

Особенности электронной структуры слоистых сверхпроводников RNi_2B_2C , RFe_4Al_8 и $FeSe$

А.В. Логоша, Г.Е. Гречнев, А.А. Лёгенькая, А.С. Панфилов

*Физико-технический институт низких температур им. Б.И. Веркина,
пр. Ленина, 47, г. Харьков, 61103, Украина
E-mail: logosha@ilt.kharkov.ua*

Статья поступила в редакцию 28 октября 2013 г.

Проведены расчеты из первых принципов электронной структуры и ряда термодинамических характеристик слоистых магнитных сверхпроводников систем RNi_2B_2C , RFe_4Al_8 и $FeSe$ в нормальной фазе. Выполнен анализ электронных состояний и взаимодействий, ответственных за электронные, структурные и магнитные свойства исследуемых систем.

Проведено розрахунки з перших принципів електронної структури та ряду термодинамічних характеристик шаруватих магнітних надпровідників систем RNi_2B_2C , RFe_4Al_8 і $FeSe$ в нормальному стані. Проведено аналіз електронних станів та взаємодій, що відповідають за електронні, структурні та магнітні властивості досліджуваних систем.

PACS: 74.20.Pq Расчеты электронной структуры;
74.62.Fj Эффекты давления;
74.70.Dd Тернарные, кватернарные и многокомпонентные соединения (в том числе фазы Шевреля, борокарбиды и т.д.);
74.70.Xa Пниктиды и халькогениды;
75.10.Lp Зонная модель и модель делокализованных электронов.

Ключевые слова: электронная структура, магнитные сверхпроводники, RNi_2B_2C , RFe_4Al_8 , $FeSe$.

1. Введение

Открытие сверхпроводимости в борокарбидах переходных металлов с общей формулой RNi_2B_2C ($R = Y, Dy, Ho, Er, Tm$ или Lu) и ее сосуществование с магнетизмом стимулировало значительный научный интерес к данным системам [1]. Позже сверхпроводимость была также обнаружена в магнитных соединениях YFe_4Al_8 , $LuFe_4Al_8$ и $ScFe_4Al_8$ при температурах ниже 6 К [2,3]. В 2008 г. был открыт новый класс слоистых сверхпроводников на основе железа. Одним из представителей данного класса является соединение $FeSe$, для которого характерны простейшая кристаллическая структура среди новых сверхпроводников на основе железа, а также чрезвычайно большое влияние давления на температуру сверхпроводящего перехода [4–6]. В целом для этих слоистых систем $3d$ -металлов характерно сосуществование магнетизма и сверхпроводимости. Относительная структурная простота соединений RNi_2B_2C , RFe_4Al_8 и $FeSe$ способствует изучению воздействия химического замещения, высокого давления, а также одноосных деформаций на их физические свойства.

Такие исследования могут способствовать выявлению механизма сверхпроводимости в этих системах, содержащих атомы магнитных $3d$ -металлов.

Выяснение микроскопических механизмов, определяющих электрические и магнитные свойства металлических систем, предполагает детальное экспериментальное и теоретическое изучение электронной структуры зоны проводимости. Несмотря на то, что в последние годы были проведены расчеты электронных спектров борокарбидов никеля [7–9] и сверхпроводящего соединения $FeSe$ [10–12], данные об электронной энергетической структуре этих систем все еще немногочисленны и противоречивы. При этом, как было установлено в исследованиях магнитных сверхпроводников методами спектроскопии с угловым разрешением (ARPES) [13], характерной чертой этих систем является наличие специфических особенностей электронной структуры в узком энергетическом интервале — малой окрестности энергии Ферми E_F . В последнее время технологический прогресс в выращивании монокристаллических образцов дал возможность

исследования тонкой структуры электронных энергетических спектров и поверхности Ферми борокарбидов (с помощью эффекта де Гааза–ван Альфена [14,15]) и ARPES [16]), а также соединения FeSe (ARPES, [17]).

Для анализа магнитных и сверхпроводящих свойств соединений $\text{RNi}_2\text{B}_2\text{C}$, RFe_4Al_8 и FeSe, в том числе при воздействии давления, были проведены детальные расчеты из первых принципов их зонной структуры и ряда термодинамических характеристик, а также зависимости этих характеристик от объема и структурных параметров. Результаты расчетов позволили выявить ряд особенностей электронной структуры, которые могут обуславливать проявление нетривиальных структурных, магнитных и сверхпроводящих свойств этих систем.

2. Методика расчетов электронной структуры

Расчеты электронной структуры проводились с использованием модифицированного релятивистского метода LMTO с полным потенциалом (FP-LMTO, реализация RSPt [18–20]) и метода линейаризованных присоединенных плоских волн с полным потенциалом (FP-LAPW, реализация Elk [21]). Обменно-корреляционный потенциал учитывался как в рамках приближения локальной плотности (LDA) [22], так и в приближении обобщенного градиента (GGA) [23] теории функционала плотности (DFT). Для расчетов электронных структур соединений 3d-металлов использовались разложения по сферическим гармоникам базисных волновых функций внутри MT сфер, с сохранением значений главного n и орбитального l квантовых чисел, соответствующих внешним электронным оболочкам атомов. В процессе проведения самосогласованных расчетов кристаллического потенциала состояния ионного остова вычислялись отдельно на каждой итерации, т.е. приближение «замороженного остова» не использовалось. Это позволило существенно повысить точность и надежность расчетов. В рамках используемых методов FP-LMTO и FP-LAPW с полным потенциалом никакие ограничения не накладывались на плотность заряда или потенциал исследуемых систем, что особенно важно для анизотропных слоистых структур исследуемых магнитных сверхпроводников.

В ходе самосогласованных расчетов на каждой итерации при вычислении электронной плотности интегрирование по зоне Бриллюэна сводится к интерполяции значений подынтегрального выражения для конечного числа точек k в неприводимой части зоны Бриллюэна. При этом использовалась эффективная схема так называемых специальных точек [20], фактически сводящаяся к построению кубатурных формул для зоны Бриллюэна с учетом точечной группы симметрии данного кристалла. При вычислении плотности электронных состояний твердых тел $N(E)$, а также

различных магнитных характеристик интегрирование по зоне Бриллюэна проводилось с использованием метода тетраэдров на густой сетке в пространстве квазиимпульсов (см. [20]). Расчеты электронной структуры соединений проводились для наборов параметров кристаллической решетки, которые выбирались близкими к экспериментальным. Вариации параметров кристаллических решеток позволяли имитировать влияние внешнего давления. Таким путем были проведены расчеты уравнений состояния для соединений, т.е. зависимостей полной энергии электронной подсистемы от объема $E(V)$. Теоретические значения равновесных параметров решетки и модулей всестороннего сжатия определены из рассчитанных зависимостей $E(V)$ с применением известного уравнения состояния Мурнана [20].

