

六角结构 WC 和 MoC 的自洽能带、 电子压力和超导电性*

沈耀文 黄美纯

(厦门大学物理系)

1988 年 3 月 15 日收到

本文基于局域密度泛函理论 (LDF) 和 LMTO-ASA 方法, 计算了稳定的六角结构碳化钨和碳化钼的自洽能带结构, 总态密度和分波态密度. 在从头计算所得的理论参数基础上, 研究了电子的总压力和分波压力, 电子-离子相互作用常数 η , 电声子耦合常数 λ 和超导转变温度 T_c . 理论结果用实验的光发射谱和基态性质以及超导数据进行了验证.

一、引 言

hcp-WC 是具有类铂催化性能的优良催化剂^[1], 近年来在实验^[2]和理论^[3]两方面都对它进行了研究. 这类化合物的许多特性既与过渡金属不满的 d 壳层有关, 又与非金属元素及晶体结构有关. 在文献[4]中, 我们用 LMTO-ASA 方法计算了亚稳的 B₁ 结构 WC 和 MoC 的能带结构与超导电性, 为了对照不同晶体结构对能带的影响, 本文用与文献[4]中完全相同的计算条件, 计算了 hcp-WC 和 MoC 的电子能带结构, 分波态密度, 总态密度和超导转变温度. 并利用 Andersen 近年来发展的力定理^[5], 计算了两种结构中各原子球的电子分波压力.

二、理论概要与计算参量

1. 多原子元胞 LMTO-ASA 方法中, 考虑 h 个原子的元胞, 给定晶体结构和元胞体积 Ω , 各原子球半径 s_i 必须满足

$$\sum_i \left(\frac{4\pi}{3}\right) s_i^3 h_i = \Omega; \sum_i h_i = h. \quad (1)$$

(1)式中 s_i 的选择不是唯一的, 故计算化合物能带结构时, 不同作者有不同的半径比选择方案^[6-8], 我们按照文献[4]的方案, 即选择 s_i 使各原子球的有效电荷较小. 这是由于 ASA 近似只能计入晶体势中球对称部分, 非球对称部分完全忽略不计. 已经发现, 非球对称势对基态总能计算是重要的^[8]. 选择有效电荷尽量小的方案可以使被忽略的项所产生的误差小于我们所要的精度. 这样选择的原子球半径比接近中性原子半径

* 中国科学院科学基金资助的课题.

比。由确定 s_i 的原子球电荷密度 $n_i(r)$ 作为输入量, 解单电子 Kohn-Sham 方程以及 Poisson 方程, 得到新的电荷密度 $n'_i(r)$, 新旧电荷密度进行适当混合, 得到新的输入电荷, 继续迭代直到自洽^[9], 这一组自洽方程如下:

$$\begin{aligned} V_i(r) &= 2 \int \frac{n_i(\mathbf{r}') d\mathbf{r}'}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|} - \frac{2Z_i}{r} + \sum_{i'} \alpha_{ii'} \tilde{Z}_{i'} + u_{xc}[n_i(r)], \\ [-\nabla^2 + V_i(r)]\phi_j(r\mathbf{k}) &= E_j(\mathbf{k})\phi_j(r\mathbf{k}), \\ n'_i(r) &= \sum_{i\mathbf{k}}^{\text{occ}} |\phi_j(r\mathbf{k})|^2, \end{aligned} \quad (2)$$

式中 Z_i 是 i 原子的核电荷, \tilde{Z}_i 是 i 原子球的有效电荷, 即

$$\tilde{Z}_i = Z_i - \int_{\Omega_i} n_i(r) dr, \quad \alpha_{ii'} = - \sum_{\mathbf{R}}' \frac{2}{|\mathbf{R} - \mathbf{q} - \mathbf{q}'|}$$

