

# $\beta$ 型烧绿石结构氧化物超导体 $A\text{Os}_2\text{O}_6$ ( $A = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ) 电子能带结构的第一性原理计算\*

王 玮† 孙家法 刘 楣 刘

(东南大学物理系, 南京 211189)

(2008 年 11 月 11 日收到, 2009 年 3 月 2 日收到修改稿)

用全势线性缀加平面波方法计算  $\beta$  型烧绿石结构氧化物超导体  $A\text{Os}_2\text{O}_6$  ( $A = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ) 的电子能带结构及态密度. 计算发现电子自旋轨道耦合和在位库仑势  $U$  的作用增大了费米面处态密度值. 通过计算还得到这三种化合物电子关联常数  $\lambda_c$  分别为 1.55, 1.12 和 0.73. 由实验测量与能带计算得到的电子比热容系数的比值得到电子质量提高参数. 通过分析这三种化合物电子质量提高参数, 推算出它们的电声子耦合常数  $\lambda_{ep}$  分别为 1.56, 0.78 和 1.08. 由此提出  $\text{KOs}_2\text{O}_6$  为强电子关联和强电声子耦合系统, 而  $\text{RbOs}_2\text{O}_6$  和  $\text{CsOs}_2\text{O}_6$  的电子关联性与电声子耦合为中等.

关键词:  $\beta$  型烧绿石超导体, 能带结构, 电子关联, 电声子耦合

PACC: 7115A, 7430J, 7125

## 1. 引 言

随着高温超导体的研究进展<sup>[1-3]</sup>, 对新超导体的实验和理论研究一直是凝聚态物理的研究热点<sup>[4-14]</sup>. 2001 年以前, 烧绿石结构氧化物材料由于几何阻挫引起的磁阻挫特性曾被详细报道, 但从未发现它具有超导现象. 2001 年, Hanawa 等<sup>[15]</sup>发现了转变温度为 1 K 的烧绿石结构氧化物超导体  $\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$ . 2004 年, Yonezawa 等首先发现了超导转变温度为 9.6 K 的钨氧化物超导体  $\text{KOs}_2\text{O}_6$ <sup>[16, 17]</sup>, 随之又发现了与  $\text{KOs}_2\text{O}_6$  同构的  $\text{RbOs}_2\text{O}_6$ <sup>[18]</sup> 和  $\text{CsOs}_2\text{O}_6$ <sup>[19]</sup>, 其超导转变温度分别为 6.3 和 3.3 K, 由此揭开了研究烧绿石结构氧化物超导体的序幕. 过渡金属钨氧化物超导体  $A\text{Os}_2\text{O}_6$  ( $A = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ) 为传统烧绿石的衍生结构, 被称之为  $\beta$  型烧绿石结构. K 的钨氧化物超导体复杂的晶体结构中多种相互作用的竞争使得它的超导机理表现出非常规的特性<sup>[20-25]</sup>, 同时它具有高临界磁场和大的金兹堡-朗道参数 ( $H_{c2} = 30\text{T}$ ,  $\kappa = 82$ ), 表现出异常的磁通钉扎性质和电阻的温度效应<sup>[9, 10]</sup>, 这些性质引起科学家

的极大关注.

根据实验最新报道, 在三种钨氧化物超导体  $A\text{Os}_2\text{O}_6$  ( $A = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ) 中,  $\text{KOs}_2\text{O}_6$  具有最高的转变温度, 并且表现出与其他两种不同的特性.  $\text{KOs}_2\text{O}_6$  在  $T_c$  处有一个大的比热容跳跃  $\Delta C/T_c = 201 \text{ mJ} \cdot \text{mol}^{-1} \text{K}^{-2}$ <sup>[9-12]</sup>; 对于  $\text{RbOs}_2\text{O}_6$ ,  $\Delta C/T_c$  为 40 和  $35 \text{ mJ} \cdot \text{mol}^{-1} \text{K}^{-2}$ <sup>[11, 13, 14]</sup>; 而  $\text{CsOs}_2\text{O}_6$  的比热容跳跃为  $26 \text{ mJ} \cdot \text{mol}^{-1} \text{K}^{-2}$ <sup>[11]</sup>. K 的钨氧化物的约化比热容跳跃  $\Delta C/(\gamma T_c) = 2.7$ <sup>[9, 10]</sup>, 比弱耦合极限值 1.4 大很多, 而 Rb 和 Cs 的钨氧化物的  $\Delta C/(\gamma T_c)$  很小, 这表明前者是强耦合超导体而后者属于弱耦合范围.

目前对  $\text{KOs}_2\text{O}_6$  的能带结构计算已有报道<sup>[26-28]</sup>, 并提出钨氧化物超导体转变温度随碱金属离子半径的增大而降低的原因可能是由于 K, Rb, Cs 离子半径的增大使其周围的振动空间减小, 离子活性减弱造成的. 对三种钨氧化物超导体  $A\text{Os}_2\text{O}_6$  ( $A = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ) 超导机理的研究开展不多, 尚需进一步深入研究.

本文计算了  $A\text{Os}_2\text{O}_6$  ( $A = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ) 的电子能带结构, 发现随碱金属离子 A 的半径增大费米面处

\* 国家自然科学基金 (批准号: 10574021, 10704016) 高等学校博士学科点专项科研基金 (批准号: 20060286044, 20070286036) 和江苏省普通高校研究生科研创新计划 (批准号: CX07B\_030z) 资助的课题.

† E-mail: wangweiphysics@yahoo.com.cn

态密度增大,而超导转变温度降低.考虑  $O_s$  原子的自旋轨道耦合及电子库仑作用,将三者的计算结果进行比较后发现自旋轨道耦合及电子库仑作用对于这三种钷氧化物超导体的态密度影响都很大.不但费米面处态密度均有显著增长,并且随  $A$  离子半径的增大三种钷氧化物超导体费米面处态密度由原来的依次增大变为具有减小的趋势,这一变化与  $O_s$  5d 电子的在位库仑势  $U$  有直接关系.在位库仑势  $U$  的作用对该系统 5d 电子的简并能级分裂起重要作用,5d 电子能带的窄化使态密度增大. $KOs_2O_6$  在位库仑势最大,态密度增加最多.同时,这也表明  $KOs_2O_6$  中电子关联性最大, $RbOs_2O_6$  与  $CsOs_2O_6$  的电子关联性逐渐减小.

