

# 新型超导体 $\text{MGaSi}$ ( $M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) 中声子的非谐性

李庆芳, 黄桂芹

( 南京师范大学物理科学与技术学院 210097, 江苏, 南京 )

[ 摘要 ] 应用冻结声子的方法研究新型超导材料三元镓硅化物  $\text{MGaSi}$  (  $M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$  ) 中  $B_{1g}$  软模在布里渊区中心  $\Gamma$  点的特征, 结果表明  $B_{1g}$  软模具有很强的非谐性, 且数值求解薛定谔方程的结果表明非谐性使声子的振动频率大大增强.

[ 关键词 ] 软声子模  $B_{1g}$ , 冻结声子, 非谐性

[ 中图分类号 ] O511.2, [ 文献标识码 ] A, [ 文章编号 ] 1001-4616( 2005 )02-0042-04

## The Phonon Anharmonicity in the Superconductor $\text{MGaSi}$ ( $M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ )

Li Qingfang, Huang Guiqin

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

**Abstract** The soft  $B_{1g}$  phonon modes at the zone center in  $\text{MGaSi}$  (  $M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$  ) are examined with frozen-phonon approach. The results show that the  $B_{1g}$  modes are strong anharmonic in  $\text{MGaSi}$  (  $M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$  ). The anharmonic phonon frequencies are obtained by numerically solving the schrodinger equation.

**Key words** soft  $B_{1g}$  phonon modes, frozen-phonon, anharmonicity

## 0 引言

2001 年初, 研究发现金属化合物二硼化镁具有超导电性, 超导转变温度高达  $39 \text{ K}^{[1]}$ , 是迄今为止超导转变温度最高的简单金属化合物. 这一发现掀起了对简单化合物超导体研究的热潮, 使冷落了近 30 年的简单化合物超导体研究升温. 自从  $\text{MgB}_2$  超导电性发现以来, 那些与  $\text{MgB}_2$  具有类似结构的化合物也得到了人们极大的关注. 最近已成功合成出三元硅化物  $\text{MX}_{2-x}\text{Si}_x$ , 其中  $M$  为  $\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ,  $X$  为  $\text{Ga}, \text{Al}$ . 除了  $\text{BaAlSi}$  在  $2 \text{ K}$  以上都没有发现其具有超导电性以外, 其余几种硅化物都是超导体, 它们的超导转变温度范围为  $3.3 \sim 7.8 \text{ K}^{[2-4]}$ . 这些硅化物与  $\text{MgB}_2$  具有相同的结构, 金属  $M$  离子占据  $\text{Mg}$  格位,  $\text{Al/Si}$  或  $\text{Ga/Si}$  则随机分布在蜂窝状平面层内的  $B$  格位. Lorenz 等<sup>[4]</sup>测量了超导态的热容随温度的关系, 结果充分说明  $\text{CaAlSi}$  和  $\text{SrAlSi}$  的超导电性完全可由 BCS 理论来解释. 硅化物是构成硅基器件的重要材料, 广泛地应用在硅集成电路中. 研究硅化物的超导电性不仅有助于理解金属化合物的基本物理性质, 而且可为器件应用探寻新材料.

对三元铝硅化物  $\text{MAiSi}$ , 超导转变温度  $T_c$  随着金属  $M$  离子质量的增加而降低. 我们从第一性原理出发, 对三元铝硅化物  $\text{MAiSi}$  的电子结构、电-声子相互作用等进行了详细的理论计算, 结果表明三元铝硅化物中超导转变温度的变化趋势完全可以用电-声子耦合的强度变化来解释<sup>[5]</sup>. 对三元镓硅化物  $\text{MGaSi}$ , 当  $M$  为  $\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$  时, 对应的超导转变温度分别为  $4.30, 5.30, 3.90 \text{ K}^{[6]}$ . 这里我们注意到当  $M = \text{Sr}$  时, 超导转变温度最高. 对  $\text{MGaSi}$  化合物的能带结构计算<sup>[6]</sup>表明当碱土金属  $M$  离子由  $\text{Ca}$  变到  $\text{Sr}, \text{Ba}$  时, 费米能级处态密度  $N(E_F)$  单调增加. 这说明  $T_c$  的变化趋势与态密度的变化无关, 而很可能与声子的频率及电-声子相互作用强度的改变有关. 应用线性响应的 LMTO 方法<sup>[7]</sup>, 我们已经计算得到了三元镓硅化物  $\text{MGaSi}$  中的声子谱结构, 声子谱中一个

收稿日期: 2004-08-20.

