

# 掺杂 $\text{MgCNi}_3$ 超导电性和磁性的第一性原理研究\*

张加宏<sup>†</sup> 马 荣 刘 刘 楣<sup>††</sup>

(东南大学物理系, 南京 210096)

(2005 年 7 月 7 日收到, 2006 年 3 月 9 日收到修改稿)

从第一性原理出发, 计算了  $\text{MgCNi}_3$  的电子能带结构.  $\text{MgCNi}_3$  中 C 2p 与 Ni 3d 轨道杂化使穿梭费米面上的 Ni 3d 能带表现出平面性, 费米面落在态密度范霍夫奇点 ( $v\text{Hs}$ ) 峰的右坡上.  $v\text{Hs}$  峰上大的电子态密度和铁磁相变点附近的自旋涨落是决定  $\text{MgCNi}_3$  超导电性的重要因素. 研究了三种替代式掺杂对其超导电性和磁性的影响, 发现电子掺杂使费米能级下滑到态密度较低的位置, 导致体系转变为无超导电性的顺磁相; 同构等价电子数的金属间化合物的轨道杂化, 引起费米面上态密度的减少, 降低了超导电性; 而空穴掺杂使费米面向  $v\text{Hs}$  峰值方向移动, 虽然费米面上电子态密度增大可能提高超导电性, 但增强了的 Ni 原子磁交换作用产生铁磁序, 破坏了超导电性.

关键词: 电子结构, 超导电性, 磁性, 掺杂

PACC: 7120, 7400, 7470E, 7500

## 1. 引 言

富含铁磁元素镍的  $\text{MgCNi}_3$ <sup>[1]</sup>基态是超导态 ( $T_c = 8.5\text{K}$ ) 而不是铁磁态让人惊讶, 因为电子能带计算表明费米面附近传导电子主要来自 Ni 3d 态<sup>[2-8]</sup>, 而未填满的 Ni 3d 态具有磁性, 作为镍硼碳化合物的三维近似体, 磁交换作用可能使  $\text{MgCNi}_3$  具有铁磁态而不应该是超导态. 文献 [2, 6] 中用能带计算已表明  $\text{MgNi}_3$  具有磁性基态, 这暗示在  $\text{MgNi}_3$  中掺 C 的作用是在减少铁磁序的同时增大了超导序, 因此  $\text{MgCNi}_3$  的基态是位于铁磁相变点附近的超导态. 在相变点附近两种相互抗争关联序的竞争使  $\text{MgCNi}_3$  的超导机理表现出非常规特性.

元素掺杂<sup>[9, 10]</sup>是研究材料特性的一个重要手段. 通过元素掺杂来研究铁磁相变点附近的超导机理自然引起了实验和理论工作者的极大兴趣. 在理论研究方面 Shim 等人<sup>[3]</sup>用 LMTO 方法研究了  $\text{MgCNi}_3$  中 C 位置上掺杂对超导电性和磁性的影响; Kim 等人<sup>[11]</sup>用全电子 FP-LAPW 方法研究了 Ni 位置上掺杂的系列化合物 ( $\text{MgCNi}_{3-x}\text{Tx}$ ;  $x = 0, 1, 2, 3$ ;  $T = \text{Co}, \text{Fe}$ ) 的超导电性和磁性. 对同构等价电子数

掺杂的研究很少, 而这些替代掺杂形成的化合物因和  $\text{MgCNi}_3$  同结构, 有同样的价电子数, 并且有的在实验上已被合成, 所以也有较大的研究价值. 本文通过对  $\text{MgCNi}_3$  的 Mg, C 和 Ni 位置上系统的替代掺杂研究, 发现电子掺杂使费米面偏离  $v\text{Hs}$  峰, 费米面上态密度  $N(0)$  减小导致超导电性减弱. 同构等价电子数的金属间化合物的轨道杂化, 引起费米面电子态重新分布, 结成库柏对的电子数减少而降低了超导电性. 空穴掺杂使费米面几乎落在  $v\text{Hs}$  峰值上, 虽然费米面上电子态密度增大可能引起更强的电声子耦合从而提高超导电性, 但同时也使 Ni 原子的磁交换作用增强产生磁有序使超导序消失. 我们还发现空穴掺杂原胞面心上原子的恰当磁性对其超导电性有决定性作用.