实验测量与能带计算得到的电子比热容系数之比 ( $\gamma_{\text{exp}}/\gamma_b$ ) 表明, $KOs_2O_6$  中电子质量提高表现出异常的大.由于化合物中电子质量的提高不仅与电声子耦合强弱有关,还有一部分是来源于电子多体效应的关联作用.利用计算得到的电子关联常数值估算出三种钷氧化物超导体的电声子耦合常数,得出  $KOs_2O_6$  为强电声子耦合系统,而  $RbOs_2O_6$  和  $CsOs_2O_6$  为中等电声子耦合系统.本文的计算结果有利于解释三种钷氧化物的超导电性.

## 2. 模 型

传统的  $\alpha$  型烧绿石结构氧化物的化学分子式为  $A_2B_2O_7$  (更具体地可写为  $A_2B_2O_6O_A$ ), 其中  $A$  为阳离子, $B$  为过渡金属阳离子,两种阳离子的化合价分别为  $A^{3+}$ ,  $B^{4+}$  或  $A^{2+}$ ,  $B^{5+}$ . 新发现的  $\beta$  型烧绿石结构氧化物超导体  $KOs_2O_6$  和同构异电的  $RbOs_2O_6$ ,  $CsOs_2O_6$  与传统烧绿石结构氧化物具有相同的空间群 ( $Fd\bar{3}m$ ), 只是碱金属离子  $K, Rb, Cs$  占据了传统烧绿石结构中的  $O_A$  位置, 而  $A$  位置形成空位. 图 1 为  $\beta$  型烧绿石结构氧化物  $KOs_2O_6$  晶体中  $O_s$  原子组成的共角四面体结构、 $O_sO_6$  八面体结构及单个四面体和八面体的放大图. 图 1(a) 为  $KOs_2O_6$  晶体中的  $O_s$  四面体结构; 图 1(b) 为位于立方顶角的单个  $O_s$  四面体放大图, 黑球表示  $O_s$  原子; 图 1(c) 为  $KOs_2O_6$  晶体中  $O_sO_6$  八面体结构, 相邻两个八面体以  $O$  原子连接,  $O_s$  原子位于八面体中心, 碱金属离子则游离于  $O_sO_6$  八面体之外; 图 1(d) 为单个  $O_sO_6$  八面体放大图, 黑球为  $O_s$  原子, 白球为  $O$  原子. 如图 1(b) 和

图 1(d) 所示, 经过晶格及位置优化后的  $O_s$  四面体的边长为 0.3567 nm,  $O_s-O$  键长均为 0.1904 nm, 但有两种  $O-O_s-O$  键角, 分别为  $88.196^\circ$  和  $91.804^\circ$ . 从图 1(c) 和 (d) 可以看出, 每个  $O_sO_6$  八面体都发生了畸变, 这与  $O$  原子含有一个内坐标  $x$  有关.  $RbOs_2O_6$  和  $CsOs_2O_6$  的  $O-O_s-O$  键角分别为  $88.592^\circ$  ( $91.408^\circ$ ) 和  $88.991^\circ$  ( $91.009^\circ$ ),  $O_sO_6$  八面体的畸变程度依次减小. 而  $KOs_2O_6$ ,  $RbOs_2O_6$  和  $CsOs_2O_6$  的  $O_s-O-O_s$  键角分别为  $138.486^\circ$ ,  $139.054^\circ$  和  $139.624^\circ$ , 依次增大.

$\beta$  型烧绿石结构氧化物超导体中, 由于  $O_s$  原子构成的共角四面体结构不可能同时将 4 个  $O_s$  原子反平行排列, 因此具有最近邻自旋反铁磁阻挫的特性. 最近邻自旋反铁磁阻挫抑制了经典的奈尔序, 导致了自旋液体态<sup>[29]</sup>. 最近邻自旋反铁磁阻挫的特性是由于晶格的几何阻挫造成的, 通常由共角、共边或共面的三角形或四面体构成的晶格易于形成这种阻挫结构<sup>[30]</sup>.

## 3. 计算方法

本文采用 WIEN2K 程序包来计算材料的电子能带结构, 它是基于密度泛函理论的全势线性缀加平面波 (FP-LAPW) 加局域轨道 (LO) 方法的第一性原理计算程序包, 该程序被认为是计算材料物理性质较精确的程序之一. 计算中交换关联势选取最新发现的更精确的 Wu-Cohen 广义梯度近似<sup>[31]</sup>.  $AO_2O_6$  晶胞为面心立方,  $KOs_2O_6$ ,  $RbOs_2O_6$  和  $CsOs_2O_6$  三种氧化物超导体的实验晶格常数分别为 1.0101, 1.0114 和 1.0149 nm<sup>[26]</sup>, 碱金属原子  $K (Rb, Cs)$  过渡金属原子  $O_s$  和  $O$  原子的位置坐标分别为 (0.375, 0.375, 0.375), (0, 0, 0) 和 ( $x$ , 0.125, 0.125). 计算用 LAPW 方法优化晶格常数及  $O$  原子内坐标使体系能量最小, 得到稳定结构的晶格常数和内坐标  $x$ , 对于  $AO_2O_6$  ( $A = K, Rb, Cs$ ) 三者计算得到的晶格常数分别为 1.0070, 1.0116 和 1.0152 nm, 内坐标  $x$  分别为 0.317, 0.316 和 0.315. 碱金属原子  $K, Rb$  和  $Cs$  的糕模半径分别取 2.0, 2.3 和 2.5 a.u.,  $O_s$  原子和  $O$  原子的糕模半径分别取 1.88 和 1.67 a.u.. 考虑 LO 修正, 把  $K$  原子的 3s, 3p,  $Rb$  原子的 4s, 4p, 4d,  $Cs$  原子的 4d, 5s, 5p 以及  $O_s$  原子的 4f, 5s, 5p 和  $O$  原子的 2s 等半芯态作为价态处理. 控制平面波展开数  $R_{\text{max}}$ ,  $K_{\text{max}}$  取为 7.0, 糕模球内基函数对应的最大角量子数

