

新型超导材料 MgCNi_3 的电子结构与超导电性研究*

陈 丽^{1,2)} 李 华¹⁾

¹⁾ 山东大学物理与微电子学院, 济南 250100)

²⁾ 临沂师范学院物理系, 临沂 276005)

(2002 年 10 月 23 日收到, 2003 年 6 月 23 日收到修改稿)

用 MS- $X\alpha$ 方法研究了非氧化物超导材料 MgCNi_3 的电子结构. 研究结果显示, 态密度分布曲线的主峰靠近 Fermi 面, 主要来自于 Ni 的 d 电子的贡献. 用 T ($T = \text{Co}, \text{Mn}, \text{Cu}$) 替代 MgCNi_3 中的部分 Ni 形成化合物 MgCNi_2T , 替代使 Ni 的价电子数减小, 价态发生变化, Fermi 面处态密度 $N(E_F)$ 减小. 计算结果表明, 无论是电子掺杂 (Cu) 还是空穴掺杂 (Co, Mn), MgCNi_3 的超导电性都被抑制; Mn 掺杂比 Co 掺杂更快地抑制超导电性, Co 是作为空穴掺杂而不是作为磁性杂质掺杂去抑制超导.

关键词: 电子结构, 态密度, 超导电性

PACC: 7425, 7470

1. 引 言

最近, 氧化物超导体^[1,2]和非氧化物新型超导体^[3,4]的电子结构有了新的研究发现. 引起人们关注的是钙钛矿结构的非氧化物超导材料 MgCNi_3 . He 和 Huang 等人^[5]报道了金属间化合物 MgCNi_3 在 8K 以下具有超导电性, 他们认为由于 MgCNi_3 含有较多的 Ni, 因而它可能具有铁磁相. 但后来, Huang 等人认为在 2—295K 范围内 MgCNi_3 无磁结构转变. Dugdale 和 Jarlborg^[6]认为 MgCNi_3 是普通类型的超导体, T_c 不受磁相互作用的影响. Singh 和 Mazin^[7]报道了在 MgCNi_3 中存在较强的电-声子相互作用. Shim 等人^[8]研究了反钙钛矿 MgCNi_3 的电子结构, 并且认为它的超导电性可以用普通的 BCS 声子机理描述. Kim 等人^[9]用第一性原理研究了 d 带空穴 (Co 和 Fe) 的掺杂对 MgCNi_3 的电子结构、磁性和超导电性的影响. 随着 Co 和 Fe 在 Ni 晶位掺杂量的增多, $\text{MgCNi}_{3-x}T_x$ ($T = \text{Co}, \text{Fe}$) 将变成顺磁和铁磁相.

本文用 MS- $X\alpha$ 方法研究新型的非氧化物超导材料 MgCNi_3 的电子结构. 研究结果显示, 态密度 (DOS) 分布曲线的主峰靠近 Fermi 面, 主要来自于

Ni 的 d 电子的贡献. 我们用 T ($T = \text{Co}, \text{Mn}, \text{Cu}$) 替代 MgCNi_3 中的部分 Ni 形成化合物 MgCNi_2T . 替代使 Ni 的价电子数减小, 价态发生了变化, Fermi 面处的 DOS $N(E_F)$ 减小. 把 Co 的掺杂结果与 Mn 的掺杂结果作了比较, 两者的掺杂都是引入空穴, 使电荷转移 (电中性条件决定), 其效果直接影响了 Ni 的 d 电子对 DOS 的贡献. 我们发现引入的 d 带空穴越多, 化合物在 Fermi 面处的 DOS $N(E_F)$ 就越小. 由于 T_c 强烈地依赖于 $N(E_F)$ 的大小, $N(E_F)$ 的减小将使 T_c 降低, 所以 Mn 的掺杂比 Co 的掺杂更快地抑制了超导电性. 我们认为 Co 是作为空穴掺杂而不是作为磁性杂质掺杂去抑制超导电性. 电子掺杂 (Cu) 同样会减小 Ni 的 d 电子对 DOS 的贡献. 因此, 无论是电子掺杂 (Cu) 还是空穴掺杂 (Co, Mn), MgCNi_3 的超导电性都被抑制. 另外, 本文还讨论了与超导电性有关的其他一些性质.

