

# Зонная структура нового 16–18 К сверхпроводника LiFeAs в сравнении с Li<sub>0.5</sub>FeAs и LiCoAs

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

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

Поступила в редакцию 10 июля 2008 г.

На основе первопринципных FLAPW-GGA расчетов изучена зонная структура нового 16–18 К сверхпроводника LiFeAs как возможного первого представителя третьей (так называемой “111”) группы фаз, наряду с группами четырехкомпонентных “1111” оксиарсенидов LnOFeAs и трехкомпонентных “122” арсенидов AFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub>, входящими в семейство новых высокотемпературных 26–56 К FeAs-сверхпроводников. Для LiFeAs обсуждены структура, энергетические зоны, плотности состояний, поверхность Ферми, коэффициенты низкотемпературной электронной теплоемкости  $\gamma$  и молярной парамагнитной восприимчивости Паули, которые сопоставлены с аналогичными данными для систем, моделирующих дырочное (Li<sub>0.5</sub>FeAs) и электронное (LiCoAs) допирование LiFeAs.

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

Одним из наиболее значимых событий 2008 г. в области сверхпроводимости явилось открытие [1] нового класса так называемых FeAs-сверхпроводников (СП) с критической температурой ( $T_C \sim 26–56$  К), достаточно близкой к “азотному уровню”  $T = 77$  К, который ранее был достигнут только для купратных ВТСП. Этот класс новых СП включает две родственные группы материалов.

Первую группу, так называемых “1111”-фаз, составляют [1–9] слоистые четырехкомпонентные оксиарсениды переходных и редкоземельных металлов LnOFeAs, где Ln = La, Ce ... Gd, Tb, Dy, для которых сверхпроводящий переход (до  $T_C \sim 56$  К для SmO<sub>1-x</sub>F<sub>x</sub>FeAs [9]) возникает при их электронном или дырочном допировании.

Вторую группу, “122”-фаз представляют [10–15] слоистые трехкомпонентные арсениды AFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub>, где A = Ca, Sr или Ba. Эти материалы переходят в сверхпроводящее состояние ( $T_C \sim 20–38$  К) при их дырочном допировании.

Обе упомянутые группы “1111”- и “122”-фаз: 1) содержат в решетке атомы магнитного элемента – железа, 2) в недопированном состоянии имеют сложную магнитную структуру с образованием волн спиновой плотности и при понижении температуры испытывают фазовый переход из тетрагональной в моноклинную (орторомбическую) структуру, 3) являются существенно анизотропными (квазидвумерными) системами, кристаллическая структура которых составлена молекулярными слоями [LnO]<sup>1+</sup> (или планарными сетками ионов A<sup>2+</sup>), чередующи-

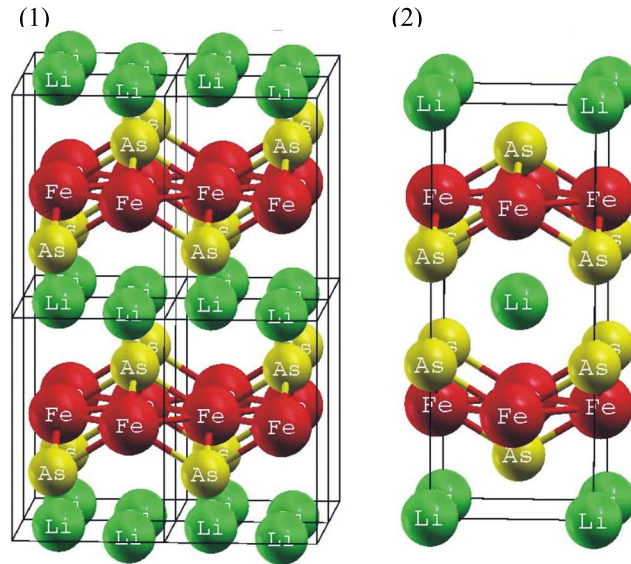


Рис.1. Кристаллические структуры: 1 – “111”-фазы LiFeAs и 2 – Li<sub>0.5</sub>FeAs

мися со слоями [FeAs]<sup>1-</sup>, образованными тетраэдрами FeAs<sub>4</sub>. Имеющиеся экспериментальные и теоретические данные [1–15] свидетельствуют, что возникновение сверхпроводящего состояния для этих материалов тесно связано с подавлением указанных структурного и магнитного переходов для “1111”- и “122”-фаз в результате их допирования.

