

Correlation Effects in Superconducting $\text{Sr}_2\text{VO}_3\text{FeAs}$

K.-W. Lee*

Department of Display and Semiconductor Physics, Korea University, Jochiwon, Chungnam-do, Korea

(Received 4 September 2010 revised or reviewed 5 October 2010 accepted 6 October 2010)

초전도 $\text{Sr}_2\text{VO}_3\text{FeAs}$ 에서 상관효과

이관우*

Abstract

In the superconducting $\text{Sr}_2\text{VO}_3\text{FeAs}$, containing bimetallic layers, with maximum $T_c \approx 46$ K correlation effects on V ions have been investigated using LDA+U method. Within the local density approximation (LDA) this system has the one-third filled t_{2g} manifold of V, decomposed into d_{xy} of bandwidth $W=2$ eV and nearly degenerate d_{xz}, d_{yz} of $W=1$ eV. Consideration of correlation effects leads to a metal-insulator transition on V ions $t_{2g}^{2\uparrow} \rightarrow d_{xz}^{1\uparrow} d_{yz}^{1\uparrow}$ at the critical on-site Coulomb repulsion $U_c = 3.5$ eV. At $U=4$ eV, the electronic structure, in which V ions are insulating, leads to several van Hove singularities near E_F and similar Fermiology with other pnictides. Applying U to V ions results in increasing Fe moment as well as V moment, indicating somewhat hybridization between Fe and V ions even though this system is strongly 2-dimensional. Our results show possible importance of correlation effects on this system.

Keywords : Fe-pnictides, Correlation effects, $\text{Sr}_2\text{VO}_3\text{FeAs}$

I. 서론

대략 2년 전, Hosono와 동료 연구자들이 홀도핑된 LaFeAsO (iron-pnictide)에서 임계 온도 $T_c=26$ K의 초전도 현상을 발견하였다 [1]. 그 후 몇 달 만에 La을 다른 희토류 금속으로 바꾸거나 압력을 가하는 등의 전형적인 방법을 이용하여 최대 임계온도를 $T_c=56$ K까지 달성하였다 [2]. Pnictide에 대한 이론적으로나 실험적으로 활발한 연구에도 불구하고 아직까지 논쟁되고 있는 3가지의 근본적인 문제가 있다. (1) 이 물질

들의 정상 상태에서 광범위하게 발견되는 스핀 밀도파 형태의 자기 정렬은 초전도 현상과 어떤 관련이 있을까? (2) Fermi surface nesting 효과가 이 초전도를 야기하는 필수요소인가? [3, 4] (3) 상관효과의 크기는 무시할 수 있는가?

최근에는 임계 온도를 올리기 위한 다른 접근법으로, FeAs 층 사이에 두꺼운 층의 다른 물질이 삽입된 $\text{Sr}_2\text{MO}_3\text{FeAs}$ (21311, 여기서 $M=\text{Sc}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Mg/Ti}$) 계열의 물질에 대한 연구가 활발하게 진행되고 있다 [5-9]. 강한 2차원 구조는 nesting 효과를 증대시켜 임계 온도를 높일 것으로 기대되기 때문이다. 21311 물질 중에 처음으로 Ogino와 동료들이 $T_c=17$ K에서 $\text{Sr}_2\text{ScO}_3\text{FeAs}$ 의 초전도 현상을 발견하였다 [5]. LaFeAsO 와는 다르게, As

*Corresponding author. Fax : +82 41 865 0939
e-mail : mckwan@korea.ac.kr

를 P로 대체했을 때 초전도 현상은 사라졌다 [10]. Zhu와 동료들에 의해서 $\text{Sr}_2\text{VO}_3\text{FeAs}$ 에서 $T_c = 37$ K 초전도 현상이 발견되었고 [6], Kotegawa와 공동 연구자들에서 의해서 이 현상은 확증되었다 [11]. 0-4 GPa 범위에서 가해진 압력은 임계온도를 46 K까지 상승시켰다 [11]. Han과 공동 연구자들의 연구는 산소 결핍(δ)이 없는 경우에 최대 임계온도를 갖고, $\delta=0.5$ 에서 임계온도는 50 %로 감소하는 것을 관찰하였다 [12]. 또한, 이 물질의 정상상태에서도 스핀밀도와 형태의 자기 정렬에 대한 명확한 증거가 관찰되지 않고 있다.

