

MgB₂(001)面超导结构的电子浓度第一原理分析

李东波¹, 魏钦帅¹, 刘环¹

(昆明理工大学材料与冶金工程学院, 昆明 650093)

摘要 采用密度泛函理论计算了金属化合物 MgB₂(001)薄膜结构的电子能带结构和状态密度, 计算的交换相关能分别采用 LDA 和 GGA。规范保守赝势的计算结果表明, 晶格常数与实验值误差在很小的范围内, 分析了引起 MgB₂(001)面结构超导转变时电子浓度和偏态密度的变化情况, 发现构成该超导体结构的成键有 3 种, 着重从结构的电子浓度变化分析了其超导特性, 六角蜂窝状结构中硼原子间相互作用为 sp² 杂化的共价键, 镁原子和硼原子之间是离子键结合, 镁原子层是金属键结合, 镁原子的价电子部分转移到硼原子的 p_z 轨道, 部分电子为镁原子层共用。MgB₂ 的超导机制为强烈的电子-声子耦合, 为 B 原子间强烈的共价作用形成, 是传统 S 波超导体。对 Mg 元素同一主族的其它硼化物进行布居分析, 发现 MgB₂ 中 Mg 原子电子转移明显强于 BeB₂ 和 CaB₂, 说明电子浓度是引起超导转变的一个重要因素。

关键词 高温超导体 密度泛函 电子结构 态密度 电声耦合

中图分类号: TM26, O481 **文献标识码**: A

First Principles Analysis of Electronic Concentration of Superconducting

Structure of Magnesium Di-Boride (001)

LI Dongbo¹, WEI Qinshuai¹, LIU Huan¹

(Faculty of Materials and Metallurgical Engineering, Kunming University of Science and Technology; Kunming 650093)

Abstract Both GGA and LDA are applied to calculate the band structure and DOS of MgB₂(001). The ionic “core” is represented by Pseudo potential. Crystal lattice constants are close to other experiment results. Three kinds of chemical bonds exist among Mg and B atoms, between magnesium and boride is ionic bond and metallic bond is the predominant interaction in the layer formed by magnesium atoms. A strong covalent bond in the form of sp² hybrid between boride atoms is the most important factor which can affect the transition temperature of MgB₂. Population analysis clearly shows that electrons are transferred from Mg to B, as a result, the electron-phonon coupling in the layer of B is very strong. The electron populations of BeB₂ and CaB₂ are also clarified and the results among them are compared. The electron transfer between metallic atom and B is mostly obvious in MgB₂.

Key words High-T_c superconductors, density functional theory, electronic structure, DOS, electron-phonon coupling

0 引言

自 1911 年荷兰 Leiden 大学的 H.K. Onnes 发现 Hg 的超导电性之后, 人类开始对超导不断探索。20 世纪 80 年代掀起了对铜氧化物陶瓷的研究热潮, 简单化合物的超导研究被暂时冷落下来。直到 2000 年日本学者报道了 MgB₂ 的低温超导电性达临界温度 39K, 才又引起学术界的关注^[1,2]。MgB₂ 属于金属化合物超导体, 与铜氧化物超导材料相比, 有较好的加工性能; 和纯金属相比, 有较高的临界转变温度, 因而开展 MgB₂ 的深入研究很有必要^[3-6]。关于 MgB₂ 的计算理论有很多, 相关超导机理的研究也较为成熟, 但理论计算方法主要集中于线形缀加平面波法, 研究内容集中在 MgB₂ 相似的化合物以及掺杂对超导转变的影响等, 超导机理也仅仅停留再以往的基础上^[4-7]。J.M. Osorio-Guille'n^[8]等研究了 MgB₂ 中电势的分布, 但重点讨论了其对材料弹性常数的影响, 而 R. Abd-Shukor^[9]也仅讨论了力学性能对加工的影响, Prabhakar P. Singh^[10]研究了 MgB₂ 和 NbB₂ 中的电子声子耦合情况, 并对超导机理做了简要描述, D. Eyidi^[11]等研究了相

