的声子频率沿  $A-L$  方向出现虚频, 使得这种结构处于不稳定状态, 电子-声子耦合表现异常增大; 若 Al-Si 原子沿  $c$  轴方向以—Al—Si—Al—排列, 声子振动模式的增加消除了低频声子的异常软化. 由此计算得到的声子对数平均频率增大为 147 K, 电子-声子耦合常数  $\lambda = 0.80$ . 用中等耦合强度的 Bardeen-Cooper-Schrieffer 理论可合理解释其超导电性.

关键词: 超导电性, 能带结构, 声子频率, 电子-声子耦合

PACC: 7470, 7125

## 1. 引 言

超导转变温度与其晶体结构及化学组分的关系是超导研究的一个重要课题. 从发现具有相变温度为 39 K 的  $\text{MgB}_2$  以来, 具有  $\text{AlB}_2$  型结构的金属间化合物研究成为一个热点. 二元碱土金属硅化物  $\text{CaSi}_2$  在常压下不具有超导电性. 在高压(约 16 GPa)下,  $\text{Si}$  层发生塌缩形成皱褶的蜂巢平面,  $\text{CaSi}_2$  晶格形成  $\text{AlB}_2$  型结构, 超导转变温度为 14 K. 最近已成功合成  $\text{AlB}_2$  型结构的三元硅化物系列  $\text{MX}_{2-x}\text{Si}_x$  ( $M = \text{Ca, Sr, Ba}; X = \text{Al, Ga}$ )<sup>[1-5]</sup>. 除了  $\text{BaAlSi}$  相变温度在 2 K 以下, 其余几种三元硅化物都是超导体 ( $T_c$  从 3.9 到 7.7 K). 一系列实验报道显示, 在这个材料系列中具有最高相变温度(7.7 K)的  $\text{CaAlSi}$  表现出与其他三元硅化物不同的性质. 压力实验表明,  $\text{CaAlSi}$  相变温度随压力增大而增高<sup>[6]</sup>, 而  $\text{SrAlSi}$  相变温度随压力增大而减小. 磁输运和比热容测量<sup>[7]</sup>指出, 在三元硅化物中  $\text{CaAlSi}$  表现了更大的各向异性, 并具有二维特性. 角分辨光电子发射谱(ARPES)测量<sup>[8]</sup>表明,  $\text{CaAlSi}$  的两个不同费米面带隙都具有三维特性, 并有几乎相同的带隙值. 因此,  $\text{CaAlSi}$  的超导电性与

结构的关系更引起目前理论和实验方面的关注.

已有一些研究小组<sup>[9-12]</sup>报道了对  $\text{CaAlSi}$  的电子-声子耦合强度的理论研究. Mazin 和 Papaconstantopoulos<sup>[9]</sup>用全势线性缀加平面波和冻结声子方法研究  $\text{CaAlSi}$  和  $\text{SrAlSi}$  的超导电性. 用热力学实验得到的电子比热容和计算态密度得到  $\text{CaAlSi}$  的电子-声子耦合强度  $\lambda = 0.95$ ,  $\text{SrAlSi}$  的  $\lambda = 0.73$ . 用如此强的电子-声子耦合常数代入 McMillian 的  $T_c$  公式时, 得到的声子对数平均频率是一个不现实的小值. Wang 等<sup>[13]</sup>由比热容测量数据估算得出  $\text{CaAlSi}$  是强电子-声子耦合  $\lambda = 1.05$ , 而  $\text{SrAlSi}$  是弱耦合  $\lambda = 0.225$ . 这两种材料电子-声子耦合相差如此之大, 与它们的相变温度相差很小是不一致的.

Huang 等<sup>[10, 11]</sup>用线性响应理论计算了三元硅化物中的声子谱、电子-声子耦合强度, 并研究有序(空间群为  $P\bar{6}m2$ )三元硅化物的超导电性. 发现  $\text{CaAlSi}$  中对电子-声子耦合有较大贡献的低频  $B_{1g}$  模式出现了虚频, 在压力作用下更加软化, 这可以解释  $\text{CaAlSi}$  超导相变温度随压力的增大而增大.  $\text{CaAlSi}$  中低频模的异常软化使电子-声子耦合强度的计算带来发散的困难, 而其他三元铝硅化合物声子谱中不存在虚频.

