

Зонная структура нового слоистого сверхпроводника $\text{La}_3\text{Ni}_4\text{P}_4\text{O}_2$

И. Р. Шейн, А. Л. Ивановский¹⁾

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

Поступила в редакцию 11 февраля 2009 г.

Представлены результаты первопринципных FLAPW-GGA расчетов зонной структуры нового слоистого низкотемпературного ($T_C \sim 2.2$ К) сверхпроводника $\text{La}_3\text{Ni}_4\text{P}_4\text{O}_2$. Для $\text{La}_3\text{Ni}_4\text{P}_4\text{O}_2$ определены энергетические зоны, распределения плотностей электронных состояний, зарядовые состояния атомных слоев, коэффициенты низкотемпературной электронной теплоемкости и молярной парамагнитной восприимчивости Паули, которые обсуждаются в сопоставлении с имеющимися экспериментальными данными.

PACS: 71.15.Мь, 71.18.+у, 74.25.Јь

В 2008 г. была открыта [1] новая группа так называемых FeAs-сверхпроводников с температурами критического перехода вплоть до $T_C \sim 56$ К [2]. Все эти материалы являются слоистыми системами, структура которых включает проводящие отрицательно заряженные молекулярные слои $[\text{Fe}_2\text{As}_2]^{\delta-}$, чередующиеся с положительно заряженными так называемыми слоями-резервуарами зарядов (см. обзоры [3–5]), в качестве которых могут выступать либо молекулярные слои, либо плоские атомные сетки. Например, для известных FeAs сверхпроводников LnFeAsO , AFeAsF , AFe_2As_2 и AFeAs (где Ln – лантаниды, А – атомы щелочноземельных или щелочных металлов) проводящие слои $[\text{Fe}_2\text{As}_2]^{\delta-}$ разделены положительно заряженными слоями $[\text{Ln}_2\text{O}_2]^{\delta+}$, $[\text{A}_2\text{F}_2]^{\delta+}$ или атомными сетками $\text{A}^{\delta+}$.

Наряду с FeAs-сверхпроводниками, за последний период получено [4] семейство родственных сверхпроводящих слоистых материалов, которые содержат в проводящих слоях вместо железа никель, а вместо мышьяка – фосфор.

К этим NiP-сверхпроводникам относятся фазы ANi_2P_2 и LnNiPO , которые образуют гомологический ряд $(\text{Ln}_2\text{O}_2)_m(\text{A})_n(\text{Ni}_2\text{P}_2)_{n+m}$ (где $m, n = 1, 0$ или $0, 1$) и также обнаруживают сверхпроводимость [4].

Недавно синтезирована новая, более сложная фаза $\text{La}_3\text{Ni}_4\text{P}_4\text{O}_2$ с температурой критического перехода $T_C \sim 2.2$ К [6]. Эта фаза (имеет тетрагональный структурный тип $\text{Pr}_3\text{Cu}_4\text{P}_4\text{O}_2$ [7], простр. группа $I4/mmm$) расширяет указанный гомологический ряд сверхпроводников: $(\text{Ln}_2\text{O}_2)_m(\text{La}/\text{A})_n(\text{Ni}_2\text{P}_2)_{n+m}$ (где для $\text{La}_3\text{Ni}_4\text{P}_4\text{O}_2$ $m, n = 1, 1$).

Однако уникальной особенностью, выделяющей, по мнению авторов [6], эту фазу из ряда

