

Зонная структура новых слоистых арсенидов SrRu_2As_2 и BaRu_2As_2

© И.Р. Шейн, А.Л. Ивановский

Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук,
Екатеринбург, Россия

E-mail: ivanovskii@ihim.uran.ru

(Поступила в Редакцию 28 апреля 2009 г.)

Представлены результаты *ab initio* FLAPW–GGA-расчетов зонной структуры двух новых слоистых фаз: SrRu_2As_2 и BaRu_2As_2 , изоструктурных и изоэлектронных известным тетрагональным $(\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})\text{Fe}_2\text{As}_2$ — базисным фазам группы FeAs-сверхпроводников. Для SrRu_2As_2 и BaRu_2As_2 впервые определены энергетические зоны, распределения плотностей электронных состояний, топология поверхности Ферми, коэффициенты низкотемпературной электронной теплоемкости и молярной парамагнитной восприимчивости Паули, которые обсуждаются в сопоставлении с таковыми для BaFe_2As_2 и BaRh_2As_2 .

Работа поддержана РФФИ (проект № 09-03-00946-а).

1. Введение

Открытие в 2008 г. [1] нового семейства так называемых FeAs сверхпроводников (СП) с критическими температурами перехода вплоть до $T_C \sim 56$ К инициировало интенсивный поиск родственных сверхпроводящих материалов и изучение их физических свойств (см. обзоры [2,3]). Одну из наиболее интересных групп базисных фаз, на основе которых ведется поиск новых FeAs-СП, составляют так называемые „122“ FeAs-фазы состава $A\text{Fe}_2\text{As}_2$, где $A = \text{Ca}, \text{Sr}$ или Ba .

Тетрагональные $A\text{Fe}_2\text{As}_2$ -фазы (пр. гр. $I4/mmm$, структурный тип ThCr_2Si_2) составлены блоками $[\text{Fe}_2\text{As}_2]$, которые разделены плоскими сетками атомов Ca, Sr или Ba . Важнейшей особенностью этих фаз является высокое содержание в их составе магнитного металла — Fe, когда недопированные $A\text{Fe}_2\text{As}_2$ -фазы являются антиферромагнетиками [2–4].

Переход в сверхпроводящее состояние „122“ FeAs-фаз связан с подавлением магнетизма — например, за счет введения различных допантов. В качестве таковых используют либо одновалентные ионы щелочных металлов (K, Na или Cs), вводимые в сетки A , либо атомы магнитных $3d$ -металлов (Mn, Co или Ni) [4], помещаемые в позиции Fe в слоях $[\text{Fe}_2\text{As}_2]$. При этом максимальные значения T_C , зафиксированные для „122“-СП на основе $A\text{Fe}_2\text{As}_2$ -фаз, составляют около 37–38 К для систем $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ и $\text{Sr}_{1-x}\text{Cs}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ [2,3].

Альтернативным способом получения СП-материалов на основе $A\text{Fe}_2\text{As}_2$ -фаз является частичное замещение атомов железа атомами немагнитных $4d$ - и $5d$ -металлов. Например, для систем $\text{Sr}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ir}_x)_2\text{As}_2$ и $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ru}_x)_2\text{As}_2$ наблюдали критические переходы при $T_C = 22.3$ и 20.8 К соответственно [5,6]. Более того, найдена [7] сверхпроводимость в родственных фосфорсодержащих „122“-фазах без участия магнитных $3d$ -металлов: BaRh_2P_2 ($T_C = 1.0$ К) и BaIr_2P_2 ($T_C = 2.1$ К); особенности электронных свойств этих систем обсуждались авторами [8].

С учетом указанного выше, большой интерес представляет недавнее сообщение [9] об успешном синтезе двух новых „122“-арсенидов: SrRu_2As_2 и BaRu_2As_2 . Обнаружено [9], что в отличие от изоэлектронных и изоструктурных арсенидов $A\text{Fe}_2\text{As}_2$ эти фазы являются диамагнетиками, а сверхпроводящий переход (по крайней мере, до $T < 1.8$ К) отсутствует. Высказано предположение, что по аналогии с „122“ $A\text{Fe}_2\text{As}_2$ -фазами для SrRu_2As_2 и BaRu_2As_2 можно ожидать переход в сверхпроводящее состояние при введении в их Sr- или Ba-подрешетки дырочных допантов — например, ионов щелочных металлов.

