

MgB₂ 薄膜的超导电性

朱静波, 黄桂芹

(南京师范大学物理科学与技术学院, 江苏 南京 210097)

[摘要] 采用平面波赝势方法计算了 MgB₂ 超导薄膜的电子结构. 结果发现, 表面层 B(S) 在费米能级处的态密度显著增强. 在线性响应的密度泛函微扰理论框架下计算了 MgB₂ 薄膜的动力学性质及电-声子相互作用, 分析了 MgB₂ 超导薄膜在 Γ 点的振动模的频率. 结果发现, MgB₂ 薄膜中的声子存在软化现象, 并且声子的软化提高了电-声子相互作用, 从而增强了薄膜的超导电性.

[关键词] MgB₂ 薄膜, 电-声子相互作用, 密度泛函微扰理论

[中图分类号] O484.4 [文献标识码] A [文章编号] 1001-4616(2008)01-0058-04

The Superconductivity in MgB₂ Film

Zhu Jingbo Huang Guiqin

(School of Physical Science and Technology, Nanjing Normal University, Nanjing 210097, China)

Abstract Using pseudopotential method, the electronic structure of MgB₂ film is studied. It is found that the density of states at the Fermi level of the surface B atom has large enhancement. Using the density-functional perturbation theory by the linear response method, the lattice dynamics and the electron-phonon interaction of MgB₂ film are studied. The vibrational frequencies at the Γ point of MgB₂ film are analyzed. The results show that the phonons in the film become soft, and this softness increases the electron-phonon interaction, resulting in the enhancement of the superconductivity of MgB₂ film.

Key words MgB₂ film, electron-phonon interaction, density-functional perturbation theory

2001 年, 日本学者在英国著名的学术刊物《自然》杂志上报道了在 MgB₂ 合金体系中发现了转变温度高达 39 K^[1] 的高温超导电性, 引起了学术界的广泛关注. MgB₂^[2] 超导电性发现不久, 人们就使用各种方法在不同的衬底上成功制备出了 MgB₂ 超导薄膜^[3-4].

对于薄膜, 能带结构与体内情况有很大不同. 由于量子尺寸效应, 原先体内的一些能带将会分裂成一系列子能带. 对二维平面布里渊区的一个给定点, 在沿垂直于薄膜表面方向上原先连续的能带分裂成不连续的能级, 形成量子阱态. 实验上在不同的金属薄膜中已发现由量子尺寸效应引起的振荡, 如电导、霍尔系数, 电-声子耦合强度甚至超导转变温度等物理量都已观察到它们随薄膜厚度的振荡现象^[5-6]. 最近, Guo^[7] 等人已经得到, 当 Pb 薄膜的厚度每增加一个原子层时, 它的超导转变温度 T_c 就会随之呈现出振荡行为.

对于 MgB₂ (0001) 超导薄膜, 我们工作小组已经应用全势能的线性 Muffin-tin 轨道方法^[8] 对其电子结构进行了详细地第一性原理从头计算, 计算的薄膜厚度从 4 个到 20 个原子层. 由于量子尺寸效应, 计算的系统总能量、递增能、占据的量子阱态能及态密度都随薄膜的厚度变化而呈现振荡现象. 此外, Kin^[9] 等人应用全势能的线性缀加平面波方法计算了 MgB₂ (0001) 薄膜的表面电子结构, 结果表明表面 B 层在费米能级处的态密度显著增强. 而要研究 MgB₂ 超导薄膜的超导电性, 还必须研究 MgB₂ 薄膜中的声子结构及电-声子相互作用. 到目前为止, 还未见对 MgB₂ 薄膜中的晶格动力学性质及电-声子相互作用的理论

收稿日期: 2007-07-26

基金项目: 国家自然科学基金科学部主任基金 (10447115) 资助项目.

作者简介: 朱静波 (1984-), 女, 硕士研究生, 研究方向: 凝聚态物理. E-mail: jingbo19840602@sina.com

通讯联系人: 黄桂芹 (1969-), 副教授, 研究方向: 凝聚态物理. E-mail: huangguiqin@njnu.edu.cn

研究报导. 本文采用基于密度泛函理论的平面波赝势方法^[10]研究了以 B 为终结面的 9 层 MgB_2 超导薄膜的电子结构、声子谱、电 - 声子相互作用, 并讨论其超导电性.