基金项目: 江苏省教育厅自然科学基金资助项目( 03KJB140061 ).

作者简介: 李庆芳, 女, 1980—, 硕士研究生, 主要从事理论物理的学习与研究. E-mail: smileqfli@163.com

通讯联系人: 黄桂芹, 女, 1969—, 副教授, 主要从事理论物理的教学与研究. E-mail: gqhuang@email.njnn.edu.cn

很显著的特点就是光学  $B_{1g}$  声子模的异常软化现象,对  $\text{CaGaSi}$  和  $\text{SrGaSi}$  在布里渊区的某些  $q$  点甚至出现了虚频. 该模对应于 Ga 和 Si 沿  $Z$  方向的相向运动. 根据对高温超导体的研究经验<sup>[5]</sup>, 软模在电-声子相互作用中起着重要作用. 此外, 软模通常具有较强的非谐性, 而在线性响应的 LMTO 方法中并没有考虑到声子的非谐性. 因此, 本文应用冻结声子的方法<sup>[8]</sup>详细地研究了三元镓硅化物  $\text{MGaSi}$  中  $B_{1g}$  软模在布里渊区中心  $\Gamma$  点的特性, 结果表明  $B_{1g}$  模具有很强的非谐性. 通过数值求解量子力学本征态, 我们给出了  $B_{1g}$  模的非谐声子频率. 本文的研究结果有助于进一步研究三元镓硅化物  $\text{MGaSi}$  的超导电性.

## 1 计算方法

我们采用密度泛函理论框架下的全势能的线性 Muffin-tin 轨道方法 (FP-LMTO) 计算系统的总能量, 交换-关联势采用广义梯度密度近似 (GGA)<sup>[9]</sup>. 在 FP-LMTO 方法中, 原胞被分成两个区域, 一个区域是以各原子为球心的互不交叠的 Muffin-tin 球, 剩下的其它区域就是所谓的间隙区. 电荷密度和势具有双重表示: 在 Muffin-tin 球内球谐函数展开到  $l_{\max} = 6$ , 在间隙区内由平面波展开, 截断半径大约为 96 Ry. 对布里渊区内不连续网格点的求和采用改进的四面体方法<sup>[10]</sup>. 计算中 Ca、Sr、Ba 的 Muffin-tin 球半径取为 3.0 a. u., Al 和 Si 的 Muffin-tin 球半径取为 2.0 a. u..

应用冻结声子的方法研究三元镓硅化物  $\text{MGaSi}$  中  $B_{1g}$  软模在布里渊区中心  $\Gamma$  点的特性. 冻结声子方法是将振动的原子沿振动方向移动有限的位移  $u$  后计算相应的能量. 对于三元镓硅化物  $\text{MGaSi}$  的  $B_{1g}$  软模, 我们在  $0 \sim 0.20$  a. u. 范围内选取了 7 个不同的位移  $u$ , 计算了与之相对应的系统能量. 发现畸变能可由多项式  $E(u) = A_2 u^2 + A_4 u^4$  拟合, 但  $\left| \frac{A_4}{A_2} \right|$  很大, 表明  $B_{1g}$  软模具有很强的非谐性.

为了得到  $B_{1g}$  模的非谐声子频率, 我们对量子力学本征态进行了数值求解. 采用了 Tennyson 等人的程序包<sup>[11]</sup>求解了内坐标系下的薛定谔方程, 其中外场势为  $V = E(u)$ . 为了便于数值求解, 我们将  $E(u) = A_2 u^2 + A_4 u^4$  转化为平面极坐标系下的形式, 由勒让德多项式的展开式表示:

$$E(u) = V(r, \theta) = \sum_{\lambda} V_{\lambda}(r) P_{\lambda}(\cos \theta) = E_0 + C_2 r^2 + C_4 r^4 + (C_3 r^3 + C_5 r^5) \cos(3\theta),$$

参数  $E_0, C_2, C_3, C_4, C_5$  由非线性拟合的方法得到.

