

# Зонная структура новых слоистых сверхпроводников BaRh<sub>2</sub>P<sub>2</sub> и BaIr<sub>2</sub>P<sub>2</sub>

И. Р. Шейн, А. Л. Ивановский<sup>1)</sup>

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

Поступила в редакцию 4 марта 2008 г.

Представлены результаты первопринципных FLAPW-GGA расчетов зонной структуры двух новых слоистых (с тетрагональной структурой типа ThCr<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>) низкотемпературных сверхпроводников BaRh<sub>2</sub>P<sub>2</sub> и BaIr<sub>2</sub>P<sub>2</sub>. Их отличительной особенностью от семейства изоструктурных FeAs-сверхпроводников является полное замещение магнитного (Fe) на немагнитные 4d (Rh) или 5d (Ir) металлы. Для BaRh<sub>2</sub>P<sub>2</sub> и BaIr<sub>2</sub>P<sub>2</sub> определены энергетические зоны распределения плотностей электронных состояний, топология поверхности Ферми, а также коэффициенты низкотемпературной электронной теплоемкости и молярной парамагнитной восприимчивости Паули. Высказано предположение, что рост  $T_C$  при переходе BaRh<sub>2</sub>P<sub>2</sub> (1 К) → BaIr<sub>2</sub>P<sub>2</sub> (2.1 К) может быть обусловлен особенностями их фононной подсистемы.

PACS: 71.15.Мь, 71.18.+у, 74.25.Јь

Открытие в 2008 г. [1] нового семейства так называемых FeAs-сверхпроводников (СП) с температурами критического перехода вплоть до  $T_C \sim 56$  К инициировало интенсивный поиск родственных сверхпроводящих материалов и детальное изучение их физических свойств, см. обзоры [2–4].

Одной из групп таких материалов, открытых в последний период, стали так называемые “122”-фазы общего состава AM<sub>2</sub>Pn<sub>2</sub>, где А – щелочноземельный металл или Eu, М – переходный 3d металл, Pn – пниктоген: P, As, Se. В качестве базисных для упомянутой группы “122”-фаз рассматриваются слоистые тройные арсениды AFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> (A = Ca, Sr, Ba) [3], структура которых включает проводящие отрицательно заряженные слои [Fe<sub>2</sub>As<sub>2</sub>]<sup>δ-</sup>, которые разделены положительно заряженными сетками атомов A<sup>δ+</sup>. В качестве важнейшей особенности этих “122”-арсенидов отмечают высокое содержание в их составе магнитного металла – железа, когда недопированные AFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> фазы являются антиферромагнитными металлами. Переход “122”-фаз в сверхпроводящее состояние связан с подавлением спиновых флуктуаций – либо за счет приложения внешнего давления, либо при введении различных допантов. В качестве последних чаще всего используются дырочные допанты – одновалентные ионы щелочных металлов (K, Na и Cs), вводимые в сетки А. При этом максимальные значения  $T_C$ , зафиксированные для “122” СП на основе AFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> фаз, составляют около 37–38 К – для систем Ba<sub>1-x</sub>K<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> и Sr<sub>1-x</sub>Cs<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub>As<sub>2</sub>, см. [3].

Альтернативным способом получения СП материалов на основе AFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> фаз является частичное замещение атомов железа на электронные допанты – атомы иных магнитных 3d-металлов (Co или Ni). Недавно обнаружено, что возникновению сверхпроводимости в AFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> фазах также способствует частичное замещение атомов железа на атомы немагнитных 4d и 5d металлов. Например, для систем Sr(Fe<sub>1-x</sub>Ir<sub>x</sub>)<sub>2</sub>As<sub>2</sub> и Ba(Fe<sub>1-x</sub>Ru<sub>x</sub>)<sub>2</sub>As<sub>2</sub> наблюдались критические переходы при  $T_C = 22.3$  и 20.8 К, соответственно [5, 6].

