

Отчет о проделанной работе с использованием оборудования ИВЦ НГУ

1. Аннотация. В данной работе в рамках метода теории функционала плотности была смоделирована зонная структура и поверхность Ферми недавно открытого сверхпроводника $(EMIM)_xFeSe$. Показано, что зоны вблизи уровня Ферми образованы в основном d – орбиталями железа. Хотя прямой вклад EMIM-орбиталей в состояния, близкие к уровню Ферми, отсутствует, присутствие органических катионов приводит к сдвигу химического потенциала. Это приводит к появлению небольших электронных карманов на квазидвумерной поверхности Ферми $(EMIM)_xFeSe$. Изучена электронная структура и магнитные свойства Fe_3Se_4 при сжатии посредством равномерного уменьшения (деформация сжатия) постоянных решетки и сжатии путем приложения внешнего изотропного давления. При сжатии на 7% магнитный порядок меняется с ферримагнитного на ферромагнитный. При сжатии на 14 % магнитный порядок исчезает, а полный магнитный момент становится равным нулю, и система остается в парамагнитном состоянии. Это сжатие соответствует давлению 114 ГПа. Магнитное упорядочение изменяется быстрее при приложении внешнего изотропного давления из-за значительной анизотропии структуры Fe_3Se_4 . Ферримагнитное и парамагнитное состояния появляются соответственно при давлениях 5,0 и 8,0 ГПа. Система остается в металлическом состоянии при всех значениях сжатия.

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

3. Состав коллектива.

Коршунов Максим Михайлович, д.-р. физ.-мат. наук, ведущий 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.

Овчинников Сергей Геннадьевич, д.-р. физ.-мат. наук, профессор, зав. кафедрой теоретической физики и волновых явлений ФГАОУ ВО «Сибирский федеральный университет», руководитель научного направления «Магнетизм» ИФ СО РАН, email: sgo@iph.krasn.ru.

Куклин Артем Валентинович, старший научный сотрудник Департамента науки и инновационной деятельности ФГАОУ ВО «Сибирский федеральный университет», email: artem.icm@gmail.com.

Бегунович (Тихонова) Людмила Витальевна, младший научный сотрудник Департамента науки и инновационной деятельности ФГАОУ ВО «Сибирский федеральный университет».

4. Информация о гранте. Российский научный фонд, грант № 18-12-00022П, «Влияние обменного взаимодействия между возбужденными состояниями на спиновые кроссоверы в равновесных и неравновесных условиях» (2018-2022 годы), руководитель – Овчинников Сергей Геннадьевич.

Российский научный фонд, грант № 19-73-10015 «Дизайн и исследование свойств низкоразмерных металл-органических каркасных наноматериалов для квантовых приложений» (2019-2022 годы), руководитель – Куклин Артем Валентинович.

5. Научное содержание работы.

5.1 Постановка задачи. Квантово-химическое моделирование влияния органических катионов ЕММ на зонную структуру и поверхность ферми железосодержащего сверхпроводника FeSe; моделирование влияния сжатия моноклинной ячейки Fe₃Se₄ на её электронную структуру и магнитные свойства.

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 соединениях железа остается важнейшей нерешенной проблемой современной

физики конденсированного состояния, несмотря на существенные усилия мирового сообщества в теоретических и экспериментальных исследованиях [1, 2]. Недавно был получен новый сверхпроводящий материал на основе FeSe и органических катионов EMIM. Первоначально предполагалось, что протонирование методом ионно-жидкостного вентилирования [3] позволяет увеличить T_c в селениде железа [4] за счет образования $H_y\text{-Fe}_{0,93}\text{Se}_{0,07}$. В более позднем исследовании [5] было обнаружено образование фазы, интеркалированной органическими ионами, $(\text{EMIM})_x\text{FeSe}$, где EMIM означает $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}_2^+$. Катионы EMIM внедряли в FeSe в ходе электрохимического процесса в электролизере с двумя платиновыми электродами с EMIM-BF₄ в качестве ионной жидкости. FeSe помещали на катод (отрицательно заряженный электрод), где происходит окислительно-восстановительная реакция с использованием электронов, переносимых по внешней цепи от анода. Пока неясно, какие из химических соединений приобретают электроны. Открытие сверхпроводимости с T_c около 44 К в этом материале вызывает вопросы о механизме куперовского спаривания и о роли молекул EMIM. Кроме того, особое внимание привлекает высокотемпературная сверхпроводимость при давлении. В настоящее время такую сверхпроводимость удается получить при высоких давлениях (например, 150 ГПа в H₃S [6], 170 ГПа в LaH₁₀ [7]), что затрудняет практическое применение таких материалов. Таким образом представляет интерес поиск и изучение новых сверхпроводников, которые обладали бы высокой температурой перехода в сверхпроводящее состояние при гораздо более меньших давлениях стабилизации.

