

YBa₂Cu₃O₇的LDF-LMTO电子结构

黄美纯 沈耀文

(物理学系)

摘要 本文用密度泛函理论和线性化轨道方法计算了YBa₂Cu₃O₇系统的电子能带结构。结果表明有两个强2D特征的能带和一个1D特征的能带与Fermi面相交。它们分别对应于原胞中的两个准2D Cu-O平面和一个含有Cu-O链的基面上Cu 3d和O 2p态之间的相互作用。各原子分波态密度的分析表明,对电导和超导起决定作用的Cu-O平面和Cu-O链中,2D Cu-O面对态密度的贡献是基本的。

关键词 电子结构, LDF-LMTO方法, YBa₂Cu₃O₇, 超导体

一、引言

对高T_c氧化物超导体的电子能带结构进行第一性原理的计算,可以为探索其超导机制提供有用的信息。Mattheiss等^[1]和Freeman的研究组^[2]基于密度泛函理论(LDF)对La_{1-x}M_xCuO₄(M=Sr, Ba)和YBa₂Cu₃O_{7-δ}能带的详细计算,揭示了这一类高T_c氧化物超导体的电子结构具有强二维(2D)和一维(1D)特征,并同它们的层状晶体结构相对应,预言了超导性的强各向异性。由能带结构计算的输出参数按传统的BCS电声子超导机制估算T_c时,发现四方的La氧化物超导体仍然可用电声子机制理解,而对于正交的Y系超导体则必须考虑其他更重要的新机制^[3,4]。

虽然近来陆续提出了各种不同的理论模型^[5],但超导机制仍然是个远未弄清的问题。最后的理论应当能够说明各种不同的实验资料,包括传统的超导体和高T_c新超导体的各种性质。由于参与导电及超导作用的电子或空穴必定在Fermi面附近,而Fermi面的复杂形状,取决于不同能带与Fermi面的交叉情况。从这个意义上说,能带结构的ab initio计算是提供这些信息的最有力的手段之一。

但是,高T_c氧化物超导材料的能带似乎表现出强烈的结构灵敏性。以YBa₂Cu₃O_{7-δ}为例,文献[1]和[2]的作者由于引用不同来源的结构参数,尽管其LAPW能带有许多共同的结果,但也存在重要细节的不同,包括Fermi面的形状和态密度的差异。

本文报告用另一种从头计算方法,即基于密度泛函理论的LMTO-ASA方法,重新计算YBa₂Cu₃O₇能带结构的结果。采用这一方法不仅因为它的计算速度快,不需要巨型机便可实现,而且更重要的是,在完成了缺氧的标准组分(1237)体系的计算之后,可以利用各原子球的自洽电荷密度较方便地进行各种元素替代后的多种复杂系统的计算。它的计算精度对于了解这些不同系统的电子结构变化是足够的。

对YBa₂Cu₃O₇的LMTO研究表明,其能带结构同Freeman研究组给出的十分相似。

• 国家自然科学基金资助课题

重复了他们用不同方法得到的许多结论, 其中一个重要的差别是, $\delta=0$ 时与Fermi面相交的能带只有三个, 它们分别对应于原胞中的两个准二维的Cu-O平面及一个一维Cu-O链上的Cu 3d-O 2p相互作用^[6].

二、计算方法要点

由于晶体结构参数对能带计算结果有明显的影响, 只有正交结构的三个格参数是不够的, 还需要有原胞中各原子的精确位置. 为了获得各原子球中较好的势分布, 以便适合于LMTO方法和ASA近似描述, 在 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 原胞中, 在缺氧的铋平面及一维Cu-O基平面上各添加一个空原子球, 成为 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7\Box_2$ 系统(\Box 表示空球). 所以本工作所处理的对象包括13个实原子和2个空原子(Fig.1).

为了描述价电子, 对所有的金属元素, MTO基矢考虑了s, p和d轨道; 对于氧原子及空原子球则只计及s和p态. 这样, 在LMTO方法中, 只需求解90阶的久期方程. 在自洽迭代过程中, 各原子球正确的本征函数由各分波的节点数监控. 同时注意各球面上径

