

# 强关联效应下非磁性元素 Ir 掺杂的 SmFeAsO 电子结构理论研究\*

潘敏<sup>1)</sup> 黄整<sup>1)</sup> 赵勇<sup>1)2)†</sup>

1) (超导与新能源研究开发中心, 材料先进技术教育部重点实验室, 西南交通大学, 四川 610031)

2) (澳大利亚新南威尔士大学, 材料科学与工程学院, 悉尼, 2052, 澳大利亚)

(2013年6月14日收到; 2013年8月11日收到修改稿)

基于密度泛函理论, 采用广义梯度近似方法 (SGGA+ $U$ ) 计算分析了 SmOFeAs 电子结构以及 Ir 掺杂对该体系晶体结构和电子结构的影响. 结果表明, 随着 Ir 的掺杂, SmOFeAs 晶体结构中 FeAs 层与 SmO 层之间的耦合增强, 晶体内部所含的铁四面体随着 Ir 掺杂其畸变性程度逐步减小. Fe3d 以及 As4p 杂化轨道对体系电子结构起主要影响作用. Ir 掺杂所引入的电子使 FeAs 层的巡游电子增多、Fe3d 轨道中的  $d_{z^2}$  轨道离域性增强. 当 Ir 掺杂量为 20% 时, 费米面处于电子态密度峰值附近, 费米面急剧变化使该体系的  $T_c$  值有所增高, 反映了体系费米能级移动与其超导电性的密切关联性. 计算的电子态密度与 XPS 所得价带谱实验结果一致, 进一步验证了采用 SGGA+ $U$  方法其包含修正 d 轨道局域电子的库仑势, 使得计算结果与实验结果更加接近.

关键词: GGA+ $U$ , SmOFeAs, 晶体结构, 电子结构

PACS: 74.25.Gz, 74.25.Jb, 74.70.Dd

DOI: 10.7498/aps.62.217401

## 1 引言

自从在 F 取代 O 原子的 LaFeAsO 中体系中发现超导电性之后<sup>[1]</sup>, 超导电性相继在 REFeAsO<sub>1-x</sub>F<sub>x</sub> (RE = Ce, Pr, Nd, Sm, Gd)<sup>[2-6]</sup> 中被发现,  $T_c$  最高达到了 55 K, 化学掺杂在铁基超导体中得到了广泛的应用. 铁基超导体中掺杂可以发生在超导层以及稀土氧化物层, 这与铜基超导体表现不同. 自从 Co 在铁基超导体 LaFeAsO 以及 BaFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> 中部分替换 Fe 原子而导致超导电性之后<sup>[7,8]</sup>, 证明铁基超导体中可以用有磁性的 3d 元素直接掺杂到超导层<sup>[9-11]</sup>. Lebegue 等<sup>[12]</sup> 首先对 LaOFeAs 进行了密度泛函的计算研究, 结果发现体系为反铁磁基态. 后来 Giovannetti 等<sup>[13]</sup> 发现 LaOFeAs 属于 Mott 绝缘体, 这意味着该母体在 0 K 下由于 Fe 原子的局域的 3d 电子的强关联作用. 对

该体系磁性的计算都表明铁基超导体可以发生反铁磁 AFM 和顺磁 PM 之间的转换<sup>[14,15]</sup>. 近来本课题组在 SmOFeAs 中利用 5d 过渡金属元素 Ir 成功部分置换 Fe 原子而使得产生了  $T_c$  为 17.2 K 的新型电子型掺杂的铁基超导体<sup>[16]</sup>, 这一发现和 Co 原子在 REOFeAs 中部分置换 Fe 的情况不同, 因为 Ir 原子属于无磁性的 5d 过渡金属元素, 而 Co, Ni 是具有强磁性的元素. 没有磁性的元素掺杂而同样导致超导电性的出现, 其机理和 Co 原子置换 Fe 很可能有所不同. 由于铁基超导体的超导电性和其母体的自旋密度波 (SDW) 反铁磁 (AFM) 等有着紧密的关联, 为了从微观机制上了解新型 Ir 掺杂 SmOFeAs 系统的物性与其超导电性. 本文在考虑强关联效应下使用密度泛函理论方法对 Ir 掺杂的 SmOFeAs 体系进行晶体结构与电子结构的计算与分析, 并在结合体系实验中获得的 XPS 光电子能谱的基础上, 分析了掺杂对 Fe 原子的局域态密度以

