

镧铱硅电子结构与成键机理的第一性原理研究^{*}

刘君民^{1,2)} 孙立忠^{1,2)†} 陈元平^{1,2)} 张凯旺^{1,2)} 袁辉球³⁾ 钟建新^{1,2)‡}

1) 湘潭大学量子工程与微纳能源技术湖南省高校重点实验室, 湘潭 411105)

2) 湘潭大学材料与光电物理学院, 湘潭 411105)

3) 浙江大学物理系, 杭州 310027)

(2009 年 1 月 10 日收到, 2009 年 3 月 1 日收到修改稿)

利用基于密度泛函理论的第一性原理方法, 系统研究了镧铱硅(La-Ir-Si)体系四种异构体的电子结构与成键机理. 通过对能带结构、态密度的系统分析, 发现 La-Ir-Si 体系的超导属性与该体系中过渡元素 Ir-d 态和 Si-p 态的 p-d 轨道耦合强度有关. 为了定量描述 p-d 轨道耦合的强度, 采用了分子中的原子方法, 针对 La-Ir-Si 体系成键过程中的电荷迁移进行了定量的分析, 结果表明, 超导的转变温度与体系中 Ir 原子 basin 中的电荷量成近线性关系.

关键词: La-Ir-Si, 电子结构, 超导属性, 第一原理

PACC: 7115A, 7430J, 7120H

1. 引 言

近几十年来, 由于高温超导材料的发现, 关于超导机理的研究一直是凝聚态物理中的热点问题之一. 迄今为止, BCS 理论对传统的低温超导材料的超导机理给出合理的解释, 但是对于非传统的低温超导材料以及高温超导材料的微观解释, 如 La-Ba-Cu-O^[1,2], Y-Ba-Cu-O^[3-5], YFeAs^[6-8] 等等, 还没有一个成功的理论. 氧化物超导体^[9,10]与新型非氧化物超导体^[11,12]的电子结构一直备受关注, 人们曾对 27 种铜氧化物超导材料的电子结构做过系统的研究^[11,13-15], 发现其铜氧面电子的耦合强度与 T_c 成正比, 这一关系说明内层轨道是导致铜氧化物超导现象的重要因素之一. 因此针对超导材料的电子结构和键合机理进行系统研究, 对于更好的理解超导的起源至关重要. 而比较典型的 La-Ba-Cu-O, Y-Ba-Cu-O^[1-5] 体系以及近年来备受关注的磷族^[6-8]非传统超导化合物等, 其体系结构比较复杂, 针对其电子结构与键合机理作系统的分析, 特别是采用基于第一性原理的方法进行系统研究比较困难. La-Ir-Si 体系^[16-19]是一种新型的超导体, 其晶格结构比较简单, 适合用第一性原理来分析其电子结构与键合机

理. La-Ir-Si 体系有四种异构体: LaIrSi($T_c = 2.7$ K), LaIrSi($T_c = 2.3$ K), LaIr₂Si₂-ht($T_c = 1.58$ K), LaIr₂Si₂-lt, 前三种是比较典型的超导材料, 最后一种不具有超导属性(其中 T_c 是其超导转变温度). 目前, 关于这四种异构体的研究多集中在晶体结构方面. 关于他们的超导机理, Lejay 等人认为其超导属性与 Ir-Si 构成的单帽四方反棱柱结构有关^[17]. 而 Braum 等通过比较 LaIr₂Si₂-ht 与 LaIr₂Si₂-lt 这两种改性化合物, 认为在 LaIr₂Si₂-ht 中 Ir 与 5 个近邻 Si 组成的金字塔形结构是其具有超导属性的根本原因^[18]. 而我们发现拥有超导属性的 LaIrSi 不具有这两种典型的结构. 由此可见, 他们的超导属性并不是单纯由晶体的结构来决定. 据我们所知, 目前为止, 关于 La-Ir-Si 体系的电子结构与键合机理方面的研究尚未见相关报道. 所以, 为了更好地认识它们的超导机理, 有必要对它们的电子结构与键合机理作相关研究.

本文采用基于密度泛函理论的第一性原理方法, 针对 La-Ir-Si 体系的电子结构和键合机理进行了系统的研究. 通过对能带结构、态密度的系统分析, 我们发现, La-Ir-Si 体系的超导属性受制于 Ir-d 与 Si-p 的 p-d 轨道耦合强度. 为了定量描述 p-d 轨道耦合

^{*} 国家自然科学基金(批准号: 10874143, 10774127)和教育部博士点新教师基金(批准号: 20070530008)资助的课题.