В настоящей работе сообщаются первые результаты исследования зонной структуры новых слоистых „122“-фаз SrRu_2As_2 и BaRu_2As_2 как возможных базисных материалов для поиска новых сверхпроводников, которые обсуждаются в сравнении с BaFe_2As_2 — базисной фазой семейства „122“ FeAs-СП — и BaRh_2As_2 — низкотемпературным ($T_C = 1.0$ К) сверхпроводником.

2. Метод расчета

Как отмечалось, изоструктурные SrRu_2As_2 и BaRu_2As_2 имеют [8] присущую семейству „122“-фаз слоистую тетрагональную структуру (структурный тип ThCr_2Si_2 , $Z = 2$), составленную чередованием (вдоль оси z) блоков $\dots[\text{Ru}_2\text{As}_2]/\text{Sr}(\text{Ba})/[\text{Ru}_2\text{As}_2]/\text{Sr}(\text{Ba})\dots$ (рис. 1). В ячейке атомы расположены в позициях Ru: $2d(1/2; 0; 1/4)$, As: $4e(0; 0; z_{\text{As}})$ и Sr(Ba): $2a(0; 0; 0)$; структуру обычно описывают с помощью параметров решетки (a и c) и так называемого внутреннего параметра z_{As} , характеризующего межслоевые расстояния Fe–As [3].

Расчеты зонной структуры SrRu_2As_2 и BaRu_2As_2 проведены полнопотенциальным методом присоединенных плоских волн (FP–LAPW, код WIEN2k) [10] с обобщенной градиентной аппроксимацией (GGA) обменно-корреляционного потенциала [11]. Набор плоских волн K_{max} определялся как $R_{\text{MT}}K_{\text{max}} = 8.0$. Интегрирование по зоне Бриллюэна (ЗБ) проведено методом тетраэдров

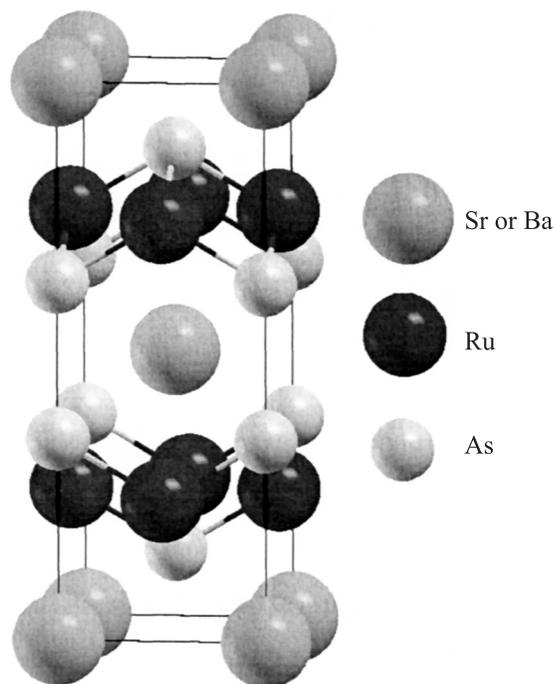


Рис. 1. Кристаллическая структура тетрагональных (пр. гр. $I4/mmm$) фаз $(Sr,Ba)Ru_2As_2$.

с использованием сетки $10 \times 10 \times 10$ для 99 k -точек в неприводимой части ЗБ. Критерий сходимости для полной энергии составлял 0.001 mRy, для зарядов — 0.1 me.

3. Результаты и обсуждение

На первом этапе выполнена полная структурная оптимизация $SrRu_2As_2$ и $BaRu_2As_2$ (как по параметрам решетки, так и по атомным позициям), полученные данные приведены в табл. 1. Видно, что при переходе $SrRu_2As_2 \rightarrow BaRu_2As_2$ параметр c заметно (на 1.02 Å) возрастает, что легко объяснимо с учетом ионных радиусов щелочно-земельных элементов: $r(Sr^{2+}) = 1.20 \text{ Å} < r(Ba^{2+}) = 1.38 \text{ Å}$. В то же время параметр a уменьшается (на 0.01 Å). Таким образом, при замене меньшего иона (Sr^{2+}) на больший (Ba^{2+})

