

插层三元铁硒超导体的电子结构和磁性质的理论研究<sup>\*</sup>卢仲毅<sup>1,†</sup> 闫循旺<sup>1,2</sup> 高淼<sup>1</sup> 向涛<sup>2,3</sup>

(1 中国人民大学物理系 北京 100872)

(2 中国科学院理论物理研究所 北京 100190)

(3 中国科学院物理研究所 北京 100190)

**摘要** 最近发现的插层三元铁硒超导体  $A_y\text{Fe}_x\text{Se}_2$  ( $A=\text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$  和/或  $\text{Tl}$ ) 显示诸多新颖现象. 为了澄清这些现象, 作者分别计算了没有铁空位的基于完整四方  $\text{FeSe}$  层的  $\text{AFe}_2\text{Se}_2$ , 含有四分之一铁空位的  $4\times 2$  或  $2\times 2$  超结构的  $\text{AFe}_{1.5}\text{Se}_2$ , 以及含有五分之一铁空位的  $\sqrt{5}\times\sqrt{5}$  超结构的  $\text{A}_{0.8}\text{Fe}_{1.6}\text{Se}_2$  三种情况下的电子结构和相应的磁构型, 发现  $\text{AFe}_2\text{Se}_2$  是双共线反铁磁的半金属, 而  $\text{AFe}_{1.5}\text{Se}_2$  和  $\text{A}_{0.8}\text{Fe}_{1.6}\text{Se}_2$  则是分别具有数十和数百毫电子伏特能隙的反铁磁半导体, 并分别处于共线反铁磁长程序和区块化棋盘反铁磁长程序中. 作者还分析和讨论了  $A_y\text{Fe}_x\text{Se}_2$  的这些基本电子结构可能对超导性质的影响.

**关键词** 铁基超导体, 反铁磁半金属, 三元铁硒化合物, 反铁磁半导体, 电子结构计算

## Theoretical study of the electronic structures and magnetic properties of intercalated ternary iron-selenide superconductors

LU Zhong-Yi<sup>1,†</sup> YAN Xun-Wang<sup>1,2</sup> GAO Miao<sup>1</sup> XIANG Tao<sup>2,3</sup>(1 *Department of Physics, Renmin University of China, Beijing 100872, China*)(2 *Institute of Theoretical Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China*)(3 *Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China*)

**Abstract** The newly discovered intercalated ternary iron-selenide superconductors  $A_y\text{Fe}_x\text{Se}_2$  ( $A=\text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ , and/or  $\text{Tl}$ ) show novel phenomena. To clarify these phenomena, we have carried out first-principles electronic structure calculations on  $\text{AFe}_2\text{Se}_2$  with perfect tetragonal  $\text{FeSe}$  layers,  $\text{AFe}_{1.5}\text{Se}_2$  with one-quarter Fe vacancies ordered in the  $4\times 2$  or  $2\times 2$  superstructure, and  $\text{A}_{0.8}\text{Fe}_{1.6}\text{Se}_2$  with one-fifth Fe vacancies in the  $\sqrt{5}\times\sqrt{5}$  superstructure. We find that the  $\text{AFe}_2\text{Se}_2$  compounds are bi-collinear antiferromagnetic semimetals, while both  $\text{AFe}_{1.5}\text{Se}_2$  and  $\text{A}_{0.8}\text{Fe}_{1.6}\text{Se}_2$  are antiferromagnetic semiconductors with band gaps of dozens and hundreds of meV, respectively; their ground states are in a collinear antiferromagnetic order and blocked checkerboard antiferromagnetic order, respectively. The underlying physics is discussed.

**Keywords** iron-pnictides, antiferromagnetic semimetals, ternary iron-selenides, antiferromagnetic semiconductors, electronic structure calculations

## 1 引言

2008年2月, 日本学者 Hosono 研究组发现铁基材料  $\text{LaFeAsO}$  在用氟(F)部分替换氧(O)的情况下(掺杂浓度 5%—12%), 呈现出超导现象, 超导临界温度达到 26K<sup>[1]</sup>. 这一发现打破了磁性铁元素的

出现不利于超导的传统观念, 强烈地吸引人们的注意. 随即, 中国物理学工作者在这类材料的制备及物性和机理的研究方面发挥了非常重要的作用. 铁基超导体是目前发现的第二类高温超导体, 对其研究

\* 国家自然科学基金(批准号:10725419)资助项目

2011-06-15 收到

† 通讯联系人. Email: zlu@ruc.edu.cn

有助于进一步加深对高温超导机理的认识,也为发现新的高温超导体提供了新的方向。

与铜氧化物高温超导材料结构相似,铁基超导材料也具有层状结构.对目前已经发现的铁基超导材料,根据母体化合物的组分比例和晶体结构,大致可以分为4个体系:(1)“1111”体系<sup>[1]</sup>,包括  $LnOFePn$  ( $Ln = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy; Pn = P, As$ ) 以及  $DvFeAsF$  ( $Dv = Ca, Sr$ ) 等;(2)“122”体系<sup>[2]</sup>,包括  $AeFe_2As_2$  ( $Ae = Ba, Sr, Ca$ ) 等;(3)“111”体系<sup>[3]</sup>,包括  $AFeAs$  ( $A = Li, Na$ ) 等;(4)“11”体系<sup>[4]</sup>,包括  $FeSe(Te)$  等.这些铁基超导材料有着一个共同的特征,就是存在着四面体空间排列的  $FePn$  或  $FeSe(Te)$  层,电子的输运和超导就发生在这些层中.铁基超导体的最高超导转变温度已达 50K 以上<sup>[5]</sup>.

不同于二十多年前的铜基高温超导体的研究,第一性原理电子结构计算在铁基超导体的研究中从一开始就发挥了重要的作用.铁基超导体发现后,研究者们面临的第一个问题就是要知道铁基超导体的母体是否是磁性材料.如同铜氧化物高温超导体的研究一样,对超导体的母体的正确认识是对超导体机理研究的基本出发点.在铁基超导体发现的初期,由于样品质量不是很好,实验上没有发现其中存在磁性结构和相关的磁性现象,因此人们普遍认为,铁基超导体的母体  $LaFeAsO$  是一个非磁性金属.但我们通过理论计算发现,铁基超导体的母体 ( $LaFeAsO$ ) 是一个反铁磁半金属<sup>[6]</sup>.不久,美国橡树岭国家实验室的戴鹏程研究组通过中子弹性散射实验证实  $LaFeAsO$  的确是一个反铁磁材料,并且发现其基态具有共线的反铁磁序.他们同时发现,  $LaFeAsO$  在进入磁有序相之前,还存在一个从立方系到正交系的晶体结构相变<sup>[7]</sup>.