всех упомянутых слоистых сверхпроводников, является ее структура с так называемым *асимметричным распределением* слоев-резервуаров заряда вокруг сверхпроводящих слоев $[\text{Ni}_2\text{P}_2]$. Действительно, если для известных ранее фаз – например, ANi_2P_2 или LnNiPO , сверхпроводящие слои $[\text{Ni}_2\text{P}_2]^{\delta-}$ окружены слоями-резервуарами с *идентичным зарядовым состоянием* – A^{2+} или $[\text{Ln}_2\text{O}_2]^{2+}$ как $\dots\text{A}^{2+}/[\text{Ni}_2\text{P}_2]^{\delta-}/\text{A}^{2+}\dots$ и $\dots[\text{Ln}_2\text{O}_2]^{2+}/[\text{Ni}_2\text{P}_2]^{\delta-}/[\text{Ln}_2\text{O}_2]^{2+}\dots$, то в структуре $\text{La}_3\text{Ni}_4\text{P}_4\text{O}_2$ чередование слоев – следующее: $\dots[\text{Ni}_2\text{P}_2]^{\delta-}/\text{La}^{3+}/[\text{Ni}_2\text{P}_2]^{\delta-}/[\text{La}_2\text{O}_2]^{2+}/[\text{Ni}_2\text{P}_2]^{\delta-}/\text{La}^{3+}\dots$, то есть каждый слой $[\text{Ni}_2\text{P}_2]^{\delta-}$ заключен между слоями с *различным зарядовым состоянием*: La^{3+} и $[\text{La}_2\text{O}_2]^{2+}$, рис.1. Это может привести к возникновению локального электрического дипольного поля перпендикулярно сверхпроводящим слоям, что, в свою очередь, может стать [6] причиной понижения T_C для $\text{La}_3\text{Ni}_4\text{P}_4\text{O}_2$ в сравнении с LaNiPO ($T_C \sim 3.0\text{--}4.1$ К) и BaNi_2P_2 ($T_C \sim 3.2$ К).

В настоящей работе представлены результаты исследования зонной структуры нового слоистого сверхпроводника $\text{La}_3\text{Ni}_4\text{P}_4\text{O}_2$ и проводится сравнение полученных результатов с аналогичными данными для родственной фазы BaNi_2P_2 [9].

Расчеты проведены полно-потенциальным методом присоединенных плоских волн (FP-LAPW, код WIEN2k) [9] с обобщенной градиентной аппроксимацией (GGA) обменно-корреляционного потенциала [10]. Набор плоских волн K_{max} определялся как $R_{MT} \cdot K_{\text{max}} = 7.0$. 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 выполнена полная структурная оптимизация фазы $\text{La}_3\text{Ni}_4\text{P}_4\text{O}_2$ как по параметрам

