

$(\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x)\text{BiO}_3$ 电子结构与超导电性*

沈耀文 张志鹏 陈龙海 黄美纯

(厦门大学物理系, 厦门 361005)

(1995 年 2 月 20 日收到)

用第一原理的 LDF-LMTO-ASA 超元胞法, 模拟由 X 射线吸收谱精细结构测定的 BaBiO_3 中, Bi 有两种价态 Bi^{3+} 和 Bi^{5+} 及与之相应的两种不同键长的 Bi—O 八面体, 以及 K 掺杂对晶体结构的影响. 计算了 $\text{Ba}_4\text{Bi}_4\text{O}_{12}$, $(\text{Ba}_3\text{K})\text{Bi}_4\text{O}_{12}$, $(\text{BaK})\text{Bi}_2\text{O}_6$, $(\text{BaK}_3)\text{Bi}_4\text{O}_{12}$, $\text{K}_2\text{Bi}_2\text{O}_6$ (简记为 (404), (314), (112), (134), (022)) 五种“样本”的电子结构. 结果表明, (404) 和 (314) 分别为 $E_g = 1.6\text{eV}$ 及 $E_g = 1.5\text{eV}$ 的半导体, 其它“样本”为金属. 总能的分析表明 (134) 是不稳定的, 故溶解极限为 $x = 0.5$. 以“取样”方式按伯努利分布确定任意组分各“样本”的概率, 进而计算了 $(\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x)\text{BiO}_3$ 电子结构随组分的变化. 最后用逾渗模型说明了超导转变温度 T_c 在 $x = 0.25$ 附近的突变.

PACC: 7125C; 7470S

1 引 言

$(\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x)\text{BiO}_3$ (简记作 BKB) 在 $x = 0.4$ 时 T_c 高达 30K 而引人注目, 强的同位素效应指数表明电声子机制对超导起主要作用, 原则上可以按 BCS 理论研究其超导电性^[1]. 但 BaBiO_3 的电子结构, 第一原理计算的许多结果是金属^[2,3], 实验则表明它是 E_g 为 2.0eV 的半导体^[4], 这种现象令人迷惑甚至怀疑 LDF 单电子理论对 BaBiO_3 的适用性^[5]. 我们用第一原理的 LDF-LMTO-ASA 超元胞法, 模拟由 X 射线吸收谱精细结构 (XAFS) 测定的 BaBiO_3 中, 有两种不同的 Bi 价态及相应两种不同键长的 Bi—O 八面体, 以及 K 掺杂对晶体结构的影响^[6], 分别计算了 $\text{Ba}_4\text{Bi}_4\text{O}_{12}$ (404)^[7], $(\text{Ba}_3\text{K})\text{Bi}_4\text{O}_{12}$ (314), $(\text{BaK})\text{Bi}_2\text{O}_6$ (112), $(\text{BaK}_3)\text{Bi}_4\text{O}_{12}$ (134), $\text{K}_2\text{Bi}_2\text{O}_6$ (022) 五种“样本”的电子结构, 得到与实验完全一致的计算结果. (404), (314) 分别是 $E_g = 1.6\text{eV}$ 和 $E_g = 1.5\text{eV}$ 的半导体, 其它“样本”是金属. 由总能分析得知, (134) 是不稳定的, 这与 BKB 中 K 溶解极限为 $x = 0.5$ 是相符的. 五种“样本”的电子结构仅在 K 替代有序的情况下才能代表 BKB 特定组分的电子结构. 而实验表明替代是无序的^[8], 应由“取样”方式按伯努利分布确定任意组分下各种“样本”的概率, 进而计算 BKB 电子结构随组分的变化. 对总态密度 TDOS(E), 计算结果与实验在定性方面是一致的. 本文还分析了超导转变温度 T_c 在 $x = 0.25$ 附近突变的原因. 按上述“样本”电子结构计算结果以及对 BKB 正常态电导率的测量^[9], BKB 具有半导体和金属

* 国家自然科学基金及福建省自然科学基金资助的课题.