## 2. 计算方法

我们采用 Linux 平台下的 WIEN2K 程序包来计算材料的电子能带结构, 它是基于密度泛函理论的全势能线性缀加平面波 LAPW + 局域轨道 (LO) 方法的程序包, 已被广泛用于研究材料的各种物理性质. 计算中交换关联能关联势选取局域自旋密度近似

\* 国家自然科学基金 (批准号: 10574021) 和江苏省自然科学基金 (批准号: BK2002050) 资助的课题.

<sup>†</sup> E-mail: zhangjihong6666@sohu.com

<sup>††</sup> E-mail: mliu@seu.edu.cn

(LSDA). 立方钙钛矿结构的晶格常数  $a = 3.812 \text{ \AA}$ . Mg, C 和 Ni 位置上原子 Muffin-tin 半径分别为 2.1, 1.4, 2.15 a.u.. 考虑局域轨道修正, 把 Mg 位置上原子的  $2s, 2p$ , C 位置上原子的  $2s$  以及过渡金属原子的  $3s, 3p$  等半芯态作为价态处理. RKmax 取 7.0, 它对应着约 494 个平面波和 52 个局域轨道. Muffin-tin 球内基函数球谐函数对应的最大角量子数  $l_{\text{max}} = 10$ , 球间区域相应的  $l_{\text{max}} = 4$ . 电荷密度采用四面体积分的方法来计算, 第一布里渊区取 3000 个  $K$  点, 按  $14 \times 14 \times 14$  分格. 态密度高斯展宽取  $0.003 \text{ Ry}$ . 自洽运算精度为  $10^{-5} \text{ eV/a.u.}^3$ . 我们也对更精细化的  $K$  空间取样点密度或增大 RKmax 进行自洽计算, 结果证实了良好的收敛性.

### 3. 计算结果与讨论

我们计算得到  $\text{MgCNi}_3$  的电子能带结构和有效电荷密度在 (002) 面的投影如图 1 所示. 分析其能带结构发现费米面附近密集的电子窄带是 Ni 的  $3d$  态. 图中穿梭于费米面上的两条加粗的能带是 Ni 的  $3d_{xz+yz}$  能带, 由 C  $2p$  和 Ni  $3d$  电子杂化而形成. 其中空穴型能带沿  $\Gamma$ -M 和  $X$ -M 方向色散很小, 表现出平面性<sup>[4,5]</sup>. 从图 1 中 (002) 面上的电荷分布也可以清楚地看出, 短 C—Ni 键之间电子的交叠表现了明显的共价键特征, 使有很强相互作用的镍碳键束缚了  $d$  电子的散射. Mg 的价电子跑到 Ni 和 C 的电子态上, 有利于 C—Ni 共价键的稳定, 使 (002) 面上电子分布表现出平面性. 由于穿越于费米面上空穴型 Ni  $3d$  态的平面性使电子态密度在费米面下约  $65 \text{ meV}$  能量处形成窄而尖的  $v\text{Hs}$  峰, 如图 2(d) 所示, 费米面落在  $v\text{Hs}$  峰的右坡上. 态密度中的  $v\text{Hs}$  有利于  $\text{MgCNi}_3$  的超导电性, 但 Ni  $3d$  的窄峰将产生很强的

磁作用也可能导致  $\text{MgCNi}_3$  的不稳定性<sup>[3,5]</sup>.

