

类 MgB_2 硼化物晶体电子结构比较研究

柴永泉^{1,2)} 靳常青¹⁾ 刘邦贵¹⁾

1) 中国科学院物理研究所, 北京 100080)

2) 廊坊师范学院物理系, 廊坊 065000)

(2003 年 2 月 26 日收到 2003 年 3 月 11 日收到修改稿)

应用准确的第一原理方法, 对 8 种类 MgB_2 超导体结构的二硼化物进行了电子结构比较研究, 发现其中的超导体具有特殊的能带属性, 对其在高压下态密度的变化情况做了对照.

关键词: 硼化物, 态密度, 能带, 高压

PACC: 7470, 7120C, 7125P, 6250

1. 引言

2001 年初发现超导临界转变温度(T_c)39K 的 MgB_2 新超导体^[1], 引起世界超导界的极大关注. MgB_2 的结构属六方晶系, 在两个石墨结构的 B 原子层之间有一个 Mg 原子层. 研究表明, MgB_2 的超导电性源于 B 原子层. 热力学参量的测量表明, MgB_2 是典型的第 II 类超导体, 其下临界磁场约为 0.03T, 上临界磁场约为 10T. 关于其超导机理, B 同位素效应的实验结果表明, MgB_2 是以声子为主要耦合机理的 BCS 类超导体, 其超导电性源于 B 原子层电声相互作用. 能带结构的理论计算也证实了这些观点.

MgB_2 在已经发现的常规超导材料中临界转变温度最高, 同时具有稳定的化学性质. 按照传统的 BCS 超导理论, 它预示着在含有超轻元素体系的化合物中发现具有更高 T_c 超导材料的前景. 人们预测原子质量很轻的 B 可以有很高的晶格振动频率

和超导临界温度, 含 B 化合物在超导性方面潜力仍然很大. 本文用全势线性缀加平面波(FPLAPW)方法, 对 8 种类 MgB_2 超导体结构的硼化物进行了计算. 通过比较研究了具有超导属性硼化物电子结构的特征, 这将有助于对硼化物超导体的进一步探索.

2. 计算过程与所用参数

本文所选类 MgB_2 硼化物部分已有文献报道^[2-4], 但所采用的计算方法和程序不同, 目的也不尽相同. 为了便于系统地比较此类结构的硼化物, 我们统一使用高精度密度泛函方法进行研究, 并运用 WIEN2K 程序^[5], 选择交换势为 PBE96, 分离能为 -6.0 Ryd, $R_{MT} \times K_{max} = 8$, k 点数为 6000. 各个硼化物晶体晶格常数及计算得到的费米能、原胞体积等结果列于表 1. 表 1 所列硼化物的对称操作均为 $P6/mmm$ 空间群($\alpha = 90^\circ, \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$), 原胞原子占位为 $(0, 0, 0), (1/3, 2/3, 1/2), (2/3, 1/3, 1/2)$.

表 1 类 MgB_2 硼化物晶格参数

晶格常数 a /a.u.	晶格常数 c /a.u.	c/a	金属原子 外层电子结构	T_c/K	费米能/eV	原胞体积 /a.u. ³
BeB ₂	5.49	5.41	0.985	2s ²	—	0.6131
NaB ₂	5.70	8.15	1.430	3s ¹	—	229.318
MgB ₂	5.83	6.66	1.142	3s ²	39	0.4841
AlB ₂	5.68	6.15	1.083	3s ² 3p ¹	—	171.831
ZrB ₂	5.98	6.67	1.115	4d ² 5s ²	5.5	0.8277
NbB ₂	5.89	6.17	1.048	4d ⁴ 5s ¹	0.62	185.373
MoB ₂	5.76	6.01	1.043	4d ⁵ s ¹	?	172.683
TaB ₂	5.79	6.20	1.071	4f ¹⁴ 5d ³ 6s ²	9.5	180.003

从表 1 可知:位于元素周期表中第 2 周期的 Na, Mg, Al 和位于第 5 周期的 Zr, Nb, Mo, 其二硼化物的 c/a 、费米能、原胞体积都随其元素序数的增加而减小.

