

## **Отчет о проделанной работе с использованием оборудования ИВЦ НГУ**

**1. Аннотация.** В данной работе в рамках метода теории функционала плотности с помощью квантово-химического моделирования в программном пакете OpenMX было рассмотрено влияние вакансий кислорода и двойного титанового слоя на положение зон на уровне Ферми в  $\Gamma$ -точке в электронной структуре FeSe/SrTiO<sub>3</sub>. Результаты показали, что наличие двойного титанового слоя не влияет на положение зон в  $\Gamma$ -точке. Присутствие вакансий кислорода в верхнем слое Ti-O способствует переносу заряда с поверхности STO на FeSe, что в свою очередь приводит к небольшому сдвигу электронных карманов в  $\Gamma$ -точке, однако при этом наблюдается сильное смещение дырочных карманов, в результате чего, они пересекают уровень Ферми. Полученные результаты показывают существенное влияние вакансий кислорода на расположение зон в электронной структуре FeSe/SrTiO<sub>3</sub>.

**2. Тема работы.** Спин-флуктуационный механизм сверхпроводимости в многозонных моделях соединений железа

### **3. Состав коллектива.**

Михалев Юрий Глебович, д.-р. хим. наук, профессор, профессор кафедры физической и неорганической химии Института цветных металлов и материаловедения ФГАОУ ВО «Сибирский федеральный университет», email: y.mihalev@bk.ru – научный руководитель.

Коршунов Максим Михайлович, д.-р. физ.-мат. наук, старший научный сотрудник лаборатории Физики магнитных явлений Института физики им. Л.В. Киренского СО РАН, профессор кафедры теоретической физики и волновых явлений Института инженерной физики и радиоэлектроники ФГАОУ ВО «Сибирский федеральный университет», email: mkorshunov@gmail.com – консультант.

Тихонова Людмила Витальевна, аспирант кафедры физической и неорганической химии ФГАОУ ВО «Сибирский федеральный университет», специальность 02.00.04 - Физическая химия – исполнитель.

**4. Информация о гранте.** Фонд развития теоретической физики и математики «БАЗИС», «Спиновые флуктуации как источник сверхпроводящего спаривания в селенидах железа» (2017-2020 годы), руководитель – Коршунов Максим Михайлович

## **5. Научное содержание работы.**

**5.1 Постановка задачи.** Квантово-химическое моделирование влияния присутствия двойного титанового слоя и вакансий кислорода на поверхности подложки  $\text{SrTiO}_3$  на электронную структуру  $\text{FeSe/SrTiO}_3$  с целью воспроизведения наблюдаемой в ARPES зонной структуры.

**5.2 Современное состояние проблемы.** Сверхпроводимость привлекает большое внимание не только замечательными прикладными возможностями, но и своей ролью для фундаментальной науки в целом. Высокотемпературная сверхпроводимость в купратах и соединениях железа остается важнейшей нерешенной проблемой современной физики конденсированного состояния, несмотря на существенные усилия мирового сообщества в теоретических и экспериментальных исследованиях [1, 2]. Основной проблемой теории является механизм сверхпроводящего спаривания. Недавние теоретические исследования указывают на спин-флуктуационный механизм спаривания. Открытие сверхпроводимости в монослое селенида железа на таких подложках как: (001) $\text{SrTiO}_3$ , (110)  $\text{SrTiO}_3$ , рутил, анатацен [3, 4] - с  $T_c$  до 105K демонстрирует еще одну загадку сверхпроводимости в соединениях железа, поскольку в объемных образцах величина  $T_c$  достигает порядка нескольких Кельвин. Данные ARPES показывают наличие только одной поверхности Ферми-электронного кармана вокруг точки M. Дырочный карман около  $\Gamma$ -точки отсутствует. С ростом числа монослоев появляется дырочный карман в  $\Gamma$ -точке и одновременно исчезает сверхпроводимость. Воспроизведение наблюдаемой в

ARPES электронной структуры в ходе квантово-химических расчетов является важной задачей на пути к пониманию механизма сверхпроводимости. До сих пор неизвестно, что именно приводит к формированию такой электронной структуры: электронные корреляции, реконструкция поверхности, наличие вакансий или что-то другое [2].

1. Pustovit, Yu. V. Metamorphoses of electronic structure of FeSe-based superconductors / Yu. V. Pustovit, A. A. Kordyuk // *Low Temperature Physics*. – 2016. – V. 42. – P. 995-1007.