\* 国家磁约束核聚变能研究专项项目 (批准号: 2011GB112001)、国际合作项目 (批准号: 2013DFA51050)、中央高校基本科研业务费资助项目 (批准号: SWJTU12CX019, 2682013ZT16, SWJTU11ZT31, 2682013CX004) 和国家自然科学基金 (批准号: 51271155) 资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: yzhao@swjtu.edu.cn

及 Fe-d 轨道的五重简并态的影响. 这对了解铁基超导体的微观机理有着重要的理论意义.

## 2 计算方法

本文的计算在密度泛函量子计算程序 VASP<sup>[17]</sup> 下进行. 在进行 Kohn-Sham 方程的自洽计算过程中采用自旋的广义梯度近似 (GGA), 电子交换相关势采取 PBE 方法. 对于含有 3d 局域电子元素的计算采用 SGGA+*U* 方法, 即在局域自旋密度近似的框架下结合模型哈密顿方法, 对局域电子采用哈伯德模型 (HubbardModel) 描述, 采用改进局域密度近似.

其具体处理方法为: 对于体系中的 d 或 f 电子时, 在平均场近似 (HartreeFock 方法) 中, 库仑排斥作用 d-d 或 f-f 采用哈伯德模型来描述<sup>[18]</sup>:

$$Hl = \Sigma iUnd \uparrow nd \downarrow \quad (1)$$

其中

$$U = E(d^{n+1}) + E(d^{n-1}) - 2E(d^n), \quad (2)$$

即两个电子放在同一格点 (site) 所需的库仑能.

该方法将密度泛函方法和模型哈密顿方法结合起来, 寻求更好的描述广延电子和局域 3d 或 4f 电子的共存的体系. 计算中对 Fe 原子采取的格点库伦势的范围为 1—6 eV, 作为参考, 采用  $U = 4$  eV, 因为当  $U$  为此值时, 体系出现了莫特转变, 并且此时体系的能隙为 1.1 eV. 在结构优化时  $k$

点在布里渊区取值为  $8 \times 8 \times 4$  的格点, 在静态自洽计算以及电子态密度计算时  $k$  点取值为  $12 \times 12 \times 6$  的网格. 平面波的截断动能取值为 500 eV.

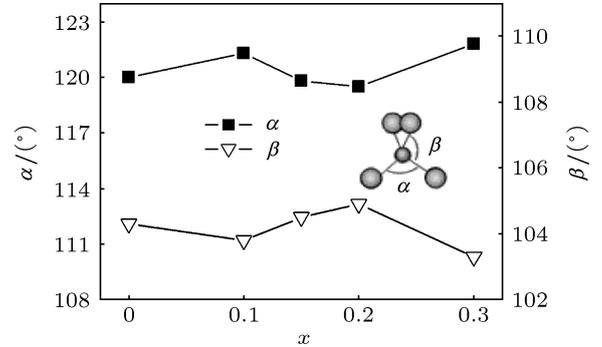


图 1 SmFe<sub>1-x</sub>Ir<sub>x</sub>AsO 中 FeAs 四面体的夹角与掺杂量  $x$  的变化关系

## 3 结果与讨论

### 3.1 晶体结构

X 射线衍射 (XRD) 结果表明 SmOFeAs 母体为具有四方的 (tetragonal) ZrCuSiAs 结构, 空间群为  $P4/nmm$ , 本文对母体 SmOFeAs 的晶格常数以及原子坐标进行了全优化, 优化过后的晶胞参数如表 1 所示, 掺杂元素 Ir 的掺杂量选取范围为  $x = 0, 0.2, 0.25$ . 系统采取反铁磁和顺磁两种基态进行优化. 可以看出, 随着 Ir 的掺杂, 晶格常数  $a$  逐渐增大而  $c$  逐渐减小, 计算得到的晶格常数的变化规律和实验符合<sup>[19]</sup>.

