

钴磷族化合物 BaT_2P_2 和 BaT_2As_2 ($T = Co, Rh, Ir$) 的电子结构*

钱玉敏[†] 徐刚

(北京凝聚态物理国家实验室, 中国科学院物理研究所, 北京 100190)

(2010年7月12日收到; 2010年9月9日收到修改稿)

基于密度泛函理论(DFT)在广义梯度(GGA)下计算了钴磷族化合物 BaT_2P_2 和 BaT_2As_2 ($T = Co, Rh, Ir$) 的电子结构. 研究发现在 $BaCo_2P_2$ 和 $BaCo_2As_2$ 中, 由于范霍夫畸点位于费米面附近使得费米能级处的态密度非常高, 从而导致由斯通纳机理引起的巡游铁磁不稳定性. 在从 Co 到 Rh 然后到 Ir 的化合物中由于 d 轨道的空间扩展性增强, 直接的 d-d 以及 d-p 杂化都会增强, 这使得形成范霍夫畸点的 d-d:σ 键的反键态被推往远离费米能级之上更高的能量区间, 从而使得在费米面处的态密度下降, 斯通纳机理消失, 从而使得 Rh 和 Ir 的化合物都稳定在非磁态. 本文仔细研究并比较了这些化合物间的电子结构及其演化, 计算表明自旋-轨道耦合相互作用对电子结构影响很小.

关键词: 电子结构, 范霍夫畸点, 斯通纳不稳定性

PACS: 71.20.-b, 71.18.+y, 75.20.-g

1. 引言

最近 Fe-基超导体的发现在学术界引起了巨大的反响^[1-7], 它提供了一类非 Cu 元素的高温超导材料, 并展示出了许多与 Cu 基超导体不同的新奇物理现象. 其中有关磁性对其电子结构的影响以及它与超导之间关系的研究尤为重要^[8-10]. Fe 基超导体与 Cu 基超导体电子结构的不同主要来自于两方面: 1) Fe 基超导体是典型的多轨道系统, 而 Cu 基超导体可以用有效的单带模型描述; 2) Fe 基超导体中的电子关联效应处于中间层次, 不很强也不很弱, 而 Cu 基超导体是典型的强关联电子系统. 这些不同都给电子结构的研究提出了更强的挑战. 本文将讨论钴磷族化合物的电子结构和磁性问题.

对于铁磷族化合物的晶格、磁性、超导等已有很多研究. $LaFePO$ 属于非磁超导体, 超导转变温度为 7 K^[11]; $LaFeAsO$ 在 130 K 以下呈反铁磁的条纹

相^[12,13], 局域磁矩为 $0.36\mu_B/Fe$, 比起处于高自旋状态下 $3d^6$ 的饱和磁矩 $4\mu_B/Fe$ 要小很多, 显示出由于电子间相互作用引起的重整化效应很明显; $BaFe_2As_2$ 随着温度降低到 140 K, 也会发生晶格转变并伴有反铁磁自旋密度波的出现, 局域磁矩为 $1.1\mu_B/Fe$ ^[14]. 相对于铁磷族化合物, 镍磷族化合物通常都是顺磁态金属, 而且掺杂后的超导转变温度比较低, 顺磁体 $LaNiPO$ ^[15,16], $LaNiAsO$ ^[15,16], $BaNi_2As_2$ ^[15,16] 和 $BaNi_2P_2$ ^[17-19] 的超导转变温度都不超过 5 K, 第一性原理计算电声耦合系数表明镍磷族都是常规超导体, 这与铁磷族化合物很不一样. 另一方面, 钴磷族体系处于铁磷族和镍磷族之间, 实验上没有观测到超导现象. $LaCoPO$ ^[20] 和 $LaCoAsO$ ^[20] 在低温下都是铁磁态, 居里温度分别为 $T_c = 43, 66$ K, 饱和磁矩为 $0.33, 0.39\mu_B/Co$. 第一性原理计算能够很好描述其铁磁态, 都属于斯通纳不稳定机理引起的巡游铁磁态. 对于 $BaCo_2As_2$ ^[21], 在低温下(到 1.8 K)实验上并没有观察到铁磁长程序的出现. 但是 60 K 以下磁化率突

* 国家自然科学基金(批准号:90921004)资助的课题.

[†] E-mail: yuminqian@gmail.com

然增加的现象以及第一性原理计算得到铁磁态结果都表明,它处于铁磁态边缘. 对于 $\text{BaRh}_2\text{As}_2^{[22]}$ 实验报道了顺磁磁化率各向异性,但一直到 2 K 都没有出现超导或者磁性相变. 对于 BaIr_2As_2 和 BaCo_2P_2 来说,到目前为止还没有任何实验数据. 最近,在 BaRh_2P_2 和 BaIr_2P_2 实验中发现了超导现象^[23],其超导转变温度分别为 $T_c = 1.0, 2.1$ K,这促使我们去系统的研究钴磷族化合物的电子结构以及其中可能存在的磁性不稳定性.

本文将讨论 122 结构中从 Co 到 Rh, Ir, 体系随 d 轨道序数(从 3d 到 5d)变化时电子结构及其磁性的演化规律. 着重讨论如下 3 个问题:1) 这些化合物是否都是处于铁磁态边缘? 2) 铁磁不稳定性 and 电子结构是如何演化的? 3) 自旋-轨道耦合将会对体系电子结构产生怎样的影响?