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. Piatti E. Ionic gating in metallic superconductors: A brief review. *Nano Express*. 2021;2:024003.

4. Cui Y., Hu Z., Zhang J.S., Ma W.L., Ma M.W., Ma Z., Wang C., Yan J.Q., Sun J.P., Cheng J.G., et al. Ionic-Liquid-Gating Induced Protonation and Superconductivity in FeSe, FeSe_{0.93}S_{0.07}, ZrNCl, 1T-TaS₂ and Bi₂Se₃. *Chin. Phys. Lett.* 2019;36:077401.

5. Wang J., Li Q., Xie W., Chen G., Zhu X., Wen H.H. Superconductivity at 44.4 K achieved by intercalating EMIM⁺ into FeSe. *Chin. Phys. B.* 2021;30:107402.

6. Drozdov, A. P., Eremets, M. I., Troyan, I. A., Ksenofontov, V., Shylin, S. I., Conventional Superconductivity at 203 Kelvin at High Pressures in the Sulfur Hydride System // *Nature* 2015. V. 525. P. 73–76

7. Geballe, Z. M., Liu, H., Mishra, A. K., Ahart, M., Somayazulu, M., Meng, Y., Baldini, M., Hemley, R. J., Synthesis and Stability of Lanthanum Superhydrides // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2017. V. 57. P. 688–692

5.3 Подробное описание работы, включая используемые алгоритмы.

Расчёты для (EMIM)_xFeSe осуществлялись в программном пакете OpenMX (Open source package for Material eXplorer) с использованием сохраняющих норму псевдопотенциалов [1-5] и локализованных псевдоатомных базисных функций [6]. Энергия обрезания плоской волны была равна 150 Ry. Максимальное значение сил, действующих на атомы в оптимизированных структурах, составляло $1 \cdot 10^{-4}$ Hartree/Borh. Критерий полной минимизации энергии был равен $1 \cdot 10^{-6}$ Hartree. Все исследования проводились в рамках теории функционала плотности (DFT). Для учёта обменно-корреляционных эффектов использовался обменно-корреляционный PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof) [7] функционал. Учёт сил Ван-дер-ваальса между монослоями осуществлялся с помощью эмпирической поправки Гримма D3 [8, 9]. Первая зона Бриллюэна была разбита на 6×6×6 сетку, выбранную по схеме Монхорста-Пака [10]. Расчет зонной структуры проводился вдоль высокосимметричных направлений $\Gamma(0,0,0)$ - $X(0, 1/2, 0)$ - $M(1/2, 1/2, 0)$ - $\Gamma(0, 0, 0)$ - $Z(0, 0, 1/2)$ - $R(0, 1/2, 1/2)$ - $A(1/2, 1/2, 1/2)$ - $Z(0, 0, 1/2)$, $X(0, 1/2, 0)$ - $R(0, 1/2, 1/2)$, $M(1/2, 1/2, 0)$ - $A(1/2, 1/2, 1/2)$. Квантово-химические расчёты для Fe₃Se₄ проводились в программном пакете VASP (Vienna Ab-initio Simulation Package) [11] с использованием базиса плоских волн и PAW формализма [12]. Энергия обрезания плоской волны была равна 600 эВ. Критерий полной

минимизации энергии был равен 10^{-4} эВ, максимальное значение сил, действующих на атомы в оптимизированных структурах, составляло 10^{-2} эВ \AA^{-1} . Первая зона Бриллюэна была разбита на $24 \times 14 \times 8$ сетку, выбранную по схеме Монхорста-Пака [10]. Программное обеспечение VESTA (Visualization for Electronic and Structural Analysis) [13] использовалось для представления атомных структур.