是 Ewald 矩阵, \mathbf{q} 和 \mathbf{q}' 分别是元胞内 i 和 i' 原子球的位置矢量, u_{xc} 是交换关联势。

使用与能量无关的 MTO 为基矢, 对不可约布里渊区内任一 \mathbf{k} 点, 久期方程可表为

$$\begin{aligned} \sum_L (H_{L'L}^{\mathbf{k}} - E^{j\mathbf{k}} O_{L'L}^{\mathbf{k}}) a_L^{\mathbf{k}} &= 0, \\ H_{L'L}^{\mathbf{k}} &= \left[\frac{\omega(-) + E_v(1 + \omega^2(-)\langle\phi^2\rangle)}{\left(\frac{s}{2}\right)\phi^2(-)} \right]_{ll} \delta_{L'L} \\ &+ \left\{ \left[\frac{\omega(+) + E_v(1 + \omega(+)\omega(-)\langle\phi^2\rangle)}{\omega(+) - \omega(-)} \right]_{l'l'} + [\dots]_{ll} - 1 \right\} S_{L'L}^{\mathbf{k}} \\ &+ \sum_{L''} S_{L'L''}^{\mathbf{k}} \left[\frac{\omega(+) + E_v(1 + \omega^2(+)\langle\phi^2\rangle)}{2(2l+1)^2 s \phi^2(+)} \right]_{l''l''} S_{L''L}^{\mathbf{k}}, \\ O_{L'L}^{\mathbf{k}} &= \left[\frac{1 + \omega^2(-)\langle\phi^2\rangle}{\left(\frac{s}{2}\right)\phi^2(-)} \right]_{ll} \delta_{L'L} + \left\{ \left[\frac{1 + \omega(+)\omega(-)\langle\phi^2\rangle}{\omega(+) - \omega(-)} \right]_{l'l'} \right. \\ &\left. + [\dots]_{ll} \right\} S_{L'L}^{\mathbf{k}} + \sum_{L''} S_{L'L''}^{\mathbf{k}} \left[\frac{1 + \omega^2(+)\langle\phi^2\rangle}{2(2l+1)^2 s \phi^2(+)} \right]_{l''l''} S_{L''L}^{\mathbf{k}}, \end{aligned} \quad (3)$$

式中 L 是 $ilqm$ 的缩写, $\omega(+)$, $\omega(-)$, $\phi(+)$, $\phi(-)$ 和 $\langle\phi^2\rangle$ 都是势参数, E_v 是能量参数, $S_{L'L}^{\mathbf{k}}$ 是结构常数。

利用能带计算得到的参数, 如分波态密度 $N_{il}(E)$, 原子球面上径向波函数的对数微商, 势参数等, 可根据力定理计算电子分波压力^[9]:

$$\begin{aligned} 3P_{il}\Omega_i &= A_{il} \int^{E_F} N_{il}(E) dE + B_{il} \int^{E_F} N_{il}(E)(E - E_{ilv}) dE \\ &+ C_{il} \int^{E_F} N_{il}(E)(E - E_{ilv})^2 dE + D_{il} \int^{E_F} N_{il}(E)(E - E_{ilv})^3 dE, \\ A_{il} &= S_i \phi_{ilv}^2(S_i) \chi_{ilv}, \\ B_{il} &= 2\phi_{ilv}(S_i) \phi_{ilv}(S_i) S_i \chi_{ilv} - (2D_{ilv} + 1) + S_i^3 \phi_{ilv}^2(S_i), \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
C_{ll} &= S_l [\dot{\phi}_{ll\nu}^2(S_l) + \ddot{\phi}_{ll\nu}(S_l)\phi_{ll\nu}(S_l)] \chi_{ll\nu} + \frac{1}{S_l \phi_{ll\nu}^2(S_l)} \\
&\quad - \frac{\dot{\phi}_{ll\nu}(S_l)}{\phi_{ll\nu}(S_l)} [2D_{ll\nu} + 1] + 2S_l^3 \dot{\phi}_{ll\nu}(S_l)\phi_{ll\nu}(S_l), \\
D_{ll} &= \ddot{\phi}_{ll\nu}(S_l)\phi_{ll\nu}(S_l)S_l \chi_{ll\nu} + 2\langle \dot{\phi}_{ll\nu}^2 \rangle [2D_{ll\nu} + 1] \\
&\quad + S_l^3 \ddot{\phi}_{ll\nu}(S_l)\phi_{ll\nu}(S_l) + S_l^3 \dot{\phi}_{ll\nu}^2(S_l), \\
\chi_{ll\nu} &= [D_{ll\nu} + l + 1][D_{ll\nu} - 1] + [E_{ll\nu} - V_l(S_l) + U_{xc}[n(S_l)] \\
&\quad - \varepsilon_{xc}[n(S_l)]] S_l^2, \tag{4}
\end{aligned}$$