$\text{Sr}_2\text{CrO}_3\text{FeAs}$ 물질에서는 초전도 현상대신에 Curie-Weiss 형태의 자기 감수율이 관찰되었다 [7]. $3.83 \mu_B$ 유효 모멘트는 Fe 이온은 자기 정렬하지 않고, $S=3/2$ Cr^{3+} 이온에서 모두 기여되었다는 것을 나타내고 있다. 이 물질에서 초전도 현상이 관찰되지 않는 것은 Fe 자리 중 7 % 정도가 Cr 이온에 의해서 점유되었기 때문이라고 Tegel과 공동연구자들은 주장한다 [7]. 최근에는 $M=\text{Mg}/\text{Ti}$ 인 물질들에서 40 K 이상의 임계온도를 얻었다 [8, 9].

이 21311 물질 중에 V^{3+} (d^2) 이온을 갖고 있는 $\text{Sr}_2\text{VO}_3\text{FeAs}$ 는 가장 활발하게 연구되고 있는 물질 중 하나이다 [3, 6, 11-19]. Formal charge의 관점에서, 독특하게 FeAs 층과 삽입된 Sr_2VO_3 층 모두가 도체라는 것이 다른 pnictides와 구별해 준다. 이로 인해서, 다른 iron-pnictide와 상이한 초전도 FeAs 층의 변화를 예상할 수 있다. 이론적으로 local density approximation (LDA)에 의해 계산된 페르미 면에서, 이 초전도 현상의 중요한 요소 중 하나로 생각되는 nesting이 관찰되지 않는다 [3]. 반면에 다른 논문에서는 오직 Fe 특성을 갖고 있는 페르미 면만 고려하여 계산된 감수율은 nesting이 여전히 유효함을 주장한다 [13]. 초기의 샘플 문제가 극복되면서 매우 최근에 중성자회절 [14], Mossbauer 스펙트럼 [15], angle resolved photoemission spectroscopy (ARPES) 등의 실험에 의해서 자기 정렬과 V 이온에서의 상관효과와 중요성에 대한 실마리를 보여주는 연구결과들이 제시되고 있다 [16]. 하지만 열용량 측정에서는 이와 다르게 상관효과는 무시할 수 있다는 결과가 보고되었다 [17].

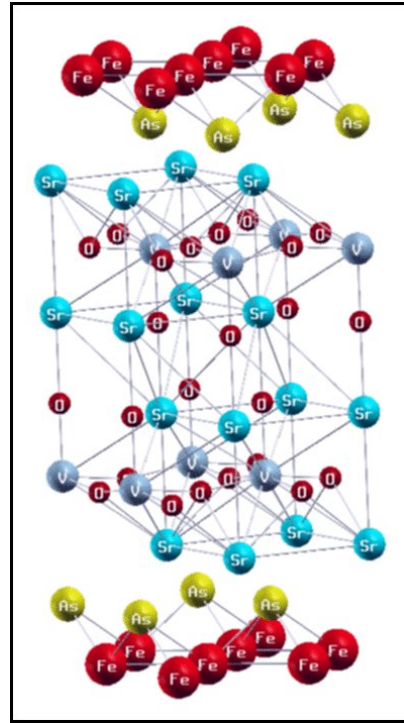


Fig. 1. Crystal structure of $\text{Sr}_2\text{VO}_3\text{FeAs}$, having the tetragonal unit cell (space group: $P4/nmm$). Between FeAs layers, there are two perovskite-like Sr_2VO_3 layers. Fe atoms sit at 2a sites; V, Sr, and As do at 2c sites; O atoms sit at 2c and 4f sites [6].