2. Sadovskii, M.V. High-temperature superconductivity in FeSe monolayers / M.V. Sadovskii // *Phys. Usp.* – 2016. – V. 59. – P. 947–967.

3. Wang, Q.Y. Interface-Induced High-Temperature Superconductivity in Single Unit-Cell FeSe Films on SrTiO<sub>3</sub> / Q.Y. Wang, L. Zhi, Z. Wen, Z. Zuo, Z. Jin-Song, L. Wei, D. Hao, O. Yun-Bo, D. Peng, C. Kai // *Chin. Phys. Lett.* – 2012. – V. 29. – P. 037402.

4. Ge, J.-F. Superconductivity above 100 K in single-layer FeSe films on doped SrTiO<sub>3</sub> / J.-F. Ge, Z.-L. Liu, C. Liu, C.-L. Gao, D. Qian, Q.-K. Xue, Y. Liu, J.-F. Jia // *Nature Materials*. – 2015. – V. 14. – P. 285.

**5.3 Подробное описание работы, включая используемые алгоритмы.** В настоящей работе исследования проводились в рамках метода теории функционала плотности (DFT) [1-2] с помощью квантово-химического моделирования в программном пакете OpenMX (Open source package for Material eXplorer) [3-6]. Обменно-корреляционные эффекты учитывались в обобщенном градиентном приближении (GGA) с помощью обменно-корреляционного функционала PBE (Perdew–Burke–Ernzerhof) [7]. Также проводились тестовые расчеты в рамках приближения локальной плотности (LDA) [8] для выявления разницы геометрических параметров структур с целью выбора функционала для проведения дальнейших расчетов. Энергия обрезания плоской волны  $E_{\text{cutoff}}$  была равна 150 Ry. Максимальное

значение сил, действующих на атомы в оптимизированных структурах, составляло  $1 \cdot 10^{-6}$  Hartree/Borh. Критерий полной минимизации энергии был равен  $1 \cdot 10^{-8}$  Hartree. В процессе моделирования монослоя FeSe на подложке задавался вакуумный промежуток 20 Å вдоль нормали к поверхности, так что соседние образы не взаимодействовали друг с другом. Первая зона Бриллюэна была разбита на 12x12x12 (для расчета объемного селенида железа) 12x12x1 (для расчета монослоя в вакууме и на подложке) сетку, выбранную по схеме Монхорста-Пака [9]. Расчет зонной структуры проводился вдоль высокосимметричных направлений  $\Gamma(0,0,0)$ - $X(1/2,0,0)$ - $M(1/2,1/2,0)$ - $\Gamma(0,0,0)$  в первой зоне Бриллюэна. Вдоль каждого направления обратное пространство разбивалось на 20 промежуточных точек. Используемые для конструирования элементарных ячеек FeSe и SrTiO<sub>3</sub> параметры кристаллографической решетки (примитивные вектора решеток, расположение ионов в элементарной ячейке, длины связей и значения валентных углов) были взяты из эксперимента [10-11]. Все структуры оптимизировались, и дальнейшие расчеты проводились только на оптимизированных структурах.

1. Hohenberg, P. Inhomogeneous Electron Gas / P. Hohenberg, W. Kohn // Phys. Rev. – 1964. – Vol. 136. – P. B864-B871.
2. Kohn, W. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects / W. Kohn, L. J. Sham // Phys. Rev. – 1965. – Vol. 140. – P A1133-A1138.
3. Ozaki, T. Variationally optimized atomic orbitals for large-scale electronic structures / T. Ozaki // Phys. Rev. B. – 2003. – Vol. 67. – P. 155108-1-155108-5.
4. Ozaki, T. Numerical atomic basis orbitals from H to Kr / T. Ozaki, H. Kino // Phys. Rev. B. – 2004. – Vol. 69. – P. 195113-1-195113-19.
5. Ozaki, T. Efficient projector expansion for the ab initio LCAO method / T. Ozaki, H. Kino // Phys. Rev. B. – 2005. – Vol. 72. – P. 045121-1-045121-8.

