第 41 卷 第 9 期　　物 理 学 报　　Vol. 41, No. 9
1992 年 9 月　　ACTA PHYSICA SINICA　　Sept., 1992

用线性丸盒轨道原子球近似超元胞法计算 $(Ba_{1-x}K_x)BiO_3$ 立方超导相 ($x=0.25$, 0.5, 0.75) 的电子结构

沈耀文　　黄美纯
厦门大学物理系，厦门 361005

1991 年 7 月 12 日收到

用线性丸盒轨道原子球近似 (LMTO-ASA) 超元胞法计算 $(Ba_{1-x}K_x)BiO_3$ 立方超导相 $x=0.25$ 与 $x=0.5$ 的电子结构，作为对照同时计算立方结构 $x=0.75$ 的电子结构. 计算结果表明，用超元胞法可以得到比"刚带近似"较精确的电子结构参数. 给出 Fermi 面上的能带参数随组分的变化趋势. 讨论了不等价的氧原子与周围金属原子价轨道的杂化特征.

PACC: 7470S; 7120; 7125C

一、引　言

$(Ba_{1-x}K_x)BiO_3$ (以下简称 BKB) 是探索高 T_c 的又一重要材料，$x=0.4$时 $T_c=30K$[1]，在结构上，它没有高 T_c 铜氧化合物中共有的铜氧面、稀土元素与各向异性等涉及反铁磁有序与强关联等导致高 T_c 的各种因素；在行为上，又与高 T_c 铜氧化合物有许多相似之处，随掺杂组分变化它们都是由绝缘体向超导体转变，且 T_c 随 x 变化是灵敏的. 在费密面处 BKB 是由 Bi 6s—$O_{2p\parallel}$ (用∥表示沿 Bi—O 键向，用⊥表示垂直于此方向) 的 σ 反键带，而 YBCO 中则是 Cu 3d—O_{2p} 的 σ 反键带. 迄今为止 BKB 中用单电子理论对其电子结构的计算与 XPS, UPS 等实验是相符的，而强的同位素效应指数又表明，电声子机制在 BKB 超导电性中是起重要作用的，而且 T_c 没有突破 BCS 限制，因而在 BKB 中除电声子机制外，是否存在新的超导机制是人们关心的课题之一. 因为如果有新的超导机制在 BKB 中起作用，它亦可能在 YBCO 中起作用，这将有助于高 T_c 铜氧化合物超导机制的探索. 另一方面，从制作超导元件来看，BKB 是各向同性的立方结构，显然是十分有利的，已经用 BKB 制成高质量的约瑟夫逊结[2].

要研究 BKB 中是否有新的超导机制起作用，决定于能否在传统的 BCS 理论框架内说明 BKB 的超导电性. 这需要了解其电子结构，电子结构随组分的变化，特别是 $x=0.25$ 至 $x=0.5$ 组分内是立方超导相. 许多理论计算[3-6]与实验测量[7]均围绕这一主题进行. 应该看到尚有许多困难. 首先是对母体 $BaBiO_3$，其电子结构的理论计算与实验结果有明显的差距，$BaBiO_3$ 是单斜晶系光学带隙达 2eV 的半导体，有 Bi^{3+} 和 Bi^{5+} 两种不同价数的铋离子位于大小两种O八面体中，八面体不但有畸变，而且沿[001]方向旋