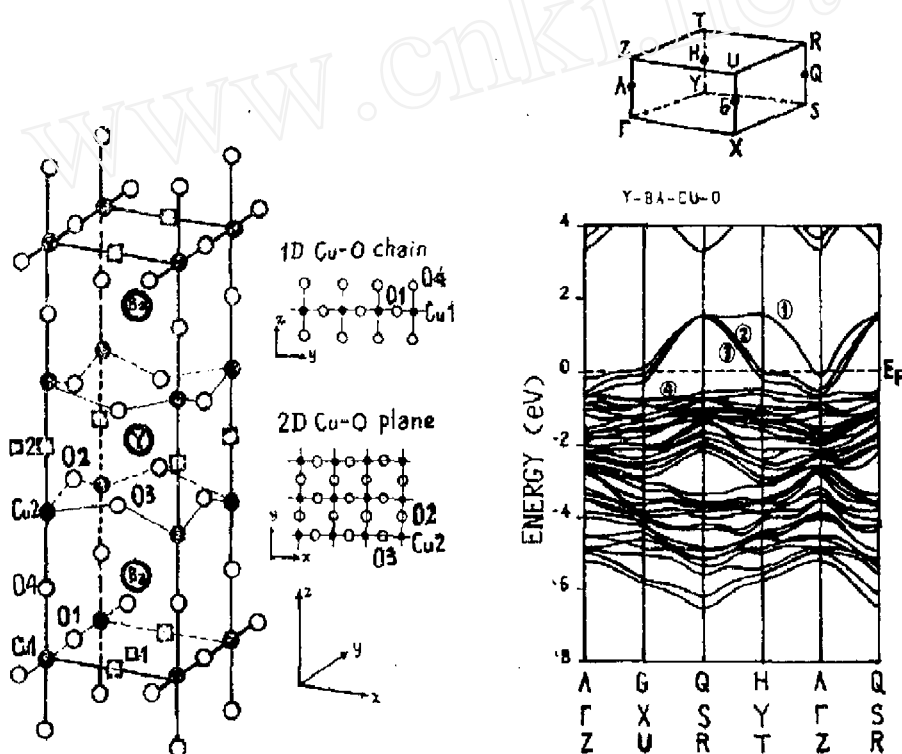


Fig.1 Crystal structure of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7\Box_2$

Fig.2 The LMTO band structure of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$

向波函数对数微商的正确符号和原子球有效电荷的大小. 所有这些都必须在k点数较少时通过调整各原子球的半径比和解各原子球径向方程时所需的能量参数来实现. 待收敛到足够精度后, 再把k点数增加, 继续迭代到自洽.

为了加速自洽迭代过程电荷密度、势和总能收敛速度, 在最初的几次迭代中, 输入输出电荷密度的混合采用惯常的直接混合方式, 混合比一般小于0.1. 然后采用Broyden第二方法^[7]继续迭代, 使快速收敛.

三、主要结果和讨论

YBa₂Cu₃O₇的LMTO能带的主要部份如图2。由于其能带在ΓZ方向上几乎是无色散的，本文计算的AGQHAQ走向的能带图同样可以近似地代表ΓXSYΓS及ZURTZR走向的能带。最低的能带在约-16 eV处，由7个色散很小的O2s带所组成，其带宽约为2eV。Fermi能级以上的空带带底，主要由Ba和Y的d带所组成。最主要的能带是由原胞中的三个Cu原子的3d带及7个O原子的2p带杂化而成的，它们共36个能带。Fig.3给出了总态密度(TDOS)和各个Cu 3d及O 2p分波态密度(PDOS)并同TDOS作对比，能带中特别密集的区域用阴影表示。可以清楚地看出，1D Cu-O链上的Cu(1)3d与O(1)，O(4) 2p带的PDOS都在-6eV处截止，准2D Cu-O平面上的Cu(2) 3d与O(2) O(3)的2p带在-7eV处截止，而高能端它们都在1.8eV处截止。这说明准2D Cu-O之间的相互作用比

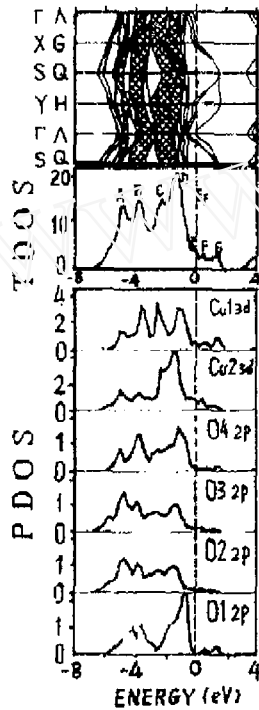


Fig.3 Density of states for Cu 3d and O 2p

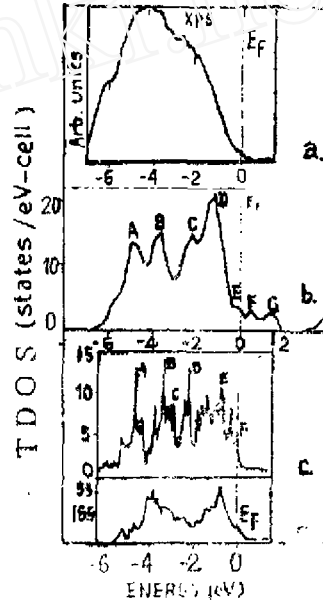


Fig.4 A comparison between XPS experiments (a) and calculated results (b - this work, C - Massidda et al, ref[2], and d - Mattheiss et al, ref[1])

