

Зонная структура SrFeAsF и CaFeAsF – базисных фаз новой группы бескислородных FeAs сверхпроводников

И. Р. Шейн, А. Л. Ивановский¹⁾

Институт химии твердого тела Уральского отд. РАН, 620041 Екатеринбург, Россия

Поступила в редакцию 20 октября 2008 г.

Представлены результаты первопринципных FLAPW-GGA расчетов зонной структуры недавно синтезированных четырехкомпонентных фторарсенидов SrFeAsF и CaFeAsF – базисных фаз новой группы бескислородных FeAs-сверхпроводников. Для SrFeAsF и CaFeAsF определены энергетические зоны, распределения плотностей электронных состояний, эффективные атомные заряды, топология поверхности Ферми, коэффициенты низкотемпературной электронной теплоемкости и молярной парамагнитной восприимчивости Паули, которые обсуждаются в сопоставлении с аналогичными данными для оксиарсенида LaFeAsO – базисной фазы семейства недавно открытых высокотемпературных ($T_C \sim 26\text{--}56$ К) кислородсодержащих FeAs-сверхпроводников.

PACS: 71.15.Mb, 71.18.+y, 74.25.Jb

Важнейшим событием 2008 г. в области сверхпроводимости явилось открытие [1] нового класса FeAs сверхпроводников (СП), который включает три группы так называемых $\langle\langle 1111 \rangle\rangle$, $\langle\langle 122 \rangle\rangle$ и $\langle\langle 111 \rangle\rangle$ фаз, см. [1–5]. Среди них наиболее многочисленную группу составляют [3] кислородсодержащие четырехкомпонентные $\langle\langle 1111 \rangle\rangle$ фазы – оксиарсениды LnFeAsO (где Ln = La, Ce ... Gd, Tb, Dy), для представителя которых – системы Gd_{1-x}Th_yFeAsO – достигнута максимальная на сегодняшний день критическая температура $T_C \sim 56$ К [6].

Упомянутые $\langle\langle 1111 \rangle\rangle$ фазы являются анизотропными (квазидвумерными) системами, кристаллическая структура которых составлена молекулярными слоями [LnO]^{δ+}, чередующимися со слоями [FeAs]^{δ-}. В недопированном состоянии эти системы имеют сложную магнитную структуру с образованием волн спиновой плотности и при понижении температуры испытывают фазовый переход из тетрагональной в моноклинную (орторомбическую) структуру.

Имеющиеся экспериментальные и теоретические данные (см. [1–10]) свидетельствуют, что возникновение сверхпроводящего состояния для этих материалов тесно связано с подавлением указанных структурного и магнитного переходов в результате их электронного и (или) дырочного допирования, а также при их барической обработке.

Открытие сверхпроводимости для оксиарсенидов LnFeAsO инициировало интенсивный поиск их изоструктурных (структурный тип ZrCuSiAs, простр. группа $P4/nmm$) аналогов, которые могли бы стать

базисными фазами новых сверхпроводящих материалов. В этом направлении к сегодняшнему дню заметные успехи достигнуты в синтезе и исследовании физических свойств ряда оксипниктидов типа LnMPnO (где M = Ni, Co и Pn = N, P, Sb, Bi) [3, 11–15]. Подчеркнем, что кристаллическая структура всех упомянутых фаз включает кислородсодержащие молекулярные слои [LnO]^{δ+}.