转而形成单斜晶系，随A位（Ba）的K掺杂 $x=0.25$ 至 $x=0.5$ 时，由铋离子等价性而使结构恢复为立方晶系，Mattheiss 和 Hamann[8] 进行仔细的计算，立方结构的 $BaBiO_3$ 是金属，与费密面相交的是 Bi6s—$O_{2p//}$ 构成宽达 16eV 的导带。即使计入了O八面体大小的变化与旋转(按实际的 $BaBiO_3$ 结构)其电子结构改变均不大，无法说明带隙达 2eV 的事实，他们认为是O电荷密度波（CDW）导致带隙出现。Katsuhiko Takegahara 等人[4] 则认为是 Bi 位上的自旋密度波造成的。对母体 $BaBiO_3$ 理论与实验的分歧目前尚未有定论，更何况掺杂而得的混晶材料的电子结构还需采用各种近似方法才能求得，一种最简单的近似是"刚带近似"，认为能带结构不变，掺杂仅影响价电子数。如果两端晶体有类似的能带结构，或 x 偏离纯晶体不大，则刚带近似是简单而有效的方法。另一种情况是如果仅关心费密面附近的电子结构，而替代与被替代元素的分波态密度又远离费密面，则刚带近似也是适用的。BKB 正是这种情况。因 Ba 和K在费密面处的分波态密度均很小，$Ba(Pb_{1-x}Bi_x)O_3$（以下简称 BPB）情况就不同，Pb 和 Bi 在费密面处均有较大的分波态密度，不能直接应用刚带近似[4]。进一步是在"刚带近似"基础上进行各种修正来求得更精确的混晶电子结构，如"虚晶近似"，通过拟合 Slater-Koster（SK）参数的紧束缚(TB)近似[5]等等。如果掺杂是在固定格位上进行而且分布是有序的，则可以用扩大元胞法来计算特定组分的电子结构，这种方法的计算量大但不带有其它近似，应该期望电子结构较为精确。同时还可以得到其它计算超导电性有关的量如自洽晶体势。对 BKB 立方超导相，人们普遍关心 $x=0.4$ 时电子结构，为此 Mottheiss 等人[3] 用线性缀加平面波（LAPW)法扩大 1 倍元胞计算 $x=0.5$ 的 BKB 能带结构，虽然能带结构因元胞扩大后对称性变化不能直接对比(必须在 Bz 中特定对称线上进行对比)，但 TDOS 和 PDOS 则不因对称性而改变，它同样提供因掺杂而导致电子结构变化的主要信息。至于同样是立方超导相的 $x=0.25$ 组分，必须扩大 4 倍元胞使每个超元胞中原子数多达 20 个，至今尚未见到有关计算的报道。本文是用 LMTO-ASA 超元胞法，在一致的计算参数设置下，计算 $x=0.25$ 和 $x=0.5$ 两种组分下 BKB 立方超导相的电子结构，其目的不仅可求得较为精确的电子结构，而且可以完整地在 BCS 理论基础上计算 Hopfield 常数 η，电声子耦合常数 λ 和超导转变温度 T_c 等随组分的变化，作为参考，还计算了 $x=0.75$ 的立方结构 BKB 的电子结构[1)]。关于 η，λ 和 T_c 的计算将另文发表。本文仅就电子结构随组分的变化作简要分析。

二、$x=0.0,0.5$ 组分下 BKB 电子结构不同方法计算结果的对比

1. 已有的 BKB 电子结构用不同方法(包括 LAPW，缀加平面波(APW)，APW-SK-TB-CPA[5]）计算结果是大同小异。"大同"是指：1)费密面附近能带，TDOS 和 PDOS 的基本特征是一致的，它们是由 Bi6s-$O_{2p//}$ 的反 σ 键带所构成，由 σ 键和反 σ 键组成的带宽达 16eV，在两者之间积集了由 $O_{2p\perp}$ 非键(或弱键)所构成的带宽约 4eV 的高分波态