2. 晶体结构的优化和计算细节

这里所有的 122 化合物都具有四方晶胞 ThCr_2Si_2 类型的结构(空间群 $I4/mmm$),其结构如图 1 所示. 整个晶格是由边界相连的 TX_4 ($T = \text{Co}, \text{Rh}, \text{Ir}; X = \text{As}, \text{P}$)四面体层(在 ab 平面)和 Ba 原子层沿 c 轴方向相互交叠形成. 每一个过渡金属离子 T 都由四个配位体阴离子 X 包围形成一个四面体. 计算选取晶格基矢作为坐标轴. 故在这种晶体场中 5 度简并的 d 轨道实际上被分为 $t_{2g}(x^2 - y^2, yx, xz)$ 和 $e_g(xy, 3z^2 - 1)$ 轨道. 由于 BaCo_2P_2 和 BaIr_2As_2 没有关于其晶格参数和原子内部坐标的实验数据,故假设它们同样具有 ThCr_2Si_2 类型的结构,并对其晶格结构进行了优化.

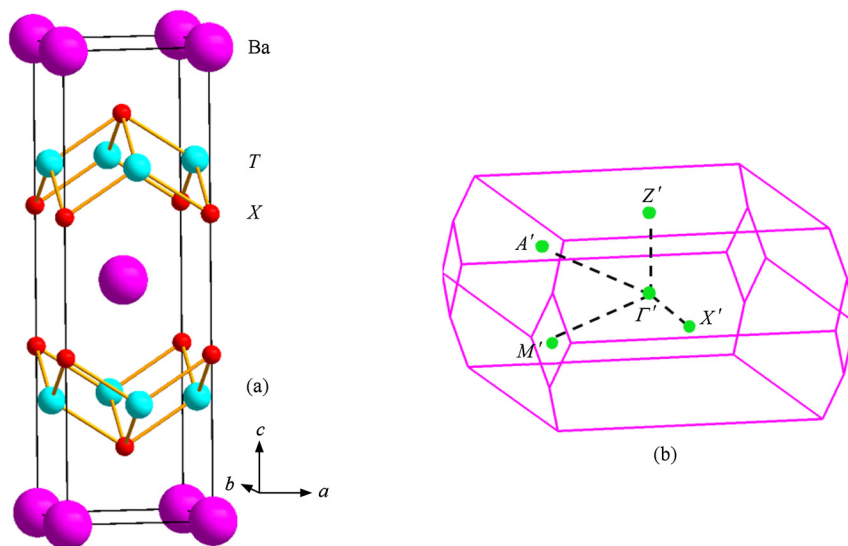


图 1 ThCr_2Si_2 类型 (a) 晶格结构; T 表示钴族过渡金属元素 ($T = \text{Co}, \text{Rh}, \text{Ir}$), X 表示磷族元素 ($X = \text{P}, \text{As}$); (b) 布里渊区及其高对称点

表 1 BaT_2P_2 和 BaT_2As_2 优化后的晶格参数和文献[21—24]的实验值

	BaT_2As_2			BaT_2P_2		
	Co	Rh	Ir	Co	Rh	Ir
$a/\text{\AA}$	3.9350	4.1160	4.1117	3.7928	3.9955	3.9951
$c/\text{\AA}$	12.864	12.958	13.031	12.574	12.725	12.803
$Z_{\text{P/As}}$	0.3474	0.3559	0.3576	0.3417	0.3502	0.3515
$\gamma_0/(\text{mJ}/\text{mol}\cdot\text{K}^2)$	18.36	9.52	7.64	16.46	9.78	6.76
$\chi_0/(10^{-4}\text{emu}/\text{mol})$	2.52	1.30	1.04	2.40	1.34	0.92
* $a/\text{\AA}$	3.954	4.056			3.939	3.946
* $c/\text{\AA}$	12.652	12.797			12.576	12.572
* $Z_{\text{P/As}}$	0.3515	0.3566			0.3514	0.3523
* $\gamma_0/(\text{mJ}/\text{mol}\cdot\text{K}^2)$	20.5	4.7			9.75	6.86
* $\chi_0/(10^{-4}\text{emu}/\text{mol})$	43.0	0.25			1.34	1.21

注: * 表示文献[21—24]的实验值. $1\text{emu}/\text{mol} = 10^{-3}\text{A}\cdot\text{m}^2/\text{mol}$

我们通过基于赝势平面波方法的 BSTATE^[25] 软件包对这些钴磷族化合物都进行了计算. 计算中采用了超软赝势和广义梯度近似 (GGA) 的交换关联势^[26]. 波函数的截断能量为 350 eV, 电荷的截断能为 2800 eV, 计算中采用修正的四面体积分方法, 布里渊区划分格点为 $12 \times 12 \times 16$. 我们首先优化了晶格结构. 优化后的晶格参数和实验晶格参数都列在表 1 中, 除了 BaCo₂As₂ 以外, 其他化合物优化的晶格参数和实验晶格参数符合得很好. 正如在以往密度泛函理论 (DFT) 对 LaFeAsO 的晶格优化中 As 原子的位置和实验有较大出入^[27], 有观点认为这是由于自旋涨落在 DFT 计算中被忽略. 该偏差说明 BaCo₂As₂ 中自旋涨落效应也很明显.

同时还计算了 Pauli 磁化率 γ_0 和比热系数 χ_0 , 对于 BaT₂P₂, 计算值和实验值能很好地符合, 显示 BaRh₂P₂ 和 BaIr₂P₂ 的电子结构都是属于常规的费米液体范畴. 对于 BaCo₂As₂ 计算的 Pauli 磁化率比实验值要小很多, 结合实验显示它位于铁磁边缘, 自旋涨落剧烈导致计算和实验的偏差. 对于 BaRh₂As₂ 计算的 Pauli 磁化率和比热系数都比实验

值要大, 和以往的计算一样^[28].