1. Bachelet G B, Hamann D R and Schluter M 1982 Pseudopotentials that work: From H to Pu *Phys. Rev. B* 26 4199
2. Troullier N and Martins J L 1993 Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations *Phys. Rev. B* 43
3. Kleinman L and Bylander D M 1982 Efficacious Form for Model Pseudopotentials Leonards *Phys. Rev. Lett.* 48 1425–8
4. Blochl P E 1990 Generalized separable potentials for electronic-structure calculations *Phys. Rev. B* 41 5414–6
5. Morrison I, Bylander D M and Kleinman L 1993 Nonlocal Hermitian norm-conserving Vanderbilt pseudopotential *Phys. Rev. B* 47 6728–31
6. Ozaki T and Kino H 2004 Numerical atomic basis orbitals from H to Kr *Phys. Rev. B* 69 195113
7. Perdew J P, Burke K and Ernzerhof M 1996 Generalized Gradient Approximation Made Simple *Phys. Rev. Lett.* 77 3865–8
8. Grimme, S.; Antony, J.; Ehrlich, S.; Krieg, H. A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H–Pu. *J. Chem. Phys.* **2010**, 132, 154104.
9. Grimme, S.; Ehrlich, S.; Goerigk, L. Effect of the damping function in dispersion corrected density functional theory. *J. Comput. Chem.* **2011**, 32, 1456.
10. H. J. Monkhorst and J. D. Pack, Special points for Brillouin-zone integrations *Phys. Rev. B*, 1976, 13, 5188–5192.
11. Kresse, G.; Furthmuller J 1996 Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set *Phys. Rev. B* 54 11169–86
12. Bloch P E 1994 Projector augmented-wave method *Phys. Rev. B* 50 17953–79
13. Momma K and Izumi F 2011 VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data *J. Appl. Crystallogr.* 44 1272–6

5.4 Полученные результаты.

Чтобы сделать первый шаг к пониманию природы сверхпроводимости в $(EMIM)_xFeSe$, в рамках теории функционала плотности были рассчитаны зонная структура, поверхность Ферми и распределение плотности заряда в системе. Несмотря на отсутствие экспериментальных данных о структуре $(EMIM)_xFeSe$, известно, что катионы EMIM связываются друг с другом через C–H \cdots π -взаимодействия между одним метильным углеродом и имидазолиновым кольцом другого катиона [1]. Чтобы обеспечить аналогичное расположение катионов EMIM между слоями FeSe, для расчетов была выбрана 3x3 суперячейка FeSe, в которую размещались два катиона EMIM (рисунок 1). В системе $(EMIM)_xFeSe$ выявлено наличие положительного заряда на катионах EMIM и отрицательного заряда на слоях FeSe, что говорит о том, что FeSe захватывает электроны во время электрохимической реакции и становится анионом. То есть интеркаляция катионов EMIM посредством электрохимического процесса позволяет осуществлять электронное легирование FeSe. Расчеты электронной структуры показали отсутствие дисперсии у зон вблизи уровня Ферми в направлении, перпендикулярном плоскости слоя FeSe, что приводит к квазидвумерному характеру поверхности Ферми (рисунок 2). Поверхность Ферми состоит из двух дырочных карманов вокруг точки Γ , двух почти вырожденных небольших электронных карманов вокруг точки X и трех больших листов поверхности Ферми между этими двумя точками. Зоны вблизи уровня Ферми, как и в других сверхпроводниках на основе Fe, образованы d орбиталями железа, при этом наибольший вклад вносят dx^2-y^2 , dxz и dyz -орбитали (рисунок 2). Орбитали EMIM образуют отдельные зоны на уровне $\sim 1,5$ эВ и вносят небольшой вклад в другие зоны, расположенные значительно выше уровня Ферми. Таким образом орбитали EMIM не влияют напрямую на низкоэнергетические состояния, однако наличие EMIM приводит к смещению химического потенциала, что обусловлено электронным легированием слоев FeSe в $(EMIM)_xFeSe$. В результате чего уровень Ферми пересекает большее количество зон, по