происходит анизотропная деформация кристаллической структуры, когда расстояния между блоками растут, а сами блоки сжимаются (в плоскости xy). Причиной такой деформации является резко анизотропная система межатомных взаимодействий в $SrRu_2As_2$ - и $BaRu_2As_2$ -фазах (см. далее). Как видно из данных табл. 1, сжатие блоков $[Ru_2As_2]$ в $BaRu_2As_2$ (образованных сопряженными тетраэдрами $RuAs_4$) обусловлено изменением углов связей $As-Ru-As$ и некоторым уменьшением межатомных расстояний d^{Ru-Ru} . Отметим, что подобный тип анизотропных деформаций при изовалентном замещении ионов обнаружен также в других родственных слоистых фазах, например, для $BaRh_2P_2$, $BaIr_2P_2$ [8], ANi_2Pn_2 ($A = Sr, Ba; Pn = P, As$) [12] или $LaCuOBi$ и $LaCuOBi$ [13].

Результаты расчетов электронной структуры представлены на рис. 2–5 и в табл. 2. Как видно из рис. 2, спектр заполненных состояний $SrRu_2As_2$ содержит две группы зон, разделенных запрещенной щелью (ЗЩ). Из анализа распределений плотности состояний (рис. 3) следует, что нижняя группа зон образована в основном As $4s$ -состояниями. Валентная полоса (в интервале от -5.7 eV до уровня Ферми $E_F = 0 \text{ eV}$) имеет смешанный характер с участием гибридованных Ru $4d$ – As $4p$ -состояний. В этой энергетической области выделяются две подполосы состояний (пики B и C на рис. 3), где нижний пик B соответствует указанным гибридным состояниям, тогда как верхний пик C — как и нижний пик D в области свободных состояний — образован в основном $4d$ -состояниями Ru . Подчеркнем, что в области занятых состояний валентные s , p -состояния Sr практически отсутствуют, т.е. стронций находится в решетке $SrRu_2As_2$ в виде двухзарядного иона Sr^{2+} , являясь электронным донором.

Сравнивая зонные структуры $SrRu_2As_2$ и $BaRu_2As_2$, можно отметить их общее подобие (рис. 2 и 3), строение прифермиевской полосы (а следовательно, и проводящие свойства) определяется состояниями блоков $[Ru_2As_2]$. С другой стороны, для $BaRu_2As_2$ вблизи нижнего края $4s$ -зоны As расположены квазиостовные $5p$ -зоны Ba , в результате $4s$ -полоса As сужается, тогда как ЗЩ между As $4s$ - и гибридной Ru $4d$ – As $4p$ -зонами несколько возрастает.

Таблица 1. Оптимизированные параметры ячеек a , c и внутренние параметры z_{As} , некоторые межатомные расстояния d и углы связей $As-Ru-As$ θ для $SrRu_2As_2$ и $BaRu_2As_2$ по данным FLAPW–GGA-расчетов в сравнении с экспериментом [9]

Фаза	$a, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	z_{As}	$d^{Ru-Ru}, \text{Å}$	$d^{Ru-As}, \text{Å}$	$d^{As-As}, \text{Å}^{**}$	θ, deg
$SrRu_2As_2$	4.2068	11.2903	0.3591	2.975	2.437	3.182	119.3
	4.1713*	11.1845*	0.3612*				118.4*
$BaRu_2As_2$	4.1925	12.3136	0.3510	2.966	2.438	3.671	118.7
	4.1525*	12.2504*	0.3527*				117.6*

* Эксперимент [9].

** Между ближайшими атомами мышьяка соседних слоев $[Ru_2As_2]/[Ru_2As_2]$.

Таблица 2. Полные $N^{\text{tot}}(E_F)$ и парциальные $N^l(E_F)$ плотности состояний на уровне Ферми (state/eV·atom), коэффициенты низкотемпературной электронной теплоемкости γ и молярной парамагнитной восприимчивости Паули χ для SrRu_2As_2 и BaRu_2As_2 в сравнении с аналогичными данными для родственных „122“-фаз BaFe_2As_2 и BaRh_2P_2

Фаза*	$N^{\text{Ar,P}}(E_F)$	$N^{\text{Fe,Ru,Rh}}(E_F)$	$N^{\text{tot}}(E_F)$	$\gamma, \text{mJ} \cdot \text{K}^{-2} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\chi, 10^{-4} \text{emu} \cdot \text{mol}^{-1}$
SrRu_2As_2	0.155	0.802	1.708	4.03 (4.1 [9])	0.550 (0.550 [9])
BaRu_2As_2	0.113	0.864	1.713	4.04 (4.9 [9])	0.551 (0.680 [9])
BaFe_2As_2	0.07	1.86	4.55	10.73	1.47
BaRh_2P_2	0.37	1.86	4.18	9.85	1.35

* Приведены результаты FLAPW–GGA-расчетов BaFe_2As_2 [14] и BaRh_2P_2 [8] в сравнении с имеющимся экспериментом [9].

