

ВЛИЯНИЕ ИЗОСТРУКТУРНЫХ ЗАМЕЩЕНИЙ И ВАКАНСИЙ НА ЭЛЕКТРОННУЮ СТРУКТУРУ LaFeAsO

©2014 М. Д. Манякин, О. И. Дубровский

Воронежский государственный университет, Университетская площадь, 1, 394006 Воронеж, Россия
e-mail: mdm0103@bk.ru

Поступила в редакцию 18.06.2014 г.

Аннотация. В рамках метода линейаризованных присоединенных плоских волн с использованием программного пакета WIEN2k проведен расчет электронной энергетической структуры $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ ($x = 0, 0.125$) и $\text{LaFeAsO}_{0.875}$. Допирование атомами фтора и введение вакансий моделировалось с использованием $2 \times 2 \times 1$ суперъячеек. Получены полные и локальные парциальные плотности электронных состояний. Для LaFeAsO вычислен рентгеновский эмиссионный Fe $L_{2,3}$ -спектр. Проведен анализ влияния примеси фтора и кислородных вакансий на электронное строение LaFeAsO . Показано, что оба фактора приводят к увеличению плотности состояний на уровне Ферми.

Ключевые слова: LaFeAsO , сверхпроводимость, метод ЛППВ, программный пакет WIEN2k, суперъячейка, зонная структура, плотность электронных состояний.

ВВЕДЕНИЕ

С момента обнаружения в 2008 г. сверхпроводимости в оксиарсениде железа и лантана LaFeAsO [1] известен новый класс высокотемпературных сверхпроводников — слоистые соединения на основе железа. Вслед за LaFeAsO в течение нескольких лет было синтезировано множество родственных сверхпроводящих материалов, в которых достигнута критическая температура (T_c) в 55 К [2]. При этом оказалось, что величина T_c в этих сверхпроводниках может быть повышена путем определенных изменений в их химическом составе. Так, к существенному увеличению T_c в LaFeAsO приводит удаление части атомов кислорода [3], или их замещение на атомы фтора [1].

Целью данной работы являлось исследование тех изменений в электронном строении LaFeAsO , которые происходят при введении в кристаллическую структуру атомов фтора, а также образовании вакансий по кислороду. Для этого нами был проведен расчет зонной структуры и плотностей электронных состояний (ПЭС) монокристаллических LaFeAsO , $\text{LaFeAsO}_{0.875}\text{F}_{0.125}$ и $\text{LaFeAsO}_{0.875}$.

МЕТОД И ДЕТАЛИ РАСЧЕТА

LaFeAsO имеет тетрагональную структуру с пространственной группой симметрии $R4/nmm$. Кристаллическая структура (рис. 1) этого матери-

ала формируется чередующимися FeAs-слоями, разделенными слоями LaO.

Электронная структура исследуемых в работе соединений рассчитывалась с помощью программного пакета WIEN2k [4], в основе которого лежит полнопотенциальный метод ЛППВ. В качестве входных данных использовались значения параметров решетки (табл. 1), полученные в эксперименте [5] по дифракции нейтронов. Влияние допирования и введения вакансий на электронную структуру LaFeAsO моделировалось с использованием $2 \times 2 \times 1$ суперъячеек [6]. При этом параметры решетки выбирались такими же, как и для кристалла стехиометрического состава.

Таблица 1. Координаты неэквивалентных атомов LaFeAsO в единицах параметров тетрагональной решетки $a=b=4.03007\text{Å}$; $c=8.7368\text{Å}$ [5]

Атом	x/a	y/b	z/c
La	0.25	0.25	0.1418
Fe	0.75	0.25	0.5
As	0.25	0.25	0.6507
O	0.75	0.25	0

При расчете электронной структуры параметр $R_{\text{mt}}K_{\text{max}}$ определяющий число базисных функций,