¹⁾e-mail: ivanovskii@ihim.uran.ru

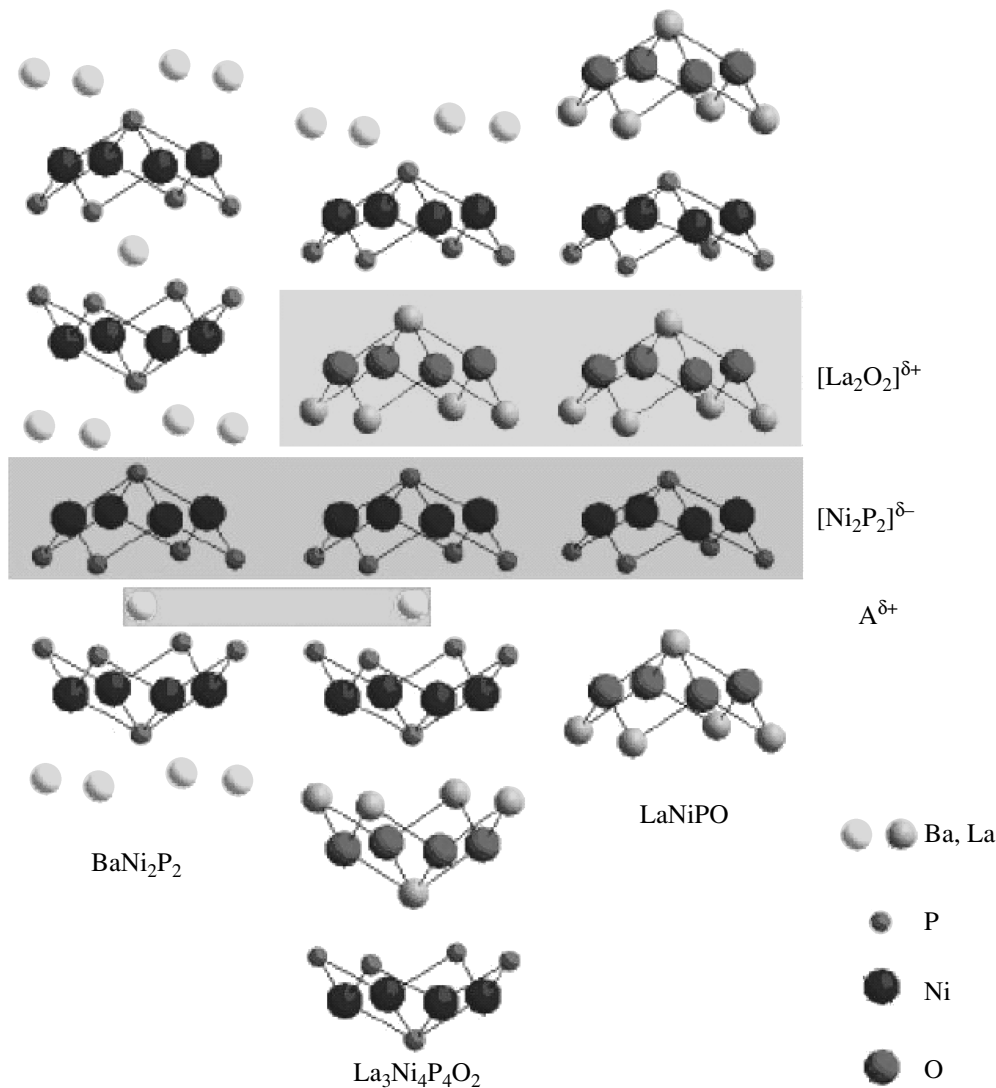


Рис.1. Фрагменты кристаллических решеток NiP сверхпроводников: $BaNi_2P_2$, $LaNiPO$ и новой тетрагональной (пр. группа $I4/mmm$) фазы $La_3Ni_4P_4O_2$, образующих гомологический ряд $(Ln_2O_2)_m(La/A)_n(Ni_2P_2)_{n+m}$

Таблица 1

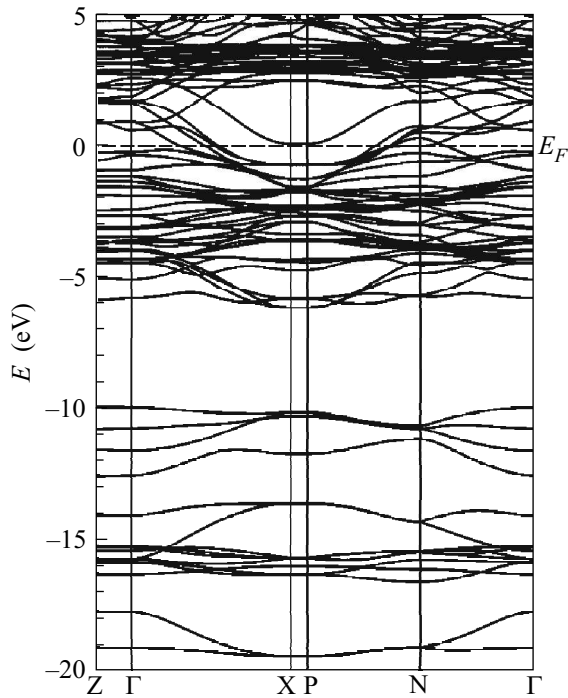
Оптимизированные координаты атомов в ячейке тетрагональной (простр. группа $I4/mmm$) фазы $La_3Ni_4P_4O_2$ по данным FLAPW-GGA расчетов в сравнении с экспериментом [6]

Тип атома	Тип позиции	z , расчет	z , эксперимент [6]
La_1	$2a (0, 0, 0)$		
La_2	$4e (0, 0, z)$	0.7027	0.7013
Ni	$8g (0, 1/2, z)$	0.0927	0.0928
P_1	$4e (0, 0, z)$	0.1325	0.1335
P_2	$4e (0, 0, z)$	0.5498	0.5493
O	$4d (0, 1/2, 1/4)$		

рам решетки, так и по атомным позициям, табл.1. Рассчитанные параметры решетки составили: $a = 4.0226 \text{ \AA}$ и $c = 26.4396 \text{ \AA}$, что хорошо соответству-

ет экспериментальным данным [6]: $a = 4.0107 \text{ \AA}$ и $c = 26.1811 \text{ \AA}$.

Зонная структура и плотности состояний (ПС) $La_3Ni_4P_4O_2$ представлены на рис.2 и 3. Три группы низкоэнергетических зон, расположенных в интервалах $-19.4 \div -17.8 \text{ эВ}$, $-16.7 \div -13.6 \text{ эВ}$ и $-12.5 \div -9.9 \text{ эВ}$ ниже уровня Ферми (E_F), образованы в основном $O 2s$, $La 5p$ и $P 3s$ -состояниями, соответственно. Валентная полоса (в интервале $-6.2 \div E_F$) имеет смешанный характер с участием $Ni 3d - P 3p - La (s, p, d) - O 2p$ -состояний, что, с учетом распределения соответствующих атомов по слоям $[Ni_2P_2]$ и $[La_2O_2]$, свидетельствует об образовании межатомных взаимодействий $Ni-P$ и $La-O$ за счет гибриди-

Рис.2. Энергетические зоны $\text{La}_3\text{Ni}_4\text{P}_4\text{O}_2$

зации Ni $3d$ – P $3p$ и La (s, p, d) – O $2p$ -состояний, соответственно.