两种成分,故其宏观电学性质应按逾渗模型处理.假设只有金属“样本”才能转化为超导相,则可由逾渗阈值说明 T_c 在 $x=0.25$ 附近的突变.

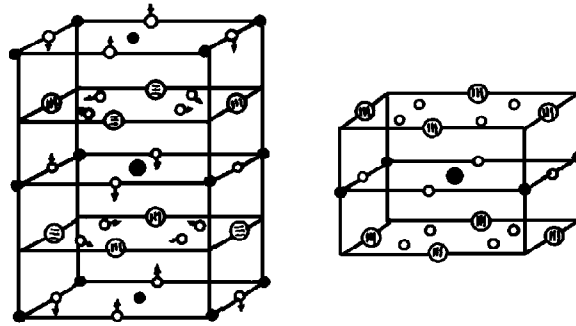
2 BKB 五种“样本”电子结构计算

根据 BKB 晶格常数随 x 变化的实验数据^[10]作线性内插和测量的晶体结构有关数据^[6],对五种“样本”超元胞的设置如表 1 所示.

表 1 BKB 五种“样本”超元胞设置

“样 本”	Ba ₄ Bi ₄ O ₁₂ (404)	(Ba ₃ K)Bi ₄ O ₁₂ (314)	(BaK)Bi ₂ O ₆ (112)	(BaK ₃)Bi ₄ O ₁₂ (134)	K ₂ Bi ₂ O ₆ (022)
Bi(I)—O 键长(nm)	0.229	0.222			
Bi(II)—O 键长(nm)	0.211	0.212	0.214	0.212	0.210
晶格常数 a_0 (nm)	0.43363	0.43093	0.42824	0.42455	0.42085
超元胞对称性	正交	正交	四角	四角	四角
超元胞晶格常数	$a = b = \sqrt{2} a_0$ $c = 2 a_0$	$a = b = \sqrt{2} a_0$ $c = 2 a_0$	$a = b = \sqrt{2} a_0$ $c = a_0$	$a = b = 2 a_0$ $c = a_0$	$a = b = \sqrt{2} a_0$ $c = a_0$
价态设置	Bi(II) 6s 6p 6d Bi(I) 7s 6p 6d		Ba 6s 5p 5d K 4s 3p 3d		O 2s 2p

- ⊕ Bi(II)
- ⊖ Bi(I)
- Ba
- K
- O



Bi^{3+} 和 Bi^{5+} 两种不同价态设置是通过冻结 Bi 6s 为芯态实现的,相应的 Bi—O 键长由 Bi—O—Bi 键中氧的位移表示, $x=0.4$ 时实验测得 Bi—O 键长近似等于 Bi(II)—O 键长,故(112), (134), (022)三种“样本”中 Bi 的价态为 Bi^{5+} . 五种“样本”中其它计算参数如原子球半径比、能量参数、收敛要求等尽可能保持一致,以对比 K 掺杂对电子结构的影响.

表 2 列出五种“样本”电子结构的主要参数,如费密面处的总态密度 TDOS(E_F), Bi_{6s} 和 O_{2p} 的分波态密度 PDOS(E_F), 禁带宽度 E_g , 费密能级 E_F 以及总能 E_{TOT} 和各原子球的有效电荷 Q_{EFF} .

由表 2 可知, (404) 和 (314) 两种“样本”分别是 $E_g = 1.6\text{eV}$ 和 $E_g = 1.5\text{eV}$ 的半导体,

