

第一原理计算在铁(镍)基超导体中的应用*

徐刚[†] 戴希 方忠

(中国科学院物理研究所 北京凝聚态物理国家实验室 北京 100190)

摘要 铁(镍)基超导体的发现引起了凝聚态物理界的广泛兴趣和关注. 第一原理计算以其快速、准确等优点在铁(镍)基超导研究过程中做出了巨大贡献. 文章主要介绍了第一原理计算在该研究领域所取得的成果, 其中包括电子结构计算, 磁性基态的寻找和解释, 声子谱和电声子耦合, 以及关联效应在该类材料中的作用等. 文章还简要介绍了目前的研究现状以及存在的问题, 分析了未来的研究方向和可能的解决办法.

关键词 第一原理计算, 铁(镍)基超导体, LaOFeAs , $\text{AFe}(\text{Ni})_2\text{As}_2$, LiFeAs , $\alpha\text{-FeSe}$, 磁不稳定性

First-principles studies on iron (nickel)-based superconductors

XU Gang[†] DAI Xi FANG Zhong

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

Abstract Iron (nickel)-based superconductors have attracted tremendous interest recently in the field of condensed matter physics, and large number of impressive works have been done both experimentally and theoretically. In particular, first-principles calculations have played an important role in the understanding of the physics. In this paper we review some basic aspects of this new class of high critical temperature superconductors, including the basic electronic structure, ground state and magnetic instability, phonon spectrum, and electron-phonon coupling, as well as the role of correlations in these compounds. We also discuss some of the difficulties encountered in first principles calculations and their possible solutions.

Keywords first principles calculations, iron(nickel)-based superconductors, LaOFeAs , $\text{AFe}(\text{Ni})_2\text{As}_2$, LiFeAs , $\alpha\text{-FeSe}$, magnetic instability

1 概述

2008年初, Kamihara 等人报道了在 LaOFeAs 中掺 F 实现 26K 的超导转变^[1]. 此后, 大量的实验理论物理学家相继投入到对铁基超导体的研究之中. 实验上, 通过用其他稀土元素替代 La 元素, 迅速把超导转变温度提高到 50K 以上^[2-6]. 通过第一原理计算, 理论工作者很快给出了 LaOFeAs 的能带结构, 并指出了磁不稳定性在铁基超导体中的重要性^[7,8].

在以后的研究过程中, 实验物理学家又相继合成了 BaFe_2As_2 ^[9], LiFeAs ^[10], $\alpha\text{-FeSe}$ ^[11] 等一系列铁基超导材料, 形成了庞大的铁基超导家族. 理论上, 我们小组与王楠林小组合作, 首先预言了 LaOFeAs 母体材料的 SDW 磁性基态^[12], 并很快被中子实验所证实^[13]. 同时, 基于第一原理计算的各种微观模

型相继提出^[14-17], 人们对高温超导体的研究热情空前高涨. 这是因为铁基超导体是继上世纪 80 年代发现铜基超导体之后物理学家唯一找到的新的高温超导体系. 它不仅开启了人们合成新的高温超导材料的大门, 也为理论物理学家深入研究高温超导的物理机制提供了新的研究对象.

第一原理计算以其普适性、准确性以及研究周期短等优点, 在铁基超导研究过程中取得了巨大的成功. 它不仅作为理论的一部分被用来验证和解释实验发现, 而且它本身就是一种实验, 可用来检验理论模型的正确性, 为基本理论的研究和发展提供巨大的支持, 为各种实验提供强大的指导作用. 本文

* 国家自然科学基金(批准号:10821403)、中国科学院创新方向性项目、中国国家重点基础研究发展计划(批准号:2007CB925000)、国际科技合作计划(2008DFB00170)资助项目
2009-07-08 收到初稿

[†] 通讯联系人. Email: gangxu@iphy.ac.cn

主要介绍第一原理计算在铁(镍)基超导体中的应用和研究成果;其中文章的第二部分简要地介绍了迄今发现的铁(镍)基超导体;文章的第三部分是对目前已有的计算方法做简单的比较,并分析了关联效应对铁基体系的影响;文章的第四部分(即本文主要部分)详细介绍了第一原理计算在铁基超导领域已取得的成果;文章的第五部分简要概括了目前第一原理计算在铁基超导研究中存在的问题,初步探讨了解决的办法;最后是一个简短的总结。

2 母体材料

迄今发现的铁(镍)基超导母体材料大致可以分为“1111”,“122”,“111”,“11”四个体系.它们都是层状材料,都含有以过渡金属元素 Fe(Ni)为中心由非金属元素 P,As,Se 等围成四面体的超导层.此外还有少数材料具有不同的晶体结构,并不属于这四个体系(如 $\text{La}_3\text{Ni}_4\text{P}_4\text{O}_2$)^[18],我们把它们归为其他.下面我们将分别介绍这些材料。

2.1 “1111”体系

“1111”体系的超导母体材料又可分为氧化物和氟化物两类.常温下,它们都具有 ZrCuSiAs 的晶体结构,属 P4/nmm 空间群.其中氧化物的通式可以写为 $\text{ReOFe}(\text{Ni})\text{Pn}$ ($\text{Re} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Nd}, \text{Pr}, \text{Sm}, \text{Gd}, \dots$; $\text{Pn} = \text{As}, \text{P}, \text{Bi}$).“1111”体系最早发现的超导材料是 LaOFeP ^[19],但由于其超导转变温度只有 5K,当时并没有引起人们的关注.该类材料的典型代表应该说是 LaOFeAs ,正是 2008 年初合成的 $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$ (其超导转变温度达到了 26K)才真正引起了人们对铁基超导的关注^[1].因此 LaOFeAs 也是研究最多的铁基材料.另一类氟化物的典型代表是 SrFFeAs (掺 La 后超导转变温度达到 36K)^[20],其晶体结构与 LaOFeAs 完全一样,只是由 $(\text{SrF})^{+1}$ 层替代了 $(\text{LaO})^{+1}$ 层.因此, SrFFeAs 无论从能带结构上还是磁性基态上,都与 LaOFeAs 非常相似。

