文章编号：1000-5773(2004)03-0267-06

体积压缩对二硼化物电子结构的影响*

柴永泉[1]，靳常青[2]，刘邦贵[2]

(1. 河北廊坊师范学院物理系，河北廊坊 065000；
2. 中国科学院物理研究所，北京 100080)

摘要：应用准确的第一原理方法，对 20 种二硼化物进行了体积压缩后的电子结构比较研究，总结了二硼化物电子结构随体积的变化规律，为进一步的压力实验研究提供理论参考。

关键词：硼化物；态密度；能带；高压
中图分类号：O521.2 **文献标识码**：A

1 引 言

超导临界转变温度(T_c)为 39 K 的二硼化镁(MgB_2)新超导体[1]的发现，引起了物理学界对硼化物的极大关注。目前已经对新超导体二硼化镁(MgB_2)进行了充分研究，在材料合成、物性测试和理论计算等方面的探索已经取得了较大进展[2~6]。对 MgB_2 的电子结构分析有了比较明确的结论，对高压下体积收缩后其电子结构的变化规律也有了进一步的认识[7]，即在高压下 MgB_2 的 T_c 减小与电子结构的变化有关。压力可以作为调节材料物理特性一个非常有效的手段，特别是对于超导电性的原位作用，可以为配对机制的类型提供非常重要的信息。在文献报导的二硼化物中，有很多与 MgB_2 的结构相同，而这些二硼化物体积收缩后，其电子结构是不是与 MgB_2 有相似的变化规律，值得深入研究。

笔者检索到 20 种类 MgB_2 结构的二硼化物(Dr. Michael Rerndt, ICSD(Inorganic Crystal Structure Database)Retrieve Version 2.01, February 1997)，它们都是六方晶系，它们的对称操作均为 $P6/mmm$ 空间群($\alpha=90°$、$\beta=90°$、$\gamma=120°$)，原胞原子占位为：(0,0,0)、(1/3,2/3,1/2)、(2/3,1/3,1/2)。根据准确的第一性原理方法对体积压缩后的二硼化物进行电子结构计算分析，从而发现体积收缩对二硼化物电子结构的影响。

2 计算过程与参数

主要的计算分析是：取体积压缩比为 −5%、−10%、−15%、−20%，对结构相同的 20 种二硼化物进行体积压缩后的电子结构计算，并对它们的相关属性进行了比较。为了便于系统地分析此类硼化物，使用 WIEN2K 程序[8]，选择交换势为 GGA 的 PBE96 版本，分离能为 −6.0 Ry，$R_{MT}\times K_{max}=8$，布里渊区内 k 点数为 6 000。

使用 WIEN2K 程序对晶体进行计算分析时，一般要进行理论优化，从而得到理论平衡晶格常数，这样得到的理论结论比较完整。而实验测定的晶体常数不一定是理论平衡晶格常数，为了分析比较 20 种二硼化物体积压缩后电子结构的变化规律，所以要计算出这些硼化物的理论平衡晶格常数。具体优化过程为：首先由实验得到的各个硼化物晶体晶格常数计算其能量收敛情况，并得到其总能 E_0。为了找到每种二硼化物的理论平衡晶格常数，分别取体积的压缩比为 0、±5%和±10%，同时针对每个体积使

* **收稿日期**：2003-10-09；**修回日期**：2004-05-17
基金项目：河北廊坊师范学院重点资助项目(LSZZZ200301)
作者简介：柴永泉(1963—)，男，副教授，主要从事超导电性研究.
E-mail：wlx2134@163.com

其 c/a 比值变化 0、±3%、±6%，获得总能随 c/a 变化的曲线，得到总能最低的状态所对应的 c/a，最后根据其体积变化获得其总能随体积变化的曲线，从而确定出每种二硼化物的理论平衡晶格常数，以及对应的总能量 E_1。分别用 a_0、a_1 表示晶格常数 a 的实验值和理论平衡值，同样用 c_0、c_1 分别表示晶格常数 c 的实验值和理论平衡值，令 $\Delta a = a_1 - a_0$、$\Delta c = c_1 - c_0$。

表 1 为 20 种二硼化物晶体晶格常数的实验和理论结果，并给出了理论平衡晶格常数下总能 E_1 和实验晶格常数下总能 E_0 的差值 $\Delta E = E_0 - E_1$。