В настоящей работе были также проведены расчеты электронной структуры соединений во внешнем магнитном поле \mathbf{B} согласно [18,19]. При этом влияние внешнего магнитного поля на электронную структуру парамагнитной фазы учитывалось самосогласованным образом, в рамках локального приближения спиновой плотности LSDA, путем включения в гамильтониан FP-LMTO оператора Зеемана:

$$\mathcal{H}_Z = \mu_B \mathbf{B} \cdot (2\hat{\mathbf{s}} + \hat{\mathbf{l}}), \quad (1)$$

где $\hat{\mathbf{s}}$ — оператор спина, $\hat{\mathbf{l}}$ — оператор орбитального углового момента. Вычисленные во внешнем поле \mathbf{B} индуцированные спиновый и орбитальный магнитные моменты позволили получить соответствующие компоненты тензора магнитной восприимчивости, χ_{spin} и χ_{orb} , путем дифференцирования по полю индуцированных намагниченностей.

3. Электронная структура борокарбидов $\text{RNi}_2\text{B}_2\text{C}$

Кристаллическую структуру борокарбидов (типа $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$, пространственная группа $I4/mmm$) можно представить как модифицированный вариант объемноцентрированной тетрагональной структуры с чередующимися слоями Ni_2B_2 и плоскими сетками Y–C (см. рис. 1). Положение атомов бора над плоскостью иттрий–углерод определяется структурным параметром z , который представляет собой высоту атомов бора над указанной плоскостью Y–C, выраженную в единицах параметра решетки c .

В настоящей работе проведены расчеты из первых принципов электронной структуры, плотности электронных состояний и ряда термодинамических характеристик соединений $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$, $\text{LaNi}_2\text{B}_2\text{C}$ и $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$. Эти соединения содержат немагнитные трехвалентные переходные металлы Y, La и Lu, внешние электронные оболочки которых аналогичны редкоземельным элементам R. Для каждого соединения расчеты электрон-

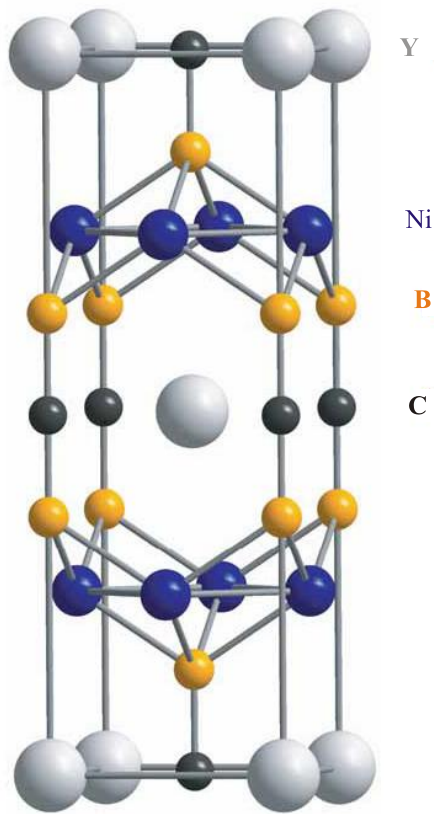


Рис. 1. Кристаллическая структура борокарбида $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$.

ной структуры проводились для ряда параметров решетки, близких к экспериментальным [24]. При этом отношение c/a было фиксированным и соответствовало экспериментальному значению для каждого соединения $\text{RNi}_2\text{B}_2\text{C}$.

Рассчитанные плотности электронных состояний $N(E)$ этих борокарбидов никеля похожи, но отличаются в деталях и положением уровня Ферми E_F (см. рис. 2). Результаты расчетов парциальных плотностей состояний свидетельствуют о сильной гибридизации d -состояний никеля с p -состояниями бора. На рис. 3 представлено вычисленное в данной работе распределение зарядовой плотности в плоскости (100) элементарной ячейки $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$. Наибольшая плотность заряда относится к атомам никеля. На рисунке видна высокая концентрация заряда между атомами бора и никеля, что свидетельствует о ковалентном характере соответствующей химической связи. Ковалентная связь также характерна для вертикальных групп атомов $\text{B}-\text{C}-\text{B}$. С другой стороны, зарядовая плотность атомов Y заметно локализована, и химическая связь Y (или RЗМ) с атомами углерода имеет, скорее, ионный характер.

На рис. 2 видно, что в непосредственной близости от уровня Ферми в плотности электронных состояний сверхпроводящих борокарбидов $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ и $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$ имеется острый пик, тогда как родственный пик в $N(E)$ несверхпроводящего соединения $\text{LaNi}_2\text{B}_2\text{C}$ расположен заметно ниже E_F . Рассчитанная зонная струк-

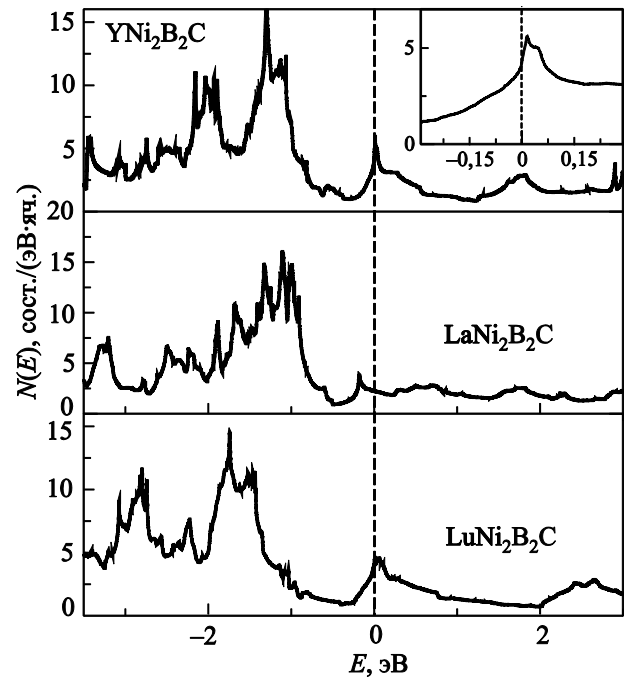


Рис. 2. Плотность электронных состояний $N(E)$ соединений $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$, $\text{LaNi}_2\text{B}_2\text{C}$ и $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$. Уровень Ферми ($E = 0$) отмечен вертикальной линией. На вставке представлена детальная зависимость $N(E)$ для $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$.