变与超导的关系, 提出温度对超导转变的影响理论, 目前国际上的一个研究热点是 MgB₂ 超导薄膜的制备, M. Delfany^[12,13]等用氧化铝作为衬底成功获得了纳米超导薄膜。然而截止目前, 尚无对 MgB₂(001)薄膜结构超导机理的第一原理赝势法从头算起的相关研究, 在超导转变讨论时也未涉及到电子浓度梯度的影响。介于 MgB₂ 有可能成为进行实际应用的新型超导材料, 本文计算了 MgB₂(001)面的电子能带结构和态密度, 着重分析了电子浓度对超导结构的影响, 分析了 Mg 同族硼化物的布居分布, 从电子浓度梯度和成键强弱来分析其超导机理。计算过程采用密度泛函理论, 赝势表示原子芯区电子, 分别采用局域密度近似 LDA 和广义梯度近似 GGA 两种方法来从头算起。计算的布居分析结果与文献的相关实验对比非常准确, 可对进一步的薄膜超导机理研究提供参考^[14,15]。

1 计算方法和理论模型

本文计算采用密度泛函理论, 在 DFT 中, 单电子运动的 Schrodinger 方程可表示为:

$$\left[-\frac{\nabla^2}{2} - \sum_q \frac{Z_q}{|r-R_q|} + \int \frac{\mathbf{r}(r)}{|r-r|} dr + V_{sc} \right] \Psi_i(r) = \epsilon_i \Psi_i(r) \quad (1)$$

$$\mathbf{r}(r) = \sum_i n_i |\Psi_i(r)|^2 \quad (2)$$

式(1)中 $\Psi_i(r)$ 表示单电子波函数, n_i 表示本征态的电子占据数, $\rho(r)$ 表示多电子密度。式(1)中第一项表示体系中有效电子动能; 第二项表示体系中各原子核对电子的吸引库仑势, 其具体形式是采用规范保守势表达; 第三项表示电子库仑势; 第四项表示交换相关势, 具体形式可由局域密度近似和广义梯度近似等方法来表达^[16,17]。

本文采用了 GGA 中的 PBE 泛函和 LDA 中的 CA-PZ 泛函来确定交换势和相关能, 在实际计算中, 将多系统原胞划分为足够细的网格点, 在每个网格点上初始化一组试探波函数 $\Psi_i(r)$ 然后根据式(2)可以算出网格上的 Kohn-Sham 势, 解本征方程(1)。解出来的本征函数 $\Psi_i(r)$ 的值与初始化的 $\Psi_i(r)$ 值一般不会相同, 将新解出来的波函数的一部分叠加到初始值上, 重新计算 Kohn-Sham 势(2), 利用修正过的势再次求解本征方程, 所得到的本征函数又用于修正上一步循环输入的波函数 $\Psi_i(r)$ 。循环迭代的结果是最终 $\Psi_i(r)$ 不再变化, 计算收敛后的这组单电子波函数 $\Psi_i(r)$, 即为体系总能量和电荷密度分布^[9]。

原子电子采用规范保守势, 在晶体倒易空间进行计算, 精度控制在 $2 \times 10^{-6} \text{eV/atom}$, 相关轨道为 $\text{B}(2s^2 2p^1)$, $\text{Mg}(3s^2)$ 。分别对硼和镁的价电子基态能量进行迭代收敛计算, 最终结果为 $\text{B} : -70.907 \text{eV}$, $\text{Mg} : -22.891 \text{eV}$ 。在倒易 k 空间中平面波的截止能量为 400.00eV , 能量计算精度为精确。系统的总能量和电荷密度在布里渊区 k 矢量的选取为 $9 \times 9 \times 8$, 基态能量的选取应用 Pulay 密度混合算法, Fermi 能量的收敛精度为 $0.75 \times 10^{-7} \text{eV}$, 电子能量本征值收敛精度为 $0.750 \times 10^{-6} \text{eV}$, 带隙收敛精度为 $1 \times 10^{-5} \text{eV}$ 。每个原子上的力要求低于 0.1eV/nm , 公差偏移小于 $5 \times 10^{-3} \text{nm}$, 应力偏差小于 0.02GPa ^[9,12,18]。