为了研究 Mg, C 以及铁磁 Ni 对  $\text{MgCNi}_3$  的磁性和超导电性的贡献, 我们采用 LSDA 近似分别计算了面立方结构的 Ni 和其掺杂物: 虚晶  $\text{MgNi}_3$ ,  $\text{CNi}_3$  及  $\text{MgCNi}_3$  的电子态密度 (DOS) 和部分态密度 (PDOS) 表示在图 2 中. 由于 Mg 和 C 的掺杂, Ni 的晶格软化会使原胞变大<sup>[2]</sup>, 计算时 Ni 的晶格常数取实验值  $3.545 \text{ \AA}$ ,  $\text{MgNi}_3$  和  $\text{CNi}_3$  的晶格常数取  $3.650 \text{ \AA}$ . 图中态密度的正负值分别表示其自旋极化向上和向下的 DOS. 如果用  $N^{\uparrow}$  和  $N^{\downarrow}$  表示自旋向上和向下的总粒子数, 根据公式  $M = (N^{\uparrow} - N^{\downarrow})\mu_B$  可以计算出体系的磁矩值  $M$ . 我们研究发现: (1) Ni 的  $3d$  电子自旋向上和向下的态密度分布明显不对称, 能带发生较大劈裂, 计算得到的自旋磁矩  $M = 0.63\mu_B$ , 表现出较强的铁磁性. (2) Mg 掺杂的虚晶  $\text{MgNi}_3$  中, Mg 的价电子跑到 Ni  $3d$  态, 减小了  $3d$  电子能带的劈裂, 从而导致磁性减小为  $M = 0.44\mu_B$ . (3) C 掺杂的  $\text{CNi}_3$  中, 由于铁磁性的 Ni  $3d$  电子与 C 形成了强共价键, 使得 Ni 原子磁交换作用被大大削弱, Ni  $3d$  电子的磁性消失  $M = 0.00013\mu_B$ . 同时, 费米面没有足够的电子配对成库柏对使体系呈现超导电性. (4) 由图 2(d) 不难发现, 在  $\text{MgCNi}_3$  中, 由于 C  $2p$  和 Ni  $3d$  态交叠杂化以及 Mg 的价电子跑到 Ni  $3d$  态上的, 其直接结果是费米面附近的电子态重新分布形成了 DOS 的  $v\text{Hs}$  峰值. 比较图 2(c) 和 2(d), 可以看到 Mg 在  $\text{MgCNi}_3$  形成超导电性过程中起着不可或缺的作用, 它提供电子填充 Ni  $3d$  态, 使得费米面右移并最终落在  $v\text{Hs}$  峰的右坡上. 当然  $v\text{Hs}$  峰的形成主要是由于 C 和 Ni 杂化的贡献. 比较图 2(b) 和 2(d), 不难发现 C 和 Ni 强烈杂化使得 Ni  $3d$  电子磁交换作用减弱, 部分自旋向上的电子因磁交换作用减弱, 为降低体系能量而在大的涨落作用下自旋反转. 在磁性逐

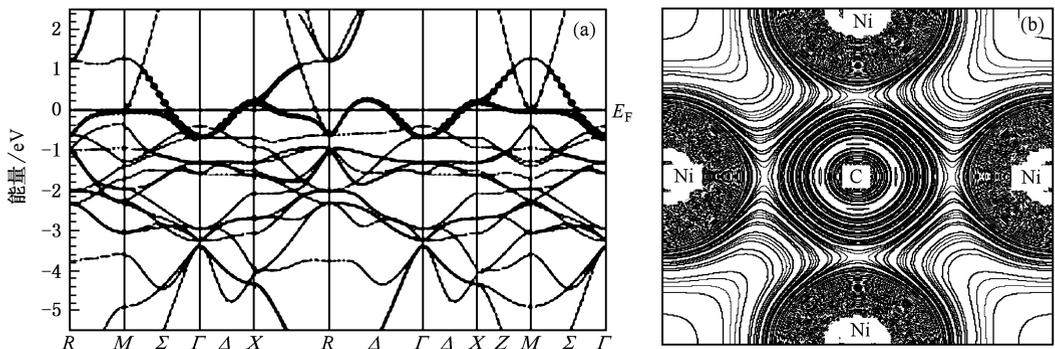


图 1 (a)  $\text{MgCNi}_3$  的能带结构图 (b)  $\text{MgCNi}_3$  的 (002) 面有效电荷密度投影图

渐消失的过程中,费米面形成足够大的电子态密度使得不少电子配成库柏对产生超导序.两种相互抗争关联序不断竞争进一步加快了铁磁序的淬灭,这是因为铁磁要求电子自旋平行排列,超导则要求反平行排列,是相互抑制的过程.最终自旋向上和自旋