Таким образом, все известные до недавнего времени “122” СП содержали в М подрешетке магнитные 3d металлы. Отсюда большой интерес представляют недавние сообщения [7, 8] об обнаружении сверхпроводимости в новых “122” системах без участия магнитных 3d металлов: BaRh<sub>2</sub>P<sub>2</sub> ( $T_C = 1.0$  К) и BaIr<sub>2</sub>P<sub>2</sub> ( $T_C = 2.1$  К). Кроме того, экспериментально определенный [7] фактор Вильсона ( $R_W = \chi/\gamma \times \pi^2 k_B^2 / 3\mu_B$ , где  $\gamma$  и  $\chi$  – коэффициенты низкотемпературной электронной теплоемкости и молярной парамагнитной восприимчивости Паули, соответственно) оказался близок к 1, что указывает на отсутствие в этих фазах сильных электронных корреляций и спиновых флуктуаций – в отличие от FeAs СП, см. [2–4].

В настоящей работе сообщаются первые результаты исследования зонной структуры новых слоистых сверхпроводников BaRh<sub>2</sub>P<sub>2</sub> и BaIr<sub>2</sub>P<sub>2</sub>. Оба новых СП имеют присущую семейству “122”-фаз слоистую тетрагональную структуру (структурный тип ThCr<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>, простр. группа I4/mmm),

<sup>1)</sup>e-mail: ivanovskii@ihim.uran.ru

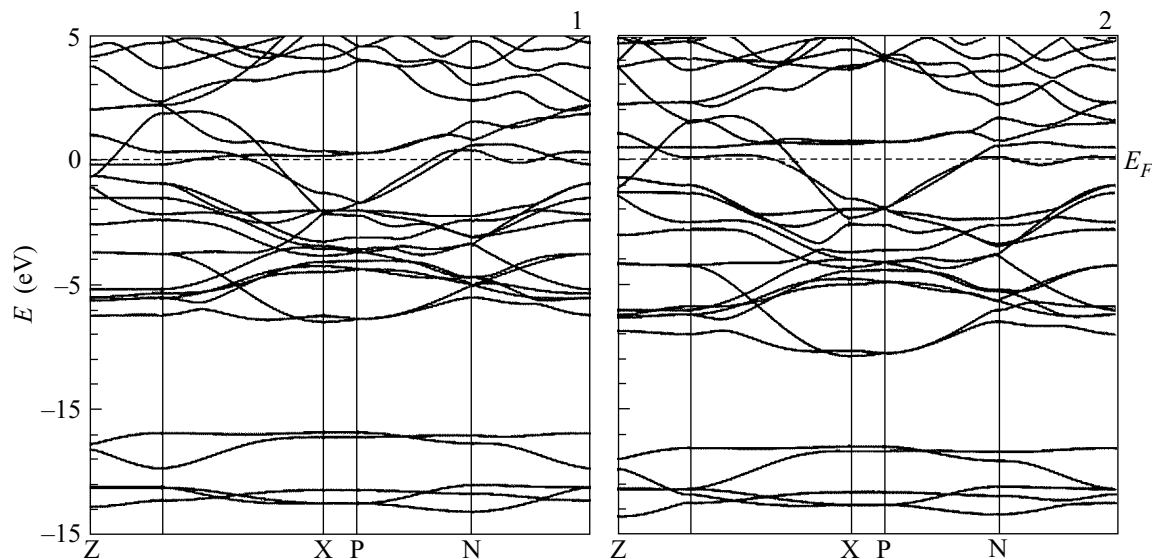


Рис.1. Энергетические зоны  $\text{BaRh}_2\text{P}_2$  (1) и  $\text{BaIr}_2\text{P}_2$  (2)

составленную чередованием (вдоль оси  $z$ ) слоев  $\dots[\text{Rh}(\text{Ir})_2\text{P}_2]/\text{Ba}/[\text{Rh}(\text{Ir})_2\text{P}_2]/\text{Ba}\dots$  [7, 8].