1 计算方法

本文采用基于第一性原理计算的平面波赝势方法程序包 QUANTUM - ESPRESSO^[10] 计算电子结构. 在线性响应的密度泛函微扰理论框架下计算动力学矩阵、电 - 声子相互作用矩阵. 采用 Ultrasoft Vanderbilt 赝势^[11], 交换关联函数采用 GGA 近似^[12]. 电子波函数由平面波展开, 截止动能取为 $30R_y$. 表面布里渊区积分是在 12×12 的 Monkhorst-Pack 网格^[13] 取样上完成. 对 6×6 的 Monkhorst-Pack 网格点上计算了动力学矩阵. 通过对这些动力学矩阵的傅立叶变换可以得到实空间力常数, 其它任意波矢 q 上的动力学矩阵可以再通过反傅立叶变换得到. 对动力学矩阵进行对角化即可得到整个布里渊区的声子频率, 即声子谱. 而对电 - 声子相互作用矩阵进行布里渊区积分时, 则把布里渊区划分成比较稠密的 24×24 网格, 目的是为了费米面的形状在线性响应计算时能得到较精确的表示.

MgB_2 (0001) 薄膜采用超原胞来模拟. 超原胞由 29.98 a.u. 厚度的 9 个原子层及 22.53 a.u. 厚度的真空层组成. 薄膜平面内原子间的距离取体内相应的值, 层间距离通过几何结构优化得到. 当作用在每个原子上的力小于 $10^{-3} R_y/\text{a.u.}$ 时, 我们认为原子处于其平衡位置.

2 结果与讨论

MgB_2 为插层石墨结构, 布里渊区为六角结构. 通过几何结构优化后得到的原子层间弛豫情况如表 1 所示. 未弛豫时原子层间距离为 3.331 a.u. 由表可知, 表面层 B 与次表面层 Mg 在 Z 方向上的距离变小, 次表面层 Mg 与第三层 B 在 Z 方向上的距离变大, 而第三层 B 与第四层 Mg 在 Z 方向上的距离只是略微变大, 第四层 Mg 与中间层 B 在 Z 方向上的距离略微变小, 而且所有的原子层弛豫都是关于中间层 B 层对称的.

MgB_2 的金属性主要由 B 来决定. 费米能级处的电子态也即最高占据的电子态主要是 B 的 σ 或 π 成键态. σ 带由 B 平面层内通过 sp^2 杂化后共价成键而形成. 处于 σ 带顶的空穴局域在 B 平面层内, 具有强烈的二维特性. 而由 p_z 形成的 π 带具有三维特征. 在以 B 为终结面的 9 层 MgB_2 的总态密度及原子层分解态密度如图 1 所示. 图中, 把费米能级 E_F 设置为零点, B(S) 指的是表面 B 原子层, Mg(S-1) 为次表面 Mg 原子层, 其它以此类推, B(C) 为中间 B 原子层. 本文的计算结果与 Kim^[9] 等人采用线性缀加平面波方法计算的结果是一致的, 这说明我们所选用的赝势及所取的一些参数是合理的. 对一个具有两维周期性的系统, 一个简单的抛物线能带将会产生阶梯函数形式的态密度. 从总态密度图, 我们可以看到在能量为 -13 eV 到 -9 eV 之间态密度呈现出了 4 个台阶. 从原子层分解态密度图可以看到表面层 B(S) 在费米能级处的态密度要比中心 B 层的大得多, 几乎是中心层 B(C) 的两倍还要多. 费米能级处的态密度显著提高能否增强 MgB_2 薄膜的表面超导电性? 对于 BCS 型超导体, 还必须研究其声子结构及电 - 声子相互作用.