表 1 SmFe<sub>1-x</sub>Ir<sub>x</sub>AsO 在反铁磁 (AFM) 和顺磁 (PARA) 态下的晶格参数、键长与能量

磁结构	$x$	$a/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$	Fe-Fe/ $\text{\AA}$	Fe-As/ $\text{\AA}$	能量/eV
AFM	0	3.9161	9.0279	2.769	2.524	-54.5151
	0.2	3.9561	8.8673	2.797	2.527	-54.5662
	0.25	4.0219	8.4392	2.834	2.473	-54.4195
PARA	0	3.9379	8.1947	2.785	2.303	-52.1473
	0.2	3.9630	8.1605	2.802	2.311	-52.6360
	0.25	3.9828	8.1020	2.816	2.304	-52.8975
	0.5	4.0009	8.0443	2.829	2.388	-53.7259
	0.5	4.0009	8.0443	2.829	2.388	-53.7259

本文列出了铁基超导体晶体中重要的组成部分 FeAs 四面体的夹角和键长, 发现在反铁磁态下, 随着 Ir 的掺杂, Fe-Fe 键长逐渐增大而 Fe-As 键长逐渐减小, 而在顺磁态下 Fe-As 键长的变化规律却没有规律. 这说明磁结构对系统的晶体结构会产生很大的影响, 另外, 计算发现随着 Ir 的掺杂 FeAs 四面体的夹角  $\alpha$  逐渐减小而  $\beta$  逐渐增大, 如图 1 所

示, 在掺杂量为 20% 的时候, FeAs 四面体最接近标准四面体的构型, 而此时系统的超导转变温度也最高 ( $T_c = 17.2$ <sup>[16]</sup>). 这和其他铁基超导体的研究结论一致, 随着 FeAs 四面体的变形程度减小, 其超导温度逐渐增大<sup>[20,21]</sup>. 掺杂元素 Ir 的原子半径虽大于 Fe 原子的半径, 然而它使体系在  $c$  方向逐渐被压缩, 说明系统引入电子后加强了 SmO 与 FeAs 的层

间耦合. 5d 元素 Ir 除了对体系捐献电子之外, 也起到调整铁砷四面体结构的作用. 另外, 计算表明反铁磁态具有比顺磁态更低的基态能量, 证明母体处于反铁磁的基态.

### 3.2 电子结构

母体 SmOFeAs 电子态密度如图 2 所示, 该母体的电子态密度与其他计算的铁基超导体的电子态密度具有一定的相似性, 表现为明显的层状结构. 从计算的总电子态密度 (density of states, DOS) 和各个原子局域电子态密度 (partial density of states, PDOS) 可以明显看出, 在能量  $-25$  到  $-5$  eV 的范围之间可以分为三个部分. 第一部分在费米面附近的  $-2$  到  $+2$  eV 之间, DOS 的贡献主要来自于 Fe 和 As 的价电子, 而 O 和 Sm 的贡献很小; 第二部分的范围为  $-2$  到  $-10$  eV 之间, 系统所有元素对这一部分 DOS 都有贡献, Fe 原子除了在较高能级处分布之外, 还出现在  $-10$  eV 能级处; 第三部分从  $-15$  eV 到  $-25$  eV, 这个区间的 DOS 主要来自 Sm 和 O 原子的贡献. 从总的态密度以及各原子的局域态密度可以清楚看到 Fe 和 As 原子以及 Sm 和 O 原子之间的杂化态以及 SmO 和 FeAs 层间的相互作用. 从费米面附近的贡献说明 Fe 的 3d 和 As 的 4p 轨道对 SmOFeAs 母体的物理性质起主要影响.