表 1 实验与理论晶格参数和总能的比较

Table 1 Comparison of the experimental and theoretical parameters of the crystal lattice and total energy

Cycle	AB_2	a/(a. u.)			c/(a. u.)			a/c			$\Delta E = E_0 - E_1$
		a_0	a_1	$\Delta a/a_0$/(%)	c_0	c_1	$\Delta c/c_0$/(%)	a_0/c_0	a_1/c_1	Relative error/(%)	/(Ry)
2	BeB_2	5.491	5.489	−0.04	5.413	5.367	−0.85	1.014	1.022	0.820	0.0016
3	NaB_2	5.702	5.734	0.56	8.153	8.165	0.15	0.699	0.702	0.413	0.0003
	MgB_2	5.834	5.813	−0.36	6.657	6.641	−0.24	0.876	0.875	−0.119	0.0001
	AlB_2	5.685	5.686	0.02	6.164	6.260	1.55	0.922	0.908	−1.516	0.0003
4	ScB_2	5.945	5.933	−0.20	6.646	6.672	0.39	0.894	0.889	−0.590	0.0002
	TiB_2	5.722	5.731	0.16	6.101	6.112	0.20	0.938	0.937	−0.039	0.0001
	VB_2	5.665	5.664	−0.02	5.777	5.750	−0.47	0.980	0.985	0.451	0.0001
	CrB_2	5.612	5.624	0.21	5.770	5.771	0.02	0.972	0.974	0.196	0.0013
5	ZrB_2	5.981	6.005	0.40	6.671	6.702	0.46	0.896	0.896	−0.063	0.0009
	NbB_2	5.886	5.879	−0.12	6.169	6.328	2.58	0.954	0.929	−2.628	0.0005
	MoB_2	5.762	5.765	0.05	6.010	6.196	3.27	0.960	0.930	−3.112	0.0038
6	TaB_2	5.835	5.866	0.53	6.125	6.279	2.51	0.952	0.934	−1.934	0.0039
La serirs	SmB_2	6.255	6.154	−1.61	7.595	7.461	−1.76	0.823	0.824	0.152	0.0091
	GdB_2	6.264	6.113	−2.41	7.438	7.259	−2.41	0.842	0.842	−0.004	0.0059
	TbB_2	6.224	6.057	−2.68	7.343	7.362	0.26	0.847	0.822	−2.934	0.0065
	DyB_2	6.212	6.072	−2.25	7.266	7.315	0.67	0.854	0.830	−2.908	0.0047
	HoB_2	6.196	6.078	−1.90	7.202	7.277	1.04	0.860	0.835	−2.915	0.0035
	ErB_2	6.183	6.085	−1.58	7.147	7.247	1.40	0.865	0.839	−2.943	0.0025
	TmB_2	6.162	6.096	−1.07	7.096	7.237	1.99	0.868	0.842	−2.998	0.0020
Ac serirs	NpB_2	5.975	5.786	−3.16	7.506	7.497	−0.12	0.796	0.771	−3.046	0.0111

通过计算可以发现，20 种二硼化物的理论平衡晶格常数，大部分与实验结果很接近：体积误差在±5%以内，晶格常数 a、c 以及 a/c 的变化都小于±4%。MgB_2、ScB_2、TiB_2 和 NbB_2 的理论计算结果和实验相差无几。表 1 中理论计算出的平衡晶格常数大部分小于实验获得的结果，所以理论平衡体积大部分稍小于实验体积。

通过表 1 的比较，20 种二硼化物的平衡晶格常数所对应的总能 E_1 和实验晶格常数对应的总能 E_0 的差值($\Delta E = E_0 - E_1$)也有所差异。超轻元素二硼化物的 ΔE 很小，而镧系和锕系二硼化物的 ΔE 稍大，其它元素硼化物的 ΔE 介于两者之间。

在得到理论平衡晶格常数和 a/c 之后，分别对 20 种二硼化物进行体积压缩后电子结构计算分析，体积的变化取−5%、−10%、−15%、−20%。表 2 为体积压缩后费米能 E_F(eV)的变化情况。