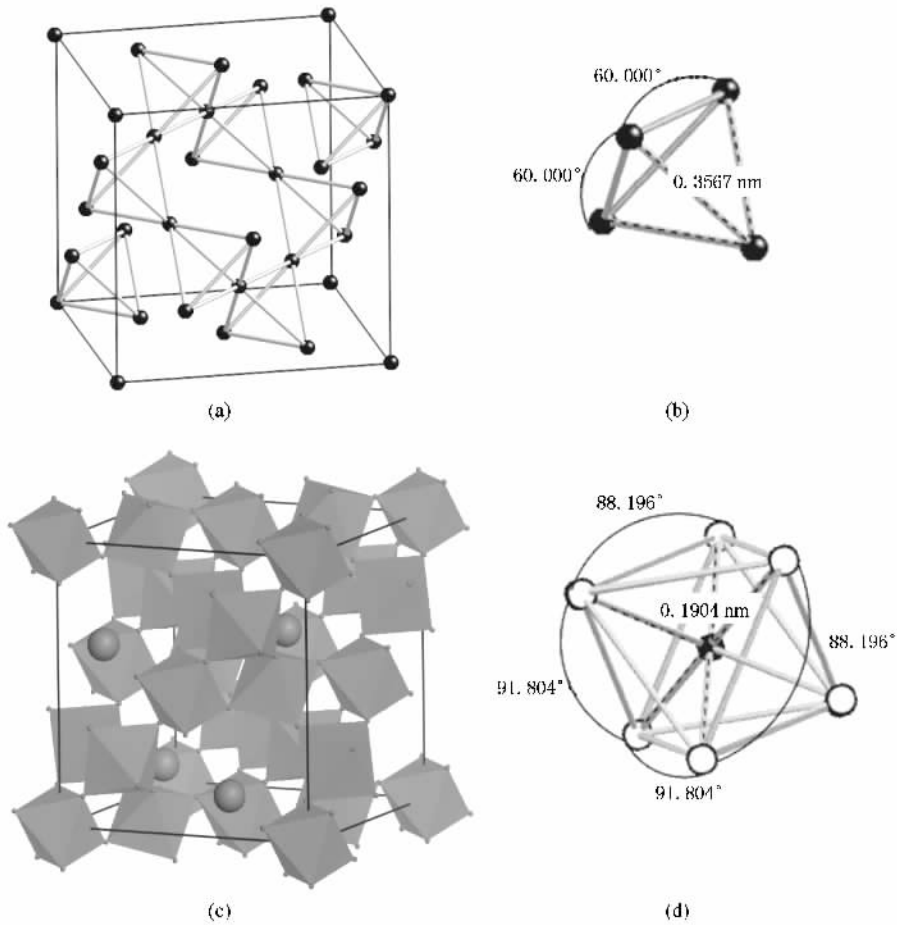


图1  $\text{KO}_2\text{O}_6$  晶体中 Os 原子组成共角的四面体结构、 $\text{OsO}_6$  八面体结构及单个四面体和八面体放大图 (a)  $\text{KO}_2\text{O}_6$  晶体中 Os 四面体结构, (b)  $\text{KO}_2\text{O}_6$  晶体中单个 Os 四面体放大图, (c)  $\text{KO}_2\text{O}_6$  晶体中  $\text{OsO}_6$  八面体结构, (d)  $\text{KO}_2\text{O}_6$  晶体中单个  $\text{OsO}_6$  八面体放大图

为  $l_{\max} = 10$ , 球间区相应的为  $l_{\max} = 4$ . 电荷密度采用改进四面体积分方法进行计算, 第一布里渊区取 4000 个  $K$  点, 按  $15 \times 15 \times 15$  划分网格.

## 4. 计算结果及讨论

首先, 本文计算了  $\text{KO}_2\text{O}_6$  的态密度与电子能带结构, 并将未加自旋轨道耦合作用的广义梯度近似 (GGA) 与考虑自旋轨道耦合作用的广义梯度近似 (GGA + SO) 的计算结果进行比较. 计算得到  $\text{KO}_2\text{O}_6$  能带结构在  $-10 \sim 10$  eV 范围内共有 73 条能带, 其中位于费米面附近的 12 条能带是由 Os 原子 5d 与  $\text{O}2p$  轨道杂化组成, 带宽为 3.05 eV. 在费米面以下  $-2.05 \sim -1.26$  eV 和费米面以上  $1.79 \sim 3.69$  eV 的能量范围内分别有 0.79 和 1.90 eV 的带隙, 本文将此分别简称为下带隙和上带隙. 位于下带隙以下的是  $\text{O}2p$  能带, 位于上带隙以上的是 K 离子的能带.

$\text{KO}_2\text{O}_6$  费米面附近的 12 条电子能带结构和态密度如图 2 所示. 图 2 (a) 为通过 GGA 计算得到的费米面附近的能带结构和态密度. 从态密度曲线可看出对费米面总态密度  $\mathcal{N}(E_F)$  贡献最大的是 Os 5d 和  $\text{O}2p$  电子, 表明费米面附近的 12 条能带是由 Os 5d 电子和  $\text{O}2p$  电子杂化形成 (每个原胞中含 4 个不等价的 Os 原子, 每个 Os 原子有 3 个 d 轨道<sup>[26]</sup>), 其中穿越费米面的第 5 条和第 6 条能带在图 2 中用实线表示. 计算得到  $\text{KO}_2\text{O}_6$  费米面处的总态密度  $\mathcal{N}(E_F)$  为  $5.04 \text{ eV}^{-1}$ .

考虑到过渡金属元素 Os 的 5d 电子性质, 本文在  $\text{KO}_2\text{O}_6$  能带结构计算中加上自旋轨道耦合作用, 计算得到费米面附近的能带结构与态密度如图 2 (b) 所示. 比较图 2 中的能带结构可以发现, GGA + SO 计算得到的能带在对应于动量空间中的高对称点处能级发生明显分裂, 费米面附近较平坦的态密度曲线变成多个较窄的峰. 同时由于费米面附

近的 12 条能带的带宽增大为 3.43 eV, 下带隙减小造成费米面的下移. 从图 2 还可以看出, 穿越费米面的两条能带平面性加强使费米面附近的范霍夫奇异峰增大, 并且费米面下移向着范霍夫奇异峰方向移

动, 使得  $N(E_F)$  的值提高. GGA + SO 的计算使  $N(E_F)$  从  $5.04 \text{ eV}^{-1}$  增加为  $8.63 \text{ eV}^{-1}$ , 比 GGA 计算时增加了 71%, 说明重过渡金属元素 Os 的自旋轨道耦合作用对态密度计算起到了重要的作用.