В связи с изложенным большой интерес представляют недавние сообщения [16–19] о синтезе новой группы бескислородных четырехкомпонентных $\langle\langle 1111 \rangle\rangle$ фаз – фторарсенидов AFeAsF (где A = Sr, Ca, Eu). Как и их изоструктурные аналоги – оксипниктиды LnMPnO – данные фазы имеют тетрагональную квазидвумерную структуру (типа ZrCuSiAs), образованную чередованием слоев ... [AF]^{δ+}/[FeAs]^{δ-}/[AF]^{δ+}/[FeAs]^{δ-}/[AF]^{δ+} ... Фторарсениды SrFeAsF, CaFeAsF и EuFeAsF проявляют [16, 10] аномалии на температурных зависимостях электросопротивления, теплопроводности и магнитной восприимчивости при 175, 118 и 153 К, соответственно. Аналогичные аномалии, относимые за счет возникновения волн спиновой плотности, обнаружены для известных кислородсодержащих $\langle\langle 1111 \rangle\rangle$ фаз [1–3, 6–10] и рассматриваются как характерный признак, позволяющий ожидать возникновения в соответствующих материалах сверхпроводимости. Более того, при допировании SrFeAsF кобальтом был обнаружен (для состава SrFe_{0.875}Co_{0.125}AsF) критический переход с $T_C \sim 4$ К [17], а для образца номинального состава Sr_{0.8}La_{0.2}FeAsF сообщают [19] о критическом переходе с $T_C \sim 31$ К.

¹⁾e-mail: ivanovskii@ihim.uran.ru

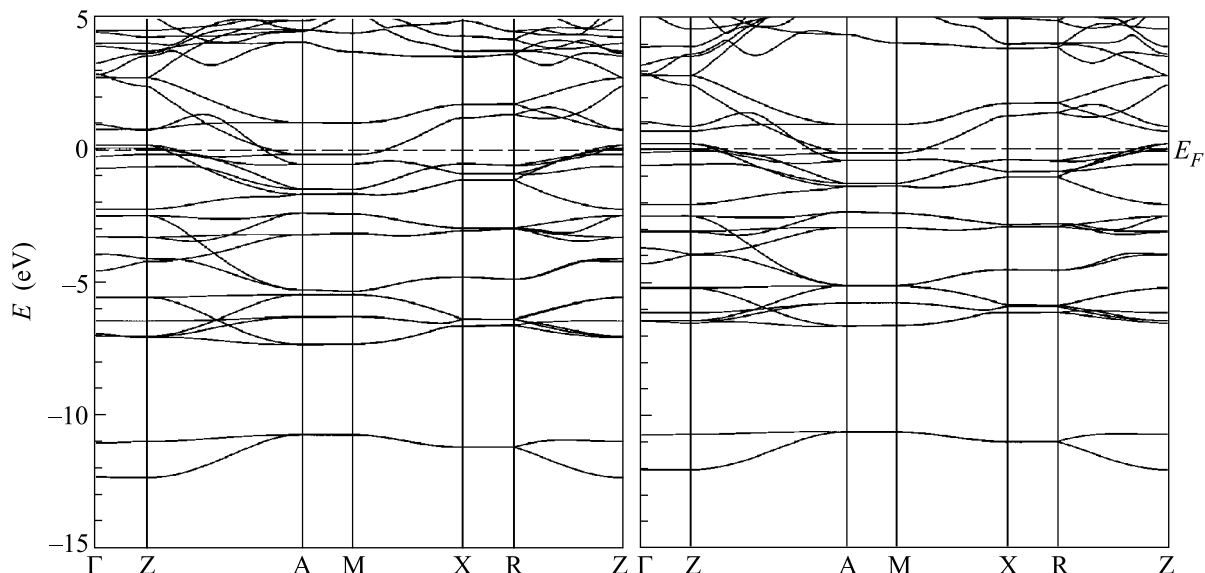


Рис.1. Энергетические зоны CaFeAsF (слева) и SrFeAsF (справа)

Эти предварительные результаты позволили предположить [19], что на основе фторарсенидов AFeAsF может быть получено семейство новых бескислородных сверхпроводящих материалов, которое существенно расширит известный к сегодняшнему дню класс FeAs сверхпроводников.

В настоящей работе в рамках первопринципного зонного метода FLAPW-GGA представлены первые результаты исследований зонной структуры двух слоистых фторарсенидов SrFeAsF и CaFeAsF как базисных фаз прогнозируемого семейства новых бескислородных сверхпроводящих материалов.