[†] E-mail: lzsun@xtu.edu.cn

[‡] E-mail: jxzhong@xtu.edu.cn

强度,我们采用了分子中的原子方法,针对体系成键过程的电荷迁移进行了系统分析,结果表明,超导的转变温度与体系中 Ir 原子 basin 中的电荷量成近线性正比关系,当迁移进 Ir 原子 basin 中的电荷量减小到一定程度时,其超导属性消失。

2. 计算方法与理论描述

La-Ir-Si 体系迄今为止发现的异构体有四种: LaIrSi_3 ($T_c = 2.7 \text{ K}$), LaIrSi ($T_c = 2.3 \text{ K}$), $\text{LaIr}_2\text{Si}_2\text{-ht}$ ($T_c = 1.58 \text{ K}$), $\text{LaIr}_2\text{Si}_2\text{-lt}$, 它们的晶格结构如图 1 所示。在 LaIrSi_3 (如图 1(a)) 结构中, La 位于由 13 个 Si 和 5 个 Ir 围成的笼状中心, Ir 与周围 5 个 Si 形成一个单帽四方反棱柱结构, Ir 位于单帽四方反棱柱结构的中心。在 LaIrSi (如图 1(b)) 结构中, Ir 与周围 3 个 Si 形成一个以 Ir 为顶角的四面体结构, Si 位于三底角上。在 $\text{LaIr}_2\text{Si}_2\text{-ht}$ (如图 1(c)) 结构中, La 位于由 8 个 Ir 和 8 个 Si 组成的笼状中心, Ir 与周围 5 个 Si 形成一个以 Ir 为中心的金字塔结构。在 $\text{LaIr}_2\text{Si}_2\text{-lt}$ (如图 1(d)) 结构中, La 位于由 10 个 Si 和 8 个 Ir 围成的笼状中心, Ir 与 4 个 Si 形成一个以 Ir 为中心四面体结构, Si 分别与 4 个 Ir 和 1 个 Si 形成一个以 Si 为中心的金字塔结构, 金字塔顶是 Si, 底角是 4 个 Ir。从它们的结构可以看出, 在 La-Ir-Si 体系中, LaIrSi_3 与 $\text{LaIr}_2\text{Si}_2\text{-ht}$ 都有由 Ir 与周围 5 个 Si 形成的金字塔形结构, 且 Ir 位于金字塔中心^[17,18]如图 1(a) 和 (c) 所示。Lejay 和 Braum 认为这种金字塔形结构使得它们具有超导属性^[17,18], 而具有超导属性的 LaIrSi 不具有这样的结构^[16,19], 而是一个四面体的结构。

为了对以上四种异构体的电子结构与成键机理进行系统分析, 本文采用了基于密度泛函理论

(density functional theory) 的全电子势线性缀加平面波加局域轨道 (FP-LAPW + lo) 的方法^[20,21]。FP-LAPW 方法的基本思想是将组成固体中的原胞分为两个区域, 即以原子为中心的非交叠的球形区 (即所谓的 Muffin-tin 球, 或 MT 球) 和球间区, 在 MT 球内认为波函数、势场及电荷密度都具有球对称性, 这样在 MT 球内的波函数可以按照具有球对称的径向波函数与球谐函数的乘积展开, 而在球间区认为势场的变化比较平缓 (通常取为常数势), 可以按照平面波的方法展开, 并要求 MT 球内和间隙区的波函数和波函数的一阶导数在 MT 球面上连续。在计算中 La, Ir, Si 的 Muffin-tin 球半径依次取为 LaIrSi_3 : 2.50(Å), 2.16(Å), 1.92(Å), LaIrSi : 2.5(Å), 2.26(Å), 2.0(Å), $\text{LaIr}_2\text{Si}_2\text{-ht}$: 2.50(Å), 2.39(Å), 2.12(Å), $\text{LaIr}_2\text{Si}_2\text{-lt}$: 2.50(Å), 2.35(Å), 2.09(Å)。 R_{MT} , $K_{\text{max}} = 9.0$, 其中 R_{MT} 为 MT 球半径, K_{max} 为平面波展开过程中的能量截断值。Muffin-tin 球内基函数球谐函数对应的最大角量子数 $l_{\text{max}} = 9.0$, 第一布里渊区网格划分分别为 LaIrSi_3 取 1600 个 K 点, 网格按 $11 \times 11 \times 11$ 划分; LaIrSi 取 1200 个 K 点, 网格按 $10 \times 10 \times 10$ 划分; $\text{LaIr}_2\text{Si}_2\text{-ht}$ 取 1600 个 K 点, 网格按 $15 \times 15 \times 6$ 划分; $\text{LaIr}_2\text{Si}_2\text{-lt}$ 取 1600 个 K 点, 网格按 $11 \times 11 \times 11$ 划分。计算总能收敛标准为 10^{-5} Ry/au^3 , 电荷的收敛标准为 $10^{-4} e/\text{au}^3$ 。在计算过程中, 交换关联势采用广义梯度近似 (GGA) 中的 PBE 交换关联势^[22]来描述。由于有过渡元素 Ir 的存在, 轨道与自旋之间存在较强的耦合作用, 所以本文考虑了自旋轨道耦合 (spin-orbit coupling) 的影响。