6. Lejaeghere, K. Reproducibility in density functional theory calculations of solids / K. Lejaeghere et al. // Science. – 2016. – Vol. 351. – P. aad3000-1-aad3000-7.
7. Perdew, J.P. Generalized gradient approximation made simple / J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof // Phys. Rev. Lett. – 1996. – Vol. 77. –P. 3865–3868.
8. Hedin, L. Explicit local exchange-correlation potentials / L. Hedin, B.I. Lundqvist // J. Phys. – 1971. – Vol. C 4. – P. 2064-2083.
9. Kresse, J. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set / J. Kresse, G. Furthmuller, // Phys. Rev. B. – 1996. – Vol. 54. – P. 11169–11186.
10. Greenfield, J.T. Solution for Solution-Produced  $\beta$ -FeSe: Elucidating and Overcoming Factors that Prevent Superconductivity / J.T. Greenfield, S. Kamali, K. Lee, K.A Kovnir // Chemistry of Materials. – 2015. – Vol. 27. – P. 588.
11. Natheer, B.M. Three Techniques Used to Produce BaTiO<sub>3</sub> Fine Powder / B.M. Natheer, K.A. Emad, E. Brahim // Journal of Modern Physics. – 2011. – Vol. 2. – P. 1420-1428.

**5.4 Полученные результаты.** На первом этапе был проведен расчет элементарной ячейки объемного селенида железа (FeSe (bulk)) для нахождения равновесной геометрии, на основе которой был смоделирован монослой селенида железа в вакууме (FeSe (mono)). Так как в данном исследовании проверяется предположение, что реконструкция играет главную роль в формировании вида зонной структуры селенида железа на подложке SrTiO<sub>3</sub>, для расчетов нам необходим метод, наиболее точно описывающий геометрические параметры структур. Чтобы определиться с методом, расчеты FeSe (bulk) и FeSe (mono) проводились с использованием функционалов GGA-PBE и LDA. Как видно из таблицы 1, полученные в ходе GGA-PBE расчетов геометрические параметры лучше согласуются с экспериментальными данными (разница около 2%, в то время как LDA расчет дает разницу более 4,5 %), полученные зонные структуры (рисунок 1

(a), (б)) для монослоя FeSe, рассчитанные двумя методами, идентичны. Таким образом, дальнейшие расчеты проводились в обобщенном градиентном приближении (GGA) с помощью обменно-корреляционного функционала PBE.

Для нахождения оптимальной толщины подложки SrTiO<sub>3</sub> (STO), заканчивающейся кристаллографической поверхностью (001) и слоем TiO<sub>2</sub> ее толщина изменялась от 4 до 8 элементарных ячеек. Над поверхностью STO(001) на расстоянии 3 Å располагался монослой селенида железа (FeSe/SrTiO<sub>3</sub>), после чего проводилась оптимизация системы и расчет электронной структуры. Расчеты показали, что разница геометрических параметров для систем с максимальной и минимальной толщиной подложки составила менее 0,5 %, в зонной структуре (рисунок 1 (в), (г)) на уровне Ферми (E<sub>f</sub>) не происходит никаких изменений при увеличении толщины подложки, поэтому для дальнейших расчетов с целью минимизации затрат времени и ресурсов использовалась подложка с толщиной 4 элементарные ячейки.

Полученная в нашем расчете зонная структура для FeSe/SrTiO<sub>3</sub> отличается от экспериментальной отсутствием реплик в M точке и наличием зон в Г точке на уровне Ферми. Предполагается, что наличие вакансий кислорода в верхнем слое TiO<sub>2</sub> будет способствовать переносу заряда с поверхности STO к FeSe, в результате чего электронный карман в Г точке опустится ниже уровня Ферми, как это и наблюдается в эксперименте. В связи с чем далее были рассмотрены две системы с низкой (12,5 %) (рисунок 2 (б)) и высокой (50%) (рисунок 2 (а)) концентрацией вакансий в верхнем слое TiO<sub>2</sub>. Результаты показали, что в системе с концентрацией вакансий 12,5% наблюдается релаксация поверхности, в результате которой ионы кислорода смещаются в направлении вакансии, а ионы титана удаляются от нее, в системе с концентрацией вакансий 50% ионы остаются на своих местах. Расстояние между монослоем и подложкой составляет 2,84 и 2,78 Å для первого и второго случая соответственно. Перенос заряда на монослой

селенида железа составляет  $-0,016$  и  $-0,03$  электрон на формульную единицу FeSe ( $\bar{e}/\text{FeSe}$ ) для низкой и высокой концентрации вакансий. В зонных структурах (рисунок 2 (а), (б)) в  $\Gamma$  точке на уровне Ферми появляются дырочные карманы, при этом электронные карманы по-прежнему пересекают уровень Ферми и заканчиваются на  $0,1$  эВ выше  $E_f$ , что по-прежнему не согласуется с экспериментом, но лучше, чем в системе без вакансий ( $0,2$  эВ). Несмотря на то, что происходит некоторое улучшение расположения электронных карманов в  $\Gamma$  точке, появление в ней дырочных карманов говорит о необходимости рассмотрения других видов реконструкции поверхности STO.