3. BaT₂P₂ 和 BaT₂As₂ (T = Co, Rh, Ir) 的电子结构

在 ThCr₂Si₂ 结构的化合物中一个很重要的问题是对各种键的描述^[29]. 为了分析从 Co-3d 到 Ph-4d, Ir-5d 这些化合物的电子结构是如何演化的, 我们计算了层间和面内磷族原子 X (P, As) 的键长以及层间键角和面内键角, 如表 2 所示. 1) 面内键长 d_{X-X}^{ab} 大于层间键长 d_{X-X}^c 显示 TX₄ 四面体沿 z 轴压缩; 2) 面内键角 θ_{X-T-X}^{ab} 依次减小, 面间键角 θ_{X-T-X}^c 依次增大, 在标准的正四面体中键角为 109.28°, 这种变化趋势充分说明, 四面体形变的减小; 3) TX 以及层间 X—X 键长增加. 在单质晶体中 HCP 结构的 Co 键长为 2.51 Å, 面心立方 (FCC) Rh 中键长为 2.69 Å, 面心立方 (FCC) Ir 晶体中键长为 2.72 Å 和表 2 中列出的 T—T 键长差不多. 所以这些化合物中存在很强的 T—T 成键.

表 2 BaT₂As₂ 和 BaT₂P₂ 中原子间的键长 (Å) 和键角 (°). 其中 θ_{X-T-X}^{ab} 表示面内磷族原子 X 间的键角, 而 θ_{X-T-X}^c 表示相邻平面磷族原子 X 间的键角. d_{X-X}^{ab} 为面内磷族原子间距, d_{X-X}^c 为面间磷族原子间距

	BaT ₂ As ₂			BaT ₂ P ₂		
	Co	Rh	Ir	Co	Rh	Ir
d_{T-T}	2.7825	2.9105	2.9074	2.6819	2.8252	2.8250
d_{T-X}	2.3326	2.4736	2.4885	2.2194	2.3700	2.3830
d_{X-X}^{ab}	3.9350	4.1160	4.1117	3.7928	3.9955	3.9951
d_{X-X}^c	3.7446	4.0004	4.0394	3.5370	3.8060	3.8386
θ_{X-T-X}^{ab}	115.0	112.6	111.4	117.4	114.9	113.9
θ_{X-T-X}^c	106.8	107.9	108.5	105.7	106.8	107.3

BaCo₂As₂ 和 BaCo₂P₂ 的每个自旋单胞态密度 (DOS) 和投影态密度 (PDOS) 如图 2 和图 3 所示. 和以往的计算一样, 态密度在费米面处有一个很高的尖峰, 费米面处的态密度分别为 3.87 和 3.64 eV⁻¹/Co. d-p 杂化和 d-d 杂化很厉害, 能带结构图 4 和图 5 中显示在费米能级处, 布里渊区的 A 点附近以及 M-G-Z 高对称线处存在大量的平带结构, 形成所谓的范霍夫畸点. 我们分别作了往 $3z^2-r^2$ 和 xy 轨道投影的能带结构, 显示 d-d: $\sigma(xy)$ 轨道的反键态是形成范霍夫畸点的主要因素. 范霍夫畸点位于费米能级导致的高态密度很容易引起体系通过斯通纳机理往巡游铁磁态转变.

基于这点考虑, 我们对铁磁态的 BaCo₂As₂ 和 BaCo₂P₂ 进行了计算, 得到的磁矩分别为 0.40 和 0.39 μ_B /Co, 相对于非磁态的能量分别减小了 22 和 20 meV/f. u., 和以往的计算一致^[21]. 如图 6 和图 7 所示自旋劈裂把范霍夫畸点从费米能级处移开, 使得态密度在费米能及处形成一个双峰结构, 费米能级正好处于双峰结构形成的谷底. 使得体系稳定在铁磁态, 位于费米能级之下的峰主要由 d-d 杂化的反键态形成, 位于费米面之上的峰由 d-p 杂化的反键态形成. 对于 BaCo₂P₂ 如图 2, 从 -6.2 eV 到 -4.4 eV 主要是层间 p-p 杂化的成键态, 从 -4.4 eV 到 3.5 eV 主要是 Co 的 3d-3d 杂化以及 Co 和 P 之