为了定量分析体系成键过程中的电荷迁移, 本文采用了 Bader 等人提出的分子中的原子方法, 该方法将整个体系的电荷密度 $\rho(\mathbf{r})$ 拆分到其组成原

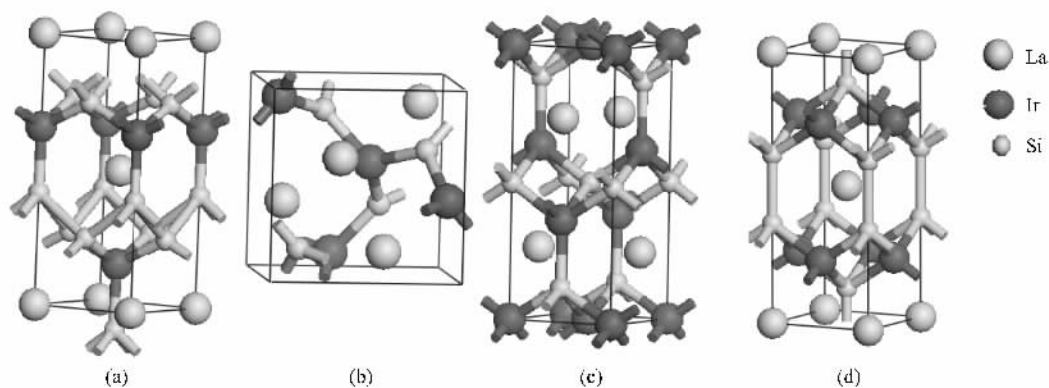


图 1 La-Ir-Si 体系的晶格结构 (a) LaIrSi_3 ; (b) LaIrSi ; (c) $\text{LaIr}_2\text{Si}_2\text{-ht}$; (d) $\text{LaIr}_2\text{Si}_2\text{-lt}$

子或官能团上,在此基础上建立的电子密度的一种拓扑分析方法,称为分子中的原子方法(atom-in-molecule, AIM)^[23-26]. Bader 在对电荷密度进行梯度分析的时候发现,电荷密度梯度会出现一系列为零的点,即

$$\nabla\rho = i\partial\rho/\partial x + j\partial\rho/\partial y + k\partial\rho/\partial z, \quad (1)$$

$$\nabla\chi(\mathbf{r}) = 0, \quad (2)$$

$\nabla\chi(\mathbf{r}) = 0$ 的点构成的面将体系空间按照成键原子分割为以各个原子为中心的原子池(basin),并认为basin中的成键电子归属于该原子,通过各个成键原子中basin电荷的计算分析就可以得到成键过程中的电荷迁移、化学键的极性以及材料电离度等的定量描述.

3. 计算结果与分析

3.1. La-Ir-Si 体系的结构优化

采用第一性原理方法获得体系准确的晶格常数既是进一步分析体系电子结构和成键机理的基础,又是检验相应参数准确性的依据.我们以实验上的

晶格参数^[18-21]为基础,在其周围选择不同的晶格常数,计算得到其相应的体系总能,然后采用Murnaghan状态方程进行拟合,得到体系优化的晶格常数,其结果如表1所示.

在表1中, x, y, z 为相应原子在晶胞中的位置,同时表1给出了四种异构体相应的空间群、晶格常数的实验值、优化后的晶格常数以及优化后晶格常数相对实验值的偏离程度.从表中可知属于四方晶系的LaIrSi₃,其晶格结构优化后在 a, b 方向增大0.84%,在 c 方向增大0.94%;属于立方晶系的LaIrSi,其晶格常数优化后在 a, b, c 方向增大1.06%;属于四方晶系的LaIr₂Si₂-ht,优化后在 a, b 方向增大1.31%,在 c 方向增大1.32%;属于四方晶系的LaIr₂Si₂-lt,优化后其晶格常数在 a, b 方向增大0.88%,在 c 方向增大0.85%.由以上结果可知,与实验值相比结构优化后LaIr₂Si₂-ht晶格变化最大,其次是LaIrSi,而LaIrSi₃与LaIr₂Si₂-lt总体变化都比较小.总的来讲,优化后晶格常数的变化与文献实验值的偏差不得超过1.4%,在基于GGA的第一原理计算的合理偏差之内,说明该优化结果以及本文中所采用的方法和参数都具有很高的可靠性.