2. 模 型

MgCNi_3 具有立方钙钛矿结构. 等价的 8 个 Mg 原子占据晶位 $(\pm \frac{1}{2}a, \pm \frac{1}{2}a, \pm \frac{1}{2}a)$, 其位于立方体的 8 个顶角. 等价的 6 个 Ni 原子位于立方体的面

* 国家高技术研究发展计划 (批准号 2002AA324050) 和国家自然科学基金 (批准号 59971026) 资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: tsjemail@tom.com

心,占据晶位 $(0, \pm \frac{1}{2}a, 0)$, $(\pm \frac{1}{2}a, 0, 0)$ 和 $(0, 0, \pm \frac{1}{2}a)$. C 原子位于立方体的中心位置 $(0, 0, 0)$. Co, Mn 和 Cu 替代面心的部分 Ni, 形成化合物 MgCNi₂T ($T = \text{Co, Mn, Cu}$). 选择晶格常数为 7.2 a.u.^[9], C, Mg 的半径分别为 1.3 和 2.0 a.u., 替代原子的半径为 2.2 a.u.^[9] 我们分别取 Mg 和 C 原子的价电子为 $2p^6 3s^2$ 和 $2s^2 2p^2$, Ni, Co, Mn 和 Cu 原子的价电子分别为 $3d^8 4s^2$, $3d^7 4s^2$, $3d^5 4s^2$ 和 $3d^{10} 4s^1$. 采用 Schwarz 给出的 α 值^[10], Ni, Co, Mn 和 Cu 的最大分波数为 3, C 和 Mg 最大分波数为 2. 在 MS-X α 计算中, MgCNi₃ 晶胞中原子被看成中性原子簇进行计算.

3. 结果与讨论

MgCNi₃ 的 DOS 曲线示于图 1. 在 Fermi 面上及 Fermi 面附近, DOS 几乎全部来自于 Ni 的 d 电子的贡献, 这说明 Ni 的 3d 电子在 MgCNi₃ 中对超导起重要贡献. 表 1 列出各组分在 E_F 上的值, Ni 的 $N(E_F)$

(在 E_F 处的 DOS 值)为 5.21 arb. units, 对总 DOS 的贡献为 96.8%, 而其值几乎全部来自于 Ni 的 d 电子的贡献. Dugdale 的计算结果中有 85.7% 的 DOS 来自于 Ni 的贡献, 且 Ni 的 d 电子占了相当大的比例. Ni 的 d 电子与 C 的 p 电子轨道产生了强烈的杂化作用. 由于 Fermi 面非常靠近 DOS 的主峰, 因此, 起主导作用的 Ni 的价电子的多少将对 DOS 的贡献非常敏感.

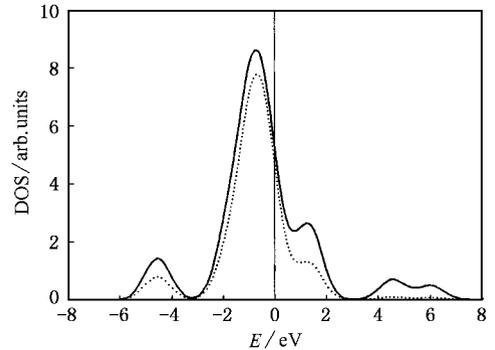


图 1 MgCNi₃(——)和 Ni(.....)的电子 DOS

表 1 各原子各组分在 E_F 处的 DOS(E_F)

	本文计算结果/arb. units					文献 [6] 的计算结果(Ryd cell) ⁻¹					
	s	p	d	f	总值/%	s	p	d	f	总值/%	
Mg	0.01	0.05	0.04	0.00	0.10(1.9)	Mg	0.1	2.0	0.5	0.1	2.7(5.7)
C	0.00	0.05	0.02	0.00	0.07(1.3)	C	0.2	3.6	0.1	0.2	4.1(8.6)
Ni	0.18	0.13	4.27	0.01	5.04(96.8)	Ni	1.0	2.8	36.3	0.3	40.4(85.7)

根据 McMillan^[11]的表示式

$$T_c = \frac{\Theta_D}{1.45} \exp \left[- \frac{1.04(1 + \lambda)}{\lambda - \mu^*(1 + 0.62\lambda)} \right], \quad (1)$$

其中 Θ_D 为德拜温度, λ 为麦克米兰电-声子耦合常数, 其定义为

$$\lambda = \int_0^{\hbar\omega_c} \alpha^2 F(\omega) \frac{d\omega}{\omega}, \quad (2)$$