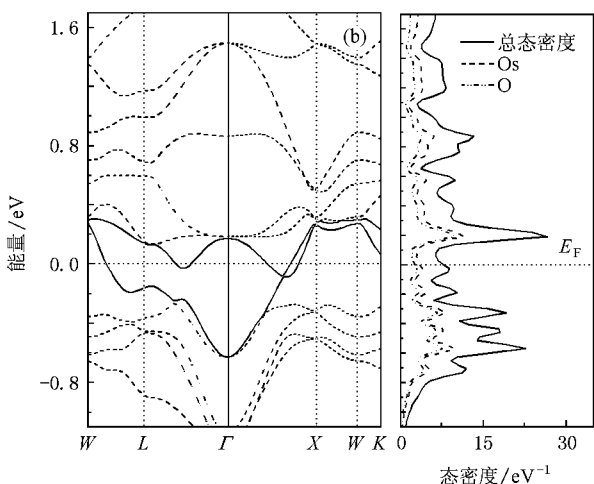
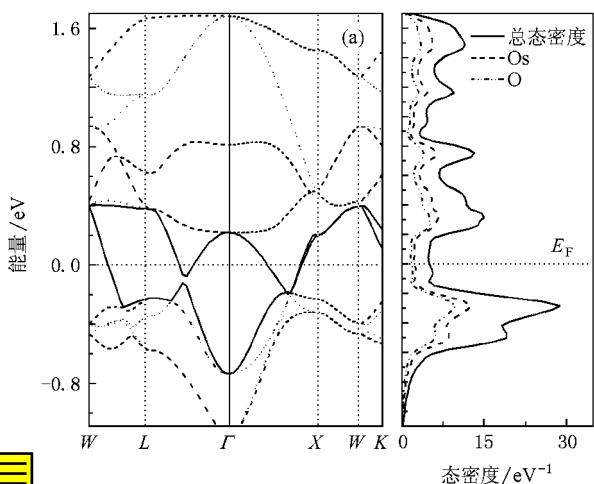


图 2  $\text{KO}_2\text{O}_6$  在不考虑自旋轨道耦合作用和考虑自旋轨道耦合作用时费米面附近的能带结构和态密度 (a) 不考虑自旋轨道耦合作用, (b) 考虑自旋轨道耦合作用

从图 2(b) 态密度曲线还可以清楚地看到, 在 GGA + SO 计算后 Os 5d 轨道和 O 2p 轨道分态密度明显增大. 这是由于考虑了自旋轨道耦合作用后束缚在 Os—O 链上的价电子数增多造成的. 为了看清这一图像, 本文将 GGA + SO 作用前后  $\text{KO}_2\text{O}_6$  在两

个相互垂直晶面 ( $\bar{1}10$  晶面和  $110$  晶面) 上的电荷密度分布示于图 3. 从图 3 可以看出, 电荷密度主要分布在 Os 和 O 的三维链上, 使得  $\text{KO}_2\text{O}_6$  的电子特性表现出三维特性. 从图 3 还可以看出, GGA + SO 计算后 Os 原子的电子云半径扩大, Os 5d 与 O 2p 轨

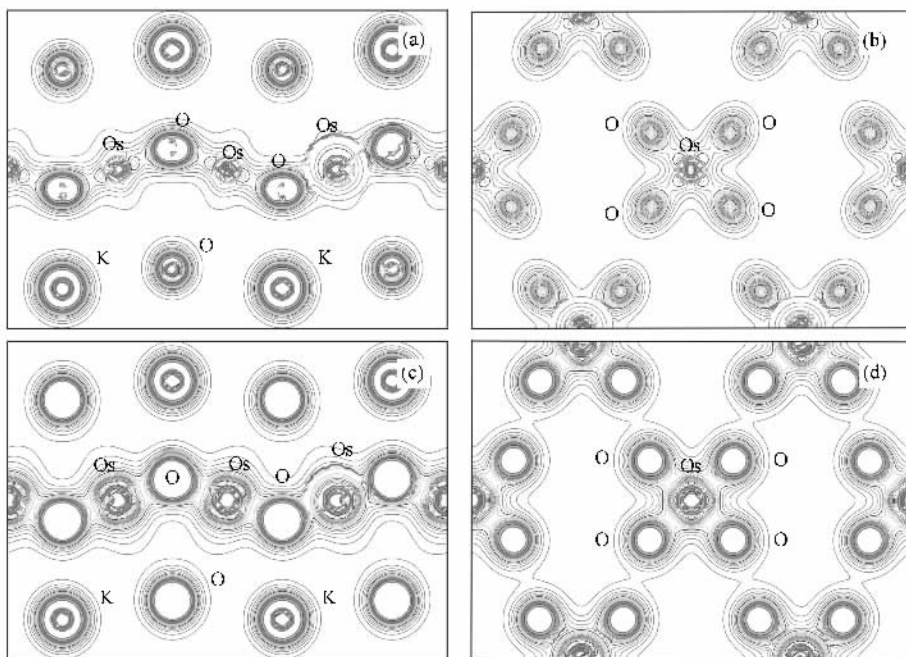


图 3  $\text{KO}_2\text{O}_6$  ( $\bar{1}10$ ) 晶面和  $(110)$  晶面电荷密度分布 (a) 未考虑自旋轨道耦合作用 ( $\bar{1}10$ ) 晶面电荷密度分布, (b) 未考虑自旋轨道耦合作用 ( $110$ ) 晶面电荷密度分布, (c) 考虑自旋轨道耦合作用 ( $\bar{1}10$ ) 晶面电荷密度分布, (d) 考虑自旋轨道耦合作用 ( $110$ ) 晶面电荷密度分布

道交叠增强,从而导致费米面处态密度增大.

本文还计算了与  $\text{KO}_2\text{O}_6$  同构异电超导体  $\text{AO}_2\text{O}_6$  ( $A = \text{Rb}, \text{Cs}$ ) 的态密度及电子能带结构. 计算结果表明三者能带结构相似,  $\text{RbOs}_2\text{O}_6$  和  $\text{CsOs}_2\text{O}_6$  费米面附近的 12 条能带中穿越费米面的 2 条也是  $\text{Os } 5d$  轨道和  $\text{O } 2p$  轨道杂化而成. 同时还发现随着碱金属  $A$  离子半径的增大, 对外层电子的束缚减弱, 更多价电子聚集到  $\text{Os}-\text{O}$  链上, 使  $N(E_F)$  随  $A$  离子半径的增大而增大. GGA 计算得到  $\text{RbOs}_2\text{O}_6$  和  $\text{CsOs}_2\text{O}_6$  在费米面处态密度分别为  $5.50$  和  $5.60 \text{ eV}^{-1}$ , GGA + SO 计算后费米面处态密度增长为  $8.97$  和  $9.28 \text{ eV}^{-1}$ .