сравнению с зонной структурой нелегированного FeSe. Все это приводит к изменению топологии поверхности Ферми и появлению небольших электронных карманов вокруг точки X. Появление небольших электронных карманов в интеркалированном катионами EMIM FeSe может играть решающую роль в формировании высокотемпературной сверхпроводимости. Спин-флуктуационная теория спаривания предсказывает чувствительность структуры щели к изменению размеров дырочных и электронных карманов [2]. Следовательно, изменение топологии поверхности Ферми при интеркаляции EMIM может быть наиболее важным компонентом увеличения T_c , о котором сообщается в работе [3]. Далее мы получили низкоэнергетическую эффективную модель, спроектированную из набора функций Ванье, подобных 3d орбиталям Fe. Наблюдается прекрасное совпадение интерполированных и исходных зон в окрестности уровня Ферми и в валентной зоне. Небольшие рассогласования появляются выше 0,5 эВ в зоне проводимости, что обусловлено вкладом состояний EMIM в эти зоны. Некоторые зоны в зоне проводимости отсутствуют из-за малого вклада в них d состояний Fe. Эти зоны преимущественно образованы орбиталями EMIM. Таким образом, предложенная нами эффективная модель зонной структуры, основанная на всех d орбиталях Fe, адекватно описывает зонную структуру $(EMIM)_xFeSe$ вблизи уровня Ферми и может быть использована для моделирования процессов сверхпроводимости в $(EMIM)_xFeSe$.

Далее были изучены магнитные и проводящие свойства Fe_3Se_4 при изотропном сжатии в двух режимах: сжатие посредством равномерного уменьшения (деформация сжатия) постоянных решетки и сжатие путем приложения внешнего изотропного давления. В первом способе значение деформации определялось как $\xi = (l_0 - l)/l_0$, где l_0 и l значения постоянной решетки для равновесной и сжатой ячеек. В расчетах все три постоянные решетки изменялись одновременно на одно и то же значение ξ . Постоянная решетки и форма ячейки не менялись в ходе оптимизации геометрии. Сжатие изотропным давлением было смоделировано путем добавления внешнего

давления к диагоналям тензоров напряжений. Постоянные решетки, форма ячейки, её объем и положения атомов оптимизировались.

Fe_3Se_4 имеет моноклинную решетку с упорядоченными вакансиями железа, расположенным в каждом втором слое железа. Присутствие вакансий Fe приводит к ферромагнитному основному состоянию Fe_3Se_4 . Материал Fe_3Se_4 обладает металлическими свойствами. При сжатии значения магнитного момента немонотонно уменьшается и в конечном итоге обращается в ноль. При этом система переходит из ферромагнитного состояния в ферромагнитное, а затем в парамагнитное (рисунок 3). Магнитное упорядочение изменяется быстрее при сжатии путем приложения изотропного внешнего давления вследствие сильной анизотропии химических связей в Fe_3Se_4 . Ферромагнитное и парамагнитное состояния получаются соответственно под давлением 5,0 и 8,0 ГПа или при изотропном сжатии на 7 и 14%. При изотропном сжатии общий магнитный момент уменьшается немонотонно и коррелирует с немонотонической зависимостью плотности состояний на уровне Ферми. Система остается в металлическом состоянии для всех значений сжатия. Ферромагнитная структура, полученная при изотропном сжатии стабильнее, чем ферромагнитная структура, полученная при сжатии изотропным внешним давлением на $-5,72$ эВ на формульную единицу. Разница в энергии для парамагнитных состояний в двух режимах не является настолько значимой и равна $-1,69$ на формульную единицу.

Этот магнитный коллапс нельзя представить как пересечение энергетических уровней высокоспинового и низкоспинового состояний катиона, поскольку Fe_3Se_4 обладает металлическими свойствами. В этом случае магнитный коллапс вызван выравниванием количества электронов со спином вверх и вниз на каждом катионе, поэтому его можно назвать зонным аналогом спинового кроссовера. В данной металлической системе блуждающих электронов (электронов проводимости) отсутствует дальний магнитный порядок, что приводит систему в парамагнитное состояние Паули.

1. Fernandes, R.M.; Chubukov, A.V. *Rep. Prog. Phys.* **2017**, *80*, 014503
2. Hirschfeld, P.J.; Korshunov, M.M.; Mazin, I.I. *Rep. Prog. Phys.* **2011**, *74*, 124508.
3. Wang, J.; Li, Q.; Xie, W.; Chen, G.; Zhu, X.; Wen, H.H. *Chin. Phys. B* **2021**, *30*, 107402.

5.5 Иллюстрации, визуализация результатов.