Уровень Ферми для SrRu_2As_2 и BaRu_2As_2 лежит в локальном минимуме плотности состояний и пересекает в основном $4d$ -зоны Ru, которые образуют систему дырочных и электронных карманов. Подчеркнем, что E_F находится на склоне интенсивного пика C (рис. 3), т.е. дырочное допирование этих фаз (например, при частичном замещении атомов щелочно-земельных атомами щелочных металлов) будет способствовать росту плотности состояний на уровне Ферми $N(E_F)$, что открывает перспективы дальнейших работ по поиску новых сверхпроводящих материалов на основе SrRu_2As_2 - и BaRu_2As_2 -фаз.

Однако строение прифермиевских зон для SrRu_2As_2 и BaRu_2As_2 заметно отличается от такового для AFe_2As_2 -фаз. Как известно [2,3,15], в последних поверхность Ферми (ПФ) образована цилиндрическими

дырочными листами (вблизи точки Γ ; такая структура указывает на нестабильность системы и ее склонность к зарядовому или спиновому упорядочению, часто связываемому со структурными искажениями) и электронными листами, располагающимися в углах ЗБ. Как видно из рис. 4, для SrRu_2As_2 и BaRu_2As_2 цилиндрические листы (для AFe_2As_2) вырождаются в замкнутые дырочные карманы, центрированные в точке Z . Таким образом, в сравнении с AFe_2As_2 фазы SrRu_2As_2 и BaRu_2As_2 частично утрачивают квазидвумерный характер спектра. Отметим, что для BaRh_2P_2 происходит дальнейшая эволюция ПФ, которая (за счет заполнения части прифермиевских зон при росте числа валентных электронов в ряду $\text{BaRu}_2\text{As}_2 \rightarrow \text{BaRh}_2\text{P}_2$) принимает выраженный трехмерный характер [8].