\* 国家自然科学基金(批准号: 30574021)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.

† E-mail: rongma@seu.edu.cn

对三元硅化物确切的晶格结构目前仍然值得讨论. X 射线衍射实验<sup>[5]</sup>表明,三元硅化物为六角晶体结构,Al 和 Si 原子无序地占据着蜂巢结构平面各格点位置,Ca 原子插入在六边形柱体中间.Mazin 等<sup>[9]</sup>提出平面内 Al 和 Si 原子交替占位,垂直平面方向以单层原胞排列(空间群为  $P\bar{6}/m2$ ). Giantomassi 等<sup>[12]</sup>用虚晶方法研究无序和有序  $\text{CaAl}_{2-x}\text{Si}_x$  的电子能带结构.通过与 ARPES 实验值的对比发现,在等量的 Al/Si 掺杂( $x=1$ )时,有序结构的电子能带表现出有两个几乎相同大小的费米面,与实验结果相符合<sup>[8]</sup>,而无序结构的电子能带与实验结果不一致,说明  $\text{CaAlSi}$  中 Al/Si 的排列应该是有序的.

最近 Tamegai 等<sup>[14,15]</sup>对  $\text{CaAlSi}$  单晶的 X 射线衍射研究表明,样品沿  $c$  轴方向存在超格子,即  $c$  轴方向 Si(Al)原子的排列受到调制,形成 5 层超格子( $T_c=6\text{ K}$ )和 6 层超格子结构( $T_c=8\text{ K}$ ).在 5 层超格子中  $c$  轴方向原子排列成 Al—Al—Al—Si—Si 链,6 层超格子中排列成 Al—Al—Al—Si—Si—Si 链.文献[14,15]用  $c$  轴方向超格子结构解释  $\text{CaAlSi}$  中各向异性的输运性质.这引起我们对  $\text{CaAlSi}$  中  $c$  轴晶格排列序与超导电性关系的极大兴趣.

本文中我们考虑  $\text{CaAlSi}$  的两种结构模型来研究它的超导电性.研究表明,Al 或 Si 原子在  $c$  轴上的单一排列是不稳定结构,用超格子结构模型能解释三元硅化物  $\text{CaAlSi}$  异常的超导电性实验结果.

## 2. 模型和方法

本文中选取了  $\text{CaAlSi}$  的两种模型,即 Al/Si 原子沿平面内交替排列,沿  $c$  轴方向以一 Al—Al—Al—(或—Si—Si—Si—)垒叠,称为铁磁(F)型,沿  $c$  轴方向以一 Al—Si—Al 垒叠,称为反铁磁(AF)型.

我们用全势能线性糕模轨道方法<sup>[16]</sup>计算  $\text{CaAlSi}$  两种模型的电子能带结构,应用线性响应的线性糕模轨道方法<sup>[17,18]</sup>计算声子谱、电子-声子相互作用的谱函数.晶体波函数用  $2\kappa$  糕模轨道作为基函数.对 Ca/Al/Si 都使用了  $s, p, d$  轨道基. Ca 的  $3s, 3p$  态当作半芯态处理. Ca 的糕模半径取为  $3.0\text{ a.u.}$ , Al 和 Si 的糕模半径取为  $2.0\text{ a.u.}$ ,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,布里渊区内不连续的网格点求和都采用改进的四面体方法.  $\text{CaAlSi}$  的实验晶格常数为<sup>[4]</sup>  $a=0.41905\text{ nm}$ ,  $c/a=1.0498$ ,我们通过总能量最小化

原理对两种模型进行结构优化.

