

# $\beta$ 型烧绿石氧化物超导体 $\text{AOs}_2\text{O}_6$ ( $\text{A}=\text{K}, \text{Rb}$ ) 的声子软化与超导电性\*

孙家法<sup>1)</sup> 王玮<sup>2)†</sup>

1) (淮北师范大学信息学院, 淮北 235000)

2) (淮北师范大学物理与电子信息学院, 淮北 235000)

(2011 年 10 月 28 日收到; 2011 年 11 月 28 日收到修改稿)

运用基于密度泛函理论的第一性原理计算方法, 研究两种  $\beta$  型烧绿石氧化物超导体  $\text{AOs}_2\text{O}_6$  ( $\text{A}=\text{K}, \text{Rb}$ ) 的结构稳定性, 声子软化以及与超导电性的关系. 通过计算发现,  $\text{AOs}_2\text{O}_6$  中碱金属原子  $\text{A}(\text{K}, \text{Rb})$  沿 (111) 晶向具有不稳定性, 且以  $\text{K}$  原子的不稳定性更为突出. 同时, 计算得到的  $\text{KOs}_2\text{O}_6$  在布里渊区中心的声子频率普遍比  $\text{RbOs}_2\text{O}_6$  的低, 使得  $\text{KOs}_2\text{O}_6$  的电声子耦合常数比  $\text{RbOs}_2\text{O}_6$  的大. 本文计算结果表明, 较小的碱金属原子  $\text{K}$  位于较大的氧笼子中, 活动性较强, 导致声子的软化, 是引起  $\text{KOs}_2\text{O}_6$  具有较强的电声子耦合及较高的超导转变温度的根本原因. 这些结果对解释两种  $\beta$  型烧绿石氧化物超导体  $\text{AOs}_2\text{O}_6$  ( $\text{A}=\text{K}, \text{Rb}$ ) 的超导电性具有重要意义.

**关键词:**  $\beta$  型烧绿石氧化物超导体, 结构不稳定性, 声子软化, 超导电性

**PACS:** 74.70.-b, 74.25.Kc, 74.20.Fg

## 1 引言

随高温超导体的发现及研究进展, 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. 2004 年, 新型 ( $\beta$  型) 烧绿石钽氧化物超导体  $\text{AOs}_2\text{O}_6$  ( $\text{A}=\text{K}, T_c = 9.6 \text{ K}; \text{A}=\text{Rb}, T_c = 6.3 \text{ K}$ )<sup>[1,2]</sup> 的发现揭开了研究烧绿石氧化物超导体的序幕. 不同于高温铜氧化物超导体和铁基超导体的层状结构, 烧绿石氧化物超导体具有复杂的三维结构, 而  $\beta$  型烧绿石结构是传统烧绿石结构的衍生结构, 又具有其独特性.

根据实验报导,  $\text{KOs}_2\text{O}_6$  与  $\text{RbOs}_2\text{O}_6$  相比具有较高的超导转变温度, 并且表现出不同的特性.  $\text{KOs}_2\text{O}_6$  中  $\text{K}$  原子具有较大的位移参数且随温度的升高而线性增加<sup>[3]</sup>, 表明  $\text{K}$  原子比较容易受到外界因素的干扰, 具有较强的不稳定性; 而  $\text{RbOs}_2\text{O}_6$  中  $\text{Rb}$  原子的位移参数约为  $\text{KOs}_2\text{O}_6$  中  $\text{K}$  原子位移参数的 0.58 倍, 不稳定性降低.  $\text{KOs}_2\text{O}_6$  和  $\text{RbOs}_2\text{O}_6$

的平均声子频率  $\omega_{\text{ln}}$  分别为 58.9<sup>[4]</sup> 和 106.0<sup>[5]</sup>, 电声子耦合常数  $\lambda_{\text{ep}}$  分别为 2.38<sup>[4]</sup>(1.6<sup>[5]</sup>) 和 1.0<sup>[5]</sup>, 表明  $\text{KOs}_2\text{O}_6$  为强电声子耦合系统, 而  $\text{RbOs}_2\text{O}_6$  的电声子耦合为中等. 另外,  $^{39}\text{K}$  在不同磁场下的弛豫率  $1/(T_1T)$  随温度的变化关系<sup>[6]</sup> 也为  $\text{KOs}_2\text{O}_6$  具有强电声子耦合提供证据. 在  $\beta$  型烧绿石氧化物  $\text{AOs}_2\text{O}_6$  ( $\text{A}=\text{K}, \text{Rb}$ ) 中, 碱金属  $\text{K}$  的原子半径小, 与周围原子间的自由空间大, 对应的超导转变温度高. 碱金属原子在自由空间中的活动性 (振动) 及其对超导电性的影响引起科学工作者的极大关注.