2.2 “122”体系

在“1111”体系发现不久,人们又很快合成了 BaFe_2As_2 ^[9],并在之后的研究中逐渐发现了一系列与 BaFe_2As_2 同构的超导母体材料,形成了所谓的“122”体系,其通式可以写为 $\text{AFe}(\text{Ni})_2\text{As}_2$ ($\text{A} = \text{Ba}, \text{Sr}, \text{Eu}\dots$)^[9,21-24].常温下,“122”体系都具有典型的

ThCr_2Si_2 型晶体结构,属 I4/mmm 空间群.这类材料得到了广泛的研究,这主要是因为它不像“1111”体系那样难于合成单晶。

2.3 “111”体系

另一类铁基超导体是具有 Li 空位的 LiFeAs ,即所谓的“111”体系,其超导转变温度达到了 18K^[10]. LiFeAs 的空间群为 P4/nmm ,也是层状结构,它相当于用 Li^{+1} 离子层替换了 LaOFeAs 中的 $(\text{LaO})^{+1}$ 层.因此 LiFeAs 的电子结构以及磁性行为都和 LaOFeAs 十分相似^[25].同样,笔者认为,它的超导来源应该和“1111”体系是同一机制。

2.4 “11”体系

台湾的 Maw-Kuen Wu 组在有 Se 空位的 $\alpha - \text{FeSe}_x$ ($x < 1$) 中实现了 $T_c = 8\text{K}$ 的超导转变^[11].进一步的研究发现,在压力作用下,该材料的超导转变温度迅速提高,在 7GPa 时达到了 37K^[26].此外,人们又在 Te 部分替代的 $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ 中,实现了 $T_c = 15.2\text{K}$ 的超导转变^[27].它们共同组成了所谓的“11”体系.“11”体系也是层状结构,常温下属 P4/nmm 空间群.不过,与前面 3 个体系的超导层和电子层交互排列构型不同,“11”体系中并不存在电子层,或者说其超导层与电子层是同一层.但这并不影响其费米面上的物理行为,计算得到的“11”体系的能带结构与前 3 个体系也非常类似^[28,29].

3 计算方法及关联效应的处理

根据我们掌握的情况,迄今为止用来计算铁(镍)基超导体的方法共有 4 种,即局域密度近似(LDA 或 GGA),LDA + U,局域密度近似加动力学平均场(LDA+DMFT)和 Gutzwiller 局域密度近似(LDA+G),其中后三种方法都是用来处理关联效应的.下面简要分析比较一下各种方法的成功和不足。

大量的工作都是在局域密度近似(LDA 或 GGA)下进行的,应该说 LDA(GGA)取得了丰硕的成果.人们通过 LDA(GGA)计算,迅速有效地掌握了各种材料的电子结构^[7,8,25,28,30-35];研究了母体材料的磁学、力学、输运性质^[12,36-45];初步分析了可能的超导机制^[46-48]及压力等外界因素对超导转变温度的影响^[49,50];预言了一些可能的母体材料^[51-55].其中一些成果我们会在文章的第四部分详细介绍.但是 LDA(GGA)也存在对电子间的关联效应估计

不足的致命缺陷,这就会导致对某些材料或某些性质的计算结果是不准确的,甚至是错误的,例如优化的晶格参数误差过大,计算磁矩与实验不符,能带结构与实验结果存在误差等.为此人们才发展了下面3种方法来处理关联体系,但是对于关联效应在铁基超导体中的具体作用目前还不是很清楚.甚至在很多情况下,用同一种方法计算同一种材料都会得到完全矛盾的结果.

首先来看 LDA+ U . LDA+ U 基本上是用来处理强关联体系的,但是根据目前的研究结果,实验和理论界基本认定铁(镍)基材料属于中度关联或弱关联体系,因此加 U 并不能更好地处理铁(镍)基材料.例如,在用 LDA+ U 计算 LaOFeAs 磁性基态时,只要十分小的 U 就会得到绝缘相(实验上,LaOFeAs是反铁磁弱金属,这与GGA的结果是一致的,但是GGA得到的磁矩比实验值大数倍)^[16,56].特别值得一提的是,另外一篇加负 U ($U=-1\text{eV}$)的报道得到了与实验完全一致的磁性解,而且其优化的晶格参数也与实验符合得相当好^[57].

再来看 LDA+DMFT 的结果.现有的 LDA+DMFT 的结果主要都是用来研究 LaOFeAs 的.最早的报道来自 Kotliar 组^[58].他们的研究发现,只要相对很小的 U ($U=4.5\text{eV}$)就可以使 LaOFeAs 在费米面处打开能隙,从金属相进入 Mott 绝缘相.当 $U=4\text{eV}$, $J=0.7\text{eV}$ 时,他们得到的能谱与 ARPES 的结果符合得相当好.但是 Shorikov 等人^[59]和 Anisimov 等人^[60]的结果却发现,即使取很大的 U ($U>5\text{eV}$),系统也不会进入 Mott 绝缘相;而且关联效应对能谱和态密度的重整效应十分微弱. Shorikov 等人的结果与 X 射线吸收谱的结果^[61]符合得很好,但却与 ARPES 的结果相差甚远.因此,无论是理论上还是实验上,目前都还无法确定关联效应在铁基材料中的具体作用.

最后来说一下 LDA+ G . LDA+ G 是我们小组发展的一套用来处理中度关联效应的第一原理计算程序.在 LaOFeAs 体系中,我们通过 LDA+ G 计算优化得到了与实验一致的晶格参数和内部坐标,成功地解决了声子谱的软化问题,并且重整后的能带结构与 ARPES 的结果符合很好^[62].特别要指出的是,与其他关于关联效应的研究不同,我们主要强调了 J 在铁(镍)基材料中的重要作用,而不是常规的 U 在起关键作用.

4 第一原理计算的成果

4.1 电子结构

如前所述,4类铁(镍)基超导体在晶体结构上具有很大的相似性,因此,4类材料在电子结构上也十分的相近,只是在某些细节上有些微差别,同类体系中元素替换导致的能带差异更是微乎其微^[32].下面仅以我们组关于 LaOFeAs 和 BaFe₂As₂ 的计算结果为例来加以说明,从而给读者一个关于铁基超导体电子结构的概貌.