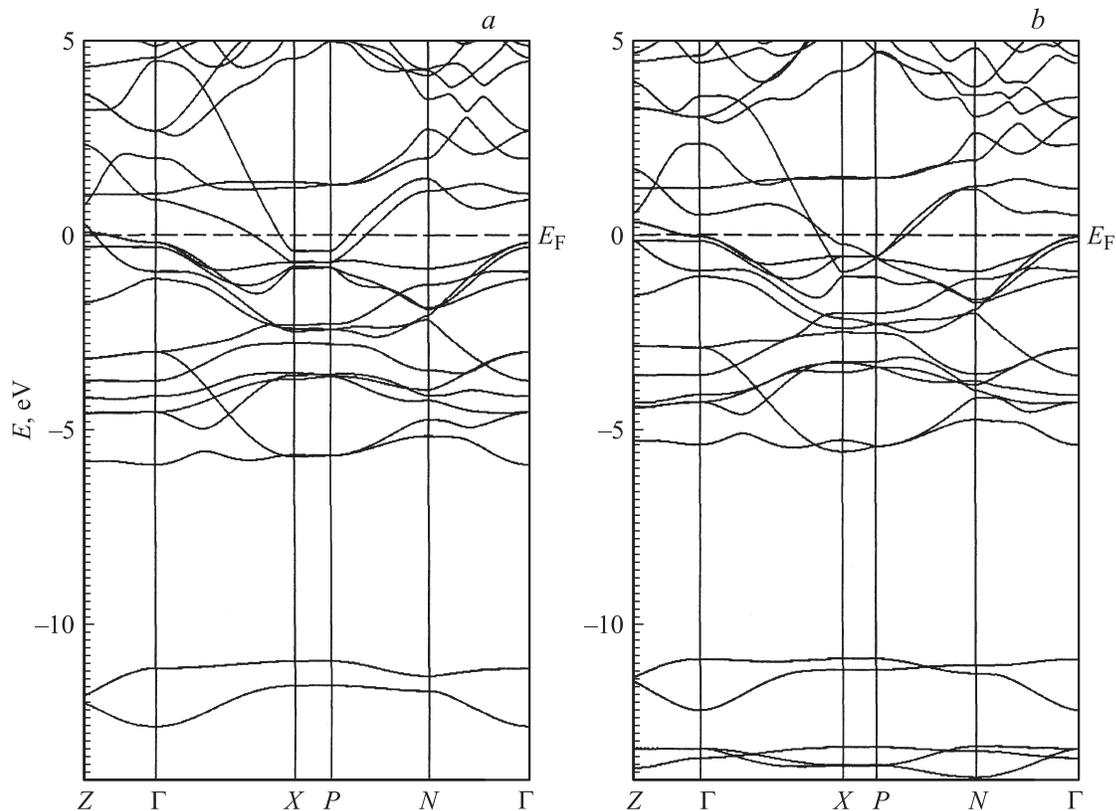


Рис. 2. Энергетические зоны SrRu_2As_2 (a) и BaRu_2As_2 (b).

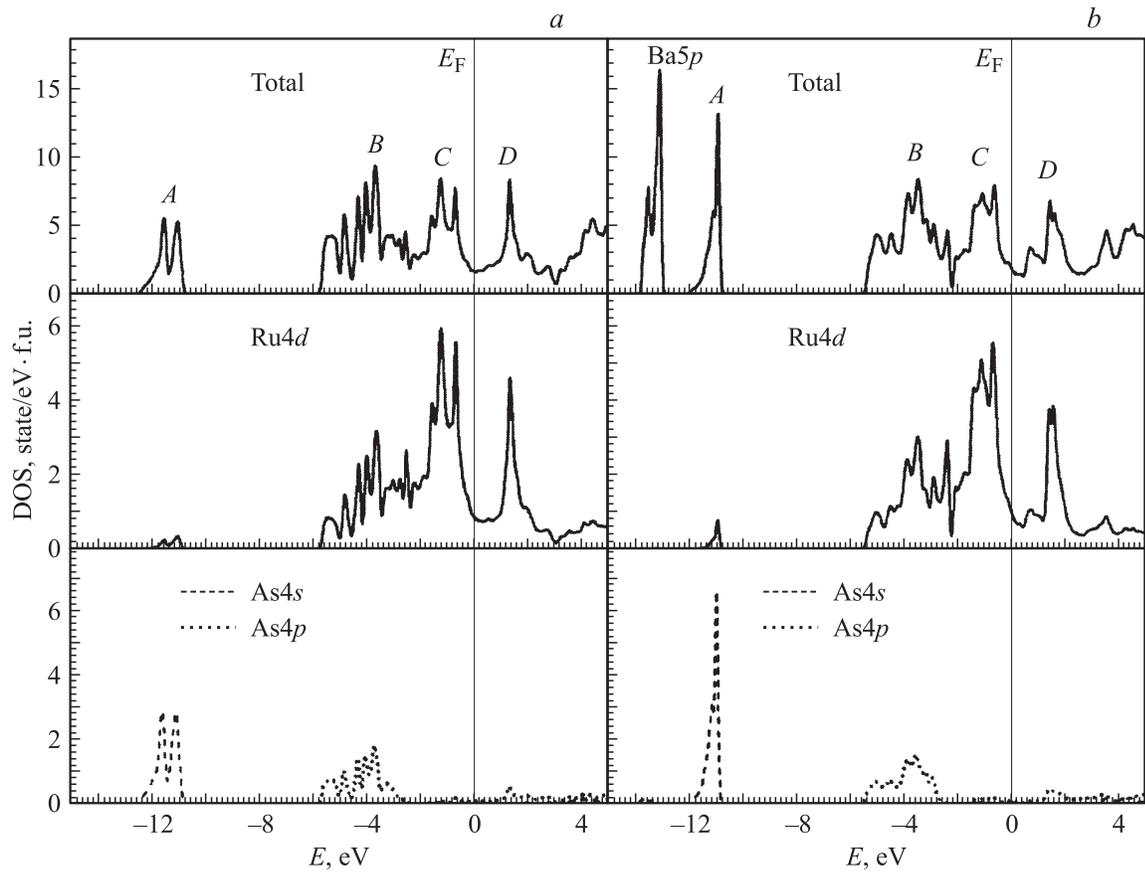


Рис. 3. Полная и парциальные плотности состояний SrRu_2As_2 (a) и BaRu_2As_2 (b).