В связи с изложенным большой интерес представляет недавнее сообщение [16] об обнаружении сверхпроводящего перехода ( $T_C \sim 16–18$  К) в образцах Li<sub>1-x</sub>FeAs ( $x = 0.0–0.4$ ). Действительно, хотя данная фаза по своим структурным характери-

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

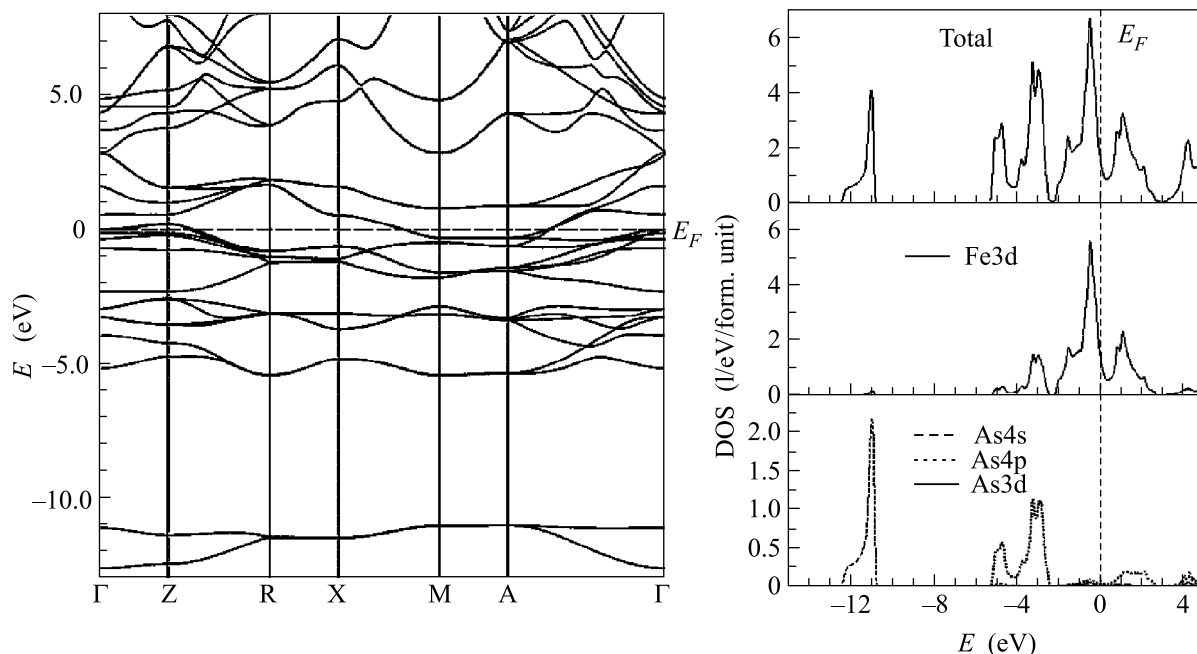


Рис.2. Слева: энергетические зоны; справа: полная и парциальные плотности состояний “111”-фазы LiFeAs

кам (и химическому составу) подобна упомянутым “1111” и “122” системам, то есть имеет квазидвумерную структуру, образованную чередованием слоев  $\dots \text{Li}/[\text{FeAs}]/\text{Li}/[\text{FeAs}] \dots$ , где слои [FeAs] сформированы упаковкой тетраэдров  $\text{FeAs}_4$  (рис.1), сверхпроводящий переход для  $\text{Li}_{1-x}\text{FeAs}$  возникает без участия каких-либо инородных примесей – допантов.