Расчеты  $\text{BaRh}_2\text{P}_2$  и  $\text{BaIr}_2\text{P}_2$  проведены полнопотенциальным методом присоединенных плоских волн (FP-LAPW, код WIEN2k) [9] с обобщенной градиентной аппроксимацией (GGA) обменно-корреляционного потенциала [10]. Набор плоских волн  $K_{\text{max}}$  определялся как  $R_{\text{MT}} \cdot K_{\text{max}} = 8.0$ . Интегрирование по зоне Бриллюэна (ЗБ) проведено методом тетраэдров с использованием сетки  $10 \times 10 \times 10$  для 99  $k$ -точек в неприводимой части ЗБ. Критерий сходимости для полной энергии составлял  $0.001 \mu\text{Ry}$ .

Результаты полной структурной оптимизации  $\text{BaRh}_2\text{P}_2$  и  $\text{BaIr}_2\text{P}_2$  (как по параметрам решетки, так и по атомным позициям) приведены в табл.1. Видно, что полученные данные находятся в разумном согласии с экспериментальными [7, 8], а некоторое завышение значений расчетных величин связано с хорошо известной тенденцией переоценки структурных параметров кристаллов методами, использующими аппроксимацию GGA.

Зонная структура и плотности состояний (ПС)  $\text{BaRh}_2\text{P}_2$  и  $\text{BaIr}_2\text{P}_2$  представлены на рис.1 и 2. Для  $\text{BaRh}_2\text{P}_2$  две группы низкоэнергетических зон, расположенных в интервалах  $-14.2 \div -13.0$  эВ и  $-12.2 \div -11.0$  эВ ниже уровня Ферми ( $E_F = 0$  эВ), образованы в основном Ba  $5p$ - и P  $3s$ -состояниями, соответственно. Валентная полоса (в интервале  $-6.7$  эВ  $\div E_F$ ) имеет смешанный характер с участием гибридованных Rh  $4d$ - и P  $3p$ -состояний, что свидетельствует об образовании ковалентных взаимодействий

Таблица 1

**Оптимизированные параметры ячеек ( $a, c$ , в Å), расстояния фосфор-фосфор ( $d(\text{P}-\text{P})$ , в Å) и так называемый “внутренний” параметр ( $z$ ) для тетрагональных (простр. группа  $I4/mmm$ ) фаз  $\text{BaRh}_2\text{P}_2$  и  $\text{BaIr}_2\text{P}_2$  по данным FLAPW-GGA расчетов в сравнении с экспериментом [7, 8]**

| Система                   | $a$           | $c$            | $d(\text{P}-\text{P})$ | $z$           |
|---------------------------|---------------|----------------|------------------------|---------------|
| $\text{BaRh}_2\text{P}_2$ | <b>3.9806</b> | <b>12.7800</b> | <b>3.8135</b>          | <b>0.3508</b> |
|                           | 3.9308 [8]    | 12.574 [8]     | 3.725 [7]              |               |
|                           | 3.939 [7]     | 12.576 [7]     |                        |               |
| $\text{BaIr}_2\text{P}_2$ | <b>3.9922</b> | <b>12.7241</b> | <b>3.7584</b>          | <b>0.3523</b> |
|                           | 3.9469 [8]    | 12.559 [8]     | 3.668 [7]              |               |
|                           | 3.946 [7]     | 12.572 [7]     |                        |               |

Rh-P. В этой энергетической области валентные состояния бария практически отсутствуют, то есть барий находится в кристалле в виде двухзарядного иона  $\text{Ba}^{2+}$  и является электронным донором. В результате фазу  $\text{BaRh}_2\text{P}_2$  можно описать как состоящую из двух типов противоположно заряженных блоков:  $\dots[\text{Rh}_2\text{P}_2]^{2-}/\text{Ba}^{2+}/[\text{Rh}_2\text{P}_2]^{2-}/\text{Ba}^{2+}\dots$ , где между блоками  $[\text{Rh}_2\text{P}_2]^{2-}$  и  $\text{Ba}^{2+}$  осуществляются ионные взаимодействия. Отметим, что аналогичная картина зарядовых состояний реализуется в фазах  $\text{AFe}_2\text{As}_2$ , а также других родственных FeAs системах [2–4, 11–13].