Расчеты SrFeAsF и CaFeAsF проведены полнопотенциальным методом присоединенных плоских волн (FP-LAPW, код WIEN2k) [20] с обобщенной градиентной аппроксимацией (GGA) обменно-корреляционного потенциала [21]. Набор плоских волн K_{\max} определялся как $R_{MT} \cdot K_{\max} = 7.0$. Интегрирование по зоне Бриллюэна (ЗБ) проведено методом тетраэдров с использованием сетки $10 \times 10 \times 4$ для 40 k -точек в неприводимой части ЗБ. Критерий сходимости для полной энергии составлял 0.01 mRy, для зарядов – 0.1 м.е.

На первом этапе проведена полная структурная оптимизация рассчитываемых фаз как по параметрам решетки, так и по атомным позициям, табл.1. Видно, что для SrFeAsF отличия между полученными нами параметрами решетки и экспериментальными данными не превышают 2%, что находится в пределах расхождения между имеющимися экспериментальными значениями [16–19]. При переходе SrFeAsF → CaFeAsF происходит уменьшение парамет-

Таблица 1

Оптимизированные постоянные решетки ($a, c, \text{Å}$), внутренние параметры ($z_{As}, z_{Sr, Ca}$), длины связей ($d(\text{Fe-As}), \text{Å}$), углы связей (As-Fe-As , град) и объемы элементарных ячеек ($V_o, \text{Å}^3$) для тетрагональных слоистых фаз SrFeAsF и CaFeAsF по данным FLAPW-GGA расчетов

Фаза/параметр	SrFeAsF	CaFeAsF
a	4.0055 (3.9930 [16]; 3.999 [17]; 4.004 [18]; 4.011 [19])	3.9049
c	8.8049 (8.9546 [16]; 8.973 [17]; 8.971 [18]; 8.965 [19])	8.3565
c/a	2.1982 (2.2426 [16]; 2.2438 [17]; 2.2405 [18]; 2.2351 [19])	2.1400
z_{As}	0.6397 (0.6527 [16])	0.6525
$z_{Sr, Ca}$	0.1665 (0.1598 [16])	0.1588
$d(\text{Fe-As})$	2.350 (2.420 [16])	2.331
(As-Fe-As)	105.89 (108.6 [16])	107.38
V_o	141.27 (142.77 [16])	127.42

*В скобках приведены имеющиеся экспериментальные данные.

ров решетки (что легко объяснимо с учетом разницы ионных радиусов $R(\text{Sr}^{2+}) = 1.12 \text{ Å} > R(\text{Ca}^{2+}) = 0.99 \text{ Å}$), однако сжатие кристалла по оси z ($\sim 0.5 \text{ Å}$) оказывается больше, чем в плоскости xy ($\sim 0.1 \text{ Å}$). Сходный эффект *анизотропной деформации* кристаллов при ионных замещениях был отмечен также для ряда изоструктурных оксипниктидов LnMPnO, см. [15].

Зонная структура и плотности состояний (ПС) SrFeAsF и CaFeAsF представлены на рис.1 и 2. Группа низкоэнергетических зон, расположенных в интер-