径向方程的求解是通过一组正交基实现的:

$$\psi_{mn}(r) = r^{-1} H_n(r).$$

我们采用了以 Morse 势<sup>[12]</sup>的解为基的一组完备基, 即:

$$H_n(r) = \beta^{\frac{1}{2}} N_{n\alpha} \exp\left(-\frac{1}{2}y\right) y^{\frac{\alpha+1}{2}} L_n^{\alpha}(y),$$

$$y = A \exp[-\beta(r - r_e)],$$

其中  $A = \frac{4D_e}{\beta}$ ,  $\beta = \omega_e \left( \frac{\mu}{2D_e} \right)^{\frac{1}{2}}$ ,  $\alpha = \text{integer}(A)$ , 参数  $\mu$  表示 Ga 和 Si 双原子分子的有效质量,  $r_e, \omega_e, D_e$  分别表示 Ga 和 Si 自由双原子分子的平衡键长、基频和解离能, 由量子化学软件包 Gaussian98 计算获得,  $N_{n\alpha} L_n^{\alpha}$  为归一化的拉格朗日多项式.

应用上述方法我们首先计算了  $\text{MgB}_2$  的  $E_{2g}$  呼吸模在布里渊区中心  $\Gamma$  点的非谐声子频率, 计算结果为 75.0 meV, 与 Choi<sup>[13]</sup> 等人用第一性原理计算的结果 75.9 meV 非常接近, 说明我们的计算方法是可靠的. 下面我们应用此方法对三元镓硅化物  $\text{MGaSi}$  中的  $B_{1g}$  软模进行了相关的研究.

## 2 结果与分析

对三元镓硅化物  $\text{MGaSi}$  ( $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) 我们应用冻结声子的方法计算出  $B_{1g}$  模在  $\Gamma$  点的畸变能  $E_0$ , 然后将畸变能用简谐能量  $E(u) = A_1 u^2$  进行拟合, 发现不能很好地与实际相吻合, 但可以很好地由多项式  $E(u) = A_2 u^2 + A_4 u^4$  拟合, 拟合的曲线如图 1 ~ 3, 图中相应的参数如表 1. 从图中可以看到对于  $\text{CaGaSi}$  偏差尤其显著, 这与 Huang 等人用 LMTO 方法计算出该材料的简谐频率为虚频是相符的. 从表 1 可以很明显地看出  $\left| \frac{A_4}{A_2} \right|$  很大,

说明  $\text{MGaSi}$  ( $M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) 在  $\Gamma$  点的  $B_{1g}$  模有很强的非谐性. 我们将畸变能转化为平面极坐标系下的形式, 即由勒让德多项式的展开式表示. 在这两种情况下, 我们分别求解量子力学本征态, 声子频率取为基态和第一激发态的能量差. 三元硅化物  $\text{MGaSi}$  ( $M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) 的  $B_{1g}$  模在  $\Gamma$  点简谐频率和非谐频率值见表 2. 从表中可以看出在考虑  $B_{1g}$  模的非谐效应后, 超导材料  $\text{CaGaSi}$  的  $B_{1g}$  模声子的振动频率增大最显著, 表明其非谐性最强, 而超导材料  $\text{BaGaSi}$  的非谐性最弱.

表 1 考虑  $\text{MGaSi}$  ( $M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) 非谐性前后  $B_{1g}$  模在  $\Gamma$  点的畸变能的拟合参数