式中 $\phi_{ll\nu}(S_l)$, $\dot{\phi}_{ll\nu}(S_l)$, $\ddot{\phi}_{ll\nu}(S_l)$ 分别是原子球面上径向波函数对能量的零阶、一阶和二阶导数。

表 1 输入参数和控制参数

晶体结构	hcp-WC		hcp-MoC	
	W(74)	C(6)	Mo(42)	C(6)
晶格常数(au)	$a = 5.49344$ $c = 5.34504$		$a = 5.47643$ $c = 5.30824$	
芯电子数	68	2	36	2
原子价态	$5d^4 6s^2 \quad 2s^2 2p^2$		$4d^4 5s^2 \quad 2s^2 2p^2$	
原子球半径 (au)	2.90561	2.06647	2.87288	2.09676
径向网格点数	361	361	361	361
势的最大偏差	$< 5 \times 10^{-4}$		$< 5 \times 10^{-4}$	
原子球有效电荷	$-0.0138 + 0.0138$		$-0.0532 + 0.0532$	
最后一次迭代的	-32389.0153124		-8166.6537799	
总能变化 (Ry)	-32389.0162745		-8166.6548618	

表 2 hcp-WC 和 B₁-WC 的分波态密度

晶体结构 (au)		hcp-WC		hcp-MoC
		$a = 5.49344$	$c = 5.34604$	$a = 8.06914$
分波压力 (au)	W	s	0.0988	0.0741
		p	0.4116	0.6279
		d	-1.6945	-1.1588
		f	-0.4345	-0.2589
	C	s	0.4240	0.5322
		p	-0.5861	-0.6449
d		-0.0631	-0.1863	
$E_{\text{tot}}(\text{Ry})$		-32389.0153124		-32388.8419640

2. 计算参数

用 LMTO-ASA 方法计算 hcp-WC 和 MoC 能带所需的输入参数和控制参数如表 1 所示。其中原子球半径比,原子球径向网格点数,势的最大偏差等均与文献[4]相一致,原子球有效电荷则是自洽收敛的值,它随半径比改变而变化,应当注意,它不同于原子的离子性。

三、结果与讨论

1. hcp-WC 和 MoC 的能带结构分别如图 1(a), (b) 所示, 对应的总态密度和分波态密度则分别如图 2(a) 和 (b) 所示. 能带是在 IBZ 内 125 个均匀网格点上自洽迭代到收敛(即势的 $\text{DIST} < 5 \times 10^{-4}$) 所得的 $n_i(r)$ 作为输入量, 直接计算在 IBZ 对称轴上的本征值得到的. 由图可知, 两种化合物能带是十分相似的. 由能带图对照各分波态