图 3 为计算得到的 SmOFeAs 以及 SmOFe<sub>0.8</sub>Ir<sub>0.2</sub>As 在 (010) 面与 (001) 面的电荷密度差分图. 可以看出, Ir 掺杂对 Fe 原子周围的电荷密度产生明显的影响. 由于 [FeAs] 层直接引入电荷, 使得 Fe 原子周围的电荷密度增加, 离域性增强, 从而导致 Fe 的巡游电子增加, 使得 [FeAs] 层的导电能力增强, 也有利于增强体系的超导电性. 图 4(b) 是计算的 SmOFe<sub>1-x</sub>Ir<sub>x</sub>As 系统电子态密度图, 而图 4(a) 是其对应的 XPS 的价带谱, 可以看出, 系统在不同掺杂量下 DOS 的形状保持一定的相似性, 证明其物理性质有一定相似性, 从整体的 DOS 和 XPS 价带谱的对比来看, 它们呈现比较好的对应性. 首先, 计算的 DOS 整体范围出现在大约  $-40$ — $6$  eV 之间, 为了便于和 XPS 价带谱进行比较, 对费米面以下的主要峰值标记为  $n_1$  ( $-5$  eV),  $n_2$  ( $-20$  eV),  $n_3$  ( $-22$  eV),  $n_4$  ( $-40$  eV) 峰, 对 XPS 价带谱的主要峰值分别标记为  $f_1$  ( $-5$  eV),  $f_2$  ( $-20$  eV),  $f_3$  ( $-24$  eV) 号峰, 其中 Sm、Fe、As 以及 O 原子的价带能级分别为 Sm5s: 41 eV, Sm5p: 19 eV, Sm4f: 7 eV, Fe3d: 1 eV, As4p: 9.1 eV, O2s: 23.1 eV, O2p: 7.0 eV, 对比看出,  $n_1$  对

应于  $f_1$  峰值, 而且 XPS 价带谱中的费米能级下的  $f_1$  号峰的右侧有一小的肩峰 (8 eV 附近), 在 DOS 中在  $-10$  eV 处有一小峰  $s$  与其对应. 由各原子的 PDOS 的计算和对应原子的价带能级相比较, 费米面附近的价带谱峰值可以归结为 Fe3d 与 As4p 杂化的成键轨道,  $n_2$  对应于  $f_2$  峰值由 Sm5p 和 O2s 杂化所致,  $n_3$  对应于  $f_3$  号峰, 由 Sm5s 和 O2s 杂化构成. 从图 4(a) 还可以看出, XPS 中价带谱的峰值随着掺杂量的变化而变化, 掺杂量  $x = 0.2$  时系统超导电性最强 ( $T_c = 17.2$  K), 其能级位移也最大, 而图 4(c) 同样可以看到在费米面附近 SmOFe<sub>0.8</sub>Ir<sub>0.2</sub>As 的峰值也是距离费米面最远. 从价带能级 XPS 和 DOS 计算的结果表明, 在第一性原理计算中使用 GGA+ $U$  包含修正 Fe 的 3d 局域电子相对于格点的库伦势以后, 所得的计算结果与实验数据符合得比较好. 另外, 系统在费米面的电子态密度的值  $N(E_F)$  随着 Ir 的掺杂出现了下降的趋势, 未掺杂的母体 SmOFeAs 的费米面的态密度值为  $N(E_F) = 3.253$ , 而超导电性最强的掺杂体系 SmOFe<sub>0.8</sub>Ir<sub>0.2</sub>As 的费米面的态密度值却最小,  $N(E_F) = 2.434$ , 这点说明在 5d 掺杂的 SmOFeAs 系统中, 费米面的态密度对超导电性的贡献不是最主要的元素, 表明该体系是