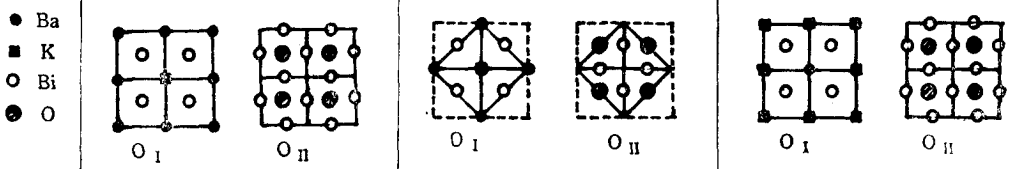
1) 实际上不存在这种组分的 BKB 晶体。

密度峰。2）Ba和K在费密面处的 PDOS 接近于零，且 Ba5p 与 K3p 的窄带在能量上几乎简并，故由 K 替代 Ba 对费密面附近能带结构影响很小，刚带近似是适用的。Mattheiss 以 $x=0.0$ 和 $x=0.5$ 两种组分下的 BKB 电子结构，用刚带近似计算 TDOS 随 x 的变化，其误差小于10%。"小异"是指由于计算方法不同，计算参数设置的差别以及交换关联势形式的不同，收敛要求的差别等导致计算结果在细节上有所不同。特别是 TDOS 和 PDOS 峰位与峰形的微变，这是正常的。即使是同样的计算方法，由于计算参数的改变和收敛要求的不同也会产生类似现象，比较有意义的"小异"是指由于物理图象的差异而导致计算结果的变化。例如 Papaconstantopoulos 等人[5]在相干势近似下计入无序效应后发现，$Ba(Pb_{0.7}Bi_{0.3})O_3$ 的O分波态密度主峰比 $BaBiO_3$ 和 $PbBiO_3$ 展宽0.4eV，以及 BaS 态在 E_F 处 PDOS 有明显增加，他们认为这是考虑无序效应的结果。

2. 本文采用 LMTO-ASA 超元胞法，其精度比 LAPW，APW 方法差些，但计算快捷，特别适合于替代型复杂元胞的计算。关于 LMTO-ASA 方法请参阅 Skriver 的著作[9]，交换关联势采用 Hedin-Lundqvist 公式，关于 $x=0.25,0.5,0.75$ 三种组分超元胞设置如表 1 所示，元胞扩大是在 xy 平面，z 方向保持不变。表 1 中元胞格常数随组分的

表 1　$(Ba_{1-x}K_x)BiO_3$ ($x=0.25$, 0.5, 0.75) 三种组分超元胞设置

组 分	$x=0.25$	$x=0.5$	$x=0.75$
元胞格常数（Å）	4.3093	4.2824	4.2455
超元胞	$(Ba_3K_1)Bi_4O_{12}$	$(Ba_1K_1)Bi_2O_6$	$(Ba_1K_3)Bi_4O_{12}$



变化是利用 $(Ba_{0.6}K_{0.4})BiO_3$，$a=4.2932$ Å 以及 $(B_{0.87}K_{0.13})BiO_3$，$a=4.3223$ Å 作线性插值得到。表 1 中画出超元胞底面与中间平面原子分布，由于K替代 Ba 使O格位对称性不同而分类。O_I 是与 Ba(K) 共面的 O，O_{II} 是与 Bi 共面的内层 O，I_{III} 是与 Bi 共面的外层 O，它们的分波态密度以及 Hopfield 常数均有不同的值。有趣的是 $x=0.75$ 组分下 O_{III} 的格位对称性与 $x=0.25$ 组分下 O_{II} 的格位对称性是相同的，反之亦然。在下面的 PDOS 中可以清楚地反映这一点。为了节省机时，加速收敛过程，先计算立方结构的 $BaBiO_3$ 和 $KBiO_3$，用它们的自洽电荷密度作为超元胞计算的输入量，这要求不仅需要确定两端晶体的计算参数，而且要求这些参数在扩大元胞过程中保持一致，使电子结构的变化充分反映原子替代的效果。表 2 列出 $(Ba_{0.5}K_{0.5})BiO_3$ 计算参数的设置。其中关于 Muffin-Tin 轨道（MTO）的能量参数 $E_{\nu l}$，必须使相应的径向波函数具有正确的节点数和对数导数。由于它直接参与马芬锡轨道线性组合（LMTO）久期方程矩阵元的计算，设置不当会产生附加的误差，这是应该避免的。

表 2 $(Ba_{0.5}K_{0.5})BiO_3$ 计算参数设置

原 子	Bi			Ba			K			O	
原子球半径 (Å)	3.4998			3.8498			3.6201			2.1873	
价 态	6s	6p	6d	6s	5p	5d	4s	3p	3d	2s	2p
E_{rl} (Ry)	−1.1	−0.4	0.3	−1.0	−1.2	0.3	−1.0	−1.2	0.3	−1.5	−0.5

由于超元胞对称性属四角晶系，能带结构无法直接与立方晶系进行对比，除 $BaBiO_3$ 和 $KBiO_3$ 外，对超元胞着重于精确的 PDOS 和 TDOS，因为它们与对称性无关. 计算过程是先在 IBZ 中选择 40 至 60 个均匀网格点，自洽迭代直到收敛然后再扩大为 120 至 126 个 $\boldsymbol{k}$ 点，由其本征值得到 TDOS 和 PDOS，收敛的要求是 126 个 $\boldsymbol{k}$ 点二次迭代总能差小于n + mRY，费密能级变化小于 0.01mRY.