表1 La-Ir-Si 体系的晶格参数,晶格常数实验值及优化后的晶格常数

		x	y	z	空间群	实验晶格常数	优化晶格常数	偏差/%
LaIrSi ₃	La	0.000	0.000	0.000	I4mm SCG N0 107	$a = 4.278$ $b = 4.278$ $c = 9.830$	$a = 4.314$ $b = 4.314$ $c = 9.922$	0.84 0.84 0.94
	Ir	0.000	0.000	0.655				
	Si-1	0.000	0.000	0.411				
	Si-2	0.000	0.500	0.266				
LaIrSi	La	0.133	0.133	0.133	P213 SCG N0 198	$a = 6.363$ $b = 6.363$ $c = 6.363$	$a = 6.431$ $b = 6.431$ $c = 6.431$	1.06 1.06 1.06
	Ir	0.423	0.423	0.423				
	Si	0.839	0.839	0.839				
LaIr ₂ Si ₂ -ht	La	0.000	0.500	0.255	P4/nmmS SCG N0 129	$a = 4.191$ $b = 4.191$ $c = 9.944$	$a = 4.246$ $b = 4.246$ $c = 10.075$	1.31 1.31 1.32
	Ir-1	0.000	0.500	0.626				
	Ir-2	0.000	0.000	0.000				
	Si-1	0.000	0.000	0.500				
LaIr ₂ Si ₂ -lt	La	0.000	0.000	0.000	I4/mmm SCG N0 139	$a = 4.109$ $b = 4.109$ $c = 10.299$	$a = 4.145$ $b = 4.145$ $c = 10.387$	0.88 0.88 0.85
	Ir	0.000	0.500	0.250				
	Si	0.000	0.000	0.373				

3.2. La-Ir-Si 体系的能带结构与态密度

根据优化后的晶格常数,我们分别计算了La-Ir-

Si 体系四种化合物的能带结构、态密度及其分态密度,计算结果如图2,图3和图4所示.在图2中,我们可以看出,La-Ir-Si 体系四种异构体在费米能级处

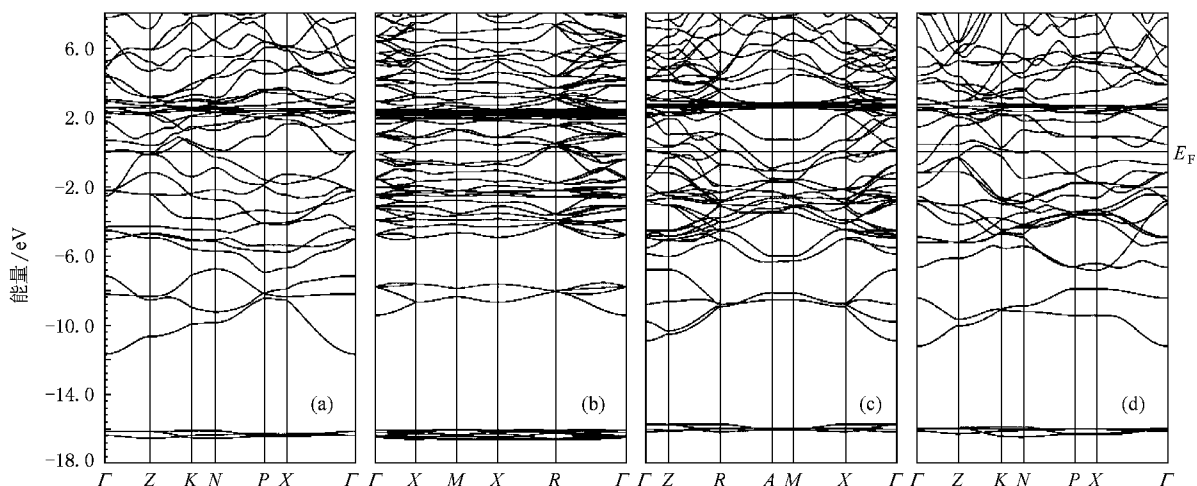


图2 La-Ir-Si 体系的能带结构(费米能级设为零点) (a) LaIrSi_3 ; (b) LaIrSi ; (c) $\text{LaIr}_2\text{Si}_2\text{-ht}$; (d) $\text{LaIr}_2\text{Si}_2\text{-lt}$

都有能带交叠,呈金属性.在费米能级下能带结构主要划分为三个部分:深能级($-16.5\text{ eV} - -15.5\text{ eV}$),中间能级($-12.0\text{ eV} - -6.0\text{ eV}$)和近费米面能级($-6.0\text{ eV} - 0\text{ eV}$).在深能级($-16.5\text{ eV} - -15.5\text{ eV}$)处的能带比较局域,结合体系总态密度与分态密度的分析可知该深能级为 La 的 p 态.对比四种体系, $\text{LaIr}_2\text{Si}_2\text{-ht}$ 体系和 $\text{LaIr}_2\text{Si}_2\text{-lt}$ 体系的 La 的 p 态向