表 2 BKB 五种“样本”电子结构计算结果

“样 本”	(404)	(314)	(112)	(134)	(022)	
$E_{\text{TOT}}(\text{Ry/cell})$	-59853.605	-56087.300	-52321.105	-48554.645	-44788.585	
$\text{TDOS}(E_{\text{F}})(\frac{\text{states}}{\text{eV}\cdot\text{cell}})$	0	0	0.6704	0.4578	0.8707	
$E_{\text{F}}(\text{Ry})$			-0.30421	-0.36610	-0.43435	
$E_{\text{g}}(\text{eV})$	1.6	1.5	0	0	0	
$\text{PDOS}(E_{\text{F}})(\frac{\text{states}}{\text{eV}\cdot\text{atom}})_{\text{Bi}_{6s}}$	0	0	0.1680	0.0912	0.0521	
$\text{PDOS}(E_{\text{F}})(\frac{\text{states}}{\text{eV}\cdot\text{atom}})_{\text{O}_{2p}}$	0	0	0.1113	0.1276	0.7307	
$Q_{\text{EFF}}(e/\text{atom})$	Bi(I)	-0.5539	-0.4966			
	Bi(II)	-0.1670	-0.1736	-0.3210	-0.2941	-0.30306
	Ba	0.8380	0.8087	0.7085	0.6474	
	K		0.3250	0.2613	0.2572	0.1934
	O	-0.1591	-0.1267	-0.0560	-0.0215	-0.0351

其它“样本”则是金属. 费密面处的总态密度 $\text{TDOS}(E_{\text{F}})$ 均很小, 主要由 $\text{Bi}_{6s}-\text{O}_{2p}$ σ 反键带构成.

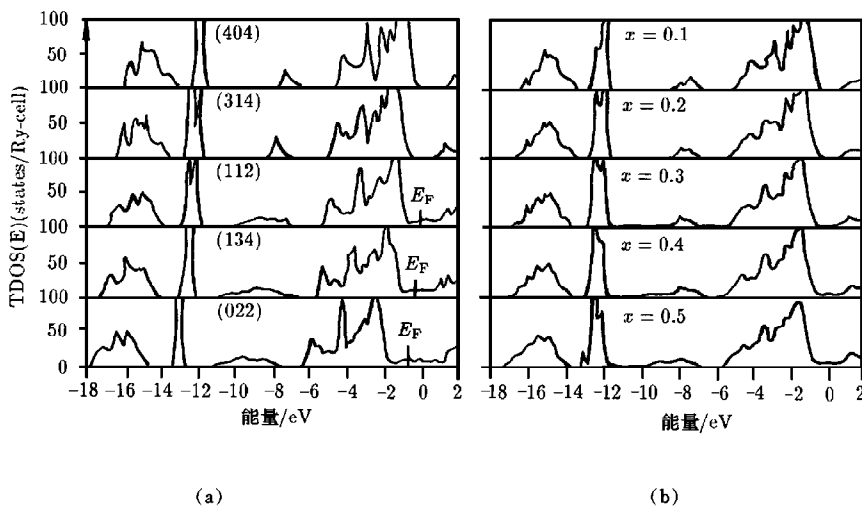
图 1 BKB 五种“样本”总态密度 $\text{TDOS}(E)$ (a) 和 BKB 五种组分的总态密度 $\text{TDOS}(E)$ (b)

图 1(a) 中, BKB 五种“样本”的总态密度 $\text{TDOS}(E)$ 直接显示了上述特征, 图 2(a), (b) 分别给出半导体“样本”(314)和金属“样本”(112)的能带结构. K 掺杂对费密面处的电子结构没有直接贡献, 故(404)与(314)有几乎相同的能带结构. K 掺杂的主要作用是使 Bi 恢复同一价态 Bi^{5+} , 从而使(112)能带呈现出与“金属” BaBiO_3 类似的结构. Q_{EFF} 直接反映各种“样本”自洽电荷密度的变化, 对(404)超元胞虽然满足电中性条件, 但相应的“元胞” $\text{BaBi}(\text{I})\text{O}_3$ 和 $\text{BaBi}(\text{II})\text{O}_3$ 则偏离电中性, 构成三维空间的静态电荷密度波 (CDW), 最大偏离量约为 0.19 电子电量. 从“样本”总能分析可知, 以(404)和(022)两端“样本”为基元, (314)和(112)是稳定的, 但(134)是不稳定, 这与 BKB 中溶解极限为 $x=0.5$ 的实验事实是一致的.