通过对  $LaFeAsO$  和  $BaFe_2As_2$  的反铁磁结构及其相应的电子结构的计算和理论分析<sup>[8]</sup>,我们发现铁的 3d 轨道之间存在强的洪德法则相互作用,导致铁离子周围会形成局域磁矩,这些材料的磁学性质主要是由远离费米面的能带而不是费米面附近的能带决定的,铁基超导体的母体之所以会出现反铁磁长程有序,是由于铁离子的局域磁矩之间存在一个通过砷嫁接的反铁磁超交换作用.这种铁上的涨落磁矩之间通过砷嫁接的超交换作用图像,也被称为洪德法则关联图像.在这种超交换相互作用下,系统的基态具有如图 1 所示的共线反铁磁长程序.与之相反,另一个观点则认为,电子能带结构的费米

面的嵌套是导致存在反铁磁长程序的原因<sup>[9,10]</sup>.但随后人们对  $\alpha\text{-FeSe}$  和  $\alpha\text{-FeTe}$  所做的对比研究则表明,这种费米面嵌套的物理机制存在很大的局限性<sup>[11]</sup>.

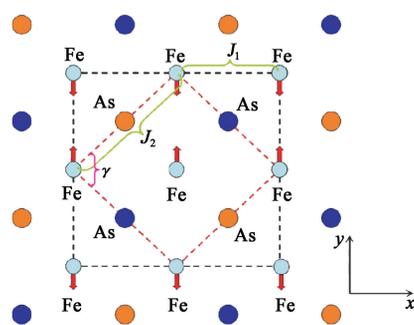


图 1 在共线反铁磁长程序下  $LaFeAsO$  中  $FeAs$  层的俯视图(红色短画线所围的小正方形是一个  $a \times a$  元胞,黑色短画线所围的大正方形是  $\sqrt{2} a \times \sqrt{2} a$  元胞(见《物理》网刊彩图,下同).  $Fe$  原子上共线反铁磁排列的自旋如箭头所示)

在非磁性状态下,  $\alpha\text{-FeSe}$  和  $\alpha\text{-FeTe}$  的电子结构以及费米面极其相似,并且也和其他铁基超导体母体的电子结构及费米面相似,同样存在从  $\Gamma$  点到  $M$  点费米面之间的嵌套.如果费米面的嵌套在这两个系统的磁性行为上起决定作用,那么可以预期在这两个系统中将会发现相同的共线反铁磁序.但通过计算,我们发现  $\alpha\text{-FeTe}$  的基态呈现一种完全不同于上述嵌套方向的反铁磁序结构,而是如图 3(a)所示的一种双共线型的反铁磁长程序<sup>[11]</sup>;而  $\alpha\text{-FeSe}$  的基态则和其他的铁基超导体母体一样,具有通常的共线反铁磁长程序.这种新的磁结构已得到中子散射实验的证实.

## 2 低能有效模型

从物理上来说,  $Fe$  离子的磁矩来源于 3d 轨道的库仑排斥作用和洪德规则耦合.一个孤立的正二价的  $Fe$  离子的自旋  $S=2$ ,磁矩为  $4\mu_B$ .在铁基超导材料中,由于体系中存在着巡游电子,整个材料呈现半金属性质.正二价的  $Fe$  离子的有效磁矩会由于它与其他原子的杂化作用以及巡游电子的屏蔽效应所减小.但是,如果洪德规则耦合和在位的库仑排斥作用足够强,大于杂化作用或屏蔽效应,那么  $Fe$  离子上仍会存在有限的磁矩.通过对一个铁原子的 5 个 3d 轨道投影的部分态密度的分析,我们可以看出,5 个 3d 轨道中自旋向上的部分基本上被填满,自旋向下的约一半被填满.这就意味着  $Fe$  原子上

由于As原子造成的晶体场劈裂较弱.这是铁基超导材料中存在的一个普遍行为,Fe上较大的自旋极化主要来源于洪德耦合效应.

低温下,Fe上磁矩间会相互关联,形成一种反铁磁长程序.但是,中子散射所测得的有序磁矩小于密度泛函计算得到的磁矩大小,这主要是因为密度泛函计算是在一个小的磁元胞里进行的,因而存在有限尺寸效应造成的有限激发能隙,进而导致反铁磁长程序下的低能自旋涨落以及它们跟巡游电子间的相互作用被冻结.因此,密度泛函理论计算得到的是Fe离子上裸的磁矩,会比中子散射实验所测得的处于反铁磁长程序下的有效磁矩大.我们的计算显示,在铁基超导材料中,每个Fe原子上裸的磁矩大约为 $2.2-2.6\mu_B$ .高温下,由于热涨落效应,体系处于顺磁相,没有净的静磁矩.但每个Fe离子上的裸的磁矩仍然可以通过快速局域测量技术(比如电子自旋共振)来探测.最近,在顺磁相下的铁基材料中,Fe的裸的磁矩被电子自旋共振实验所测得,大约是 $2\mu_B$ ,与计算结果一致.