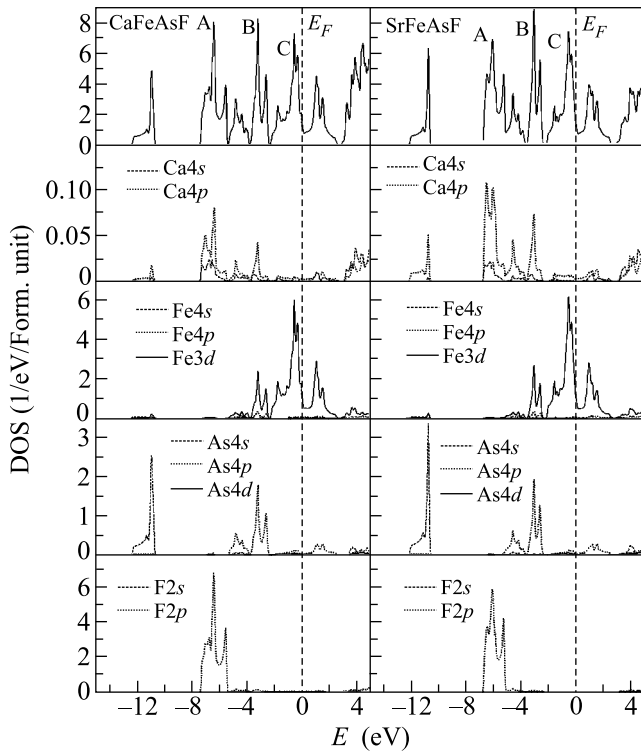


Рис.2. Полные (вверху) и частичные плотности состояний CaFeAsF и SrFeAsF

вале энергий от -12.4 до -10.8 эВ ниже уровня Ферми (E_F), образованы в основном As 4s состояниями. Группа занятых валентных зон располагается в интервале от -6.8 эВ до E_F (SrFeAsF) и от -7.3 эВ до E_F (CaFeAsF). Видно (рис.2), что в этом энергетическом интервале четко выделены три группы состояний – полосы A, B и C. Полосы A образованы в основном F 2p с примесью Sr(Ca) sp состояний, полосы B – смешанными (гибридными) Fe 3d – As 4p состояниями, тогда как прифермиевская область (полоса C, в интервале от ~ -2.2 эВ до E_F) состоит в основном из Fe 3d состояний, которые вносят основной вклад в полную ПС на уровне Ферми ($N^{tot}(E_F)$, табл.2), то есть ответственны за проводящие свойства фторарсенидов.

Пересекающие E_F квазиплоские Fe 3d-подобные зоны образуют систему электронных и дырочных карманов (рис.1), формируя характерную топологию поверхности Ферми (ПФ) рис.3, которая состоит из двух дырочных цилиндров в центре ЗБ (направление $\Gamma-Z$) и двух электронных листов – вдоль ее граней (направление $A-M$). Сходное строение ПФ получено для сверхпроводящих $\langle\langle 111 \rangle\rangle$, а также $\langle\langle 122 \rangle\rangle$ и $\langle\langle 111 \rangle\rangle$ фаз, см. [4, 5, 22].

Уровень Ферми располагается на крутом склоне пика C вблизи локального минимума, разделяющего связывающие и антисвязывающие Fe 3d-подобные зо-

Таблица 2

Полные $N^{tot}(E_F)$ и частичные $N^l(E_F)$ плотности состояний на уровне Ферми (сост./эВ форм.ед.), коэффициенты низкотемпературной электронной теплоемкости γ (мДж · К $^{-2}$ · моль $^{-1}$) и молярной парамагнитной восприимчивости Паули χ (10^{-4} э.м.е./моль) для SrFeAsF и CaFeAsF по данным FLAPW-GGA расчетов

фаза/параметр	SrFeAsF	CaFeAsF
$N^{Fed}(E_F)$	1.188	1.529
$N^{As}(E_F)$	0.039	0.040
$N^{tot}(E_F)$	1.540	1.895
γ	3.630	4.466
χ	0.496	0.610

ны, рис.2. Следовательно, электронное или дырочное допирование SrFeAsF и CaFeAsF будет приводить к резким изменениям плотности состояний на уровне Ферми, существенно влияя на проводящие и магнитные свойства данных кристаллов. Из приведенных в табл.2 величин видно, что величина $N(E_F)$, как и определяемые ею коэффициенты низкотемпературной электронной теплоемкости (γ) и молярной парамагнитной восприимчивости Паули (χ), возрастают при переходе от SrFeAsF к CaFeAsF.