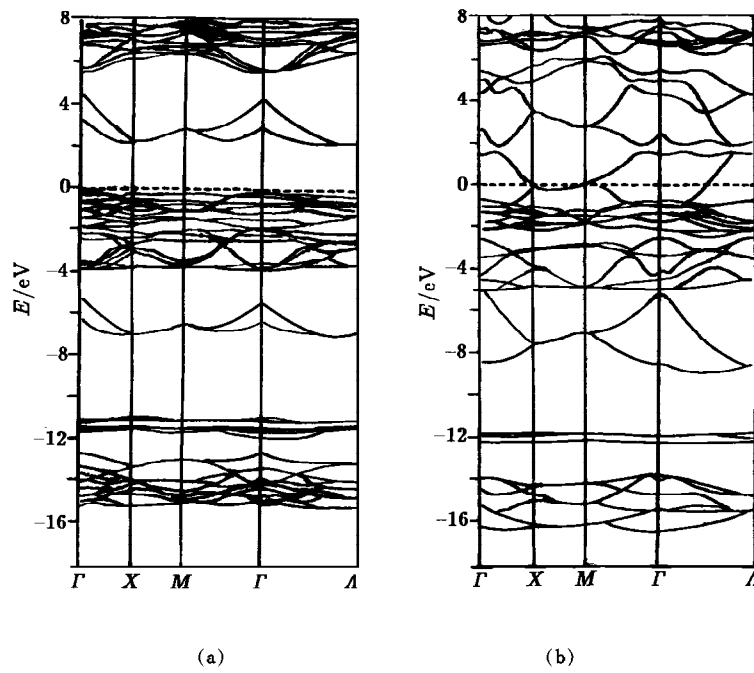


图2 (314)能带(a)和(112)能带(b)

3 BKB 电子结构随 x 的变化

由于 K 对 Ba 的替代是随机的,“样本”电子结构并不是特定组分下 BKB 电子结构,应由“取样”方式按伯努利分布确定任意组分 x 时各“样本”的概率^[11],在 n 倍于元胞的超元胞“样本”中, K 原子数 n_B 的概率

$$P(n_B) = \binom{n}{n_B} (1-x)^{n-n_B} x^{n_B}, \quad (1)$$

$$\sum_{n_B=0}^n P(n_B) = 1. \quad (2)$$

BKB 电子结构可加性物理量如总态密度 TDOS(E, x) 可以“样本”相应的量 TDOS(E, n_B) 按下式计算

$$\text{TDOS}(E, x) = \sum_{n_B=0}^n P(n_B) \text{TDOS}(E, n_B), \quad (3)$$

价电子数 $\text{val}(x)$ 亦可按(3)式计算,费密能级 $E_F(x)$ 则由(4)式确定,

$$\text{val}(x) = \int_{E_{\min}}^{E_F(x)} \text{TDOS}(E, x) dE, \quad (4)$$

其中 E_{\min} 是价态的能量最低值. 此外,由 $E_F(x)$ 可以进一步确定费密面处总态密度 TDOS(E_F, x).

表 3 BKB $P(n_B)$, $\text{val}(x)$, $E_F(x)$ 和 $\text{TDOS}(E_F, x)$ 随 x 的变化

x	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5
$P(n_B)$					
(404)	0.6561	0.4096	0.2401	0.1296	0.0625
(314)	0.2916	0.4096	0.4116	0.3456	0.2500
(112)	0.0486	0.1536	0.2646	0.3456	0.3750
(134)	0.0036	0.0256	0.0756	0.1536	0.2500
(022)	0.0001	0.0016	0.0081	0.0256	0.0625
$\text{val}(x)$	29.952	29.980	30.048	30.125	30.187
$E_F(x)/Ry$	-0.32260	-0.32719	-0.33102	-0.33491	-0.34158
$\text{TDOS}(E_F)(\frac{\text{states}}{\text{eV-cell}})$	0.0282	0.0997	0.3615	0.4099	0.5832

表 3 给出 BKB 在 $x=0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$ 五种组分下各“样本”的概率 $P(n_B)$ 以及电子结构的主要参数 $\text{val}(x)$, $E_F(x)$, $\text{TDOS}(E_F, x)$. 五种组分的总态密度 $\text{TDOS}(E, x)$ 由图 1(b) 给出. 计算结果的基本特点是费密面处总态密度很小, 但随 x 变大而增加. 这与 $(\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x)\text{BiO}_3$ ^[12], $(\text{Ba}_{1-x}\text{Rb}_x)\text{BiO}_3$ ^[5] 的 UPS, XPS 实验结果是定性一致的.