$F(\omega)$ 为声子态密度, α 为平均电-声子相互作用强度, μ^* 为电子库仑排斥赝位势, λ 可写为

$$\lambda = \sum_i (\eta_i / M_i < \omega_i^2 >) \propto N(E_F), \quad (3)$$

其中 i 对所有原子进行求和, M_i 为原子的质量, 声子频率为 ω_i , 矩阵元 η_i 是电子的贡献^[12]. 在 MgCNi₃ 中较大的 $N(E_F)$ 是由于 η_i 的贡献, 而 η_i 依赖于 Ni d 到 f 的散射. 如 μ^* 取 0.13^[11], T_c 取 8K, 德拜温度取 300 和 400K 分别进行计算. 根据 McMillan 的表示

式算出的 λ 值分别为 0.75 和 0.62. 前者更接近于 He 等人^[5] 确定的值 ($\lambda = 0.77$). 用斯托纳判据^[13] $N(E_F)I_x > 1$ 来讨论磁性, 这里 $N(E_F)$ 是在 E_F 处的顺磁 DOS, I_x 是交换耦合积分. Ni 的 I_x 由 Janak^[13] 的计算给出, 我们选取 I_x 为 0.5 eV^[9]. 由计算可给出 MgCNi₃ 的 $N(E_F)$ 值约为 1.78 state/eV atom. 因此, $N(E_F)I_x$ 为 0.89. 由于它不满足 $N(E_F)I_x > 1$, 所以我认为 MgCNi₃ 不是铁磁相, 但实验证明它具有超导电性. 由 (1) 和 (3) 式不难看出 $N(E_F)$ 高有利于提高 T_c , 反之, 将降低 T_c .

Co 和 Mn 掺杂到 MgCNi₃ 中引起空间结构对称性发生变化, 使其从空间点群 O_h 变化到 D_{4h} , 因此将引起电荷转移及 DOS 分布发生变化. 图 2 给出 MgCNi₂Co 的 DOS 分布曲线. 在 E_F 处 MgCNi₂Co 的 DOS 比 MgCNi₃ 的小, 且 d 电子对 DOS 贡献很小. 在

E_F 处 DOS 主要来自于 C 和 Mg 的 p, d 电子的贡献. 图 3 给出 $MgCNi_2Mn$ 的 DOS 分布曲线. 在 E_F 处 $MgCNi_2Mn$ 的 DOS 与 $MgCNi_2Co$ 的 DOS 相比要小得多, 且 d 电子对 DOS 贡献甚小. 在相同的比例掺杂下, 由于 Co 和 Mn 的 d 带空穴数不一样, 所以两者的掺杂引起系统的 E_F 位置不同.

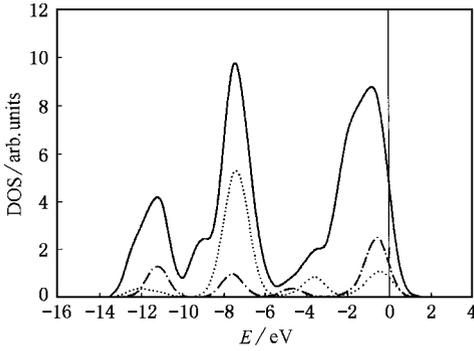


图 2 $MgCNi_2Cd$ (——) $\lambda N(E_F)$ (.....) 和 Cd (- - -) 的电子 DOS

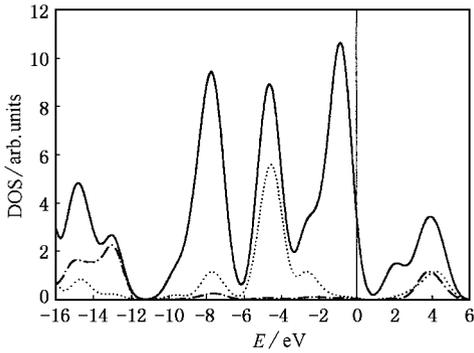


图 3 $MgCNi_2Mn$ (——) $\lambda N(E_F)$ (.....) 和 Mn (- - -) 的电子 DOS

表 2 每种化合物的 $N(E_F)$ (arb. units), 各替代原子在各种化合物中的价电子数及价态

	$N(E_F)$	组分	价电子数	价态
$MgCNi_3$	5.21	5.04 (Ni)	9.52 (Ni)	+0.48 (Ni)
$MgCNi_2Co$	4.74	0.80 (Ni)	8.57 (Ni)	+1.43 (Ni)
		1.35 (Co)	5.70 (Co)	+3.30 (Co)
$MgCNi_2Mn$	3.51	0.06 (Ni)	8.13 (Ni)	+1.87 (Ni)
		0.04 (Mn)	4.55 (Mn)	+2.45 (Mn)
$MgCNi_2Cu$	4.99	0.16 (Ni)	8.07 (Ni)	+1.93 (Ni)
		0.32 (Cu)	8.87 (Cu)	+2.13 (Cu)