9 层 MgB_2 原胞中有 14 个原子, 共有 42 模, 空间群为: $P6/mmm (191)$. 根据对称性分析, MgB_2 在 Γ 点总振动模式可分解为^[14]:

$$\Gamma = 4A_{1g} + 4A_{2u} + 3B_{1g} + 2B_{2u} + 4E_{2u} + 6E_{2g} + 8E_{1u} + 8E_{1g},$$

表 1 原子层间的距离变化 $\Delta d_{i+1} (\text{a.u.}): \Delta d_{i+1} = d_{i+1} - d_0$

Table 1 Chang $\Delta d_{i+1} (\text{a.u.})$ of the interlayers distances

$\Delta d_{i+1} = d_{i+1} - d_0$

Δd_{12}	Δd_{23}	Δd_{34}	Δd_{45}
- 0.099	+ 0.079	+ 0.029	- 0.038

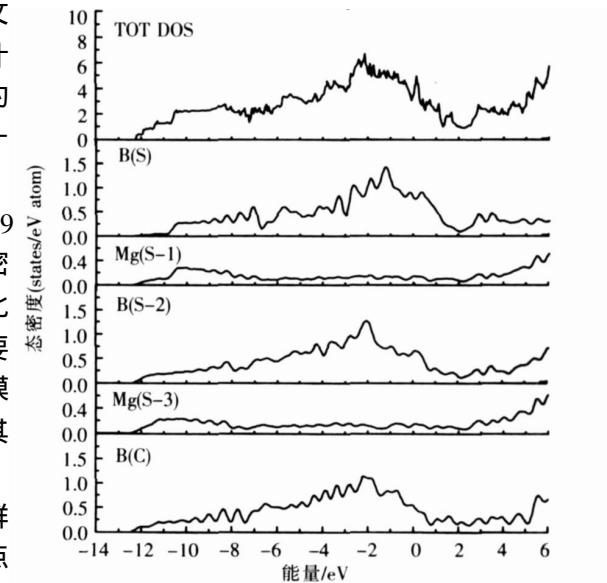


图 1 9 层 MgB_2 的总态密度及原子层分解态密度

Fig.1 The total density of states and layer-projected density of states of the nine layers of MgB_2

其中 A_{2u} 模和 E_{1u} 模是红外活性的, A_{1g} 模、 E_{1g} 模 E_{2g} 模是拉曼活性的, 其它的为哑模. 计算得到的 Γ 点的光学模频率如表 2 所示, 其中 E 模都是双重简并的.

对以 B 为终结面的 9 层 MgB_2 薄膜的声子谱、声子态密度 $F(\omega)$ 及 Eliashberg 谱函数 $\alpha^2F(\omega)$ 如图 2 所示. B 层的折叠模和 B 键的呼吸模在高频端, 声学模在低频端. 薄膜的声子态密度与体内情况^[15]相比, 低频端的第一个峰对应的频率值明显减小, 说明薄膜中的声子存在软化现象. Eliashberg 谱函数 $\alpha^2F(\omega)$ 曲线在 14~17(TH z) 区间内有几个显著的峰, 这主要来自 B 层呼吸模与电子间的耦合.

表 2 MgB_2 薄膜在 Γ 点光学模的频率值
Table 2 The frequencies of the optical modes at the Γ point of MgB_2 film

对称性	A_{1g}	A_{2u}	B_{1g}	B_{2u}	E_{2u}	E_{2g}	E_{1u}	E_{1g}
频率值 (TH z)	3.81	6.36	17.50	18.16	14.10	13.27	4.55	3.40
	8.40	9.91	19.29	19.98	15.95	15.68	6.42	5.38
	10.51	11.25	20.43			15.90	9.47	8.63
	11.71	12.50					10.17	9.74

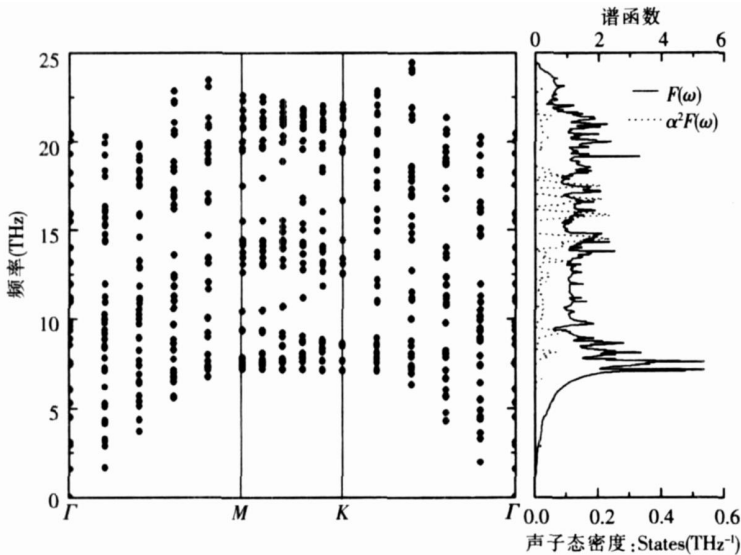


图 2 9 层 MgB_2 薄膜的声子谱(左图), 声子态密度 $F(\omega)$ 和谱函数 $\alpha^2F(\omega)$ (右图)