тура соединения $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ представлена на рис. 4, где вблизи уровня Ферми можно видеть присутствие квазивырожденных состояний в окрестности точки симметрии Γ и на линии $P-Z$, а также почти бездисперсионной ветви спектра $E(k)$ в направлении $\Gamma-X$. Положение этой ветви соответствует острому пику плотности состояний в окрестности E_F (особенности Ван Хофа на рис. 2). При этом основной вклад в $N(E_F)$ вносят d -состояния слоев никеля.

На рис. 5 представлена вычисленная в данной работе поверхность Ферми (ПФ) соединения $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$, которая хорошо согласуется с данными спектроскопии с угловым разрешением ARPES [16]. Другим подтверждением надежности результатов настоящих расчетов электронной структуры борокарбидов никеля служит описание данных экспериментальных исследований низкотемпературных квантовых осцилляций магнитной восприимчивости — эффекта де Гааза–ван Альфена (дГВА) для соединений $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ и $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$ [14,15]. В частности, путем сопоставления с данными экспериментов для $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ и $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$ установлено, что обнаруженные в [14,15] низкочастотные ветви осцилляций дГВА $F_\alpha \approx 500$ Тл соответствуют сечениям ПФ в окрестности точки симметрии Γ в зоне Бриллюэна (см. зависимости $E(k)$ на рис. 4 и ПФ на рис. 5). Следует отметить, что при сдвиге уровня Ферми менее 0,1 эВ (что соответствует точности расчетов положения энергии Ферми из первых принципов) рассчитанные экстре-

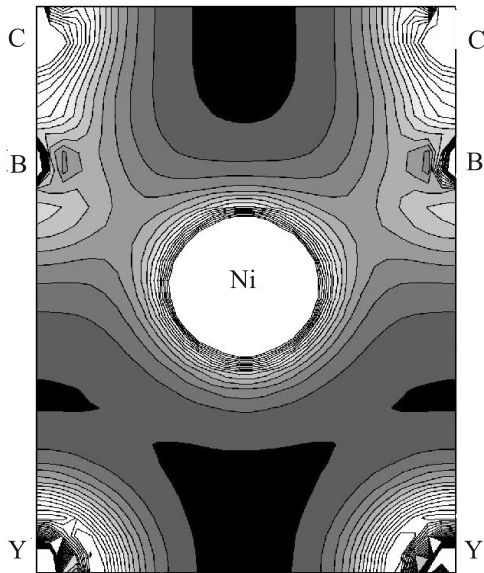


Рис. 3. Сечение зарядовой плотности $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ плоскостью (100) элементарной ячейки.

мальные сечения F_α ПФ соединений $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ и $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$ согласуются с данными [14,15] в пределах погрешности эксперимента. Отношение экспериментальных циклотронных масс к соответствующим расчетным, $m_{\text{exp}}^c/m_{\text{theor}}^c = 1 + \lambda$, для сечений ПФ F_α соединения $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ находится в пределах 1,5–1,7 для различных направлений магнитного поля, что дает разумное значение соответствующей константы многочастичного усиления масс, $\lambda_\alpha \approx 0,6$.

Рассчитанные значения плотностей электронных состояний на уровне Ферми $N(E_F)$ для борокарбидов никеля представлены в табл. 1 и могут быть сопоставлены с имеющимися экспериментальными данными о ко-

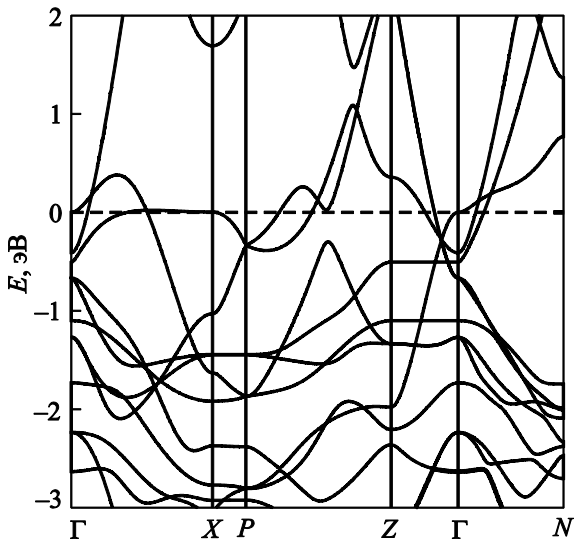


Рис. 4. Зонная структура $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ вдоль направлений симметрии зоны Бриллюэна. Уровень Ферми отмечен горизонтальной пунктирной линией.

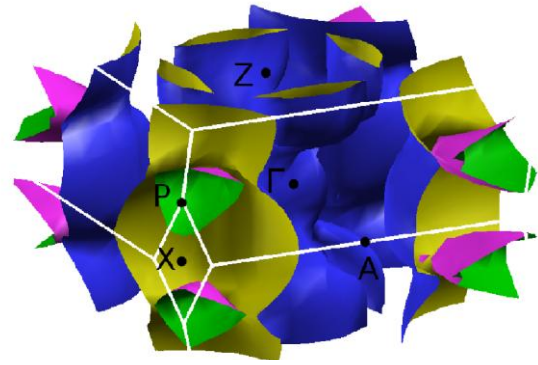


Рис. 5. Рассчитанная поверхность Ферми соединения $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$.

эффициентах электронной теплоемкости γ_{exp} [25]. При этом отличие γ_{theor} и γ_{exp} обычно объясняют перенормировкой эффективных масс одноэлектронного спектра вследствие электрон-фононного взаимодействия:

$$\gamma_{\text{exp}} = (1 + \lambda)\gamma_{\text{theor}}, \quad (2)$$

что дает возможность определить соответствующий параметр перенормировки λ (см. табл. 1).