具有相同结构的三种  $\beta$  型烧绿石结构氧化物超导体  $\text{AO}_2\text{O}_6$  ( $A = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ) 随着碱金属  $A$  离子半径的增大, 费米面处态密度增大, 而超导温度却依次降低, 并且  $\text{KO}_2\text{O}_6$  区别于其他烧绿石结构超导体而被认为是非传统超导体使人们感到困惑. 为了更好地理解这种烧绿石结构超导体的超导机制, 并且考虑到过渡金属氧化物中  $\text{Os } 5d$  电子的局域性与关联性, 进行了加在位库仑势计算, 即 GGA + SO +  $U$  的计算 ( $U$  值为在位库仑势的大小). 由于电子关联系统的  $U$  值有一定的范围, 因而本文首先估算  $U$  值的大小, 将  $\text{AO}_2\text{O}_6$  ( $A = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ) 三种化合物的总态密度随在位库仑势  $U$  的变化曲线示于图 4. 从图 4 可以发现, 当  $U$  值增大到一个临界值  $U_c$  时  $N(E_F)$  到达一个极大值, 当  $U$  值超过这一临界值后  $N(E_F)$  反而减小, 表明电子在位库仑作用不明显.  $\text{KO}_2\text{O}_6$  在  $U$  小于  $2.5 \text{ eV}$  时态密度随  $U$  值的增加而增大. 这是因为考虑了电子的在位库仑作用后, 费米面附近原来的 2 个二重简并轨道  $d_{x^2-y^2}$  ( $d_{xy}$ ) 和  $d_{xz}$  ( $d_{yz}$ ) 能带发生劈裂, 向着形成较窄的能带结构变化, 使费米面附近  $N(E_F)$  增大. 当库仑作用增大到临界值  $U_c$  ( $= 2.5 \text{ eV}$ ) 时, 将有发生 Mott 相变的趋向<sup>[32]</sup>,  $N(E_F)$  减小. 我们取临界库仑势为这一系统的最大库仑势, 得到  $\text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$  的钷氧化物库仑势  $U_c$  分别为  $2.5, 1.8, 1.2 \text{ eV}$ . 对比文献 [12] 实验得到的  $\text{K}, \text{Rb}$  的钷氧化物库仑势估算值分别为  $3$  和  $2 \text{ eV}$ , 本文的计算结果与此实验值基本一致.  $\text{KO}_2\text{O}_6, \text{RbOs}_2\text{O}_6$  和  $\text{CsOs}_2\text{O}_6$  的在位库仑势分别为  $2.5, 1.8$  和  $1.2 \text{ eV}$  时, 相应的态密度峰值分别为  $9.91, 9.94$  和  $9.78 \text{ eV}^{-1}$ . 以上结果表明  $\text{KO}_2\text{O}_6$  的在位库仑势最大, 同时  $N(E_F)$  增加最快, 与  $\text{RbOs}_2\text{O}_6$  的  $N(E_F)$  几乎相同,

而  $\text{CsOs}_2\text{O}_6$  的  $N(E_F)$  由三个中的最大变为最小.

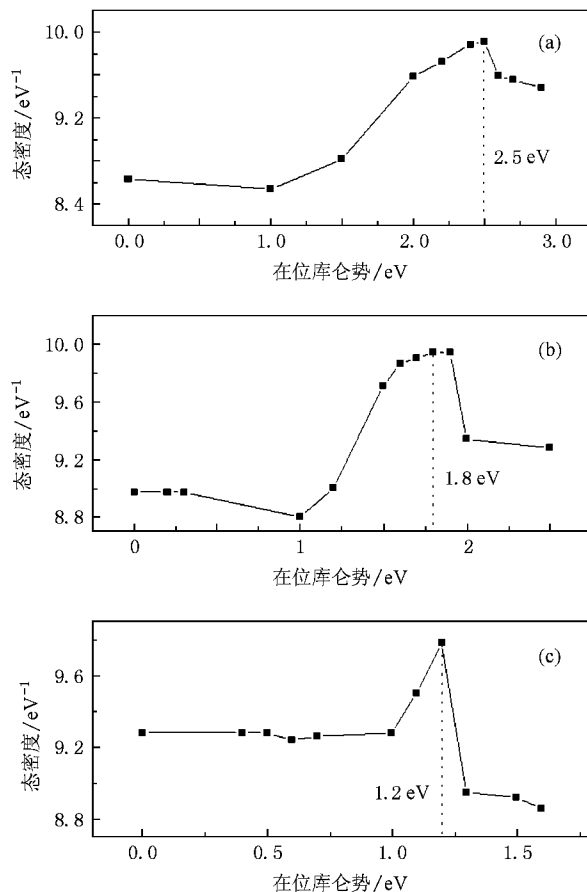


图 4  $\text{AO}_2\text{O}_6$  总态密度随在位库仑势的变化 (a)  $A = \text{K}$ , (b)  $A = \text{Rb}$ , (c)  $A = \text{Cs}$

GGA + SO 和 GGA + SO +  $U$  计算得到的  $\text{AO}_2\text{O}_6$  ( $A = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ) 中  $\text{Os } 5d$  电子轨道分态密度如图 5 所示. 从图 5 (a) (c) (e) 可以看到, 在 GGA + SO 计算中  $\text{AO}_2\text{O}_6$  在费米面处有 3 个简并的  $d$  轨道对态密度有贡献. 从图 5 (b) (d) (f) 可以看到, 在 GGA + SO +  $U$  计算中, 费米面处有 5 个  $d$  轨道电子对态密度有贡献, 并且  $\text{Os } 5d$  电子的  $\pi$  电子轨道与  $\sigma$  电子轨道态密度几乎相同, 表现出  $\text{Os } 5d$  电子态具有三维特性. 这是因为  $\beta$  型烧绿石结构中  $\text{OsO}_6$  八面体空间框架表现为三维结构特征所引起.

根据电子关联耦合常数  $\lambda_c$  与在位库仑势的大小  $U$  的关系<sup>[12]</sup>  $\lambda_c = N(E_F)U$  ( $2n$  为原胞中传导电子数,  $n = 4 \times 2$  表示 4 个  $\text{Os}$  原子, 每个  $\text{Os}$  原子 2 个电子) 估算得到  $\text{KO}_2\text{O}_6, \text{RbOs}_2\text{O}_6$  和  $\text{CsOs}_2\text{O}_6$  的电子关联常数  $\lambda_c$  分别为  $1.55, 1.12$  和  $0.73$ . 我们的计算结果与文献 [12] 用实验测量方法估算  $\text{KO}_2\text{O}_6$  和  $\text{RbOs}_2\text{O}_6$  的  $\lambda_c$  分别为  $1.7, 1.0$  近似一致.