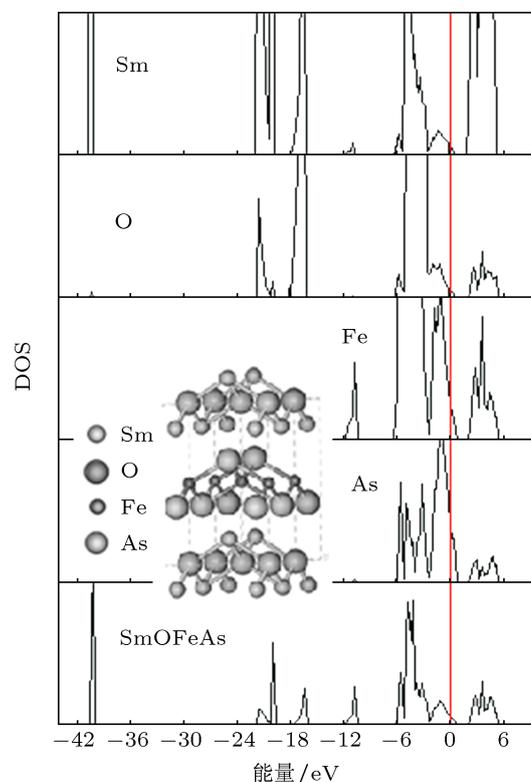


图 2 SmOFeAs 母体的电子态密度 (DOS) 以及局域电子态密度 (PDOS), 内部为晶体结构示意图

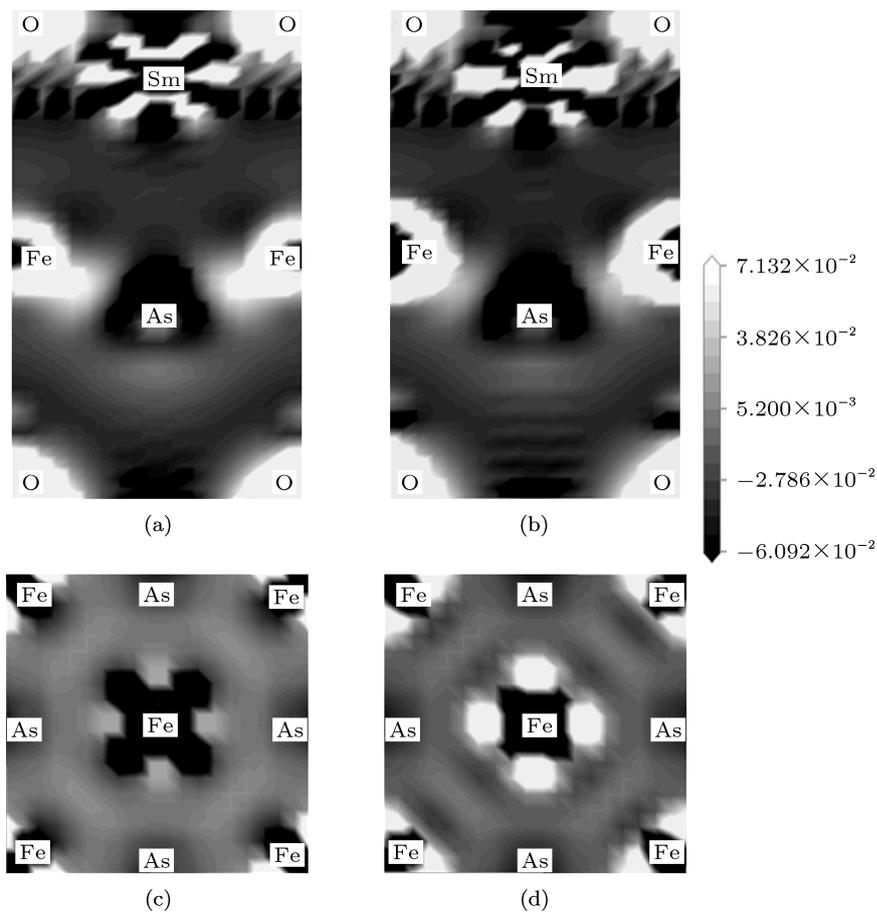


图3  $\text{SmFe}_{1-x}\text{Ir}_x\text{AsO}$  的电荷密度差分图 (a)  $\text{SmOFeAs}$  (010); (b)  $\text{SmOFe}_{0.8}\text{Ir}_{0.2}\text{As}$  (010); (c)  $\text{SmOFeAs}$  (001); (d)  $\text{SmOFe}_{0.8}\text{Ir}_{0.2}\text{As}$  (001)