向下的电子数相等,体系铁磁序淬灭,体系进入超导相.可见铁磁相变点附近由于 C 和 Ni 杂化而产生的强的磁涨落是形成超导序的重要原因.我们计算得到  $MgCNi_3$  中  $M = -0.00013\mu_B$ ,这与实验中没有发现  $MgCNi_3$  的铁磁序结论一致.

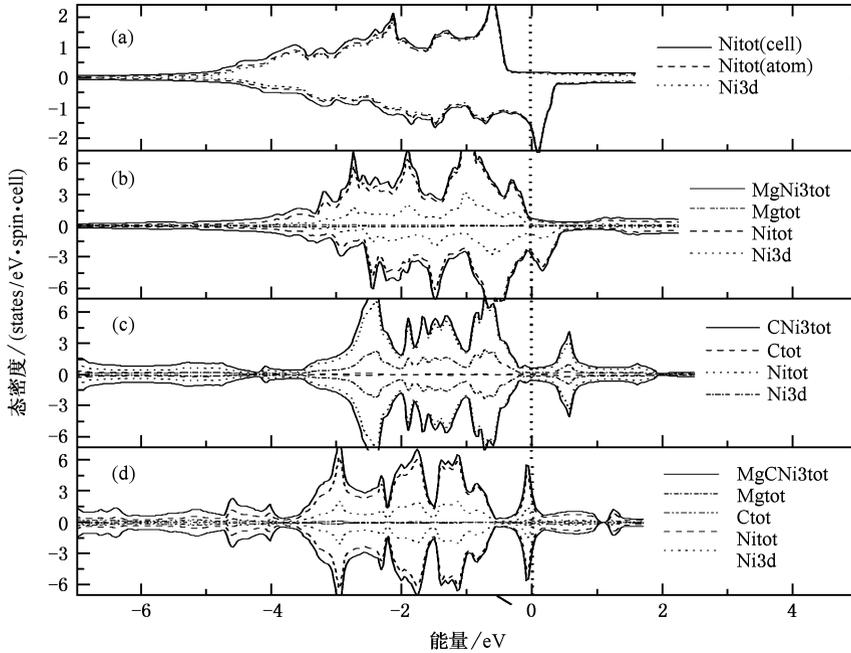


图 2 (a)Ni (b) $MgNi_3$  (c) $CNi_3$  (d) $MgCNi_3$  的自旋极化总态密度 DOS 和分态密度 PDOS, 态密度向上的分布表示自旋向上, 费米面在 0eV 处

实验也证实了 C 的存在及浓度的大小对  $MgCNi_3$  超导性起重要作用<sup>[12,13]</sup>.当然元素 Ni 是使  $MgCNi_3$  成为特殊的非常规新超导体必要因素,对其超导电性的研究有决定性的意义.因为有两条 Ni 的  $3d_{xz+yz}$  能带活跃穿梭于费米面形成 DOS 中的 vHs 峰值,使费米面上态密度  $N(0)$  足够大.同时 Ni d 电子中大的磁涨落导致各种不稳定性,对产生和破坏超导电性有不可低估的作用.从文献[14]中我们知道 Ni—Ni 键的软化预言  $MgCNi_3$  有强电声子耦合常