Уровень Ферми $\text{La}_3\text{Ni}_4\text{P}_4\text{O}_2$ лежит в области Ni $3d$ – P $3p$ зон, образующих сложную систему дырочных и электронных карманов, рис.1. Из рис.3 видно, что E_F располагается в локальном минимуме плотности состояний между двумя пиками, нижний из которых образован в основном Ni $3d$ -состояниями, верхний пик находится в области зоны проводимости и составлен в основном антисвязывающими P $3p$ -состояниями. Следовательно, как электронное (например, при частичном замещении Ni→Cu), так и дырочное допирование (например, при частичной замене Ni→Co, La→Ca, или при образовании вакансий по кислородной подрешетке) должно способствовать сдвигу уровня Ферми и росту плотности состояний на уровне Ферми $N(E_F)$, заметно меняя проводящие и магнитные свойства кристалла. Аналогичная особенность присуща зонному спектру ряда родственных фаз – слоистых FeAs сверхпроводников LnFeAsO [2–4], AFeAsF [11] и AFe₂As₂ [12].

Сравнивая электронные спектры $\text{La}_3\text{Ni}_4\text{P}_4\text{O}_2$ и BaNi_2P_2 [8] (рис.3), можно заметить, что общей особенностью этих сверхпроводников является строение прифермиевской полосы, определяемое в основном состояниями $[\text{Ni}_2\text{P}_2]$ слоев. В то же время, в отличие от $\text{La}_3\text{Ni}_4\text{P}_4\text{O}_2$, для BaNi_2P_2 E_F располагается в области локального максимума плотности Ni

$3d$ -состояний, поэтому как электронное, так и дырочное допирование будет приводить к уменьшению $N(E_F)$.

Из приведенных в табл.2 величин видно, что плотность состояний на уровне Ферми $N(E_F)$ (как

Таблица 2

Полные $N^{\text{tot}}(E_F)$ и парциальные $N^l(E_F)$ плотности состояний на уровне Ферми (states/eV·atom-Ni), коэффициенты низкотемпературной электронной теплоемкости γ (mJ·K⁻²·(mol-Ni)⁻¹) и молярной парамагнитной восприимчивости Паули χ (в 10⁻⁴ emu·mol⁻¹) для тетрагональной фазы $\text{La}_3\text{Ni}_4\text{P}_4\text{O}_2$ в сравнении с экспериментом [6] и данными FLAPW-GGA расчетов для BaNi_2P_2 [8]

Фаза / параметр	$\text{La}_3\text{Ni}_4\text{P}_4\text{O}_2$	$\text{La}_3\text{Ni}_4\text{P}_4\text{O}_2$ [6]	BaNi_2P_2 [8]
$N^{\text{Ni}d}(E_F)$	0.752	–	0.919
$N^{\text{P}}(E_F)$	0.170	–	0.252
$N^{\text{tot}}(E_F)$	1.459	–	1.984
γ	3.44	6.2	4.675
χ	1.88	1.8	1.28

и определяемые ею коэффициенты низкотемпературной электронной теплоемкости γ и молярной парамагнитной восприимчивости Паули χ) для $\text{La}_3\text{Ni}_4\text{P}_4\text{O}_2$ меньше, чем для BaNi_2P_2 .

Согласно результатам работ [13,14], сверхпроводимость для родственных фаз (LaNiPO и BaNi_2As_2) можно объяснить в рамках обычной БКШ-теории электрон-фононного взаимодействия. Поэтому, используя рассчитанное нами значение $\gamma^{\text{theor}} = 3.44 \text{ mJ} \cdot \text{K}^{-2} \cdot (\text{mol-Ni})^{-1}$, в рамках модели [15] мы провели для $\text{La}_3\text{Ni}_4\text{P}_4\text{O}_2$ оценку константы электрон-фононного взаимодействия λ как $\gamma^{\text{exp}} = \gamma^{\text{theor}}(1 + \lambda)$, где $\gamma^{\text{exp}} = 6.2 \text{ mJ} \cdot \text{K}^{-2} \cdot (\text{mol-Ni})^{-1}$ [6]. Полученная величина ($\lambda \sim 0.80$) разумно согласуется с экспериментальной оценкой $\lambda \sim 0.5$ [6] и позволяет отнести $\text{La}_3\text{Ni}_4\text{P}_4\text{O}_2$ к сверхпроводникам со средним типом электрон-фононного взаимодействия. Близкие значения λ установлены для родственных фаз: $\lambda \sim 0.76$ (для BaNi_2As_2 [14]) и $\lambda \sim 0.58$ (для LaNiPO [13]).