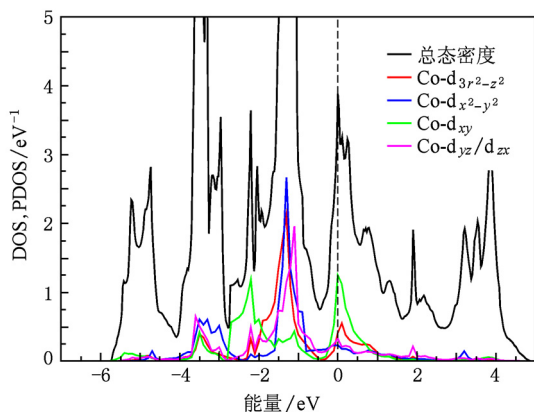


图2 非磁态 BaCo₂As₂ 的总态密度及其在各个轨道的投影态密度

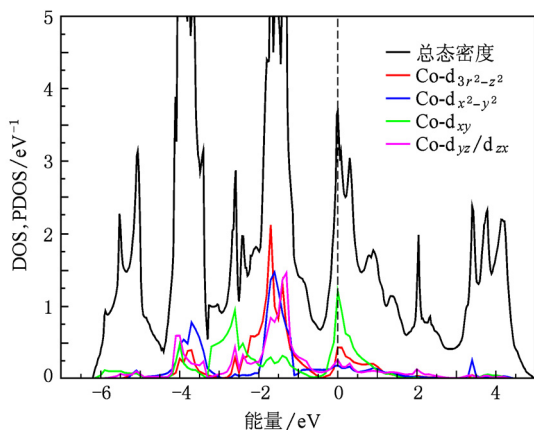


图3 非磁态 BaCo₂P₂ 的总态密度及其在各个轨道的投影态密度

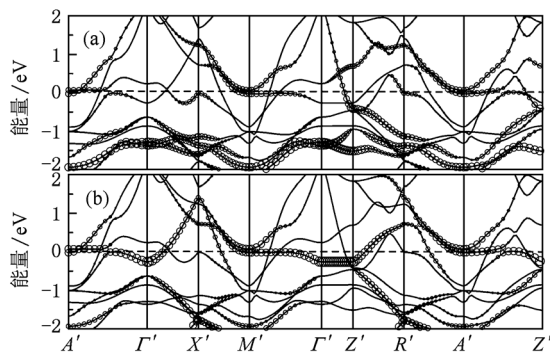


图4 非磁态 BaCo₂As₂ 的能带结构,其中圆圈的大小表示投影到不同轨道的权重 (a) 往 $3z^2-r^2$ 轨道投影的能带结构; (b) 往 xy 轨道投影的能带结构

间杂化形成. 对于 BaCo₂As₂ 如图 3 从 -5.6 eV 到 -4.1 eV 主要是层间 As-As 的成键态,从 -4.1 eV 到 3.4 eV 主要是 Co 的 3d-3d 杂化以及 Co 和 As 之间杂化形成. BaCo₂As₂ 和 BaCo₂P₂ 的电子结构相似,

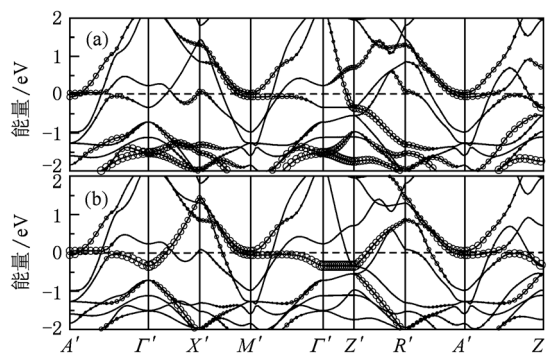


图5 非磁态 BaCo₂P₂ 的能带结构,其中圆圈的大小表示投影到不同轨道的权重 (a) 往 $3z^2-r^2$ 轨道投影的能带结构; (b) 往 xy 轨道投影的能带结构

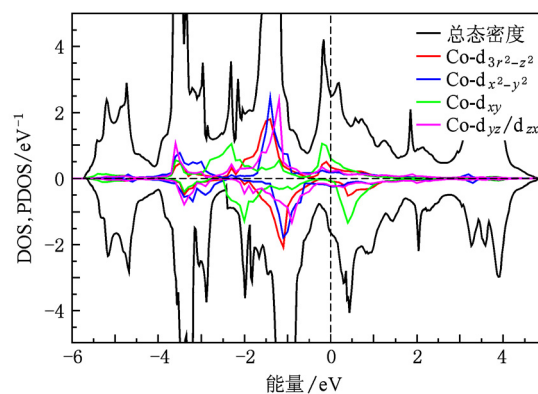


图6 铁磁态 BaCo₂As₂ 的投影态密度

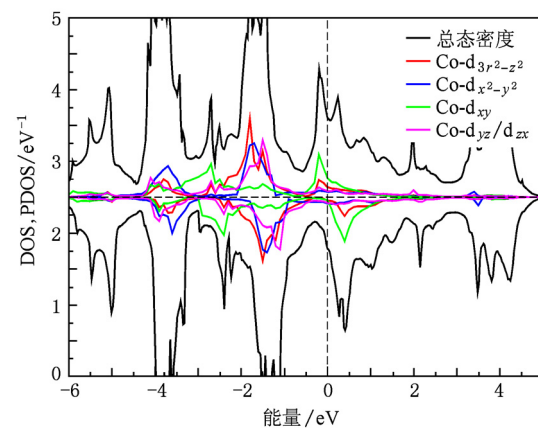


图7 铁磁态 BaCo₂P₂ 的投影态密度

但是 BaCo₂P₂ 中 d-p 杂化的带宽要大一些,P 的 2p 轨道比 As 的 3p 轨道的能级更低,这是由于在 BaCo₂P₂ 中 Co-P 之间的键长要相对小一些,导致杂化更强.