高能级有约 0.25 eV 的平移,原因是它们的结构中 La 原子周围环境不同,在 $\text{LaIr}_2\text{Si}_2\text{-ht}$ 和 $\text{LaIr}_2\text{Si}_2\text{-lt}$ 中与 La 近邻的 Ir 都有 8 个,而在 LaIrSi_3 中与 La 近邻的 Ir 为 5 个,在 LaIrSi 中与 La 近邻的 Ir 为 7 个.中间能级($-12.0\text{ eV} - -6.0\text{ eV}$)由 Si 的 s 态电子构成,可以看到 LaIrSi 中 Si 的 s 态在这部分的展宽最小(约为 1.8 eV),局域程度最大,已与近费米面下能带产生约 2.5 eV 的伪带隙.在近费米面能带(约为 $-6.0\text{ eV} - 0\text{ eV}$)处, LaIrSi_3 能带展宽最大(约为 6.0 eV), LaIrSi 的展宽最小(约为 5.0 eV).由其分态态密度图 4 可知,近费米能级处主要由 Ir-d 态与 Si-p 态组成.因此在 La-Ir-Si 体系中近费米能级处存在 Ir-d 态与 Si-p 态强的 p-d 轨道耦合.同时我们从这四种异构体的分态态密度图 4 分析发现,不同的异构体中 Ir-d 态与 Si-p 态在近费米面能级处的强弱情况不同,不具有超导属性的 $\text{LaIr}_2\text{Si}_2\text{-lt}$ 体系中其 p-d 轨道耦合最小,因此 La-Ir-Si 体系的超导属性与体系中近费米面能级处的 p-d 轨道耦合强弱有关.为了更好的了解 La-Ir-Si 体系中近费米面 p-d 轨道耦合强弱情况,我们对比了 La-Ir-Si 体系中 Ir-d 态与 Si-p 态在各自化合物中归一化的分态态密度,如图 4 所示.由计算结果可知,不具有超导属性的 $\text{LaIr}_2\text{Si}_2\text{-lt}$ 在费米能级以上 1 eV 左右的地方出现强的反键局域峰,而其他三种体系则没有.对比三种超导体系,我们发现,超导转变温度越高的 LaIrSi_3 体系的 Ir-d 态与 Si-p 态在 $-6.0\text{ eV} - -3.0\text{ eV}$ 处出现了强的 p-d 轨道耦合,这种强的 p-d 轨道耦合促使该能量段上的 Ir-d 态在($-6.0\text{ eV} - -3.0\text{ eV}$)处出现了较强的耦合分裂.而超导转变温度较低的体系这种 p-d 轨道耦合

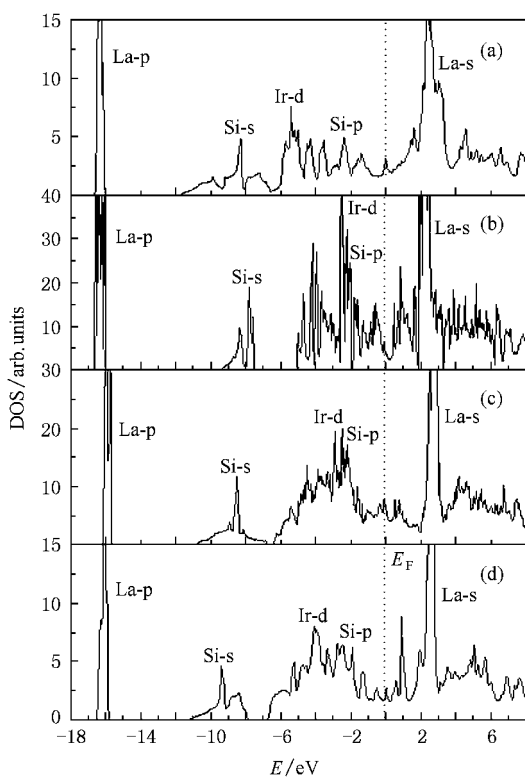


图3 La-Ir-Si 体系的四种异构体的总态密度(费米能级设为零点) (a) LaIrSi_3 ; (b) LaIrSi ; (c) $\text{LaIr}_2\text{Si}_2\text{-ht}$; (d) $\text{LaIr}_2\text{Si}_2\text{-lt}$

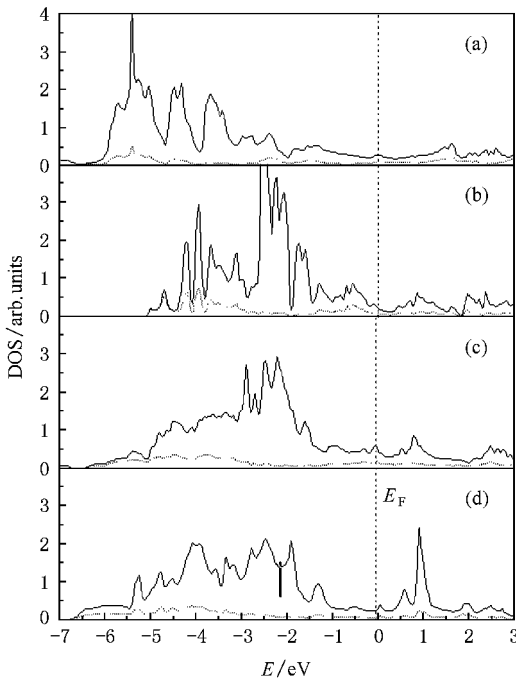


图4 La-Ir-Si 体系中单个 Ir-d 轨道与 Si-p 轨道分态密度比较图 (实线为 Ir-d 轨道态密度, 虚线为 Si-p 轨道态密度, 费米能级设为零点) (a) LaIrSi₃; (b) LaIrSi; (c) LaIr₂Si₂-ht; (d) LaIr₂Si₂-lt