## 3. 计算结果及讨论

我们首先计算了两种  $\text{CaAlSi}$  结构的电子能带,如图 1 所示.从图 1 可以看出, Ca 的  $d$  轨道与(Al/Si)  $p$  轨道杂化形成的能带穿越费米面,对  $\text{CaAlSi}$  的超导电性起主要作用,载流子为电子型,这与  $\text{MgB}_2$  中空穴型载流子正好相反<sup>[19]</sup>.(Al/Si)的  $p_{x,y}$  态杂化形成准二维的共价键  $\sigma$  带,  $p_z$  轨道形成彼此分立的成键  $\pi$  带和反键的  $\pi^*$  带.  $\sigma$  带和  $\pi$  带都在费米能级以下不含空穴态,对超导电性没有贡献.与 F 型结构相比,图 1(b)中 AF 型的能带数目明显增加.这是由于 AF 型结构中每个原胞有两个 Al/Si 层所致.价带顶部有四条  $\sigma$  带和两条  $\pi$  带在  $\Gamma$  点彼此分裂而产生带隙,使得费米能级上升.两种结构模型在单位原胞内费米面处的态密度  $N(E_F)$  分别是  $1.1$  和  $1.2\text{ eV}^{-1}$ .

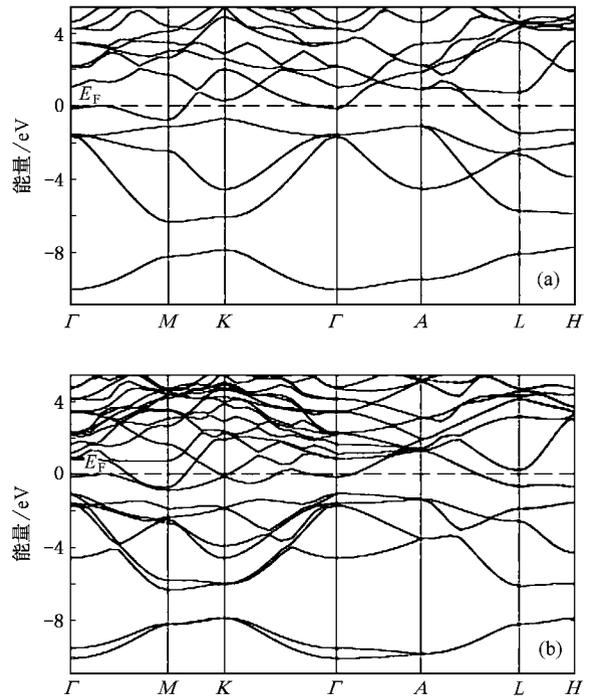


图 1 两种  $\text{CaAlSi}$  结构的电子能带 (a)F 型 (b)AF 型

图 2 表示两种  $\text{CaAlSi}$  结构的声子色散曲线、声子态密度  $F(\omega)$  及 Eliashberg 谱函数  $\alpha^2 F(\omega)$ . 分析晶格振动表明,在 F 型结构中  $\Gamma$  点有 6 种晶格振动的光学模:两个非简并的  $B_{1g}$  和  $A_{2u}$ (沿  $c$  轴方向运动),两个双重简并的  $E_{2g}$  和  $E_{1u}$ (沿  $a-b$  平面内运

动). 而在 AF 型结构中,  $\Gamma$  点有 15 种晶格振动的光学模. 增加的 9 种光学模是: 三个非简并的  $B_{1g}$ ,  $A_{2g}$  和  $B_{2g}$  (沿  $c$  方向运动), 三个双重简并的  $E_{2g}$ ,  $E_{1g}$  和  $E_{2u}$  (沿  $a-b$  平面内运动). 此外, 还有 3 种声学模. 从图 2 的声子色散曲线中可清晰地看出, 两种结构的声子谱曲线形状和数值有所不同, 最大的区别在于在图 2(a) 的 F 型结构中<sup>[10]</sup>低频  $B_{1g}$  声子模异常软化, 沿  $A-L$  方向甚至出现虚频, 使得结构不稳定; 而 AF 型结构由于声子振动模式的增加改变了声子谱的形状. 在中低频区增加了一些振动模式, 尤其是在低频区出现了同一轴线上 Al, Si 原子相对运动的

$A_{2g}$  模. 频谱的改变使得低频  $B_{1g}$  模在整个布里渊区没有出现虚频. 这表明 AF 型结构的 CaAlSi 是稳定的.

