

铁基超导材料 $\text{FeTe}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ 的第一性原理研究

李 健¹,茅伟华²,黄桂芹¹

(1. 南京师范大学物理科学与技术学院,江苏 南京 210023)
(2. 江苏省吴江市青云实验中学,江苏 吴江 215235)

[摘要] 采用第一性原理计算了 $\text{FeTe}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ 在两种不同结构模型下的电子结构、晶格动力学以及电声子相互作用. 结果表明:用两种结构模型计算得到的电子结构大致相同,费米面附近的态密度主要来自 Fe *d* 电子的贡献. 对两种模型我们根据不可约表示分析了 Γ 点的光学模频率,并给出了声子谱及声子态密度. 用模型 1 和模型 2 计算得到的电声子耦合常数 λ 分别为 0.20 和 0.22,都非常弱,无法解释实验上较高的超导转变温度. 因此,超导材料 $\text{FeTe}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ 和其他的铁基超导材料一样,都不属于常规的电声子耦合超导材料.

[关键词] 铁基超导,晶格动力学,电声子相互作用,第一性原理

[中图分类号] O511+.4 **[文献标志码]** A **[文章编号]** 1001-4616(2013)01-0043-05

First-Principles Study of Iron-Based Superconducting Material $\text{FeTe}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$

Li Jian¹,Mao Weihua²,Huang Guiqin¹

(1. School of Physics and Technology, Nanjing Normal University, Nanjing 210023, China)
(2. Qingyun Experimental Middle School, Wujiang 215235, China)

Abstract: The electronic structure, lattice dynamics and electron-phonon interaction of $\text{FeTe}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ in two different structural models are investigated by using the first-principles. The results show that the electronic structures of the two structural models are similar to each other, and the electronic density of states near the Fermi level comes mainly from Fe *d* electrons. For both two models, we analyze the optical modes at the Γ point based on irreducible representation, and give the phonon spectra and the phonon density of the states. The electron-phonon coupling coefficients λ calculated by model 1 and model 2 are 0.20 and 0.22, respectively, which are both too small to explain the high superconducting transition temperature discovered in experiment. Therefore, we think that superconducting material $\text{FeTe}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ doesn't belong to the conventional electron-phonon coupling mechanism, which is similar to the other Fe-based superconducting materials.

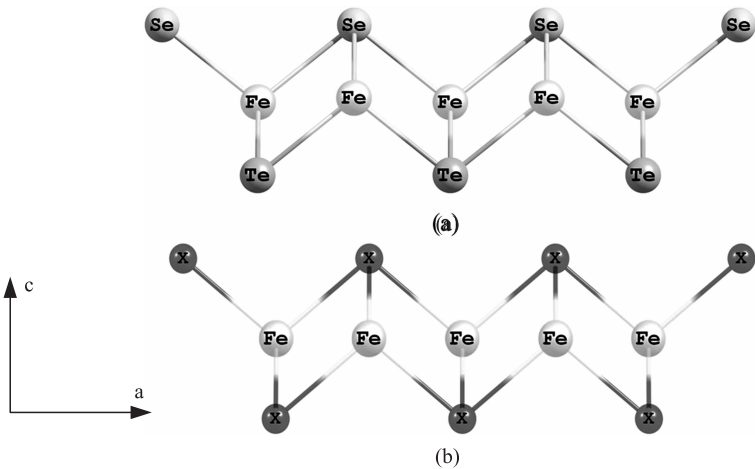
Key words: iron-based superconductor, lattice dynamics, electron-phonon interaction, first-principles

2008 年 2 月,日本东京工业大学的 Hosono 教授领导的小组报道在铁基层状化合物 LaFeAsO 中通过 F 掺杂发现了高达 26 K 的超导电性^[1]. 这迅速引起了物理学界的广泛关注. 之后研究发现许多 FeAs 材料都具有超导电性,如 CaFe_2As_2 的超导转变温度高达 24 K^[2], LiFeAs 的超导转变温度为 18 K^[3].