在图1中,我们给出了晶格和内部坐标全优化的 LaOFeAs 非磁解的态密度(DOS)^[7].通过投影态密度(PDOS),可以清楚地看到来自 La, O 的轨道都远离费米能级;费米面上的电子占据主要来自 Fe 的 d 轨道,主要分布在 -2eV — 2eV 能量区间,并同 As 的 p 轨道有少量的杂化.因此,可以说,在铁基超导材料中,对超导起主要作用的是 Fe(Ni)As 层;再次强调铁基超导体都具有同 LaOFeAs 相似的 DOS,特别是在费米能级附近,其 DOS 可以说达到了惊人的一致.图2给出了 LaOFeAs 在费米能级上下 2eV 区间沿高对称线的能带结构(Band),刚好基本包括了 Fe 的10个d轨道.从中可以看出能带沿晶体 Z 方向的色散非常弱,这说明 LaOFeAs(包括其他铁基超导体)具有很强的各向异性,同时也是其二维层状结构的体现.

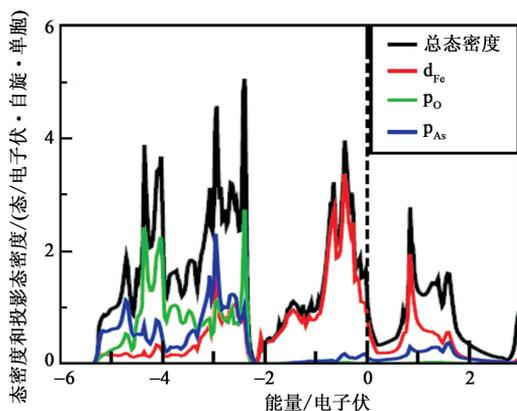


图1 LaOFeAs 的态密度(DOS)和投影态密度(PDOS)^[7]

使用全优化的结构参数,我们将得到如图2所示的能带结构,其中有5条Fe的d轨道穿过费米能级.它们在布里渊区中形成了如图3所示的5支费米面(FSs).其中2支为电子型,它们以M-A线为轴围成两个圆柱;另外3支为空穴型(有2支绕 Γ -Z轴形成两个圆柱,还有1支具有三维特性,仅在 Z

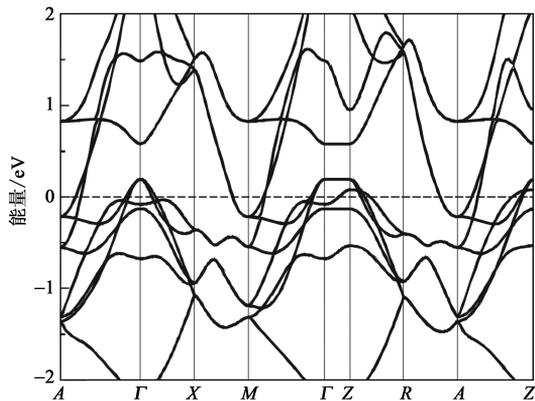


图2 LaOFeAs 在高对称线的能带结构

点附近围成一个 pocket). 需要指出的是,铁(镍)基超导体的电子结构对结构参数十分敏感,不同的结构参数其能带结构以及费米面的拓扑性质差别很大. 假如我们使用实验结构参数进行计算,围绕 Γ -Z 轴将会形成 3 只空穴型圆柱,而不是图 3 所示的两个圆柱和一个 pocket.

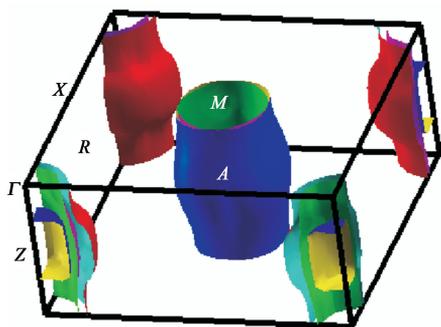


图3 LaOFeAs 在倒格子原胞中的费米面

情况十分相似. 这从一个侧面说明铁基超导体应该会有相同的超导机制.

图 4 中给出的是结构参数全优化的 BaFe_2As_2 非磁解的能带结构^[30]. 它与 LaOFeAs 的 Band 相比仅有两点细微的差别;其一, BaFe_2As_2 中 d 电子的能量展宽要比 LaOFeAs 中宽约 0.3eV,这主要是由于 BaFe_2As_2 中 Fe-As 距离缩短,从而导致 $d_{\text{Fe}}-p_{\text{As}}$ 杂化加强的结果;其二, Band 沿 Z 方向的色散有所加强(读者也可从图 5 中的 FSs 的形状看出),这主要是由于 BaFe_2As_2 相对 LaOFeAs 沿 Z 轴压缩造成的. 但是,在 BaFe_2As_2 中同样是 3 支 Fe 的 d 轨道—— d_{xy} , d_{yz} , d_{xz} 穿过费米能级,并形成了如图 5 所示的 4 支费米面,其中 2 支电子型围在布里渊区的边角处,2 支空穴型围着 Γ -Z 轴,唯一少了形成 pocket 的那一只. 同样,使用实验的 BaFe_2As_2 结构参数计算所得 FSs 与图 4 所示费米面也存在很大差异,主要表现在围绕 Γ -Z 轴的是沿 Z 方向色散较弱的 3 只圆柱,而不是现在的 2 只喇叭状费米面.

图 6 中给出了 ARPES 关于 $\text{Ba}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{Fe}_2\text{As}_2$ 的测量结果,其中包括 Band 和 FSs^[63]. 总体来说, ARPES 测量所得能带结构与第一原理的计算结果在形状和能带次序上符合得还是相当好的. 当然也存在一些差别,这主要表现在 ARPES 的能带更窄、更局域. GGA 的结果必须经过重整化因子为 2 的重整之后才能与 ARPES 的结果完全对应上. 这可能是由于 GGA 对关联效应估计不足造成的. 还需指出的是, ARPES 在 Γ 点附近只测得 2 支费米面. 对于 $\text{Ba}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{Fe}_2\text{As}_2$ 来说,如果假定费米能级刚性移动(比 BaFe_2As_2 时约下移 0.2eV)成立(参见图 4),GGA 的计算结果在 Γ 点应该有 3 支费米面. 当然这也有可能是由于 ARPES 本身的测量精度不够造成的.