基于以上图像,我们提出铁基超导体中电子的低能电磁行为可用如下 $tJ_H-J_1-J_2$ 模型来描述<sup>[8]</sup>:

$$H = \sum_{\langle ij \rangle, \alpha\beta} t_{ij}^{q\beta} c_{i\alpha}^\dagger c_{j\beta} - J_H \sum_{i, \alpha \neq \beta} \mathbf{s}_{i\alpha} \cdot \mathbf{s}_{i\beta} + J_1 \sum_{\langle ij \rangle, \alpha\beta} \mathbf{s}_{i\alpha} \cdot \mathbf{s}_{j\beta} + J_2 \sum_{\langle\langle ij \rangle\rangle, \alpha\beta} \mathbf{s}_{i\alpha} \cdot \mathbf{s}_{j\beta},$$

$$\mathbf{S}_{i\alpha} = c_{i\alpha}^\dagger \boldsymbol{\sigma} c_{i\alpha}$$

式中 $H$ 为有效哈密顿量, $\langle ij \rangle$ 和 $\langle\langle ij \rangle\rangle$ 代表近邻和次近邻求和, $\alpha, \beta$ 代表轨道自由度. $J_H$ 是Fe上3d电子之间的洪德耦合常数, $\boldsymbol{\sigma}$ 是泡利自旋矩阵. $J_H$ 的值一般大约为1eV. $t_{ij}$ 是有效的跳跃积分,可以通过非磁性态计算得出,而最近邻和次近邻交换积分常数 $J_1$ 和 $J_2$ 的值可以通过各种磁构型相对于非磁性态的能量差来推测出来.这个有效哈密顿量能描述在铁基超导体母体上实验所发现的磁阻现象以及局域磁矩和巡游电子之间的相互关联.

### 3 三元铁硒化合物

最近,在FeSe层之间插入钾原子所形成的三元铁硒化合物 $K_yFe_{1.5-x}Se_2$ 材料中发现了临界温度为30K的超导转变<sup>[12]</sup>.随后在FeSe层之间插入Cs, Tl, 和(或)Rb原子也都实现了临界温度为30K及以上的超导转变<sup>[13,14]</sup>.这些化合物都有 $ThCr_2Si_2$ 型的晶体结构(图2),与122体系的铁砷化合物

$BaFe_2As_2$ 有相同的结构.但是,我们不应该把它们看成同一类铁基超导体,这是因为砷原子是三价原子,而硒原子是二价原子.的确,第一性原理电子结构计算的结果表明,这些三元铁硒化合物存在与铁砷化合物非常不同的电子结构和磁结构<sup>[15-17]</sup>,这对认识铁基超导的微观物理机制是有帮助的.

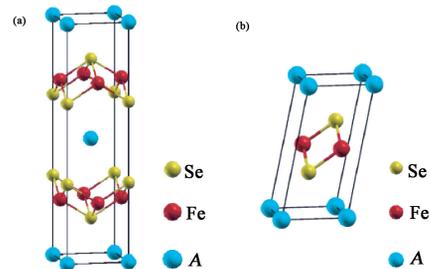


图2 具有 $ThCr_2Si_2$ 型晶体结构的 $AFe_2Se_2$ ( $A=Cs, Rb, K,$ 或 $Tl$ ) (a)含有10个原子的四方元胞;(b)含有5个原子的最简元胞

#### 3.1 计算方法

在铁基超导材料中,Fe原子在同一平面内排成正方格子点阵.每个晶体学元胞内包含2个Fe原子.如系统处于非磁性态,其基本的结构单元就是晶体学元胞.若处于磁性状态,则有多种可能性,包括顺磁态、铁磁态和反铁磁态等.如果所有Fe原子上的自旋排序是处于同一个方向,那么系统就是处于铁磁相;如果每个Fe原子跟它的近邻Fe原子都是自旋反向的,那么系统就处于尼尔反铁磁态;如果Fe原子跟它的一个近邻成同向自旋排序,跟另一个近邻成反向自旋排序,那么系统就是处于共线反铁磁序.

在计算中,我们采用平面波作为函数展开基矢,采用PBE类型的广义梯度近似的交换关联势,并用超软赝势来模拟电子-离子相互作用.在做了充分收敛测试后,平面波的动能截断和相应的电荷密度分布能量截断分别取为800eV和6400eV.对布里渊区积分,我们采用高斯型扩展以及 $36 \times 36 \times 18$ 的K点采样.在计算中,我们采用实验的四方晶格常数,并对元胞内各个原子的内部自由度做充分的弛豫,我们发现,在磁有序态,通过优化得到的四方晶格常数与实验结果总是符合得很好.

#### 3.2 $AFe_2Se_2$ ( $A=Cs, Rb, K,$ 或 $Tl$ )

图4为根据第一性原理计算得到的非磁相中 $CsFe_2Se_2$ 的电子能带结构和费米面.在计算中,我们采用了 $CsFe_2Se_2$ 的实验晶格常数 $a=b=3.9601\text{\AA}$ 和 $c=15.2846\text{\AA}$ <sup>[13]</sup>. $RbFe_2Se_2$ ,  $KFe_2Se_2$ 和 $TlFe_2Se_2$ 有相似的能带结构<sup>[17]</sup>.与122型的铁砷化合物相比,

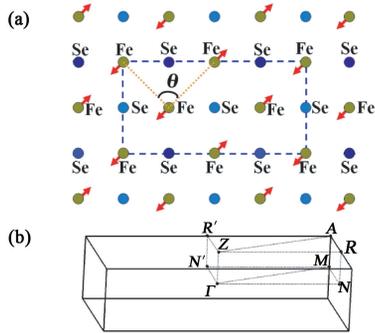


图3 (a)处于双共线反铁磁长程序的铁硒层的俯视图(短画线所围成的长方形是 $a \times 2a$ 磁元胞,箭头符号表示铁上的磁矩); (b)双共线反铁磁序的磁元胞所对应的布里渊区

$\text{CsFe}_2\text{Se}_2$ 的电子能带沿 $k_z$ 方向上的色散要弱很多. 同时在布里渊区中,费米面有三片,全部为电子型的. 在Z点附近有个半球形费米面,在X处则有两个圆柱型的费米面. 根据费米面所包围的体积,我们可以计算出每个最简单的元胞中有1.008个电子,对应的载流子浓度则是 $8.4 \times 10^{21} / \text{cm}^3$ . 在费米面附近,电子的态密度主要来自铁3d轨道的贡献. 但与铁硒化合物不同,硒的4p轨道也有一定的贡献,而砷的4p轨道在铁硒化合物中的贡献则可忽略不计. 这一差异对后面所讨论的磁结构有实质性的影响. 不像在铁硒化合物中,这里不存在从 $\Gamma$ 点到M点的费米面嵌套现象. 因此如果 $\text{CsFe}_2\text{Se}_2$ 中存在稳定的磁结构,则不存在与之相关联的费米面嵌套. 同时我们的计算排除了在非磁性下可能的结构畸变,这意味着有可能发生在 $\text{CsFe}_2\text{Se}_2$ 中的结构畸变极有可能是由磁-晶相互作用所致. 在费米能级,态密度是 $2.27 \text{states}/(\text{eV} \cdot \text{formula unit})$ ,相应的电子比热 $\gamma = 5.35 \text{mJ}/(\text{K}^2 \text{mol})$ ,泡利顺磁磁化率 $\chi = 0.924 \times 10^{-9} \text{m}^3/\text{mol}$ .