Уровень Ферми  $\text{BaRh}_2\text{P}_2$  лежит в области Rh  $4d$ -, P  $3p$ -зон, образующих сложную систему дырочных и электронных карманов (рис.3), и располагается в локальном максимуме ПС, образованном в основном

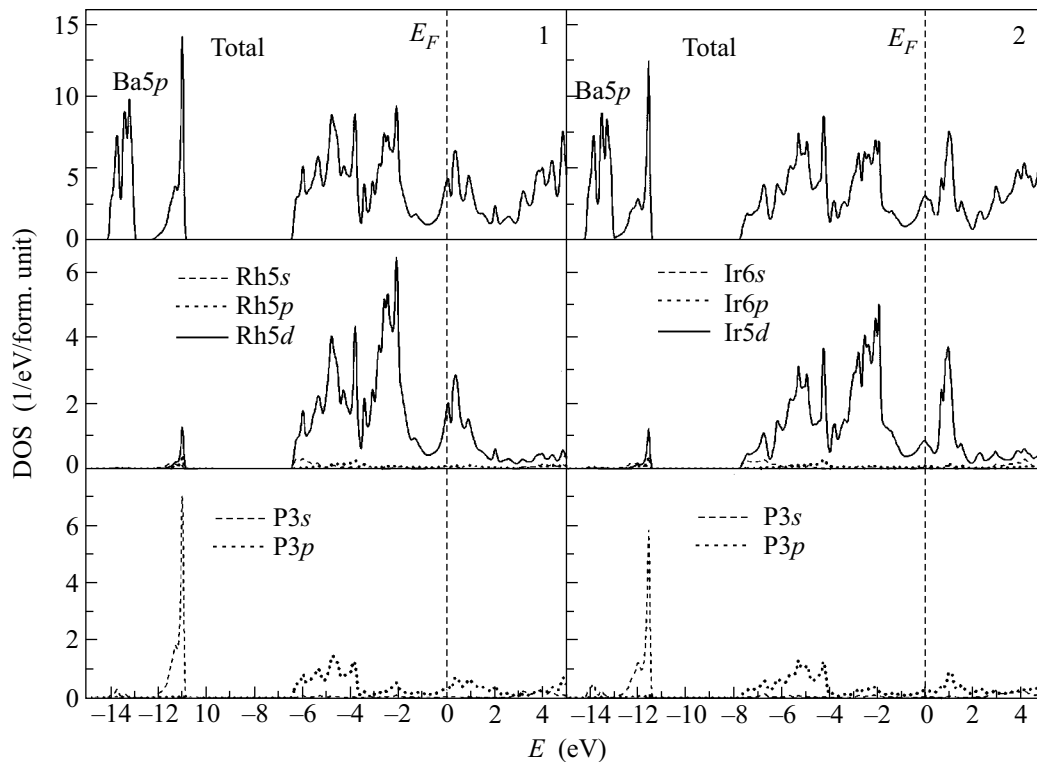


Рис.2. Полная (вверху) и парциальные плотности состояний тетрагональных (простр. группа  $I4/mmm$ ) фаз  $\text{BaRh}_2\text{P}_2$  (1) и  $\text{BaIr}_2\text{P}_2$  (2)