为便于比较 20 种二硼化物费米能的变化情况，将它们分成两组，镧系和锕系为一组，其它为另一组，图 1 为两组费米能的变化情况。

从表 1 和图 1 可以发现，几种硼化物的费米能级随体积的压缩而增加，其中镧系和锕系二硼化物增加的幅度比较大，大多数费米能与体积几乎成线性关系，这与 MgB_2 压缩后费米能的变化情况基本相似。

表 2　体积压缩后费米能 E_F 的变化情况

Table 2　Changes of Fermi energy after their volume compressed　(eV)

Cycle	AB_2	V/V_0				
		1.00	0.95	0.90	0.85	0.80
2	BeB_2	0.622 26	0.660 41	0.708 96	0.763 83	0.817 43
3	NaB_2	0.254 03	0.278 85	0.313 48	0.344 25	0.383 36
	MgB_2	0.519 38	0.553 55	0.598 65	0.640 48	0.686 87
	AlB_2	0.745 45	0.791 90	0.844 82	0.903 53	0.968 49
4	ScB_2	0.634 52	0.676 54	0.714 63	0.756 63	0.803 06
	TiB_2	0.799 77	0.851 02	0.900 15	0.954 42	1.015 06
	VB_2	0.877 70	0.931 05	0.993 01	1.059 13	1.134 01
	CrB_2	0.848 03	0.908 06	0.968 20	1.037 27	1.114 58
5	ZrB_2	0.815 78	0.861 92	0.906 81	0.956 31	1.041 25
	NbB_2	0.934 41	0.989 39	1.053 21	1.136 91	1.212 95
	MoB_2	1.042 30	1.105 45	1.179 15	1.255 89	1.340 49
6	TaB_2	1.012 30	1.069 85	1.123 45	1.222 28	1.302 69
La serirs	SmB_2	0.790 21	0.841 20	0.899 61	0.962 86	1.019 70
	GdB_2	0.781 14	0.831 67	0.891 91	0.949 09	1.015 20
	TbB_2	0.763 76	0.806 81	0.873 27	0.931 70	0.994 86
	DyB_2	0.748 25	0.790 94	0.853 36	0.896 84	0.961 04
	HoB_2	0.730 11	0.773 36	0.833 47	0.874 97	0.947 69
	ErB_2	0.716 01	0.756 26	0.813 37	0.862 71	0.927 39
	TmB_2	0.695 64	0.736 23	0.793 43	0.843 52	0.904 97
Ac serirs	NpB_2	1.155 30	1.223 88	1.303 76	1.386 40	1477 09

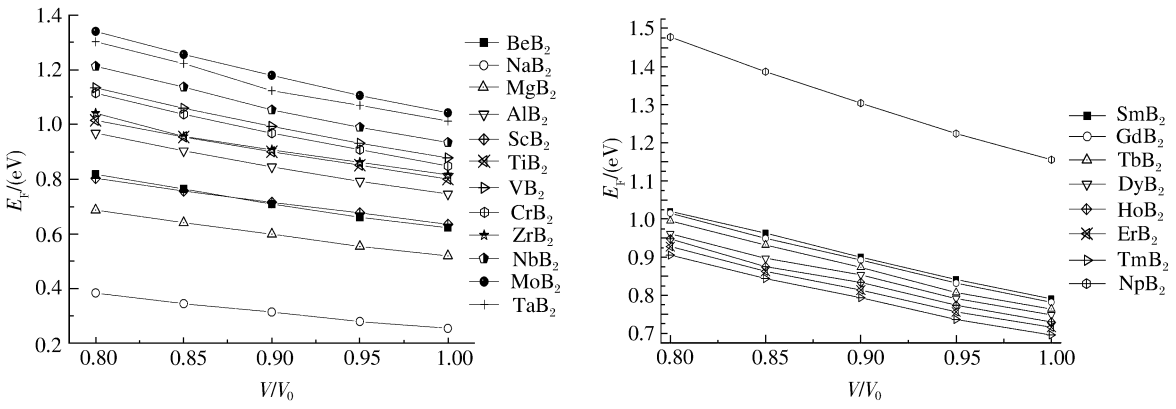


图 1　体积压缩后二硼化物费米能的变化情况

Fig. 1　Changes of Fermi energy after their volume compressed

3　体积压缩对费米面附近态密度的影响

表 3 为体积压缩后费米面处态密度的变化情况。压缩前 20 种二硼化物总态密度的取值范围较大(0.302～52.452),而二硼化物中硼原子的态密度变化范围比较小(0.040 64～0.424 53)。体积压缩 20%后,总的态密度范围为 0.243 8～43.262 7,而二硼化物中 B 原子的态密度变化范围仍然比较小。为了便于分析总态密度随体积压缩的变化情况,按总态密度的大小将其分为两组,图 2 为二硼化物体积压缩后总态密度的变化情况。对 B 原子在费米面附近态密度随体积压缩的变化情况,仍按前面的方法将