Кроме того, в рамках модели БКШ понижение T_C для $\text{La}_3\text{Ni}_4\text{P}_4\text{O}_2$ по сравнению с BaNi_2P_2 получает простое объяснение, связанное с уменьшением $N(E_F)$ для этой фазы (1.459 states/(eV·atom-Ni)) в сравнении с $N(E_F)$ (BaNi_2P_2) = 1.984 states/(eV·atom-Ni) [8], без привлечения упомянутого предположения [6] о влиянии межслоевого дипольного электрического поля.

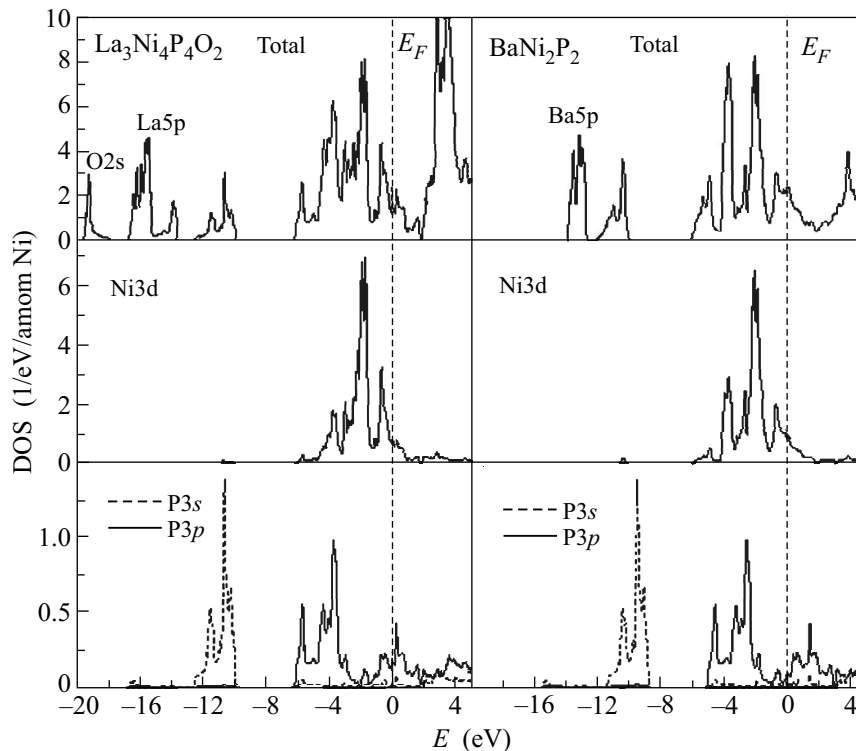


Рис.3. Полная (вверху) и парциальные плотности состояний тетрагональной (простр. группа $I4/mmm$) фазы $\text{La}_3\text{Ni}_4\text{P}_4\text{O}_2$ в сравнении с BaNi_2P_2 [9]

Особый интерес представляет распределение зарядовых состояний в кристалле $\text{La}_3\text{Ni}_4\text{P}_4\text{O}_2$ в связи с предполагаемым [6] *асимметричным распределением* слоев-резервуаров заряда вокруг сверхпроводящих слоев $[\text{Ni}_2\text{P}_2]$.