Одним из важнейших вопросов при изучении новых FeAs-сверхпроводников является определение их основного магнитного состояния, см. [1–15, 22]. В рамках FLAPW-GGA расчета в качестве основного для SrFeAsF и CaFeAsF получено немагнитное (НМ) решение; однако, по нашим оценкам, полная энергия НМ фазы SrFeAsF лишь на ~ 0.001 эВ/форм.ед. меньше, чем для ее ферромагнитного состояния, для которого магнитный момент на атоме железа составляет $0.15 \mu_B$. Следовательно, данные фторарсениды (как и $\langle\langle 111 \rangle\rangle$ оксипниктиды [22]) находятся вблизи границы их магнитной неустойчивости, и можно полагать, что при изменении межатомных расстояний (например, в результате барической обработки) или допирования эти системы перейдут в магнитное состояние.

В заключение рассмотрим особенности межатомных взаимодействий в фторарсенидах SrFeAsF и CaFeAsF. Для описания эффектов орбитальной гибридизации воспользуемся приводимыми на рис.2 плотностями электронных состояний. Эффекты зарядовой поляризации (ионную компоненту связи) обсудим на основе численных оценок атомных зарядов, проведенных по схеме Бейдера [23]. В рамках этой схемы так называемые бейдеровские заряды (Q^B) определяются интегрированием электронной плотности (ρ) внутри центрированных на атомах

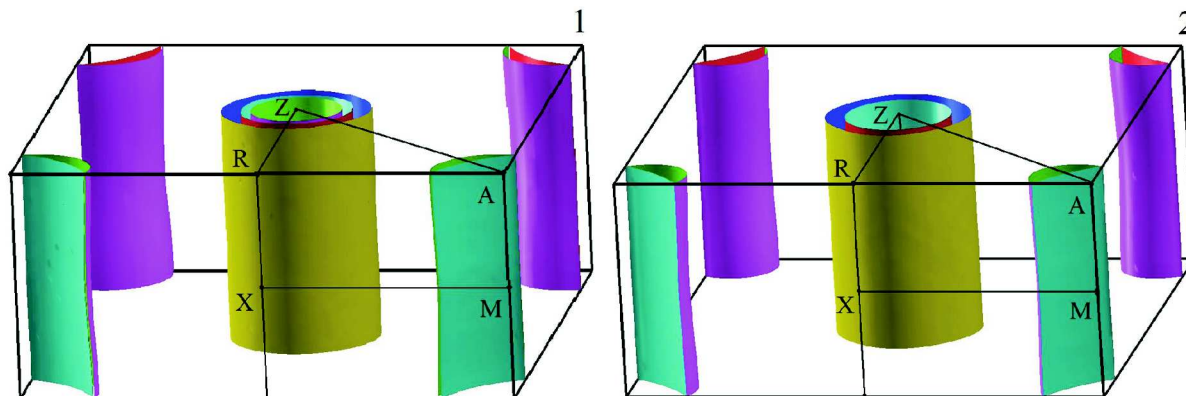


Рис.3. Поверхности Ферми CaFeAsF (слева) и SrFeAsF (справа)

Таблица 3

Заряды атомов и молекулярных слоев [FeAs], [Sr(Ca)F] (е) для SrFeAsF и CaFeAsF, рассчитанных в рамках ионной модели (Q^i), в рамках схемы Бейдера (Q^B) и их разности ($\Delta Q = Q^B - Q^i$) в сравнении с аналогичными величинами для оксиарсенида LaFeAsO

		Sr(Ca,La)	Fe	As	F(O)	[Sr(Ca,La)F(O)]	[FeAs]
SrFeAsF	Q^i	+2	+2	-3	-1	+1	-1
	Q^B	8.465	7.741	5.950	7.843	16.309	15.585
	ΔQ	0.465	1.741	-2.050	-0.157	0.309	-0.309
CaFeAsF	Q^i	+2	+2	-3	-1	+1	-1
	Q^B	6.411	7.734	5.986	7.869	14.280	15.603
	ΔQ	0.411	1.734	-2.014	-0.131	0.280	-0.280
LaFeAsO*	Q^i	+3	+2	-3	-2	+1	-1
	Q^B	9.115	7.722	5.887	7.276	16.391	14.998
	ΔQ	1.115	1.772	-2.113	-0.724	0.391	-0.391

* По данным [24].