3. 对立方 $BaBiO_3$ 能带结构和 PDOS 计算结果如图 1(a),(b) 所示，与其它方法计算结果对比亦是大同小异，下面就"小异"之处作简单说明.

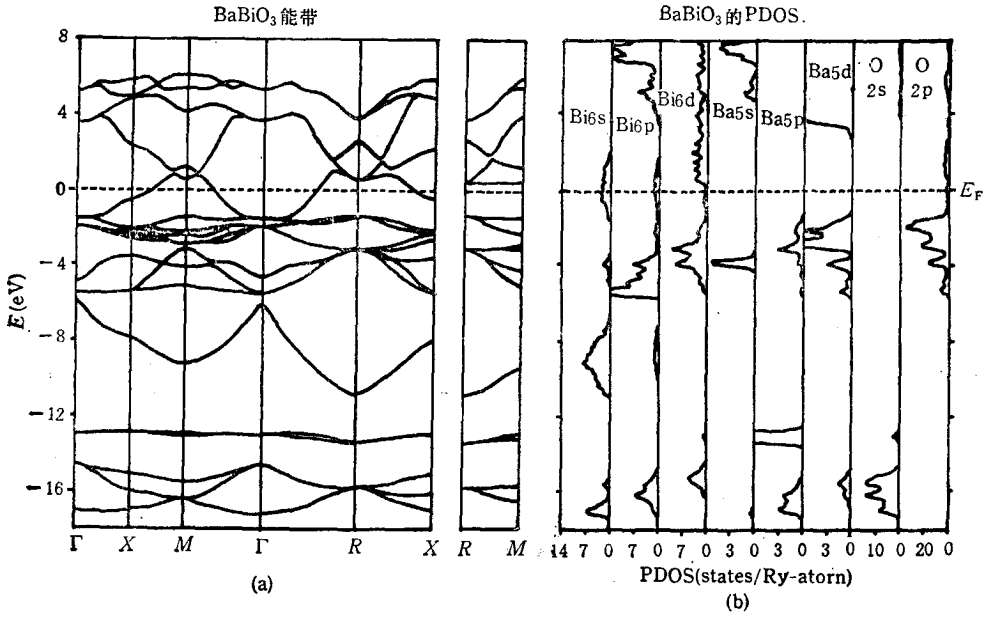


图 1 $BaBiO_3$ 能带与 PDOS 图

1) Bi 除 6s 态与 $O_{2p//}$ 的 σ 键合外，从 Bi-O_3 八面体考虑 Bi6p 和 Bi6d 态同样可以与 $O_{2p//}$ 有类似的 σ 键合，在对 Bi 价态设置时，考虑到 Bi5d 能级已远低于费密面，而 Bi 的 6s，6p，6d 能级是相近的，故把 Bi6d 作价态设置，另一方面从配位场理论可知，BiO_3 八面体的 $O_{2p//}$ 六个原子轨道可以构成 O_h 群的 A_1，T_{1u}，E_{2g} 三个不可约表示，而 Bi 的 6s,6p,6d 轨道分别构成 O_h 群的 A_1,T_{1u},$E_{2g}\oplus T_{2g}$ 表示，相同不可约基的键合分别构成 $\boldsymbol{\Gamma}$ 点的 $\Gamma_1(A_1)$，$\Gamma_{15}(T_{1u})$ 和 $\Gamma_{12}(E_{2g})$ 能带. 由图 1 (b)中可以看到，Bi 的 6s，6p，

6d 与 O_{2p} 在 E_F 附近有完全类似的分波态密度分布，恰恰反映它们之间有较强的杂化，其它方法对 $BaBiO_3$ 计算亦有类似结果，只是定量方面存在差异，如表 3 所示。本文的 Bi6d 分波态密度要大 3—4 倍。