从图 2 所示的声子态密度  $F(\omega)$  和 Eliashberg 谱函数  $\alpha^2 F(\omega)$  还可以看出, CaAlSi 中电子-声子相互作用主要来自低频区, 这与  $MgB_2$  中最强的电子-声子相互作用来自高频区完全不同<sup>[20]</sup>. 对于 F 型结构,  $\alpha^2 F(\omega)$  曲线在低频(约  $26\text{ cm}^{-1}$ )位置有一个显著的峰, 这主要来自  $B_{1g}$  声子的贡献. 而对 AF 型结构, 由  $B_{1g}$  和  $A_{2g}$  两支声子模的贡献使  $\alpha^2 F(\omega)$  低频峰值提高到大约  $60\text{ cm}^{-1}$  附近.

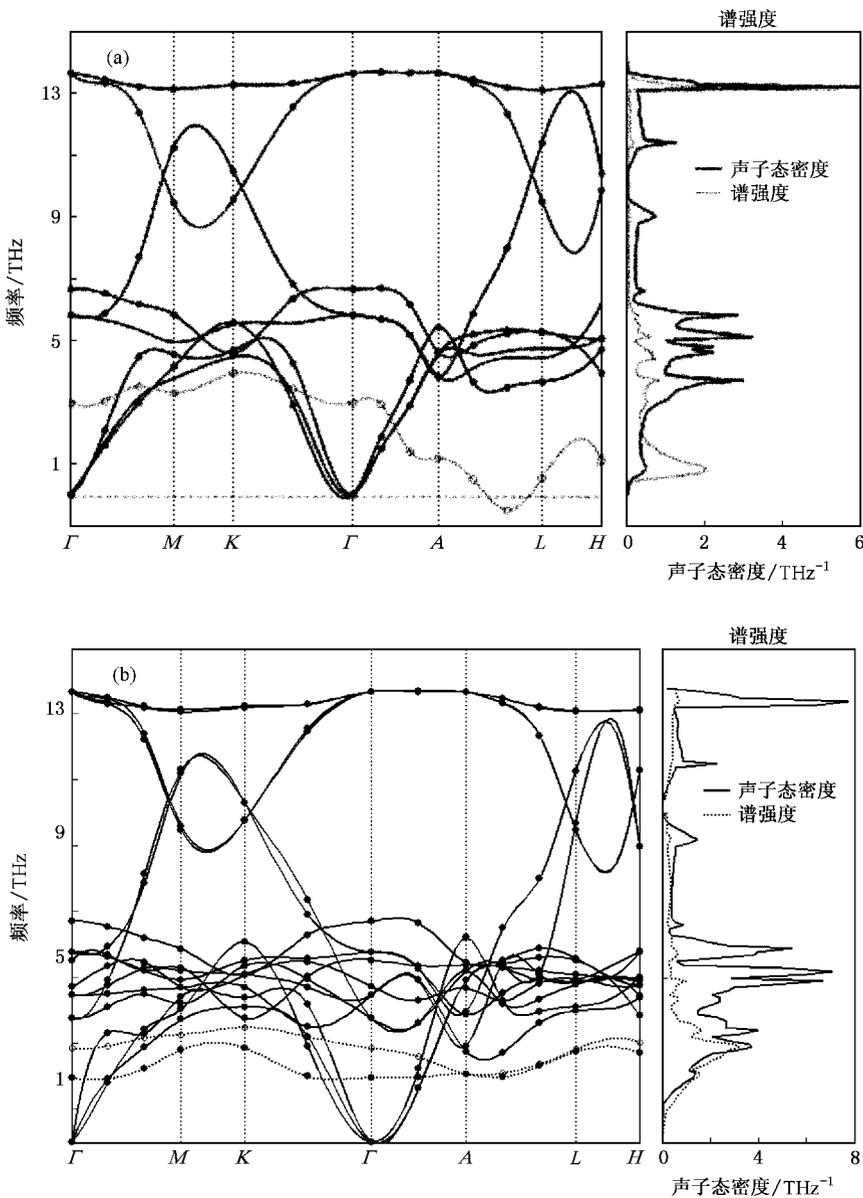


图 2 两种 CaAlSi 结构的声子谱、声子态密度  $F(\omega)$  及 Eliashberg 谱函数  $\alpha^2 F(\omega)$  (a) F 型 (b) AF 型



