

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.16

ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ В LaFeAsO , SrFe_2As_2 И LiFeAs — БАЗИСНЫХ ФАЗАХ НОВЫХ 18—56 К СВЕРХПРОВОДНИКОВ

© 2009 И. Р. Шейн, А. Л. Ивановский*

*Институт химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург**Статья поступила 29 июля 2008 г.*

На основе расчетов методом FLAPW-GGA проведено сравнительное исследование особенностей межатомных взаимодействий в слоистых кристаллах LaFeAsO , SrFe_2As_2 и LiFeAs — базисных фазах новых 18—56 К сверхпроводников.

Ключевые слова: FeAs-сверхпроводники, зонные расчеты, химическая связь.

Одним из наиболее значимых событий 2008 г. в области сверхпроводимости явилось открытие [1] нового класса так называемых FeAs-сверхпроводников (СП) с критической температурой ($T_c^{\text{max}} \sim 56$ К), достаточно близкой к "азотному уровню" $T = 77$ К, который был достигнут ранее только для купратных ВТСП [2—4].

К сегодняшнему дню известны три родственные группы FeAs-СП. Первую составляют так называемые "1111" фазы — четырехкомпонентные оксиарсениды LnFeAsO , где $\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce} \dots \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}$. Вторую группу представляют так называемые "122" фазы — трехкомпонентные арсениды AFe_2As_2 , где $\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}$ или Ba . Наконец, недавно обнаружен [5] сверхпроводящий переход ($T_c \sim 16$ —18 К) для LiFeAs , который можно рассматривать в качестве первого представителя третьей группы (так называемой "111" фазы) новых FeAs-сверхпроводников.

Эти соединения имеют родственные анизотропные (квазидвумерные) кристаллические структуры, образованные последовательной упаковкой разнотипных молекулярных (или атомных) "блоков" [1, 5, 6]. Одним из "блоков" для всех фаз выступают изоструктурные молекулярные слои $[\text{FeAs}]$, образованные тетраэдрами FeAs_4 . В структуре LnFeAsO эти слои чередуются (вдоль оси z) с молекулярными слоями $[\text{LnO}]$, в структурах AFe_2As_2 и LiFeAs — с планарными сетками атомов A или Li соответственно.

Открытие нового класса FeAs-СП привлекло значительное внимание и инициировало многочисленные исследования разнообразных физико-химических свойств этих материалов, в том числе их электронных характеристик (см., например, [7—11]). Между тем вопросы химической связи в этих соединениях изучены недостаточно и обсуждались в основном для "1111" фаз. При этом, как правило, основываясь на формальной валентности атомов ($\text{Ln}^{3+}\text{O}^{2-}$)($\text{Fe}^{2+}\text{As}^{3-}$), ограничиваются утверждением, что стабилизация кристаллов происходит за счет электронного транспорта между слоями $[\text{LnO}]^1 \rightarrow [\text{FeAs}]^{1-}$, тогда как внутри этих слоев присутствует ковалентная составляющая связи, обусловленная перекрыванием соответствующих валентных орбиталей [6].

В настоящем сообщении сделана попытка сравнительного описания особенностей межатомных взаимодействий в упомянутых группах новых FeAs-сверхпроводников, в качестве которых рассмотрены LaFeAsO ("1111" фазы), SrFe_2As_2 ("122" фазы) и LiFeAs ("111" фазы).

Наш анализ основан на результатах расчетов зонной структуры LaFeAsO , SrFe_2As_2 и LiFeAs , которые проведены полнопотенциальным методом присоединенных плоских волн