Фаза LiFeAs принадлежит обширному (более 200 представителей [17]) семейству соединений с тетрагональной структурой (кристаллографический тип  $\text{Cu}_2\text{Sb}$ , простр. группа  $P4/nmm$ ) и может рассматриваться [16, 18] как первый представитель третьей группы (“111” типа) новых FeAs-сверхпроводников.

В настоящей работе в рамках первопринципного зонного метода FLAPW-GGA изучены структурные и электронные свойства нового 16–18K сверхпроводника LiFeAs, а также обсуждается вопрос об их изменениях при дырочном или электронном допировании этого материала. Эффект дырочного допирования моделируется на примере нестехиометрической фазы LiFeAs, содержащей 50% вакансий по подрешетке лития:  $\text{Li}_{0.5}\text{FeAs}$ . При этом концентрация валентных электронов (КВЭ, на форм. ед.) уменьшается от КВЭ = 14e (LiFeAs) до КВЭ = 13.5e ( $\text{Li}_{0.5}\text{FeAs}$ ). Для изучения эффекта электронного допирования была рассчитана изоструктурная фаза LiCoAs, где КВЭ = 15e. Отметим, что недавно выполнены первые эксперименты по замещению в составе FeAs сверхпроводящих материалов атомов железа ко-

бальтом и обнаружен СП переход ( $T_C \sim 6\text{--}15\text{ K}$ ) для образцов  $\text{LaOFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{As}$  ( $0.05 < x < 0.15$ ) [19].

В элементарных ячейках тетрагональных (простр. группа  $P4/nmm$ ) фаз Li(Fe,Co)As атомы расположены в позициях: (Fe,Co):  $2a(3/4, 1/4, 1/2)$ , Li:  $2b(3/4, 1/4, 0)$  и As:  $2c(1/4, 1/4, z_{\text{As}})$ , где  $z_{\text{As}}$  – так называемый внутренний параметр. Нестехиометрическая фаза  $\text{Li}_{0.5}\text{FeAs}$  моделировалась удвоенной ячейкой комплектного LiFeAs, где половина атомов Li из соответствующих атомных сеток была удалена. Пространственная группа этой структуры –  $I4/mmm$ , рис.1.

Расчеты проведены полнопотенциальным методом присоединенных плоских волн (FP-LAPW, код WIEN2k) [20] с обобщенной градиентной аппроксимацией (GGA) обменно-корреляционного потенциала [21]. Радиусы атомных *muffin-tin* сфер составляли: 2.2 ат.ед. (Fe,Co), 2.3 ат.ед. (Li) и 2.0 ат.ед. (As). Набор плоских волн  $K_{\text{max}}$  определялся как  $R_{\text{MT}} \cdot K_{\text{max}} = 7.0$ . Интегрирование по зоне Бриллюэна (ЗБ) проведено методом тетраэдров с использованием сетки  $9 \times 9 \times 6$  для 45  $k$ -точек в неприводимой части ЗБ. Критерий сходимости для полной энергии составлял 0.01 mRy, для зарядов – 0.1 м.е.

Проведена полная структурная оптимизация всех фаз как по параметрам решетки, так и по атомным позициям, данные приведены в табл.1. Видно, что введение вакансий Li приводит для  $\text{Li}_{0.5}\text{FeAs}$  (относительно комплектной фазы LiFeAs) к сжатию

Таблица 1

Оптимизированные постоянные решетки ( $a$ ,  $c$ , в Å), внутренние параметры ( $z_{As}$ ), объемы элементарных ячеек ( $V_o$ , в Å<sup>3</sup>) и некоторые межатомные расстояния ( $d$ , в Å) для тетрагональных слоистых фаз LiFeAs, Li<sub>0.5</sub>FeAs и LiCoAs согласно FLAPW-GGA расчетов в сравнении с экспериментом [16, 17]