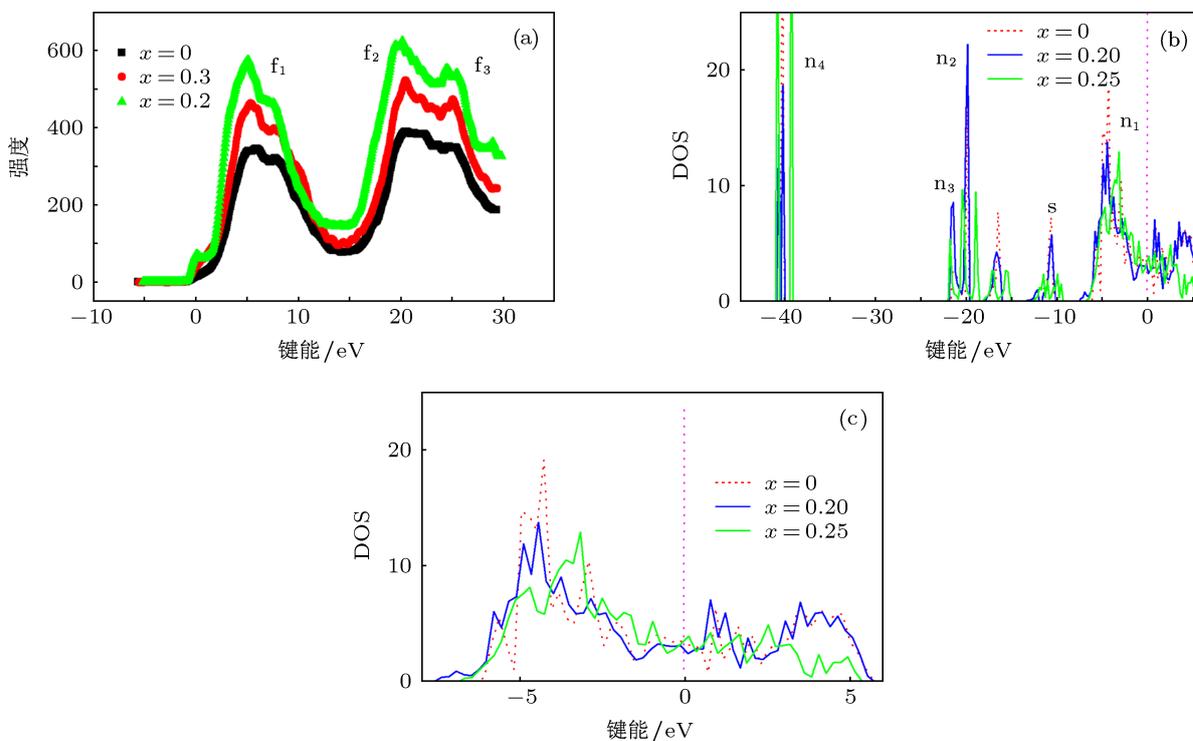


图4  $\text{SmFe}_{1-x}\text{Ir}_x\text{AsO}$  电子态密度与实验光电子能谱的价带谱(XPS)的比较 (a)  $\text{SmFe}_{1-x}\text{Ir}_x\text{AsO}$  光电子能谱图; (b) Ir 掺杂的  $\text{SmFe}_{1-x}\text{Ir}_x\text{AsO}$  ( $x=0, 0.2, 0.25$ ) 系统的电子态密度; (c) 掺杂体系在费米面附近的电子态密度

一个低态密度高载流子的系统, 而且该结论与铁基超导体由于费米面叠套效应 (nesting effect) 产生的费米面能隙打开导致部分自由载流子丢失一致 [19].

图 5 为计算得到的  $\text{SmOFe}_{1-x}\text{Ir}_x\text{As}$  系统中 Fe 的 3d 轨道的 5 个相应电子分态密度, d 轨道的五重简并轨道形成了能量不同的两组分轨道  $t_{2g}$  和  $e_g$ , 如图 5(a) 与 (b) 所示. 在铁基母体化合物中, Fe 离子为  $\text{Fe}^{+2}$  价, 外层电子组态为  $[\text{Ar}]3d^6$  [20], 在晶体场中为  $t_{2g}^6 e_g^0$ , 而从计算的 Fe-d 态 PDOS 可以看出,