分裂则比较弱. 因此, 我们认为, La-Ir-Si 体系的超导属性直接受制于 Ir 与 Si 在近费米面附近的 p-d 轨道耦合强度. 当 La-Ir-Si 体系中的 Ir 原子与 Si 原子的 p-d 轨道耦合减弱到一定程度时(如 LaIr₂Si₂-lt), 其超导消失. 由以上理论分析结果可知, 通过调制掺杂, 增强体系中 Ir-d 态在费米面附近的耦合强度即 Ir-d 态的耦合分裂, 有望进一步提高该体系的超导转变温度.

3.3. La-Ir-Si 体系的键合机理

为了进一步定量分析 Ir-d 态与 Si-p 态的耦合强弱与 La-Ir-Si 体系超导属性之间的关系, 我们采用了分子中的原子方法对四种体系键合过程中的电荷迁移进行了定量分析.

根据 Bader 的分子中的原子理论, 我们首先运用 FP-LAPW 方法计算得到体系的电荷密度, 在此基础上利用(1)和(2)式对其电荷分布进行拓扑分析. 其中 LaIr₂Si₂-ht 在 (010) 面上的电荷密度梯度场的计算结果如图 5 所示. 图中虚线即为电荷密度梯度为零的点构成的曲面与 (010) 平面的交线, 在三维空间上, 该梯度为零的面构成所谓的原子池 (basin). 利用这样的成键电荷的划分我们计算并统计了 La-Ir-Si

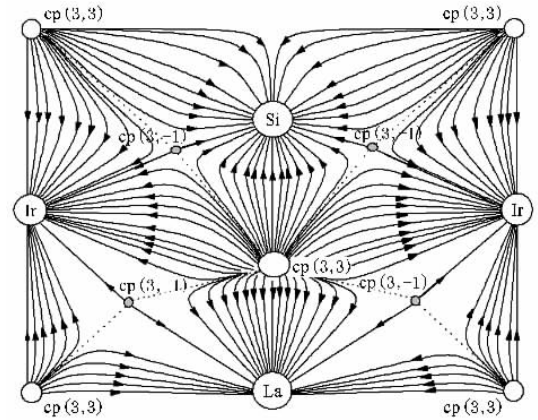


图5 LaIr₂Si₂-lt 在 (010) 面上的电荷密度梯度场 (箭头方向为电荷密度梯度的方向, 虚线为 $\nabla \rho(r) = 0$ 的点构成的平面与 (010) 平面的相交线)

体系中各原子 basin 中的电荷量, 计算结果如图 6 所示. 图中的负值表示相对原子电荷在成键过程中有电荷迁移进原子的 basin, 正值表示相对原子电荷在成键过程中有电荷迁移出原子的 basin, 成键前原子 basin 中的电荷量等于孤立原子的电子电荷量. 从图 6 可以看出: La-Ir-Si 体系中, La 迁移出的电荷量几乎不变, basin 电荷都为约 $+1.5e$, 说明 La 在 La-Ir-Si 体系中以离子形式存在. Ir 在所有四种体系中 basin 电荷都为负值, 说明在成键过程中都有电荷迁移进其原子池, 迁移进 Ir 原子的电荷平均值分别为 LaIrSi₃: $-2.60e$, LaIrSi: $-2.12e$, LaIr₂Si₂-ht: $-1.42e$, LaIr₂Si₂-lt: $-1.22e$. 四种体系按照迁移进 Ir 原子电子池的电荷量的大小排序如下: LaIrSi₃ ($T_c = 2.7\text{ K}$) > LaIrSi ($T_c = 2.3\text{ K}$) > LaIr₂Si₂-ht ($T_c = 1.58\text{ K}$) > LaIr₂Si₂-lt. 我们发现 Ir 原子的 basin 电荷与超导转变温度有如图 7 所示的关系, 即 La-Ir-Si 体系中 Ir 原子原子池迁移进电荷量的大小与其超导转变温度成近线性正比关系, 其线性拟合的结果为

$$Y = -0.25 + 1.04X, \quad (3)$$

其中 Y 是超导转变温度, X 是 Ir 原子迁移进电荷量的绝对值. 不具有超导属性的 LaIr₂Si₂-lt 体系中 Ir 原子迁移进电荷量最小. Si 在该体系中的 basin 电荷几乎与 Ir 成相反的趋势, 除 LaIrSi₃ 体系中个别 Si 外, basin 电荷都为迁移出电荷, 迁移出 Si 原子电子池的 basin 电荷平均值分别为 LaIrSi₃ 中 Si: $+0.80e$, LaIrSi: $+0.61e$, LaIr₂Si₂-ht: $+0.65e$, LaIr₂Si₂-lt: $+0.48e$. 不具有超导属性的 LaIr₂Si₂-lt 中 Si 原子迁移出 basin 的电荷统计平均值最小. 这种电荷迁移的