2）在高于 E_F 处 M 点和 R 点，出现由 Bi6d 组成的带，其能量甚至低于 Bi6s—$O_{2p//}$ 的 σ 反键带顶，这是本文计算特有的。

表 3　$BaBiO_3$ 的 TDOS(E_F)，PDOS(E_F) 不同方法计算结果对比

			本文 LMTO-ASA	[6]	APW[4]
TDOS(E_F) (state/eV-cell)			0.7893	0.828	1.032
PDOS(E_F) (state/eV-atom)	Bi	6s	0.208	0.176	0.188
		6p	0.068	0.044	0.020
		6d	0.065	0.020	0.016
	Ba	6s	0.000	0.000	0.000
		5p	0.000	0.000	0.000
		5d	0.000	0.000	0.000
	O	2s	0.060	0.033	0.026
		2p	0.375	0.432	0.635

3）在能量为 −13eV 处 R 点的 Γ_1 能量明显高于 Γ_{15} 能量约 2eV，而其它计算结果是 Γ_1 能量低于 Γ_{15} 能量。这表明 Bi6s—$O_{2p//}$ 的 σ 键合态最低能量与 Ba5p 带能量相对高低问题，可以认为这可能是 LMTO 方法对特别宽的 Bi6s—$O_{2p//}$ 带底的计算误差造成的。因为其本征值偏离 E_{vl} 愈大，相应的误差亦愈大。

尽管如此，上述 2)，3)均远离 E_F 面，对于费密面附近的电子结构，本文方法是可信的。

4. 对 $(Ba_{0.5}K_{0.5})BiO_3$，TDOS(E_F) 本文计算结果为 0.6704state/eV-cell，Mattheiss 等人[3]计算结果为 0.42state/eV-cell，Papaconstantopoulos 等人[5]的计算结果为 0.867 state/eV-cell，它们之间是一致的。

三、BKB 电子结构随组分的变化

虽然"刚带近似"对 BKB 材料是适用的，可以由它求得 TDOS，PDOS 随组分的变化，人们仍然希望得到更为精确的电子结构随组分变化，特别是 $x=0.25$ 与 $x=0.5$ 两个组分。这可以提供 BKB 材料超导电性起因的某些信息。表 4 列出 $(Ba_{0.75}K_{0.5})BiO_3$，$(Ba_{0.5}K_{0.5})BiO_3$ 和 $(Ba_{0.25}K_{0.75})BiO_3$ 的 TDOS(E_F)，PDOS(E_F)，其中 Ba，K 的分波态密度均很小，可以略去不计。

由表 4 可知，不论是 TDOS(E_F) 或 PDOS(E_F)，它们随 x 的变化都是平缓的，应该期望 BKB 的德拜温度 Θ_D 随 x 的变化不大，因为决定声子谱的主要因素是 BiO_3 中Bi6s—$O_{2p//}$ 键强，掺杂对其影响不大。按传统的 BCS 理论，计算 BKB 电声子耦合常数 λ，超导转变温度 T_c 随组分的变化，这些变化也是平缓的。而实际上 BKB 材料的 T_c 随 x 的

迅速变化似乎暗示有新的与组分有关的因素在起作用，这有待进一步探讨。图 2 (a)为 $x=0.25, 0.5$ 和0.75 三种组分的 TDOS 图，它提供电子结构随 x 变化的全貌。在 E_F 附近，TDOS 的变化不大。从分析角度看，更有意义的是图 2 (b)所提供的主要原子分波态密度的变化。它具有下列几个特征：1) 随 x 的变化，Ba，K 的 PDOS 基本不变（故图 2 (b)中没有画出）。即使 Bi6s，其 PDOS 变化亦很小，变化较明显的有 Bi6p 和 6d，$O_{2p\perp}$ 的非键带。特别是 O_I, O_{II}, O_{III} 的 PDOS 峰形随组分有较大的变化。2) 对 O_{2s} 的 PDOS 上均有 4 个尖峰分别对应 Bi 的 6s，6p，6d 在相同能量处的小峰。这表明它们之间有明显的杂化。实际上 6 个 O_{2s} 原子轨道亦能形成 O_h 群的 A_1，T_{1u}，E_{2g} 不可约表示的基，它们分别与具有同样对称性的 Bi 的 $6s(A_1)$，$6p(T_{1u})$，$6d(E_{2g}\oplus T_{2g})$ 不可约基键合，