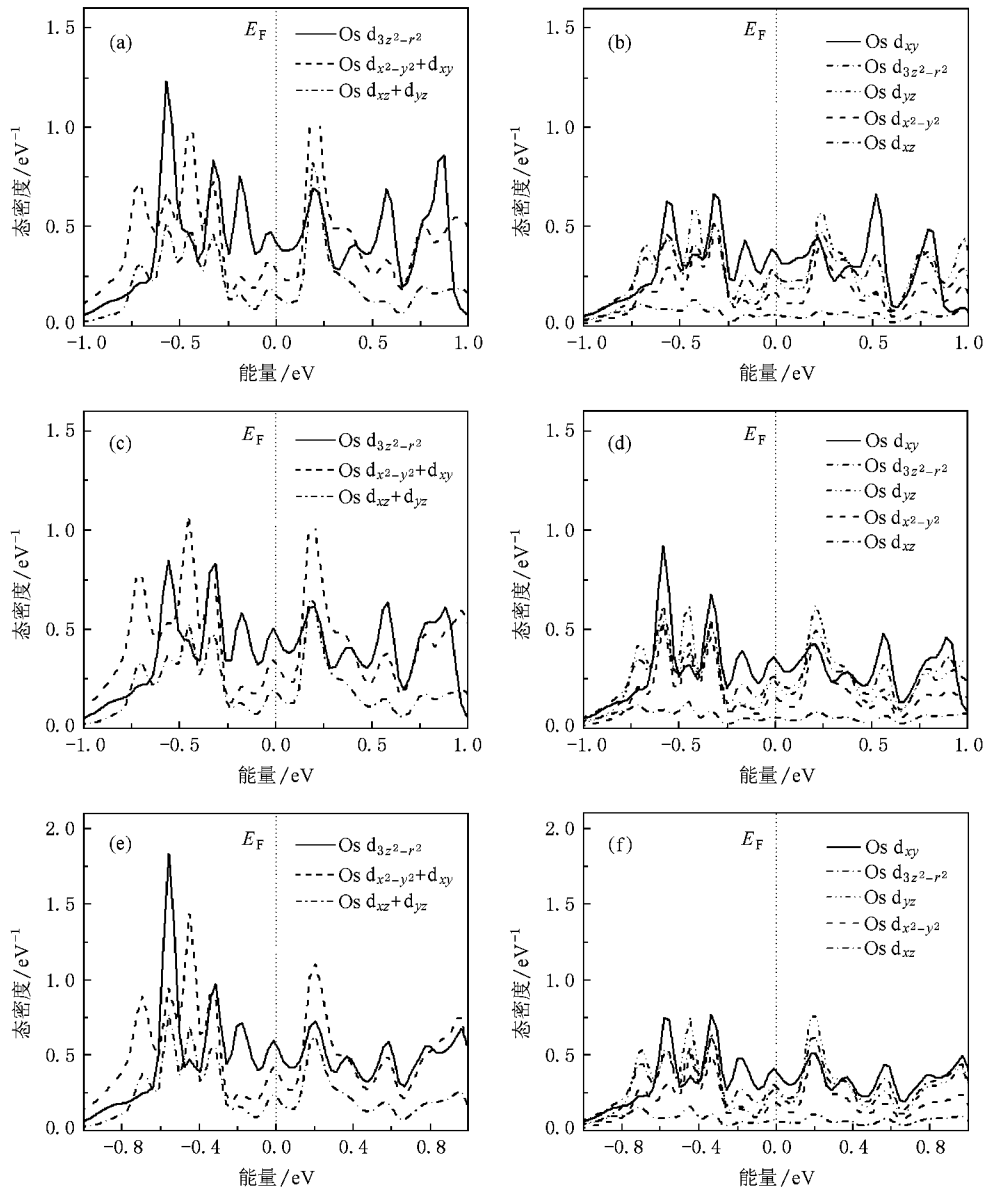


图5 GGA + SO和GGA + SO + U计算得到的  $AOs_2O_6$  ( $A = K, Rb, Cs$ ) 中 Os 5d 电子轨道分态密度 (a) GGA + SO 计算得到的  $KOs_2O_6$  中 Os 5d 电子轨道分态密度, (b) GGA + SO + U 计算得到的  $KOs_2O_6$  中 Os 5d 电子轨道分态密度, (c) GGA + SO 计算得到的  $RbOs_2O_6$  中 Os 5d 电子轨道分态密度, (d) GGA + SO + U 计算得到的  $RbOs_2O_6$  中 Os 5d 电子轨道分态密度, (e) GGA + SO 计算得到的  $CsOs_2O_6$  中 Os 5d 电子轨道分态密度, (f) GGA + SO + U 计算得到的  $CsOs_2O_6$  中 Os 5d 电子轨道分态密度

根据费米面处的总态密度  $N(E_F)$  利用公式  $\gamma_b = \pi^2 k_B^2 N(E_F) / 3$ , 计算了电子比热容系数, 得到  $AOs_2O_6$  ( $A = K, Rb, Cs$ ) 的  $\gamma_b$  值分别为 11.63, 11.66 和 11.13  $\text{mJ} \cdot \text{mol}^{-1} \text{K}^{-2}$ . 这与文献 [26, 27] 中计算得到  $KOs_2O_6$  的  $\gamma_b = 9.8\text{--}11.38 \text{ mJ} \cdot \text{mol}^{-1} \text{K}^{-2}$  是一致的. 文献 [9, 11, 12, 14] 报道了  $KOs_2O_6$ ,  $RbOs_2O_6$  和  $CsOs_2O_6$  的电子比热系数实验测量值  $\gamma_{\text{exp}}$  分别为 76—110  $\text{mJ} \cdot \text{mol}^{-1} \text{K}^{-2}$  和 40  $\text{mJ} \cdot \text{mol}^{-1} \text{K}^{-2}$ . 根据电子比热系数

的实验测量值和能带计算值, 得到这三种化合物  $\gamma_{\text{exp}} / \gamma_b$  的值, 即电子质量提高分别为 6.535, 3.774 和 3.594. 文献 [9, 12] 指出, 化合物中电子质量的提高不仅与电声子耦合强弱有关, 还有一部分是来源于电子多体效应的关联作用, 可用以下公式表示:

$$\gamma_{\text{exp}} / \gamma_b = (1 + \lambda_{\text{ep}}) (1 + \lambda_c).$$

将计算得到的  $AOs_2O_6$  ( $A = K, Rb, Cs$ ) 电子关联耦合常数  $\lambda_c$  代入上式, 得到三种  $\beta$  型烧绿石结构钨氧化

物超导体的电声子耦合常数  $\lambda_{ep}$  分别为 1.56, 0.78, 1.08. 这与文献 [33] 报道的钷氧化物具有中等电声子耦合到强电声子耦合 ( $\lambda_{ep} = 1.0-1.6$ ) 是一致的. 在这三种  $\beta$  型烧绿石结构钷氧化物中, 由于 K 离子的半径最小, 因而在较大的原子笼中的活动性较强, 这会导致其低频格子振动具有强的非谐性. 因此, K 的钷氧化物由于低频声子软化具有更强的电声子耦合作用. 这与文献 [9, 12] 的分析一致.