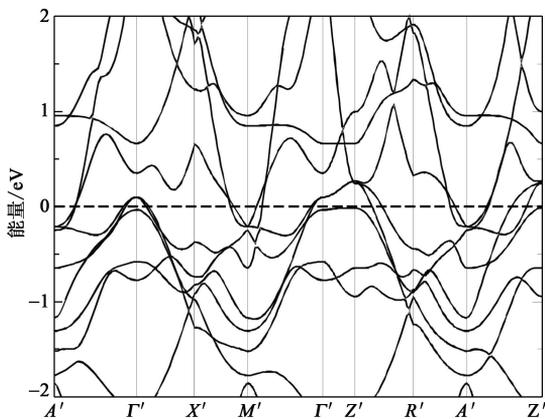


图4 BaFe_2As_2 沿高对称线的能带结构^[30]

下面再来看一下关于 BaFe_2As_2 的计算结果. 读者会发现,正如前面所提到的, BaFe_2As_2 的电子结构无论从 DOS, Band 还是 FSs, 都与 LaOFeAs 的

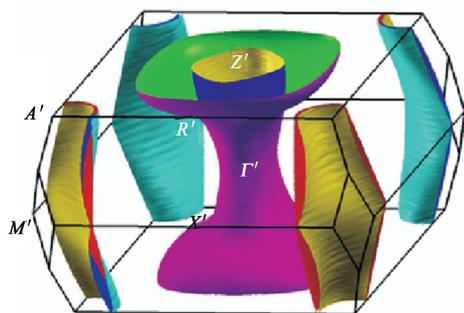


图5 BaFe_2As_2 在第一布里渊区中的费米面^[30]

4.2 磁不稳定性 and 自旋密度波 (SDW)

尽管最早关于 LaOFeAs 的实验数据中并没有

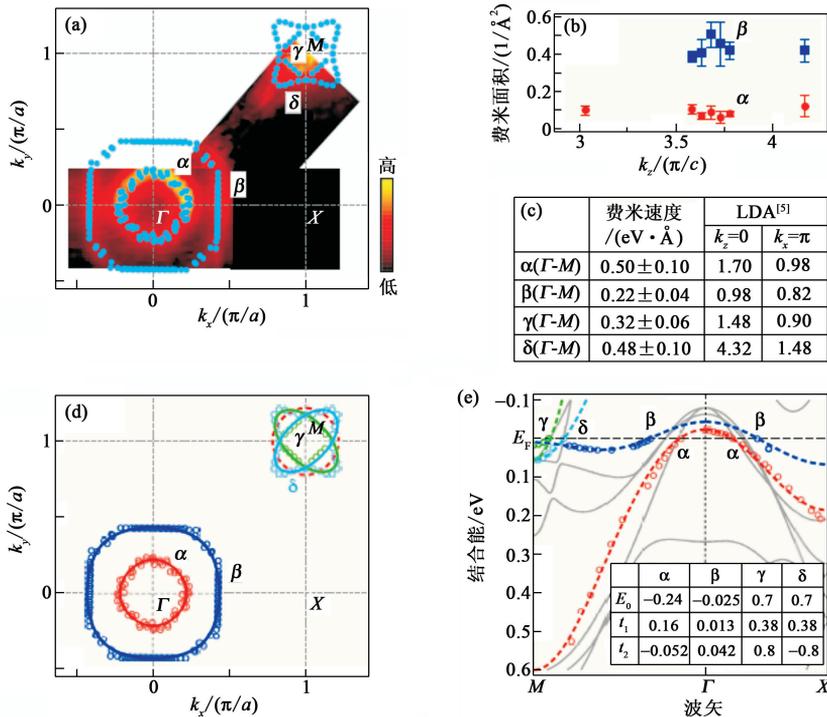


图6 Ba_{0.6}K_{0.4}Fe₂As₂ 的 ARPES 测量结果^[63]

报道有关磁学性质的测量^[1],但是很多理论物理学家通过第一原理计算发现了 LaOFeAs 处在磁不稳定性边缘的事实,并预言磁涨落在铁基超导体中起到了关键的作用^[7,8].

文献[7]系统地研究了 LaOM(M=V—Cu)As 等一系列材料的电子结构和磁学性质.通过对电子结构的细致分析,成功地得到并解释了 LaOMAs 的相图(见图7),指出了磁涨落在 LaOFe(Ni)As 超导体中的重要性.如图7所示,在锰化物左边的体系(V,Cr,Mn)都处于反铁磁基态.这是由于d电子接近半占据,Hund(洪特)耦合驱使系统偏向磁性解;又由于反铁磁构型较铁磁构型会在费米能级处打开一个能隙,从而获得更大的能量收益,因此,LaOMnAs等形成反铁磁绝缘基态.当d电子过半数以后,随着d电子数增加,洪特耦合被削弱,磁性解的能量优势减弱.但是我们看到,拥有7个d电子的Co形成的LaOCoAs也偏向磁性解,处于铁磁基态.这主要是因为LaOCoAs非磁解的费米能级刚好落在Van Hove(范霍夫)奇点上,Stoner(斯托纳)不稳定性驱使其成为铁磁巡游金属.而作为超导母体材料的LaOFeAs,LaONiAs刚好处于磁序变更或消失的边界,自旋涨落非常剧烈.因此我们认为,铁基超导体并不是传统意义上的BCS超导体;同铜基超导体一样,极有可能是其中的自旋涨落诱发了

电子配对,驱使其进入超导相.

事实上,后续的研究发现,大多数铁(镍)基超导体母体材料在低温下都处于条纹状反铁磁基态(与铜基超导体母体材料处于反铁磁绝缘态不同的是,铁(镍)基超导体的母体材料都是反铁磁弱金属),并且随着掺杂浓度的逐渐增加,反铁磁序逐渐被压制,并最终进入超导态.