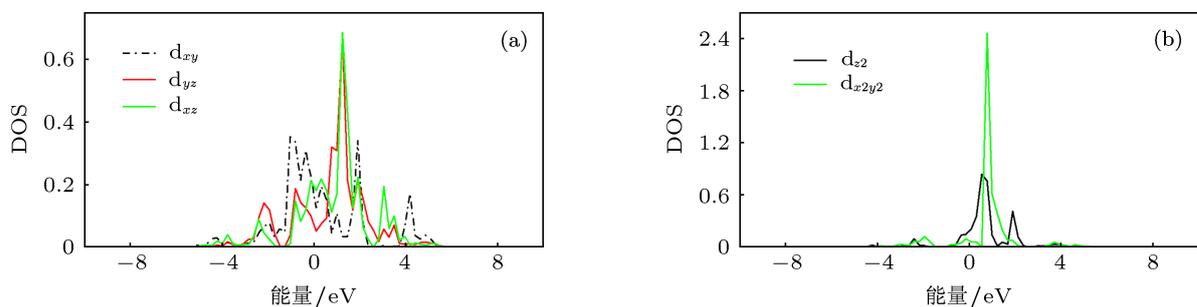


图 5  $\text{SmOFe}_{0.8}\text{Ir}_{0.2}\text{As}$  中 Fe-d 轨道的五重简并轨道的电子态密度

## 4 结论

本文基于密度泛函, 采用广义梯度加局域电子的哈伯德模型方法 (SGGA+ $U$ ), 对 Ir 掺杂的  $\text{SmOFe}_{1-x}\text{Ir}_x\text{As}$  系统的晶体结构、电子结构进行了计算和研究. 结果表明, Ir 部分置换 Fe 元素导致铁砷四面体的畸变程度减小, 系统的超导转变温度不仅与掺杂的电子数量有关, 还与晶体结构有着密切的关联; 计算的电子态密度与 XPS 实验的光

Ir 掺杂下 Fe 原子的五重 d 轨道在费米面处均有贡献. 从计算的 FeAs 四面体的夹角表明电子型掺杂 Ir 使得 FeAs 四面体畸变程度减小, 晶体场分裂能减少, 五重 d 轨道因此都被电子填充. 在  $e_g$  轨道中, 尤其是  $d_{z^2}$  轨道在 FeAs 层更加容易形成离域的  $\pi$  键, 掺杂对该轨道的影响更明显, 其他轨道均在谷峰或者谷底, 因此掺杂对其影响不大, 而费米面处于  $d_{z^2}$  轨道的低能斜坡上, 并且掺杂使得费米面的能带变得更加平坦, DOS 出现尖峰, 说明  $d_{z^2}$  轨道的变化对该系统的电子结构起着主要的作用.

电子能谱结果一致, 表明在第一性原理计算中使用 SGGA+ $U$ , 其包含修正的 Fe 的 3d 局域电子相对于格点 (on site) 的库伦势  $U$  后, 得到的计算结果与实验更为接近; Fe 原子的五重简并态均对系统的费米面做出贡献, Ir 在 FeAs 层的电子掺杂对 Fe 的  $d_{z^2}$  轨道起主要的影响,  $\text{SmOFe}_{1-x}\text{Ir}_x\text{As}$  系统费米能级的移动与超导电性密切相关. 费米面的态密度表明  $\text{SmOFe}_{1-x}\text{Ir}_x\text{As}$  系统是一个低态密度高载流子浓度的超导体.

[1] Wen H H, Mu G, Fang L, Yang H, Zhu X Y 2008 *Europhys. Lett.* **82** 17009  
 [2] Chen G F, Li Z, Wu D, Li G, Hu W Z, Dong J, Zheng P, Luo J L, Wang N L 2008 *Phys. Rev. Lett.* **100** 247002  
 [3] Ren Z A, Yang J, Lu W, Yi W, Che G C, Dong X L, Sun L L, Zhao Z X 2008 *Materials Research Innovations.* **12** 105  
 [4] Ren Z A, Yang J, Lu W, Yi W, Shen X L, Li Z C, Che G C, Dong X L, Sun L L, Zhou F, Zhao Z X 2008 *Europhys. Lett.* **82** 57002  
 [5] Chen X H, Wu T, Wu G, Liu R H, Chen H, Fang D F 2008 *Nature* **453** 761  
 [6] Kadowaki K, Goya T, Mochiji T, Chong S V 2009 *J. Phys.: Conf. Ser.* **150** 052088  
 [7] Athena S, Sefat, Ashfia H, Michael A McGuire, Jin R Y, Sales B C, Mandrus D 2008 *Phys. Rev. B* **78** 104505  
 [8] Sefat A S, McGuire M A, Jin R Y, Sales B C, Mandrus D 2008 *Phys. Rev. Lett.* **101** 117004