数( $\lambda = 1.75$ )从而产生  $MgCNi_3$  的超导电性.下面通过对  $MgCNi_3$  各元素的替换掺杂,计算金属间化合物  $MZNi_{3-x}TM_x$  ( $M = Li, Mg, Al, Sc; Z = B, C, N; TM = Mn, Fe, Co, Cu$ ) 的超导电性和磁性变化.计算中我们选取  $MgCNi_3$  和  $MgCFe_3$  作晶体结构优化,得到晶格常数分别为  $3.758\text{\AA}$  和  $3.731\text{\AA}$ .可见替代掺杂引起晶格常数的改变较小.本文中除  $ZnCNi_3$  的晶格常数取实验值  $3.66\text{\AA}$  外,金属间化合物  $MZNi_{3-x}TM_x$  的晶格常数选为  $a = 3.812\text{\AA}$ .

表 1  $MgCNi_3$  替换式电子掺杂下的电子能带和磁性变化

	$N^{PMtot}(0)$ (st./eV·cell)	$N^{FMtot}(0)$ (st./eV·cell)	$N^{TM3d}(0)$ (st./eV)	S	$\Delta E_1$ /meV	$\Delta E_2$ /Ry	$M/\mu_B$
$AlCNi_3$	2.38	2.38	0.55	0.28	-1.03	-84.81	0.00021
$MgNNi_3$	2.63	2.62	0.67	0.33	0.78	-33.19	-0.00004
$MgCNiCu_2$	1.77	1.76	0.72(Ni) 0.16(Cu)	0.42	2.27	-536.25	0.00008
$MgCCu_3$	0.70	0.70	0.07	0.03	0.04	-804.36	-0.00008

我们首先计算了替换式电子掺杂的金属间化合物  $MgNNi_3$ ,  $AlCNi_3$ ,  $MgCNiCu_2$  和  $MgCCu_3$  的电子能带

结构和磁性变化列在表 1 中.计算得到费米面上非自旋极化(顺磁)与自旋极化(铁磁)的总态密度

$N^{PMto}(0)$  和  $N^{FMto}(0)$ , 以及非自旋极化下过渡金属 d 电子在费米能级处的分态密度  $N^{TMbd}(0)$ . 我们定义 Stoner 因子  $S = \sum_i N^{TMbd}(i) * I_{XC}$  其中  $I_{XC} = 0.49$  (对 Co);  $I_{XC} = 0.5$  (Ni);  $I_{XC} = 0.46$  (Fe) 和  $I_{XC} = 0.37$  (Cu). 磁化能量  $\Delta E_1 = E_{FM} - E_{PM}$ , 掺杂后能量的变化  $\Delta E_2 = E(MZNi_{3-x}TM_x) - E(MgCNi_3)$  和原胞磁矩  $M$ . 从表 1 中 MgCNi<sub>3</sub> 的四种电子型掺杂后能量变化  $\Delta E_2$  均小于 0,  $S$  均小于 1,  $M$  和  $\Delta E_1$  都几乎为 0 可以判定电子掺杂后体系能量减小, 能带没有交换劈

裂, 因此不表现出磁性. 但是电子掺杂后费米能级发生右移, 沿  $\nu H_s$  峰右斜坡位置下滑到 DOS 较低的位置, 导致费米面附近电子态分布发生不同程度的变化. C, Mg, Ni 位置上电子掺杂数越多, 费米面右移越大, 致使  $N(0)$  从原有 5.05 分别减小为 2.63, 2.38, 1.77, 0.70 states/eV. cell. 费米面上电子态密度的迅速减少导致超导库柏对破缺, 超导电性消失. 可见替换式电子掺杂会使体系转变为无超导电性的顺磁相.