20 种二硼化物分为两组，镧系和锕系的二硼化物为一组，其它为一组，图 3 为 20 种二硼化物在体积压缩后费米面附近硼原子态密度的变化情况。

表 3 体积压缩后费米面处态密度的变化情况

Table 3 Changes of DOS on the Fermi surface after their volume compressed

AB_2	V/V_0									
	1.00		0.95		0.90		0.85		0.8	
	$(DOS)_{Total}$	$(DOS)_B$	$(DOS)_{Total}$	$(DOS)_B$	$(DOS)_{Total}$	$(DOS)_B$	$(DOS)_{Total}$	$(DOS)_B$	$(DOS)_{Total}$	$(DOS)_B$
BeB_2	0.46828	0.17490	0.46501	0.18180	0.45266	0.18406	0.42839	0.15206	0.4221	0.15794
NaB_2	1.00833	0.43647	0.98340	0.43871	0.94627	0.37562	0.92099	0.37829	0.88671	0.37841
MgB_2	0.71112	0.28465	0.68916	0.28423	0.66867	0.24470	0.64683	0.24496	0.62415	0.24545
AlB_2	0.38073	0.08351	0.36651	0.08334	0.35224	0.07098	0.34268	0.07260	0.32605	0.07320
ScB_2	0.97280	0.13315	0.94414	0.11537	0.91608	0.11750	0.89088	0.12037	0.87299	0.12300
TiB_2	0.40454	0.04077	0.38578	0.03558	0.35241	0.03414	0.32717	0.03400	0.31129	0.03570
VB_2	1.35807	0.08964	1.26737	0.09098	1.16802	0.07692	1.07172	0.07773	0.97559	0.07873
CrB_2	2.70228	0.21228	2.48765	0.18279	2.27739	0.18291	2.10211	0.16643	1.86113	0.18240
ZrB_2	0.30238	0.04064	0.28511	0.03438	0.26146	0.03310	0.24991	0.03350	0.24380	0.03486
NbB_2	1.07463	0.15223	1.02028	0.15464	0.95154	0.15502	0.87249	0.13157	0.80845	0.13178
MoB_2	1.53720	0.21993	1.44951	0.22257	1.34297	0.18903	1.22885	0.18426	1.12616	0.18192
TaB_2	1.00661	0.17386	0.94518	0.17262	0.88462	0.14664	0.81729	0.14340	0.76050	0.14249
SmB_2	22.76733	0.14604	29.10134	0.24142	17.80026	0.13574	10.92683	0.08242	9.45077	0.09562
GdB_2	23.87158	0.20126	23.52342	0.23616	23.49990	0.23553	20.09206	0.20994	20.82136	0.24645
TbB_2	17.54855	0.21610	18.46241	0.23680	22.67596	0.23205	16.55077	0.26623	18.47997	0.27750
DyB_2	26.15966	0.13913	21.99515	0.16281	23.28703	0.13884	28.50708	0.13234	22.86991	0.26128
HoB_2	52.45200	0.40176	50.91114	0.55566	43.39953	0.44110	28.88384	0.26074	43.26275	0.46277
ErB_2	26.66808	0.38664	25.77824	0.38370	22.20632	0.36660	25.38617	0.36756	19.88483	0.39948
TmB_2	9.79479	0.30957	11.14122	0.33385	7.87202	0.25593	7.94574	0.27885	10.44828	0.34198
NpB_2	9.52734	0.10431	8.92146	0.11529	9.09077	0.10577	6.46747	0.10588	8.85190	0.11575