铁基超导体的超导机理到目前为止仍存在争议,第一性原理计算得到的铁砷超导材料在非磁相下的电声子耦合常数 λ 都很弱:Boeri 等人计算得到 LaFeAsO 的电声子耦合常数 $\lambda = 0.21$ ^[4], Yildiril 等人计算得到 CaFe_2As_2 的电声子耦合常数 $\lambda = 0.23$ ^[5],不能解释实验上较高的超导转变温度. 表明常规的电声子耦合机理并不能解释铁基超导体的超导电性. 另一方面,McGuire^[6]等人通过对四方——正交相变区的迁移率、热导率以及塞贝克系数的行为研究指出在高温四方相的 LaFeAsO 中存在强的电声子耦合. 在砷化物的超导体中较强的同位素效应^[7]意味着电声子相互作用在超导机理中发挥着重要的作用. Huang 等人计算得到非磁相 LiFeAs 的电声子耦合常数 $\lambda = 0.26$,但在条型反铁磁相下自旋-声子耦合会导致电声子耦合常数 λ 有较大的增加^[8].

收稿日期:2012-06-15.
基金项目:国家自然科学基金(10947005).
通讯联系人:李健,硕士研究生,研究方向:凝聚态物理. E-mail:lijian2006400457@126.com

由于 As 的许多化合物有很强的毒性,因此许多研究人员致力在铁基无毒材料中寻找新的超导体. Hsu 等人发现 FeSe_x 超导体^[9],其超导转变温度在 8 K 左右. 在 FeTe 中并没有发现超导电性,但是通过用 Se 部分代换 Te 使得长程的反铁磁序被抑制,将会呈现出超导现象^[10],Shi 等人通过密度泛函理论对 $\text{FeTe}_{1-x}\text{Se}_x$ 的基态磁结构进行了研究,指出当 $x>0.18$ 时,双条型反铁磁相将转换为单条型反铁磁相^[11]. Subedi 等人对 FeSe 在非磁相下的电子、声子进行了第一性原理研究,得到的电声子耦合常数较弱,为 $\lambda=0.17$ ^[12]. 但据作者所知,目前为止还没有对 $\text{FeTe}_{1-x}\text{Se}_x$ 掺杂系列材料晶格动力学行为及电声子相互作用方面的第一性原理研究报道,这正是本文所要关注的.



图(a)表示模型 1,图(b)表示模型 2,其中 X 表示用来模拟 $\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$ 一个赝原子

图 1 计算时采用的 $\text{FeTe}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ 的两种结构模型

Fig. 1 The two structural models of $\text{FeTe}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ used for the calculation

Louca 等人^[13]通过中子衍射分析了 $\text{FeTe}_{1-x}\text{Se}_x$ 超导材料的局域原子结构,得出 Se 和 Te 原子具有两个不同的内部 Z 坐标. 但另一方面,他们的研究又认为 Se 和 Te 原子在晶体点阵中是无规分布的. 为此,本文研究了 $\text{FeTe}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ 的两种不同的结构模型,如图 1(a)和 1(b)所示(下文称之为模型 1 和模型 2). 在图 1(a)中,Se 原子和 Te 原子分别位于四方 Fe 原子层的上方和下方,并具有不同的 Z 坐标. 在图 1(b)中,我们采用虚晶近似来模拟 Se 和 Te 原子在晶体点阵中的无规分布,即采用一个赝原子(X)来模拟 $\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$. 因为 Se 和 Te 原子具有相同的价电子组态,虚晶近似是一个合理的措施. 本文在线性响应框架下应用密度泛函微扰理论计算了 $\text{FeTe}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ 在两种不同结构模型下的电子结构、晶格动力学以及电声子相互作用. 结果是两种结构模型在非磁相下计算得到的电声子耦合常数都较弱,表明超导材料 $\text{FeTe}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ 和其他的铁基超导材料一样,都不属于常规的电声子耦合机制的超导材料.