Фаза (пр. группа) /параметр	LiFeAs ( $P4/nmm$ )	Li <sub>0.5</sub> FeAs ( $I4/mmm$ )	LiCoAs ( $P4/nmm$ )
$a$	3.9522 (3.76 [16]; 3.776 [17])*	3.9476	3.9676
$c$	5.8198 (6.28 [16]; 6.219 [17])	10.0438	5.7859
$c/a$	1.473 (1.67 [16]; 1.681 [17])	2.544	1.458
$z_{As}$	0.2858 (0.24 [17])	0.3701	0.2872
$V_o$	90.01	156.52	91.08
$d(\text{Fe}(\text{Co})\text{-As})$	2.795	2.791	2.806
$d(\text{Fe-Fe}(\text{Co-Co}))$	2.337	2.313	2.335

\* В скобках приведены имеющиеся экспериментальные данные для Li<sub>x<1</sub>FeAs [16] и Li<sub>1.1</sub>FeAs [17].

Таблица 2

Полные  $N^{\text{tot}}(E_F)$  и парциальные  $N^l(E_F)$  плотности состояний на уровне Ферми (сост./эВ форм.ед.), коэффициенты низкотемпературной электронной теплоемкости  $\gamma$  (мДж·К<sup>-2</sup>·моль<sup>-1</sup>) и молярной парамагнитной восприимчивости Паули  $\chi$  (in 10<sup>-4</sup> э.м.е/моль) для LiFeAs, Li<sub>0.5</sub>FeAs и LiCoAs по данным FLAPW-GGA расчетов

Фаза/параметр	LiFeAs	Li <sub>0.5</sub> FeAs	LiCoAs
$N^{\text{Fe}d}(E_F)$	1.203	0.314(↑)/1.195(↓)*	0.298(↑)/0.733(↓)
$N^{\text{As}}(E_F)$	0.037	0.039(↑)/0.039(↓)	0.036(↑)/0.092(↓)
$N^{\text{tot}}(E_F)$	1.527	0.481(↑)/1.401(↓)	0.501(↑)/1.170(↓)
$\gamma$	3.60	4.44	3.94
$\chi$	0.49	0.61	0.54

\* Для магнитных фаз приведены вклады состояний со спинами “вверх” (↑) и “вниз” (↓).

слоя [FeAs] и уменьшению межатомных расстояний  $d(\text{Fe-As})$  и  $d(\text{Fe-Fe})$ , как и межслоевого расстояния [FeAs]/Li. Наоборот, замещение атомов железа на кобальт приводит к анизотропной деформации структуры: параметр  $a$  (и межатомные расстояния в [CoAs] слое) увеличиваются, тогда как межслоевое расстояние (параметр  $c$ ) уменьшается.

Зонная структура и плотности состояний (ПС) LiFeAs представлены на рис.2. Валентная зона (в интервале от - 5.6эВ до уровня Ферми  $E_F$ ) для LiFeAs (как и для родственных “1111”- и “122”-фаз, см. [2, 5, 7, 8, 13, 14]) составлена преимущественно Fe  $3d$ - и As  $4p$ -состояниями. Ее нижний край (в интервале от - 5.6эВ до -2.3эВ ниже  $E_F$ ) включает перекрывающиеся (гибридные) Fe  $3d$ - As  $4p$ -состояния, формирующие ковалентные связи Fe-As в тетраэдрах FeAs<sub>4</sub>. Прифермиевская область (от -2.3эВ до  $E_F$ ) состоит в основном из Fe  $3d$  состояний, которые вносят основной вклад в полную ПС на уровне Ферми ( $N^{\text{tot}}(E_F)$ , табл.2), то есть ответственны за проводящие свойства системы. Важно отметить, что состояния лития в области валентной зоны практически

отсутствуют, то есть в решетке LiFeAs эти атомы находятся в ионном состоянии, близком к Li<sup>1+</sup>, в результате слои [FeAs] в кристалле взаимодействуют с соседними сетками Li исключительно за счет ионных связей. Отсюда, LiFeAs (как и “1111”- и “122”-фазы [13]) можно описать как квазидвумерный ионный металл.