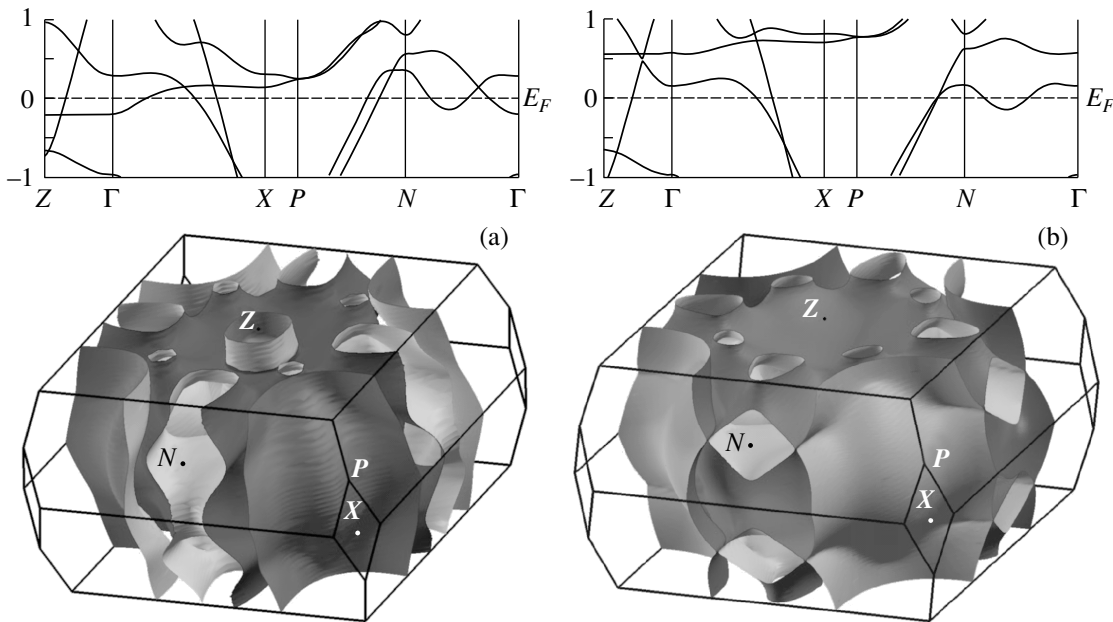


Рис.3. Поверхности Ферми  $\text{BaRh}_2\text{P}_2$  (a) и  $\text{BaIr}_2\text{P}_2$  (b). Вверху – энергетические зоны в области  $E_F \pm 1$  эВ

Rh  $4d$ -состояниями. Эти же состояния дают основные вклады в дно зоны проводимости.

Отметим, что базисных “122”  $\text{AFe}_2\text{As}_2$  фаз уровень Ферми пересекает квазидвумерные Fe  $d_{xy}$  и  $d_{x^2-y^2}$  – подобные зоны с низкой  $k_z$  дисперсией. Эти

зоны формируют характерный также для других FeAs СП вид топологии поверхности Ферми (ПФ, см. [2–4]), которая включает систему дырочных цилиндров в центре зоны Бриллюэна (вдоль направления  $k_z$ ) и электронных листов – вдоль ее граней. За счет

роста электронной концентрации (на 2e) при переходе  $AFe_2As_2 \rightarrow BaRh_2P_2$  и  $BaIr_2P_2$  уровень Ферми оказывается сдвинут в вверх в область энергетических зон с большей дисперсией  $E(k)$ , см. рис.3, где присутствуют значительные вклады  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$  и  $d_z^2$  состояний. В результате, вид ПФ  $BaRh_2P_2$  и  $BaIr_2P_2$  существенно отличается от такового для  $AFe_2As_2$  фаз и имеет многолистовой квазитрехмерный тип, характерный, например, для семейства изоструктурных “122” низкотемпературных СП с повышенной (в сравнении с  $AFe_2As_2$ ) электронной концентрацией – пниктидов  $ANi_2Pn_2$ , где  $A = Sr, Ba$  и  $Pn = P, As$  [14].

Сравнивая зонные структуры  $BaRh_2P_2$  и  $BaIr_2P_2$ , можно отметить их общее подобие, см. рис.1–3, где строение прифермиевской полосы (а следовательно, и проводящие свойства) определяется в основном состояниями  $[Rh(Ir)_2P_2]$  слоев. В то же время, для  $BaIr_2P_2$  энергетическая щель между квазиостовными  $Ba\ 5p$  и  $P\ 3s$  подполосами исчезает, а гибридная  $d-p$  зона оказывается на  $\sim 1.2$  эВ шире, чем для  $BaRh_2P_2$ .