На основании расчетных и экспериментальных данных из табл. 1 проведена оценка температур сверхпроводящего перехода для исследуемых борокарбидов никеля с использованием формулы Макмиллана [27]:

$$T_c = \frac{\Theta_D}{1,45} \exp \left[-\frac{1,04(1 + \lambda)}{\lambda - \mu^*(1 + 0,62\lambda)} \right], \quad (3)$$

где Θ_D — температура Дебая, λ — константа электрон-фононного взаимодействия, μ^* — кулоновский псевдопотенциал Мореля–Андерсона. Значение μ^* бралось равным 0,13, принятым для переходных металлов [27]. Таким образом, используя экспериментальные значения температур Дебая Θ_D и оцененные величины λ , получены значения T_c , хорошо согласующиеся с экспериментальными данными для $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ и $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$ (см. табл. 1). Отличие оценки T_c от эксперимента для $\text{LaNi}_2\text{B}_2\text{C}$ может быть обусловлено как погрешностями определения γ_{exp} и $N(E_F)$, так и большим спин-флуктуационным вкладом λ_{sf} в параметр перенормировки эффективных масс в (2):

$$\lambda = \lambda_{\text{el-ph}} + \lambda_{sf}, \quad (4)$$

что может объяснить заметно меньшее значение $\lambda_{\text{el-ph}}$. Тем не менее данные в табл. 1 в целом свидетельствуют в пользу электрон-фононного механизма сверхпроводимости типа БКШ в борокарбидах никеля с $\lambda \approx 1$.

Расчеты методом FP-LMTO с включением оператора Зеемана (1) индуцированных полем спиновых и орбитальных (ван-флековских) магнитных моментов бы-

Таблица 1. Термодинамические характеристики борокарбидов RNi₂B₂C (R = Y, La, Lu)

Соединение	$V, \text{Å}^3$	$N(E_F)$, сост./(\text{эВ}\cdot\text{яч.})	$d \ln N(E_F)/(d \ln V)$	γ_{exp} , мДж/(моль\cdotК ²)	Θ_D , К	λ	$T_{c \text{ exp}}$, К	$T_{c \text{ theor}}$, К
YNi ₂ B ₂ C	65,9	4,30	0,93	18,2	490	0,8	15,6	15,3
LaNi ₂ B ₂ C	70,7	2,24	0,86	8,4	495	0,6	–	6,5
LuNi ₂ B ₂ C	63,8	4,07	0,83	19,5	360	1,0	16,6	17,8

Примечание: V — объем элементарной ячейки, $N(E_F)$ — плотность электронных состояний на уровне Ферми, γ — коэффициент электронной теплоемкости (из [25]), Θ_D — температура Дебая (из [25]), λ — параметр перенормировки эффективных масс, T_c — температура перехода в сверхпроводящее состояние (из [25,26]).

ли проведены для соединений YNi₂B₂C, LaNi₂B₂C и LuNi₂B₂C во внешнем магнитном поле $B = 10$ Тл. Для тетрагональной кристаллической структуры соответствующие вклады в магнитную восприимчивость, χ_{spin} и χ_{orb} , рассчитаны для внешнего поля, направленного вдоль оси c . В табл. 2 приведены рассчитанные для YNi₂B₂C, LaNi₂B₂C и LuNi₂B₂C значения магнитной восприимчивости ($\chi_{\text{theor}} = \chi_{\text{spin}} + \chi_{\text{orb}}$) в сопоставлении с имеющимися экспериментальными данными.

Таблица 2. Магнитная восприимчивость борокарбидов RNi₂B₂C (R = Y, La, Lu)

Соединение	χ_{spin}	χ_{orb}	χ_{theor}	χ_{exp}	$\frac{d \ln \chi_{\text{theor}}}{d \ln V}$
	10^{-4} эме/моль				
YNi ₂ B ₂ C	1,35	0,87	2,22	2,0 [28]	1,24
LaNi ₂ B ₂ C	0,96	0,72	1,68	1,0 [28]	1,83
LuNi ₂ B ₂ C	1,29	0,73	2,02	1,9 [29]	1,27

В общем виде полная восприимчивость в отсутствие спонтанного магнитного момента может быть выражена в виде слагаемых [18,19]

$$\chi_{\text{tot}} = \chi_{\text{spin}} + \chi_{\text{orb}} + \chi_{\text{dia}} + \chi_L, \quad (5)$$

которые представляют соответственно спиновую восприимчивость Паули (χ_{spin}), орбитальный парамагнетизм Ван Флека (χ_{orb}), ланжевеновский диамагнетизм электронных оболочек ионов (χ_{dia}), а также орбитальный диамагнетизм электронов проводимости (χ_L). Из табл. 2 видно, что спиновый вклад и орбитальный вклад Ван Флека являются определяющими, причем χ_{orb} дает существенный вклад в полную парамагнитную восприимчивость борокарбидов. Теоретический расчет диамагнетизма Ландау χ_L для многозонного закона дисперсии электронов проводимости представляет собой весьма сложную процедуру [18,19], однако близость рассчитанных парамагнитных вкладов в χ с экспериментальными значениями восприимчивости YNi₂B₂C и LuNi₂B₂C (см. табл. 2) позволяет предполагать, что в этих сверхпроводящих системах диамагнитные вклады в (5) незначительны.

Отметим, что рассчитанные значения магнитообъемного эффекта $d \ln \chi_{\text{theor}}/d \ln V$ в борокарбидах никеля (табл. 2) заметно превосходят соответствующие параметры для парамагнетизма Паули (см. объемные производные плотности электронных состояний на уровне Ферми в табл. 1) и качественно согласуются с экспериментальными значениями $d \ln \chi/d \ln V$ для классических сверхпроводящих переходных металлов — ванадия, ниобия и тантала (1,4; 1,7 и 1,1 соответственно [30,31]).

4. Электронная структура соединений RFe₄Al₈

Соединения RFe₄Al₈ имеют объемно-центрированную тетрагональную кристаллическую структуру типа ThMn₁₂, которая относится к пространственной группе симметрии $I4/mmm$ [32]. В случае немагнитных трехвалентных переходных металлов (R = Sc, Y, Lu) в соединениях RFe₄Al₈ была установлена тенденция к антиферромагнитному упорядочению моментов железа, хотя в литературе имеются весьма противоречивые экспериментальные данные о характере и температуре упорядочения, а также о величинах магнитных моментов (см. [2,3,32–34] и ссылки в этих работах).