4 BKB 超导转变温度 T_c 随 x 的变化

在已知混晶材料电子结构随组分变化的基础上, 可以计算其各种基态性质随组分的变化^[13], 如体模量、德拜温度、电导率、磁导率以及超导转变温度 T_c 等. 在 BCS 理论上, 利用 BKB“样本”电子结构的参数如费密面处总态密度 $\text{TDOS}(E_F)$, 分波态密度 $\text{PDOS}(E_F)$ 以及自洽晶体势 $V(r)$, 按 McMillan 强耦合公式以及 Gaspari-Gyoffy 近似, 可以计算 BKB 的 Hopfield 常数 η , 电声子耦合常数 λ 以及 T_c 随 x 的变化^[14, 15]. T_c 绝对值 (10.17K) 对比实验值 30K 偏小, 但可以选择较高的德拜温度 Θ_D 加以改善. 问题在于所有上述量随 x 的变化均是平缓的, 这与实验测定 T_c 在 $x=0.25$ 附近的突变不相符. 图 3 给出 BKB 的 T_c 值随 x 变化的实验结果^[10, 16].

理论计算^[15]与实验不相符的基本原因是对 (404), (314) 电子结构计算不正确造成的. 按本文正确的“样本”电子结构, (404) 和 (314) 是半导体, 其它“样本”为金属. BKB 正常态电导率测量结果^[9]证实它具有上述两种导电成分. 故 BKB 电学性质可按逾渗理论来研究. 由适合研究绝缘→金属转变的座逾渗模型得知, 只有当金属成分的占有率超过逾渗阈值 $P_c=0.27$ ^[17], 才能实现上述转变, 而且 P_c 的值对点阵结构和维数是不灵敏的. 假设只有金属“样本”才能转变为超导相, 则使其占有率超过 P_c 所对应的 x 值为 0.25 (见

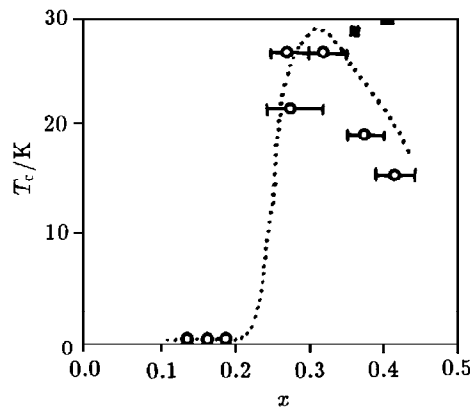


图 3 BKB 的 T_c 值随 x 的变化情况 \circ 为文献 [10], \blacksquare 为文献 [16]

表 3), 故 T_c 在 $x=0.25$ 附近的突变是连续相变.

5 结 语

1. BKB 特点是“样本”具有金属与半导体两种完全不同的电学性质, 不仅要以“取样”方式按伯努利分布计算电子结构随组分的变化, 而且其宏观电学性质要按逾渗理论进行研究. 要精确确定 x 的突变点, 还应计及“样本”不稳定性导致对伯努利分布的 Boltzmann 修正. 由于 T_c 突变点 $x=0.25$ 处(134)“样本”概率不大, 故后者对“样本”分布的 x 值修正很小.