我们还计算了与 MgCNi<sub>3</sub> 同构等价电子数的金

表 2 MgCNi<sub>3</sub> 同构等价电子数化合物的电子能带和磁性变化

	$N^{PMto}(0)$ (st./eV. cell)	$N^{FMto}(0)$ (st./eV. cell)	$N^{TMbd}(0)$ (st./eV)	$S$	$\Delta E_1$ /meV	$\Delta E_2$ /Ry	$M/\mu_B$
ZnCNi <sub>3</sub>	4.05	4.04	0.99	0.50	-0.1	-3187.81	-0.00002
AlBNi <sub>3</sub>	2.34	2.34	0.61	0.30	0.24	-58.49	0.00018
ScBNi <sub>3</sub>	3.33	3.63	0.65	0.32	-1.7	-1099.00	-0.00044
			1.83 (Co)				
Mg(CoNiCu)	3.69	2.96	0.90 (Ni)	1.39	-3.3	-13.62	0.57930
			0.12 (Cu)				

属间化合物 ZnCNi<sub>3</sub>, AlBNi<sub>3</sub>, ScBNi<sub>3</sub> 和 Mg(CoNiCu) 的电子能带结构和磁性变化, 计算得到的  $N^{PMto}(0)$ ,  $N^{FMto}(0)$ ,  $N^{TMbd}(0)$ ,  $S$ ,  $\Delta E_1$ ,  $\Delta E_2$  和  $M$  的值列在表 2 中. 我们发现 1) ZnCNi<sub>3</sub> 与 MgCNi<sub>3</sub> 的电子态分布基本相似, 替换掺杂后费米能级基本不移动,  $N^{PMto}(0)$  有所减小, 这是由于相对于 Mg 2p 态与 Ni 3d 态的杂化 Zn<sup>2+</sup> 外层 4p 态与它最近邻的 Ni 3d 态的杂化更强, 这使  $X-M$ ,  $M-\Gamma$  方向上的色散变大, 引起  $N^{PMto}(0)$  减小, 从而抑制了超导电性. 由 ZnCNi<sub>3</sub> 的  $\Delta E_2 = -3187.81Ry$  及  $S < 1$  可知体系稳定, 无自发磁化发生. 2) 在 AlBNi<sub>3</sub> 中, 由于 Al 电子和 Ni 3d 态的杂化比 MgCNi<sub>3</sub> 中相应的杂化更强烈, Ni 3d 电子局域性被减弱, AlBNi<sub>3</sub> 价带变宽, 费米能级发生右移. 同时由于近费米面处 B 2p 和 Ni 3d 杂化弱, Ni 3d 能带平面性减弱,  $\nu H_s$  峰高度下降. 所以 AlBNi<sub>3</sub>

的  $N(0)$  削减约为 MgCNi<sub>3</sub> 的一半, 很难形成超导电性. 由  $S = 0.30$ ,  $\Delta E_1 = 0.24meV$ ,  $\Delta E_2 = -58.49Ry$ ,  $M = 0\mu_B$  可以判断 AlBNi<sub>3</sub> 无磁性. 3) ScBNi<sub>3</sub> 的情况与 AlBNi<sub>3</sub> 基本相同, 只是  $N(0)$  大了一些. 4) 对假定化合物 Mg(CoNiCu), 通过计算得到原胞磁矩为  $0.57930\mu_B$  而没有超导电性. 我们计算得到 Co, Ni, Cu 的磁矩分别为  $0.47295$ ,  $0.10944$  和  $0.00104\mu_B$ . 可见 MgCNi<sub>3</sub> 原胞面心上原子的恰当磁性对其超导电性有决定性作用. 在以上三种磁性原子中, 只有 Ni 的磁交换相互作用即不能破坏 MgCNi<sub>3</sub> 中超导库柏对, 而其强的磁涨落效应可能是激发超导对的因素. 结合上面的分析, 我们发现同构等价电子数的金属间化合物体系内杂化的增强引起费米面形状改变, 从而降低了超导电性. Ni 的替换造成磁性的增强也对超导电性起破坏作用.