В отличие от борокарбидов никеля, в литературе практически отсутствуют данные расчетов электронной структуры соединений RFe₄Al₈. В работе [33] основное внимание уделено расчетам магнитных моментов ионов железа в магнитоупорядоченной фазе YFe₄Al₈. В настоящей работе проведены расчеты из первых принципов электронной структуры соединений YFe₄Al₈, ScFe₄Al₈ и LuFe₄Al₈ в парамагнитной (PM), ферромагнитной (FM) и антиферромагнитной (AFM) фазах.

На рис. 6 представлена рассчитанная плотность электронных состояний соединения YFe₄Al₈ в парамагнитной фазе. Плотности состояний $N(E)$ изоэлектронных соединений ScFe₄Al₈ и LuFe₄Al₈ весьма похожи и отличаются незначительными деталями. Вычисленные значения плотностей состояний для этих соединений на уровне Ферми приведены в табл. 3, причем доминирующий вклад в $N(E_F)$ дают d -состояния железа. Как видно на рис. 6, для PM фазы соединения YFe₄Al₈ уровень Ферми расположен на крутом участке плотности состояний, где $N(E)$ быстро растет с энергией в самой

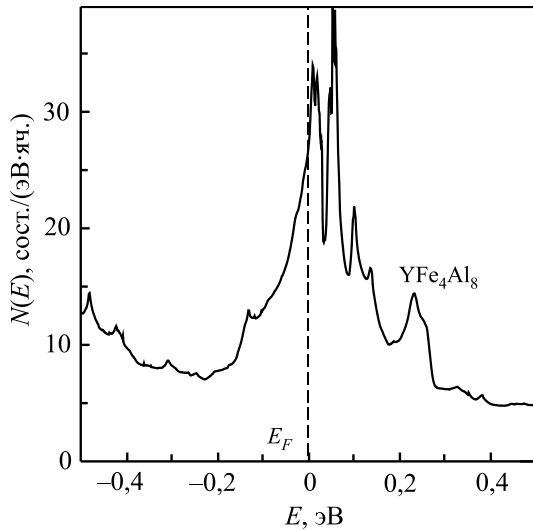


Рис. 6. Плотность электронных состояний $N(E)$ соединения YFe_4Al_8 в парамагнитной фазе. Уровень Ферми ($E = 0$) отмечен вертикальной линией.

непосредственной близости ($\sim 0,01$ эВ) от острого пика плотности электронных состояний.

При магнитном упорядочении происходит расщепление по спину состояний пика $N(E)$ на рис. 6 и формирование магнитных моментов на атоме железа. Как видно из табл. 3, это сопровождается заметным снижением $N(E_F)$ для ферромагнитной и антиферромагнитной фаз RFe_4Al_8 . Различие величин магнитных моментов на атоме железа для FM и AFM фаз оказалось незначительным в случае $LuFe_4Al_8$ и более заметным в $ScFe_4Al_8$. При этом для всех трех исследуемых в данной работе соединений RFe_4Al_8 минимум полной энергии достигается при антиферромагнитном упорядочении моментов Fe в базисной плоскости вдоль направлений типа $[100]$. Расчетные значения магнитных моментов из табл. 3 качественно согласуются с данными эксперимента [34] для $LuFe_4Al_8$ ($\approx 1,3 \mu_B$), а также расчетов [33] для YFe_4Al_8 ($\approx 1,25 \mu_B$).

Таблица 3. Плотности электронных состояний на уровне Ферми и магнитные моменты атомов железа соединений RFe_4Al_8 ($R = Sc, Y, Lu$) в парамагнитной (PM), ферромагнитной (FM) и антиферромагнитной (AFM) фазах

Соединение	$N(E_F)$, сост./(\(\text{эВ}\cdot\text{яч.}\))			M , μ_B /(ат. Fe)	
	PM	FM	AFM	FM	AFM
$ScFe_4Al_8$	25,2	10,5	14,5	1,20	1,17
YFe_4Al_8	26,5	8,4	14,7	1,27	1,25
$LuFe_4Al_8$	27,0	11,5	14,3	1,24	1,22

Расчитанное значение плотности электронных состояний на уровне Ферми для AFM фазы $LuFe_4Al_8$, $N(E_F) = 14,3$ сост./(\(\text{эВ}\cdot\text{яч.}\)), может быть сопоставлено с экспериментальными данными для коэффициента

электронной теплоемкости в этом соединении, $\gamma_{\text{exp}} = 70$ мДж/(моль·К²) [2]. Согласно (2), соответствующий параметр перенормировки эффективных масс одноэлектронного спектра составляет $\lambda \approx 1$, что качественно согласуется с наблюдением сверхпроводимости в $LuFe_4Al_8$ [2,3]. Следует, однако, учитывать вклад в λ и спин-флуктуационного слагаемого в (4), которое может быть достаточно большим для систем с высокими значениями $N(E_F)$ [19]. В силу этого вопрос о природе сверхпроводимости в соединениях RFe_4Al_8 остается открытым.

5. Электронная структура соединения FeSe

Расчеты электронной структуры FeSe проводились для тетрагональной структуры $P4/nmm$, а также орторомбической структуры $Cmma$, которые соответствуют немагнитной сверхпроводящей фазе. Параметры кристаллической решетки соединения FeSe взяты из работ [4,35,36]. Рассчитанная в настоящей работе плотность электронных состояний тетрагонального FeSe представлена на рис. 7, при этом доминирующий вклад в $N(E_F)$ дают $3d$ -состояния железа.

Как видно на рис. 7, уровень Ферми расположен в непосредственной близости ($\sim 0,1$ эВ) от острого пика плотности электронных состояний. Аналогичная особенность $N(E)$ вблизи E_F имеет место и в орторомбической фазе FeSe. Необходимо отметить, что в рамках DFT расчетов из первых принципов тонкие детали спектра $E(k)$, в частности положение критических точек спектра относительно E_F , могут быть достоверно определены с точностью не более 0,1 эВ.