Пересекающие  $E_F$  квазиплоские Fe  $3d$ -подобные зоны образуют систему электронных и дырочных карманов (рис.2), 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 [22] для сверхпроводящих “1111”-фаз, см. рис.3.

Одним из важнейших вопросов при изучении новых FeAs-сверхпроводников является определение их основного магнитного состояния, см. [1–14]. Авторы [22] отмечают, что корректное описание магнитного состояния этих систем в рамках первопринципных зонных расчетов непосредственно связано с выбором кристаллического потенциала и самосогласо-

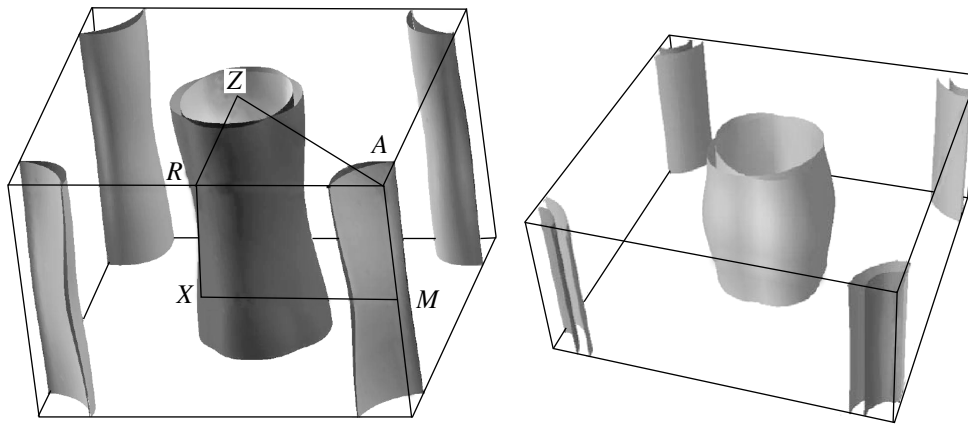


Рис.3. Поверхность Ферми “111”-фазы LiFeAs. Для сравнения справа приведена поверхность Ферми для “1111” фазы LaO<sub>0.9</sub>F<sub>0.1</sub>FeAs [23]