表 2 列出各种化合物及各组分的 $N(E_F)$, 各替代原子在各种化合物中的价电子数及价态也列入表 2. Co 和 Mn 的掺杂将引起化合物的 $N(E_F)$ 逐渐减

小. 总 DOS $N(E_F)$ 从 5.21 ($MgCNi_3$, arb. units) 减至 3.51 ($MgCNi_2Mn$, arb. units). Ni 对 DOS 的贡献从 5.04 减至 0.06 arb. units. 在 $MgCNi_2T$ ($T = Ni, Co, Mn$) 这三种化合物中, Ni 的价电子数从 9.52 减至 8.13, 价态从 +0.48 增至 +1.87. 由于 Mn 的 d 带空穴比 Co 的多, Mn 掺杂比 Co 掺杂引起 Ni 的价电子数减小要快得多, 直接影响了 Ni 对 DOS 的贡献. 因此, Co 和 Mn 掺杂到 $MgCNi_3$ 中的行为为空穴掺杂. 由于超导温度 T_c 的大小强烈地与 $N(E_F)$ 有关, $N(E_F)$ 的减小将导致 T_c 降低, 所以 Mn 的掺杂比 Co 的掺杂将更快地抑制超导电性, Co 掺杂到 $MgCNi_3$ 中是作为空穴掺杂而不是作为磁性杂质掺杂去抑制超导, 我们的观点与 Kim 等人^[9]的一致, 而 Hayward 等人^[14]认为 Co 是作为磁性杂质而不是作为空穴进行掺杂.

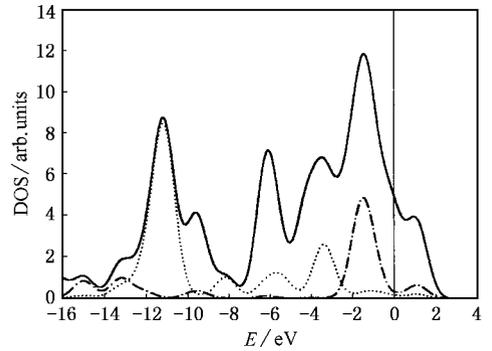


图 4 $MgCNi_2Cu$ (——) $\lambda N(E_F)$ (.....) 和 Cu (- - -) 的电子 DOS

本文用同样的方法研究了电子 (Cu) 掺杂对超导电性的影响. 电子 (Cu) 掺杂形成化合物 $MgCNi_2Cu$, 其 DOS 曲线示于图 4. 在 E_F 处 $MgCNi_2Cu$ 的 $N(E_F)$ 为 4.99 arb. units, Ni 对 $N(E_F)$ 的贡献减小. Ni 的价电子数为 8.07, Cu 的价电子数为 8.87, 两者的价态分别为 +1.93 和 +2.13. 电子掺杂同样会使 Ni 的价电子数减小, 因而直接影响 Ni 的 d 电子对 $N(E_F)$ 的贡献. 这些结果说明 (1) 无论是电子掺杂还是空穴掺杂都将抑制超导 (2) Co 与 Cu 相比会更快地抑制超导.

电子比热系数可以用 $N(E_F)$ 和 λ 表示为

$$\gamma = \frac{2}{3} \pi^2 k_B^2 N(E_F) (1 + \lambda). \quad (4)$$

在 $MgCNi_3$ 中, 由于有较大的 $N(E_F)$ 和 λ , 所以电子比热系数较大. 由于 Mn 掺杂比 Co 和 Cu 掺杂将会使 $N(E_F)$ 更快地减小, 所以比热系数将减小得

更快. 由于电-声子耦合常数依赖于声子频率, 声子软化将使 $N(E_F)$ 增大, 如用 Ca 替代 Mg, Si 替代 C, 使声子频率降低, 有利于提高 T_c . 但精确地估计 λ 和 T_c 还有依赖于声子谱. 过大的 $N(E_F)$ 并不是总有利于超导. 过大的 DOS 将引起自旋涨落或磁有序, 它们会破坏超导库伯对. 如考虑自旋涨落的影响, T_c 与 $\exp[-(1 + \lambda_{\text{ph}} + \lambda_{\text{spin}})(\lambda_{\text{ph}} - \lambda_{\text{spin}})]$ 有关, 由此可见, 自旋涨落将影响超导电性.