* E-mail: ivanovskii@ihim.uran.ru

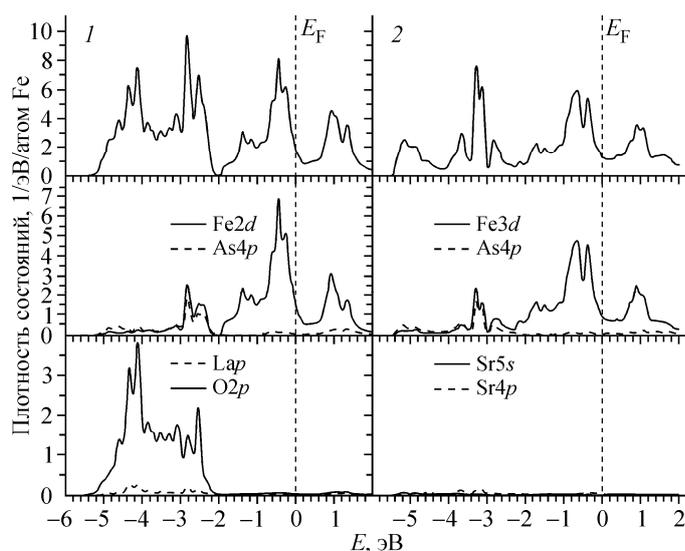


Рис. 1. Полные (вверху) и парциальные плотности состояний: 1 — LaFeAsO и 2 — SrFe₂As₂ по данным FLAPW-GGA расчетов

(FP-LAPW, код WIEN2k) [12] с обобщенной аппроксимацией (GGA) обменно-корреляционного потенциала [13]. В процессе расчета выполняли структурную оптимизацию всех фаз как по параметрам решетки, так и по атомным позициям. Для анализа химической связи наши расчеты были выполнены в немагнитном варианте.

Для описания эффектов орбитальной гибридизации мы воспользуемся приводимыми на рис. 1 полными и парциальными плотностями состояний

(ПС). Эффекты зарядовой поляризации (ионная компонента связи) обсуждаются на основе численных оценок атомных зарядов, проведенных по схеме Бейдера [14]. В рамках этой схемы так называемые бейдеровские заряды Q^B определяются интегрированием электронной плотности ρ внутри центрированных на атомах полиэдров, поверхности которых проходят через точки минимумов ρ в межатомном пространстве.

Как видно из рис. 1, валентный спектр LaOFeAs включает две основные полосы ПС, где низкоэнергетическая полоса (в области от $-5,4$ до $-2,2$ эВ ниже уровня Ферми E_F) образована вкладами частично гибридизованных орбиталей O2p—Lap — в слоях [LaO] и орбиталей Fe3d—As4p — в слоях [FeAs], которые ответственны за формирование ковалентных связей La—O и Fe—As. Данная полоса отделена псевдощелью от прифермиевской полосы, расположенной в области энергий от $-2,2$ эВ до E_F , которая содержит в основном вклады Fe3d-состояний. Подчеркнем, что в этой области состояния атомов слоев [LaO], как и атомов мышьяка, практически отсутствуют.

Таким образом, в слоях [FeAs] реализуются направленные ковалентные связи Fe—As (за счет перекрывания орбиталей Fe3d—As4p) и металлические связи Fe—Fe (за счет делокализованных Fe3d-состояний в прифермиевской области: от $-2,2$ эВ до E_F). Наоборот, внутри слоя [LaO] имеют место только ковалентные связи La—O. Дополнительно между слоями [FeAs]—[LaO] возникают слабые ковалентные связи La—As за счет малого перекрывания состояний La—As в области от $-4,6$ до $-2,2$ эВ (см. рис. 1).

Кроме того, в каждом слое, как и между слоями [LaO]/[FeAs], присутствуют ионные компоненты связи, которые возникают: в слое [FeAs] за счет зарядового переноса в направлении Fe → As; в слое [LaO] за счет зарядового переноса в направлении La → O, между соседними слоями — за счет зарядового переноса [LaO] → [FeAs] (см. таблицу). Из этих данных можно также видеть, что перенос заряда между атомами Fe → As ($\sim 1,7$ e в слое [FeAs]) значительно больше, чем перенос La → O ($\sim 0,7$ e в слое [LaO]); тогда как минимальный перенос заряда будет между слоями [LaO] → [FeAs] ($\sim 0,4$ e). Следовательно, величины ионных компонент связи будут различаться как между атомами Fe—As, La—O (внутри слоев [FeAs] и [LaO]), так и между соседними слоями [LaO]/[FeAs].