1 计算方法

文中计算工作均基于程序包 PWSCF 完成. 在密度泛函理论框架下,采取赝势的平面波展开计算,采用周期性边界条件,电子波函数通过平面波基组扩展,并采用超软赝势描述离子与价电子直接的相互作用,以尽量减少平面波基个数. 虚晶近似下赝原子(X)的赝势为 $\hat{V}_X=(1-x)\hat{V}_{\text{Te}}+x\hat{V}_{\text{Se}}$,其中 $x=0.5$. 交换关联势采用广义梯度近似(GGA-PBE)^[14],在倒易的 K 空间中平面波截止能为 50Ry,电荷密度截止能取为 500Ry,其自洽收敛精度为 1×10^{-8} eV. 对于电子结构计算,布里渊区的积分采用一阶 Hermite-Gaussian 展宽技术^[15],对 $8\times8\times6$ 网格点进行求和,Gaussian 展开宽度为 0.03Ry. 在晶格动力学研究方面,本文先对布里渊区 $4\times4\times3$ 网格点上的特殊 q 点计算其动力学矩阵,通过对这些动力学矩阵的傅立叶变换可以得到实空间力常数,其他任意波矢 q 上的动力学矩阵可以再通过反傅立叶变换得到. 为了得到较为准确的电-声子相互作用矩阵元,采用较稠密的 $16\times16\times12$ 网格点进行布里渊区的积分.

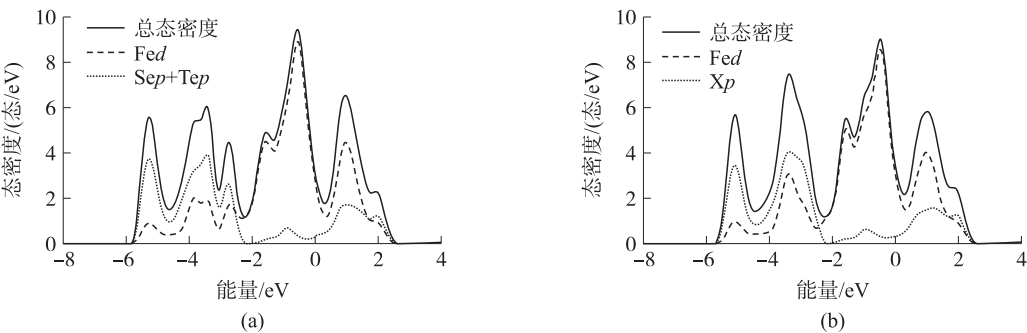
2 计算结果和讨论

在计算中,我们采用实验的晶格常数 $a=0.380\,03\text{ nm}$, $c=0.595\,40\text{ nm}$ ^[13],对两种结构模型的内部坐标分

别进行优化. 对模型 1, 优化后得到的内部坐标为 $Z_{\text{Se}}=0.227, Z_{\text{Te}}=0.266$ 比实验值 $Z_{\text{Se}}=0.244, Z_{\text{Te}}=0.285$ 略小^[13]. 对模型 2, 优化后得到的原子内部坐标为 $Z_{\text{x}}=0.254$, 非常接近实验中 Z_{Se} 和 Z_{Te} 的平均值 0.264.

2.1 电子结构

我们计算得到的非磁相下 $\text{FeTe}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ 电子态密度如图 2 所示. 其中图 2(a) 和图 2(b) 分别为用结构模型 1 和模型 2 计算得到的. 费米能级选为能量零点. 用两种模型计算得到的电子态密度曲线在费米面附近大致相同. 用模型 1 和模型 2 计算得到费米能级处的电子总态密度分别为 3.32 (态/eV) 和 3.23 (态/eV). 从两图中均可看到, 费米面附近 $-2.2 \sim 0.8$ eV 能量范围内的态密度主要来自 Fe d 电子的贡献, Fe 的 d 电子态密度峰值位于费米能级以下 -0.5 eV 处. 在 $-5.5 \sim -2.5$ eV 的能量范围内是硫系原子 p 电子和铁 d 电子间的杂化带. 对图 2(a) 和图 2(b) 进行比较, 态密度曲线的精细结构有所区别. 在 $-4.5 \sim 2.5$ eV 范围内, 可看到用模型 1 计算得到的电子态密度在能量为 -2.8 eV 和 -3.8 eV 处会出现两个峰, 而在用模型 2 计算得到的电子态密度只在能量为 -3.4 eV 处出现一个峰, 且峰值比在模型 1 中出现的两个峰值都要大. 究其原因, 这是由于模型 2 的对称性比模型 1 高, 相应的电子能带的简并度也要高, 在模型 2 中简并的能带在模型 1 中出现了分裂.