4. 结 论

本文用 MS- $X\alpha$ 方法研究了新型的非氧化物超导材料 MgCNi_3 的电子结构. 研究结果显示, DOS 分

布曲线的主峰靠近 Fermi 面, 主要来自于 Ni 的 d 电子的贡献. 本文用 T ($T = \text{Co}, \text{Mn}, \text{Cu}$) 替代 MgCNi_3 中的部分 Ni 形成化合物 MgCNi_2T , 三者的替代都使 Ni 的价电子数减小, 价态发生了变化, Fermi 面处的 $\text{DOS}N(E_F)$ 减小. 把引入空穴的 Co 和 Mn 的替代结果作了比较, 发现引入的 d 带空穴越多, 化合物在 Fermi 面处的 $\text{DOS}N(E_F)$ 就越小, 而 $N(E_F)$ 的减小将使 T_c 降低. 所以 Mn 的替代更快地抑制了超导电性, Co 是作为空穴掺杂而不是作为磁性杂质掺杂去抑制超导. 电子掺杂 (Cu) 同样会减小 Ni 的 d 电子对 DOS 的贡献. 因此, 无论是电子掺杂 (Cu) 还是空穴掺杂 (Co, Mn), MgCNi_3 的超导电性都被抑制.

- [1] Chen Z P *et al* 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 2150 [in Chinese] 陈镇平等 2002 物理学报 **51** 2150]
- [2] Liu L H *et al* 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 769 [in Chinese] 刘丽华等 2001 物理学报 **50** 769]
- [3] He L H *et al* 2001 *Chin. Phys.* **10** 343
- [4] Wang C H *et al* 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 1816 [in Chinese] 王翠焕等 2002 物理学报 **51** 1816]
- [5] He T, Huang Q, Ramirez A P, Wang Y, Regan K A, Rogado N, Hayward M A, Haas M K, Slusky J S, Inumaru K, Zandbergen H W, Ong N P and Cava R J 2001 *Nature* **411** 54
- [6] Dugdale S B and Jarlborg T 2001 *Phys. Rev. B* **64** 100508
- [7] Singh D J and Mazin I I 2001 *Phys. Rev. B* **64** 140507
- [8] Shim J H, Kwon S K and Min B I 2001 *Phys. Rev. B* **64** 180510
- [9] Kim I G, Lee J I and Free A J 2002 *Phys. Rev. B* **65** 64525
- [10] Schwarz K 1972 *Phys. Rev. B* **5** 2466
- [11] McMillan W L 1968 *Phys. Rev.* **167** 331
- [12] Dacorogan M, Jarlborg T, Junod A, Pelizzone M and Petter M 1984 *Low Temp. Phys.* **57** 629
- [13] Janak J F 1977 *Phys. Rev. B* **16** 255
- [14] Hayward M A, Haas M K, Ramirez A P, He T, Regan K A, Rogado N, Inumaru K and Cava R J 2001 *Solid State Commun.* **119** 491

Study on the electronic structure and superconductivity of MgCNi_3 *

Chen Li^{1,2)} Li Hua¹⁾

¹⁾(School of Physics and Microelectronics , Shandong University , Jinan 250100 ,China)

²⁾(Department of Physics , Linyi Teachers University , Linyi 276005 ,China)

(Received 23 October 2002 ; revised manuscript received 23 June 2003)

Abstract

The electronic structures and superconductivity of a new superconducting perovskite material MgCNi_3 are studied using MS- $X\alpha$ calculation. In MgCNi_3 , the peak of density of states is located below the Fermi level, which is dominated by Ni d band. The electronic structures of MgCNi_2 ($T = \text{Co}, \text{Mn}, \text{Cu}$) have been also investigated. It is confirmed that Co dopants in MgCNi_3 behave as a source of d-band holes, and the suppression of superconductivity occurs faster for the Mn-doped case than for the Co-doped case. We study the effects of electron (Cu) doping on the superconductivity. It is found that both electron (Cu) doping and hole (Co, Mn) doping quench superconductivity. Comparing with the hole (Co) doping, we found that the suppression of superconductivity occurs faster for the Co-doped case than for the Cu-doped case.

Keywords : electronic structure, density of states, superconductivity

PACC : 7425, 7470

* Project supported by the National High Technology Development Program of China (Grant No. 2002AA324050), and the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 59971026).