На рис.4 представлена общая картина распределения зарядовой плотности (ρ) в $\text{La}_3\text{Ni}_4\text{P}_4\text{O}_2$. Видно, что электронная плотность концентрируется в основном внутри молекулярных слоев $[\text{Ni}_2\text{P}_2]$ и $[\text{La}_2\text{O}_2]$, которые связаны друг с другом за счет кулоновских взаимодействий. В слоях $[\text{Ni}_2\text{P}_2]$ изоповерхности ρ сильно деформированы вдоль направления связей Ni-P, указывая на существенную ковалентную составляющую. Определенная деформация формы изоповерхностей ρ вдоль линий связей La-O прослеживается также в слое $[\text{La}_2\text{O}_2]$. Наиболее интересной представляется форма распределения изоповерхности ρ в блоке $[\text{Ni}_2\text{P}_2]/\text{La}/[\text{Ni}_2\text{P}_2]$, демонстрирующая образование сильных межатомных взаимодействий между атомами фосфора соседних слоев $[\text{Ni}_2\text{P}_2]$ - $[\text{Ni}_2\text{P}_2]$, рис.4. Отметим, что для родственной фазы BaNi_2P_2 между соседними слоями $[\text{Ni}_2\text{P}_2]$ - $[\text{Ni}_2\text{P}_2]$ также имеются гибридные состояния P-P [8], но они гораздо слабее, чем в $\text{La}_3\text{Ni}_4\text{P}_4\text{O}_2$, за счет увеличения расстояний фосфор-фосфор, обусловленных различиями ионных радиусов $R(\text{Ba}^{2+}) = 1.38 \text{ \AA} > R(\text{La}^{3+}) = 1.04 \text{ \AA}$.

Отсюда, учитывая сильную связь между блоками $[\text{Ni}_2\text{P}_2]$ - $[\text{Ni}_2\text{P}_2]$, можно описать кристалл $\text{La}_3\text{Ni}_4\text{P}_4\text{O}_2$ как *квазидвумерный ионный металл*, состоящий из двух типов противоположно заряженных блоков: $\dots\{[\text{Ni}_2\text{P}_2]/\text{La}/[\text{Ni}_2\text{P}_2]\}^{\delta-}/[\text{La}_2\text{O}_2]^{\delta+}/\{[\text{Ni}_2\text{P}_2]/\text{La}/[\text{Ni}_2\text{P}_2]\}^{\delta-}/[\text{La}_2\text{O}_2]^{\delta+}\dots$, где блоки $\{[\text{Ni}_2\text{P}_2]/\text{La}/[\text{Ni}_2\text{P}_2]\}$ включают удвоенные сверхпроводящие слои $\{[\text{Ni}_2\text{P}_2]-[\text{Ni}_2\text{P}_2]\}$ с интеркалированными в межслойные позиции ионами лантана.

Такой тип описания структуры позволяет рассматривать новый сверхпроводник $\text{La}_3\text{Ni}_4\text{P}_4\text{O}_2$ в одном ряду со всеми иными родственными FeAs или NiP слоистыми сверхпроводниками [2–4], где единичные сверхпроводящие слои $[\text{Fe}_2\text{As}_2]^{\delta-}$ или $[\text{Ni}_2\text{P}_2]^{\delta-}$ окружены слоями-резервуарами с *идентичным зарядовым состоянием* – A^{2+} или $[\text{Ln}_2\text{O}_2]^{2+}$.

Численный расчет (в рамках схемы Бейдера [16]) позволил оценить величины эффективных зарядов блоков $\{[\text{Ni}_2\text{P}_2]/\text{La}/[\text{Ni}_2\text{P}_2]\}$ и $[\text{La}_2\text{O}_2]$. Согласно полученным результатам, зарядовый перенос $\Delta Q([\text{La}_2\text{O}_2] \rightarrow \{[\text{Ni}_2\text{P}_2]/\text{La}/[\text{Ni}_2\text{P}_2]\})$ составляет 0.368e. Эта величина оказывается близкой к величинам ΔQ для других FeAs и NiP сверхпроводников [4, 8, 11, 12, 17].

Таким образом, в настоящей работе с использованием FLAPW-GGA метода изучена зонная струк-