目前, 关于  $\text{AOs}_2\text{O}_6$  ( $\text{A}=\text{K}, \text{Rb}$ ) 声子或晶格振动方面的理论计算报道较少, 已有的  $\text{KOs}_2\text{O}_6$  声子计算<sup>[7]</sup> 仅报道了  $\text{K}$  原子的振动出现虚频声子模. 而在我们早期的工作中<sup>[8]</sup>, 通过对  $\text{AOs}_2\text{O}_6$  ( $\text{A}=\text{K}, \text{Rb}$ ) 的电子质量增长以及这两种化合物的电子关联性的定量计算, 估算出两者的电声子耦合常数分别为 1.56 和 0.78, 表明  $\text{KOs}_2\text{O}_6$  为强电声子耦合系统, 与上述实验结果一致. 但是, 对于同构的  $\text{KOs}_2\text{O}_6$  和  $\text{RbOs}_2\text{O}_6$ , 按常规质量较轻的  $\text{KOs}_2\text{O}_6$  应该具有

\* 国家自然科学基金青年科学基金 (批准号: 11104100) 和淮北师范大学青年科研项目 (批准号: 700429) 资助的课题.

† E-mail: wangweiphysics@yahoo.com.cn

较大的平均声子频率,而事实上却出现了相反的结果<sup>[4,5]</sup>.为了解这种异常现象的起源及其超导电性的机理,需要对两者的声子频率进行定量的计算研究.

本文在BCS理论框架下,采用第一性原理方法研究两种 $\beta$ 型烧绿石氧化物超导体 $\text{AOs}_2\text{O}_6$ ( $A=\text{K}, \text{Rb}$ )的结构稳定性,声子软化及其与超导电性的关系.本文通过计算两者的能量随碱金属原子( $\text{K}, \text{Rb}$ )<sup>[9]</sup>沿 $[111]$ 晶向位置偏移量 $\Delta$ 的关系发现: $\text{AOs}_2\text{O}_6$ ( $A=\text{K}, \text{Rb}$ )系统能量的最小值不是出现在碱金属原子 $A(=\text{K}, \text{Rb})$ 位移为零处,而是在碱金属原子 $\text{K}(\text{Rb})$ 沿 $[111]$ 晶向相对振动偏离原格点位置 $\Delta = -0.50 \text{ \AA}$  ( $\Delta = -0.45 \text{ \AA}$ )后,说明在 $\text{AOs}_2\text{O}_6$ 系统中碱金属原子 $A(=\text{K}, \text{Rb})$ 确实存在不稳定性,使晶格发生软化,且以 $\text{KOs}_2\text{O}_6$ 的软化程度更大.其次,本文计算 $\text{AOs}_2\text{O}_6$ ( $A=\text{K}, \text{Rb}$ )在 $\Gamma$ 点(布里渊区中心)的声子频率,发现两者在低频区都出现了虚频.声子虚频的存在进一步证实了 $\text{AOs}_2\text{O}_6$ ( $A=\text{K}, \text{Rb}$ )存在声子(晶格)软化.仔细分析碱金属原子 $A(=\text{K}, \text{Rb})$ 的 $T_{1u}$ 虚频模的振动模式,发现该虚频模正是由碱金属原子 $A(=\text{K}, \text{Rb})$ 沿 $[111]$ 方向的振动

引起的,这与 $\beta$ 型烧绿石结构中由原子失配所导致的碱金属原子的不稳定性一致.另外,声子频率越低对电声子耦合的贡献越大, $\text{KOs}_2\text{O}_6$ 的声子频率普遍比 $\text{RbOs}_2\text{O}_6$ 的低,有利于产生相对较高的电声子耦合常数.这与实验上得到的 $\text{KOs}_2\text{O}_6$ 中具有低的平均声子频率,强的电声子耦合,和较高的超导转变温度一致.本文的计算结果对于解释 $\beta$ 型烧绿石氧化物超导体 $\text{AOs}_2\text{O}_6$ ( $A=\text{K}, \text{Rb}$ )的超导电性具有重要意义.

## 2 晶体结构

传统( $\alpha$ 型)烧绿石结构氧化物的分子式为 $\text{M}_2\text{B}_2\text{O}_6\text{O}'$ ,将其中的 $\text{M}$ 原子位置作为空位,并用碱金属原子 $A(=\text{K}, \text{Rb})$ 占据 $\text{O}'$ 位置, $\text{Os}$ 原子占据 $\text{B}$ 位置,则形成 $\beta$ 型烧绿石结构 $\text{AOs}_2\text{O}_6$ ,属于面心立方结构,空间群为 $Fd\bar{3}m$ .以 $\text{KOs}_2\text{O}_6$ 为例,将其晶胞和原胞的结构示意图表示在图1中.面心立方结构的晶胞中包含8个 $\text{KOs}_2\text{O}_6$ 分子;根据固体物理知识不难得到其原胞为三角结构,包含2个 $\text{KOs}_2\text{O}_6$ 分子.