按照弱耦合 BCS 理论, 超导临界温度 T_c 的公式^[11]为

$$k_B T_c = 1.14 \hbar \theta_D \exp \left[- \frac{1}{N(0)U} \right],$$

式中 $N(0)$ 为费米面上的态密度, U 为电声耦合常数,

$$\theta_D = \frac{\hbar v}{k_B} \left(\frac{6\pi^2 N}{V} \right)^{1/3},$$

表 2 类 MgB_2 硼化物 DOS 在 E_F 处的比较

	BeB_2	MgB_2	NaB_2	AlB_2	ZrB_2	NbB_2	MoB_2	TaB_2
总 DOS(states/eV)	0.4764	0.7167	0.9953	0.3716	0.2991	1.0144	1.5203	0.9544
B DOS(states/eV)	0.1781	0.2852	0.4352	0.0826	0.0408	0.1503	0.2441	0.1713
B DOS/%	37.4	39.8	43.7	22.2	13.6	14.8	16.1	17.9

从表 2 可以清楚地看到 MgB_2 与其他二硼化物的不同, B 原子在 MgB_2 中对总 DOS 的贡献较大, Mg 的贡献相比最小, 相对而言, Mg 在这里差不多起到了类似高温超导体中电荷库的作用. 而其他几种二硼化物中的金属原子在化合物中作用较大. 图 1 中各 DOS 分布的差异, 主要来自各个硼化物的晶体常数和价电子的多少. 比如 AlB_2 的价电子是 9 个, 而 NaB_2 的价电子是 7 个. 而价电子相同的 MgB_2 和 BeB_2 , 晶格常数比(c/a)相差较大, 所以造成 BeB_2 与 MgB_2 的超导属性方面的不同.

3.1. 能带结构比较

图 2 为 8 种二硼化物的能带结构图. 从图 2 可以看到: BeB_2 , NaB_2 , AlB_2 与 MgB_2 大致相同, 其他 4 种与 MgB_2 差别较大, 而这些差异主要是因为这些硼化物的价电子数和原胞体积不同造成的. BeB_2 , NaB_2 , AlB_2 , MgB_2 , NbB_2 , TaB_2 和 MoB_2 在费米面附近都有近似半满的能带, 但其中只有部分有近满和近空的能带. 可以发现 MgB_2 和 NaB_2 的能带中有两条近似半满的金属能带. 观察费米面处的 Γ 点, 只有 MgB_2 还有两条几乎填满的能带, NaB_2 也有两条空穴型能带, 但远没有填满. 因此, MgB_2 具有典型的空穴型载流子.

图 3 为 NaB_2 和 MgB_2 中金属原子的特征能带

v 为声速, N 和 V 分别为其原胞中的原子数目和体积.

从 T_c 公式可以看出, 在 BCS 理论框架中临界温度 T_c 与原子质量、费米面态密度等有关. 一般原子质量小、费米面态密度大时, T_c 较高.

3. 态密度的比较

图 1 为 8 种二硼化物的态密度(DOS)图. 计算了 8 种类 MgB_2 硼化物的 DOS. 8 种硼化物在 E_F 处 DOS 分布情况见表 2.

图 4 为 MgB_2 和 NaB_2 中 B 原子 p 态电子的特征能带图. 可以发现在费米面附近 NaB_2 和 MgB_2 金属能带主要是 B 原子中 p 态电子的贡献, 而 Na 和 Mg 对此能带的贡献非常小. 此外 B 原子 p 态电子的两条特征能带为亚满的空穴带, 并且这两条能带在费米面附近越过 Γ 点, 但 NaB_2 远没有填满, 而 MgB_2 的相应能带几乎填满. 综上所述, 可以看出, 之所以 MgB_2 具有明显的超导属性与这两条 B 原子的近满空穴带有关, 换言之, MgB_2 的超导属性主要决定于 B 原子. 因此似乎类 MgB_2 结构的硼化物具有超导能带结构的基本特征是: B 原子的能带在费米面附近有金属带, 同时有近满的 B 特性空穴带, 使得在 Γ 点附近有典型的空穴载流子.