计算采用 MgB_2 超导体的六方结构(如图 1, Mg 原子处于蜂窝结构的中心), 其中镁原子层和硼原子层交替排列, 呈石墨蜂窝型, 即 B 层间插入六角排列的 Mg 原子, 空间群为 $P6/mmm$ 。其结构和计算模型如图 1 所示, 初始晶格参数设置为 $a=0.3086 \text{nm}$, $c=0.3524 \text{nm}$, 优化后的晶格参数为 $a=0.3057 \text{nm}$, $c=0.3519 \text{nm}$, Mg 和 B 原子分别占据 1a 和 2d 位置, 每个晶体元胞含有一个形式结构单元。

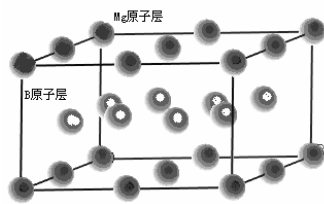


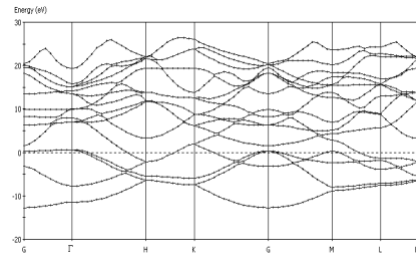
图 1 MgB_2 的晶胞结构

Fig.1 The structure of MgB_2 in the form of super cell

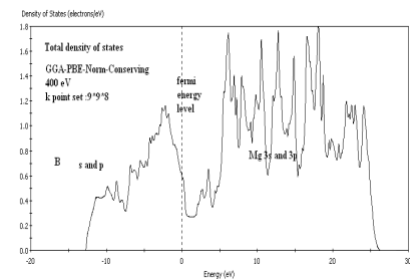
2 计算结果与讨论

2.1 二硼化镁的能带结构和态密度分布

材料的超导电性及其输运性质均与费米能附近的电子态有关, 所以材料的能带结构和表面态密度对其有极为重要的影响, 特定晶面的二维布里渊区电子浓度的起伏直接决定材料的超导转变, 对电子的浓度梯度和运动路径分析可得到许多与超导相关的有用信息。本文能带结构的计算按照不同对称点的选取路径, 采取 LDA 和 GGA 两种近似计算, 图 2(a) 是两种方法的重叠图, 可以看出二者的计算结果相差很小。从 $\text{MgB}_2(001)$ 切片的能带结构来看, 费米面附近的金属带主要是 MgB_2 中 B 原子的贡献, 其整体能带连续分布, 反映出 s 和 p 成分为主的占据态的类自由电子超导特性, 薄膜超导传输主要与 B 原子的亚满空穴带有关^[4,8]。



(a) $\text{MgB}_2(001)$ 切片的能带结构

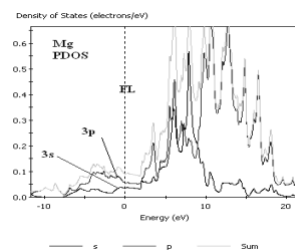


(b) $\text{MgB}_2(001)$ 切片的态密度

图 2 $\text{MgB}_2(001)$ 切片的能带结构和态密度

Fig.2 Band structure(a) and total density of states, contributions from different atom orbit of MgB_2

在能带结构计算的基础上, 对二硼化镁的总态密度, 偏态密度(PDOS)分别进行分析, 与相关文献^[5,11]的结果比较符合。偏态密度是将能带结构中的原子能级按照不同原子以及原子轨道角动量的不同进行了特殊的投影, 用于化学键的分析可以了解 Mg 和 B 原子对态密度的不同贡献。在总态密度基础上绘制了晶胞中所有 Mg 和 B 的有效轨道的偏态密度, 结果显示其为一种金属性特征导电化合物, 费米能级附近的电子态具有电子和空穴性特征, 与文献^[2,9,13]基本一致, 价带的态密度主要是 B 的 2s 轨道和 2p 轨道组成, Mg 的 3s 和 3p 轨道贡献很小, 导带的态密度主要来自于 Mg 的 3s 和 3p 轨道, 部分来自于 B 的 2p 和 2s 轨道。关于 MgB_2 的成键性质可参考文献^[7,10,14], 本文不再赘述。