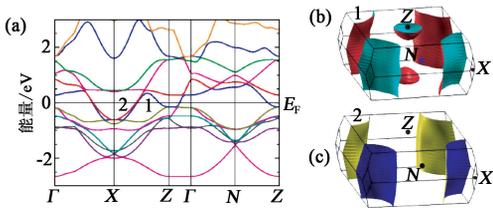


图4 在非磁态下并处于最简单元胞的 $\text{CsFe}_2\text{Se}_2$  (a)电子能带结构;(b)和(c)分别显示能带图(a)中标记为1和2的两个能带穿过费米能级所对应的费米面片

为了研究 $\text{CsFe}_2\text{Se}_2$ 的磁结构,我们计算了多种不同的磁构型,如铁磁序、尼尔反铁磁序、共线反铁磁序以及双共线反铁磁序等,结果发现,基态具有双共线反铁磁长程序,其中铁原子上的磁矩大小约 $3\mu_B$ ,具体磁矩排列如图3(a)所示. 相对于非磁性态,这种状态的能量下降了 $0.275 \text{eV}/\text{Fe}$ ,对应的电子能带结构和相应的费米面显示在图5中. 从能带

图我们看到,有3个能带穿过费米能级,相应地产生4个费米面,其中2个是在布里渊区 $\Gamma$ -Z- $R'$ - $N'$ 附近的空穴型费米面,另外2个是在布里渊区A-M-N-R附近的电子型费米面. 根据费米面所包围的体积,我们得到电子型载流子浓度是 $0.43 \times 10^{21} / \text{cm}^3$ ,以及空穴型载流子浓度为 $0.51 \times 10^{21} / \text{cm}^3$ . 因此该基态是双共线反铁磁半金属. 同样,我们发现, $\text{RbFe}_2\text{Se}_2$ , $\text{KFe}_2\text{Se}_2$ 和 $\text{TlFe}_2\text{Se}_2$ 的基态也都处于双共线反铁磁长程序,且有相似电子能带结构和费米面<sup>[17]</sup>.

与 $\alpha\text{-FeTe}$ 中的双共线反铁磁序一样,这类材料中的双共线反铁磁序也能很好地用 $J_1$ - $J_2$ - $J_3$ 海森伯模型所描述. $J_3$ 是由费米能级附近部分占据的Se-4p轨道所诱导出来的RKKY似的相互作用所导致<sup>[17]</sup>.

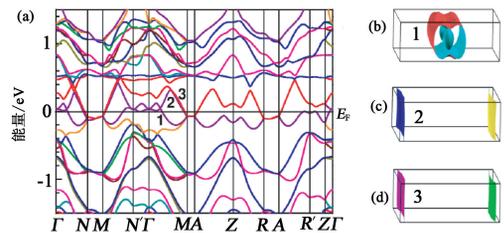


图5 在双共线反铁磁长程序下的 $\text{CsFe}_2\text{Se}_2$  (a)电子能带结构;(b),(c)和(d)分别显示能带图(a)中标记为1,2,3的三个能带穿过费米能级所对应的费米面片,对应的布里渊区显示在图3(b)中

### 3.3 $A\text{Fe}_{1-x}\text{Se}_2$ ( $A = \text{Cs, Rb, K, 或 Tl}$ )

实验上发现经插层形成的稳定三元铁硒化合物通常含有一定的铁空位,即FeSe层不再是完整的四方层,有铁原子丢失. 以Tl原子插层为例,早在上个世纪80年代,穆斯堡尔实验揭示,在此情况下,FeSe层约有四分之一的铁原子丢失,即有四分之一的铁空位<sup>[18]</sup>. 而这四分之一的铁空位的均匀有序的排列方式只有两种可能,即 $4 \times 2$ 的菱形排列和 $2 \times 2$ 的正方形排列两种,如图6(b)和(c)所示. 类似于铜氧化物超导体,这类材料的超导相与反铁磁绝缘相邻<sup>[14]</sup>.  $\text{TlFe}_x\text{Se}_2$  ( $1.3 < x < 1.7$ )呈现绝缘性. 当 $x = 1.5$ 时, $\text{TlFe}_x\text{Se}_2$ 有 $57 \text{meV}$ 的能隙<sup>[14]</sup>.

在非磁性态下,我们发现,铁空位以正方形方式排列的能量低于以菱形方式排列的能量约 $12 \text{meV}/\text{Fe}$ . 但是在磁性状态下,二者的能量顺序却反过来. 因此,我们这里主要介绍铁空位为菱形方式排列的情况.

相比于没有铁空位时的晶体结构,铁空位会引起局部微小的结构变化,原子位移小于 $0.04 \text{\AA}$ . 图7显

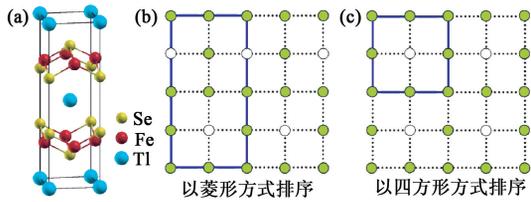


图6  $\text{TlFe}_x\text{Se}_2$  有着  $\text{ThCr}_2\text{Si}_2$  型的晶体结构 (a)  $x=2$  时的四方元胞, 包含 10 个原子; (b) 四分之一铁原子缺位的 Fe-Fe 正方格子的俯视图, 铁原子的空位排列成菱形 ( $x=1.5$ ), 在这种 Fe-Fe 格子中, 有两种不等价的铁原子, 一种是 2 配位的铁原子, 另一种是 3 配位的铁原子; (c) 四分之一铁原子缺位的 Fe-Fe 正方格子的俯视图, 铁原子的空位排列成正方形 ( $x=1.5$ ), 实心圆表示铁原子, 空心圆表示铁空位, 实线所包围的长方形和正方形分别表示  $4 \times 2$  和  $2 \times 2$  元胞