3.2. 在高压下变化

压力可以作为一种非常有效的手段调节材料的物理特性, 特别是对于超导电性的原位作用, 可以为配对机理的类型提供非常重要的信息. 考虑在高压下类 MgB_2 的性质会发生变化^[6-10], 为此取体积压缩比为 -15%, c/a 压缩 4%, 对类 MgB_2 的电子结构进行了重新计算^[5]. 图 5 为 MgB_2 体积压缩 15% 前后 DOS 的比较. 表 3 为压缩体积 15% 后费米能 E_F 、费米能级处的 DOS(E_F) 的变化情况.

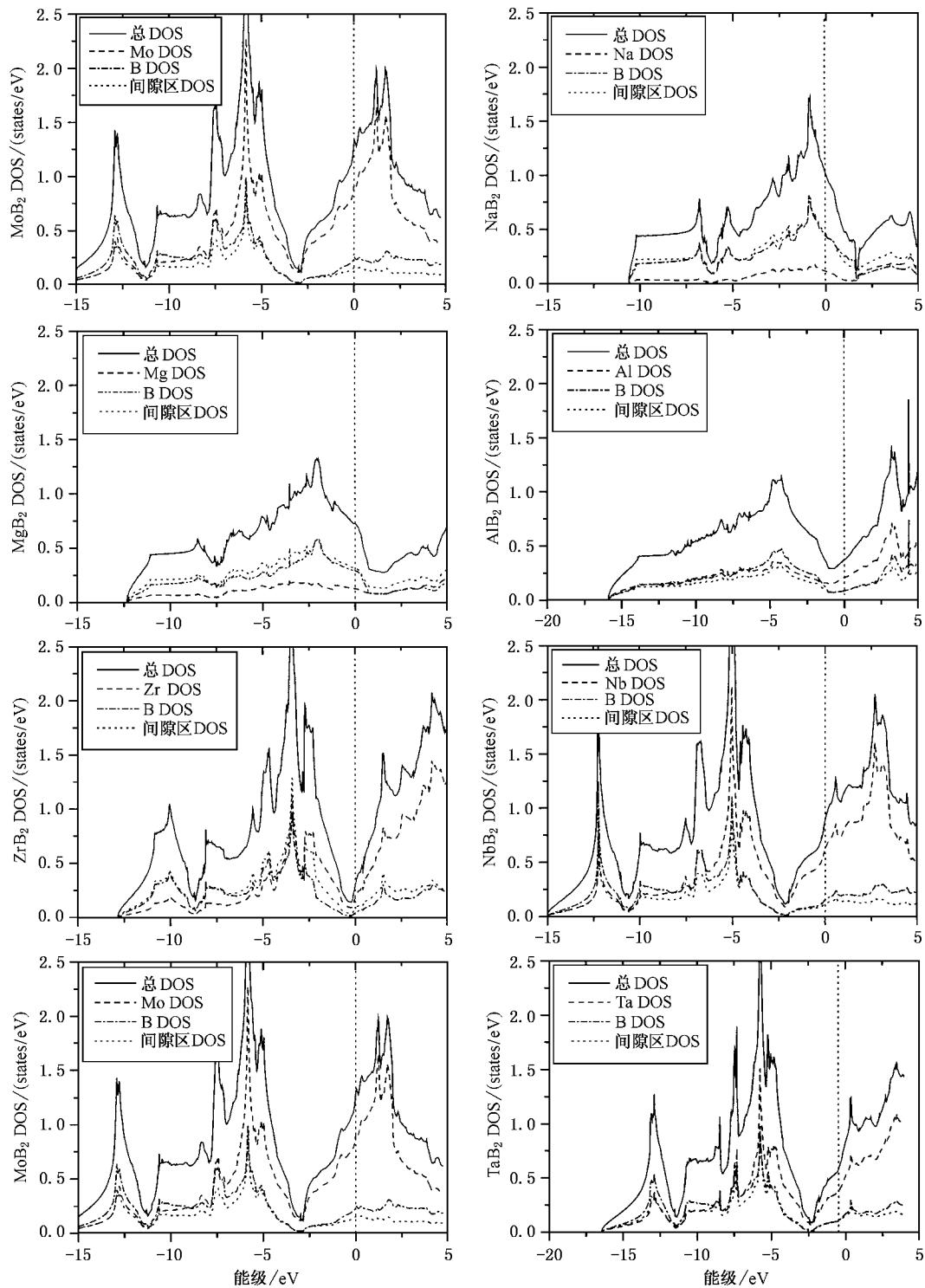