由电子-声子耦合常数公式可知,

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

在 F 型排列中,声子频率趋于零处对电子-声子耦合的贡献发散.应用推广的  $\lambda$  表达式<sup>[21]</sup>,估算得到  $B_{1g}$  模对  $\lambda$  的贡献为 0.87,加上所有其他模对  $\lambda$  的贡献 0.36,最后得到总的电子-声子耦合常数  $\lambda = 1.23$ . 这一结果表明,CaAlSi 中异常大的电子-声子耦合来自于沿  $c$  轴方向振动的  $B_{1g}$  模.而在 AF 型模型中,通过积分计算得到总的电子-声子耦合常数  $\lambda = 0.80$ . 最后我们应用 McMillian 公式估算超导相变温度

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

式中  $\omega_{ln}$  为声子对数平均频率.

我们将两种结构模型计算得到的  $\lambda$ ,  $\omega_{ln}$  和  $T_c$  值列于表 1. 从表 1 可以看出,AF 型结构模型中  $\omega_{ln} = 147$  K,比 F 型结构高,这主要是由于中低频模式的增多和频率增大所致.用  $\lambda = 0.80$ 、库仑势  $\mu^* = 0.10$ ,计算得到  $T_c = 6.9$  K. 这一结果表明,CaAlSi 可以用中等耦合强度的 Bardeen-Cooper-Schrieffer (BCS) 理论来解释其超导特性,与近年来的实验估计<sup>[6,14]</sup>相一致.

表 1 CaAlSi 两种结构的  $\lambda$ ,  $\omega_{ln}$  及  $T_c$

	$\lambda$	$\omega_{ln}/K$	$\mu^*$	$T_c/K$	$T_c^{exp}/K$
F 型结构	1.23	107	0.16	7.8	7.8
AF 型结构	0.80	147	0.10	6.9	7.8

最近,文献 7,14,15 报道了 CaAlSi 单晶样品中的 5 层和 6 层超格子结构.实验指出超导临界温度与样品沿  $c$  轴的超格子长度有关.5 层超格子的超导相变温度较低( $T_c = 6$  K),6 层超格子有较高的相变温度( $T_c = 8$  K).我们从以上的计算结果可以看出,F 型结构相当于  $c$  轴单一原子链无限长,计算得到极大的电子-声子耦合常数.AF 型结构相当于  $c$  轴上两种原子交替排列(—Al—Si—Al—),单一原子链长程序被破坏减小了电子-声子耦合.AF 模型相当于原胞为  $2c$  的超格子.我们的结论与 Tamegai 等<sup>[14,15]</sup>提出的小的超格子长度具有较小的电子-声子耦合观点相一致.从以上结果可以作出如下分析: $c$  轴单一原子的排列是通过晶格的振动来影响超导电性,排列序越长,超格子中包含扁平 Al/Si 平面的比率越高,电子-声子耦合强度越大, $T_c$  就越

高.同时,利用 Al, Si 原子在  $c$  轴上排列受到调制的概念,可以对最近实验上提出 CaAlSi 各向异性并具有二维特性<sup>[7,14,15]</sup>进行解释.

## 4. 结 论

本文考虑到  $c$  轴 Al, Si 原子两种排列情况研究了 CaAlSi 的超导电性,得到如下结论:(1)若 CaAlSi 中 Al, Si 原子在  $c$  轴上以长程序—Al—Al—Al—(或—Si—Si—Si—)排列, $B_{1g}$  声子沿  $A-L$  方向将出现虚频,使 CaAlSi 结构处于不稳定状态,电子-声子耦合表现异常增大.(2)Al, Si 原子在  $c$  轴上以—Al—Si—Al—排列,电子-声子耦合强度  $\lambda = 0.80$ ,声子对数平均频率  $\omega_{ln} = 147$  K, CaAlSi 的超导电性可用中等耦合的 BCS 理论来解释.