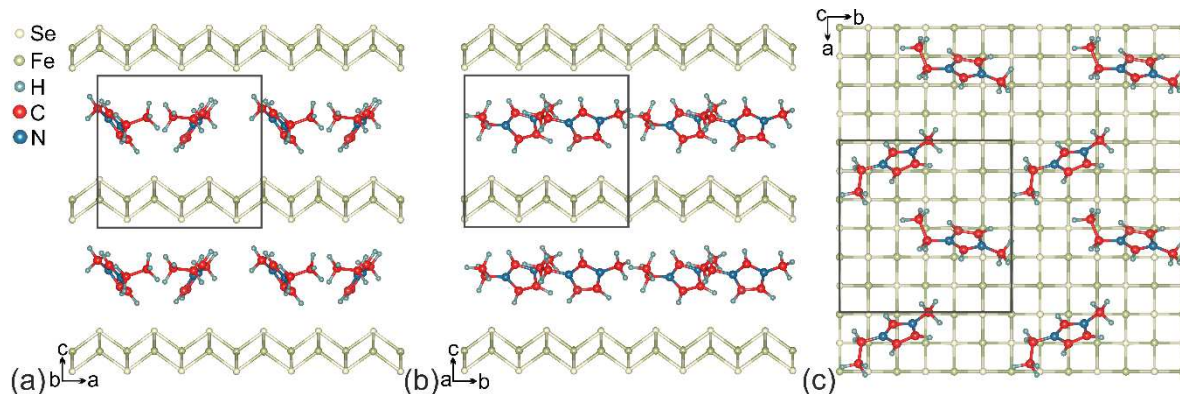


Рисунок 1. Кристаллическая структура $(EMIM)_xFeSe$. Вид в плоскости a - b показывает расположение катионов EMIM в слое. Элементарная ячейка обозначена черным прямоугольником.

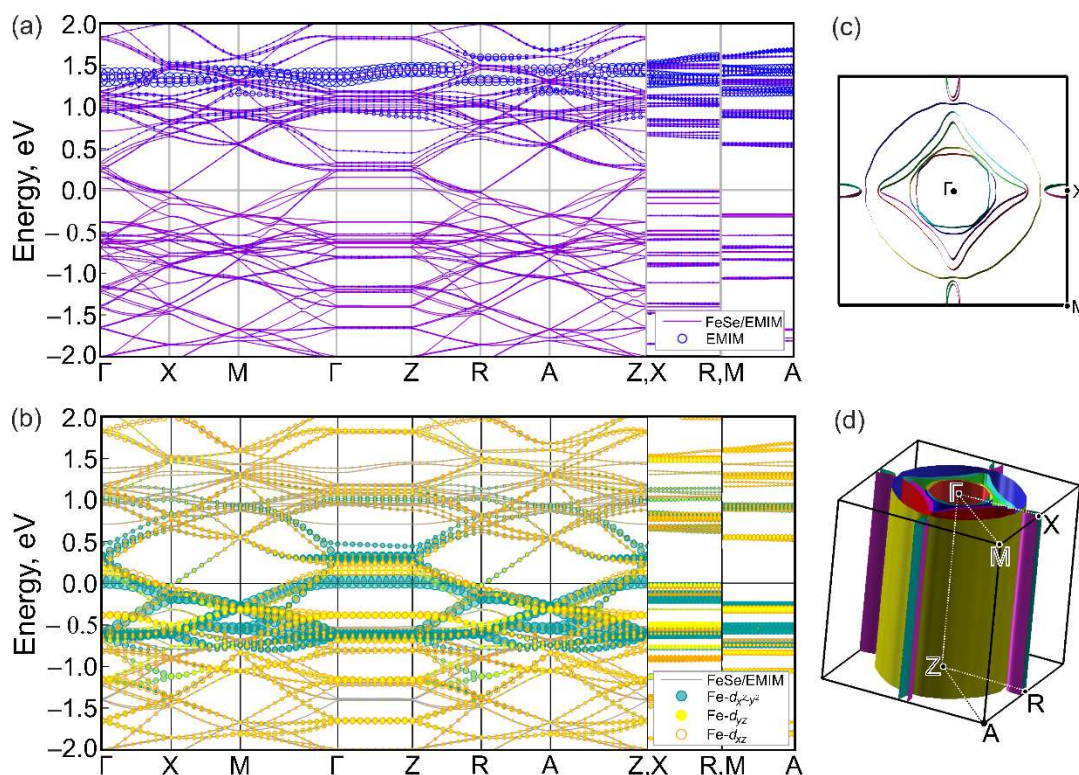


Рисунок 2. Зонная структура (a, b) и поверхность Ферми (c, d) $(EMIM)_xFeSe$. На зонной структуре вклады орбиталей EMIM и орбиталей железа показаны цветными маркерами, радиус которых пропорционален спектральному весу.