Расчитанная в данной работе поверхность Ферми FeSe представлена на рис. 8 и качественно согласуется с результатами расчетов [10] и экспериментальными данными ARPES [17]. Поверхность Ферми состоит из двух гофрированных электронных цилиндров, центрированных в точке M зоны Бриллюэна, а также трех концентрических дырочных листов, окружающих точку симметрии Γ . Электронные и дырочные листы ПФ соединения FeSe связаны нестинг-вектором $\mathbf{Q} = (\pi, \pi, 0)$, и такой нестинг ПФ способствует проявлению антиферромагнитных спиновых флуктуаций [10].

Согласно результатам проведенных расчетов электронной структуры и магнитной восприимчивости в нормальном состоянии во внешнем магнитном поле, соединение FeSe очень близко к магнитной неустойчивости с доминирующим обменно-усиленным спиновым парамагнетизмом χ_{spin} . В рамках модели Стонера обменно-усиленный паулиевский спиновый вклад в магнитную восприимчивость можно представить в виде $\chi_{\text{Ston}} = S\mu_B^2 N(E_F)$, где S — фактор Стонера, $N(E_F)$ — плотность состояний на уровне Ферми, μ_B — магнетон Бора. Рассчитанное значение плотности электронных состояний на уровне Ферми для FeSe,

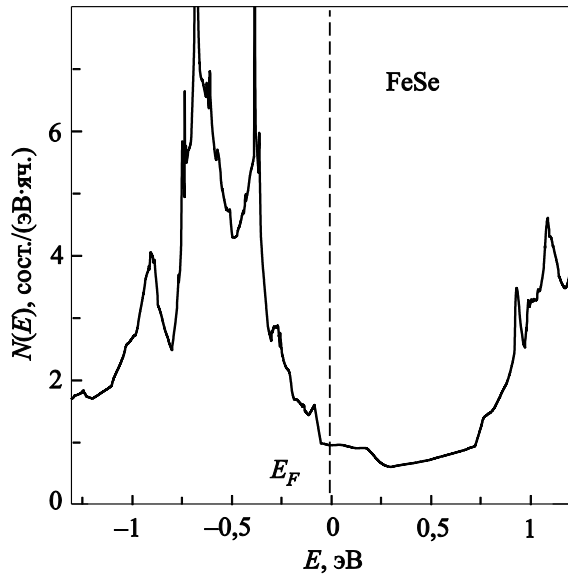


Рис. 7. Плотность электронных состояний $N(E)$ соединения $FeSe$. Уровень Ферми ($E = 0$) отмечен вертикальной линией.

с учетом погрешности определения параметров решетки, составляет $N(E_F) \simeq 1$ сост./($\text{эВ} \cdot \text{яч.}$). Используя экспериментальное значение восприимчивости $FeSe$ в области низких температур, $\chi \simeq 1,6 \cdot 10^{-4}$ эме/моль [37], получаем оценку фактора Стонера: $S \simeq 5$.

Расчетное $N(E_F)$ также может быть сопоставлено с экспериментальными данными о коэффициенте электронной теплоемкости в $FeSe$, $\gamma_{\text{exp}} = 5,73$ мДж/(моль $\cdot K^2$) [38]. Согласно (2), соответствующий параметр перенормировки эффективных масс одноэлектронного спектра составляет $\lambda \simeq 1,4$. Если предположить возможность перехода $FeSe$ в сверхпроводящее состояние при 8 К в рамках формализма (3), то, с использованием экспериментального значения $\Theta_D = 210$ К из [38], можно оценить соответствующее значение параметра электрон-фононного взаимодействия, $\lambda_{\text{el-ph}} \simeq 0,9$. Следует, однако, учитывать вклад в λ и спин-флуктуационного слагаемого, что, согласно (4), дает оценку $\lambda_{\text{sf}} \simeq 0,5$.

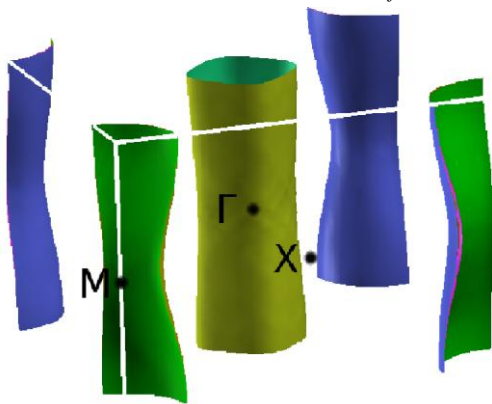


Рис. 8. Поверхность Ферми соединения $FeSe$. Представлены внешние квазицилиндрические листы ПФ около точек симметрии M и Γ зоны Бриллюэна.

Обнаруженное экспериментально значительное влияние давления на температуру сверхпроводящего перехода [4,5], а также на магнитную восприимчивость χ $FeSe$ [37], свидетельствует о существенных изменениях электронной структуры под действием давления. Для выяснения характера этих изменений проведена оптимизация геометрии тетрагональной структуры $P4/nmm$ для $FeSe$ в рамках приближения GGA [23] и программы Elk [21]. Таким путем была рассчитана зависимость от давления параметров кристаллической решетки, в частности установлен рост под давлением относительной высоты Z атомов селена над плоскостью атомов железа. Эти результаты качественно согласуются с экспериментальными данными [35,36], а также с результатами DFT оптимизации параметров решетки $FeSe$ в [39], выполненной в приближении LDA с использованием псевдопотенциальных программ Quantum Espresso и ABINIT.

С учетом установленных зависимостей параметров решетки $FeSe$ под давлением в настоящей работе рассчитано поведение плотности электронных состояний на уровне Ферми $N(E_F, P)$, представленное на рис. 9. Отметим, что рассчитанное в приближении GGA [23] значение $N(E_F, P = 0)$ примерно в 1,5 раза превосходит соответствующее значение на рис. 7, вычисленное в приближении LDA [22]. Рассчитанное для области малых давлений (0–0,3 ГПа, см. рис. 9) значение $d \ln N(E_F)/dP \simeq 2,7 \cdot 10^{-2}$ ГПа $^{-1}$ качественно согласуется с экспериментальным значением барической производной магнитной восприимчивости в области низких температур, $d \ln \chi/dP \simeq 10 \cdot 10^{-2}$ ГПа $^{-1}$ ($0 < P < 0,2$ ГПа [37]), с учетом фактора обменного усиления Стонера ($S \simeq 5$). В целом наблюдаемое в эксперименте [37] значительное положительное воздействие давления на χ в $FeSe$ при низких температурах связано с заметным возрастанием внутреннего структурного параметра Z под давлением.