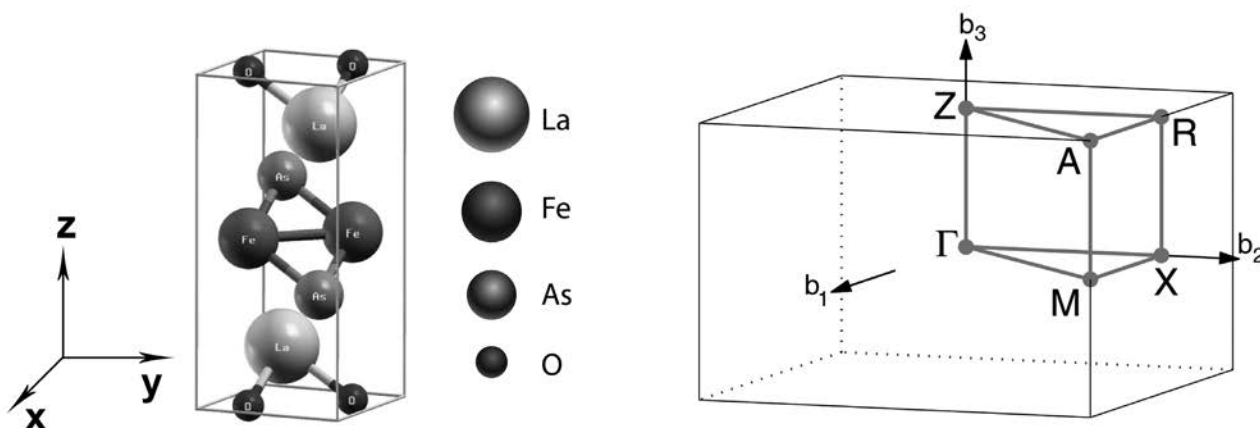


Рис. 1. Элементарная ячейка и первая зона Бриллюэна для LaFeAsO

был равен 7, а сам зонный расчёт проводился на сетке из 1000 точек k для элементарной ячейки и 200 точек для суперъячейки. Возможность такого уменьшения числа точек без потери точности объясняется тем, что при использовании суперъячейки зона Бриллюэна оказывается значительно меньше по размерам, чем в случае элементарной ячейки. По результатам расчетов зонной структуры были вычислены полные, а также локальные парциальные плотности электронных состояний для всех атомов в элементарной ячейке. Для LaFeAsO был также рассчитан рентгеновский эмиссионный Fe $L_{2,3}$ -спектр.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Зонная структура LaFeAsO приведена на рис. 2. Видно, что валентная зона состоит из двух областей, разделенных узкой непрямой щелью (~ 0.1 эВ) при -2 эВ. Дно валентной полосы наблюдается в точке Z зоны Бриллюэна (рис. 1) при энергии -5.4 эВ. Отметим, что энергетические зоны вблизи уровня Ферми (E_F) почти не имеют дисперсии в направлениях ΓZ и AM , из чего можно сделать вывод о довольно слабом взаимодействии между атомными слоями в кристаллической структуре.

Расчитанные ПЭС монокристаллического LaFeAsO приведены на рис. 3. Анализ распределения парциальных вкладов отдельных атомов показывает, что нижняя часть валентной зоны (в интервале от -5.5 до -2.0 эВ) образована главным образом, сначала $2p$ -состояниями кислорода, а затем, по мере увеличения энергии, сравнимый с ними вклад начинают давать гибридные Fe $3d$ - и As $4p$ -состояния. Верхняя часть валентной зоны (от -1.9 эВ до E_F) и дно зоны проводимости практически полностью определяются $3d$ -состо-

яниями атомов железа. Состояния лантана не вносят сколько-нибудь значительного вклада в рассматриваемой энергетической области.

С целью оценки достоверности результатов проводимого в работе моделирования, для стехиометрического LaFeAsO (для которого в литературе имеются соответствующие экспериментальные результаты) нами был вычислен рентгеновский эмиссионный Fe $L_{2,3}$ -спектр. Рассчитанный спектр, а также спектр, полученный экспериментально в [7], совмещенные по уровню Ферми, приведены