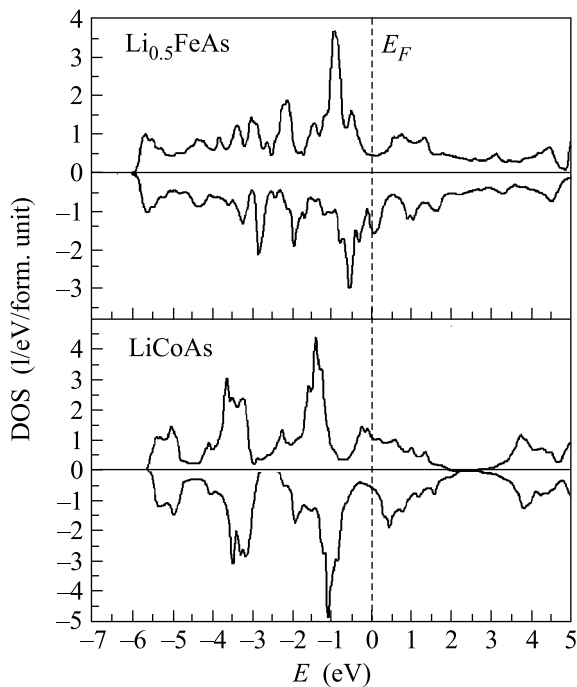


Рис.4. Спиновые плотности состояний магнитных фаз Li<sub>0.5</sub>FeAs и LiCoAs

ваным расчетом атомной структуры. В рамках нашего FLAPW-GGA расчета с полной оптимизацией параметров ячейки и атомных координат в качестве основного для LiFeAs получено немагнитное (НМ) решение, что согласуется с экспериментально фиксируемым [16] СП состоянием этой фазы. Мы выполнили также серию FLAPW-GGA расчетов кристалла LiFeAs с фиксированными параметрами решетки, взятыми из эксперимента [16], и оптимизируя лишь неизвестный внутренний параметр  $z_{As}$ . В качестве возможных сравнивались НМ, ферромагнит-

ное (ФМ) и антиферромагнитное (АФМ, по типу G) решения. Найдено, что в данном случае основным является АФМ состояние; полные энергии двух других состояний оказываются на 0.05 эВ/форм.ед. (ФМ) и 0.07 эВ/форм.ед. (НМ) выше. При этом локальные магнитные моменты на атомах железа составили 1.889  $\mu_B$  и 1.623  $\mu_B$  – для АФМ и ФМ состояний соответственно. Подчеркнем, что полная энергия НМ фазы LiFeAs для оптимизированных параметров решетки и атомных координат (табл.1) на 0.04 эВ/форм.ед. меньше, чем для наиболее стабильной АФМ фазы с экспериментальными параметрами решетки [16].

Различия рассчитанных нами оптимизированных параметров решетки LiFeAs и приводимых в экспериментах [16, 17] (табл.1), очевидно, связаны с тем, что 1) данные [16, 17] соответствуют нестехиометрическому составу: Li<sub>x<1</sub>FeAs [16] и Li<sub>1.1</sub>FeAs [17], и 2) синтезированные образцы могут содержать значительное количество примесных фаз, в качестве которых в FeAs-сверхпроводниках наиболее часто присутствуют арсениды железа: Fe<sub>2</sub>As, FeAs и FeAs<sub>2</sub>. Например, тщательный фазовый анализ [23] ряда СП “1111”- и “122”-фаз, синтезированных по той же твердофазной методике, что и Li<sub>x<1</sub>FeAs [16], выявил, что эти продукты включают: “1111”-фазы – около 11% примеси FeAs<sub>2</sub>, а “122”-фазы – до 38% примесной магнитной фазы Fe<sub>2</sub>As. Кроме того, нельзя исключить наличия других дефектов, которые могут влиять на кристаллическую структуру FeAs-СП – таких, как интерметаллические кластеры {FeAs}, на возможность образования которых указывают авторы [24].

Отметим изменения электронного и магнитного состояний LiFeAs при его дырочном и электронном

допировании (рис.3, табл.1,2). Для обеих фаз, моделирующих эти эффекты, в качестве основного получено магнитное решение (рис.3), при этом ММ на атомах Fe составили около  $0.49 \mu_B$  ( $\text{Li}_{0.5}\text{FeAs}$ ) и  $0.48 \mu_B$  ( $\text{LiCoAs}$ ). Для этих фаз  $N^{\text{tot}}(E_F)$ , а также коэффициенты  $\gamma$  и  $\chi$  оказываются выше, чем для СП LiFeAs.

Таким образом, в настоящей работе в рамках первопринципного FLAPW-GGA метода изучена зонная структура нового 16–18 К сверхпроводника LiFeAs как возможного первого представителя третьей (“111”) группы фаз (наряду с группами четырехкомпонентных “1111” оксиарсенидов  $\text{LnOFeAs}$  и трехкомпонентных “122” арсенидов  $\text{AFe}_2\text{As}_2$ ), входящими в семейство новых высокотемпературных 26–56 К FeAs-сверхпроводников. Установлено, что состав и распределение прифермиевских зон, как и топология ПФ LiFeAs, подобны СП материалам, полученным на основе “1111”- и “122”-фаз. Это дает основание утверждать, что механизмы сверхпроводимости для LiFeAs и других FeAs-сверхпроводников должны быть подобными.