Весьма отличается картина межатомных взаимодействий для SrFe₂As₂ и LiFeAs, составленных слоями [FeAs], чередующимися с атомными сетками щелочно-земельных или щелочных металлов (см. рис. 1 и таблицу). Опишем ее на примере SrFe₂As₂. Из рис. 1 видно, что для SrFe₂As₂ валентная зона (как и для LaOFeAs) включает область перекрывания орбиталей Fe3d—As4p (от $-5,3$ до $-2,2$ эВ), тогда как прифермиевская область (от $-2,2$ эВ до E_F) содержит делокализованные Fe3d-состояния. Указанные состояния обеспечивают в слоях [FeAs] направ-

Ионные (Q^i , e), бейдеровские (Q^B , e) заряды атомов и их разницы ($\Delta Q = Q^B - Q^i$, e) для атомов и молекулярных слоев (атомных сеток) в LaFeAsO, SrFe₂As₂ и LiFeAs

Фаза	Заряд	La (Sr, Li)	Fe	As	O	[LaO] (0,5 Sr, Li)	[FeAs]
LaOFeAs	Q^i	8(+3)	6(+2)	8(-3)	8(-2)	—	—
	Q^B	9,115	7,722	5,887	7,276	—	—
	ΔQ	1,115	1,722	-2,113	-0,724	0,391	-0,391
SrFe ₂ As ₂	Q^i	8(+2)	6(+2)	8(-3)	—	—	—
	Q^B	8,657	7,912	5,759	—	—	—
	ΔQ	0,657	1,912	-2,241	—	0,329	-0,329
LiFeAs	Q^i	3(+1)	6(+2)	8(-3)	—	—	—
	Q^B	2,174	7,821	6,005	—	—	—
	ΔQ	0,174	1,821	-1,995	—	0,174	-0,174

ленные ковалентные связи Fe—As и металлические связи Fe—Fe. Однако примеси валентных состояний стронция в области валентной зоны практически отсутствуют, т.е. в решетке этого арсенида (как и LiFeAs) взаимодействия слоев [FeAs] с сетками щелочно-земельного (щелочно-го) металла будет происходить исключительно за счет ионных связей. Согласно расчетам (см. таблицу), зарядовый перенос Sr(Li) → [FeAs] в этих тройных арсенидах будет меньше, чем перенос между слоями [LaO] → [FeAs] в LaFeAsO; наоборот, зарядовый перенос Fe → As увеличивается.

Наглядно общая картина распределения зарядовой плотности в квазидвумерных кристаллах LaFeAsO и SrFe₂As₂ представлена на рис. 2, откуда видно, что электронная плотность концентрируется внутри молекулярных слоев (атомных сеток), а эти блоки связаны друг с другом кулоновскими взаимодействиями. Отсюда, учитывая металлический тип проводимости в этих фазах (осуществляется исключительно за счет слоев [FeAs], см. рис. 1), их можно описать как квазидвумерные ионные металлы [11].

Суммируя изложенное, можно выделить роль каждой подрешетки в формировании химической связи в "1111", "122" и "111" фазах, а именно:

Для всех "1111", "122" и "111" фаз:

- атомы подрешетки железа формируют систему ковалентных (Fe—As), ионных (Fe—As) и металлических (Fe—Fe) связей внутри слоя [FeAs] и участвуют (в составе слоев [FeAs]) в ионном взаимодействии с соседними слоями (атомными сетками);
- атомы подрешетки мышьяка формируют систему ковалентных (As—Fe) и ионных (As—Fe) связей внутри слоя [FeAs] и участвуют (в составе слоев [FeAs]) в ионном взаимодействии с соседними слоями (атомными сетками).

Для "1111" фаз:

- атомы подрешетки мышьяка формируют дополнительную систему ковалентных "межслоевых" связей (As—Ln);
- атомы подрешетки редкоземельных металлов формируют систему ковалентных (Ln—O) и ионных (Ln—O) связей внутри слоя [LnO], систему ковалентных "межслоевых" связей (Ln—As), а также участвуют (в составе слоев [LnO]) в ионном взаимодействии с соседними слоями;