- [1] Imai M, Abe E, Ye J H, Nishida K, Kimura T, Honma K, Abe H, Kitazawa H 2001 *Phys. Rev. Lett.* **87** 077003
- [2] Imai M, Nishida K, Kimura T, Abe H 2002 *Physica C* **377** 96
- [3] Imai M, Nishida K, Kimura T, Kitazawa H, Abe H, Kitô H, Yoshii K 2002 *Physica C* **382** 361
- [4] Lorenz B, Lenzi J, Cmaidalka J, Meng R L, Xue Y Y, Chu C W 2002 *Physica C* **383** 191
- [5] Imai M, Nishida K, Kimura T, Abe H 2002 *Appl. Phys. Lett.* **80** 1019
- [6] Lorenz B, Cmaidalka J, Meng R L, Chu C W 2003 *Phys. Rev. B* **68** 014512

- [7] Ghosh A K, Tokunaga M, Tamegai T 2003 *Phys. Rev. B* **68** 054507
- [8] Tsuda S, Yokoya T, Shin S, Imai M, Hase I 2004 *Phys. Rev. B* **69** 100506
- [9] Mazin I I, Papaconstantopoulos D A 2004 *Phys. Rev. B* **69** 180512
- [10] Huang G Q, Chen L F, Liu M, Xing D Y 2004 *Phys. Rev. B* **69** 064509
- [11] Huang G Q, Chen L F, Liu M, Xing D Y 2005 *Phys. Rev. B* **71** 172506
- [12] Giantomassi M, Boeri L, Bachelet G B 2005 *Phys. Rev. B* **72** 224512

- [ 13 ] Wang J L , Zeng Z , Zheng Q Q 2004 *Physica C* **408** 264
- [ 14 ] Tamegai T , Uozato K , Kasahara S , Nakagawa T , Tokunaga M 2005 *Physica C* **426** 208
- [ 15 ] Sagayama H , Wakabayashi Y , Sawa H , Kamiyama T , Hoshikawa A , Harjo S , Uozato K , Ghosh A K , Tokunaga M , Tamegai T 2006 *J. Phys. Soc. Jpn.* **75** 043713
- [ 16 ] Savrasov S Y , Savrasov D Y 1992 *Phys. Rev. B* **46** 12181
- [ 17 ] Savrasov S Y 1996 *Phys. Rev. B* **54** 16470
- [ 18 ] Savrasov S Y , Savrasov D Y 1996 *Phys. Rev. B* **54** 16487
- [ 19 ] Chai Y Q , Jin C Q , Liu B G 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 2883 ( in Chinese ] 柴永泉、靳常青、刘邦贵 2003 *物理学报* **52** 2883 ]
- [ 20 ] Chen X R , Guo H Z , Cai L C , Gao J 2005 *Chin. Phys. Lett.* **22** 1504
- [ 21 ] Meregalli V , Savrasov S Y 1998 *Phys. Rev. B* **57** 14453

## Structure and superconductivity of the ternary silicide CaAlSi<sup>\*</sup>

Ma Rong<sup>1)†</sup> Huang Gui-Qin<sup>2)</sup> Liu Mei<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> Department of Physics , Southeast University , Nanjing 210096 , China )

<sup>2)</sup> Department of Physics , Nanjing Normal University , Nanjing 210097 , China )

( Received 4 December 2006 ; revised manuscript received 18 January 2007 )

### Abstract

Using response-linearized linear muffin-tin orbital method we have studied the electronic band structure , phonon spectra , electron-phonon coupling and superconductivity of the new superconductor CaAlSi with A1B<sub>2</sub>-type structure. The following conclusions are drawn from our calculations. ( 1 ) If Al and Si atoms are assumed to be arranged along the *c*-axis in a long-range ordered ( —Al—Al—Al— and —Si—Si—Si— ) structure , one should obtain the ultrasoft *B*<sub>1g</sub> phonon mode and hence very strong electron-phonon coupling in CaAlSi. However , the appearance of imaginary frequency phonon modes indicates the instability of such a structure. ( 2 ) For Al and Si atoms arranged along the *c*-axis in a long-range ordered ( —Al—Si—Al— ) structure , the calculated electron-phonon coupling constant is equal to  $\lambda = 0.80$  and logarithmically averaged frequency  $\omega_{ln}$  is 147 K. This calculated result can correctly yield the superconduction transition temperature of CaAlSi by the standard Bardeen-Cooper-Schrieffer theory for moderate electron-phonon coupling strength.

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

**PACC** : 7470 , 7125

<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 : rongma@seu.edu.cn