图 1 8种二硼化物的 DOS 图

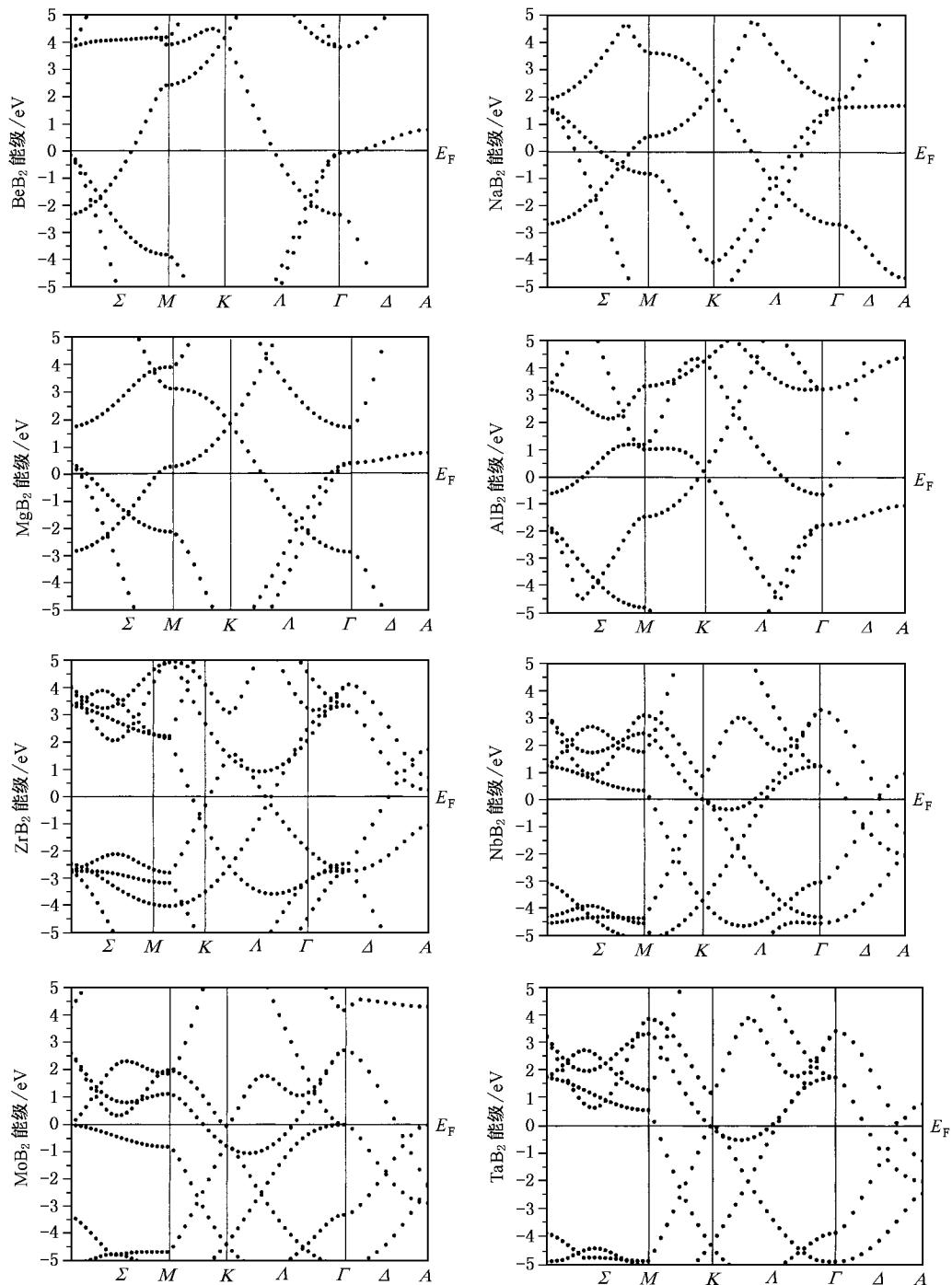


图 2 8 种二硼化物的能带结构图

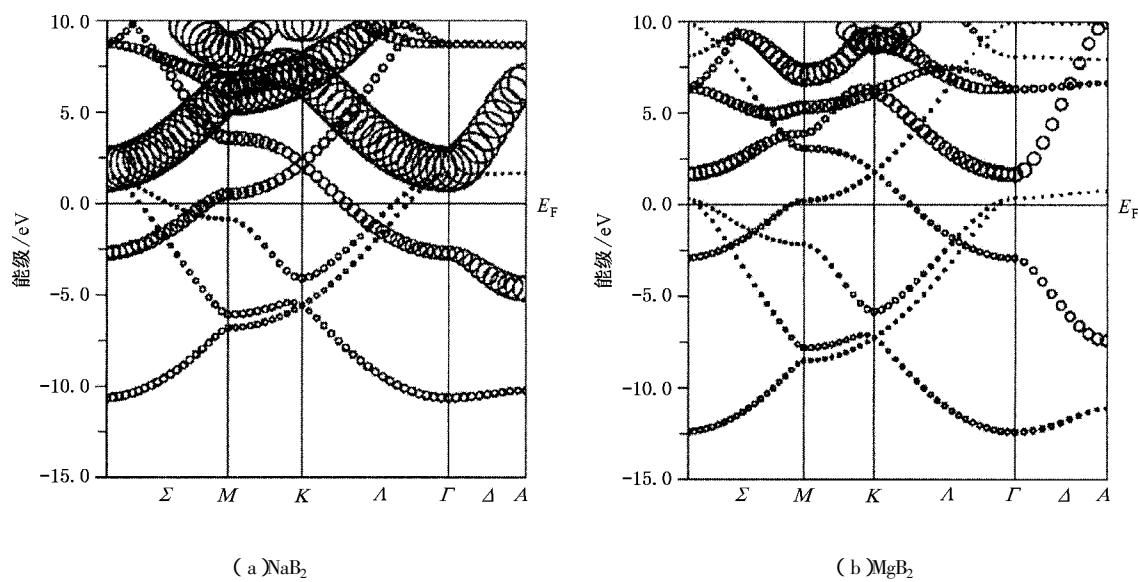


图3 金属原子的特征能带图

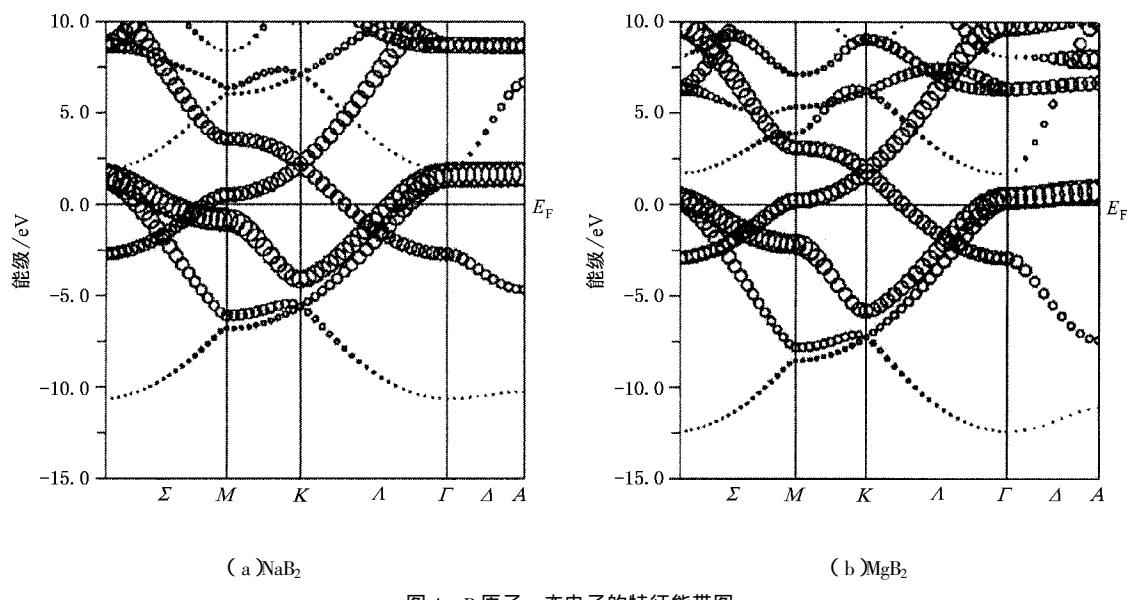
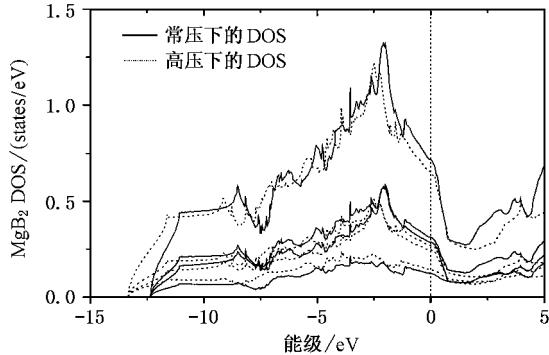
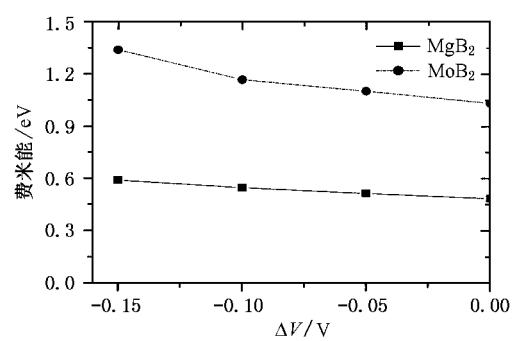


图4 B原子p态电子的特征能带图