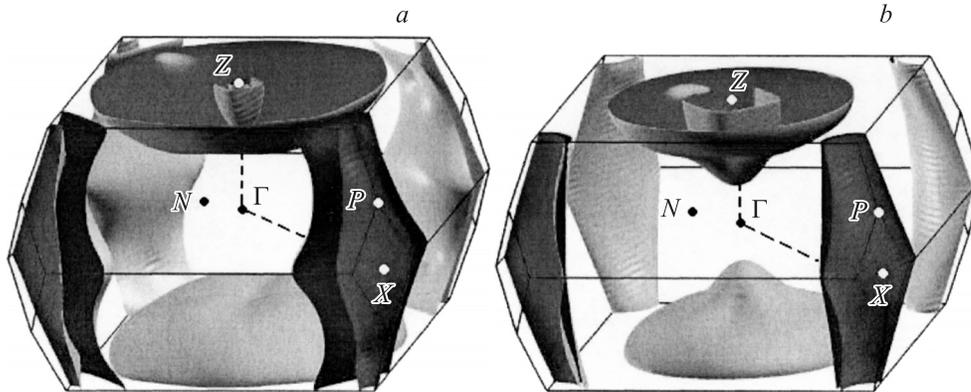


Рис. 4. Поверхности Ферми SrRu_2As_2 (a) и BaRu_2As_2 (b).

Из приводимых в табл. 2 величин видно, что для SrRu_2As_2 и BaRu_2As_2 плотность состояний на уровне Ферми $N(E_F)$, как и определяемые ею коэффициенты низкотемпературной электронной теплоемкости γ и молярной парамагнитной восприимчивости Паули χ (которые оценивались по модели свободных электронов: $\gamma = (\pi^2/3)N(E_F)k_B^2$ и $\chi = \mu_B^2 N(E_F)$), существенно меньше, чем для BaFe_2As_2 , а также низкотемпературного СП BaRh_2P_2 . Тогда в рамках модели БКШ отсутствие сверхпроводящего перехода для $(\text{Sr,Ba})\text{Ru}_2\text{As}_2$ в срав-

нении с BaRh_2P_2 получает простое объяснение, связанное со значительным уменьшением $N(E_F)$ для этих фаз (табл. 2).

Расчитанные величины γ^{theor} позволяют провести в рамках модели [16] для SrRu_2As_2 и BaRu_2As_2 оценку констант электрон-фононного взаимодействия λ как $\gamma^{\text{exp}} = \gamma^{\text{theor}}(1 + \lambda)$, используя экспериментальные значения γ^{exp} [9]. Получено, что величины λ для этих фаз весьма малы и составляют $\lambda \sim 0.20$ (SrRu_2As_2) и $\lambda \sim 0.02$ (BaRu_2As_2).