이 논문에서 우리는 상관효과가 고려된 에너지 띵 접근법인 LDA+U 방법을 이용하여 [20, 21], $\text{Sr}_2\text{VO}_3\text{FeAs}$ 물질에서 V 이온의 상관효과 크기 변화에 따라서 Sr_2VO_3 층이 부도체가 될 조건을 연구할 것이다 [22]. 또한 이 경우에 전체적인 전자구조는 어떻게 변하는가를 알아보고자 한다.

II. 계산 방법

우리의 계산은 2배의 화학량론을 포함한 tetragonal unit에서 (Fig. 1 참고) 실험적으로 얻은 격자 매개변수와 2c와 4f에 위치한 원자들의 내부 매개변수를 이용하였다 [6].

실험에서 얻은 격자 매개변수 $a=3.9296$ Å, $c=15.6732$ Å으로, FeAs 층 사이에 끼어있는 두터운 SrVO_3 perovskite-like 층에 의해서 다른

pnictides 물질에서보다 2배이상 큰 c/a 의 비율을 갖는다. 이는 강한 2차원의 특성을 암시한다. 불완전한 SrVO_3 perovskite에서 octahedral은 $\text{V}(\text{O}_5\text{As})$ 로 볼 수 있는데, c 축을 따라서 V-O 결합길이가 a - b 면에서의 길이 1.94보다 2 % 정도 길며 V-As의 결합 길이는 그 값의 7/4배 정도 된다. V 원자는 정사각형 격자구조를 형성하고 있다.

V 원자에 대한 상관 효과 연구는 정확한 것으로 검증된 all-electron full-potential 프로그램인 FPLO에 구현되어 있는 LDA+U 접근법을 이용하여 계산되었다 [23]. LDA+U 방법은 전자들간의 상호작용을 Hubbard 모델과 같은 방식으로 기술한 것으로 아래와 같이 표현할 수 있다.

$$E_U = \frac{1}{2} \sum_{m\sigma \neq m'\sigma'} [U_{mm'} - J_{mm'} \delta_{\sigma\sigma'}] n_{m\sigma} n_{m'\sigma'}$$

여기서, J 는 intra-exchange integral이고, $\{n_{m\sigma}\}$ 는 m 자리에 대한 스핀 σ 를 갖는 입자의 점유도를 나타낸다. On-site 쿨롱 반발력 U 에 대한 이중계산의 문제는 fully localized limit (FLL) 방식을 이용하였다 [21].

III. 결과

Local density spin approximation (LSDA) 방법으로 본 저자에 의해서 계산된 9가지의 스핀 정렬 상태들을 분석해 보면 Fe 이온의 자기 정렬 상태에 무관하게 공통적으로 V 이온은 강자성 상태를 에너지적으로 선호하는 것으로 나타난다 [24]. 이 상태에서 V 이온의 모멘트는 $\sim 1.75 \mu_B$ 로, Fig. 2에 주어진 $U=0$ eV에 대한 DOS에서 보여주는 것처럼 한쪽 스핀 channel만이 도체인 반금속 상태에 가깝다. (이 상태에서 Fe 모멘트는 $0.35 \mu_B$ 이다.) [25] 따라서, V 이온에 대한 상관효과는 단순한 FM 상태에 LDA+U 방법을 적용함으로써 연구할 수 있다.

본 저자에 의한 LDA 계산에 의하면, 1/3 점유된 V t_{2g} 상태는 밴드폭 W 가 1eV인 d_{xz}, d_{yz} 상태와 $W=2$ eV인 d_{xy} 상태로 구성되어 있다 [3]. 이런 경우, 최근에 많이 논의되고 있는 orbital-

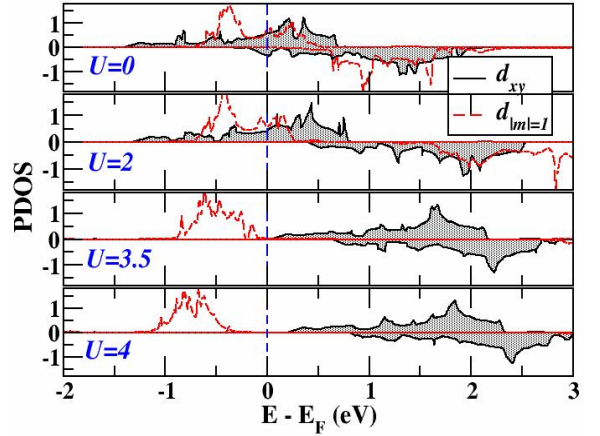


Fig. 2. Effects of correlation on orbital-projected densities of states (DOSs) of V t_{2g} states. At $U_c=3.5$ eV, a metal-insulator transition (MIT) occurs.