Fig.2 The phonon spectrum of the nine layers of MgB_2 film(Left), The density of states of phonon $F(\omega)$ and Eliashberg spectral function $\alpha^2F(\omega)$ (Right)

电-声子耦合常数 λ 可由下列式子得到:

$$\lambda = 2 \int \omega^{-1} \alpha F(\omega) d\omega$$

(1)

对以 B 为终结面的 9 层 MgB_2 薄膜计算得到的 λ 值为 0.77. 另外, 本文应用同样的方法计算了体内 MgB_2 的超导电性, 计算得到的 λ 值为 0.61. 由此可看出 9 层 MgB_2 薄膜中的 λ 变大了, 这说明薄膜中声子的软化有助于提高电-声子相互作用, 从而增强了超导电性.

3 结论

在本工作中, 我们应用 QUANTUM-ESPRESSO 软件包计算了以 B 为终结面的 9 层 MgB_2 超导薄膜的电子结构、声子结构及电-声子相互作用, 得到的主要结论有: (1) 表面 B 层在费米能级处的态密度显著增强; (2) MgB_2 薄膜中的声子存在软化现象; (3) B 层呼吸模与电子间有较强的电-声子耦合; (4) 声子的软化提高了电-声子相互作用, 从而增强了薄膜超导电性.

[参考文献]

[1] Nagamatsu J, Nakagawa N, Muranaka T, et al. Superconductivity at 39 K in magnesium diboride[M]. Nature, 2001, 410 (6824): 63-64

[2] 吕玉鹏, 黄桂芹. 新型超导体材料 MgB_2 电子结构随压强的变化关系 [J]. 南京师大学报: 自然科学版, 2001, 24(4): 53-56

- [3] Buzea C, Yamashita T. Review of superconducting properties of MgB_2 [J]. Supercond Sci Technol 2001, 14(11): R115-R146
- [4] Kang W N, Kim H J, Choi E M, et al. MgB_2 superconducting thin films with a transition temperature of 39 kelvin [J]. Science 2001, 292(5521): 1 521-1 523.
- [5] Orr B G, Jaeger H M, Goldman A M. Transition-temperature oscillations in thin superconducting films [J]. Phys Rev Lett 1984, 53(21): 2 046-2 049
- [6] Jabchowski M, Hoffman M, Bauer E. Quantized hall effect in ultrathin metallic films [J]. Phys Rev Lett 1996, 76(22): 4 227-4 229.
- [7] Guo Y, Zhang Y F, Bao X Y, et al. Superconductivity modulated by quantum size effects [J]. Science 2004, 306(5703): 1 915-1 917
- [8] Savrasov S Y. Linear-response theory and lattice dynamics: A muffin-tin-orbital approach [J]. Phys Rev B 1996, 54(23): 16 470-16 486
- [9] Kim In Gee, Lee J I, Min B I, et al. Surface electronic structures of superconducting thin film MgB_2 (0001) [J]. Phys Rev B 2001, 64(2): 020508- 1-020508- 4
- [10] Baroni S, Gironcoli S de, Corso A Dal, et al. Phonons and related crystal properties from density-functional perturbation theory [J]. Rev Mod Phys 2001, 73(2): 515-562
- [11] Vanderbilt D. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism [J]. Phys Rev B 1990, 41(11): 7 892-7 895.
- [12] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple [J]. Phys Rev Lett 1996, 77(18): 3 865-3 868
- [13] Monkhorst H J, Park J D. Special points for Brillouin-zone integrations [J]. Phys Rev B 1976, 13(12): 5 188-5 192
- [14] Kroumova E, et al. Bilbao crystallographic server: useful databases and tools for phase-transition studies [J]. Phase Transitions 2003, 76(1/2), 155-170
- [15] Kong Y, Dolgov O, Jepsen O, et al. Electron-phonon interaction in the normal and superconducting states of MgB_2 [J]. Phys Rev B 2001, 64(2): 020501- 1-020501-4

[责任编辑: 顾晓天]