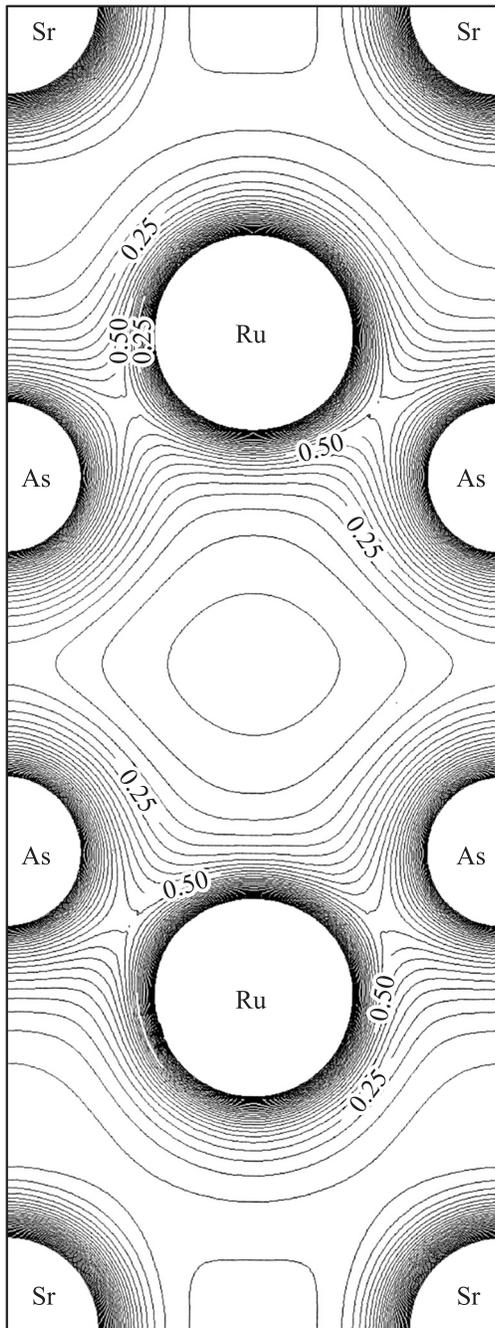


Рис. 5. Распределение электронной плотности в плоскости (100) для фазы SrRu_2As_2 .

В заключение рассмотрим особенности системы межатомных взаимодействий в SrRu_2As_2 и BaRu_2As_2 . Как отмечалось, в составе этих фаз атомы Sr и Ba присутствуют в виде двухзарядных катионов, поэтому данные арсениды (в рамках простой ионной модели) можно описать как состоящие из двух типов противоположно заряженных блоков: $\dots [\text{Ru}_2\text{As}_2]^{2-}/\text{Sr}(\text{Ba})^{2+}/[\text{Ru}_2\text{As}_2]^{2-}/\text{Sr}(\text{Ba})^{2+} \dots$. Следовательно, между слоями $[\text{Ru}_2\text{As}_2]$ и атомными сетками щелочно-земельных металлов происходит перенос за-

ряда в направлении $(\text{Sr},\text{Ba}) \rightarrow [\text{Ru}_2\text{As}_2]$, т.е. реализуется ионное взаимодействие. Дополнительно в слоях $[\text{Ru}_2\text{As}_2]$ между атомами Ru и As существует ионная компонента связи за счет зарядового переноса в направлении $\text{Ru} \rightarrow \text{As}$. Кроме того, как следует из распределения плотности состояний (рис. 3), между атомами Ru и As образуются ковалентные связи за счет перекрывания $\text{Ru } 4d - \text{As } 4p$ -орбиталей, а между атомами рутения — металлические связи за счет делокализованных прифермиевских $4d$ -состояний Ru.

На рис. 5 представлена общая картина распределения зарядовой плотности ρ в SrRu_2As_2 , иллюстрирующая рассмотренную картину межатомных взаимодействий. Видно, что электронная плотность концентрируется в основном внутри слоев $[\text{Ru}_2\text{As}_2]$, причем контуры ρ сильно деформированы вдоль направления связей $\text{Ru}-\text{As}$, демонстрируя упомянутые ковалентные взаимодействия. Отсюда SrRu_2As_2 - и BaRu_2As_2 -фазы можно описать как квазидвумерные ионные металлы, состоящие из противоположно заряженных блоков $[\text{Ru}_2\text{As}_2]^{\delta-}$ и атомных сеток $(\text{Sr},\text{Ba})^{\delta+}$, связанных за счет кулоновских взаимодействий, тогда как проводимость осуществляется исключительно в блоках $[\text{Ru}_2\text{As}_2]^{\delta-}$. Сходная картина межатомных взаимодействий реализуется в других „122“-фазах [17].

4. Заключение

В настоящей работе с использованием FLAPW–GGA-метода впервые изучена зонная структура новых слоистых тетрагональных (пр. гр. $I4/mmm$) фаз SrRu_2As_2 и BaRu_2As_2 , изоструктурных и изоэлектронных фазам $(\text{Ca},\text{Sr},\text{Ba})\text{Fe}_2\text{As}_2$, которые являются базисными материалами для семейства новых „122“ FeAs-сверхпроводников.

Расчеты показали, что при переходе $\text{SrRu}_2\text{As}_2 \rightarrow \text{BaRu}_2\text{As}_2$ происходит анизотропная деформация их кристаллической структуры за счет увеличения межслойного расстояния вдоль оси z с одновременным сжатием слоев в плоскости xy . Эффект связан с резкой анизотропией межатомных взаимодействий: сильными ковалентно-ионно-металлическими связями внутри блоков $[\text{Ru}_2\text{As}_2]$ и ионными связями между соседними блоками $\dots [\text{Ru}_2\text{As}_2]^{2-}/\text{Sr}(\text{Ba})^{2+}/[\text{Ru}_2\text{As}_2]^{2-}/\text{Sr}(\text{Ba})^{2+} \dots$. Основываясь на проведенных расчетах, фазы SrRu_2As_2 и BaRu_2As_2 можно описать как квазидвумерные ионные металлы.