selective Mott 전이를 예상할 수 있다 [26]. 하지만 $d_{xz}d_{yz}$ 는 이중 축퇴되어 있기 때문에, W 와 축퇴를 고려한다면 단순한 도체-부도체 전이 (MIT)도 예상할 수도 있다.

Fig. 2는 on-site 쿨롱 반발력 U 에 따른 V t_{2g} 상태의 orbital-projected DOS의 변화를 보여주고 있다. (이 계산에서, 민감한 변화를 주지 않는 $J=1$ eV로 고정되었다.) $U=0$ eV (즉, LSDA)에서는 1/3 점유된 t_{2g} 를 보여준다. U 의 크기가 증가되면서, d_{xy} 스핀 업 상태는 페르미 에너지(E_F) 위로 움직이고, $d_{xz}d_{yz}$ 스핀 다운 상태는 E_F 아래로 움직인다. 임계값 $U_c=3.5$ eV에서 d_{xy} 스핀 업 상태는 완전히 점유되지 않고, $d_{xz}d_{yz}$ 스핀 다운 상태는 완벽하게 점유된 상태가 되어 MIT가 발생한다. 즉, orbital-selective MIT를 거치고 않고, U_c 에서 $t_{2g}^{2\uparrow} \rightarrow d_{xz}^{1\uparrow} d_{yz}^{1\uparrow}$ 로의 전이가 일어난다. 이 U_c 는 VO_2 에서 MIT가 야기되기 위한 임계값과 비슷하다 [27, 28].

U 값의 변화는 자기 모멘트에서도 변화를 가져온다. 본 계산에서 U 값을 V 이온에만 적용하였기 때문에, 이 변화는 V 이온의 모멘트에서만 주로 발생할 것으로 예상할 수 있다. U 값을 증가시킨 직후, 전체 모멘트는 15 % 정도 증가되고 그 이후로는 큰 변화가 발생하지 않는 것을 보여준다. 이런 작은 변화는 Fig. 2의 주어진 DOS에서 보듯이 LSDA (즉, $U=0$ eV)에서 이미 minority 특성은 매우 작은 영역 만

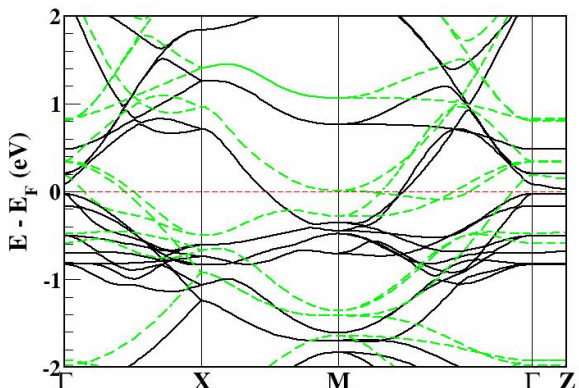


Fig. 3. Band structure of FM states at $U=4$ eV. The dashed and solid lines represent the minority and majority states, respectively. The V majority d_{xz}, d_{yz} bands lie on the range of -1 eV to -0.4 eV and V d_{xy} band exists above 0.2 eV. The dashed horizontal line denotes the Fermi energy, set to zero.

이 페르미 에너지에 걸쳐있기 때문이다. 국소 모멘트의 변화는 V 이온의 모멘트에서 $0.15 \mu_B$ 정도의 증가와 더불어 Fe 이온에서도 $0.1 \mu_B$ 정도의 변화가 생긴다. 이것은 강한 2차원 구조에도 불구하고, Fe 이온과 V 이온 사이의 hybridization 크기도 무시할 수 없음을 보여준다. 더불어 V 이온의 상관 효과에 의해서, Fe 이온의 전자구조에서도 변화가 일어난다는 것을 보여준다. (자세한 것은 아래 참조.)