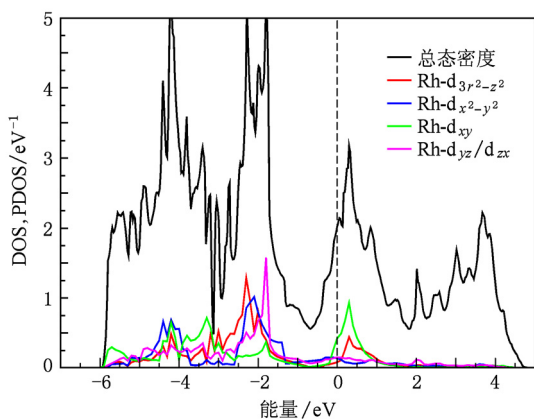


图8 非磁态 BaRh₂As₂ 的投影态密度

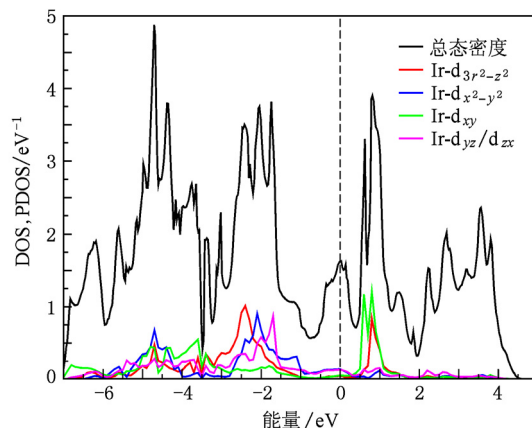


图10 非磁态 BaIr₂As₂ 的投影态密度

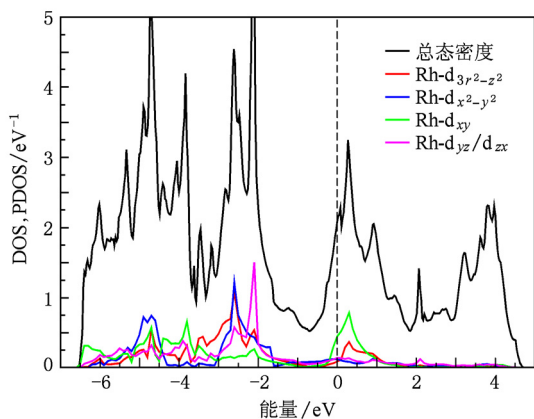


图9 非磁态 BaRh₂P₂ 的投影态密度

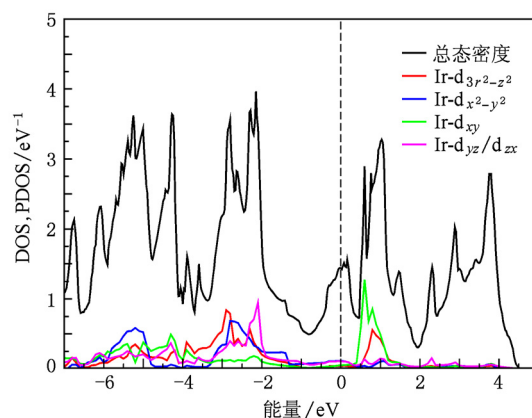


图11 非磁态 BaIr₂P₂ 的投影态密度

对于 BaRh₂As₂ 和 BaRh₂P₂ 如图 8 和图 9 所示, 费米面处的态密度分别为 2.07 和 2.02 eV⁻¹/Co, 由于 Rh-4d 轨道比 Co-3d 轨道更加扩展, 由 Rh 的 d-d 反键态形成的平带结构被移往费米能级之上 (位于 0.3 eV), 如图 12(a) 和 (b) 所示, 导致费米能级处的态密度下降. 对于 BaRh₂P₂, 如图 9 所示, 从 -6.5 eV 到 -3.6 eV 主要是 Rh—P 的成键态, 从 -3.6 eV 到 4.6 eV 主要是 Rh 的 4d-4d 杂化和 Rh—P 杂化的反键态形成, BaRh₂As₂ 的情况相似, 但是带宽要小一些.

BaIr₂As₂ 和 BaIr₂P₂ 的 DOS 和 PDOS 如图 10 和图 11 所示, 费米面处的态密度分别为 1.44 和 1.62 eV⁻¹/Co, 由于 Ir-5d 轨道比 Rh-4d 轨道更加扩展, 由 Ir 的 d-d 反键态形成的平带结构被移往费米能级之上更高的能量处 (位于 0.8 eV), 如图 12(c) 和 (d) 所示, 导致费米能级处的态密度进一步下降, 而且在费米能级处出现一个较小的峰, 对应于实验上

低温磁化率的异常^[26]. 对于 BaIr₂P₂ 从 -7.8 eV 到 -4.1 eV 主要是 d-p 杂化的成键态, -4.1 eV 到 4.5 eV 主要是 d-d 杂化和 d-p 杂化的反键态组成. 我们也计算了铁磁态的 BaRh₂X₂ 和 BaIr₂X₂, 发现它们都收敛到非磁态, 不同于 BaCo₂X₂, 下面我们会详细讨论其原因.

这些化合物的电子结构有很多相似的地方: 1) 都有很强的 d-d 成键, d-p 成键也很强. Ba 的 s 轨道都是远离费米能级之下 (约 -10.0 eV) 所以 Ba 基本上都是 2+ 离子态的, 所有的键长都列在表 2 中. 2) BaCo₂X₂ 中存在很强的面间磷族原子的成键. 而在 BaRh₂X₂ 和 BaIr₂X₂ 中面间磷族原子成键要弱很多, 这与表 2 中面间磷族原子键长从 Co 到 Rh 急剧增加相对应. 3) 在 BaCo₂X₂ 中费米能级处的态密度要远大于 BaRh₂X₂ 和 BaIr₂X₂, 这是由于 Rh-4d 和 Ir-5d 电子要比 Co-3d 电子扩展许多, 导致形成范霍夫畸点 d-d 杂化的反键态被移往远离费米能级之上