Ф. Ли и др. в своей работе [1] говорят о наличии двойного титанового слоя на поверхности STO, при этом не исключая наличие вакансий в нем. Таким образом, следующим шагом было рассмотрение электронной структуры селенида железа на подложке STO с двойным титановым слоем без вакансий и с вакансиями (рисунок 2 (в-д)). В системе без вакансий электронные карманы в  $\Gamma$  точке располагаются на том же уровне, что и в случае без двойного титанового слоя в отсутствие вакансий. Наличие вакансий снова опускает электронные карманы до уровня примерно  $0,1$  эВ, дырочные карманы опускаются не так низко и в меньшем количестве, но по-прежнему пересекают  $E_f$ . В структурах с вакансиями наблюдается релаксация поверхности. Перенос заряда составляет  $-0,018$  и  $0,046$   $\bar{e}/\text{FeSe}$  для низкой и высокой концентрации вакансий.

1. Li, F. Atomically resolved FeSe/SrTiO<sub>3</sub> (001) interface structure by scanning transmission electron microscopy / F. Li, Q. Zhang, C. Tang, C. Liu, J. Shi, C. Nie, Q.-K. Xue // 2D Materials. – 2016. – Vol. 3. – P. 24002.

## **5.5 Иллюстрации, визуализация результатов.**

Таблица 1. Равновесные структурные параметры

Функционал	Примитивный вектор решетки ( $\vec{a} = \vec{b}$ ), Å	Длина связи Fe-Se, Å
FeSe (mono)		
GGA-PBE	3,72	2,32
LDA	3,61	2,28
FeSe (bulk)		
GGA-PBE	3,69	2,34
LDA	3,60	2,28
Эксперимент FeSe (bulk))	3,77	2,39

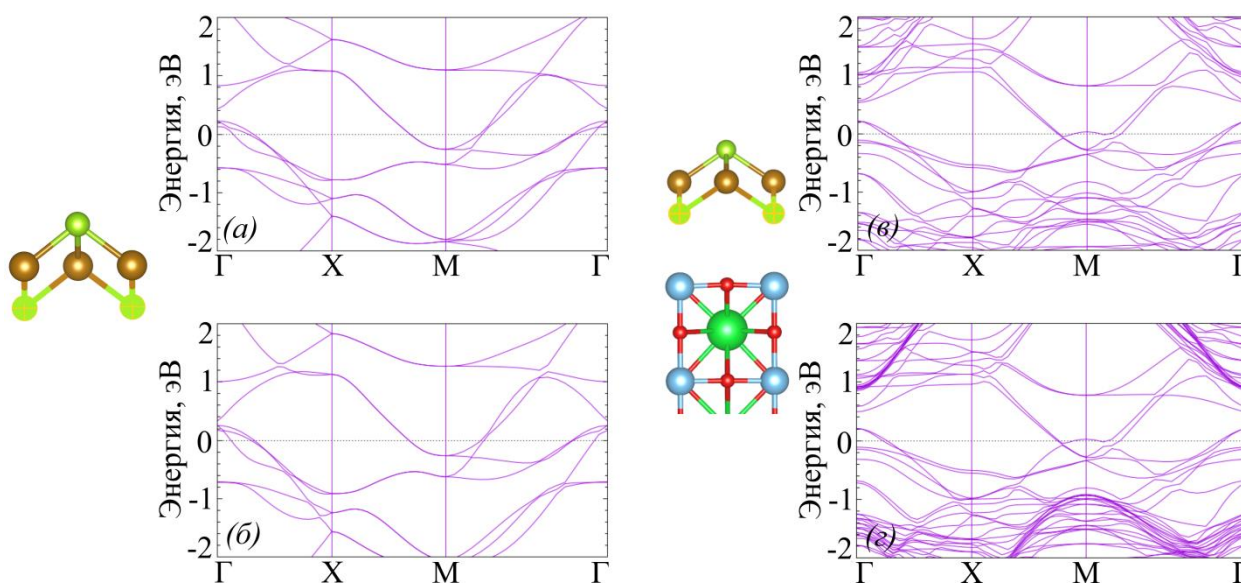


Рисунок 1. Зонные структуры, рассчитанные для монослоя селенида железа в вакууме GGA-PBE (а) и LDA (б) и для FeSe/SrTiO<sub>3</sub> на подложке толщиной 4 (в) и 8 (г) элементарных ячеек. Уровень ферми принят за ноль.