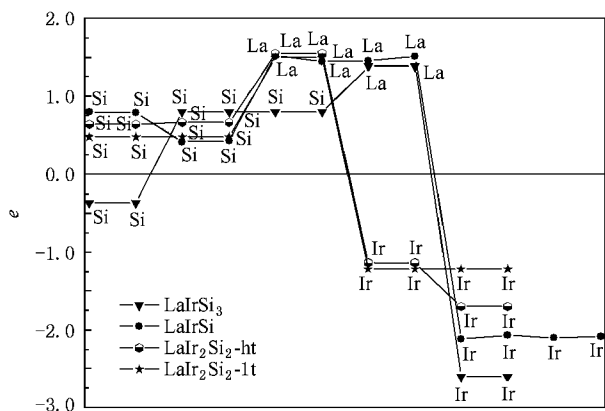


图6 La-Ir-Si 体系四种材料中各个原子 basin 中的电荷(e)统计表

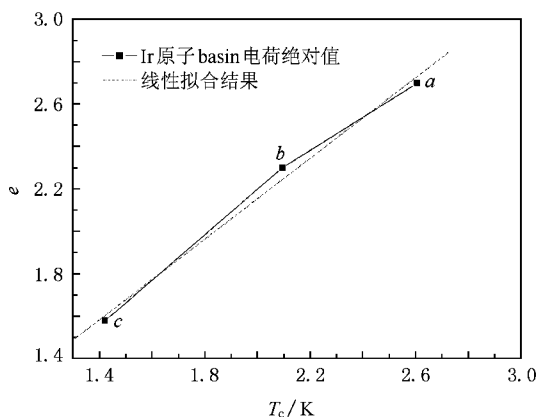


图7 La-Ir-Si 体系异构体中各 Ir 原子 basin 中的平均电荷(e)与超导转变温度的关系 (a) LaIrSi_3 ; (b) LaIrSi ; (c) $\text{LaIr}_2\text{Si}_2\text{-ht}$

主要原因在于 Ir 和 Si 的 p-d 轨道耦合, 由于 Ir-d 轨道电子具有较强的局域性, 即 d 轨道电子更加紧密的分布在 Ir 原子的周围, 使得 Si-p 轨道电子在与 Ir-d 轨道电子耦合的过程中向 Ir 原子的 basin 中迁移。值得指出的是, 本文尝试采用 AIM 理论的静态电荷转移的方式对 p-d 轨道耦合的强度进行定量的描述, 然而, 以上电荷迁移的结果只能反映 p-d 轨道耦合强度的一个侧面, 因为在电荷迁移过程中还有其他状态的混入。由 La-Ir-Si 体系的 basin 电荷分析可以得出以下结论, 在 La-Ir-Si 体系中, 超导属性与 Ir-d 和 Si-p 之间的 p-d 轨道耦合强度有关。超导的转变温度与迁移进 Ir 原子 basin 中的电荷量成近线性正比关系, 当迁移进 Ir 原子 basin 中的电荷量减小到一定程度时, 即 Ir-d 和 Si-p 之间的 p-d 轨道耦合减弱到一定程度时, 该体系的超导属性消失。基于以

上分析结果我们推测, 如果用另外一种能够跟 Ir-d 轨道电子耦合更强的元素来替换该体系晶胞中的某些 Si 原子, 进一步促进 Ir-d 轨道参与成键耦合的强度, 可以有效地提高该材料的超导转变温度。

4. 结 论

本文基于密度泛函理论的第一性原理方法, 研究了 La-Ir-Si 体系的电子结构与成键机理。通过对能带结构、态密度理论研究和 basin 电荷的键合分析, 我们发现, La-Ir-Si 体系的超导属性与该体系中过渡元素 Ir-d 态与 Si-p 态的 p-d 轨道耦合强度有关。超导的转变温度与体系中 Ir 原子迁移进 basin 中的电荷量成近线性正比关系, 当其体系中 Ir 原子迁移进 basin 中的电荷量减小到一定程度时, 该体系的超导消失。