Расчеты зонной структуры показали, что состояния вблизи уровня Ферми для SrRu_2As_2 и BaRu_2As_2 определяются вкладами $4d$ -состояний Ru с примесью $4p$ -состояний As, причем E_F располагается в локальном минимуме плотности состояний. В сравнении с AFe_2As_2 фазы SrRu_2As_2 и BaRu_2As_2 частично утрачивают квазидвумерный характер спектра: в отличие от AFe_2As_2 -фаз, для которых ПФ содержит цилиндрические дырочные листы, в SrRu_2As_2 и BaRu_2As_2 эти листы

вырождаются в замкнутые дырочные карманы, центрированные в точке Z . Для $SrRu_2As_2$ и $BaRu_2As_2$ плотность состояний на уровне Ферми существенно меньше, чем для $BaFe_2As_2$, а также низкотемпературного СП $BaRh_2P_2$, и отсутствие свехпроводящего перехода для $(Sr,Ba)Ru_2As_2$ в сравнении с $BaRh_2P_2$ получает простое объяснение, связанное со значительным уменьшением $N(E_F)$ для этих фаз. Оценки показывают, что для этих фаз константы электрон-фононного взаимодействия весьма малы ($\lambda < 0.2$).

Наконец, наши результаты позволяют предположить, что дырочное допирование (например, при частичном замещении атомов щелочно-земельных на атомы щелочных металлов) будет способствовать росту плотности состояний на уровне Ферми $N(E_F)$, что открывает перспективы дальнейших работ по поиску новых свехпроводящих материалов на основе $SrRu_2As_2$ - и $BaRu_2As_2$ -фаз.

Список литературы

- [1] Y. Kamihara, T. Watanabe, M. Hirano, H. Hosono. *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 3296 (2008).
- [2] М.В. Садовский. *УФН* **178**, 1243 (2008).
- [3] А.Л. Ивановский. *УФН* **178**, 1273 (2008).
- [4] D. Kasinathan, A. Ormeci, K. Koch, U. Burkhardt, W. Schnelle, A. Leithe-Jasper, H. Rosner. *New J. Phys.* **11**, 025 023 (2009).
- [5] F. Han, X. Zhu, Y. Jia, L. Fang, P. Cheng, H. Luo, B. Shen, H.H. Wen. *arXiv:0902.3257* (2009).
- [6] S. Paulraj, S. Sharma, A. Bharathi, A.T. Satya, S. Chandra, Y. Hariharan, C.S. Sundar. *arXiv:0902.2728* (2009).
- [7] D. Hirai, T. Takayama, R. Higashinaka, H. Aruga-Katori, H. Takagi. *J. Phys. Soc. Jpn.* **78**, 023 706 (2009).
- [8] И.Р. Шейн, А.Л. Ивановский. *Письма в ЖЭТФ* **89**, 418 (2009).
- [9] R. Nath, Y. Singh, D.C. Johnston. *arXiv:0901.4582* (2009).
- [10] P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Dvasnicka, J. Luitz. WIEN2k. An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties. Vienna University of Technology, Vienna (2001).
- [11] J.P. Perdew, S. Burke, M. Ernzerhof. *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- [12] I.R. Shein, A.L. Ivanovskii. *Phys. Rev. B* **79**, 054 510 (2009).
- [13] I.R. Shein, V.L. Kozhevnikov, A.L. Ivanovskii. *Phys. Rev. B* **78**, 104 519 (2008).
- [14] И.Р. Шейн, А.Л. Ивановский. *Письма в ЖЭТФ* **88**, 115 (2008).
- [15] C. Liu, G.D. Samolyuk, Y. Lee, T. Kondo, A.F. Santander-Syro, S.L. Bud'ko, J.L. McChesney, E. Rotenberg, T. Valla, A.V. Fedorov, P.C. Canfield, B.N. Harmon, A. Kaminski. *Phys. Rev. Lett.* **101**, 177 005 (2008).
- [16] Ch. Walti, E. Felder, C. Degen, G. Wigger, R. Monnier, B. Delley, H.R. Ott. *Phys. Rev. B* **64**, 172 515 (2001).
- [17] И.Р. Шейн, А.Л. Ивановский. *ЖСХ* **50**, 540 (2009).