(a) Mg 的偏态密度

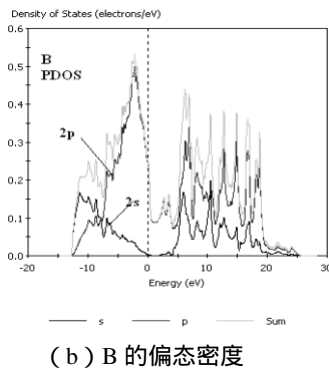


图 3 MgB₂ 中 Mg 的偏态密度(a)和 B 的偏态密度(b)
Fig.3 Partial density of states of MgB₂ illustrated by different atoms PDOS of Magnesium(a) and PDOS of Boride FL represents Fermi level(b)

2.2 电子浓度分析

图 4 描述了 MgB₂(001)面的电子云分布,从图 4 可以直观的看到 MgB₂呈六角蜂窝状的结构,及原子间的键合情况。按照不同晶面所处的原子,分别切出各种原子对应的电子密度分布轮廓图。经计算发现 MgB₂中存在 3 种键合情况,图 4 明显看出镁原子附近电子密度比硼原子低,而且电子几乎全部集中在 B 原子周围,因此是典型的离子键;Mg 原子层中,芯区电子密度值较低,Mg 的部分价电子弥散分布在原子层中,形成了金属键,表现在 Mg 偏态密度分布图上为费米能级处连续。B 原子之间分布着明显方向性的电子云,形成 sp²杂化的共价键,在 B 原子层六角中心电子密度值很低。Mg 原子的 3s 价电子部分转移到 B 原子上,在下面分析中将看到,这种电荷的转移造成了比同族二硼化物更强烈的电子-声子耦合,提高了 MgB₂的超导转变温度。

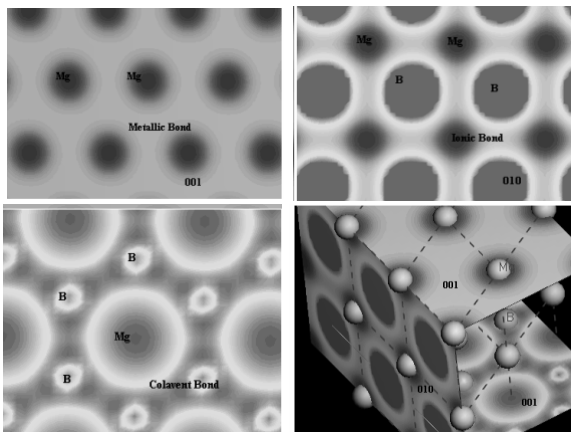


图 4 MgB₂(001)中形成的 Mg-Mg 金属键、Mg-B 离子键、B-B 共价键

Fig.4 Between Mg and B is ionic bond, strong covalent bond exists in the layer form by B, among Mg atoms are metallic bond

2.3 讨论

MgB₂ 中反常高临界超导转变温度与其化学键的成键特性有关,文献[10,19,20]采用强耦合来解释,文献[15]采用弱耦合来说明,但根据现有的研究结果,MgB₂ 是电子声子强耦合的作用结果。在化合物的原子层内,B 原子间强烈的共价作用,电子浓度梯度很大,引起晶格声子与电子强烈的耦

合,是高临界转变温度的主要原因。在 MgB₂ 中,由于元素本身电子结构相当简单,费米面附近态密度又很低,可以排除增加 Cooper 电子对提高超导性的可能。根据 DFT 理论对 MgB₂ 能带结构的精确计算发现,MgB₂ 是具有双带系的超导体^[16]。带系能量在 meV 范围内,并且会随温度发生变化,在高温时(20~40K),能量较大的带隙变化更强烈,引起电子浓度剧烈变化,但在 39K 左右时,这两个带隙同时消失,这在一定程度上解释了 MgB₂ 的光谱性质。MgB₂(001)的费米面能级和轨道分布表明,MgB₂ 属于传统的 S 波超导体。电子浓度对超导体的影响可以用 McMillan 公式来描述:

$$T_c = \frac{\Theta_D}{1.45} \exp\left[-\frac{1.04(1+I)}{1-m^*(1+0.62I)}\right]$$

$$I = N(E_F) \langle I^2 \rangle / M \langle w^2 \rangle$$

T_D 为德拜频率,? 为电子-声子耦合常数。

MgB₂(001)切片的态密度 M 与 < I² > 乘积为一个力常数,与原子质量有关。而 N(E_F) < I² > 定义为 Hopfield 因子;用来定义电子性质。尹道乐^[11,20]等人采用 Muffin-tin 轨道得到了一个 Hopfield 因子显函数表达式:

$$h = N(E_F) \langle I^2 \rangle \approx \sum_{l=0}^{\infty} \frac{2(2l+1)^2(2l+3)^2}{3p^2 S^2} \langle K_F^2 \rangle f_l f_{l+1}$$