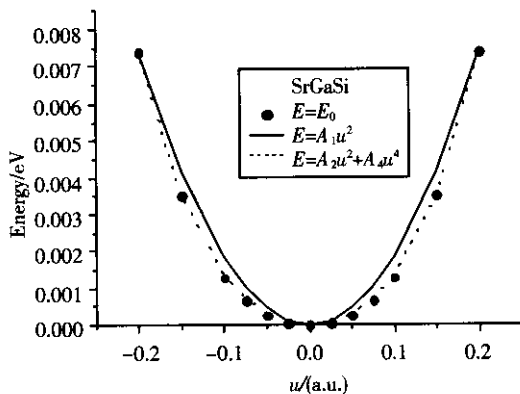


图 2  $\text{SrGaSi}$  在发生有限位移  $u$  后的畸变能及其拟合结果

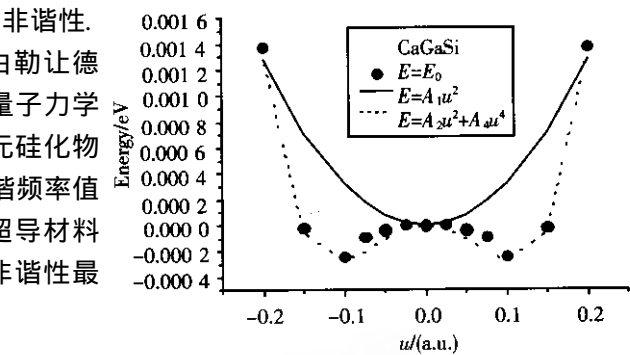


图 1  $\text{CaGaSi}$  在发生有限位移  $u$  后的畸变能及其拟合结果

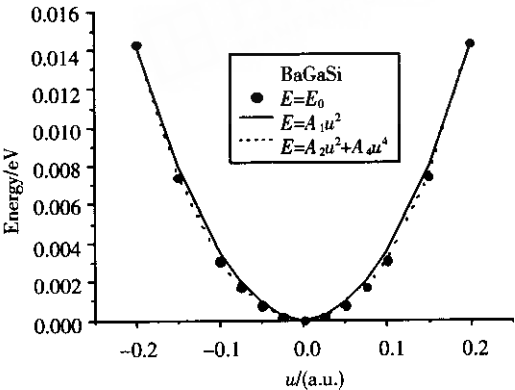


图 3  $\text{BaGaSi}$  在发生有限位移  $u$  后的畸变能及其拟合结果

	harmonic		anharmonic	
	$A_1/\left(\frac{\text{Ry}}{\text{a. u.}^2}\right)$	$A_2/\left(\frac{\text{Ry}}{\text{a. u.}^2}\right)$	$A_4/\left(\frac{\text{Ry}}{\text{a. u.}^4}\right)$	$\left \frac{A_4}{A_2}\right /(\text{a. u.}^{-2})$
CaGaSi	0.001 176 66	-0.001 761 237	0.074 398 57	42.242 2
SrGaSi	0.006 838 79	0.004 367 72	0.062 576 76	14.327 1
BaGaSi	0.013 191 56	0.010 859 88	0.059 046 87	5.437 15

表 2 考虑  $\text{MGaSi}$  ( $M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) 非谐性前后  $B_{1g}$  模在  $\Gamma$  点声子的振动频率

	harmonic	anharmonic
	$\omega(B_{1g})/(\text{THz})$	$\omega(B_{1g})/(\text{THz})$
CaGaSi	0.59	1.34
SrGaSi	1.41	1.66
BaGaSi	1.96	2.07

考虑声子的非谐性对正确估计 BCS 超导材料的电-声子相互作用是至关重要的. 如对  $\text{MgB}_2$ , 最强的电-声子间相互作用是 B 平面内的 B-B 间的  $E_{2g}$  呼吸模与  $2D\sigma$  带电子的耦合, 且  $E_{2g}$  模具有较大的非谐性. 由低温比热实验数据得到的电-声子耦合常数为  $0.6 \sim 0.7^{[14]}$ . 若不考虑  $E_{2g}$  模的非谐性, 一些第一性原理计算出来的电-声子耦合常数却较高为  $0.7 \sim 0.9^{[14-16]}$ . Choi 等人<sup>[13]</sup> 的计算显示  $E_{2g}$  模声子的非谐性将削弱电-声子相互作用, 给出的电-声子耦合常数为 0.61, 与实验数据符合得很好. 对于本文研究的三元镓硅化物  $\text{MGaSi}$  ( $M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ )  $B_{1g}$  模也具有较大的非谐性, 在今后计算三元镓硅化物中电-声子耦合强度时也必须考虑到  $B_{1g}$  模的非谐性. 本文的研究工作有助于进一步研究三元镓硅化物  $\text{MGaSi}$  ( $M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) 的超导电性.

[ 参考文献 ]

[ 1 ] Nagamatsu Jun , Nakagawva Norimasa , Muranaka Takahiro , *et al.* Superconductivity at 39K in magnesium diboride[ J ]. Nature , 2001 410( 6824 ) 63—64.