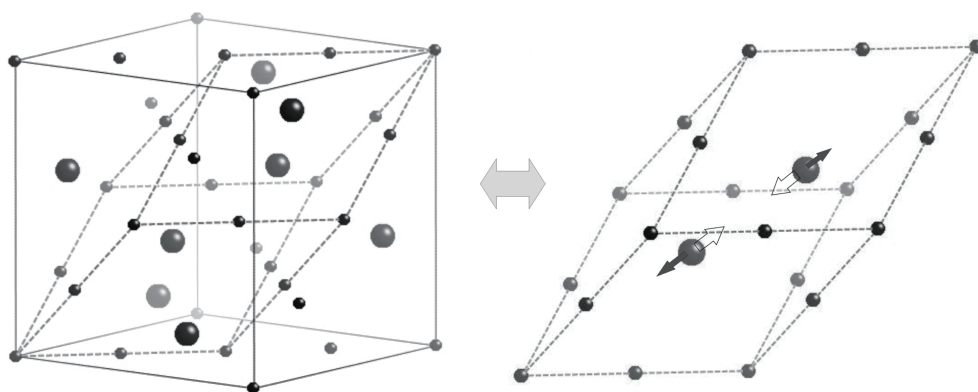


图1  $\text{KOs}_2\text{O}_6$ 的晶胞(左)和原胞(右)结构示意图.其中大球代表 $\text{K}$ 原子,小球代表 $\text{Os}$ 原子,为清晰起见未画出 $\text{O}$ 原子

$\beta$ 型烧绿石结构氧化物 $\text{AOs}_2\text{O}_6$ ( $A=\text{K}, \text{Rb}$ )中由于空位的存在使得碱金属原子( $\text{K}, \text{Rb}$ )与周围原子失配,形成较大的自由空间.每个碱金属原子与周围的氧原子构成特殊的氧笼子结构,碱金属原子( $\text{K}, \text{Rb}$ )处于较大的氧笼子中具有较强的不稳定性,这是 $\beta$ 型烧绿石结构的一个突出特点.图2为 $\text{KOs}_2\text{O}_6$ 晶胞中的1个 $\text{K}$ 原子(标记为 $\text{K1}$ 原子)与其周围的氧原子构成的氧笼子结构.这个氧笼子结构是 $\text{K1}$ 原子与其最近邻的6个氧原子和次近邻的12个氧原子构成的,图中最近邻和次近邻氧原子分别用数字1和2

标记, $\text{K1}$ 原子位于氧笼子的中心.从图2中可以看出,位于中心的 $\text{K1}$ 原子与其最近邻的4个 $\text{K}$ 原子(标记为 $\text{K2}, \text{K3}, \text{K4}$ 和 $\text{K5}$ )构成正四面体, $\text{K1} \rightarrow \text{K2}, \text{K1} \rightarrow \text{K3}, \text{K1} \rightarrow \text{K4}, \text{K1} \rightarrow \text{K5}$ 的方向分别为 $[1, 1, 1], [-1, -1, 1], [-1, 1, -1]$ 和 $[1, -1, -1]$ 晶向.沿这四个晶向看去(如图3所示),我们发现氧笼子在 $\text{K1} \rightarrow \text{K2}, \text{K1} \rightarrow \text{K3}, \text{K1} \rightarrow \text{K4}$ 和 $\text{K1} \rightarrow \text{K5}$ 方向打开了四个通道,为位于氧笼子中心的 $\text{K1}$ 原子向其最近邻 $\text{K}$ 原子移动提供了方便.通过以上对 $\text{KOs}_2\text{O}_6$ 晶体结构的分析,发现 $\text{K}$ 原子沿 $\langle 111 \rangle$ 晶向具有不稳定性.

### 3 计算方法

一方面, 本文采用 WIEN2K<sup>[10]</sup> 程序包计算两种  $\beta$  型烧绿石氧化物超导体  $\text{AOs}_2\text{O}_6$  ( $A=\text{K, Rb}$ ) 的能量随碱金属原子  $A$  ( $=\text{K, Rb}$ ) 沿  $[111]$  晶向位置偏移量  $\Delta$  的关系, 并讨论系统中碱金属原子的稳定性, 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, 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>[11]</sup>. 详细的晶格和计算参数参照我们早期的工作<sup>[8]</sup>. 另一方面, 本文采用基于密度泛函理论平面波赝势方法的 Quantum ESPRESSO 程序包<sup>[12]</sup> 计算这两种超导体在  $\Gamma$  点 (布里渊区中心) 的声子频率. 计算中使用超软赝势<sup>[13]</sup>, 交换关联势选取 PBE 广义梯度近似<sup>[14]</sup>. 平面波和电荷密度截断能分别取为 70 Ry 和 700 Ry, 电子自洽积分采用  $10 \times 10 \times 10$  的  $k$  点网格.