[9] Zhang J H, Ma B, Liu S, Liu M 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 4816 (in Chinese) [张加宏, 马荣, 刘魁, 刘楣 2006 物理学报 **55** 4816]  
 [10] Ma R, Zhang J H, Du J L, Liu S, Liu M 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 6580 (in Chinese) [马荣, 张加宏, 杜锦丽, 刘魁, 刘楣 2006 物理学报 **55** 6580]  
 [11] Liu S, Li B, Wang W, Wang J, Liu M 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 4245 (in Chinese) [刘魁, 李斌, 王玮, 汪军, 刘楣 2010 物理学报 **59** 4245]  
 [12] Lebegue 2007 *Phys. Rev. B* **75** 035110  
 [13] Giovannetti G, Kumar S, Brink J D 2008 *Physica B* **403** 3653  
 [14] Li B, Xing Z W, Liu M 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 077402 (in Chinese) [李斌, 邢钟文, 刘楣 2011 物理学报 **60** 077402]  
 [15] Li Z C, Lu W, Dong X L, Zhou F, Zhao Z X 2010 *Chin. Phys. B* **19** 026103  
 [16] Chen Y L, Cheng C H, Cui Y J, Zhang H, Zhang Y, Yang Y, Zhao Y 2009 *J. Am. Chem. Soc.* **131** 10338  
 [17] Kresse G, Furthmuller 1996 *J. Phys. Rev. B* **54** 169

- Kresse G, Furthmuller 1996 *J. comput. Mater. Sci.* **6** 15  
 [18] Anisimov V I, Zaanen J, Anderson O K 1991 *Phys. Rev. B* **44** 943  
 [19] 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 *EPL*. **83** 27006  
 [20] Kamihara Y, Watanabe T, Hirano M, Hosono H 2008 *J. Am. Chem. Soc.* **130** 3296  
 [21] Kamihara Y, Hiramatsu H, Hirano M, Kawamura R, Yanagi H, Kamiya T 2006 *J. Am. Chem. Soc.* **128** 10012

# Study on the electronic structures of Iridium-doped SmOFeAs under the strongly correlated electrons effects\*

Pan Min<sup>1)</sup> Huang Zheng<sup>1)</sup> Zhao Yong<sup>1)2)†</sup>

1) (Superconductivity and New Energy R&D Center, Key Laboratory of Advanced Technology of Materials (Ministry of Education), Southwest Jiaotong University, Chengdu 610031, China)

2) (School of Materials Science and Engineering, University of New South Wales, Sydney 2052, NSW, Australia)

(Received 14 June 2013; revised manuscript received 11 August 2013)

## Abstract

Based on the consideration of strong correlation of electrons, we have used density functional theory generalized gradient approximation method SGGA+ $U$  to calculate SmFeAsO and Ir doping effects on the lattices and electronic properties. It is found that iridium doping at the Fe site enhances the interaction between FeAs and SmO layers and results in a modification of the FeAs<sub>4</sub> tetrahedron. The electronic density of states (DOS) of SmOFe<sub>1-x</sub>Ir<sub>x</sub>As is studied by comparing the calculations with the X-ray photoemission spectroscopy experiments (XPS). It is revealed that the Fe 3d and As 4p hybridization orbits dominate the electric properties for SmOFe<sub>1-x</sub>Ir<sub>x</sub>As. Ir doping makes the five orbitals of Fe3d all filled. Superconductivity is sensitive to the peak position shifting away from Fermi level. Our VASP SGGA+ $U$  calculation provides a better agreement with the experimental results when we use an on-site coulomb energy of  $U$  on Fe 3d shell, which is sharply contrasted to the GGA process.

**Keywords:** GGA+ $U$ , SmOFeAs, lattice, electronic properties

**PACS:** 74.25.Gz, 74.25.Jb, 74.70.Dd

**DOI:** 10.7498/aps.62.217401

\* Project supported by the National Magnetic Confinement Fusion Science Program, China (Grant No. 2011GB112001), the Program of International S&T Cooperation (Grant No. 2013DFA51050), the Fundamental Research Funds for the Central Universities, China (Grant Nos. SWJTU12CX019, 2682013ZT16, SWJTU11ZT31, 2682013CX004), and the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51271155).

† Corresponding author. E-mail: yzhao@swjtu.edu.cn