图5 MgB_2 压缩 15% 前后的 DOS 比较图6 体积压缩后 MgB_2 和 MoB_2 费米能级的变化

总的看来,几种硼化物的费米能级随体积的压缩而增加,而费米能级的 DOS 随体积的压缩而减小,并且 MgB_2 的费米能级变化最小.图 6 为体积压

缩后 MgB_2 和 MoB_2 费米能级的变化情况;图 7(a)和(b)为体积压缩后 MgB_2 和 MoB_2 DOS 的变化情况.

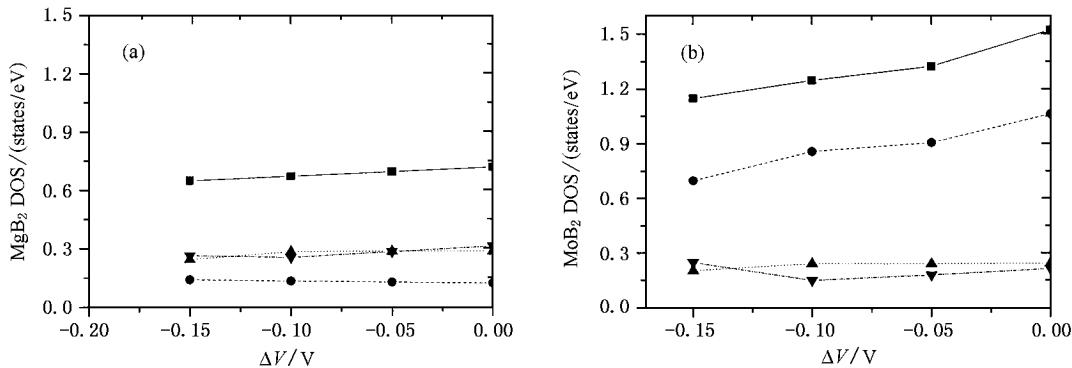


图 7 体积压缩后 MgB_2 和 MoB_2 DOS 的变化 ■为总 DOS ●为 Mo DOS ▲为 B DOS ◆为间隙区 DOS

表 3 体积压缩 15% 后费米能 E_F 、费米能级处的 DOS($n(E_F)$)的变化

	MgB_2	BeB_2	NaB_2	AlB_2	ZrB_2	NbB_2	TaB_2	MoB_2
$(\Delta E_F/E_F)\%$	21.690	22.699	37.798	27.716	30.981	31.767	26.691	29.454
$(\Delta n(E_F)/n(E_F))\%$	-9.079	-15.774	-7.982	-25.033	-11.791	-30.481	-22.171	-24.533