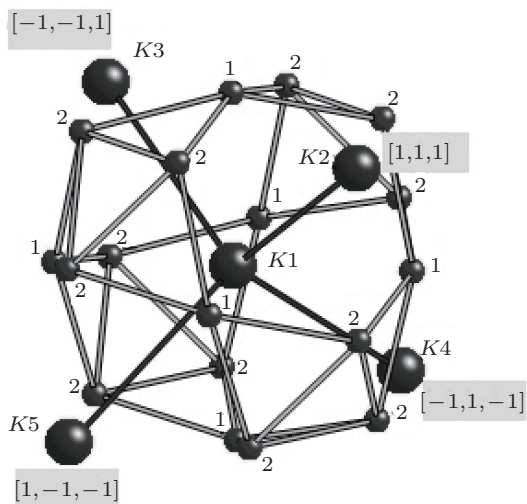


图2  $\text{KOs}_2\text{O}_6$  中 K 原子周围的氧笼子结构, 大球表示 K 原子, 最近邻和次近邻氧原子分别用数字 1 和 2 标记. K1 位于氧笼子中心, 其最近邻的四个 K 原子分别标记为 K2, K3, K4 和 K5.  $\text{K1} \rightarrow \text{K2}$ ,  $\text{K1} \rightarrow \text{K3}$ ,  $\text{K1} \rightarrow \text{K4}$  和  $\text{K1} \rightarrow \text{K5}$  四个方向分别为  $[1, 1, 1]$ ,  $[-1, -1, 1]$ ,  $[-1, 1, -1]$  和  $[1, -1, -1]$  晶向

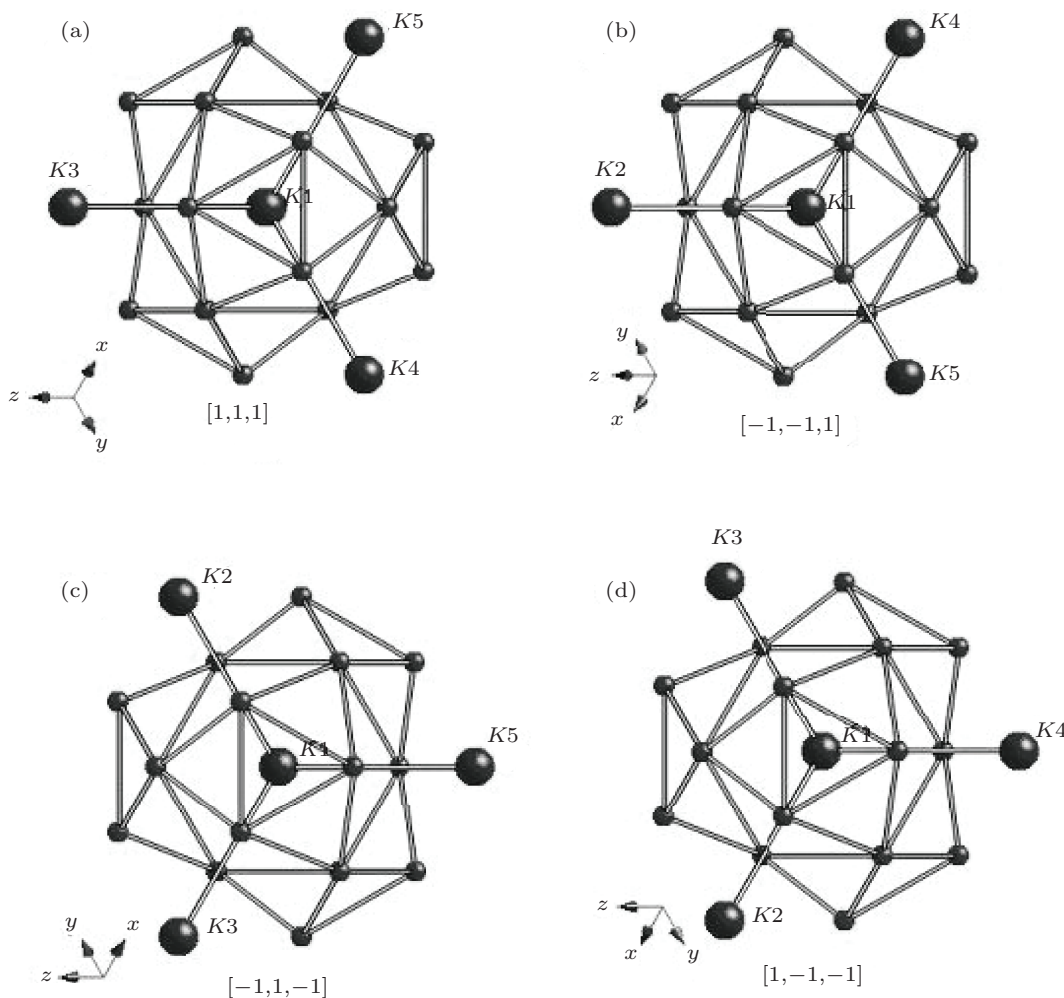


图3 沿 (a)  $[1, 1, 1]$ , (b)  $[-1, -1, 1]$ , (c)  $[-1, 1, -1]$ , (d)  $[1, -1, -1]$  晶向 K 原子周围的氧笼子结构