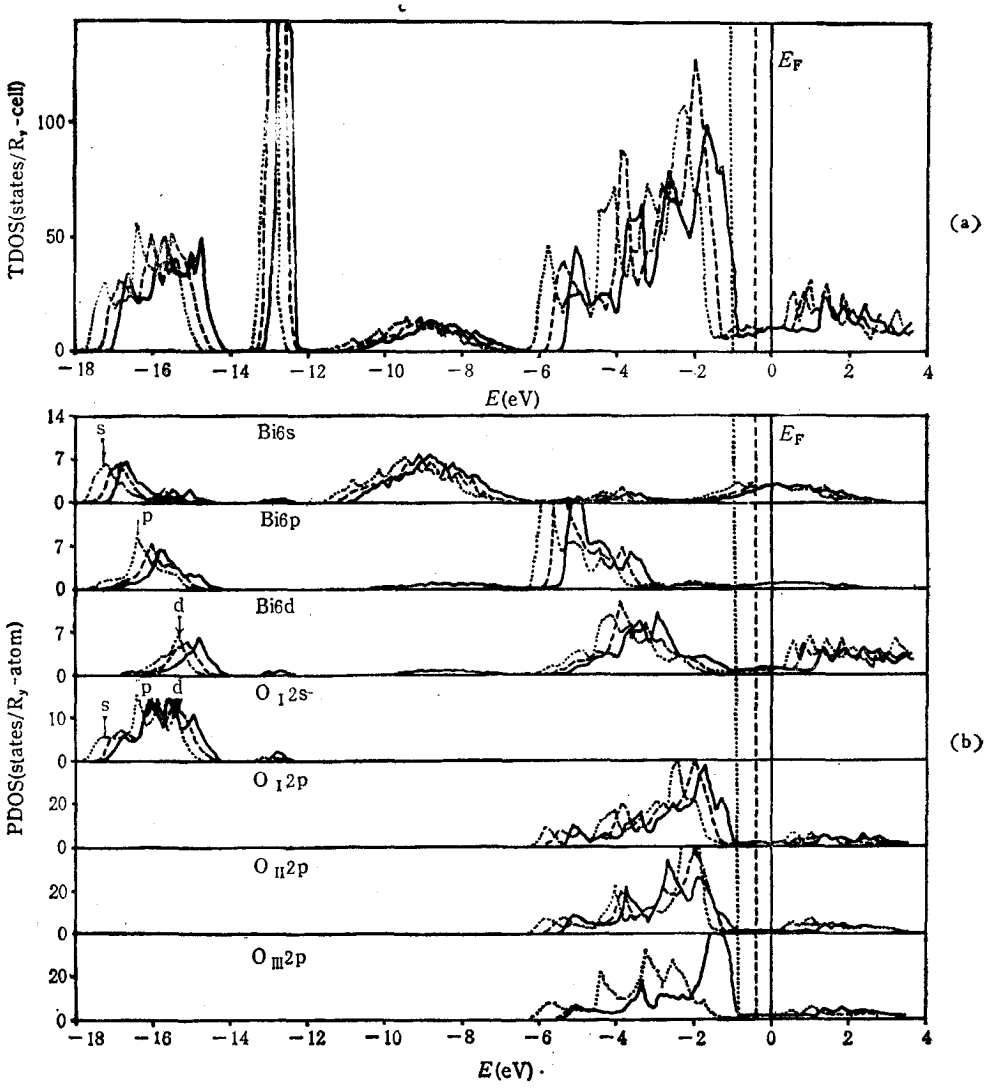


图 2 $(Ba_{1-x}K_x)BiO_3$ ($x=0.25, 0.5, 0.75$) 的 TDOS (a) 和主要 PDOS (b) 随组分 x 的变化图
——为0.25；—·—为0.5；———为0.75