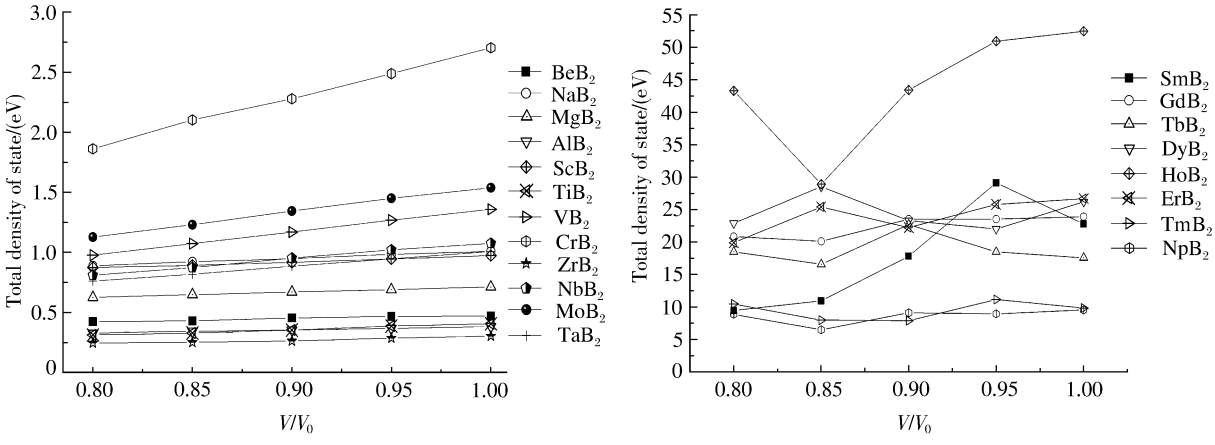


图 2 体积压缩后费米面附近总态密度的变化情况

Fig. 2 Changes of total density of state on the Fermi surface after their volume compressed

从表 3 和图 2 可知,第一组基本遵从:体积收缩后大多数二硼化物在费米面附近总态密度的变化是随着体积的减小而减小的,基本接近线性变化,只是个别的变化幅度比较大,如 CrB_2 的总态密度变化较大。第二组(镧系和锕系元素的硼化物)的总态密度变化几乎没有什么规律,出现了特殊的变化,一些二硼化物随着体积的收缩,其总态密度出现振荡式变化,随着体积的压缩总态密度有增大的现象也有减小的情况。其中 TmB_2 和 NpB_2 的总态密度变化幅度较小, SmB_2 和 HoB_2 的变化幅度较大,SmB_2、TbB_2 和 DyB_2 在体积压缩到某状态时,其态密度大于未被压缩时的态密度,这与 MgB_2 的情况不同。

图 3 给出体积压缩后费米面附近硼原子态密度的变化情况。总的看来,第一组体积收缩后硼原子态密度的变化幅度比较小,大多数的硼原子态密度随体积的收缩而减小。第二组的情况比较复杂,镧系和锕系的二硼化物在体积压缩时,在某些状态都有硼原子态密度增大的现象,但随着体积的压缩呈振荡式变化。GdB_2 和 TbB_2 随体积的收缩硼原子态密度增大的幅度比较大,DyB_2、TmB_2 和 NpB_2 随着体积的压缩,硼原子态密度振荡式增大或减小的幅度很大。