## 4 计算结果与讨论

### 4.1 结构稳定性

为进一步地证实  $\text{AOs}_2\text{O}_6$  ( $A=\text{K}, \text{Rb}$ ) 中碱金属原子沿  $\langle 111 \rangle$  晶向的不稳定性, 本文采用原胞模型计算了这两种超导体的系统能量随碱金属原子 ( $\text{K}, \text{Rb}$ ) 沿  $[111]$  晶向的位置偏移量  $\Delta$  的变化关系, 计算结果如图 4 所示. 图 4 中负位移对应原胞中的 2 个碱金属原子 ( $\text{K}, \text{Rb}$ ) 沿  $[111]$  晶向相对振动 (图 1(右) 中空箭头所示), 而正位移对应两个碱金属原子 ( $\text{K}, \text{Rb}$ ) 沿  $[111]$  晶向相反振动 (图 1(右) 中实箭头所示). 从图 4 中可以看出  $\text{AOs}_2\text{O}_6$  ( $A=\text{K}, \text{Rb}$ ) 系统能量的最小值不是出现在碱金属原子  $A$  ( $=\text{K}, \text{Rb}$ ) 位移为零处, 而是在碱金属原子  $A$  ( $=\text{K}, \text{Rb}$ ) 沿  $[111]$  晶向相对振动偏离原格点位置一小位移后, 说明在  $\text{AOs}_2\text{O}_6$  系统中碱金属原子  $A$  ( $=\text{K}, \text{Rb}$ ) 确实存在不稳定性, 使晶格发生软化. 这里的晶格软化是指碱金属原子  $A$  ( $=\text{K}, \text{Rb}$ ) 沿  $[111]$  晶向相对振动  $\Delta$  位移后的系统能量与  $\Delta = 0$  时系统能量的区别. 其次, 当  $\text{K}$  原子偏移原格点位置后,  $\text{KOs}_2\text{O}_6$  系统的能量出现负值的程度较  $\text{RbOs}_2\text{O}_6$  的大, 即  $\text{K}$  原子位移后使系统能量降低得较厉害, 表明  $\text{KOs}_2\text{O}_6$  与  $\text{RbOs}_2\text{O}_6$  相比结构更不稳定, 软化程度更大. 另外,  $\text{KOs}_2\text{O}_6$  中碱金属  $\text{K}$  原子位移约为  $-0.50 \text{ \AA}$  ( $1 \text{ \AA}=0.1 \text{ nm}$ ) 时系统能量最低, 而  $\text{RbOs}_2\text{O}_6$  中  $\text{Rb}$  原子位移约为  $-0.45 \text{ \AA}$  时系统能量最低, 这与实验测量得到的  $\text{K}$  原子的位移参数大于  $\text{Rb}$  原子的位移参数<sup>[3]</sup> 相一致. 本文的计算结果证实了碱金属原子  $A$  ( $=\text{K}, \text{Rb}$ ) 在  $\beta$  烧绿石结构中沿  $[111]$  晶向具有不稳定性,

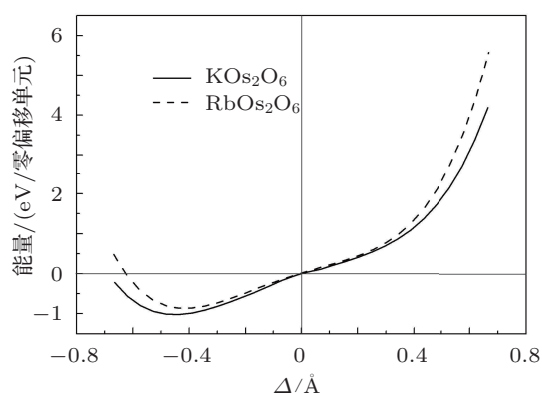


图 4  $\text{AOs}_2\text{O}_6$  ( $A=\text{K}, \text{Rb}$ ) 系统能量随碱金属原子  $A$  ( $=\text{K}, \text{Rb}$ ) 沿  $[111]$  晶向偏移量  $\Delta$  的变化曲线, 负 (正) 位移对应图 1(右) 两个碱金属原子的相对和相反振动

使晶格发生软化, 并且该不稳定性 (或晶格软化) 随碱金属原子半径的增大而减弱.