S 为原子半径,K_F 为费米波矢,f_l 为找到一个角动量为 l 自由电子的几率。对于 MgB₂,B 原子层网络主要成分为 p 轨道,因此 l=1 f₁¹=0.94。这表明通过增强导带角动量 l 杂化程度,可以提高 Hopfield 因子。具体方法是提高 B 原子内化学键结合强度以及提高金属原子参与 B 成键的能力,即增大电子浓度的梯度。关于电子浓度是否会对材料的超导性有影响,本文计算了与 Mg 同族的其它元素,并结合文献关于其它金属的 B 化物的相关结果,分析了不同电子浓度对材料超导特性的影响。计算了在 3 种相似结构的化合物 BeB₂、MgB₂、CaB₂ 中,发现 Mg 电子转移到 B 的程度更大,因此轨道杂化程度 l 值越高,Hopfield 因子要更大,布居分析见表 1,显示了 MgB₂ 中 Mg 原子的电子转移明显强于 BeB₂ 和 CaB₂。镁原子的部分电荷转移到硼原子的 p 轨道中,镁带正电荷,而硼则带负电荷。

在 t 原子球上(l+1)次要角动量成分与主要 l 角动量成分之比为:

$$\frac{f_{t,l \neq 1,k}}{f_{t,l,k}^1} \approx \frac{E_k - E_{t,l}^k}{E_k - E_{t,l+1}^k} \approx \frac{1}{(C_{t,l} - C_{t,l+1})}$$

$$\text{令 } C_{t,l} - C_{t,l+1} = \Delta C \quad \text{则 } \Delta C \approx \frac{3\Delta Z}{C_t \cdot l^s}$$

Z 为金属转移到 B 中的电荷数。当 Z 增大时,电荷数就越高,电声耦合进一步强化,临界 T_c 越高。从表 1 可以看出,布居分析的 MgB₂ Z 最高,与其同一主族的其它硼化物相比,其临界转变温度最高。

表 1 硼化物中原子的布居分析

Table 1. Atomic of population analysis in XB₂

Substance	Contributions from orbital				Total	Charge (e)	Bond	Overlap Population	Length (Å)
	Atom	s	p	d					
BeB ₂ (GGA)	Be	0.14	1.12		1.26	0.74	Be-B	0.67	2.210
	B	0.81	2.56		3.37	-0.37	B-B	2.3	1.670
MgB ₂ (GGA)	Mg	0.19	0.54		0.73	1.27	Mg-B	0.38	2.492
	B	0.98	2.65		3.64	-0.64	B-B	2.69	1.765
MgB ₂ (LDA)	Mg	0.19	0.5		0.69	1.31	Mg-B	0.35	2.494
	B	0.98	2.67		3.66	-0.66	B-B	2.73	1.767
CaB ₂ (GGA)	Ca	2.03	5.99	0.86	8.88	1.12	Ca-B	0.13	2.738
	B	1.03	2.53		3.56	-0.56	B-B	2.71	1.839

3 结论

利用第一原理对 MgB₂(001)结构进行了从头计算,分别采用了 LDA 和 GGA 中的 PBE 泛函形式来确定交换势和相关势,用守恒势表示原子芯区与价电子的相互作用,并在晶体倒易空间进行计算,得到结果如下:

(1)设计了超导体 MgB₂的结构,利用密度泛函理论详细计算了其(001)晶面的态密度分布和能带结构,与其它文献对比,发现费米能级附近的态密度更低,电子浓度梯度非常大。费米能级以下态密度主要来自于电负性较大的 B 原子,高于费米能级后则由 Mg 的价电子轨道构成。能带结构中, MgB₂费米面附近有 B 的 p 轨道出入,认为是电子浓度引起金属超导电性特征的主要因素。