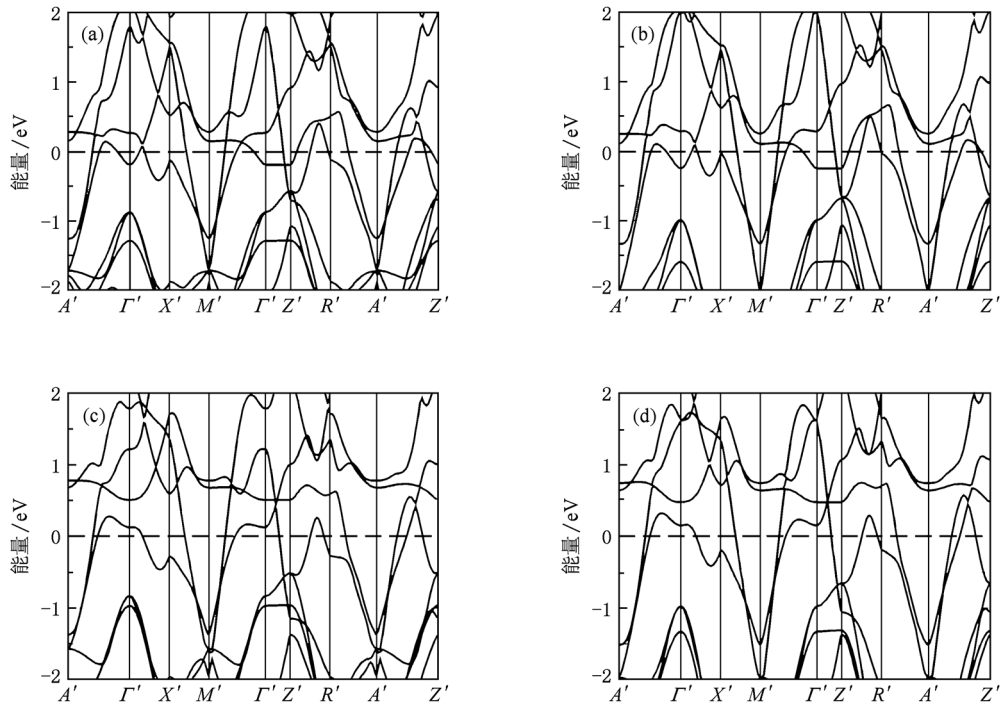


图 12 非磁态 BaT_2X_2 的能带结构 (a)非磁态 $BaRh_2As_2$ 的能带结构; (b) 非磁态 $BaRh_2P_2$ 的能带结构; (c) 非磁态 $BaIr_2As_2$ 的能带结构; (d) 非磁态 $BaIr_2P_2$ 的能带结构

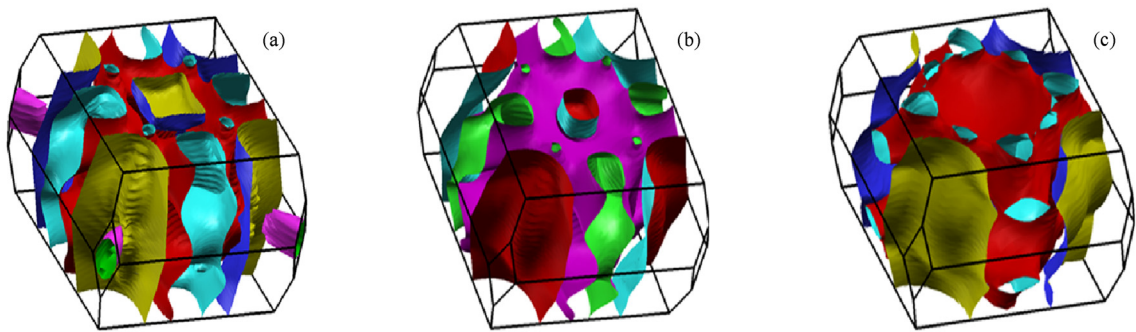


图 13 非磁态 BaT_2As_2 的费米面 (a) $BaCo_2As_2$ 的费米面; (b) $BaRh_2As_2$ 的费米面; (c) $BaIr_2As_2$ 的费米面

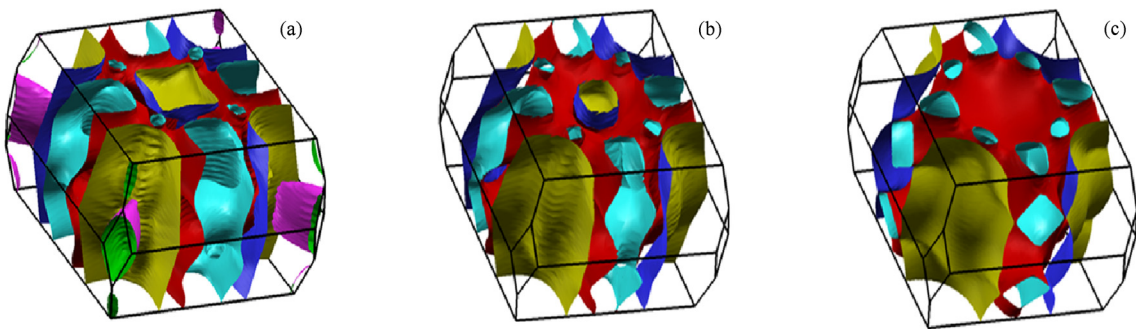


图 14 非磁态 BaT_2P_2 的费米面 (a) $BaCo_2P_2$ 的费米面; (b) $BaRh_2P_2$ 的费米面; (c) $BaIr_2P_2$ 的费米面