### 4.2 $\Gamma$ 点 (布里渊区中心) 声子频率

首先, 由群分析得到  $Fd\bar{3}m$  空间群在  $\Gamma$  点 (布里渊区中心) 的不可约表示可以写为<sup>[7]</sup>:

$$\Gamma = A_{1g} + 2A_{2u} + E_g + 2E_u + 2T_{1g} + 6T_{1u} + 4T_{2g} + 3T_{2u}, \quad (1)$$

其中有一个  $T_{1u}$  为声学模, 其余均为光学模. 拉曼光学模共为 6 支, 为  $A_{1g} + E_g + 4T_{2g}$ , 其中的一个  $T_{2g}$  模为碱金属原子振动模, 另外 5 个均为氧原子的振动模. 在这种烧绿石结构中由于钷原子位于空间反演中心, 所以所有的拉曼声子模都是碱金属和氧原子的振动模.

为定量的研究  $\text{AOs}_2\text{O}_6$  ( $A=\text{K}, \text{Rb}$ ) 的晶格动力学特性, 本文计算了二者在布里渊区中心 ( $\Gamma$  点) 的声子频率, 计算得到的光学模声子频率列于表 1 中. 从表 1 发现  $\text{KOs}_2\text{O}_6$  中有两支虚频光学模 —  $E_u$  模和  $T_{1u}$  模. 前者是  $\text{O}$  原子的振动模, 频率为  $-257.0 \text{ cm}^{-1}$ , 与文献<sup>[7]</sup> 的报道 ( $-286 \text{ cm}^{-1}$ ) 一致; 后者是  $\text{K}$  原子的振动模, 频率为  $-174.2 \text{ cm}^{-1}$ . 在  $\text{RbOs}_2\text{O}_6$  中, 仅有  $\text{Rb}$  原子振动产生的  $T_{1u}$  模为虚频模, 频率为  $-164.4 \text{ cm}^{-1}$ , 比  $\text{KOs}_2\text{O}_6$  中  $T_{1u}$  模的频率高. 虚频的存在是声子 (晶格) 软化的表现, 表明晶格具有不稳定性. 仔细分析碱金属原子  $A$  ( $=\text{K}, \text{Rb}$ ) 的  $T_{1u}$  虚频模的振动模式, 发现该虚频模正是由碱金属原子  $A$  ( $=\text{K}, \text{Rb}$ ) 沿  $[111]$  方向的振动引起的, 这与  $\beta$  型烧绿石结构中由原子失配所导致的碱金属原子的不稳定性一致, 也与图 4 的计算结果相吻合. 根据前面的晶体结构分析, 由于  $\text{K}$  原子位于较大的氧笼子中, 自由移动的空间较大, 活性较强, 从而导致  $\text{KOs}_2\text{O}_6$  系统中声子软化程度较  $\text{RbOs}_2\text{O}_6$  的大 (虚频较  $\text{RbOs}_2\text{O}_6$  的低), 晶格的不稳定性较强. 早期的对  $\alpha$  型烧绿石氧化物  $\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$  声子特性的研究表明  $E_u$  模作为软化模对温度为  $200 \text{ K}$  时的结构相变起到了重要作用<sup>[15-17]</sup>. 类比  $\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$  声子特性, 可以理解  $\text{KOs}_2\text{O}_6$  中  $\text{O}$  原子  $E_u$  模的虚频现象. 另一方面, 比较表 1 中  $\text{KOs}_2\text{O}_6$  和  $\text{RbOs}_2\text{O}_6$  声子频率的大小, 可以看出  $\text{KOs}_2\text{O}_6$  中声子频率普遍较  $\text{RbOs}_2\text{O}_6$  的低, 根据电声子耦合常数的计算公式<sup>[18]</sup>:

$$\lambda_{\text{ep}} = \sum_i N_i (E_F) \eta_i / (M \langle \omega_i^2 \rangle), \quad (2)$$

其中  $i$  表示对所有原子求和, 可以知道声子频率越低对电声子耦合的贡献越大.  $\text{KOs}_2\text{O}_6$  中声子频率普遍较低, 有利于产生较高的电声子耦合常数. 这与实验上得到的  $\text{KOs}_2\text{O}_6$  中具有低的平均声子频率, 强的电声子耦合常数, 和较高的超导转变温度一致.