Кроме того, при переходе  $BaRh_2P_2 \rightarrow BaIr_2P_2$  наблюдается заметное перераспределение ПС вблизи  $E_F$ , которое обсудим, используя данные табл.2. Согласно нашим FLAPW-GGA расчетам, полная

Таблица 2

**Полные  $N^{tot}(E_F)$  и парциальные  $N^l(E_F)$  плотности состояний на уровне Ферми (с/эВ·атом), коэффициенты низкотемпературной электронной теплоемкости  $\gamma$  (мДж·К<sup>-2</sup>·моль<sup>-1</sup>) и молярной парамагнитной восприимчивости Паули  $\chi$  (10<sup>-4</sup> мДж·К<sup>-2</sup>·моль<sup>-1</sup>) для  $BaRh_2P_2$  и  $BaIr_2P_2$  и данные FLAPW-GGA в сравнении с экспериментом [7, 8]**

| Система     | $N^{P3s}(E_F)$ | $N^{Rh,Ir d}(E_F)$ | $N^{tot}(E_F)^*$ | $\gamma$ | $\chi$   |
|-------------|----------------|--------------------|------------------|----------|----------|
| $BaRh_2P_2$ | 0.37           | 1.86               | 4.18             | 9.85     | 1.35     |
|             |                |                    |                  | 9.75 [7] | 1.34 [7] |
| $BaIr_2P_2$ | 0.26           | 0.82               | 3.06             | 7.21     | 0.99     |
|             |                |                    |                  | 6.86 [7] | 1.21 [7] |

\* Вклады остальных валентных состояний:  $P\ 3s$  и  $Rh(Ir)s, p$  не превышают 0.09 с/эВ·атом

плотность состояний на уровне Ферми  $N(E_F)$  (как и определяемые ею коэффициенты низкотемпературной электронной теплоемкости  $\gamma$  и молярной парамагнитной восприимчивости Паули  $\chi$ ) для  $BaIr_2P_2$  меньше, чем для  $BaRh_2P_2$ . При этом общее уменьшение  $N(E_F)$  при переходе  $BaRh_2P_2 \rightarrow BaIr_2P_2$  определяется понижением вкладов как  $p$ -состояний атомов подрешетки фосфора, так и  $d$ -состояний подрешетки переходного металла.

Согласно имеющимся результатам (обзор [15]), низкотемпературную сверхпроводимость для родственных фосфорсодержащих фаз ( $LaNiPO$  и  $BaNi_2P_2$ ) можно интерпретировать в рамках обычного БКШ механизма электрон-фононного взаимодействия. Однако, как оказалось, наблюдаемое понижение  $T_C$  для  $BaRh_2P_2$  (1.0 К) по сравнению с  $BaIr_2P_2$  (2.1 К) не может быть объяснено на основании электронного фактора – уменьшения  $N(E_F)$ : наши результаты по расчетам  $N(E_F)$  (а также экспериментальные данные [7] по измерению величин  $\gamma$  и  $\chi$ ) свидетельствуют, что эти величины меняются в обратной последовательности. Таким образом, следует предположить, что основную роль в регулировании температуры критического перехода в этих фазах играет фононная подсистема. Как видно из табл.1, при переходе  $BaRh_2P_2 \rightarrow BaIr_2P_2$  параметры решетки ( $a$  и  $c$ , определяющие как межслоевые, так и расстояния между атомами внутри слоев) растут, что может привести к смягчению соответствующих фононных мод и способствовать росту константы электрон-фононного взаимодействия  $\lambda$ , непосредственно связанной с величиной  $T_C$ . Разумеется, проверка этого предположения требует проведения специальных расчетов характеристик фононных спектров  $BaRh_2P_2$  и  $BaIr_2P_2$ .