的地方. 如图 12 所示的能带结构中费米面处的态密度也相应的下降, 斯通纳机理的消失, 所以 BaCo_2X_2 会稳定在铁磁态, 而 BaRh_2X_2 和 BaIr_2X_2 会稳定在非磁态. 4) 如图 13 和图 14 所示, BaCo_2X_2 的费米面分别有 3 个, 而且都是三维结构的, BaRh_2X_2 和

BaIr_2X_2 分别有 2 个费米面, 从 Co 到 Ir, 位于 Z 点的费米面逐渐缩小直到消失, 而且费米面逐渐变成的更接近于二维结构. 5) 在 BaT_2P_2 中 d-d 成键和 d-p 成键的能带带宽要比 BaT_2As_2 宽, 这是由于 BaT_2P_2 中键长要小.

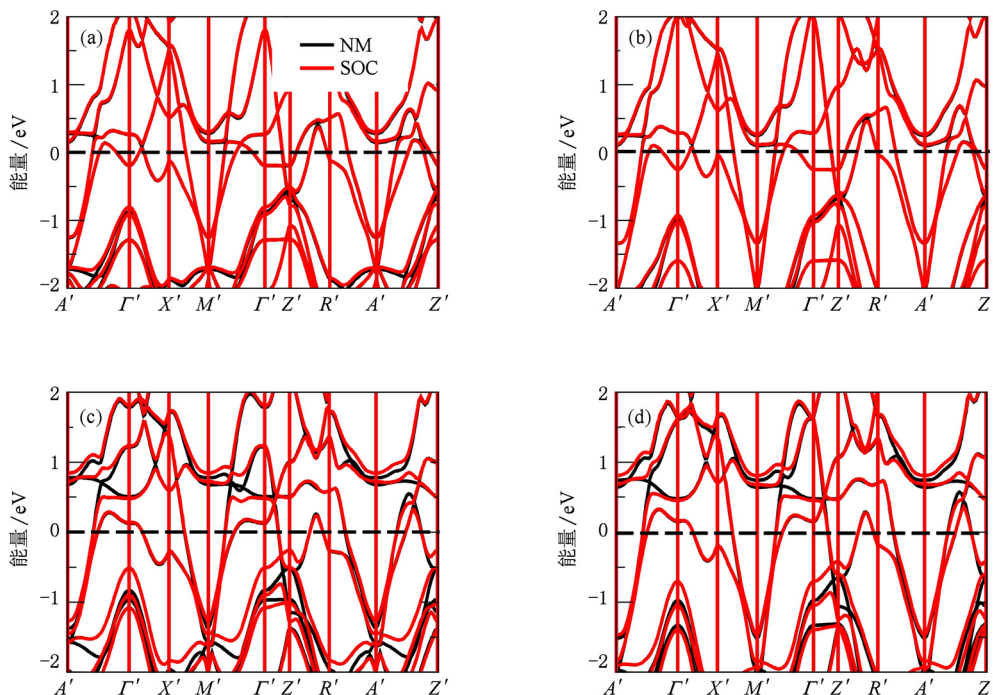


图 15 (a) 非磁态 BaRh_2As_2 的能带结构; (b) 非磁态 BaRh_2P_2 的能带结构; (c) 非磁态 BaIr_2As_2 的能带结构; (d) 非磁态 BaIr_2P_2 的能带结构 (黑色线条表示没有自旋轨道耦合, 浅(红)色线条表示有自旋轨道耦合)

由于 Rh 和 Ir 都属于重元素, 自旋轨道效应可能会对其电子结构有影响, 基于这种考虑我们在计算中加入了自旋-轨道耦合相互作用, 计算结果如图 15 所示. 在 BaRh_2X_2 和 BaIr_2X_2 中, 自旋-轨道耦合几乎不影响其能带结构, 所以自旋轨道耦合作用几乎不影响其基本电子结构和性质.

4. 结 论

我们计算了钴磷族化合物 BaT_2P_2 和 BaT_2As_2

($T = \text{Co}, \text{Rh}, \text{Ir}$) 的电子结构, 并与实验和以往计算结果进行了对比. 从 Co 到 Rh, Ir 的化合物中, 我们对电子结构的演化做了详细的比较, 发现由 d-d 之间的反键态形成的范霍夫畸点由于 d 轨道的扩展程度不同(从 3d 到 5d), 随着原子数的增加从费米能处移往费米能级之上, 导致费米能级处的态密度逐渐下降, 从而在 BaRh_2X_2 和 BaIr_2X_2 中斯通纳机理逐步消失. 所以 BaCo_2X_2 位于铁磁不稳定性的边缘, 而 BaRh_2X_2 和 BaIr_2X_2 稳定在非磁态. 计算表明自旋轨道耦合几乎对体系电子结构没有影响.