从计算的结果可以看出, MgB_2 与 MoB_2 两种硼化物在体积压缩后, 费米能级升高, 总 DOS 减小, Mg DOS 略有升高, Mo DOS 减小, 两种硼化物 B 的 DOS 也略有减小, DOS 的减小导致 T_c 下降.

4. 结 论

到目前为止, 这 8 种类 MgB_2 超导体结构的硼化物中, 只有 MgB_2 具有较高的 T_c , 而其他几种即便有超导电性, 其 T_c 也非常小. 结构相同的 8 种二硼化

物有如此大的不同, 可能主要是它们的晶格常数和价电子的不同所致^[2,11]. 通过能带结构的比较, 发现具有明显超导属性的 MgB_2 的能带图在费米面附近有金属带, 在 Γ 点附近有近满的空穴带越过费米面, 需要指出的是这两个能带主要是 B 原子 p 态电子的贡献, 这可能是类 MgB_2 结构硼化物具备超导属性的条件. 压力下 8 种类 MgB_2 超导体结构硼化物的属性变化情况可为高压下超导材料的探索提供参考.

- [1] Nagamatsu J *et al* 2001 *Nature* **410** 63
- [2] Singh P P 2001 *Phys. Rev. Lett.* **87** 87004
- [3] de la Mora P, Castro M and Tavizón G 2002 cond-mat/0205291
- Medvedeva N I *et al* 2001 *Phys. Rev. B* **64** 20502
- Yang F *et al* 2002 *Chin. Phys. Lett.* **19** 1336
- [4] Muzz L E, Avdeev M, Lawes G, Haas M K, Zandbergen H W, Ramirez A P, Jorgensen J D and Cava R J 2002 cond-mat/0206006
- [5] Blaha P, Schwarz K, Madsen G K H, Kvasnicka D and Luitz J 2001 WIEN2K, *An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties* (Austria: Karlheinz Schwarz, Techn. Universit at Wien)
- [6] Kortus J, Mazin I I, Belashchenko K D, Antropov V P and Boyer L L 2001 *Phys. Rev. Lett.* **86** 4656
- [7] Loa I and Syassen K 2001 *Solid State Commun.* **118** 279
- [8] Li S C, Zhu J L, Yu R C, Li F Y, Liu Z X and Jin C Q 2001 *Chin. Phys.* **10** 338
- [9] Jin C Q, Li S C, Zhu J L, Li F Y, Liu Z X and Yu R C 2002 *J. Mat. Res.* **17** 525
- [10] Liu Z X, Jin C Q, You J Y, Li S C, Zhu J L, Yu R C, Li F Y and Su S K 2002 *Chin. Phys. Lett.* **19** 120
- [11] Zhang Q R 1992 *High Temperature Superconductivity* (Hangzhou: Zhejiang University Press) [张其瑞主编, 高温超导电性(杭州: 浙江大学出版社)]

Comparative study on electronic structures of MgB_2 -like borides

Chai Yong-Quan^{1,2)} Jin Chang-Qing¹⁾ Liu Bang-Gui¹⁾

¹⁾ *Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China*

²⁾ *Department of Physics, Langfang Normal School, Langfang 065000, China*

(Received 26 February 2003; revised manuscript received 11 March 2003)

Abstract

The accurate first-principle method was used to calculate the electronic structures of eight MgB_2 like borides at ambient and under high pressure conditions. Their electronic structures were compared with each other. The results may be helpful to modulate physical properties of the borides under high pressure.

Keywords : boride, density of states, energy band, high pressure

PACC : 7470, 7120C, 7125P, 6250