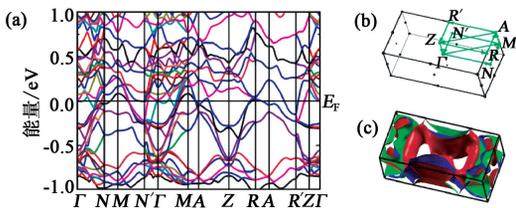


图7 在非磁性下, 铁空位以菱形方式排列 (图 6 (b)) 的  $\text{TlFe}_{1.5}\text{Se}_2$  的电子结构 (a) 能带结构; (b) 布里渊区; (c) 费米面 (费米能级设为 0)

示了  $\text{TlFe}_{1.5}\text{Se}_2$  在铁空位以菱形方式排列下的非磁性电子结构. 在这种状态下,  $\text{TlFe}_{1.5}\text{Se}_2$  是个金属, 各有数个电子型的和空穴型的能带通过费米能级.

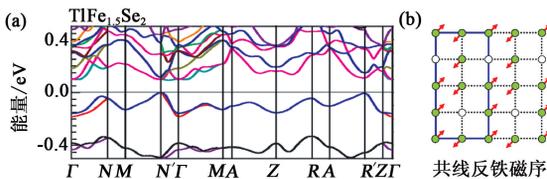


图8 (a)  $\text{TlFe}_{1.5}\text{Se}_2$  的基态电子能带结构, 相应的布里渊区显示在图 7 (b) 中, 这里价带顶设为 0, 注意  $\Gamma-N$  ( $\Gamma-N'$ ) 对应于铁上磁矩反平行 (平行) 排列的方向; (b) 基态的共线反铁磁长程序结构 (在 Fe-Fe 正方格子中, 铁空位以菱形方式排列, 同时沿着没有空位的 Fe-Fe 连线磁矩是反平行排列, 实线所围成的长方形表示  $4 \times 2$  磁元胞)

在磁性相中, 我们发现<sup>[15]</sup>, 铁空位以菱形方式排列, 并且铁上磁矩以共线反铁磁长程序排列的状态是基态, 铁原子上的磁矩约为  $2.8\mu_B$ , 具体结构如图 8 (b) 所示. 在此磁构型中, 沿着没有铁空位的方向, 磁矩是反方向排列的; 在与之垂直的方向 (即沿着有铁空位的方向), 磁矩是同方向排列的. 与铁砷化合物中的共线反铁磁序类似,  $\text{TlFe}_{1.5}\text{Se}_2$  在基态共线反铁磁长程序下也会有进一步的微小结构畸变, 在铁磁方向晶格收缩, 在反铁磁方向晶格膨胀一些, 这将导致体系能量进一步下降, 约为  $1\text{meV}/\text{Fe}$ . 相邻的 FeSe 层之间铁上磁矩呈反铁磁排列. 图 8 (a)

是  $\text{TlFe}_{1.5}\text{Se}_2$  的基态电子结构. 与其他铁基超导材料不同,  $\text{TlFe}_{1.5}\text{Se}_2$  是一种反铁磁半导体, 其能隙是  $94\text{meV}$ , 与输运实验测量的能隙  $57.7\text{meV}$  符合较好<sup>[14]</sup>. 与之相对照,  $\text{TlFe}_{1.5}\text{Se}_2$  在其他磁结构下主要呈现金属性.

在铁空位以菱形方式排列的结构中, 铁原子根据其周围环境可分为两类: 一类铁原子有 2 个最近邻的铁原子, 另一类铁原子有 3 个最近邻的铁原子, 如图 6 (b) 所示. 如把铁原子上的局域态密度分别投影到铁的 5 个 3d 原子轨道上, 则发现对这两类铁原子, 其投影态密度中 5 个 3d 轨道的自旋向上部分几乎都是填满的, 这与铁砷化合物中的情形类似, 这说明由硒原子所施加的在铁原子上的晶体场劈裂也很小. 这样一来, 铁原子上的磁矩的形成主要是由于洪德规则耦合效应<sup>[15]</sup>. 至于自旋向下的 5 个 3d 轨道, 对 2 配位的铁原子,  $d_{yz}$ ,  $d_{xy}$  和  $d_{x^2-y^2}$  轨道被部分占据; 而对 3 配位的铁原子, 主要是  $d_{yz}$  和  $d_{xy}$  轨道被部分占据.

我们从  $\text{TlFe}_{1.5}\text{Se}_2$  的空间电荷分布发现, Fe-Se 之间形成了较强的共价键. 这也与铁砷化合物中的情形类似. 如果把非磁性状态下系统的能量设置为 0, 我们得到系统在铁磁序、棋盘反铁磁序、共线反铁磁序以及双共线反铁磁序下的能量分别为  $-0.114, -0.217, -0.326, -0.270\text{eV}/\text{Fe}$ . 在这几种磁长程序下, 铁原子上的磁矩在  $2.5-2.8\mu_B$  之间变化. 如果我们把各种磁序下的能量差异完全归结于磁相互作用, 并且用  $J_1-J_2-J_3$  海森伯模型来描述这些不同的磁结构, 得到的耦合常数分别为  $J_1=39\text{meV}/S^2, J_2=60\text{meV}/S^2$ , 和  $J_3=7\text{meV}/S^2$ , 这里  $S$  是铁离子的自旋. 对  $\text{KFe}_{1.5}\text{Se}_2$ , 对应的值为  $J_1=37\text{meV}/S^2, J_2=64\text{meV}/S^2$ , 和  $J_3=8\text{meV}/S^2$ .

为了定量地刻画  $\text{TlFe}_{1.5}\text{Se}_2$  中的电子关联效应, 我们进行了 GGA+U 的计算, 发现能隙随着  $U$  的增加快速增大. 当  $U=2\text{eV}$  时, 能隙已经是  $190\text{meV}$ , 远大于实验测量值  $57\text{meV}$ <sup>[14]</sup>. 这说明相应的磁序和能隙主要是由电子的交换效应所致, 而不是关联效应. 在  $\text{TlFe}_{1.5}\text{Se}_2$  中, 价电恰好平衡, 即  $+1+2 \times 1.5-2 \times 2=0$ , 这也是系统成为反铁磁半导体的一个有利条件.