表 1 三种  $\beta$  型烧绿石结构钷氧化物的  $N(E_F)$ ,  $U$ ,  $\lambda_c$ ,  $\gamma_b$ ,  $\gamma_{exp}/\gamma_b$  和  $\lambda_{ep}$

	KOs <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	RbOs <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	CsOs <sub>2</sub> O <sub>6</sub>
$N(E_F)$ (GGA) $eV^{-1}$	5.04	5.50	5.60
$N(E_F)$ (GGA + SO) $eV^{-1}$	8.63	8.97	9.28
$N(E_F)$ (GGA + SO + U) $eV^{-1}$	9.91	9.94	9.78
$U/eV$	2.5	1.8	1.2
$\lambda_c$	1.55	1.12	0.78
$\gamma_b/mJ \cdot mol^{-1} K^{-2}$	11.63	11.66	11.13
$\gamma_{exp}/mJ \cdot mol^{-1} K^{-2}$	76—110 <sup>[12]</sup>	44 <sup>[11]</sup>	40 <sup>[14]</sup>
$\gamma_{exp}/\gamma_b$	6.535	3.774	3.594
$\lambda_{ep}$	1.56	0.78	1.08

为了系统地理解本文的计算结果, 将计算得到的  $AOs_2O_6$  ( $A = K, Rb, Cs$ ) 费米面处电子态密度  $N(E_F)$  在位库仑势的大小  $U$  值、电子关联耦合常数  $\lambda_c$ 、能带计算电子比热系容数  $\gamma_b$ 、电子质量提高  $\gamma_{exp}/\gamma_b$  和电声子耦合常数  $\lambda_{ep}$  的值列于表 1 中. 本文考虑了自旋轨道耦合和 d 电子的库仑作用, 得到  $KOs_2O_6$  的费米面态密度  $N(E_F)$  有最大程度的提高, 使得  $AOs_2O_6$  ( $A = K, Rb, Cs$ ) 的  $N(E_F)$  由原来上升趋势改变为 K 与 Rb 的钷氧化物  $N(E_F)$  近似相等, 而

$CsOs_2O_6$  的  $N(E_F)$  最小.

本文通过计算还得到了三种化合物的电子关联耦合常数  $\lambda_c$  和电声子耦合常数  $\lambda_{ep}$ . 计算结果表明, K 的钷氧化物超导体既是强关联的, 又是强耦合的; Rb 和 Cs 的钷氧化物的电子关联性和电声子耦合都是中等强度的.

## 5. 结 论

本文计算了三种  $\beta$  型烧绿石结构氧化物超导体  $AOs_2O_6$  ( $A = K, Rb, Cs$ ) 的电子能带结构. Os 原子的自旋轨道耦合作用对于将电荷束缚在三维的 Os-O 链上, 提高费米面态密度有重要意义. 本文还计算了  $KOs_2O_6$ ,  $RbOs_2O_6$  和  $CsOs_2O_6$  态密度随在位库仑势的变化, 得到在位库仑势临界值  $U_c$  分别为 2.5, 1.8 和 1.2 eV. 加在位库仑势计算得到的态密度值改变了原来  $N(E_F)$  随 A 离子半径增大而上升的趋势, K 与 Rb 的钷氧化物  $N(E_F)$  近似相等而  $CsOs_2O_6$  的  $N(E_F)$  最小. 根据在位库仑势和态密度  $N(E_F)$  计算得到  $AOs_2O_6$  ( $A = K, Rb, Cs$ ) 电子关联耦合常数  $\lambda_c$  分别为 1.55, 1.12 和 0.78. 利用电子质量提高  $\gamma_{exp}/\gamma_b$  值估算得到三者的电声子耦合常数  $\lambda_{ep}$  分别为 1.56, 0.78, 1.08. 本文的计算结果表明在这三种钷氧化物超导体中,  $KOs_2O_6$  既是强关联电子系统, 也是强电声子耦合系统;  $RbOs_2O_6$  和  $CsOs_2O_6$  电子关联和电声子耦合强度都比  $KOs_2O_6$  小. 该结果有利于解释三种钷氧化物的超导电性, 但  $KOs_2O_6$  超导体电声子耦合机制尚需进一步研究.

- [1] Wang W H, Zhou Y Q, Zheng P, Chen Z J, Wang N L, Wang Y P 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 2047 (in Chinese) [王文虎、周玉琴、郑萍、陈兆甲、王楠林、王玉鹏 2000 物理学报 **49** 2047]
- [2] Wang N L, Zheng M, Ruan K Q, Zhong Y, Pan G Q, Cao L Z 1995 *Acta Phys. Sin.* **44** 1820 (in Chinese) [王楠林、郑明、阮可青、种燕、潘国强、曹烈兆 1995 物理学报 **44** 1820]
- [3] Wang N L, Tan M Q, Zhao Z C, Wang J S, Sha J, Liu X M, Ji M R, Zhang Q R 1991 *Acta Phys. Sin.* **40** 821 (in Chinese) [王楠林、谭明秋、赵展春、王劲松、沙健、刘先明、季明荣、张其瑞 1991 物理学报 **40** 821]
- [4] Li Z, Luo J L 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 4508 (in Chinese) [李政、雒建林 2008 物理学报 **57** 4508]