表 3 MgCNi<sub>3</sub> 替换式空穴掺杂下的电子能带和磁性变化

	$N^{PMto}(0)$ (st./eV. cell)	$N^{FMto}(0)$ (st./eV. cell)	$N^{TMbd}(0)$ (st./eV)	$S$	$\Delta E_1$ /meV	$\Delta E_2$ /Ry	$M/\mu_B$
LiCNi <sub>3</sub>	19.16	7.77	4.77	2.38	-11.9	384.27	0.68758
MgCCo <sub>3</sub>	7.05	2.98	2.23	1.09	-25.4	763.51	1.01855
MgCFe <sub>3</sub>	11.34	4.01	3.46	1.60	-369.0	1486.96	4.01721
MgCMn <sub>3</sub>	9.85	6.08	3.44	1.40	-340.4	2171.22	4.87346
MgBNi <sub>3</sub>	4.74	4.76	1.13	0.57	-32.8	26.33	0.00045

最后我们计算了 MgCNi<sub>3</sub> 替代式空穴掺杂的电

子能带和磁性的变化列在表 3 中. Mg 和 Ni 位置上

空穴掺杂的金属间化合物  $\text{LiCNi}_3$ ,  $\text{MgCCo}_3$ ,  $\text{MgCFe}_3$  和  $\text{MgCMn}_3$  随着空穴掺杂, 费米面向  $\nu\text{Hs}$  峰上移动, 非自旋极化电子态密度明显增大. 虽然费米面上电子态密度变大可以提高超导电性, 但同时也使磁交换作用增强产生磁有序而破坏超导电性. 从表 3 中的计算值可以看到由于磁化能量  $\Delta E_1 < 0$ , 掺杂后能量的变化  $\Delta E_2 > 0$ , 使原来的超导基态不稳定. 为了降低体系的能量, 在磁交换作用力下能带发生分裂, 自旋向上的  $\nu\text{Hs}$  峰因电子增多而移至费米能级以下, 而自旋向下的  $\nu\text{Hs}$  峰因电子被转移而移至费米能级以上. 这意味着超导库珀对被解体到正常态后排成铁磁有序态. 由  $S > 1$  和  $\Delta E_1 < 0$  进一步证实掺杂后铁磁态是这些空穴掺杂体系的基态. 计算得到它们的原胞磁矩分别为 0.68758, 1.01855, 4.01721, 4.87346  $\mu_B$ , 可见空穴掺杂越多, 磁矩就越大, 相应地对超导电性的抑制也就越快. 表 3 中 C 位置上空穴掺杂的  $\text{MgBNi}_3$  有不同的性质. 和 C 2p 态相比, B 2p 和 Ni 3d 态杂化弱, 3d 电子的能带色散加强, 二维  $\nu\text{Hs}$  向三维转化, 导致  $\nu\text{Hs}$  峰的高度被减低. 尽管空穴掺杂使费米能级几乎落在  $\nu\text{Hs}$  峰值上, 但  $N(0)$  减小而使超导电性减小. 同时小的磁交换作用导致铁磁态  $S =$

0.57 小于 1 及磁矩为零,  $\text{MgBNi}_3$  不具有铁磁性.

## 4. 结 论

我们首先研究了  $\text{MgCNi}_3$  中 Mg, C, Ni 价电子及其轨道的相互作用对  $\text{MgCNi}_3$  能带和超导电性的影响. 我们发现原胞面心和体心的原子杂化的强弱对形成体系 DOS 的  $\nu\text{Hs}$  峰有重要作用. 费米面在  $\nu\text{Hs}$  峰右斜坡上以及 Ni 的大的自旋涨落使材料处在不稳定的边界, 因此位于铁磁相变点附近的  $\text{MgCNi}_3$  超导电性表现出非常规特点. 我们从  $\text{MgCNi}_3$  的三种替代式掺杂金属间化合物的能带变化来研究它的超导电性和磁性机理. 发现电子掺杂使费米能级右移,  $N(0)$  减小使超导消失. 同构等价电子数的金属间化合物体系内原子杂化的增强引起费米面形状改变, 电子态减少, 从而降低了超导电性. Ni 的替换造成磁性的增强也对超导电性起破坏作用. 空穴掺杂费米能级左移使  $N(0)$  突增, 但磁交换作用加强产生磁有序破坏了超导电性, 其中  $\text{MgCNi}_3$  费米面在  $\nu\text{Hs}$  峰右斜坡上, 以及元胞面心上的铁磁元素 Ni 使体系位于磁不稳定态中是空穴掺杂破坏超导电性的根本原因.