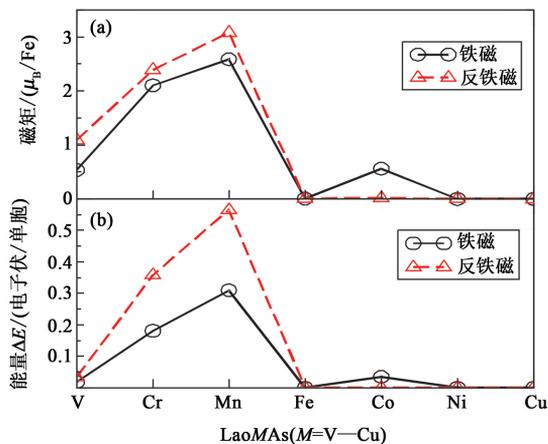


图7 LaOM(M=V—Cu)As 的磁性相图^[7]

在文献[12]中,理论与实验小组合作首次揭示了LaOFeAs在150K附近电阻、比热等都表现出异常行为(见图8),这些异常清楚地表明,LaOFeAs在150K附近发生了结构或磁性相变.通过第一原

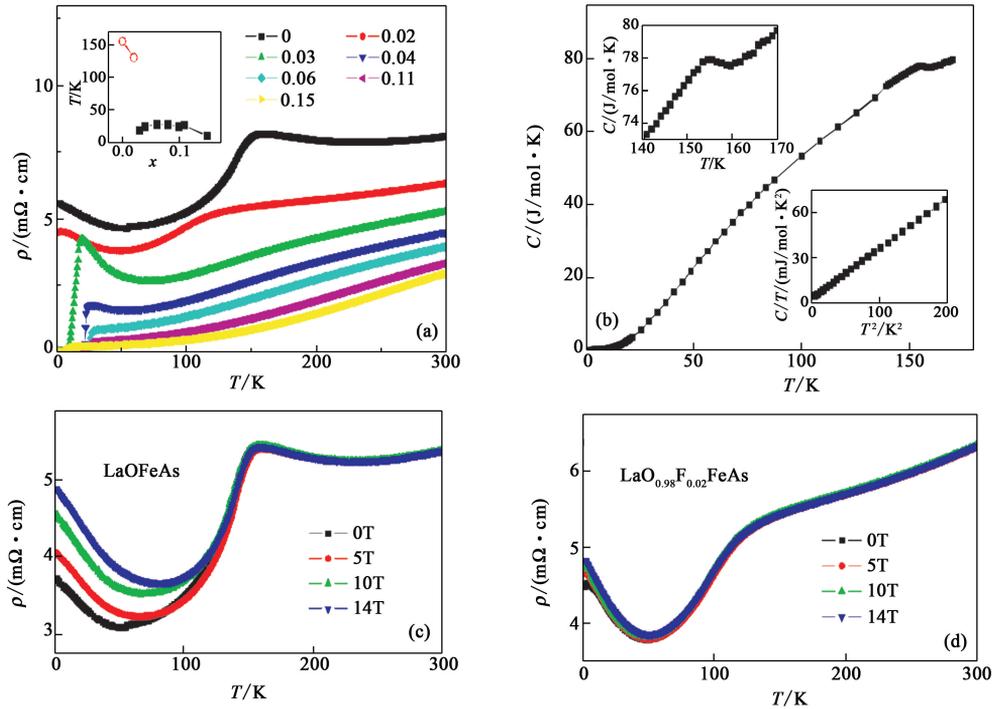


图 8 LaOFeAs 在 150K 附近电阻、比热异常^[12]

理计算,他们发现,在 LaOFeAs 中 Γ 点与 M 点的费米面高度重合(如图 9(a),(b)所示),即存在着极强的 $(0,0) \rightarrow (\pi, \pi)$ Nesting 效应. 图 9(c) 给出的是标志 Nesting 效应强弱的 Lindhard(林哈德)函数,从中可以看到,在 $q = (\pi, \pi)$ 处,林哈德函数存在一个极高的峰. 由此,他们把 LaOFeAs 在 150K 左右的异常归结为,由 Nesting 效应诱发的自旋密度波(SDW)不稳定性驱动的磁性相变. 通过对各种反铁磁构型的仔细计算,他们首先在理论上预言了 LaOFeAs 中条纹状反铁磁基态的存在,这一预言很快被中子散射实验所证实^[13]. 与理论预言稍有不同的是,实验发现体系首先在 150K 左右发生的是从 $p4/nmm$ 到 $p112/n$ 的结构相变,在稍微更低一点的 134K 才进入条纹状反铁磁态.

图 9(d)中分别给出了 LaOFeAs 及最佳掺杂的 $\text{LaO}_{0.9}\text{F}_{0.1}\text{FeAs}$ 的林哈德函数. 从中可以看到,在掺杂后的超导材料中, (π, π) 处的林哈德函数明显变小. 这说明,随着掺杂, Nesting 效应被削弱,由其诱发的 SDW 不稳定性消失,条纹状反铁磁失稳,系统进入超导态. SDW 与超导相的竞争关系进一步说明磁涨落在铁(镍)基超导体形成过程中起到了决定性作用. 目前,基于磁涨落的配对机制仍在热烈讨论中.

关于铁基超导体的磁性来源除了上面所述巡游

机制外,卢仲毅等人还提出了一种基于局域磁矩的 $J_1 - J_2$ 模型^[36]. 该模型将最近邻 Fe 原子间的交换作用定义为 J_1 , 次近邻 Fe 原子间相互作用定义为 J_2 ; 应用海森伯模型第一原理计算模拟出的结果显示 J_2 远大于 $J_1/2$, 因此体系稳定在条纹状反铁磁基态.