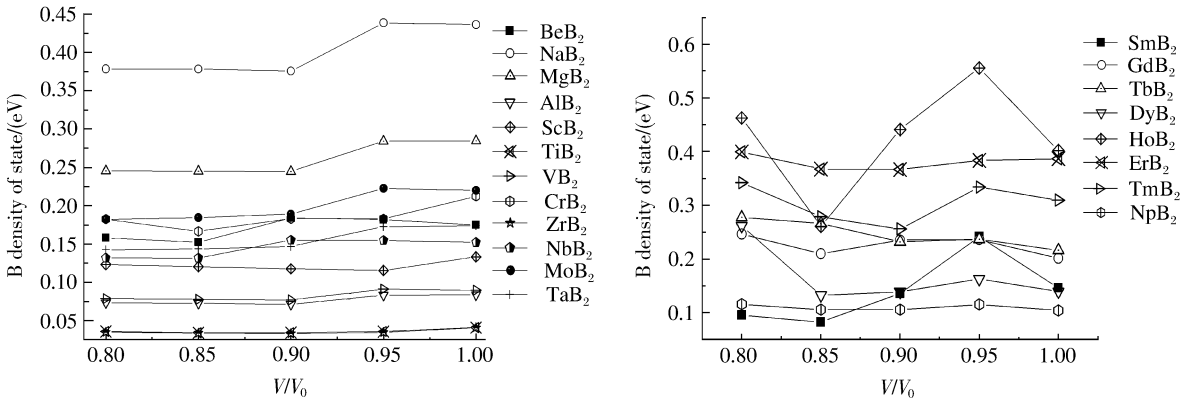


图 3　体积压缩后二硼化物中硼原子在费米面附近态密度的变化情况

Fig. 3　Changes of B DOS on the Fermi surface after their volume compressed

4　讨　论

通过对 20 种二硼化物体积压缩的电子结构研究,有以下初浅的认识:

(1) 费米能随体积的收缩而增大,接近线性变化。

(2) 在费米面附近,1～6 周期金属元素二硼化物随体积的压缩,其态密度的变化规律基本相同,随体积的压缩而减小。

(3) 在费米面附近,镧系和锕系元素二硼化物的态密度随体积的压缩没有一定的变化规律,表现为振荡式变化,即随着体积的压缩,总态密度和硼原子态密度有增大也有减小,特别是几种二硼化物压缩后,其态密度大于未被压缩时的态密度。

到目前为止,已经发现的二硼化物中只有 MgB_2 具有较高的转变温度 T_c,而其它二硼化物即便有超导属性,其 T_c 也非常小。结构相同的二硼化物有如此大的不同,目前认为主要是因为它们的晶格常数和价电子不同所致[9]。电子结构研究指出,MgB_2 的超导电性主要取决于硼原子态密度。通过对 20 种二硼化物在体积压缩后的电子结构分析可知,超轻元素的二硼化物随着体积的压缩,其总态密度和硼原子态密度减小,而镧系和锕系的二硼化物却呈现特异性变化。通过体积压缩的方法,可能在镧系和锕系的二硼化物中发现有较高 T_c 的超导体,如 SmB_2、TbB_2、DyB_2、GdB_2、TmB_2 和 NpB_2 等。

References:

[1]　Nagamatsu J. Superconductivity at 39 K in Magnesium Diboride [J]. Nature (London), 2001, 410: 63.

[2]　Li S C. High Pressure Synthesis of MgB_2 Superconductor with T_c above 39 K [J]. Chinese Physics, 2001, 10: 338.

[3] Prabhakar P S. Role of Boron p-Electrons and Holes in Superconducting MgB_2, and Other Diborides: A Fully Relaxed, Full-Potential Electronic Structure Study [J]. Phys Rev Lett, 2001, 87: 087004.

[4] Buzea C, Yamashita T. Review of the Superconducting Properties of MgB_2 [J]. Supercond Sci Technol, 2001, 14: R115.

[5] Jin C Q, Li S C, Zhu J L, et al. High Critical Current Density of a MgB_2 Bulk Superconductor High-Pressure Synthesized Directly from the Elements [J]. J Mat Res, 2002, 17: 525.

[6] Liu Z X, et al. Enhanced MgB_2 Superconductivity under High Pressure [J]. Chin Phys Lett, 2002, 19: 120.

[7] Loa I, Syassen K. Calculated Elastic Electronic Properties of MgB_2 at High Pressures [J]. Solid State Comm, 2001, 118: 279.

[8] Blaha P, Schwarz K, Madsen G K H, et al. WIEN2k, an Aug-mented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties [M]. Vienna, Austria: Karlheinz Schwarz, Techn Universit", 2001.

[9] Zhang Q R, Superconductivity in High Temperature [M]. Hangzhou: Zhejiang University Press, 1992. (in Chinese)
张其瑞. 高温超导电性 [M]. 杭州: 浙江大学出版社, 1992.

Effects of Electronic Structures on Volume Compressed Borides

CHAI Yong-Quan[1], JIN Chang-Qing[2], LIU Bang-Gui[2]

(1. *Department of Physics, Lang Fang Normal School, Langfang* 065000, *China*;
2. *Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing* 100080, *China*)

Abstract: An accurate first-principle density-functional method was used to calculate the twenty borides after their volume were compressed. The electronic structures were compared to each other and their dependence on cell volumes was made clearly. These results may be helpful to modulate physical properties of the borides under pressure.

Key words: boride; density of state; band structure; high pressure