1D Cu-O链上的稍强一些，其带宽相差约1eV。此外，它们的峰值位置也按照上述的两组Cu-O组合相互对应。特别是Fermi能附近及Fermi能以上的PDOS谱形也明显分成两组。E和F峰以Cu(2)，O(2)和O(3)的贡献为主，而G峰则是Cu(1)，O(1)和O(4)的贡献，它来自能带①在IBZ的QH(或SY)方向上的无色散特征。TDOS的A, B两个峰则是这两组相互作用的联合贡献。Freeman研究组的计算曾发现态密度有一个D峰，表明Cu(1)和Cu(2)在Z方向有一定的非键合相互作用。我们的计算支持了他们的这个结果。在Fig. 3中，C峰就是Cu(1)和Cu(2)的两个相应的峰的迭加，虽然这个态密度峰在

Mattheiss等人的结果中并未显示出来。

同Massidda等和Mattheiss等的LAPW能带计算对比, 我们的LMTO计算以小得多的计算量同样给出了如上所述的 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 系统最基本的特征。同最近Iqbal等^[1]的XPS实验结果比较, 我们的TDOS理论结果给出了精确的带宽和Fermi面上的低态密度值, 符合程度是令人满意的, 已有的理论结果同XPS实验谱型的对照如图4。

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 的Fermi面电子态密度相当低。Tab.1给出本计算的详细结果。可以看出, 原子Y和Ba对Fermi面总态密度 $N_{tot}(E_F)$ 约为3.11(states/eV-cell)的贡献只有1%, 可以忽略不计。因此如果不考虑因原子的大小对晶体结构稳定性的影响, 对这两个重原子的替代不至于严重地改变系统的电学性质。

Tab.1 Electronic density of states at Fermi surface

$N_{At}(E_F)$ (states/eV-atom)		$N_t(E_F)$ (states/eV-cell)			
Y	0.0122	Ba	0.0091	$N_{tot}(E_F)$	3.105
Cu(1)	0.5520	Cu(2)	0.7879	$N_{1D}(E_F)$	0.831
O(1)	0.0927	O(2)	0.1578	$N_{2D}(E_F)$	2.179
O(4)	0.0933	O(3)	0.1439		
$\square(1)$	0.0190	$\square(2)$	0.0459		

对 $N_{tot}(E_F)$ 的主要贡献来自Cu(2)和Cu(1), 与1D Cu-O链有关的O(4)和O(1)有几乎同等的贡献, 分波态密度的结果表明, 处于Z轴上的O(4)的贡献几乎全部来自p分波面, 处于y轴上的O(1)以p分波为主, s分波也有相当的贡献。与2D Cu-O平面有关的O(2)和O(3)都有大的p波贡献。如果把原胞中与1D链有关的Cu(1), O(4), O(1)的贡献及与2D面有关的Cu(2), O(2), O(3)的贡献分别加起来, 记为 $N_{1D}(E_F)$ 和 $N_{2D}(E_F)$, (Tab. 1)。结果表明, 在这一系统中, 1D Cu-O链和2D Cu-O面对Fermi面TDOS的贡献分别为27%和70% (包括两个Cu-O平面)。原子Y, Ba及两个空原子球 $\square(1)$ (x轴上)和 $\square(2)$ (在钇平面z轴上)的总贡献只有3%。这个结果再次清楚地为我们提供了如下的图象: Cu-O面和Cu-O链对导电和超导行为起着决定性的作用, 而且在 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 中, 2D Cu-O平面对TDOS的贡献仍然是基本的。