- [5] Zhang X P, Ma Y W, Gao Z S, Yu Z G, Watanabe K, Wen H H 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 4873 (in Chinese) [张现平、马衍伟、高召顺、禹争光、Watanabe K、闻海虎 2006 物理学报 **55** 4873]
- [6] Ma R, Huang G Q, Liu M 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 4960 (in Chinese) [马荣、黄桂芹、刘楣 2007 物理学报 **56** 4960]
- [7] Kamihara Y, Watanabe T, Hirano M, Hosono H 2008 *J. Am. Chem. Soc.* **130** 3296
- [8] Chen G F, Li Z, Wu D, Li G, Hu W Z, Dong J, Zheng P, Luo J L, Wang N L 2008 *Phys. Rev. Lett.* **100** 247002
- [9] Hiroi Z, Yonezawa S, Nagao Y, Yamaura J 2007 *Phys. Rev. B* **76** 014523
- [10] Hiroi Z, Yonezawa S 2006 *J. Phys. Soc. Jpn.* **75** 043700

- [ 11 ] Hiroi Z, Yonezawa S, Nagao Y, Yamaura J, Muramatsu T, Muraoka Y 2005 *J. Phys. Soc. Jpn.* **74** 1682
- [ 12 ] Brühwiler M, Kazakov S M, Karpinski J, Batlogg B 2006 *Phys. Rev. B* **73** 094518
- [ 13 ] Brühwiler M, Kazakov S M, Karpinski J, Batlogg B 2005 *Phys. Rev. B* **71** 214517
- [ 14 ] Brühwiler M, Kazakov S M, Zhigadlo N D, Karpinski J, Batlogg B 2004 *Phys. Rev. B* **70** 020503
- [ 15 ] Hanawa M, Muraoka Y, Tayama T, Sakakibara, Yamaura J, Hiroi Z 2001 *Phys. Rev. Lett.* **87** 187001
- [ 16 ] Yonezawa S, Muraoka Y, Matsushita Y, Hiroi Z 2004 *J. Phys. : Condens. Matter* **16** L9
- [ 17 ] Yamaura J, Yonezawa S, Muraoka Y, Muraoka Y, Hiroi Z 2006 *J. Solid State Chem.* **179** 336
- [ 18 ] Yonezawa S, Muraoka Y, Matsushita Y, Hiroi Z 2004 *J. Phys. Soc. Jpn.* **73** 819
- [ 19 ] Yonezawa S, Muraoka Y, Matsushita Y, Hiroi Z 2004 *J. Phys. Soc. Jpn.* **73** 1655
- [ 20 ] Arai K, Kikuchi J, Kodama K, Takigawa M, Yonezawa S, Muraoka Y, Hiroi Z 2005 *Physica B* **359** 488
- [ 21 ] Schuck G, Kazakov S M, Rogacki K, Zhigadlo N D, Karpinski J 2006 *Phys. Rev. B* **73** 144506
- [ 22 ] Vyaselev O, Arai K, Kobayashi K, Yamazaki J, Kodama K, Takigawa M, Hanawa M, Hiroi Z 2002 *Phys. Rev. Lett.* **89** 017001
- [ 23 ] Khasanov R, Eshchenko D G, Karpinski J, Kazakov S M, Zhigadlo N D, Brüttsch R, Gavillet D, Castro D D, Shengelaya A, Mattina F L, Maisuradze A, Baines C, Keller H 2004 *Phys. Rev. Lett.* **93** 157004
- [ 24 ] Khasanov R, Eshchenko D G, Castro D D, Shengelaya A, Mattina F L, Maisuradze A, Baines C, Luetkens H, Karpinski J, Kazakov S M, Keller H 2005 *Phys. Rev. B* **72** 104504
- [ 25 ] Magishi K, Javilano J L, Pedrini B, Hinderer J, Weller M, Ott H R, Kazakov S M, Karpinski J 2005 *Phys. Rev. B* **71** 024524
- [ 26 ] Kuneš J, Jeong T, Pickett W E 2004 *Phys. Rev. B* **70** 174510
- [ 27 ] Saniz R, Medvedeva J E, Ye L H, Shishidou T, Freeman A J 2004 *Phys. Rev. B* **70** 100505
- [ 28 ] Saniz R, Freeman A J 2005 *Phys. Rev. B* **72** 024522
- [ 29 ] Canals B, Lacroix C 2000 *Phys. Rev. B* **61** 1149
- [ 30 ] Greedan J E 2001 *J. Mater. Chem.* **11** 37
- [ 31 ] Wu Z G, Cohen R E 2006 *Phys. Rev. B* **73** 235116
- [ 32 ] Lee K W, Pickett W E 2006 *Phys. Rev. B* **73** 174428
- [ 33 ] Marsiglio F, Coombers M, Carbotte J P 1987 *Phys. Rev. B* **35** 3219

## First-principles calculations on the electronic band structure of $\beta$ -Pyrochlore superconductors $AOs_2O_6$ ( $A = K, Rb, Cs$ )<sup>\*</sup>

Wang Wei<sup>†</sup> Sun Jia-Fa Liu Mei Liu Su

( Department of Physics, Southeast University, Nanjing 211189, China )

( Received 11 November 2008 ; revised manuscript received 2 March 2009 )

### Abstract

Using the full-potential linearized augmented plane wave method, we studied the electronic energy band structures of  $\beta$ -pyrochlore superconductors  $AOs_2O_6$  ( $A = K, Rb, Cs$ ). The values of electronic density of states at the Fermi level have been significant enhanced for the three compounds due to taking to consideration of the spin-orbit coupling and the on-site Coulomb interactions. The electronic Coulomb correlation constants  $\lambda_c = 1.55, 1.12$  and  $0.73$  were obtained. Analyzing the electronic mass enhancement parameters obtained from the experimental data and the calculated electronic density of states, we deduced the electron-phonon coupling constants  $\lambda_{ep} = 1.56, 0.78$  and  $1.08$  for the three compounds, respectively. It is suggested that  $KOs_2O_6$  is a strongly-correlated and strongly electron-phonon coupled system, while  $RbOs_2O_6$  and  $CsOs_2O_6$  are medium in these properties.

**Keywords** :  $\beta$ -pyrochlore superconductors, band structure, electronic correlation, electron-phonon coupling

**PACC** : 7115A, 7430J, 7125

<sup>\*</sup> Project supported by the National Natural Science Foundation of China ( Grant Nos. 10574021, 10704016 ), the Doctoral Program Foundation of Institution of Higher Education, China ( Grant Nos. 20060286044, 20070286036 ) and the Innovation Program of Graduate Scientific Research in Colleges and Universities of Jiangsu Province, China ( Grant No. CX07B\_030z ).

<sup>†</sup> E-mail : wangweiphysics@yahoo.com.cn