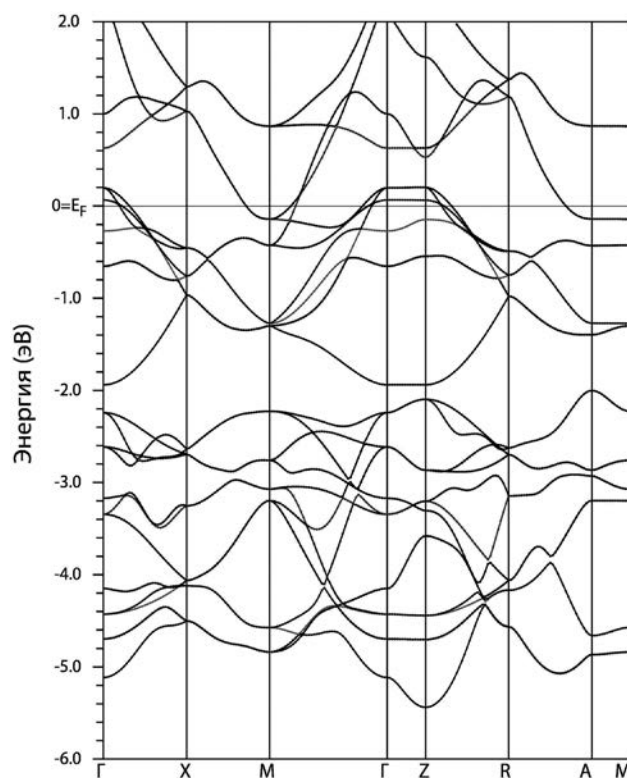


Рис. 2. Зонная структура LaFeAsO

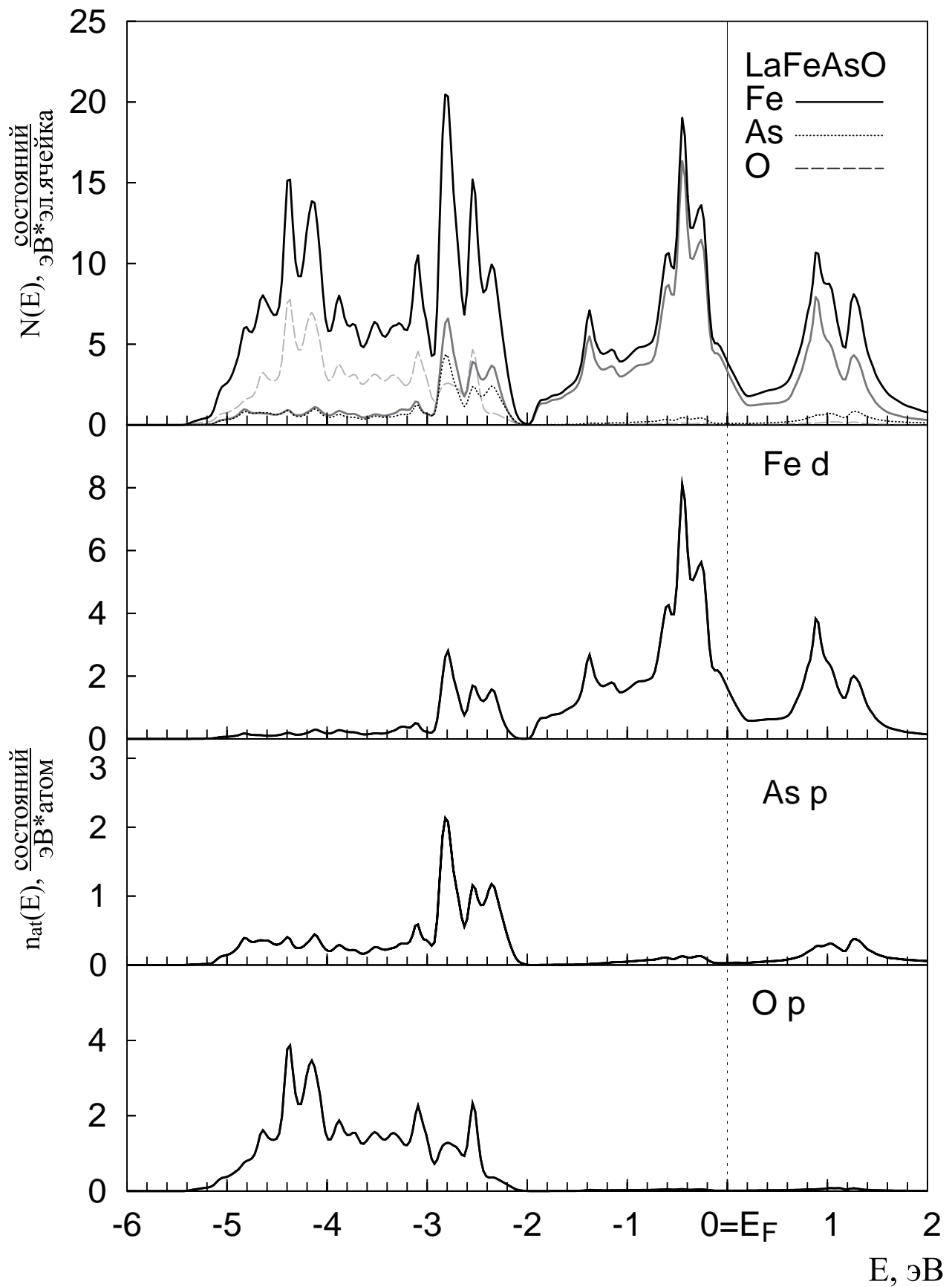


Рис. 3. Полная и локальные парциальные плотности электронных состояний LaFeAsO

на рис. 4. Видно, что наблюдается практически полное совпадение результатов эксперимента и расчета, как по форме, так и по положению основных особенностей спектра, что свидетельствует об адекватности используемой в работе методики при исследовании электронной структуры соединений системы La-Fe-As-O.

На рис. 5а показаны рассчитанные нами ПЭС соединения $\text{LaFeAsO}_{0.875}\text{F}_{0.125}$. Видно, что допирование фтором приводит к некоторым изменениям в электронной структуре. Так, ширина валентной зоны увеличивается до 5.8 эВ. Кроме этого, незначительно уширяется энергетическая щель при -2 эВ и появляется локальный минимум ПЭС при энергии -3.2 эВ. Очевидно, введение фтора в подрешетку кислорода оказывает влияние на ПЭС последнего, и на рис. 5а мы приводим результаты для двух неэквивалентных атомов кислорода O1 и O2 (атомы O1 расположены к атомам фтора ближе, чем атомы O2). Однако наиболее важным из всех изменений, на наш взгляд, является появление пика ПЭС на уровне Ферми.

Кроме того, в работе было проведено моделирование образования вакансий в 1/8 части позиций атомов кислорода в LaFeAsO , т. е. был проведен расчет для соединения состава $\text{LaFeAsO}_{0.875}$. Графики вычисленных ПЭС приведены на рис. 5б. Как видно, образование в LaFeAsO кислородных вакансий приводит к изменениям в ПЭС, практически идентичным тем, которые возникают при фторировании.

Поскольку значение температуры перехода в сверхпроводящее состояние в значительной степени определяется величиной плотности электронных состояний на уровне Ферми $N(E_F)$, для описанных выше случаев мы приводим соответствующие результаты в табл. 2. При этом, учитывая тот факт, что полная ПЭС вблизи уровня Ферми во всех исследуемых соединениях практически полностью совпадает с локальной парциальной Fe 3d-ПЭС,