Для лучшей визуализации радиусы маркеров EMIM умножены на 0,02,

маркеров dx^2-y^2 и dxz орбиталей железа – на 0,014, маркеров duz орбиталей железа – на 0,012. Уровень Ферми принят за 0 эВ.

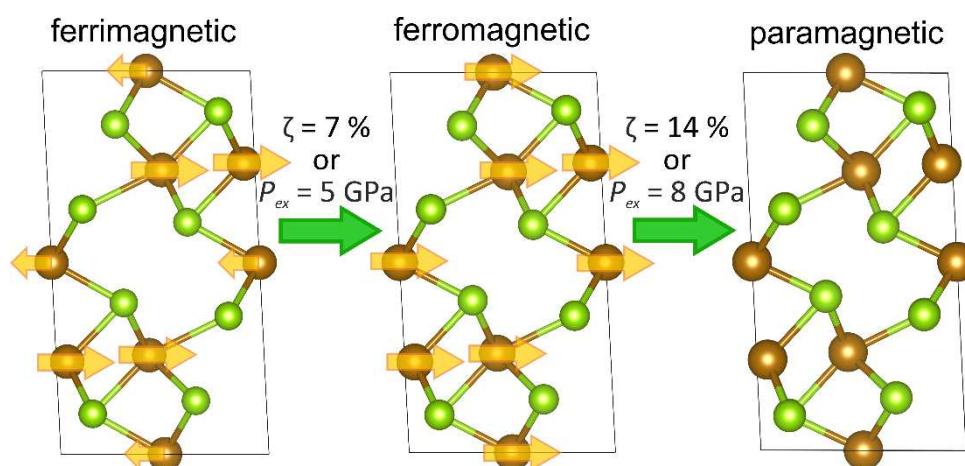


Рисунок 3. Иллюстрация изменения намагниченности в Fe_3Se_4 под действием изотропной деформации ξ или изотропного внешнего давления. Коричневый и желто-зеленый цвета соответствуют атомам Fe и Se. Желтые стрелки указывают направление магнитных моментов на атомах железа.