总结以上, 我们认为  $\text{KOs}_2\text{O}_6$  中声子的软化是提高电声子耦合常数及超导转变温度的关键因素.  $\text{K}$  原子位于较大的氧笼子中, 自由移动的空间较大, 具有较大的原子位移, 晶格 (声子) 软化

程度较大, 提高了超导电性. 随碱金属原子半径的增大碱金属原子在氧笼子中的活动性减弱, 因此  $\text{RbOs}_2\text{O}_6$  的结构稳定性增强, 声子的软化程度降低, 超导电性减小. 事实上, 很多新超导体具有较大的电声子耦合常数都是由于声子软化引起的. 例如声子软化引起了  $\text{MAiSi}(M=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})$  [19,20] 和  $\text{MgCNi}_3$  [21,22] 的超导电性, 提高了铁基超导材料  $\text{LiFeAs}$  [23]、 $\text{FeSe}$  [24] 等的超导转变温度. 所以声子软化是目前提高新超导材料电声子耦合常数及超导转变温度的一个关键因素.

表 1  $\text{AOs}_2\text{O}_6(A=\text{K}, \text{Rb}) \Gamma$  点 (布里渊区中心) 的声子频率 ( $\text{cm}^{-1}$ )

	$E_u$	$T_{1u}$	$T_{2g}$	$T_{1u}$	$T_{2u}$	$T_{2u}$	$T_{1g}$	$E_g$	$T_{2g}$	$E_u$
$\text{KOs}_2\text{O}_6$	-257.0 { -286 <sup>a</sup> }	-174.2	57.5	59.8	92.4	161.1	185.8	191.0 {220 <sup>b</sup> }	207.7 {211 <sup>b</sup> }	215.9
	$T_{1u}$	$A_{2u}$	$T_{1u}$	$T_{2g}$	$A_{2u}$	$A_{1g}$	$T_{1g}$	$T_{1u}$	$T_{2u}$	$T_{2g}$
	268.7	295.8 {291 <sup>a</sup> }	406.5	437.2 {426 <sup>b</sup> }	447.9 {453 <sup>a</sup> }	510.6 {513 <sup>b</sup> }	608.8	632.7	698.0	698.1 {764 <sup>b</sup> }
$\text{RbOs}_2\text{O}_6$	$T_{1u}$	$T_{2g}$	$T_{1u}$	$T_{2u}$	$T_{2u}$	$T_{1g}$	$E_g$	$T_{2g}$	$E_u$	$T_{1u}$
	-164.4	21.0	38.1	88.4	159.6	181.1	191.5	210.3	212.0	266.3
	$A_{2u}$	$T_{1u}$	$T_{2g}$	$A_{2u}$	$A_{1g}$	$T_{1g}$	$T_{1u}$	$T_{2u}$	$T_{2g}$	$E_u$
	295.6	401.1	436.6	449.4	510.4	605.6	630.7	693.3	694.8	702.9

<sup>a</sup> 文献 [7] 计算结果; <sup>b</sup> 文献 [7] 拉曼散射实验结果

## 5 结论

本文采用第一性原理计算方法, 在 BCS 理论框架下, 研究  $\text{AOs}_2\text{O}_6(A=\text{K}, \text{Rb})$  的结构稳定性, 声子软化与超导电性的关系. 通过计算  $\text{AOs}_2\text{O}_6(A=\text{K}, \text{Rb})$  能量随碱金属原子位置偏移量  $\Delta$  的关系, 发现两者中碱金属原子沿  $\langle 111 \rangle$  晶向具有不稳定性, 且以  $\text{K}$  原子的不稳定性更为突出. 另外, 比较计算得到的  $\text{AOs}_2\text{O}_6(A=\text{K}, \text{Rb})$  在布里渊区中心的声子频

率发现,  $\text{KOs}_2\text{O}_6$  的声子频率普遍比  $\text{RbOs}_2\text{O}_6$  的低, 考虑电声子耦合常数与频率的关系, 声子频率越低对电声子耦合的贡献越大, 所以  $\text{KOs}_2\text{O}_6$  的电声子耦合常数较  $\text{RbOs}_2\text{O}_6$  的大. 结合结构分析, 我们认为较小的碱金属原子  $\text{K}$  位于较大的氧笼子中, 活动性较强, 导致声子的软化, 是引起  $\text{KOs}_2\text{O}_6$  具有较强的电声子耦合及较高的超导转变温度的根本原因. 本文的计算结果有利于理解  $\beta$  型烧绿石氧化物超导体  $\text{AOs}_2\text{O}_6(A=\text{K}, \text{Rb})$  的超导电性.