### 3.4 $\text{A}_{0.8}\text{Fe}_{1.6}\text{Se}_2$ ( $A=\text{K, Rb, Cs, 或 Tl}$ )

除了形成上节介绍的  $4 \times 2$  和  $2 \times 2$  结构外, 最近实验发现<sup>[19-21]</sup>,  $\text{K}_y\text{Fe}_{2-x}\text{Se}_2$  在多数情况下, 铁空位的有序排列所形成的结构的元胞大小是原来  $\text{ThCr}_2\text{Si}_2$  型元胞的 5 倍, 即从原来的  $a \times a$  扩展为

$\sqrt{5} a \times \sqrt{5} a$  的铁空位超结构,这对应于有五分之一  
的铁原子丢失,即有五分之一的铁空位,也就是  
 $K_yFe_{1.6}Se_2$ .

在铁原子所形成的 2 维正方格子上,每个铁原子  
有 4 个最近邻的铁原子.当有空位时,1 个铁原子  
周围可以出现 3 个近邻,2 个近邻,甚至只有 1 个近  
邻铁原子.从拓扑结构上看,当每个 Fe 原子都有  
3 个近邻铁原子和 1 个铁空位时,铁空位的有序排  
序就只有一种方式,但却有两种不同的手征性<sup>[16]</sup>,  
即右手或左手旋转,分别如图 9(b)和(c)所示,这正  
好是 $\sqrt{5} \times \sqrt{5}$  的超结构.

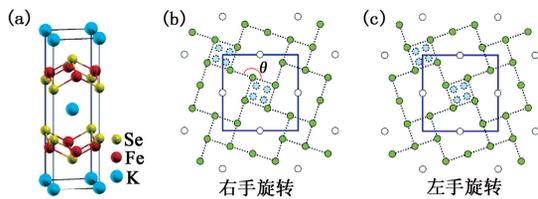


图 9 具有  $ThCr_2Si_2$  型晶体结构的  $K_yFe_{1.6}Se_2$  (a)不含铁原子  
空位的四方相元胞,包含 10 个原子;(b)和(c)分别是在五分之  
一铁缺位( $x=1.6$ )时,铁空位按照右手征和左手征排列的正方  
格子的俯视图.在这种情形下,每个铁原子都是 3 配位的,即每  
个铁原子有 3 个最近邻的铁原子.(b)和(c)中实线所围成的正  
方形表示 $\sqrt{5} \times \sqrt{5}$  的元胞.实心圆点表示铁原子,空心圆点表  
示铁原子的空位.晶体结构优化后,铁层中铁原子排列偏离了原  
来均匀的正方格子分布,每 4 个铁原子为一组,聚拢在一起,形  
成一个区块.(b)和(c)中蓝色虚线圆表示结构优化后铁原子的  
位置.与原均匀正方格子分布的铁原子(绿色圆点)间的键长相比,  
结构畸变后区块内的铁-铁键长变短.相应的角度  $\theta$  从  $180^\circ$ 减小  
到  $176^\circ-178^\circ$

当  $y=0.8$  时, $K_yFe_{1.6}Se_2$  处于价电平衡状态.

在  $K_{0.8}Fe_{1.6}Se_2$  的超元胞 $\sqrt{5} \times \sqrt{5} \times 1$  中,有两层  
FeSe层,共 16 个铁原子和 20 个硒原子,还有两层  
钾原子层,共 8 个钾原子,相应地,铁空位有 4 个以  
及钾空位有 2 个.钾原子位置根据其周围情况不同  
可分为两种,相应地,在元胞中可以排出多种钾原子  
和钾空位的分布,但我们的计算表明,这些不同的分  
布对系统的电子结构和铁上磁矩几乎没有影响.无  
论是在非磁性还是在磁性状态下,这些不同的钾原  
子分布所造成的系统能量差别小于  $1meV/Fe$ .这与  
实验中看到钾原子空位的无序分布一致.

在非磁相中, $K_{0.8}Fe_{1.6}Se_2$  是个半金属<sup>[16]</sup>,图 10  
显示其电子能带和相应的费米面,其中有 8 个能带  
穿过费米能级.铁空位的存在导致晶格发生畸变,即  
我们发现与硒原子相邻的 4 个铁原子收缩形成一个  
紧致的小正方形,我们称之为区块,如图 9(b)和(c)  
中的蓝色小圆圈所示.在区块内铁-铁键长和铁-硒

键长都实质性地变短, $\theta$ 角从  $180^\circ$ 变为  $176^\circ$ ,因此区  
块内的铁-铁键和铁-硒键都得到加强,导致能量下  
降到  $160meV/Fe$ .这种四聚化的晶格畸变发生在非  
磁相,所以不是由自旋和晶格相互作用所致,而是由  
化学键所驱动的.与之相对照,之前发现的在铁砷化  
合物和铁硫化合物中的所有晶格畸变都是由于自旋  
和晶格相互作用导致的<sup>[8]</sup>,可称之为磁驱动的晶格  
畸变.

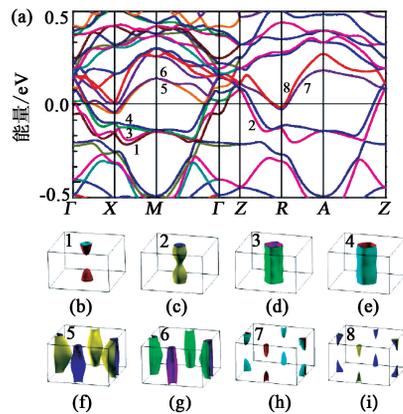


图 10 含有五分之一铁空位并呈有序排列的  $K_{0.8}Fe_{1.6}Se_2$  的非  
磁性相的电子结构 (a)电子能带结构;(b)一(i)是多个费米面  
片,分别对应着(a)中的 8 个穿过费米能级的能带,并被分别标  
记为 1—8.相应的布里渊区显示在图 11(b)中.费米能级设为 0

$K_{0.8}Fe_{1.6}Se_2$  在加上约束使其不发生四聚化晶  
格畸变情况下,其基态是共线反铁磁长程序态,对  
应的能量比能量次低的区块化棋盘反铁磁序态还要低  
 $43meV/Fe$ .这说明在无晶格畸变下,通过硒原子传  
递的次近邻铁原子间的反铁磁超交换作用  $J_2$ ,在磁  
矩间的各交换作用中占主导地位.但是,在四聚化晶  
格畸变后,这两种状态的能量发生了反转,区块化棋  
盘反铁磁态的能量要比共线反铁磁序的低  
 $49meV/Fe$ ,而且有非常大的磁矩  $3.37\mu_B/Fe$ .这个  
结果与中子散射实验的结果非常接近.图 11(c)显  
示了区块化的棋盘反铁磁序结构.