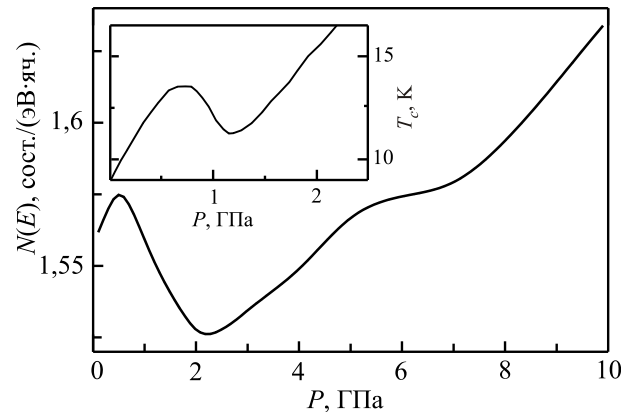


Рис. 9. Зависимость плотности электронных состояний на уровне Ферми $N(E_F)$ соединения $FeSe$ от давления. На вставке представлена экспериментальная зависимость T_c $FeSe$ от давления из [6].

Необходимо отметить, что рассчитанная зависимость $N(E_F, P)$ на рис. 9 качественно коррелирует с характерным немонотонным поведением температуры сверхпроводящего перехода соединения FeSe в широком интервале давлений (см. рис. 2 в работе [6]). Такое согласие может свидетельствовать в пользу как БКШ механизма сверхпроводимости, так и альтернативных механизмов, которые могли бы соответствующим образом включать плотность электронных состояний на уровне Ферми.

Заключение

Рассчитанные в настоящей работе электронные структуры и поверхности Ферми слоистых сверхпроводников согласуются с данными экспериментальных исследований электронных спектров методами ARPES ($\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ и FeSe) и дГВА ($\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ и $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$). Результаты расчетов плотности электронных состояний $\text{RNi}_2\text{B}_2\text{C}$, RFe_4Al_8 и FeSe свидетельствуют, что в этих системах энергия Ферми E_F расположена в окрестности ярко выраженных пиков в $N(E)$. Необходимо отметить, что близость особенности Ван Хофа к уровню Ферми рассматривается как ключевой компонент для реализации сверхпроводимости в соединениях $3d$ -металлов [13]. Хотя для всех трех систем основной вклад в плотность состояний в окрестности уровня Ферми дают квазидвумерные слои атомов $3d$ -металлов, никеля и железа, характер зависимостей $N(E)$ существенно различается. Если в соединениях RFe_4Al_8 уровень Ферми расположен вблизи пика $N(E)$ и в области высоких значений плотности электронных состояний, то в соединениях $\text{RNi}_2\text{B}_2\text{C}$ и FeSe уровень Ферми находится фактически в области «псевдощели» электронного спектра со сравнительно невысокими значениями $N(E_F)$.

На основе результатов расчетов электронной структуры проведен анализ экспериментальных данных об электронной теплоемкости ($\text{RNi}_2\text{B}_2\text{C}$, RFe_4Al_8 , FeSe) и циклотронных массах (эффект дГВА в $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ и $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$). Полученные оценки перенормировки эффективных масс электронов проводимости свидетельствуют о возможности реализации электрон-фононного механизма сверхпроводимости в этих системах с $\lambda_{\text{el-ph}} \simeq 1$. Наряду с этим, проведенные оценки указывают и на заметный вклад электрон-парамагнетонных (спин-флуктуационных) взаимодействий в λ , что согласуется с близостью соединений $\text{RNi}_2\text{B}_2\text{C}$, RFe_4Al_8 и FeSe к магнитному упорядочению.

В работе продемонстрировано, что имеющиеся экспериментальные данные о сильной зависимости от давления магнитной восприимчивости и температуры перехода в сверхпроводящее состояние в FeSe обусловлены возрастанием плотности электронных состояний на уровне Ферми под давлением. В целом экспериментально установленная немонотонная зависимость тем-

пературы сверхпроводящего перехода от давления в FeSe качественно коррелирует с рассчитанным поведением плотности электронных состояний на уровне Ферми в широком интервале давлений (рис. 9).

Авторы посвящают работу 60-й годовщине основополагающей статьи И.М. Лифшица и А.М. Косевича по исследованиям электронной энергетической структуры и поверхности Ферми металлических соединений.

Работа выполнена при поддержке гранта НАНУ-РФФИ 01-02-12, а также с использованием вычислительных ресурсов грид-кластера ФТИИТ им. Б.И. Веркина НАН Украины, Харьков.