2. BaBiO_3 的电子结构仍有待进一步探索, 特别是导致它由“金属”到半导体转变的机制, 我们认为并不是 Peierl's 相变. 因为仅设置两种 Bi—O 键长并不能改变 BaBiO_3 的“金属”特征, 是否属于 Anderson 转变或 Mott 转变有待进一步分析. 我们认为三维空间电荷密度波(CDW)是导致这种转变的主要因素, 而这一点正是通过出现 Bi^{3+} 才能实现. 这也是我们得到 BaBiO_3 是半导体电子结构的主要原因. 总能计算结果表明半导体相的 BaBiO_3 要比“金属”的 BaBiO_3 更稳定, 前者总能 $E_{\text{TOT}} = -59853.605(6)\text{Ry}$, 后者 $E_{\text{TOT}} = -59853.558(9)\text{Ry}$. 这表明 LDF 理论对 BaBiO_3 材料是适用的, 由此可见, 用大型超元胞模拟复杂晶体结构的第一原理计算, 是研究新材料的有效方法之一.

- [1] Mei Jin *et al.*, *Phys. Rev.*, **B45**(1992), 5535.
- [2] L. F. Mattheiss *et al.*, *Phys. Rev.*, **B28**(1983), 4227.
- [3] Katsuhiko Taleghajara *et al.*, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **56**(1987), 1478.
- [4] R. J. Cava *et al.*, *Nature*, **332**(1988), 814.
- [5] R. Itti, *Phys. Rev.*, **B43**(1991), 435.
- [6] T. B. Boyce *et al.*, *Phys. Rev.*, **B44**(1991), 6961.
- [7] Zhang Zhi-peng, Shen Yao-wen, Huang Mei-chun, *Chin. Phys. Lett.*, **10**(1993), 371.
- [8] S. Pei *et al.*, *Phys. Rev.*, **B41**(1990), 4126.
- [9] E. S. Hellman *et al.*, *Phys. Rev.*, **B47**(1993), 11346.
- [10] L. F. Schneemeyer *et al.*, *Natur*, **335**(1988), 421.
- [11] 沈耀文、黄美纯, 厦门大学学报(自然科学版), **31**(1992), 360.
- [12] M. Nagoshi *et al.*, *J. Phys. Condens. Matter.*, **4**(1992), 5767.
- [13] 李俊达、沈耀文、黄美纯, 物理学报, **42**(1993), 1974.
- [14] 沈耀文、黄美纯, 物理学报, **41**(1992), 1517.
- [15] 沈耀文、黄美纯, 物理学报, **41**(1992), 1523.
- [16] M. Shirai, *Solid State Comm.*, **73**(1990), 633.
- [17] Richard Zallen, *The Physics of Amorphous Solids*, (Wiley-Interscience Publication, 1983).

THE ELECTRONIC STRUCTURE AND SUPERCONDUCTIVITY FOR $(\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x)\text{BiO}_3$

SHEN YAO-WEN ZHANG ZHI-PENG CHEN LONG-HAI HUANG MEI-CHUN

(*Department of Physics, Xiamen University, Xiamen 361005*)

(Received 20 February 1995)

ABSTRACT

Electronic structure for BKB has been calculated by using LMTO-ASA-Supercell method based on the X-ray absorption fine structure (XAFS) spectroscopy measurements. Measurements show that Bi possesses two valence states Bi^{3+} and Bi^{5+} and their Bi—O bond lengths are different, the difference decreases with the increase of K concentration. Calculations are performed on five samples namely $\text{Ba}_4\text{Bi}_4\text{O}_{12}$ (404), $(\text{Ba}_3\text{K})\text{Bi}_4\text{O}_{12}$ (314), $(\text{BaK})\text{Bi}_2\text{O}_6$ (112), $(\text{BaK}_3)\text{Bi}_4\text{O}_{12}$ (134) and $\text{K}_2\text{Bi}_2\text{O}_6$ (022). Results from the calculations show that (404) and (314) are semiconductors with gaps of 1.6 eV and 1.5 eV, respectively. Other samples are metals. Total energy analysis shows that (314) is not stable, so that the extreme value of x is 0.5. The BKB electronic structures at $x=0.1$ to 0.5 are calculated by combining the probability with sample's Bernoulli's distribution. Superconducting transition temperature T_c of BKB is suddenly changed when x approximates to 0.25. The experimental data are close to the prediction values of percolation theory.

PACC: 7125C; 7470S