полиэдров, поверхности которых проходят через точки минимумов ρ в межатомном пространстве.

Из рис.2 видно, что полосы A и B включают вклады частично гибридованных F 2p – Sr(Ca) орбиталей и Fe 3d – As 4p орбиталей, которые ответственны за формирование ковалентных связей Sr(Ca)-F, Fe-As и As-As. Эти состояния отделены псевдощелью от прифермиевской полосы C, которая содержит в основном вклады Fe 3d состояний, причем в этой области состояния атомов [Sr(Ca)F] слоев, как и атомов мышьяка, практически отсутствуют.

Таким образом, в слоях [FeAs] реализуются направленные ковалентные связи Fe-As и As-As (за счет перекрытия Fe 3d – As 4p и As 4p – As 4p орбиталей, см. также [24]) и металлические Fe-Fe связи (за счет делокализованных Fe 3d состояний в прифермиевской области: от -2.2 эВ до E_F). Внутри [Sr(Ca)F] слоев имеют место слабые ковалентные связи Sr(Ca)-F.

Кроме того, с учетом значительных различий электроотрицательностей образующих фторарсени-

ды элементов следует предположить наличие в этих кристаллах ионной компоненты связи. При этом, исходя из формальной валентности атомов и с учетом распределения атомов по молекулярным слоям, ионные формулы SrFeAsF и CaFeAsF могут быть представлены как $[\text{Sr}^{2+}\text{F}^{1-}]^{1+}[\text{Fe}^{2+}\text{As}^{3-}]^{1-}$ и $[\text{Ca}^{2+}\text{F}^{1-}]^{1+}[\text{Fe}^{2+}\text{As}^{3-}]^{1-}$. Иными словами, ионные связи возникают как между разнородными атомами в каждом слое, так и между соседними молекулярными слоями. Численные расчеты (в рамках схемы Бейдера, табл.3) позволяют оценить величины эффективных зарядов как атомов, так и отдельных слоев. В частности, видно, что “межслоевой” зарядовый перенос $\Delta Q([\text{Sr}(\text{Ca})\text{F}] \rightarrow [\text{FeAs}])$ составляет 0.309 и 0.280e для SrFeAsF и CaFeAsF, соответственно. Отметим, что эта величина оказывается меньше, чем для оксиарсенида LaFeAsO (ионная формула $[\text{La}^{3+}\text{O}^{2-}]^{1+}[\text{Fe}^{2+}\text{As}^{3-}]^{1-}$), см. табл.3.

Суммируя изложенное, следует заключить, что в фазах SrFeAsF и CaFeAsF реализуется сложная

анизотропная система смешанных ковалентно-ионно-металлических связей, а именно: 1) внутри слоя [FeAs] формируются ковалентные (Fe-As), (As-As), ионные (Fe-As) и металлические (Fe-Fe) связи; 2) внутри слоя [(Sr,Ca)F] формируются ионные (Sr(Ca)-F) и слабые ковалентные (Sr(Ca)-F) связи, и, наконец, 3) между слоями [FeAs] и [(Sr,Ca)F] формируются ионные связи, которые и будут определять общую стабильность этих кристаллов. Отсюда, учитывая металлический тип проводимости во фторарсенидах (осуществляется исключительно за счет [FeAs] слоев), данные фазы (как и родственные $\langle\langle 1111 \rangle\rangle$, $\langle\langle 122 \rangle\rangle$ и $\langle\langle 111 \rangle\rangle$ FeAs-системы [4, 5, 11]) можно описать как квазидвумерные ионные металлы.