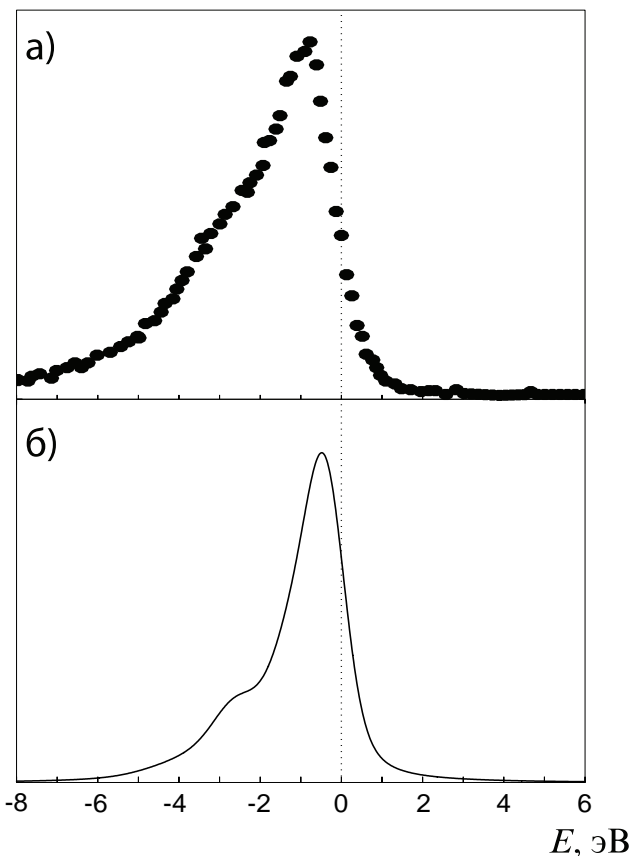


Рис. 4. Рентгеновский эмиссионный Fe $L_{2,3}$ -спектр: а) эксперимент [7]; б) наш расчет

в таблице мы приводим только значения последней. Отметим, что для $\text{LaFeAsO}_{0.875}\text{F}_{0.125}$ и $\text{LaFeAsO}_{0.875}$ в суперъячейках имеются по 4 неэквивалентные атомные позиции для атомов железа. Однако, как при допировании фтором, так и при образовании вакансий в подрешетке кислорода, для всех этих позиций наблюдается повышение значения $n_{Fe}(E_F)$ по сравнению с исходным материалом. Такое поведение однозначно коррелирует с наблюдаемым экспериментально существенным повышением критической температуры при отмеченных изменениях в структуре LaFeAsO .

Таблица 2. Значения ПЭС Fe 3d-состояний на уровне Ферми $n_{Fe}(E_F)$, сост./ (эВ*атом)

№ атомной позиции	LaFeAsO	LaFeAsO _{0.875} F _{0.125}	LaFeAsO _{0.875}
1	1.61324	2.75074	1.94191
2	–	2.69853	1.73162
3	–	2.86618	2.02574
4	–	2.78603	1.85956