(2)对 MgB₂中不同原子面的电子密度分布采用切片模型进行分析,发现存在 3 种类型的化学键。硼原子的构成层中,强共价键以 sp²杂化形式存在于 B 原子之间;镁原子层是典型的金属键, Mg 的部分价电子在整个晶体中可以自由运动;在 Mg 原子层和 B 原子层之间电子密度分布值很低,电子主要定域在 B 原子周围,是离子键的特征。MgB₂超导电性与 B 原子层电子与晶格之间强烈的耦合作用有密切关系。

(3)对 MgB₂, BeB₂, CaB₂3 种具有类似晶体结构的物质电子布居进行了计算和对比分析,发现 MgB₂中金属原子向 B 原子电荷转移最显著,达到 0.65 左右。证实了正是因为这种强烈的电荷转移加强了电子-声子耦合,电子浓度差提高了 MgB₂的超导转变温度。

参考文献

- Nagamatus J, Nakagawa N, et al. Superconductivity at 39K in magnesium diboride[J]. Nature, 2001, (410): 63
- Larbalestier D, Gurevich A, Matthew F, et al. Strongly linked current flow on polycrystalline forms of the new superconductor MgB₂. Nature, 2001, (414): 368
- Xiong Z H, Sun Z H, Lei M S. First-principles with pseudo potentials method based on the density functional theory[J]. Jiangxi Kexue, 2005, 23(1): 1
- 谭明秋, 陶向明. 高温超导体 MgB₂ 的电子结构研究[J]. 物理学报, 2001, 50(8): 1193
- 黄勇, 刘心宇, 曾中明. MgB₂基超导材料研究进展[J]. 自然杂志, 2003, 25(1): 30
- Guo H Z, Cheng Y, He Y J, et al. Equations of state of MgB₂ from first-principles calculations[J]. J Atomic Molecular Physics, 2005, 22 (4): 371
- Chvostova D, Zelezny V, Pajasova L, et al. Optical properties study of MgB₂[J]. Thin Solid Films, 2004, 455: 213
- Osorio-Guille n J M, Simak S I, Wang Y, et al. Bonding and elastic properties of superconducting MgB₂[J]. Solid State Communications, 2003, (123): 257
- Varin R A, Chiu Ch, Lia S, et al. Application of controlled and electrical discharge assisted mechanical alloying for the synthesis of nanocrystalline MgB₂ superconducting compound [J]. J Alloys Comp, 2005, (370): 230
- Prabhakar P Singh. Electron-phonon interaction in NbB₂: a comparison with MgB₂[J]. Solid State Communications, 2004, (125): 323
- Eyidi D, et al. Phase analysis of superconducting polycrystalline MgB₂[J]. Micron, 2003, (34): 85
- Delfany M, Wang X L, Soltanian S, et al. Nano-sized Al₂O₃ doping effects on the critical current density of MgB₂ superconductors[J]. Ceram Int, 2004, (30): 1581
- Parvin F, Islam A K M A, Islam F N. AuB₂ in comparison to superconducting MgB₂-an ab initio study[J]. Solid State Communications, 2004, (130): 567
- 伍勇. 新型超导体 MgB₂ 电子结构与成键性质的第一性原理研究[J]. 首都师范大学学报, 2002, 23(1): 23
- 柴永泉, 靳常青, 刘邦贵. 类 MgB₂ 硼化物晶体电子结构比较研究[J]. 物理学报, 2003, 52(11): 2883
- 肖奇, 邱冠周, 覃文庆, 等. FeS₂-pyrite 电子结构与光学性质的密度泛函计算[J]. 光学学报, 2002, 12(12): 1501

- 17 胡艳军, 彭平, 周愫武, 等. 3d 过渡金属在 NiAl 中占位的第一原理研究[J]. 中国有色金属学报, 2004, 14(12): 2102
- 18 胡艳军, 彭平, 等. NiAl 力学性质合金化效应的第一原理计算[J]. 中国有色金属学报, 2006, 16(1): 47
- 19 Rajagopalan M, Selvamani P, et al. Calculation of superconducting transition temperature of MgB₂[J]. Solid State Communications, 2002, (120):215
- 20 尹道乐, 齐志, 等. MgB₂ 及高温超导体的强电子-声子耦合和输运性质[J]. 低温物理学报, 2001, 23(4):261