Таким образом, в настоящей работе в рамках первопринципного FLAPW-GGA метода изучена зонная структура новых фторарсенидов SrFeAsF и CaFeAsF – базисных фаз новой группы бескислородных FeAs-сверхпроводников. Установлено, что эти системы являются немагнитными квазидвумерными ионными металлами со сложной системой анизотропных ковалентно-ионно-металлических межатомных связей. Состав и распределение прифермиевских зон, а также топология ПФ SrFeAsF и CaFeAsF оказываются подобными таковым для известных кислородсодержащих $\langle\langle 1111 \rangle\rangle$ фаз, на основе которых обнаружена группа высокотемпературных FeAs сверхпроводников.

Наконец, наши расчеты SrFeAsF и CaFeAsF показывают, что эти фазы находятся вблизи границы их магнитной неустойчивости, то есть их сверхпроводящее состояние, которое достигается в результате их легирования [17, 19], будет весьма чувствительным к типу и концентрации вводимых примесей. Это требует постановки дальнейших работ по выбору “оптимальных” типа и концентрации легирующих примесей, что будет способствовать расширению группы новых бескислородных FeAs-сверхпроводников. Кроме того, исходя из имеющихся результатов для группы изоструктурных оксипниктидов LnMPnO [1–15], можно предположить, что факторами, которые могут позволить достичь СП перехода для материалов на основе фторарсенидов, будет их барическая обработка или создание в подрешетках этих кристаллов структурных вакансий.

1. Y. Kamihara, T. Watanabe, M. Hirano, and H. Hosono, *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 3296 (2008).
2. M. Rotter, M. Tegel, and D. Johrendt, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 107006 (2008).
3. D. Johrendt and R. Pottgen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **47**, 4782 (2008).
4. И. Р. Шеин, А. Л. Ивановский, *Письма в ЖЭТФ* **88**, 115 (2008).
5. И. Р. Шеин, А. Л. Ивановский, *Письма в ЖЭТФ* **88**, 378 (2008).
6. C. Wang, L. Li, S. Chi et al., *Europhys. Lett.* **83**, 67006 (2008).
7. H. Takahashi, K. Igawa, K. Arii et al., *Nature* **453**, 376 (2008).
8. G. F. Chen, Z. Li, D. Wu et al., *Phys. Rev. Lett.* **100**, 247002 (2008).
9. Z.-A. Ren, J. Yang, W. Lu et al., *Europhys. Lett.* **82**, 57002 (2008).
10. X. H. Chen, T. Wu, G. Wu et al., *Nature* **453**, 761 (2008).
11. В. Л. Кожевников, О. Н. Леонидова, А. Л. Ивановский и др., *Письма в ЖЭТФ* **87**, 747 (2007).
12. S. Lebegue, Z. P. Yin, and W. E. Pickett, *arXiv:0810.0376* (2008).
13. A. Kawabata, S. C. Lee, T. Moyoshi et al., *arXiv:0808.2912* (2008).
14. J. Ge, S. Cao, and J. Zhang, *arXiv:0807.5045* (2008).
15. I. R. Shein, V. L. Kozhevnikov, and A. L. Ivanovskii, *Phys. Rev. B* **78**, 4519 (2008).
16. M. Tegel, S. Johansson, V. Wei et al., *arXiv:0810.2120* (2008).
17. S. Matsuishi, Y. Inoue, T. Nomura et al., *arXiv:0810.2351* (2008).
18. F. Han, X. Zhu, G. Mu et al., *arXiv:0810.2475* (2008).
19. X. Zhu, F. Han, P. Cheng et al., *arXiv:0810.2531* (2008).
20. P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen et al. *WIEN2k, An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, 2001*, Vienna University of Technology, Vienna.
21. J. P. Perdew, S. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
22. D. J. Singh and M. H. Du, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 237003 (2008).
23. R. F. W. Bader, *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*, Intern. Series of Monographs on Chemistry, Clarendon Press, Oxford, 1990.
24. V. V. Bannikov, I. R. Shein, and A. L. Ivanovskii, *arXiv:0810.2606* (2008).