상관 효과가 전자구조에 미치는 영향을 보기 위해서, V t_{2g} 상태에 에너지 갭이 명확하게 보이는 $U=4$ eV의 전자구조를 관찰할 것이다. 따라서 Fermiology를 포함한, 페르미 에너지 근처에서의 자세한 특성들은 대부분 Fe 이온의 특성만을 갖는다. 이 U 값에서 FM 상태의 확대된 밴드 구조는 Fig. 3에 주어져 있다. 페르미 에너지 근처에서 majority 에너지 띠는 완곡하여 Fig. 4에 주어진 것처럼 DOS에서 주목할 구조를 야기하지는 않는다. 그러나 흥미롭게 minority 에너지 띠에서는 몇 개의 안장점이 관찰된다. 즉, M 점에서 ~ 10 meV와 -0.25 eV, M- Γ 선을 따라서 -0.1 eV, X 점에서 -0.5 eV에 보인다. 결과적으로 minority 에너지 띠는 이 에너지 띠들 값에서 반 호프 특이점들을 만든다.

페르미 면에 대해서 살펴보면, Fig. 3의 에너지 띠 구조에서 어렵할 수 있듯이 Γ 와 M 점에

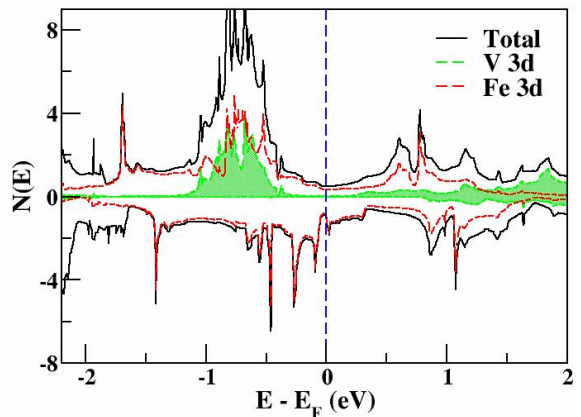


Fig. 4. Densities of states in FM states at $U=4$ eV. The vertical dashed line indicates E_F .

서 다른 Fe-pnictides에서 관찰된 구조와 비슷함을 알 수 있다. Minority 에너지 띠는 M을 중심으로 하는 비슷한 크기의 원통 모양의 전자 pocket 2개를 만든다. 이들은 (110) 방향으로 평평한 모양을 갖고 있다. Majority 에너지 띠는 Γ 를 중심으로 하는 3개의 홀 pocket과 M- Γ 선을 따라서 작은 전자 pocket 하나를 만든다. Γ 를 중심으로 하는 pocket에 대해서, 하나는 반지름이 $\frac{1}{6} \left(\frac{\pi}{a} \right)$ 이다. 다른 두 개는 비슷한 크기를 갖는데, 그 중 하나는 $\sim \frac{1}{2} \left(\frac{\pi}{a} \right)$ 의 반지름이 갖고 있는 원통이고, 다른 하나는 (110) 방향으로 둥글게 된 정사각형 기둥 모양이다.

IV. 토의 및 결론

상관효과가 고려된 에너지 띠 이론을 이용하여, V 이온의 상관효과를 연구하였다. $U_c=3.5$ eV에서 V 이온에서 $t_{2g}^{\uparrow} \rightarrow d_{xz}^{\uparrow} d_{yz}^{\uparrow}$ 로 도체-부도체 전이가 발생하는 것을 관찰하였다. U 에 따른 자기 모멘트의 변화는 2차원 구조에도 불구하고 무시할 수 없을 정도의 Fe-V mixing이 존재함을 보인다. 부도체 V 이온 층을 갖고 있는 $U=4$ eV에서의 에너지 띠 구조는 다른 pnictides와 비슷한 페르미 면의 구조를 보이고, minority 에너지 띠는 페르미 에너지 근처에서 반 호프

특이점들을 만든다. 우리의 결과는 이 물질에서 상관효과의 중요성에 대한 가능성을 보여주었고, 이를 명확히 규명하기 위해서는 질 좋은 샘플에서의 열용량 측정과 같은 실험이 요구된다.