[1] Pickett W E, Pickett W E, Papaconstantopoulos D A, Boyer L L 1987 *Phys. Rev. B* **35** 7252
 [2] Cava R J, van Dover R B, Batlogg B, Rietman E A 1987 *Phys. Rev. Lett.* **58** 408
 [3] Xiao Gang, Streitz F H, Gavrin A, Du Y W, Chien C L 1987 *Phys. Rev. B* **35** 8782
 [4] Boume L C, Crommie M F, Zettl A, zur Loye H C, Keller S W, Leary K L, Stacy A M, Chang K J, Cohen M L, Morris D E 1987 *Phys. Rev. Lett.* **58** 2337
 [5] Schlesinger Z, Collins R T, Kaiser D L, Holtzberg F 1987 *Phys. Rev. Lett.* **59** 1958
 [6] Ahilan K, Ning F L, Imai T, Sefat A S, Jin R, McGuire M A, Sales B C, Mandrus D 2008 *Phys. Rev. B* **78** 100501

[7] Takahashi H, Igawa K, Arii K, Kamihara Y, Hirano M, Hosono H 2008 *Nature* **453** 376
 [8] Sefat A S, McGuire M A, Sales B C, Jin R, Howe J Y, Mandrus D 2008 *Phys. Rev. B* **77** 174503
 [9] Chen L, Li H 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 922 (in Chinese) [陈丽、李华 2004 物理学报 **53** 922]
 [10] Wang C H, Mo W Q, Li S Y, Yu M, Ruan K Q, Yang H S, Cao L Z, Chen X H 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 1816 (in Chinese) [王翠焕、莫维勤、李世燕、余昊、樊荣、阮可青、杨宏顺、曹烈兆、陈仙辉 2002 物理学报 **51** 1816]
 [11] Chen Z P, Zhang J C, Cao G X, Cao S X 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 2150 (in Chinese) [陈镇平、张金仓、曹桂新、曹世勋 2002 物理学报 **51** 2150]

- [12] Liu L H , Dong C , Deng D M , Chen Z P , Zhang J C 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 769 (in Chinese) [刘丽华、董成、邓冬梅、陈镇平、张金仓 2001 *物理学报* **50** 769]
- [13] Xu J H , Watson-yang T J , Yu J , Freeman A J 1987 *Phys. Lett. A* **120** 489
- [14] Hamann D R , Mattheiss L F 1988 *Phys. Rev. B* **38** 5138
- [15] Yu J , Massidda S , Freeman A J 1988 *Phys. C* **152** 273
- [16] Chevalier B 1982 *Solid State Communications* **41** 801
- [17] Lejay P , Higashi I , Chevalier B , Etourneau J 1983 *Materials Research Bulletin* **19** 115
- [18] Braum H F , Engel N , Parthé E 1983 *Phys. Rev. B* **28** 1389
- [19] Klepp K , Parthé E 1982 *Acta Crysta B* **38** 1541
- [20] Andersen O K 1975 *Phys. Rev. B* **12** 3060
- [21] Blaha P , Schwarz K , Madsen G K H , Kvasnicka D , Luitz J 2001 *WIEN2K , An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties* (Austria : Techn. University Wien)
- [22] Perdew J P , Burke K , Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [23] Bader R F W 1990 *Atom in Molecule - A Quantum Theory* (UK : Oxford University)
- [24] Bader R F W , Anderson S G , Duke A J 1979 *J. Am. Chem. Soc.* **101** 1389
- [25] Bader R F W 1998 *J. Phys. Chem. A* **102** 7314
- [26] Bader R F W 1991 *Chem. Rev.* **91** 893

Electronic structure and bonding mechanism of La-Ir-Si : A first-principles study *

Liu Jun-Min^{1)†} Sun Li-Zhong^{1)‡} Chen Yuan-Ping^{1)‡} Zhang Kai-Wang^{1)‡} Yuan Hui-Qiu³⁾ Zhong Jian-Xin^{1)‡}

1) *Laboratory for Quantum Engineering and Micro-Nano Energy Technology , Xiangtan 411105 , China)*

2) *Faculty of Materials , Optoelectronics and Physics of Xiangtan University , Xiangtan 411105 China)*

3) *Physics department Zhejiang University , Hangzhou 310027 , China)*

(Received 10 January 2009 ; revised manuscript received 1 March 2009)

Abstract

Using first-principles method , we studied the electronic structure and the bonding mechanism of La-Ir-Si materials . The results of the band structure and the density of the states indicated that the superconducting property of the La-Ir-Si system is determined by the p-d coupling strength between the transition element Ir-d and Si-p states of the material . In order to quantitatively describe the p-d coupling strength , we calculated the charge transfer during the bond process of the materials using the atom-in-molecule method . The results revealed that the superconducting transition temperature T_C is linerly proportional to the atomic basin charges of Ir .

Keywords : La-Ir-Si , electronic structure , superconducting property , first-principles method

PACC : 7115A , 7430J , 7120H

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 10874143 , 10774127) and the Doctoral Fund of Ministry of Education of China (Grant No. 20070530008) .

† E-mail : lzsun@xtu.edu.cn

‡ E-mail : jxzhong@xtu.edu.cn