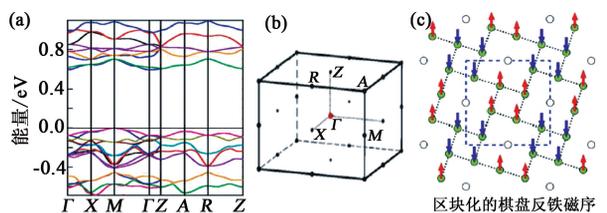


图 11 处于基态的  $K_{0.8}Fe_{1.6}Se_2$  (a)电子能带结构,这里价带顶  
设为 0;(b)布里渊区;(c)基态磁序的俯视图,即区块化的棋盘反  
铁磁长程序,在每个区块内部,4 个铁原子磁矩是同向平行排  
列的,相邻区块之间的铁原子磁矩是反向排列的.箭头表示铁原  
子磁矩,空心圆表示铁空位,短画线所围成的正方形表示磁元胞

图 11(a)为  $K_{0.8}Fe_{1.6}Se_2$  在区块化棋盘反铁磁

基态下的电子能带结构.  $K_{0.8}Fe_{1.6}Se_2$  是个具有约 594meV 较大能隙的反铁磁半导体. 与之相对照, 铁砷超导体的母体是反铁磁半金属.  $K_{0.8}Fe_{1.6}Se_2$  如处于共线反铁磁序, 也呈现半导体性, 并具有约 73meV 的能隙.

在区块化的棋盘反铁磁基态下, 价带顶部分主要由铁 3d 和硒 4p 轨道组成, 这与区块内铁-铁键和铁-硒键由于四聚化的畸变而被加强相一致. 另一方面, 导带底部分则主要是由未占据的铁的 3d 轨道组成. 同时, 与铁砷化合物中的情形类似, 我们发现铁的 5 个 3d 轨道中自旋向上的部分也几乎全部填满, 这说明由硒原子所形成的在铁原子上的晶体场劈裂仍很小, 铁原子上的大磁矩同样主要是由于洪德规则耦合造成的. 同时, 由于铁空位的有序存在, 铁的 5 个自旋向下的 3d 轨道呈现出较强的各向异性, 主要是  $d_{z^2}$ ,  $d_{xy}$  和  $d_{yz}$  轨道被部分占据.

利用虚晶近似 (VCA) 来处理钾原子及其空位<sup>[16]</sup>, 我们就可以分别用  $K_{0.7}$  和  $K_{0.9}$  代替  $K_{0.8}$  来模拟对反铁磁半导体  $K_{0.8}Fe_{1.6}Se_2$  的空穴掺杂和电子掺杂效应. 我们发现, 掺杂后的电子能带与不掺杂的电子能带十分相似, 可以说, 仅是费米能级的刚性移动, 并且掺杂后铁原子上的磁矩大小也不变. 掺杂后的电子或空穴分别占据导带底或者价带顶. 根据费米面所包围的体积, 我们分别推算出在一个元胞中有 0.529 空穴或 0.642 电子, 相应的载流子浓度分别为  $5.00 \times 10^{20}$  空穴/cm<sup>3</sup> 和  $6.06 \times 10^{20}$  电子/cm<sup>3</sup>. 原则上讲, 增加或减少 0.1 个钾原子在元胞中相应增加一个电子或空穴. 按此进行比较可知, 反铁磁半导体  $K_{0.8}Fe_{1.6}Se_2$  的空穴或电子掺杂是十分高效的, 与传统的半导体类似. 不过即使如此, 总的载流子浓度相比于铁砷化合物仍然是很低的. 这与红外实验的测量结果相符<sup>[22]</sup>.

通过计算, 我们发现  $A_{0.8}Fe_{1.6}Se_2$  ( $A = Rb, Cs$ , 或  $Tl$ ) 也都是反铁磁半导体, 相应的能隙分别为 571meV, 548meV 和 440meV<sup>[16]</sup>.

### 3.5 讨论

对经 A 原子 ( $A = K, Rb, Cs$  或  $Tl$ ) 插层形成的铁硒三元化合物, 我们分别研究了没有铁空位的基于完整四方  $FeSe$  层的  $AFe_2Se_2$ , 含有四分之一铁空位的  $4 \times 2$  或  $2 \times 2$  结构的  $AFe_{1.5}Se_2$ , 以及五分之一铁空位的  $\sqrt{5} \times \sqrt{5}$  超结构的  $A_{0.8}Fe_{1.6}Se_2$  三种情况. 化合物  $A_yFe_xSe_2$  的形成能定义为  $yE_A + xE_{Fe} + 2E_{Se} - E_{tot}$ , 这里  $E_A$ ,  $E_{Fe}$  和  $E_{Se}$  分别是 A, Fe, Se 单个原子在自由状态下的原子能量,  $E_{tot}$  是化合物