[ 2 ] Imai M , Nishida K , Kimura T , *et al.* Superconductivity of ternary silicides  $A(\text{Ga}_x\text{Si}_{1-x})_2$  ( $A = \text{Ca}, \text{Sr}$  and  $\text{Ba}$ ) [ J ]. Physica C , 2002 377( 1—2 ) 96—100.

[ 3 ] Imai M , Abe E , Ye J , *et al.* Superconductivity of ternary silicide with the  $\text{AlB}_2$  - type structure  $\text{Si}(\text{Ga}_{0.37}\text{Si}_{0.63})_2$  [ J ]. Phys Rev Lett 2001 87( 7 ) 077003-1—077003-4.

[ 4 ] Lorenz B , Lenzi J , Cmaidalka J. Superconductivity in the C32 intermetallic compounds  $\text{AAI}_{2-x}\text{Si}_x$ , with  $A = \text{Ca}$  and  $\text{Sr}$ ; and  $0.6 <$

- $x < 1.2$  [ J ]. Physica C ,2002 ,383( 3 ) :191—196.
- [ 5 ] Huang G Q ,Chen L F ,Liu M *et al.* Electronic structure and electron-phonon interaction in the ternary silicides  $\text{MAlSi}$  ( $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}$ , and  $\text{Ba}$ ) [ J ]. Phys Rev B ,2004 ,69( 6 ) :064509-1—064509-6.
- [ 6 ] Imai M ,Nishida K ,Kimura T ,*et al.* Superconductivity of  $\text{M}_1(\text{M}_{\text{II}0.5}\text{Si}_{0.5})_2$  ( $\text{M}_1 = \text{Sr}$  and  $\text{Ba}$ ,  $\text{M}_{\text{II}} = \text{Al}$  and  $\text{Ga}$ ) ,ternary silides with the  $\text{AlB}_2$  - type structure [ J ]. Physica C ,2002 ,382( 4 ) :361—366.
- [ 7 ] Savrasov S Y. Linear-response theory and lattice dynamics : A muffin - tin - orbital approach [ J ]. Phys Rev B ,1996 ,54( 23 ) :16470—16484.
- [ 8 ] Kunc K ,Martin R M. Density-functional calculation of static and dynamic properties of  $\text{GaAs}$  [ J ]. Phys Rev B ,1981 ,24( 4 ) :2311—2314.
- [ 9 ] Perdew J P ,Burke K ,Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple [ J ]. Phys Rev Lett ,1996 ,77( 18 ) :3865—3868.
- [ 10 ] Blöchl P ,Jepsen O ,Andersen O K. Improved tetrahedron method for Brillouin-zone integrations [ J ]. Phys Rev B ,1994 ,49( 23 ) :16223—16233.
- [ 11 ] Tennyson J ,Miller S ,Le sueur C R. TRIATOM programs for the calculation of ro-vibrational spectra of triatomic molecules [ J ]. Comp Phys Commun ,1993 ,75 :339—364.
- [ 12 ] Carter S ,Handy N C. A variational method for the calculation of vibrational levels of any triatomic molecule [ J ]. Molecular Physics ,1982 ,47( 6 ) :1445—1455.
- [ 13 ] Choi H J ,Roundy D ,Sun H ,*et al.* First-principles calculation of the superconducting transition in  $\text{MgB}_2$  with the anisotropic Eliashberg formalism [ J ]. Phys Rev B ,2002 ,66( 2 ) :020513-1—020513-4.
- [ 14 ] Kortus J ,Mazin I I. Superconductivity of metallic boron in  $\text{MgB}_2$  [ J ]. Phys Rev Lett ,2001 ,86( 20 ) :4656—4659.
- [ 15 ] Kong Y ,Dolgov O V ,Jepsen O ,*et al.* Electron-phonon interaction in the normal and superconducting states of  $\text{MgB}_2$  [ J ]. Phys Rev B ,2001 ,64( 2 ) :020501-1—020501-4.
- [ 16 ] Bohn K P ,Heid R ,Renker B. Phonon dispersion and electron-phonon coupling in  $\text{MgB}_2$  and  $\text{AlB}_2$  [ J ]. Phys Rev Lett ,2001 ,86( 25 ) :5771—5774.

[ 责任编辑 :丁蓉 ]