表 4　$(Ba_{1-x}K_x)BiO_3$ 的 TDOS(E_F) 和 PDOS(E_F) 随组分变化

			$x=0.25$	$x=0.50$	$x=0.75$	$x=0.29$*
PDOS(E_F) (state/eV-atom)	Bi	6s	0.2074	0.1935	0.0864	0.115
		6p	0.0682	0.0553	0.0359	0.033
		6d	0.0762	0.0644	0.0271	0.011
	O_I	2s	0.0196	0.0165	0.0080	0.0080
		2p	0.1241	0.1190	0.0839	0.095
	O_{II}	2s	0.0201	0.0172	0.0093	
		2p	0.1062	0.1072	0.1276	
	O_{III}	2s	0.0194		0.0076	
		2p	0.1457		0.0610	
TDOS(E_F) (stat/eV-cell)			0.7832	0.6704	0.4578	0.555

* 引自 Hamada[6] 数据.

再扩展成带。由于是内层电子，带宽均很小。3) O_I,O_{II},O_{III} 的 $O_{p2\perp}$ 非键带峰形随 x 变化较明显,其原因是K替代Ba使O格位的对称性变化造成的，对 BiO_3 八面体，$x=0.25(Ba_3K)$ 和 $x=0.75(BaK_3)$ 均使O受到 C_{3v} 型晶场势的微扰。且 $x=0.25$ 时 O_{II} 和 O_{III} 的对称性与 $x=0.75$ 时 O_{III} 与 O_{II} 的对称性相同，故这两种组分的O分波态密度亦几乎相同。

四、结　语

1. 本文用 LMTO-ASA 超元胞法对立方超导相 BKB 电子结构的计算,除了证实"刚带近似"对 BKB 材料的适用性外,还提供比"刚带近似"更精确的电子结构随组分变化。计算结果表明，$x=0.25$ 到 $x=0.5$ 其各种能带参数的变化是平缓的,这种平缓的变化可以展宽到几乎所有的组分。因而如果声子谱随组分变化也是类似的话，很难期望在电声子机制基础上能够说明 T_c 随 x 的迅速下降。

2. LMTO-ASA 超元胞法尽管计算量较大，但它可以提供包括自洽晶体势在内的更多信息,可以完整地在 BCS 理论基础上计算其超导电性(结合由实验测定的 Θ_D 值)。但它不能计算 $x=0.4$ 组分的电子结构,只能从 $x=0.5$ 的相近组分用"刚带近似"推算。另一方面，其前提是掺杂分布的有序性。实际上许多混晶材料是不存在长程有序的。在超元胞法基础上计入无序效应使之更适合实际情况,是值得进一步探讨的问题。

[1] D. G. Hinks *et al.*, *Nature*, 333(1988), 836.
[2] A. N. Pargellis *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, 58(1) (1991), 95.
[3] L. F. Mattheiss et al., *Phys. Rev, Lett.*, 60(1988), 2681.
[4] Katsuhiko Takegahara *et al.*, *J. Phys. Soc. Jpn*, 56(1987), 1478.
[5] D. A. Papaconstantopoulos *et al.*, *Phys. Rev.*, B40(1989), 8844.
[6] Noriaki Hamada *et al.*, *Phys. Rev.*, B40(1989), 4442.
[7] T. J. Wagener *et al Phys. Rev.*, B40(1989), 4532.

[8] L. F. Mattheiss *et al.*, *Phys. Rev.*, B28(1983), 4227.
[9] Hans L Skriver LMTO Method, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, (1984).

A SUPERCELL CALCULATION OF ELECTRONIC STRUCTURE IN SUPERCONDUCTOR $Ba_{1-x}K_xBiO_3$ ($x=0.25$, 0.5 and 0.75)

SHEN YAO-WEN HUANG MEI-CHUN
Department of Physics, Xiamen University, Xiamen 361005

(Received 12 July 1991)

ABSTRACT

Electronic structure for ordered $Ba_{1-x}K_xBiO_3$ alloys has been calculated with a supercell LMTO method. The results indicate that the band parameters obtained from this approach are more accurate than that from rigid-band approximation. The composition dependence of the band parameters at Fermi surface is given. The hybrid feature of the valence orbitals between the inequivalent oxygen and metal atoms is discussed.

PACC: 7470S; 7120; 7125C