Цветовая схема ионов: Fe – коричневый, Se – светло-зеленый (ионы Se нижнего слоя подсвечены желтым цветом), Sr – темно-зеленый, Ti – голубой, O – красный.



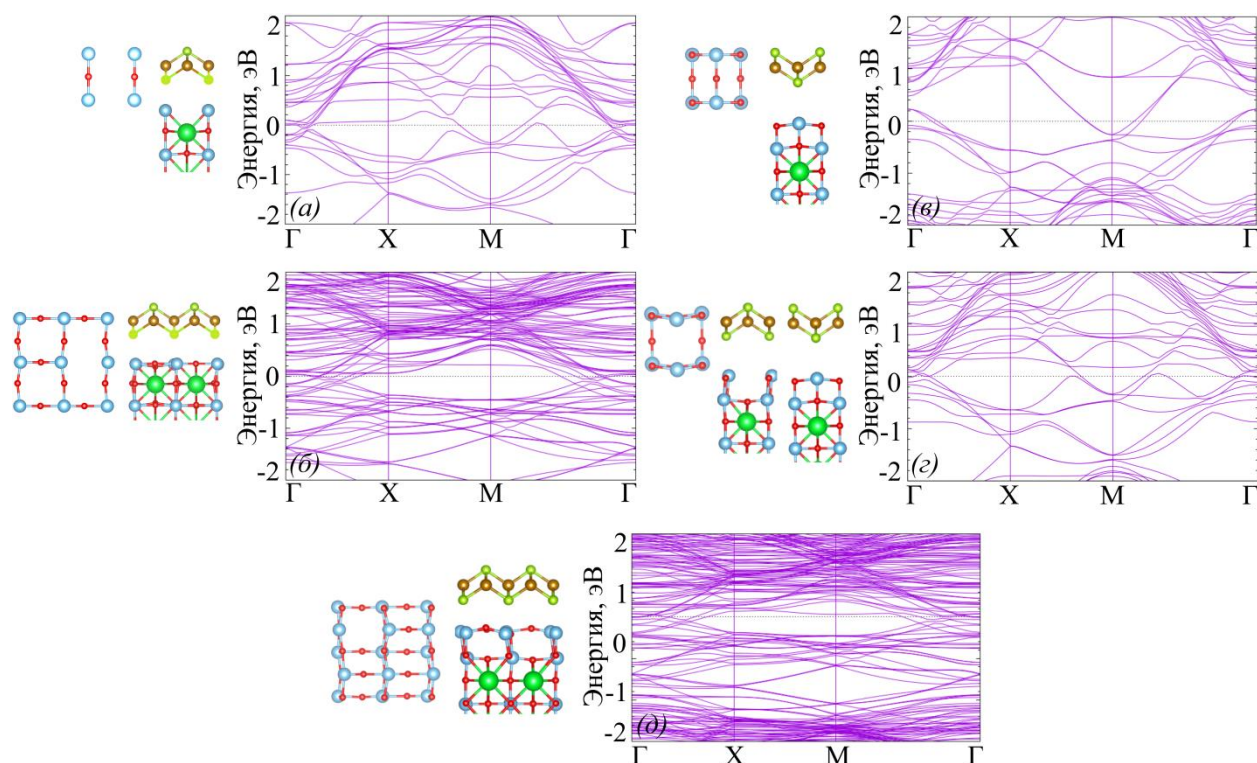


Рисунок 2. Зонные структуры, рассчитанные для FeSe/SrTiO<sub>3</sub> с концентрацией вакансий 50 % (а) и 12,5 % (б) и для FeSe/SrTiO<sub>3</sub> с двойным титановым слоем без вакансий (в) и с концентрацией вакансий 50 % (г) и 12,5% (д). Уровень ферми принят за ноль. Цветовая схема ионов: Fe – коричневый, Se – светло-зеленый (ионы Se нижнего слоя подсвечены желтым цветом), Sr – темно-зеленый, Ti – голубой, O – красный.

## 6. Эффект от использования кластера в достижении целей работы.

Все квантово-химические расчеты, результаты которых приведены выше, проводились на базе оборудования ИВЦ НГУ. Проведение таких расчетов невозможно на персональных компьютерах по причине ресурсоемкости оптимизационного алгоритма, как по объему требуемой памяти, так и по времени счета. Таким образом, использование кластера является необходимым условием для успешного достижения целей работы. Так же полученные результаты послужили основой для получения гранта Фонда развития теоретической физики и математики «БАЗИС».