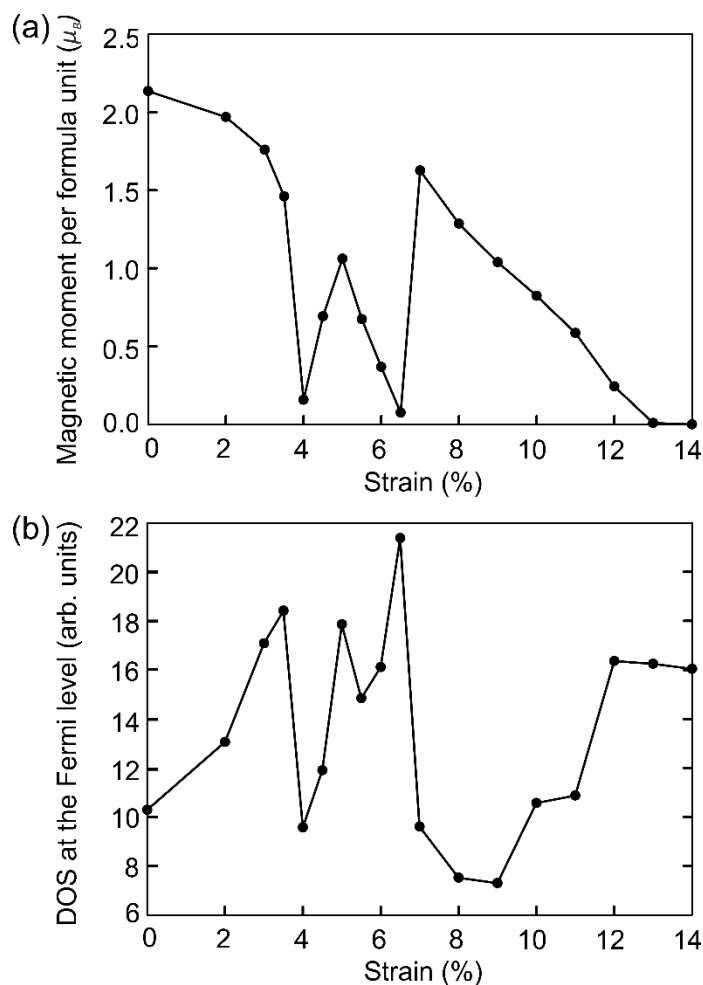


Рисунок 4. Зависимость полного магнитного момента (а) и плотности состояний на уровне Ферми (b) от величины изотропного сжатия ξ .

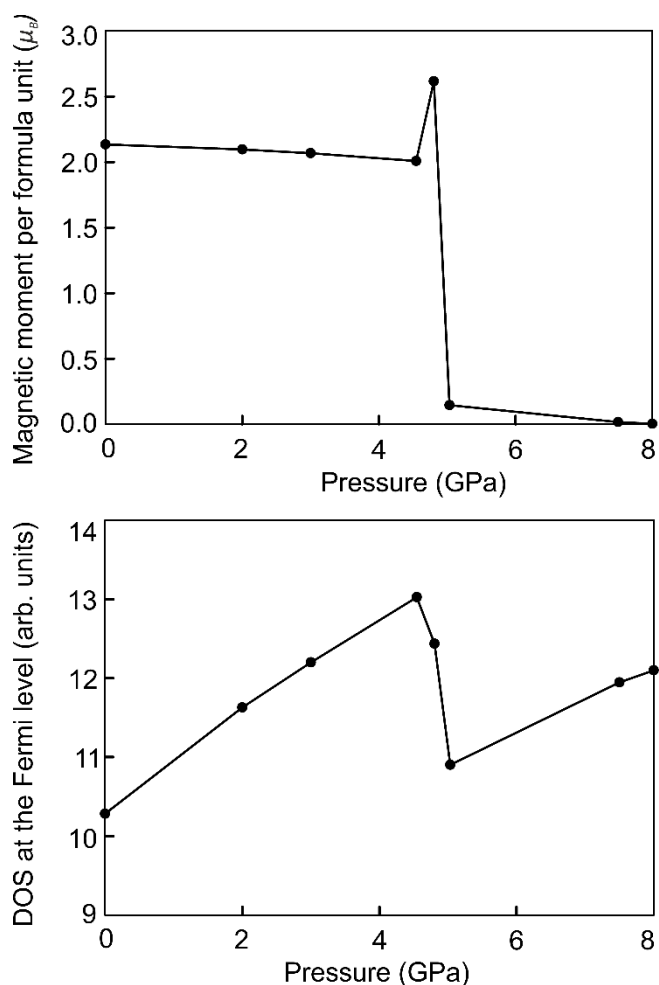


Рисунок 5. Зависимость полного магнитного момента (а) и плотности состояний на уровне Ферми (b) от внешнего давления.

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.

7. Перечень публикаций, содержащих результаты работы

1. Magnetic collapse in FeSe under high pressure / **L.V. Begunovich**, M.M. Korshunov, S.G. Ovchinnikov // Materials. – 2022. – Vol. 15. – 4583, Impact Factor: 3.623.

2. Band Structure of Organic-Ion-Intercalated (EMIM)_xFeSe Superconductor / **L. V. Begunovich**, M. M. Korshunov // Materials. – 2022. – Vol. 15. – P. 1856, Impact Factor: 3.623.

3. MAGNETISM IN Fe₃Se₄ UNDER THE ISOTROPIC COMPRESSION
L.V. Begunovich, M.M. Korshunov, S.G. Ovchinnikov // VIII International Euro-Asian Symposium «Trends in MAGnetism»: Казань, 2022.

4. Влияние дополнительного слоя селена на электронную структуру FeSe/SrTiO₃ / **Л.В. Бегунович**, М. М. Коршунов // XIII Сибирский семинар по высокотемпературной сверхпроводимости и физике наноструктур ОКНО-2021: Новосибирск, 2021.