- [1] Yonezawa S, Muraoka Y, Matsushita Y, Hiroi Z 2004 *J. Phys.: Condens Matter* **16** L9-L12
- [2] Yonezawa S, Muraoka Y, Matsushita Y, Hiroi Z 2004 *J. Phys. Soc. Jpn.* **73** 819
- [3] Yamaura J, Yonezawa S, Muraoka Y Hiroi Z 2006 *J. Solid State Chem.* **179** 336
- [4] Hiroi Z, Yonezawa S, Nagao Y, Yamaura J 2007 *Phys. Rev. B* **76** 014523
- [5] Brühwiler M, Kazakov S M, Karpinski J, Batlogg B 2006 *Phys. Rev. B* **73** 094518
- [6] Yoshida M, Arai K, Kaido R, Takigawa M, Yonezawa S, Muraoka Y, Hiroi Z 2007 *Phys. Rev. Lett.* **98** 197002
- [7] Hasegawa T, Takasu Y, Ogita N, Udagawa M 2007 *Phys. Rev. B* **77** 064303
- [8] Wang W, Sun J F, Liu M, Liu S 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 5632 (in Chinese) [王玮, 孙家法, 刘楣, 刘甦 2009 物理学报 **58** 5632]
- [9] Xin X G, Chen X, Zhou J J, Shi S Q 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 028201 (in Chinese) [忻晓桂, 陈香, 周晶晶, 施思齐 2011 物理学报 **60** 028201]
- [10] Blaha P, Schwarz K 2003 *Comp. Mater. Sci.* **28** 259
- [11] Wu Z, Cohen R E 2006 *Phys. Rev. B* **73** 235116
- [12] Baroni S, de Gironcoli S, Dal Corso A, Giannozzi P, Avalibale from <http://www.pwscf.org>
- [13] Vanderbilt D 1990 *Phys. Rev. B* **41** 7892

- [14] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865  
 [15] Kendziora C A, Sergienko I A, Jin R, He J, Keppens V, Sales B C, Mandrus D 2005 *Phys. Rev. Lett.* **95** 125503  
 [16] Sergienko I A, Curnoe S H 2003 *J. Phys. Soc. Jpn.* **72** 1607  
 [17] Yamaura J, Hiroi Z 2002 *J. Phys. Soc. Jpn.* **71** 2598  
 [18] An J M, Pickett W E 2001 *Phys. Rev. Lett.* **86** 4366  
 [19] Huang G Q, Chen L F, Liu M, Xing D Y 2004 *Phys. Rev. B* **69** 064509  
 [20] 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]  
 [21] Zhang J H, Ma R, Liu S, Liu M 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 4816 (in Chinese) [张加宏, 马荣, 刘甦, 刘楣 2006 物理学报 **55** 4816]  
 [22] Tütüncü H M, Srivastava G P 2006 *J. Phys: Condens Matter* **18** 11089  
 [23] Li B, Xing Z W, Liu M 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 077402 (in Chinese) [李斌, 邢钟文, 刘楣 2011 物理学报 **60** 077402]  
 [24] Wang W, Sun J F, Li S W, Lu H Y 2012 *Physica C* **472** 29

# Phonon softening and superconductivity of $\beta$ -pyrochlore oxide superconductors $\text{AOs}_2\text{O}_6$ (A=K, Rb)\*

Sun Jia-Fa<sup>1)</sup> Wang Wei<sup>2)†</sup>

1) (Information College of Huaibei Normal University, Anhui 235000, China)

2) (School of Physics and Electronic Information, Huaibei Normal University, Anhui 235000, China)

(Received 28 October 2011; revised manuscript received 28 November 2011)

## Abstract

Using the first-principles calculational method based on the density functional theory, we study the structural instabilities, phonon softenings, and their relation to the superconductivities of two  $\beta$ -pyrochlore oxide superconductors  $\text{AOs}_2\text{O}_6$  (A=K, Rb). It is found that there are structural instabilities of alkali ions along the  $\langle 111 \rangle$  direction in the two  $\beta$ -pyrochlore oxide superconductors  $\text{AOs}_2\text{O}_6$  (A=K, Rb), especially in  $\text{KOs}_2\text{O}_6$ . Meanwhile, a comparison of the phonon frequency at zone-center between  $\text{KOs}_2\text{O}_6$  and  $\text{RbOs}_2\text{O}_6$  shows that the frequency of  $\text{KOs}_2\text{O}_6$  is lower in general than that of  $\text{RbOs}_2\text{O}_6$ , leading to the stronger electron-phonon coupling. We conclude that K atom located in a large oxygen cage has an unusual large atomic displacement parameter and strong activity, thereby resulting in strong phonon softening. This is the fundamental cause for stronger electron-phonon coupling and higher superconducting transition temperature of  $\text{KOs}_2\text{O}_6$ . These are of significance for explaining the superconductivities in  $\beta$ -pyrochlore oxide superconductors  $\text{AOs}_2\text{O}_6$  (A=K, Rb).

**Keywords:**  $\beta$ -pyrochlore oxides superconductors, structural instability, phonon softening, superconductivity

**PACS:** 74.70.-b, 74.25.Kc, 74.20.Fg

\* Project supported by the Young Scientists Fund of the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11104100), and Youth Scientific Research Fund of Huaibei Normal University of China (Grant No. 700429).

† E-mail: wangweiphysics@yahoo.com.cn