Наконец, наши расчеты фазы LiFeAs с варьируемыми параметрами решетки, а также при ее электронном или дырочном допировании показывают, что при изменении межатомных расстояний и (или) КВЭ эта система склонна к переходу в магнитное состояние. Действительно, как следует из эксперимента [16], СП состояние фиксируется для составов  $\text{Li}_{1.0-0.6}\text{FeAs}$  (КВЭ = 14.0–13.6 е), тогда как наши расчеты показывают, что фаза состава  $\text{Li}_{0.5}\text{FeAs}$  (КВЭ = 13.5 е) переходит в магнитное состояние.

Таким образом, сверхпроводящее состояние новой “111” фазы будет весьма чувствительным к указанным параметрам и, очевидно, будет реализоваться в их ограниченном интервале. Отсюда, определение границ области “оптимальных” структурных и электронных параметров, в том числе, с помощью методов зонной теории, является важной задачей, способствующей поиску новых СП из предсказываемой [16, 18] группы “111”-фаз.

1. Y. Kamihara, T. Watanabe, M. Hirano, and H. Hosono, *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 3296 (2008).

2. H. Takahashi, K. Igawa, K. Arii et al., *Nature* **453**, 376 (2008).  
 3. Z. A. Ren, J. Yang, W. Lu et al., *Euro. Phys. Lett.* **82**, 57002 (2008).  
 4. X. H. Chen, T. Wu, G. Wu et al., *Nature* **453**, 761 (2008).  
 5. F. Hunte, J. Jaroszynski, A. Gurevich et al., *Nature* **453**, 903 (2008).  
 6. C. Cruz, Q. Huang, J. W. Lynn et al., *Nature* **453**, 899 (2008).  
 7. И. А. Некрасов, З. В. Пчелкина, М. В. Садовский, *Письма в ЖЭТФ* **87**, 647 (2008).  
 8. В. Л. Кожевников, О. Н. Леонидова, А. Л. Ивановский и др., *Письма в ЖЭТФ* **87**, 747 (2008).  
 9. Z. A. Ren, W. Lu, J. Yang et al., *Chin. Phys. Lett.* **25**, 2215 (2008).  
 10. M. Rotter, M. Tegel, and D. Johrendt, arXiv:0805.4630 (2008).  
 11. M. S. Torikachvili, S. L. Bud'ko, N. Ni, and P. C. Canfield, arXiv:0807.0616 (2008).  
 12. K. Sasmal, B. Lv, B. Lorenz, A. Guloy et al., arXiv:0806.1301 (2008).  
 13. И. Р. Шеин, А. Л. Ивановский, *Письма в ЖЭТФ* **88**, 115 (2008).  
 14. И. А. Некрасов, З. В. Пчелкина, М. В. Садовский, *Письма в ЖЭТФ* **88**, 155 (2008).  
 15. H. Luo, Z. Wang, H. Yang et al., arXiv:0807.0759 (2008).  
 16. X. C. Wang, Q. Q. Liu, Y. X. Lv et al., arXiv:0806.4688 (2008).  
 17. W. B. Pearson, *Zeitsch. Kristallogr.* **171**, 23 (1985).  
 18. I. A. Nekrasov, Z. V. Pchelkina, and M. V. Sadovskii, arXiv:0807.1010 (2008).  
 19. A. S. Sefat, A. Huq, M. A. McGuire et al., arXiv:0807.0823 (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. I. I. Mazin, M. D. Johannes, L. Boeri et al., arXiv:0806.1869 (2008).  
 23. I. Nowik and I. Felner, arXiv:0806.4078 (2008).  
 24. A. A. Sidorenko and R. De Renzi, arXiv:0807.0769 (2008).