图(a)、(b)分别为用模型 1、模型 2 计算得到的

图 2 $\text{FeTe}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ 电子态密度, 能量为 0 处表示费米能级

Fig. 2 The electronic density of states for $\text{FeTe}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$, the Fermi energy is zero

2.2 声子结构

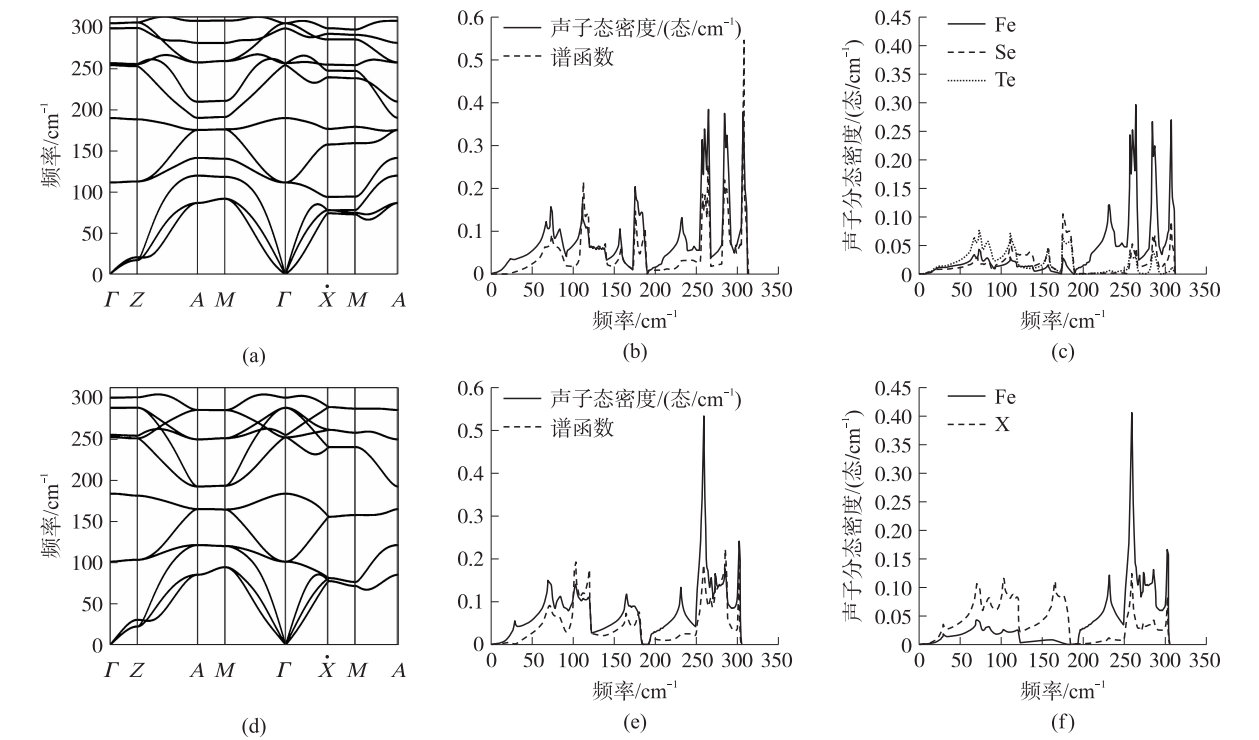
对两种结构模型我们根据第一性原理计算分别研究了它们的晶格动力学行为. 对结构模型 1, 空间群为 $P4mm(99)$, 在 Γ 点处点群为 C_{4v} , 晶格振动模式可以分解为如下不可约表示: $\Gamma=3A_1+B_1+4E$, 其中 B_1 为 Raman 激活的, 其余模既是 Raman 激活的又是 IR 激活的, 且 A_1, B_1 为非简并模式, E 为双重简并模式. 对结构模型 2, 其对称性要高于模型 1, 空间群为 $P4/nmm(129)$, 在 Γ 点处点群为 D_{4h} , 晶格振动模式可分解为不可约表示: $\Gamma=A_{1g}+B_{1g}+2E_g+2A_{2u}+2E_u$, 其中 A_{1g}, B_{1g}, E_g 为 Raman 激活的, 而 A_{2u}, E_u 为 IR 激活的, 且 A_{1g}, B_{1g}, A_{2u} 为非简并模式, E_g, E_u 为双重简并模式. 对两种结构模型, 原胞中均含 4 个原子, 晶格振动模式分别有 12 支, 其中包括 3 支声学模和 9 支光学模. 在 Γ 点处 3 支声学模的频率为零. 计算得到的 Γ 点光学模振动频率列在表 1 中. 从表中可看出结构模型 2 计算得到的声子频率比结构模型 1 的稍小, 声子较软. Xia 等人^[16]应用第一性原理计算了 FeTe 材料在 Γ 点振动模频率, 其数据也一并列于表 1 中. 本文对 $\text{FeTe}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ 计算得到的 B_{1g} 拉曼模频率 (254.9 cm^{-1}) 和 Xia 等人^[16]对 FeTe 材料计算得到的 B_{1g} 拉曼模频率 (270.3 cm^{-1}) 都比实验上对 FeTe 材料测得的 B_{1g} 拉曼模频率 (196.3 cm^{-1})^[16] 偏大. 本文和 Xia 等人^[16] 计算都采用优化的原子结构. Xia 等人^[16] 认为用实验晶格内部坐标进行计算得到的 B_{1g} 拉曼模数据与实验数据更接近. 我们认为与实验较大差异的另一个可能原因来自于自旋-声子耦合效应, 这有待我们做进一步研究.