1. K.-H. Müller, M. Schneider, G. Fuchs, and S.-L. Drechsler, in: *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earth*, Elsevier, Vol. 38, Chap. 239 (2008), p. 175.
2. А.М. Гуревич, В.М. Дмитриев, В.Н. Еропкин, Л.А. Ищенко, Н.Н. Пренцлау, Л.В. Шлык, *ФНТ* **25**, 15 (1999) [*Low Temp. Phys.* **25**, 10 (1999)].
3. В.М. Дмитриев, Н.Н. Пренцлау, И.В. Золочевский, Л.А. Ищенко, Б.Я. Котур, В. Суски, Е. Талик, А.В. Терехов, *ФНТ* **29**, 1189 (2003) [*Low Temp. Phys.* **29**, 901 (2003)].
4. Y. Mizuguchi and Y. Takano, *J. Phys. Soc. Jpn.* **79**, 102001 (2010).
5. J. Wen, G. Xu, G. Gu, J.M. Tranquada, and R.J. Birgeneau, *Rep. Prog. Phys.* **74**, 124503 (2011).
6. M. Bendele, A. Ichsanow, Yu. Pashkevich, L. Keller, Th. Strassle, A. Gusev, E. Pomjakushina, K. Conder, R. Khasanov, and H. Keller, *Phys. Rev. B* **85**, 064517 (2012).
7. А.Л. Ивановский, *Успехи химии* **67**, 403 (1998).
8. M. Divis, K. Schwarz, P. Blaha, G. Hilscher, H. Michor, and S. Khmelevskiy, *Phys. Rev. B* **62**, 6774 (2000).
9. А.О. Шориков, V.I. Anisimov, and M. Sigrist, *J. Phys.: Condens. Matter* **18**, 5973 (2006).
10. A. Subedi, L. Zhang, D.J. Singh, and M.H. Du, *Phys. Rev. B* **78**, 134514 (2008).
11. K.-W. Lee, V. Pardo, and W.E. Pickett, *Phys. Rev. B* **78**, 174502 (2008).
12. M.V. Sadvskii, E.Z. Kuchinskii, and I.A. Nekrasov, *J. Magn. Magn. Mater.* **324**, 3481 (2012).
13. А.А. Кордюк, *Fiz. Nizk. Temp.* **38**, 1119 (2012) [*Low Temp. Phys.* **38**, 901 (2012)].
14. G. Goll, M. Heinecke, A.G.M. Jansen, W. Joss, L. Nguyen, E. Steep, K. Winzer, and P. Wyder, *Phys. Rev. B* **53**, R8871 (1996).
15. B. Bergk and J. Wosnitza, *Fiz. Nizk. Temp.* **35**, 872 (2009) [*Low Temp. Phys.* **35**, 687 (2009)].
16. T. Baba, T. Yokoya, S. Tsuda, T. Watanabe, M. Nohara, H. Takagi, T. Oguchi, and S. Shin, *Phys. Rev. B* **81**, 180509(R) (2010).
17. J. Maletz, V.B. Zabolotnyy, D.V. Evtushinsky, S. Thirupathiah, A.U.B. Wolter, L. Harnagea, A.N. Yaresko, A.N. Vasiliev, D.A. Chareev, E.D.L. Rienks, B. Büchner, and S.V. Borisenko, *arXiv:1307.1280 [cond-mat.supr-con]* (2013).

18. G.E. Grechnev, R. Ahuja, and O. Eriksson, *Phys. Rev. B* **68**, 64414 (2003).
19. G.E. Grechnev, *Fiz. Nizk. Temp.* **35**, 812 (2009) [*Low Temp. Phys.* **35**, 638 (2009)].
20. J.M. Wills, M. Alouani, P. Andersson, A. Delin, O. Eriksson, and A. Grechnev, in: *Springer Series in Solid-State Sciences*, Springer Verlag, Berlin, Vol. 167 (2010).
21. <http://elk.sourceforge.net/>
22. U. von Barth and L. Hedin, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **5**, 1629 (1972).
23. J.P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
24. J.W. Lynn, S. Skanthakumar, Q. Huang, S.K. Sinha, Z. Hossain, L.C. Gupta, R. Nagarajan, and C. Godart, *Phys. Rev. B* **55**, 6584 (1997).
25. H. Michor, T. Holubar, C. Dusek, and G. Hilsher, *Phys. Rev. B* **52**, 16165 (1995).
26. D.R. Sanchez, S.L. Bud'ko, and E.M. Baggio-Saitovitch, *J. Phys.: Condens. Matter* **12**, 9941 (2000).
27. W.L. McMillan, *Phys. Rev.* **167**, 331 (1968).
28. I.R. Fisher, J.R. Cooper, and R.J. Cava, *Phys. Rev. B* **52**, 15086 (1995).
29. C.C. Lai, M.S. Lin, Y.B. You, and H.C. Ku, *Phys. Rev. B* **51**, 420 (1995).
30. E. Fawcett, *Phys. Rev. B* **2**, 1604 (1970).
31. E. Fawcett and V. Pluzhnikov, *Physica B* **119**, 161 (1983).
32. H. Misiorek, J. Stepien-Damm, W. Suski, E. Talik, B.Y. Kotur, and V.M. Dmitriev, *J. Alloys Comp.* **363**, 78 (2004).
33. C. Cardoso, T. Gasche, and M. Godinho, *J. Phys.: Condens. Matter* **18**, 8817 (2006).
34. J.A. Paixao, M. Ramos Silva, J.C. Waerenborgh, A.P. Goncalves, G.H. Lander, P.J. Brown, M. Godinho, and P. Burllet, *Phys. Rev. B* **63**, 054410 (2001).
35. J.N. Millican, D. Phelan, E.L. Thomas, J.B. Leao, and E. Carpenter, *Solid State Commun.* **149**, 707 (2009).
36. R.S. Kumar, Y. Zhang, S. Sinogeikin, Y. Xiao, S. Kumar, P. Chow, A.L. Cornelius, and C. Chen, *J. Phys. Chem. B* **114**, 12597 (2010).
37. G.E. Grechnev, A.S. Panfilov, V.A. Desnenko, A.V. Fedorchenko, S.L. Gnatchenko, D.A. Chareev, O.S. Volkova, and A.N. Vasiliev, *J. Phys.: Condens. Matter* **25**, 046004 (2013).
38. J.Y. Lin, Y.S. Hsieh, D.A. Chareev, A.N. Vasiliev, Y. Parsons, and H.D. Yang, *Phys. Rev. B* **84**, 220507(R) (2011).
39. A. Ciechan, M.J. Winiarski, and M. Samsel-Czekala, *Acta Phys. Polonica A* **121**, 820 (2012).

Features of electronic structure of layered superconductors $\text{RNi}_2\text{B}_2\text{C}$, RFe_4Al_8 , and FeSe

A.V. Logosha, G.E. Grechnev, A.A. Lyogenkaya, and A.S. Panfilov

The first-principles calculations of electronic structure and a number of thermodynamical characteristics were performed for layered magnetic superconducting systems $\text{RNi}_2\text{B}_2\text{C}$, RFe_4Al_8 and FeSe in the normal state. The analysis of electronic states and interactions responsible for the structural and magnetic properties of the investigated systems was carried out.

PACS: 74.20.Pq Electronic structure calculations;
 74.62.Fj Effects of pressure;
 74.70.Dd Ternary, quaternary, and multinary compounds (including Chevrel phases, borocarbides, etc.);
 74.70.Xa Pnictides and chalcogenides;
 75.10.Lp Band and itinerant models.

Keywords: electronic structure, magnetic superconductors, $\text{RNi}_2\text{B}_2\text{C}$, RFe_4Al_8 , FeSe .