$A_yFe_xSe_2$  的总能量. 以钾原子为例, 我们的计算给出化合物  $K_{0.8}Fe_{1.6}Se_2$ ,  $KFe_{1.5}Se_2$  和  $K_{0.4}Fe_{1.8}Se_2$  的形成能分别是 16.652eV, 16.564eV 和 16.632eV. 这些化合物从化学计量上来说都是化学价平衡的, 即 K, Fe 和 Se 原子的化学价按照正一价、正二价和负二价来计算将使得系统处于价电平衡. 那么从形成能的比较上看, 在经钾原子插层形成的三元铁硒化合物中,  $K_{0.8}Fe_{1.6}Se_2$  是最稳定的, 这样  $Fe_{1.6}Se_2$  层中  $\sqrt{5} \times \sqrt{5}$  的超结构则可以看出是  $K_yFe_{2-x}Se_2$  超导材料的基本骨架. 基于此, 我们可以说, 反铁磁半导体  $K_{0.8}Fe_{1.6}Se_2$  是三元铁硒超导材料的真正母体, 对其进行掺杂后, 会发生超导现象. 另一方面, 含有四分之一铁空位的  $4 \times 2$  或  $2 \times 2$  结构的  $AFe_{1.5}Se_2$  也有可能成为一个亚稳相. 这意味着实践上在经插层形成的三元铁硒化合物中有多种相存在, 其中存在两个绝缘相, 相应能隙分别是数十毫电子伏特和数百毫电子伏特.

在我们提出的基于铁砷化合物的低能有效模型中, 巡游电子部分和局域磁矩部分同时由铁的 5 个 3d 轨道承担, 这是因为第一性原理电子结构计算显示, 在铁砷化合物中, 5 个铁的 3d 轨道基本上是等权重地出现在费米能级附近, 并等权重地对磁结构的形成做出贡献. 在这个模型中, 电荷动力学、自旋动力学和轨道动力学相互交织在一起, 使得模型本身变得非常复杂和难于处理. 但在三元铁硒化合物中, 铁空位结构已经将 5 个 3d 轨道分成两组, 其中一组在价带顶或导带底附近, 比另一组有显著贡献. 这表明在这类铁基超导材料中, 低温和低能下电荷动力学, 自旋动力学, 以及轨道动力学是可以恰当地分开的, 并存在一个相对简单的有效模型来描述它们. 那么获得这样一个有效模型对铁基超导体微观机制的研究是十分重要和有意义的.

## 4 结束语

在铁基超导体的研究中, 第一性原理电子结构计算发挥了重要的作用. 铁砷超导体的母体是首先通过理论计算被预言为反铁磁半金属的, 随后被中子散射实验所证实. 基于进一步的理论计算, 我们提出铁基超导体中反铁磁的物理本质是, 在铁上涨落局域磁矩之间存在通过砷嫁接的超交换作用, 同时这也是相应晶体结构畸变的驱动力.  $\alpha-FeTe$  上的双共线反铁磁结构也是通过理论计算发现的.

三元铁硒超导体显示了诸多与铁砷超导体不同

的性质. 在基态,  $\text{AFe}_2\text{Se}_2$  是双共线反铁磁的半金属, 这是由于 A 原子掺入电子到 FeSe 层, 使得 Se-4p 轨道在费米能级附近发挥作用, 并诱导出类似 RKKY 的 Fe-Fe 第三近邻交换作用  $J_3$ .  $\text{AFe}_{1.5}\text{Se}_2$  和  $\text{A}_{0.8}\text{Fe}_{1.6}\text{Se}_2$  则分别是具有数十和数百毫电子伏特能隙的反铁磁半导体, 前者是由于 Se 原子传递的 Fe-Fe 次近邻交换作用, 其磁构型是共线反铁磁结构, 而后者则是由于四聚化的晶格畸变, 其磁构型是新颖的独特的区块化棋盘反铁磁结构. 计算表明, 二者的磁结构和电子能带能隙, 主要是在铁空位有序排列下由电子的交换作用所致, 而不是电子的关联效应, 同时系统还须处于价电平衡.

### 参考文献

- [1] Kamihara Y, Watanabe T, Hirano M *et al.* J. Am. Chem. Soc., 2008, 130: 3296
- [2] Rotter M, Tegel M, Johrendt D. Phys. Rev. Lett., 2008, 101: 107006
- [3] Wang X C, Liu Q Q, Lv Y X *et al.* Solid State Commun., 2008, 148: 538
- [4] Hsu F C *et al.* Proc. Natl. Acad. Sci., 2008, 105: 14262
- [5] Ren Z A, Lu W, Yang J *et al.* Chinese Phys. Lett., 2008, 25: 2215
- [6] Ma F, Lu Z Y. Phys. Rev. B, 2008, 78: 033111
- [7] de la Cruz C, Huang Q, Lynn J W *et al.* Nature, 2008, 453: 899
- [8] Ma F, Lu Z Y, Xiang T. Phys. Rev. B, 2008, 78: 224517; Front. Phys. China, 2010, 5(2): 150
- [9] Mazin I I, Singh D J, Johannes M D *et al.* Phys. Rev. Lett., 2008, 101: 057003
- [10] Dong J, Zhang H J, Xu G *et al.* Europhysics Letters, 2008, 83: 27006
- [11] Ma F, Ji W, Hu J *et al.* Phys. Rev. Lett., 2009, 102: 177003
- [12] Guo J, Jin S, Wang G *et al.* Phys. Rev. B, 2010, 82: 180520
- [13] Krzton-Maziopa A, Shermadini Z, Pomjakushina E *et al.* J. Phys.: Condens. Matter, 2011, 23: 052203
- [14] Fang M H, Wang H D, Dong C H *et al.* Europhysics Letters, 2011, 94: 27009
- [15] Yan X W, Gao M, Lu Z Y *et al.* Phys. Rev. Lett., 2011, 106: 087005
- [16] Yan X W, Gao M, Lu Z Y *et al.* Phys. Rev. B, 2011, 83: 233205
- [17] Yan X W, Gao M, Lu Z Y *et al.* arXiv:1012.5536(accepted by Phys. Rev. B)
- [18] Sabrowsky H, Rosenberg M, Welz D *et al.* J. Magn. Magn. Mater., 1986, 54—57: 1497
- [19] Bacsá J, Ganin A Y, Takabayashi Y *et al.* Chem. Sci., 2011, 2: 1054
- [20] Wang Z, Song Y J, Shi H L *et al.* Physical Review B, 2011, 83: 140505
- [21] Bao W, Huang Q, Chen G F *et al.* arXiv:1102.0830(unpublished)
- [22] Yuan R H, Dong T, Chen G F *et al.* arXiv:1102.1381(unpublished)