[ 1 ] He T, Huang Q, Ramirez A P *et al* 2001 *Nature* (London) **411** 54  
 [ 2 ] Dugdale S B, Jarlborg T 2001 *Phys. Rev. B* **64** 100508  
 [ 3 ] Shim J H, Kwon S K, Min B I 2001 *Phys. Rev. B* **64** 180510  
 [ 4 ] Singh D J, Mazin I I 2001 *Phys. Rev. B* **64** 140507  
 [ 5 ] Rosner H, Weht R, Johannes M D *et al* 2002 *Phys. Rev. Lett.* **88** 027001  
 [ 6 ] Shein I R, Ivanovskii A L 2002 *Journal of Structural Chemistry* **43** 168  
 [ 7 ] Tan M Q, Tao X M, Xu X J *et al* 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 463 (in Chinese) [ 谭明秋、陶向明、徐小军等 2003 物理学报 **52** 463 ]

[ 8 ] Chen L, Li H 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 922 (in Chinese) [ 陈丽、李 华 2004 物理学报 **53** 922 ]  
 [ 9 ] Zhang A G, Wang Y J, Han X F 2004 *Chin. Phys.* **13** 177  
 [ 10 ] Li X W, Liu R J, Geng A C 2005 *Chin. Phys.* **14** 404  
 [ 11 ] Kim I G, Lee J I, Freeman A J 2002 *Phys. Rev. B* **65** 064525  
 [ 12 ] Ren Z A, Che G C, Jia S L *et al* 2001 *Science in China (A)* **31** 721 (in Chinese) [ 任治安、车广灿、贾顺莲等 2001 中国科学 (A) **31** 721 ]  
 [ 13 ] Shan L, Xia K, Liu Z Y *et al* 2003 *Phys. Rev. B* **68** 024523  
 [ 14 ] Ignatov A Y, Savrasov S Y, Tyson T A 2003 *Phys. Rev. B* **68** 220504

# First-principles calculations on the superconductivity and magnetism of doping $\text{MgCNi}_3$ \*

Zhang Jia-Hong<sup>†</sup> Ma Rong Liu Su Liu Mei<sup>††</sup>

( *Department of Physics , Southeast University , Nanjing 210096 , China* )

( Received 7 July 2005 ; revised manuscript received 9 March 2006 )

## Abstract

We use the first-principles method to calculate the electronic band structures of  $\text{MgCNi}_3$ . The calculated results show that the hybridization between C 2p and Ni 3d electron orbits leads to the planar characteristic of Ni 3d band. The Fermi level is located on the right slope of the van Hove singularity (vHs) peak. The high density of states (DOS) at the Fermi level with vHs and large magnetic fluctuations near the ferromagnetic phase transition point are the important factors for the superconductivity of  $\text{MgCNi}_3$ . We study the variance of superconductivity and magnetism for three types of substitute doping in  $\text{MgCNi}_3$ , and find that the electron doping moves the Fermi level to the lower DOS side, and transforms  $\text{MgCNi}_3$  to paramagnetic phase without superconductivity. The inter-metal compounds with the same valence electrons doping change the shape of Fermi surface, resulting from the hybridization between atoms. The decrease of the DOS decreases their superconductivity. The hole doping enhances the DOS at the Fermi level on the peak of vHs, but the large magnetic exchange interactions induce the ferromagnetic order, and the superconductivity disappears abruptly.

**Keywords** : band structure , superconductivity , magnetism , doping

**PACC** : 7120 , 7400 , 7470E , 7500

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China ( Grant No. 10574021 ) and the Natural Science Foundation of Jiangsu Province , China ( Grant No. BK2002050 ).

<sup>†</sup> E-mail : zhangjiahong6666@sohu.com

<sup>††</sup> E-mail : mliu@seu.edu.cn