[1] Kamihara Y, Watanabe T, Hirano M, Hosono H 2008 *J. Am. Chem. Soc.* **130** 3296
 [2] Chen G F, Li Z, Li G, Zhou J, Wu D, Dong J, Hu W Z, Zheng P, Chen Z J, Yuan H Q, Singleton J, Luo J L, Wang N L 2008 *Phys. Rev. Lett.* **101** 057007
 [3] Zhu X, Yang H, Fang L, Mu G, Wen H H 2008 *Supercond.*

Sci. Technol. **21** 105001
 [4] Rotter M, Tegel M, Johrendt D, Schellenberg I, Hermes W, Pottgen R 2008 *Phys. Rev. B* **78** 020503(R)
 [5] Rotter M, Tegel M, Johrendt D 2008 *Phys. Rev. Lett.* **101** 107006
 [6] Wang X C, Liu Q Q, Lü Y X, Gao W B, Yang L X, Yu R C,

- Li F Y, Jin C Q 2008 *Solid State Commun.* **148** 538
- [7] Hsu F C, Luo J Y, Yeh K W, Chen T K, Huang T W, Wu P M, Lee Y C, Huang Y L, Chu Y Y, Yan D C, Wu M K 2008 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **105** 14262
- [8] Liu S, Li B, Wang W, Wang J, Liu M 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 4245 (in Chinese) [刘 甦、李 斌、王 玮、汪 军、刘 楣 2010 物理学报 **59** 4245]
- [9] Yang S, You W L, Gu S J, Lin H Q 2009 *Chin. Phys. B* **18** 2545
- [10] Li Z C, Zhou F 2010 *Chin. Phys. B* **19**
- [11] Hamlin J J, Baumbach R E, Zocco D A, Sayles T A, Maple M B 2008 *J. Phys. Condens. Matter* **20** 365220
- [12] Dong J, Zhang H J, Xu G, Li Z, Li G, Hu W Z, Wu D, Chen G F, Dai X, Luo J L, Fang Z, Wang N L 2008 *Europhys. Lett.* **83** 27006
- [13] Cruz C de la, Huang Q, Lynn J W, Li J Y, Ratcliff W, Zarestky J L, Mook H A, Chen G F, Luo J L, Wang N L, Dai P C 2008 *Nature* **453** 899
- [14] Kofu M, Qiu Y, Bao W, Lee S H, Chang S, Wu T, Wu G, Chen X H 2009 *New J. Phys.* **11** 055001
- [15] Takumi W, Hiroshi Y, Toshio K, Yoichi K, Hidenori H, Masahiro H, Hideo H 2007 *Inorg. Chem.* **46** 7719
- [16] Takumi W, Hiroshi Y, Yoichi K, Toshio K, Masahiro H, Hideo H 2008 *J. Solid State Chem.* **181** 2117
- [17] Li Z, Chen G F, Dong J, Li G, Hu W Z, Wu D, Su S, Zheng P, Xiang T, Wang N L, Luo J L 2008 *Phys. Rev. B* **78** R060504
- [18] Ronning F, Kurita N, Bauer E D, Scott B L, Park T, Klimczuk T, Movshovich R, Thompson J D 2008 *J. Phys. Condens. Matter.* **20** 342203
- [19] Takashi M, Hiroshi Y, Toshio K, Yoichi K, Masahiro H, Hideo H 2008 *Solid State Commun.* **147** 111
- [20] Hiroshi Y, Ryuto K, Toshio K, Yoichi K, Masahiro H, Tetsuya N, Hitoshi O, Hideo H 2008 *Phys. Rev. B* **77** 224431
- [21] Sefat A S, Singh D J, Jin R, McGuire M A, Sales B C, Mandrus D 2009 *Phys. Rev. B* **79** 024512
- [22] Yogesh S, Lee Y, Nandi S, Kreyssig A, Ellern A, Das S, Nath R, Harmon B N, Goldman A I, Johnston D C 2008 *Phys. Rev. B* **78** 104512
- [23] Daigorou H, Tomohiro T, Ryuji H, Hiroko A K, Hidenori T 2009 *J. Phys. Soc. Jpn.* **78** 023706
- [24] Berry N, Capan C, Seyfarth G, Bianchi A D, Ziller J, Fisk Z 2009 *Phys. Rev. B* **79** 180502(R)
- [25] Fang Z, Terakura K 2002 *J. Phys. Condens. Matter.* **14** 3001
- [26] Perdew J, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [27] Wang G T, Qian Y M, Xu G, Dai X, Fang Z 2010 *Phys. Rev. Lett.* **104** 047002
- [28] Shein I R, Ivanovskii A L 2009 *JETP Lett.* **89** 357
- [29] Johrendt D, Felser C, Jepsen O, Andersen O K, Mewis A, Rouxel J 1997 *J. Solid State Chem.* **130** 254

Electronic structures cobalt group pnictides: BaT_2P_2 and BaT_2As_2 ($T = Co, Rh, Ir$)^{*}

Qian Yu-Min[†] Xu Gang

(Beijing National Laboratory for Condensed Matter Physics, Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

(Received 12 July 2010; revised manuscript received 9 September 2010)

Abstract

We study the electronic structure of cobalt pnictides: BaT_2P_2 and BaT_2As_2 ($T = Co, Rh, Ir$) by the density functional theory within generalized gradient approximation, and find that the ferromagnetisms in $BaCo_2As_2$ and $BaCo_2P_2$ are due mostly to the high density of states (Van-Hove singularity) at Fermi level, which induce Stoner ferromagnetism. In these compounds, from Co-3d to Rh-4d, then to Ir-5d, the d-d bonding and the d-p bonding in the TX_4 ($X = P, As$) layers are strengthened. As a result, the antibonding d-d states are pushed away from the Fermi level, and the ferromagnetisms are suppressed in Rh and Ir compounds. The evolutions and the detailed electronic structures of these compounds are studied and compared, and spin orbital coupling interaction is negligible.

Keywords: electronic structure, Van-Hove singularity, Stoner instability

PACS: 71.20.-b, 71.18.+y, 75.20.-g

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No.90921004).

[†] E-mail: yuminqian@gmail.com