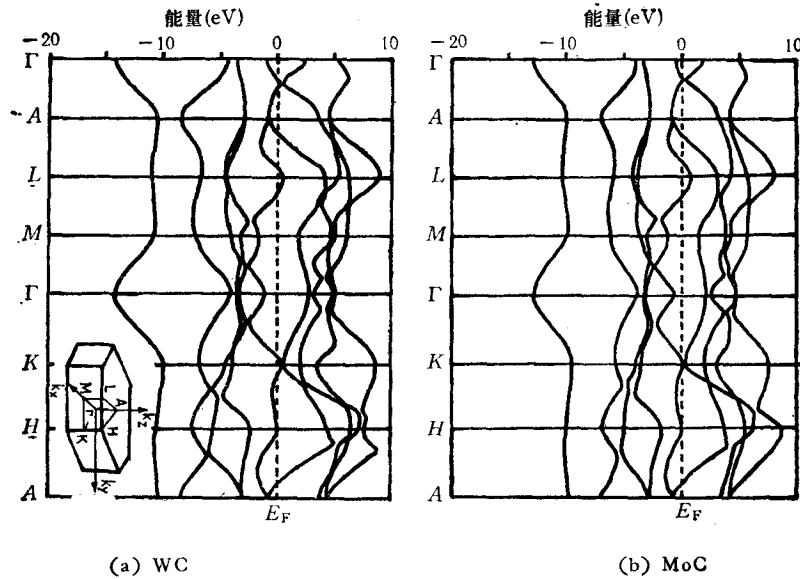


图 1 hcp-WC 和 MoC 的 LMTO 能带

表 3 电声子耦合常数 λ , 超导转变温度 T_c 及其计算参数

	HCP-WC		HCP-MoC		
	W	C	Mo	C	
PDOS	$N_s(E_F)$	0.11309	0.01523	0.05102	0.12308
	$N_p(E_F)$	1.24773	0.43752	0.46857	0.71374
	$N_d(E_F)$	4.51175	0.29039	16.16324	0.97320
	$N_t(E_F)$	0.15613		0.08273	
TDOS		6.77184		18.59559	
E_F		-0.01691		0.16110	
ω_{\log}		329	329	329	329
μ^*		0.0665		0.0946	
η_i		4.1344	0.60633	5.16735	1.36370
$M_i \langle \omega^2 \rangle_i$		17.2	14.3	15.2	14.3
λ_i		0.27201	0.04240	0.33996	0.09532
λ		0.31441		0.43528	
$T_c(\text{K})$		0.815		1.56	
$T_c^{\text{exp}}(\text{K})$		<1.28 ^[9]		8 ^{[9]*}	

* 对 hcp-MoC 仅 Mo_2C 有 T_c 的实验数据 8K, 仅供参考.

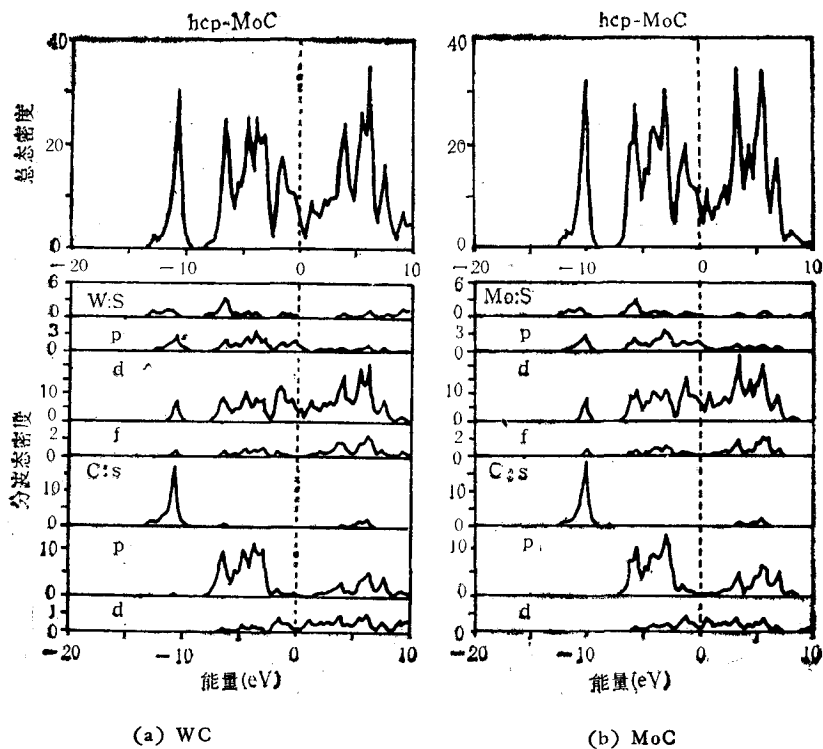
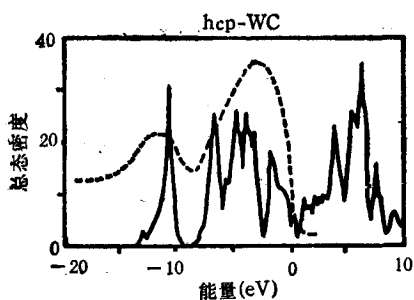