Nesting 效应和 $J_1 - J_2$ 模型都能够说明,大多数铁基超导体为何稳定在条纹状反铁磁基态这一物理事实. 他们的本质区别在于 Fe 原子上是否有局域磁矩存在. 首先,从 Nesting 效应的观点出发, Fe 原子上并无局域磁矩,条纹状反铁磁是由于费米面的 Nesting 效应导致的. 这种巡游理论既符合铁基超导体母体材料处于金属基态的事实,也能够解释为何实验上在该类材料中只观测到约 $0.3 - 0.8 \mu_B$ 的磁矩. 可是 Nesting 效应无法回避的问题是,它不能解释铁基超导体母体材料中结构相变和磁相变的分离现象. 反过来, Yildirim 利用 $J_1 - J_2$ 模型很好地解释了这二者的分离^[37]. 但是众所周知,海森伯模型只有在绝缘体系下才是好的理论,因此对于 LaOFeAs 等处于金属基态的铁基超导体母体材料,该理论的合理性值得商榷. 目前关于铁基母体材料中磁性的微观机制还在进一步讨论中,有待新的物理测量和分析才有可能最终澄清.

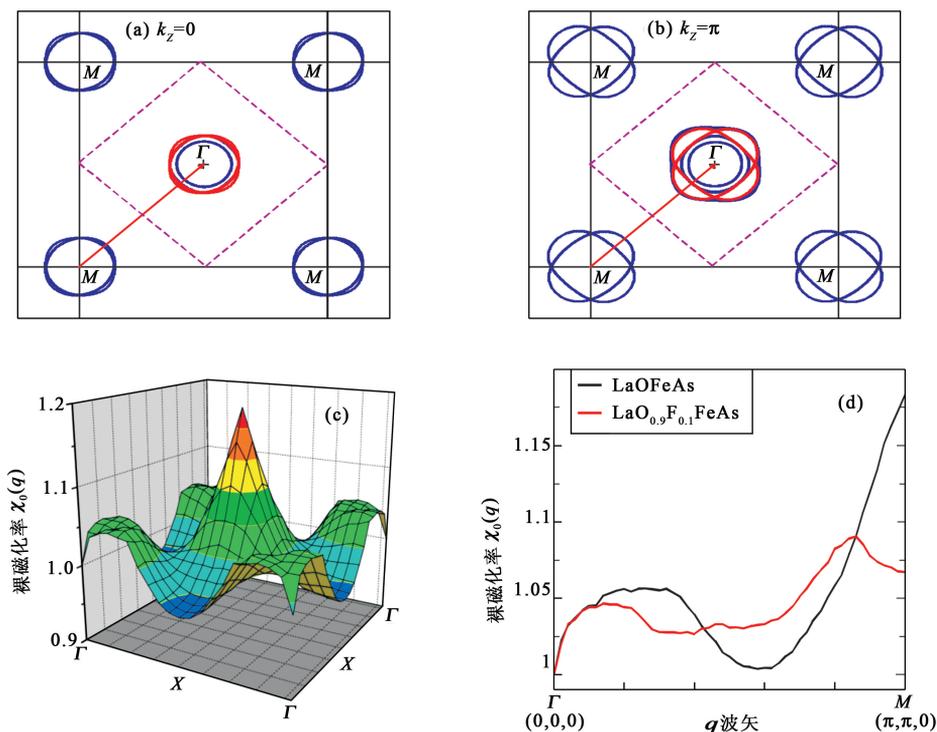


图9 LaOFeAs中 Nesting 效应诱发的 SDW 不稳定性^[12]

4.3 声子谱和电声子耦合

为了从本质上理解铁(镍)基超导体,人们必须要回答这样几个问题:它们的配对机制是什么?它们是不是常规的 BCS 超导体?其声子谱是什么样子的?电声子耦合强度如何?下面我们将简要介绍第一原理计算关于铁(镍)基超导体中声子谱和电声子耦合的研究情况。

大多数的计算工作都是针对铁基材料进行的,这里仍以 LaOFeAs 为例.参考文献[8]中,Singh 等人首先报道了关于 LaOFeAs 声子谱的情况.计算结果显示 LaOFeAs 的声子谱在 13meV、23meV、35meV 处存在三个峰,如图 10(c)所示.这一结果与后来非弹性中子散射对于 LaO_{1-x}F_xFeAs($x=0/0.1$)的测量结果(见图 10(a),(b))基本一致^[64],当然也存在着细微的差别.这一差别在参考文献[65]中 Fukuda 等人做了细致的研究.他们发现,计算与实验结果的差别可以通过弱化 Fe-As 最近邻间力常数矩阵来消除.当 Fe-As 最近邻间力常数矩阵弱化到只有实际计算结果的 70%时,重新计算所得的声子谱,即图 11(e),刚好把原来在 35meV 处的峰软化到实验所测的 30meV 处.众所周知,LaOFeAs 中计算优化所得结构参数与 X 射线等实验测量结果误差达到 10%以上.极有可能正是结构参数的误差,导致了计算所得与实验测得声子谱的差别.事实

上,我们利用 LDA + G 优化得到了正确的 LaOFeAs 结构参数后,重新计算的 Fe-As 最近邻间力常数矩阵确实较 LDA 的计算结果弱化了近 30%^[62].

Boeri 等人也对 LaOFeAs 的声子谱进行了系统研究^[66],他们的计算结果与 Singh 和 Fukuda 的结果完全一致.同时 Boeri 等人还计算了电声子耦合常数.计算所得电声子耦合常数 $\lambda=0.21$,按照 Migdal-Eliashberg 理论,这一数值最多导致 $T_c=5\text{K}$ 左右的超导转变温度,仅是 LaO_{0.9}F_{0.1}FeAs 超导转变温度 26K 的五分之一.这是说明 LaO_{0.9}F_{0.1}FeAs 并非常规 BCS 超导体的最有力直接的证据。

5 存在的问题与进一步解决

尽管第一原理计算在铁(镍)基超导体研究中取得了巨大的成功和丰硕的成果,但也存在一些目前还无法克服的困难和无法解释的问题.下面简单介绍一下这些悬而未决的问题。

(1)对于铁基超导体母体材料,特别是“1111”体系,第一原理计算优化所得晶格参数与实验测量结果的误差达 10%.又由于铁基超导体中费米能级处的能带结构相对 Fe-As 间距十分敏感,致使不同晶格常数计算所得费米面的拓扑性质都不相同.这