图 3 是我们计算得到的 $\text{FeTe}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ 声子谱、声子态密度以及各原子的声子分态密度. 其中 3(a)、3(b)、3(c) 为用模型 1 计算得到的, 3(d)、3(e)、3(f) 为用模型 2 计算得到的. 比较 3(a)、3(d) 两图的声子谱分布, 我们发现用两种模型计算得到的声子谱形状、态密度分布大致相同, 但细微结构有区别. 由于模型 1 的结构对称性比模型 2 的低, 导致某些声子模的简并性消除. 如在图 3(d) 中沿着 $A-M$ 和 $\bar{X}-M$ 方向某些二重简并的带在图 3(a) 中劈裂了. 从图 3(b) 和图 3(e) 中声子态密度曲线的对比可看出, 模型 2 计算得到的声子频率范围比模型 1 的略小, 且在 $184 \sim 192\text{ cm}^{-1}$ 的频率范围内出现了带隙. 模型 2 计算得到的

最高频率 305 cm^{-1} 比模型 1 的最高频率值 312 cm^{-1} 小. 从部分声子态密度曲线分布可见, Fe、Se、Te 原子的振动分布在整个频率范围内. 事实上, 具有相同对称性的模是耦合在一起的. 但在中低频区域 Se 和 Te 原子振动对态密度的贡献更为显著, 而在高频区域声子态密度则是 Fe 原子贡献占主导地位.

表 1 两种模型计算得到的 $\text{FeTe}_{0.5}\text{Se}_{0.5}\Gamma$ 点的振动频率及文献[16]中 $\text{FeTe}\Gamma$ 点振动频率
Table 1 The vibration frequency of Γ point for $\text{FeTe}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ calculated by the two models and the vibration frequency of Γ point for FeTe in literature[16].