本文所给出的LMTO能带同Freeman研究组^[2]和Mattheiss^[1]等的LAPW能带有一个重要差别: 当 $\delta=0$ 时, 同Fermi面相交的只有三个能带而不是五个(Mattheiss)或四个(Freeman)。Freeman等^[2]曾经指出, 他们的结果与Mattheiss的不同, 是由于高Tc氧化物材料能带的结构灵敏性, 因为Mattheiss计算时所用的结构参数并不是中子实验结果, 而且在短轴a上安排了Cu-O链。我们的计算采用中子实验数据, 包括长轴b上的1D Cu-O链及准2D Cu-O面上各原子的位置均取自Capponi的报告^[1]。其结果与Freeman研究组的计算略有差别, 部分的原因可能是晶格参数仍稍有差别及不同的计算方法所包含的近似不同所致。我们已经仔细地核对过所有计算参数, 表明能带④是几乎无色散的, 它在Fermi能级下方大约0.5eV处。不管怎样, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ ($\delta=0$)原胞中两

准2DCu-O平面和一个包含1D Cu-O链的基平面所组成的36个能带中, 每个Cu-O平面个各有一个能带同Fermi面相交这一结果是很自然而且容易理解的。这正说明二个Cu-O平面和一个Cu-O线链将对这一材料的电导和超导起决定作用。因为正常态和超导态的载流子都来自Fermi面附近的能带。从Fig. 2可以看出, 带①是个基本空出的能带, 在布里渊区中只有以 Γ AZ为中心轴的一个扁状的区域被电子所占据, IBZ的其余区域是空的。带②和带③有小部份被电子占有, 以SQR为中心轴的准方形柱区域则是空的, 这一结果同Freeman研究组所预言的 $\delta > 0$ 的情形极为相似。

此外, 我们注意到, 在La₂CuO₄和La_{2-x}M_xCuO₄中, 只有一种对称性的Cu-O平面, 由这一平面的Cu 3d-O 2p决定的17个能带中只有一个能带与Fermi面相交, 我们还计算了假想的YCuO₃立方结构材料的能带, 也表明只有一个能带与Fermi面相交。综合以上事实, 也许可以认为, 在这类高Tc新材料中, 与Fermi面相交的能带数目, 即决定Fermi面形状的能带数, 取决于原胞中的Cu-O平面和Cu-O链的数目, 即每一个Cu-O面和链, 至少有一个能带与Fermi能相交。同时, 我们的结果也表明, 这些与Fermi能相交的能带在Fermi能下方存在着von Hove奇异点。随着材料成份和氧缺位数目的变化, 在刚带近似下, 将按系统的价电子数的涨落情况调整Fermi能的位置, 从而改变Fermi面的形状和超导行为。对这些问题的详细研究正在进行中, 将另文报道。

参 考 文 献

- [1] Mattheiss, L. F. and Hamann, D. R., *Solid State Commun.*, 63(1987)395 - 399, Mattheiss, L. F., *Phys. Rev. Lett.* 58(1987),1028.
- [2] Freeman, A. J., Yu J. and Fu C. L., *Phys. Rev.* (Rapid Commun). Massidda, S., Yu J., Freeman, A. J. and Koelling, D., *Phys. Lett.* Preprint.
- [3] Yu J., Massidda, S., Freeman, A. J. and Koelling, D., *Phys. Lett.* Preprint.
- [4] Papaconstantopoulos, D. A., Pickett, W. E., Krakauer, H. and Boyer, L. L., *Proc. of LT18, kyoto, Japan*(1987).
- [5] Anderson, P. W., Baskaran, G., Zou Z. and Hsu T., *Phys. Rev. Lett.* 53 (1987) 2790—2793, Emery, V. J., *Phys. Rev. Lett.* 58(1987)/2794—2797, Hirsch, J. E., *Phys. Rev. Lett.* 59(1987)228—231.
- [6] 沈镛文, 黄英华, 第四届全国凝聚态理论与统计物理学术会议文集, 1987, 厦门, C29.
- [7] Srivastava, G. P., *J. Phys.*, A17(1984),L317—L321.
- [8] Iqbal, Z., et al, Preprint.
- [9] Capponi, J. J., et al. Preprint.

LDF-LMTO Electronic Structure of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ System

Huang Meichun Shen Yaowen

(Dept. of Phys.)

Abstract

The electronic band structure of the high Tc superconductor $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ system, has been calculated by using LDF-LMTO method. The results show that there are three bands of the 36 Cu(3d)-O(2p) bands complex crossing the Fermi energy. Among them are two 2D bands consisting of the states from Cu(2), O(2) and O(3), and one 1D band originating from Cu(1), O(4) and O(1). The calculated results of the partial density of states for all atoms indicate that the 2D Cu(2)-O(2)-O(3) planes and 1D Cu(1)-O(4)-O(1) chain play a dominant role in transport properties and superconductivity, and that the 2D Cu-O planes are still essential to this system.

Key words Energy band structure, LDF-LMTO method, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, Superconductor