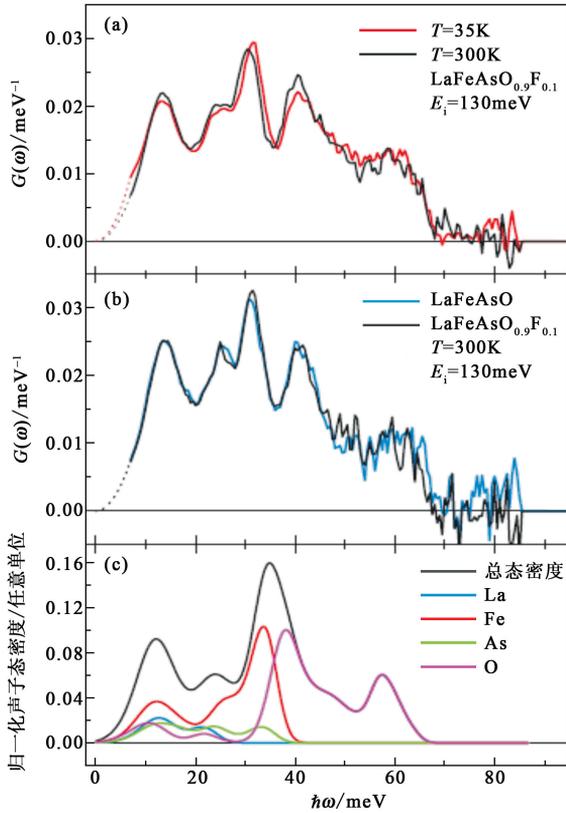


图 10 $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$ ($x=0/0.1$) 实验(图(a)和图(b))与计算(图(c))声子谱^[64]

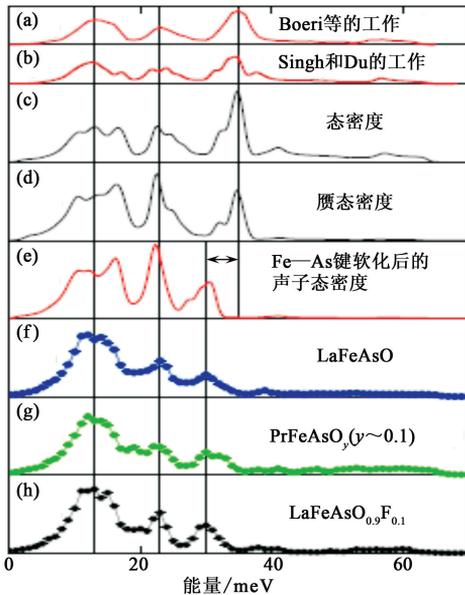


图 11 LaOFeAs 计算(图(a)至(d))实验(图(f))及软化(图(e))声子谱^[65]

就让人们准确掌握费米面的对称性, 正确理解配对机制带来了很大的不确定性. 尽管也有一些报道得到了与实验十分相近的优化结果, 但是目前人们对于这一误差的来源还没有达成共识, 对于到底采用

何种晶格参数所得计算结果更能反应物理本质这一问题, 人们也还存在诸多疑惑.

(2) 如前所述, 大多数铁(镍)基超导体材料都处于条纹状反铁磁基态, 这是实验和理论工作者的共识. 但是一个众所周知的矛盾是, 计算所得磁矩要比实验测量结果大数倍以上. 虽然有很多工作分析了这一误差的可能起因, 包括晶格参数、关联效应、计算方法、杂质效应等, 但是目前离统一的结论似乎还有一段距离.

(3) 目前, 人们对于关联效应在铁(镍)基超导体中的作用, 以及其对于能带结构、磁学性质、输运特性等到底有何影响都还知之甚少, 有待于细致深入的研究.

(4) 在 LDA 框架下, 对于 ReOFeAs 等一系列母体材料, 尽管晶格参数稍有不同, 计算所得费米能级处的能带结构却惊人的相似. 一般来讲, 体系的物理性质主要是由费米能级处的电子决定的. 因此我们似乎可以预期, 不同的 Re 替代并不影响超导转变温度 T_c 的大小. 令人疑惑的是, $\text{ReO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$ 随 Re 的不同, T_c 经历了一个相当大的变化范围, 从 $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$ 的 26K 一直到 $\text{SmO}_{1-x}\text{FeAs}$ 的 55K^[32]. 人们至今尚不清楚到底是细微的晶格差别, 还是 Re 位磁性的不同, 或是其他原因导致了这一变化.

6 结束语

本文简单介绍了迄今发现的铁(镍)基超导材料, 并对他们进行了系统的分类. 分析比较了各类计算方法的适用性, 浅析了关联效应在该类材料中的作用. 列举了部分第一原理计算在该研究领域取得的成果, 其中包括电子结构计算, 磁性基态的解释和磁不稳定性在铁(镍)基超导体中的重要作用, 声子谱和电声子耦合以及关联效应对计算结果的影响等. 简略概括了目前的研究现状以及存在的问题, 分析了未来的研究方向和可能的解决办法.

目前实验上对新的铁(镍)基超导材料的寻找仍在如火如荼地进行之中, 更多高质量的样品和高精度的测量数据将会更有利于人们认清物理本质. 与此同时, 理论上对磁涨落与电子配对的关系, 关联效应在铁(镍)基材料中的影响等问题也将做细致广泛的研究. 我们相信, 随着更多可靠翔实的实验数据以及细致科学的分析, 人们终将弄清铁基超导的物理根源, 找到其与铜基超导的相似与不同, 进而揭示高

温超导的物理奥妙,指引我们找到更高转变温度的超导材料. 同时我们也相信,第一原理计算仍将在高温超导的研究过程中扮演重要的角色,在帮助人们理解高温超导的物理本质,比较各类因素对转变温度的影响以及深入理解配对机制等方面做出更大的贡献.