	频率/ cm^{-1}					
模型 1	111.7(E)	189.4(A_1)	253.4(B_1)	255.8(E)	297.6(A_1)	304(E)
模型 2	101(E_g)	183.5(A_{1g})	251.9(E_u)	254.9(B_{1g})	288.8(E_g)	300.1(A_{2u})
文献[16]	77.8(E_g)	173.2(A_{1g})	254.3(E_u)	270.3(B_{1g})	277.4(E_g)	310.2(A_{2u})



图(a)、(b)、(c)为用模型 1 计算得到的,图(d)、(e)、(f)为用模型 2 计算得到的
图 3 $\text{FeTe}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ 的声子谱、声子态密度、谱函数以及声子分态密度分布

Fig.3 The phonon spectra,phonon density of states,spectral function and phonon partial density of states for $\text{FeTe}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$, (a),(b),(c)calculated for model 1,(d),(e),(f)calculated for model 2

2.3 电声子相互作用

电声子耦合常数 λ 和声子对数平均频率 ω_{ln} 可以由公式: $\lambda = 2 \int_0^\infty \frac{\alpha^2 F(\omega)}{\omega} d\omega$, $\omega_{\text{ln}} = \exp \left[\frac{2}{\lambda} \int_0^\infty \frac{\alpha^2 F(\omega) \ln \omega}{\omega} d\omega \right]$ 直接得到,其中谱函数 $\alpha^2 F(\omega)$ 可以通过线性响应理论自洽计算得到. 我们用模型 1 和模型 2 计算得到的谱函数 $\alpha^2 F(\omega)$ 也一同画在图 3(b)、3(e)中. 两种模型下谱函数曲线和态密度曲线变化一致,表明所有的振动模对电声子互作用都有贡献. 对模型 1 和模型 2,计算得到的电声子耦合常数 λ 分别为 0.20 和 0.22,声子对数平均频率 ω_{ln} 分别为 183k 和 173k,根据 Mcmillan 公式: $T_c = \frac{\omega_{\text{ln}}}{1.2} \times \exp \left[\frac{-1.04(1+\lambda)}{\lambda - \mu^*(1+0.62\lambda)} \right]$,在库仑赝势 μ^* 取为 0 时,得到的 $\text{FeTe}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ 的超导转变温度分别为 0.3k 和 0.45k,均远小于实验值. 因此,超导材料 $\text{FeTe}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ 和其他的铁基超导材料一样,都不属于常规的电声子耦合的超导材料. 为了更好地了解 $\text{FeTe}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ 超导电性及超导机制,需对其在单条型反铁磁态下的晶格动力学行为、自旋-声子耦合做进一步的研究.

3 结论

本文在线性响应框架下应用密度泛函微扰理论计算了 $\text{FeTe}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ 在两种不同结构模型下的电子结构、晶格动力学以及电声子相互作用. 结果表明:用两种模型计算得到的电子态密度分布大体相同,费米面附近 $-2 \sim 0.8$ eV 能量范围内的态密度主要来自 Fe d 电子的贡献,Fe 的 d 电子态密度峰值位于费米能级以下 -0.5 eV 处,但是模型 2 的对称性比模型 1 高,相应的电子能带的简并度也要高,在模型 2 中简并的能级在模型 1 中出现了分裂. 对两种模型我们根据不可约表示分析了 Γ 点的光学模频率. 用两种模型计算得到的声子谱形状、态密度分布大致相同,但细微结构有区别. 模型 2 计算结果是在 $184 \sim 192$ cm^{-1} 的频率范围内出现了带隙,且计算得到的声子频率范围比模型 1 的略小,表明声子稍软. 用模型 1 和模型 2 计算得到的电声子耦合常数 λ 分别为 0.20 和 0.22,都非常弱,无法解释实验上较高的超导转变温度. 因此,超导材料 $\text{FeTe}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ 和其他的铁基超导材料一样,都不属于常规的电声子耦合超导材料. 要想更好地了解 $\text{FeTe}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ 超导电性及超导机制,需对其在单条型反铁磁态下的晶格动力学行为、自旋-声子耦合做进一步的研究.