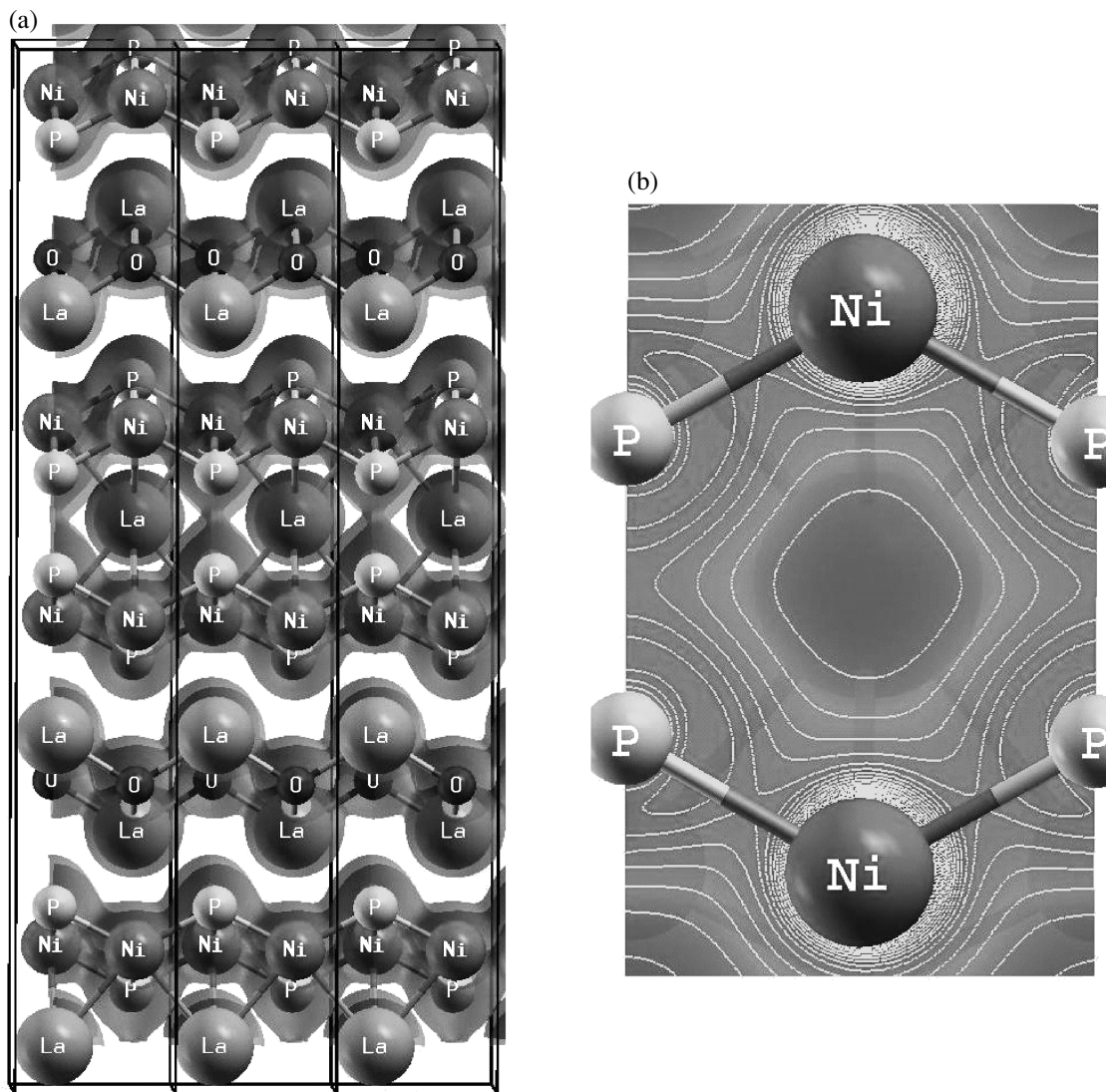
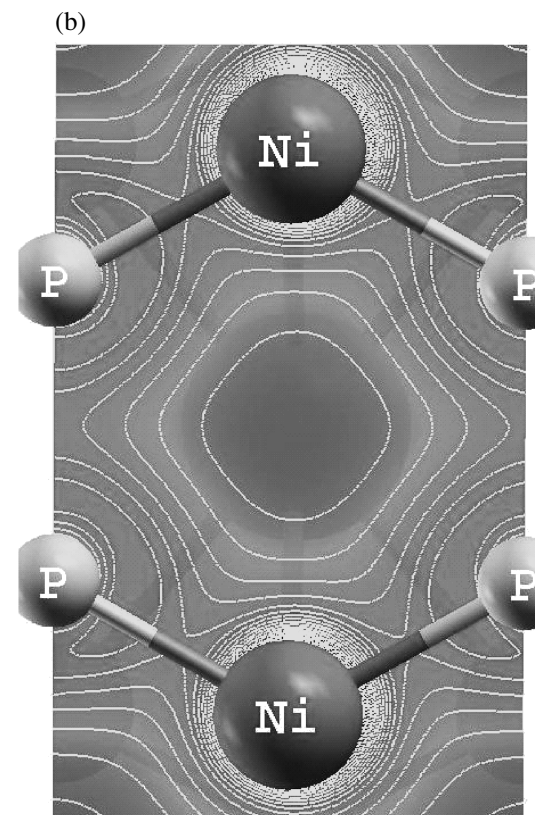