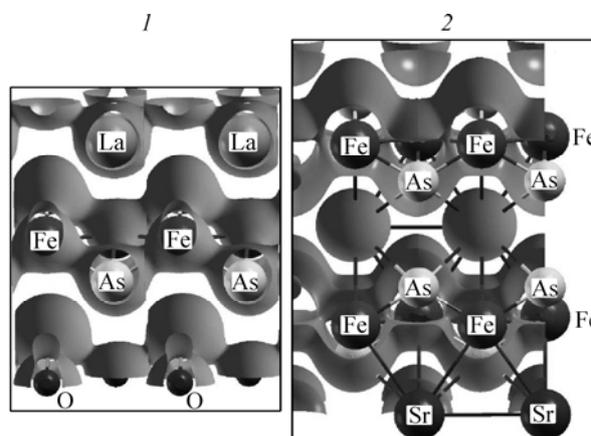


Рис. 2. Изоэлектронные ($\rho = 0,36 \text{ e}/\text{\AA}^3$) поверхности зарядовой плотности для LaFeAsO (1) и SrFe₂As₂ (2)

- атомы подрешетки кислорода формируют систему ковалентных (O—Ln) и ионных (O—Ln) связей внутри слоя [LnO], а также участвуют (в составе слоев [LnO]) в ионном взаимодействии с соседними слоями.

Для "122" и "111" фаз:

- атомы подрешетки щелочно-земельных (щелочных) металлов формируют систему ионных связей с соседними слоями.

В целом, для всех трех родственных групп FeAs сверхпроводящих "1111", "122" и "111" фаз: (1) основным типом связи, определяющим общую стабильность этих кристаллов, является кулоновское взаимодействие между соседними молекулярными слоями (атомными сетками); (2) межатомные связи внутри слоев [FeAs] имеют комбинированный тип и сочетают ковалентную (за счет гибридизации состояний $Fe3d-As4p$), металлическую (за счет делокализованных $Fe3d$ -состояний) и ионную (за счет зарядового переноса $Fe \rightarrow As$) составляющие; (3) для четырехкомпонентных "1111" фаз межслоевые взаимодействия дополняются слабыми ковалентными взаимодействиями Ln—As, а внутри молекулярных слоев [LnO] между атомами Ln и O образуются ковалентные и ионные связи; (4) в трехкомпонентных "122" и "111" фазах эти типы взаимодействий отсутствуют.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kamihara Y., Watanabe T., Hirano M., Hosono H. // J. Amer. Chem. Soc. – 2008. – **130**, N 11. – P. 3296 – 3299.
2. Day C. // Phys. Today. – 2008. – **61**, N 5. – P. 11 – 12.
3. Hand E. // Nature. – 2008. – **452**, N 7190. – P. 922 – 923.
4. Grant P. M. // Ibid. – **453**, N 7198. – P. 1000 – 1001.
5. Pitcher M.J., Parker D.R., Adamson P. et al. // Preprint : arXiv:cond-mat/0807.2228 (2008).
6. Johrendt D., Pottgen R. // Angew. Chem. Int. Ed. – 2008. – **47**, N 26. – P. 4782 – 4784.
7. Hunte F., Jaroszynski J., Gurevich A. et al. // Nature. – 2008. – **453**, N 7197. – P. 903 – 905.
8. Ishibashi S., Terakura K., Hosono H. // J. Phys. Soc. Jpn. – 2008. – **77**, N 5. – art. 053709.
9. Singh D.J., Du M.H. // Phys. Rev. Lett. – 2008. – **100**, N 23. – art. 237003.
10. Кожевников В.Л., Леонидова О.Н., Ивановский А.Л. и др. // Письма в ЖЭТФ. – 2008. – **87**, № 11. – С. 747 – 750.
11. Шейн И.Р., Ивановский А.Л. // Там же. – **88**, № 2. – С. 115 – 118.
12. Blaha P., Schwarz K., Madsen G.K.H. et al. WIEN2k, An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties. – Vienna University of Technology, Vienna. – 2001.
13. Perdew J.P., Burke S., Ernzerhof M. // Phys. Rev. Lett. – 1996. – **77**, N 18. – P. 3865 – 3868.
14. Bader R.F.W. Atoms in Molecules: A Quantum Theory, International Series of Monographs on Chemistry. – Oxford: Clarendon Press, 1990.