[参考文献]

- [1] Kamihara Y, Watanabe T, Hirano M, et al. Iron-based layered superconductor $\text{La}[\text{O}_{1-x}\text{F}_x]\text{FeAs}$ ($x=0.05-0.12$) with $T_c=26$ K [J]. J Am Chem Soc, 2008, 130(11): 3 296-3 297.
- [2] Sefat A S, Jin R Y, McGuire M A, et al. Superconductivity at 22 K in Co-doped BaFe_2As_2 crystal [J]. Phys Rev Lett, 2008, 101: 117004-1-117004-4.
- [3] Tapp J H, Tang Z J, Lü B, et al. LiFeAs : an intrinsic FeAs-based superconductor with $T_c=18$ K [J]. Phys Rev B, 2008, 78: 060505-1-060505-4.
- [4] Boeri L, Dolgov O V, Golubov V A A. Is $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ an electron-phonon superconductor [J]. Phys Rev Lett, 2008, 101: 026403-1-026403-4.
- [5] Yildirim T. Strong coupling of the Fe-spin state and the As-As hybridization in iron-pnictide superconductors from first-principle calculations [J]. Phys Rev Lett, 2009, 102: 037003-1-037003-4.
- [6] McGuire M A, Christianson A D, Sefat A S, et al. Phase transitions in LaFeAsO : structure, magnetic, elastic, and transport properties, heat capacity and Mossbauer spectra [J]. Phys Rev B, 2008, 78: 094517-1-094517-10.
- [7] Liu R H, Wu T, Wu G, et al. A large iron isotope effect in $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ and $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ [J]. Nature, 2009, 459: 64-67.
- [8] Huang G Q, Xing Z W, Xing D Y. Spin-phonon coupling and effect of pressure in the superconductor LiFeAs : lattice dynamics from first-principles calculations [J]. Phys Rev B, 2010, 82: 014511-1-014511-7.
- [9] Hsu F C, Luo J Y, Yeh K W, et al. Superconductivity in the PbO-type structure $\alpha\text{-FeSe}$ [J]. Proc Natl Acad Sci USA, 2008, 105: 14 262-14 264.
- [10] Li Shiliang, Clarina de la Cruz, Huang Q, et al. First-order magnetic and structural phase transitions in $\text{Fe}_{1+y}\text{Se}_x\text{Te}_{1-x}$ [J]. Phys Rev B, 2009, 79: 054503-1-054503-7.
- [11] Shi H L, Huang Z B, Tse J S, et al. Magnetic behavior of Fe (Se, Te) systems: first-principles calculations [J]. Journal of Applied Physics, 2011, 110: 043917-1-043917-7.
- [12] Subedi A, Zhang L, Singh D J, et al. Density functional study of FeS, FeSe, and FeTe: electronic structure, magnetism, phonons, and superconductivity [J]. Phys Rev B, 2008, 78: 134514-1-134514-6.
- [13] Despina Louca, Horigane K, Llobet A, et al. Local atomic structure of superconducting $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ [J]. Phys Rev B, 2010, 81: 134524-1-134524-8.
- [14] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple [J]. Phys Rev Lett, 1996, 77: 3 865-3 868.
- [15] Methfessel M, Paxton A T. High-precision sampling for Brillouin-Zone integration in metals [J]. Phys Rev B, 1989, 40: 3 616-3 621.
- [16] Xia T L, Hou D, Zhao S C, et al. Raman phonons of $\alpha\text{-FeTe}$ and $\text{Fe}_{1.03}\text{Se}_{0.3}\text{Te}_{0.7}$ single crystals [J]. Phys Rev B, 2009, 79: 140510-1-140510-4.