Acknowledgments

We acknowledge W. E. Pickett for useful discussion on correlation effects. This research was supported by Basic Science Research Program through the National Research Foundation of Korea (NRF) funded by the Ministry of Education, Science, and Technology under Grant No. 2010-0008779.

References

- [1] Y. Kamihara, T. Watanabe, M. Hirano, and H. Hosono, *J. Am. Chem. Soc.* **139**, 3296 (2008).
- [2] For a recent review, see J. Paglione and R. L. Greene, *Nature Phys.* **6**, 645 (2010).
- [3] K.-W. Lee and W. E. Pickett, *Europhys. Lett.* **89**, 57008 (2010).
- [4] S. V. Borisenko et al., *Phys. Rev. Lett.* **105**, 067002 (2010).
- [5] H. Ogino et al., *Supercond. Sci. Technol.* **22**, 075008 (2009).
- [6] X. Zhu, F. Han, G. Mu, P. Cheng, B. Shen, B. Zeng, and H.-H. Wen, *Phys. Rev. B* **79**, 220512(R) (2009).
- [7] M. Tegel et al., *Z. Anorg. Allg. Chem.* **635**, 2242 (2009).
- [8] S. Sato et al., *Supercond. Sci. Technol.* **23**, 045001 (2010).
- [9] H. Ogino, Y. Shimizu, K. Ushiyama, N. Kawaguchi, K. Kishio, and J. Shimoyama, *Appl. Phys. Express* **3**, 063103 (2010).
- [10] Y. L. Xie et al., *Europhys. Lett.* **86**, 57007 (2009).
- [11] H. Kotegawa et al., *J. Phys. Soc. Jpn.* **78**, 123707 (2009).
- [12] F. Han, X. Zhu, G. Mu, P. Cheng, B. Shen, B. Zeng, and H.-H. Wen, *Sci. China Ser. G* **53**, 1202 (2010).
- [13] I. I. Mazin, *Phys. Rev. B* **81**, 020507(R) (2010).
- [14] M. Tegel et al., arXiv:1008.2687 (unpublished).
- [15] G. Gao et al., arXiv:1007.3980 (unpublished).
- [16] T. Qian et al., arXiv:1008.4905 (unpublished).
- [17] H.-H. Wen, X. Zhu, F. Han, G. Mu, P. Cheng, B. Shen, and B. Zeng, *Physica C* (in press).
- [18] G. Wang, M. Zhang, L. Zheng, and Z. Yang, *Phys. Rev. B* **80**, 184501 (2009).
- [19] I. R. Shein and A. L. Ivanovskii, *J. Supercond. Nov. Magn.* **22**, 613 (2009).
- [20] V. I. Anisimov et al., *Phys. Rev. B* **48**, 16929 (1993).
- [21] M. T. Czyzyk and G. A. Sawatzky, *Phys. Rev. B* **49**, 14211 (1994).
- [22] It has been widely accepted that the effects of correlation on Fe ions in Fe-pnictides are weak or negligible, though there are still some disputations.
- [23] K. Koepf and H. Eschrig, *Phys. Rev. B* **59**, 1743 (1999).
- [24] K.-W. Lee and W. E. Pickett, (unpublished); In our calculations, the ground state has the stripe AFM Fe layers and half-metallic FM V layers, which was not studied in the other theoretical calculations.
- [25] The fixed spin moment calculations show that the total energy is nearly insensitive to Fe moment roughly in the range of -0.4 to 0.4 μ_B . [24]
- [26] K. Bouadim, G. G. Batrouni, and R. T. Scalettar, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 226402 (2009).
- [27] V. Pardo and W. E. Pickett, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 166803 (2009).
- [28] S. Biermann, A. Poteryaev, A. I. Lichtenstein, and A. Georges, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 026404 (2005).