参考文献

- [1] Kamihara Y, Watanabe T, Hirano M *et al.* J. Am. Chem. Soc., 2008,130:3296
- [2] Chen G F *et al.* Phys. Rev. Lett., 2008, 100:247002
- [3] Chen X H, Wu T, Wu G *et al.* Nature, 2008, 453:761
- [4] Ren Z A *et al.* Europhys. Lett., 2008, 82: 57002
- [5] Cheng P *et al.* Science in China G, 2008, 51(6): 719
- [6] Ren Z A *et al.* Chin. Phys. Lett., 2008, 25: 2215
- [7] Xu G, Ming W M, Yao Y G *et al.* Europhys. Lett., 2008, 82: 67002
- [8] Singh D J, Du M H. Phys. Rev. Lett., 2008, 100: 237003
- [9] Rotter M, Tegel M, Johrendt D. Phys. Rev. Lett., 2008, 101:107006
- [10] Wang X C *et al.* Solid State Communications, 2008, 148: 538
- [11] Hsu F C *et al.* arXiv,2008,0807,2369
- [12] Dong J *et al.* Europhys. Lett., 2008, 83:27006
- [13] Cruz C de la *et al.* Nature, 2008,453: 899
- [14] Raghu S, Qi X L, Liu C X *et al.* Phys. Rev. B, 2008,77: 220503
- [15] Kuroki K *et al.* Phys. Rev. Lett., 2008, 101: 087004
- [16] Cao C, Hirschfeld P J, Cheng H P. Phys. Rev. B, 2008, 77: 220506
- [17] Kuroki K, Onari S, Arita R *et al.* Phys. Rev. Lett., 2008, 101: 087004
- [18] Klimczuk T *et al.* arXiv,2008, 0808:1557
- [19] Kamihara Y *et al.* J. Am. Chem. Soc., 2006, 128:10012
- [20] Matsuishi S *et al.* J. Phys. Soc. Jpn., 2008, 77: 113709
- [21] Chen G F *et al.* Chin. Phys. Lett., 2008, 25: 3403
- [22] Ronning F *et al.* J. Phys. : Condens. Matter, 2008, 20: 342203
- [23] Sefat A S, Jin R, McGuire M A *et al.* Phys. Rev. Lett., 2008,101: 117004
- [24] Jeevan H S *et al.* Phys. Rev. B, 2008, 78:092406
- [25] Shein I R, Ivanovskii A L. JETP Letters., 2008, 88(5): 377
- [26] Margadonna S *et al.* arXiv,2009, 0903:2204v1
- [27] Yeh K W *et al.* Europhys. Lett., 2008, 84: 37002
- [28] Li Y F *et al.* J. Phys. : Condens. Matter, 2009, 21: 115701
- [29] Ding Y, Wang Y L, Ni J. Solid State Communications, 2009, 149:505
- [30] Xu G, Zhang H J, Dai X, Fang Z. Europhys. Lett., 2008,84: 67015
- [31] Lebegue S. Phys. Rev. B, 2007,75:035110
- [32] Nekrasov I A, Pchelkina Z V, Sadovskii M V. JETP Letters,2008, 87:560
- [33] Alaska, David J, Singh D J. Phys. Rev. B, 2008, 78: 132511
- [34] Sefat A S, Singh D J, Jin R *et al.* Phys. Rev. B, 2009, 79: 024512
- [35] Zhu L F, Liu B G. Europhys. Lett., 2009, 85:67009
- [36] Ma F J, Lu Z Y, Xiang T. Phys. Rev. B, 2008, 78: 224517
- [37] Yildirim T. Phys. Rev. Lett., 2008, 101: 057010
- [38] Ishibashi S, Terakura K, Hosono H. arXiv:0804.2963v1
- [39] Wu J S, Phillips P, Castro-Neto A H. Phys. Rev. Lett., 2008, 101:126401
- [40] Alyahyaei H M, Jishi R A. Phys. Rev. B, 2009, 79: 064516
- [41] Ma F J, Lu Z Y, Xiang T. arXiv,2008,0806:3526v2
- [42] Yildirim T. Phys. Rev. Lett., 2009, 102: 037003
- [43] Shein I R, Ivanovskii A L. arXiv,2008,0804:0712v2
- [44] Shein I R, Ivanovskii A L. arXiv,2008,0807:0984v1
- [45] Che R C *et al.* arXiv,2008,0805:0397v1
- [46] Dai X, Fang Z, Zhou Y. Phys. Rev. Lett., 2008,101: 057008
- [47] Mazin I I, Singh D J, Johannes M D *et al.*, Phys. Rev. Lett., 2008,101: 057003
- [48] Nakamura K, Arita R, Imada M. J. Phys. Soc. Jpn., 2008, 77: 093711
- [49] Zhang H J, Xu G, Dai X, Fang Z. Chin. Phys. Lett., 2009, 26: 017401
- [50] Wei Y *et al.* Europhys. Lett., 2008, 83 :57002
- [51] Singh Y *et al.* Phys. Rev. B, 2008, 78: 104512
- [52] Shein I R, Kozhevnikov V L, Ivanovskii A L. Phys. Lett. A, 2008,372: 5838
- [53] Moon C Y, Park S Y, Choi H J. Phys. Rev. B, 2008, 78: 212507
- [54] Krellner C, Caroca-Canales N, Jesche A *et al.* Phys. Rev. B, 2008,78:100504
- [55] Zhang L J, Subedi A, Singh D J *et al.* Phys. Rev. B, 2008,78: 174520
- [56] Giovannetti G, Kumar S, van den Brink. J. Phys. B, 2008,403: 3653
- [57] Nakamura H, Hayashi N, Nakai N *et al.* arXiv:0806.4804v1
- [58] Haule K, Singh J H, Kotliar G. Phys. Rev. Lett., 2008, 100:226402
- [59] Shorikov A O, Korotin M A, Streltsov S V *et al.* arXiv: 0804.3283
- [60] Anisimov V I *et al.* arXiv,2008,0807:0547
- [61] Kurmaev E Z *et al.* arXiv,2008,0805:0668
- [62] Wang G T, Qian Y M, Xu G *et al.* arXiv,2009,0903:1385
- [63] Ding H *et al.* arXiv,2009,0812:0534v1
- [64] Christianson A D *et al.* Phys. Rev. Lett., 2008, 101: 157004
- [65] Fukuda T *et al.* J. Phys. Soc. Jpn., 2008,77: 103715
- [66] Boeri L, Dolgov O V, Golubov A A. Phys. Rev. Lett., 2008, 101: 026403