图2 hcp-WC 和 MoC 总态密度和分波态密度

密度可以直接分析各能带的分波结构。例如带隙以下的带主要由非金属的 s 态组成。而金属的 s, p, d 和 f 各分波态密度在上述能量范围内都有与此类似的态密度尖峰, 这表明上述金属各态与非金属 s 态之间有一定的杂化。显然最主要的杂化来自金属 d 态与非金属 p 态。这可以从它们各自分波态密度中都包含对方的类似态密度尖峰看出。

图3 hcp-WC 总态密度与光电子发射谱^[2]

2. 能带计算的合理性可以从下列三个方面得到检验。一是本文计算的总态密度随能量的分布直接与实验得到的光电子发射谱^[2]对照, 如图3所示。从非金属 s 态到 E_F 的能宽是 11eV , 而实验值是 12.5eV , 两者峰形基本相似。二是利用能带计算参数, 如分波态密度, 径向波函数在球面上的对数微商, 势参数等, 按(4)式计算了 hcp-WC 的电子分波压力与总压力, 再由总压力计算了它的基态力学性质, 如平衡晶格常数, 体模量, (纵)声波速率等, 与实验值基本一致(将另文发表)。

下面仅列出在实验格常数下 hcp-WC 与 B_1 -WC 的电子分波压力与总能量的计算结果, 如表2所示。由表2可知, hcp-WC 的总能量小于 B_1 -WC, 故其结构更稳定。主要原因是 W_d 态在 hcp 结构中提供了更大的负压力, 而非金属 C_p 提供的负压力在两种结构中差别不大。三是利用所得的能带参数, 费密面上的分波态密度, 自洽晶体势等, 采用与

文献[4]中相同的方法和 ω_{\log} , $M_i \langle \omega_i^2 \rangle$ 等参数, 在 McMillan 强耦合理论及 Gaspari-Gyorffy 刚性离子近似下, 计算了电子-离子相互作用常数 η , 电声子耦合常数 λ 以及超导转变温度 T_c , 所得结果列于表 3, 与文献[4]对照可知, 过渡金属的 f 分波态密度远小于 B₁ 结构, 故在 hcp 结构中对电子-离子相互作用常数 η_i 只有很小的贡献, 电声子耦合常数 λ 亦小, 于是 T_c 的理论计算值小于 2K, 这同已有的实验是相符合的。

- [1] R. B. Levy and M. Boudard, *Science*, **181** (1973), 547.
- [2] P. M. Stefan *et al.*, *Phys. Rev.*, **B29**(1984), 5423.
- [3] V. P. Zhukov and V. A. Gubanov, *Solid State Comm.*, **56**(1985), 51.
- [4] 沈耀文、黄美纯, 厦门大学学报(自然科学版), **25**(1986), 142.
- [5] H. L. Skriver, *LMT0 Method*, Springer-verlag, (1984).
- [6] O. K. Andersen *et al.*, *Pure and Appl. Chem.*, **52** (1979), 93.
- [7] Sushil Satpathy, *Phys. Rev.*, **B33**(1986), 8706.
- [8] N. E. Christensen, *Phys. Rev.*, **B29**(1984), 5547.
- [9] L. E. Toth and J. Zbasnik, *Acta Met.*, **16**(1968), 1177.

SELF-CONSISTENT BAND STRUCTURE, ELECTRONIC PRESSURE AND SUPERCONDUCTIVITY IN HCP-WC AND MON

SHEN YAO-WEN HUANG MEI-CHUN

(Department of Physics, Xiamen University)

ABSTRACT

The self-consistent band structure, total and partial density of states for the stable compounds hcp-WC and MoC are calculated by the LMTO-ASA method based on Kohn-Sham's LDF theory. On the basis of theoretical parameters obtained from our ab initio calculations, the total and partial electronic pressure, the electron-ion interaction constant η , electron-phonon coupling constant λ and superconducting transition temperature T_c are studied. The theoretical results have been verified by both the experimental photoemission spectra and ground-state properties, as well as the superconductivity data.