Рис.4. Распределение зарядовой плотности ρ в кристалле $\text{La}_3\text{Ni}_4\text{P}_4\text{O}_2$ (1) и (2) карта электронной плотности в сечении (100)

тура недавно синтезированного слоистого тетрагонального (пр. группа $I4/mmm$) сверхпроводника $\text{La}_3\text{Ni}_4\text{P}_4\text{O}_2$.

Уникальной особенностью фазы $\text{La}_3\text{Ni}_4\text{P}_4\text{O}_2$ является формирование сильных гибридных связей фосфор-фосфор между соседними слоями $[\text{Ni}_2\text{P}_2]-[\text{Ni}_2\text{P}_2]$, что позволяет рассматривать $\text{La}_3\text{Ni}_4\text{P}_4\text{O}_2$ как ионный металл, состоящий из двух типов противоположно заряженных блоков: $\dots\{[\text{Ni}_2\text{P}_2]/\text{La}/[\text{Ni}_2\text{P}_2]\}^{\delta-}/[\text{La}_2\text{O}_2]^{\delta+}/\{[\text{Ni}_2\text{P}_2]/\text{La}/[\text{Ni}_2\text{P}_2]\}^{\delta-}\dots$, где блоки $\{[\text{Ni}_2\text{P}_2]/\text{La}/[\text{Ni}_2\text{P}_2]\}$ включают сдвоенные сверхпроводящие слои $\{[\text{Ni}_2\text{P}_2]-[\text{Ni}_2\text{P}_2]\}$ с интеркалированными в межслойные позиции ионами лантана.



Показано, что, подобно известным FeAs и NiP сверхпроводникам, состояния вблизи уровня Ферми для $\text{La}_3\text{Ni}_4\text{P}_4\text{O}_2$ определяются вкладами $\text{Ni } 3d$ и $\text{P } 3p$ -зон, причем для $\text{La}_3\text{Ni}_4\text{P}_4\text{O}_2$ уровень Ферми располагается в локальном минимуме плотности состояний. Высказано предположение, что как электронное, так и дырочное допирование будут способствовать существенному росту плотности состояний на уровне Ферми $N(E_F)$, заметно меняя проводящие и магнитные свойства данного кристалла, что открывает перспективы дальнейших работ по поиску новых NiP сверхпроводящих материалов на основе этой фазы.

1. Y. Kamihara, T. Watanabe, M. Hirano, and H. Hosono, *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 3296 (2008).
2. C. Wang, L. Li, S. Chi et al., *Europhys. Lett.* **83**, 67006 (2008).
3. М. В. Садовский, *Успехи физ. наук* **178**, 1243 (2008).
4. А. Л. Ивановский, *Успехи физ. наук* **178**, 1273 (2008).
5. Ю. А. Изюмов, Э. З. Курмаев, *Успехи физ. наук* **178**, 1308 (2008).
6. T. Klimczuk, T. M. McQueen, A. J. Williams et al., arXiv:0808.1557 (2008).
7. J. W. Kaiser and W. Jeitschko, *Z. Naturforsch. B* **57**, 165 (2002).
8. I. R. Shein and A. L. Ivanovskii, *Phys. Rev. B* **79**, 054510 (2009).
9. 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, 2001.
10. J. P. Perdew, S. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
11. И. Р. Шеин, А. Л. Ивановский, *Письма в ЖЭТФ* **88**, 781 (2008).
12. И. Р. Шеин, А. Л. Ивановский, *Письма в ЖЭТФ* **88**, 115 (2008).
13. A. Subedei, D. J. Singh, and M. H. Du, *Phys. Rev. B* **78**, 060506 (2008).
14. A. Subedi and D. J. Singh, arXiv:0809.0499 (unpublished).
15. Ch. Walti, E. Felder, C. Degen et al., *Phys. Rev. B* **64**, 172515 (2001).
16. R. F. W. Bader, *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*, International Series of Monographs on Chemistry, 1990, Clarendon Press, Oxford.
17. И. Р. Шеин, А. Л. Ивановский, *Письма в ЖЭТФ* **89**, 44 (2009).