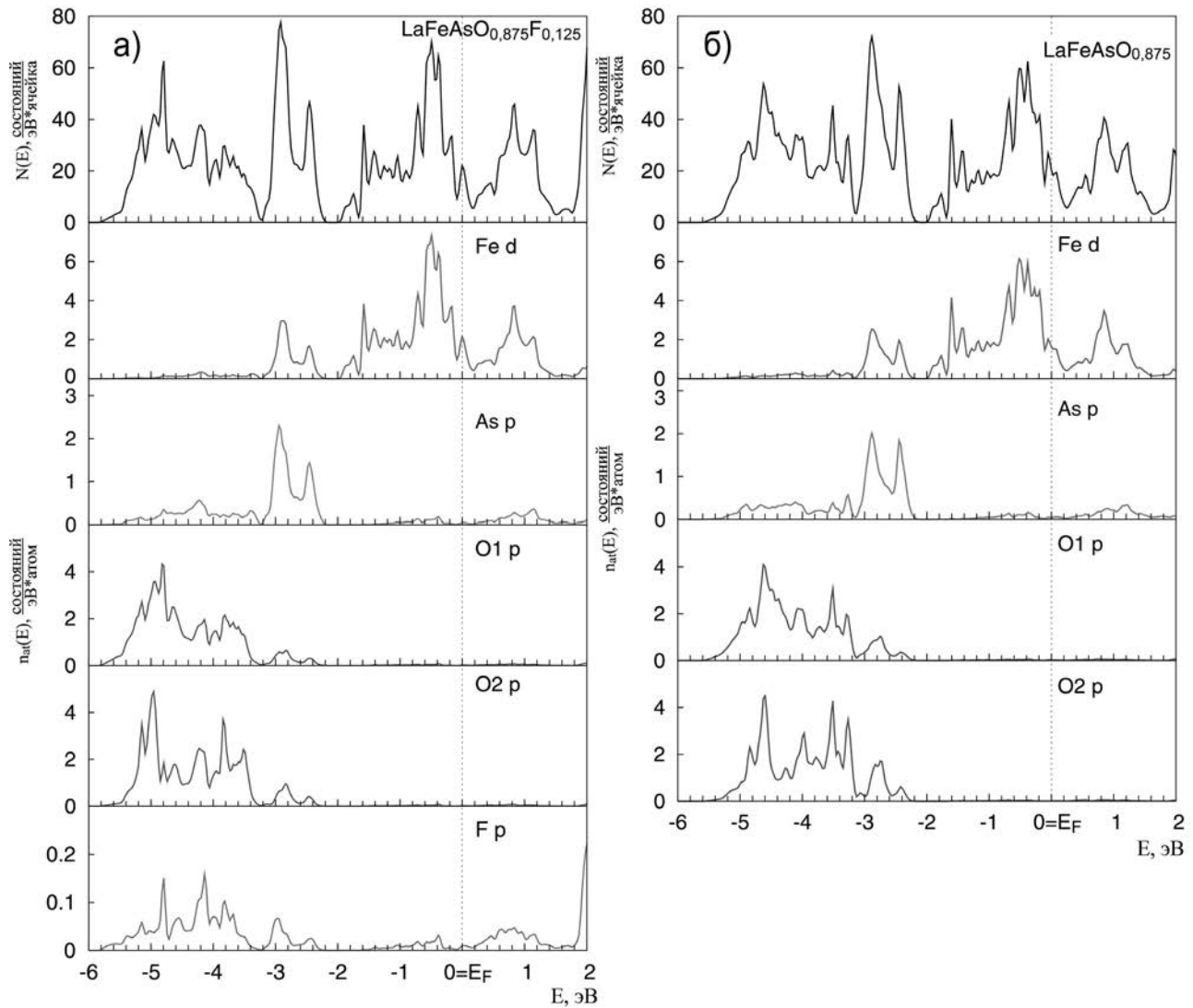


Рис. 5. а) Полная и локальные парциальные плотности электронных состояний $\text{LaFeAsO}_{0.875}\text{F}_{0.125}$; б) Полная и локальные парциальные плотности электронных состояний $\text{LaFeAsO}_{0.875}$

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе проведено исследование электронной структуры оксиарсенида железа и лантана и влияния, которое оказывает на неё допирование атомами фтора, а также образование кислородных вакансий. Наиболее существенным оказывается наблюдаемое при этом увеличение значений плотности состояний на уровне Ферми, что может служить причиной экспериментально наблюдаемого повышения критической температуры при таких модификациях исходного материала.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kamihara Y., Watanabe T., Hirano M., and Hosono H. // *J. Am. Chem. Soc.* 2006. V. 130. P. 3296.
2. Ren Z. — A., Lu W., Yang J., et al. // *C. Phys. Lett.* 2008. V. 25. P. 2215.
3. Mukuda H., Terasaki N., Kinouchi H., et al. // *J. Phys. Soc. Jpn.* 2008. V. 77. P. 093704.
4. Schwarz K., Blaha P. // *Computational Materials Science.* 2003. V. 28. P. 259.
5. Cruz C. R., Huang Q., Lynn J. W., et al. // *Nature.* 2008. V. 453. P. 899.
6. Rahman A., Skold K., Pclizzari C., et al. // *Phys. Rev. B.* 1976. V. 14. P. 3630.
7. Anisimov V. I., Kurmaev E. Z., Moewes A., et al. // *Physica C.* 2009. V. 469 P. 442.

Манякин Максим Дмитриевич — аспирант кафедры физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет; тел.: (951) 5668771, e-mail: mdm0103@bk.ru

Дубровский Олег Игоревич — к. ф.-м. н., доцент кафедры физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет; тел.: (920) 4064191, e-mail: OID_06@inbox.ru

Manyakin Maksim D. — postgraduate student, Department of Solid State Physic and Nanostructures, Voronezh State University; tel.: (951) 5668771, e-mail: mdm0103@bk.ru

Dubrovskii Oleg I. — Cand. Sci. (Phys.-Math.), Assistant Professor, Department of Solid State Physic and Nanostructures, Voronezh State University; tel.: (920) 4064191, e-mail: OID_06@inbox.ru