Таким образом, в настоящей работе с использованием FLAPW-GGA метода изучена зонная структура недавно синтезированных слоистых тетрагональных (пр. группа  $I4/mmm$ ) низкотемпературных сверхпроводников  $BaRh_2P_2$  и  $BaIr_2P_2$ .

Установлено, что, подобно известным “122”  $FeAs$  и  $NiP$  СП, для этих фаз состояния вблизи уровня Ферми определяются вкладами  $Rh(Ir)\ d$ - и  $P\ 3p$ -состояний проводящих слоев  $[Rh(Ir)_2P_2]$ , тогда как сетки бария играют роль так называемых слоев-резервуаров заряда, обеспечивая электронный перенос  $Ba^{2+} \rightarrow [Rh(Ir)_2As_2]^{2-}$ . Соседние слои  $[Rh(Ir)_2P_2]$  –  $Ba$  связаны за счет ионных взаимодействий, кроме того, между атомами внутри проводящих слоев  $[Rh(Ir)_2P_2]$  существуют гибридные  $p-d$ -связи фосфор-металл и металлические  $d-d$ -связи  $Rh(Ir) - Rh(Ir)$ . Прифермиевские зоны  $BaRh_2P_2$  и  $BaIr_2P_2$  определяются вкладами  $Rh(Ir)\ d$ - и  $P\ 3p$ -состояний, причем уровень Ферми располагается на локальном максимуме ПС. Поверхности Ферми  $BaRh_2P_2$  и  $BaIr_2P_2$  имеют многолистовой квазитрехмерный тип, характерный для других известных низкотемпературных “122” СП.

Показано, что наблюдаемое понижение  $T_C$  для  $BaRh_2P_2$  по сравнению с  $BaIr_2P_2$  не может быть объяснено на основании электронного фактора – умень-

шения  $N(E_F)$ : согласно нашим расчетам (а также экспериментам [7] по измерению  $\gamma$  и  $\chi$ ), эти величины меняются в обратной последовательности. Высказано предположение, что основную роль в регулировании  $T_C$  в этих системах играет фононная подсистема, и эффект достигается за счет смягчения фононных мод, связанных с ростом параметра решетки в ряду  $\text{BaRh}_2\text{P}_2 \rightarrow \text{BaIr}_2\text{P}_2$ . Проверка этого предположения требует либо проведения специальных расчетов фононного спектра кристаллов, либо может быть выполнена экспериментально: так, если наше предположение справедливо, то сжатие решетки  $\text{BaIr}_2\text{P}_2$  (в условиях барического воздействия) должно привести к уменьшению  $T_C$ .

1. Y. Kamihara, T. Watanabe, M. Hirano, and H. Hosono, *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 3296 (2008).
2. М. В. Садовский, *Успехи физ. наук* **178**, 1243 (2008).
3. А. Л. Ивановский, *Успехи физ. наук* **178**, 1273 (2008).
4. Ю. А. Изюмов, Э. З. Курмаев, *Успехи физ. наук* **178**, 1308 (2008).
5. F. Han, X. Zhu, Y. Jia et al., arXiv:0909.3257 (2009).
6. S. Paulraj, S. Sharma, A. Bharathi et al., arXiv:0902.2728 (2009).
7. D. Hirai, T. Takayama, R. Higashinaka et al., *J. Phys. Soc. Japan* **78**, 023706 (2009).
8. N. Berry, G. Seyfarth, C. Capan et al., arXiv:0902.4476 (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.
10. J. P. Perdew, S. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
11. И. Р. Шейн, А. Л. Ивановский, *Письма в ЖЭТФ* **88**, 781 (2008).
12. И. Р. Шейн, А. Л. Ивановский, *Письма в ЖЭТФ* **88**, 115 (2008).
13. И. Р. Шейн, А. Л. Ивановский, *Письма в ЖЭТФ* **89**, 44 (2009).
14. I. R. Shein and A. L. Ivanovskii, *Phys. Rev. B* **79**, 054510 (2009).
15. N. Berry, G. Seyfarth, C. Capan et al., arXiv: 0902.4476 (2009).