

Correlation Effect on the Electronic Structures of {Li, Na}FeAs

Hyo Seok Ji, Geunsik Lee, Ji Hoon Shim*

Department of Chemistry, Pohang University of Science and Technology, Pohang 790-784, South Korea

(Received 16 July 2012; revised 1 August 2012; accepted 3 August 2012)

{Li, Na}FeAs 물질의 강상관계 전자 구조

지효석, 이근식, 심지훈*

Abstract

Based on fully self-consistent dynamical mean field theory (DMFT) method, we investigate electronic structure and Fermi surface nesting property of LiFeAs and NaFeAs, focusing on the correlation effect of iron $3d$ orbital. For LiFeAs, good nesting property by density functional theory (DFT) method is much suppressed by DFT+DMFT method due to the orbital-dependent renormalization magnitude. NaFeAs shows a similar behavior, but a better nesting is obtained than LiFeAs from DFT+DMFT Fermi surfaces. Our result is consistent with the observed superconducting (spin density wave) ground state of LiFeAs (NaFeAs).

Keywords : iron pnictides, superconductivity, fermi surface nesting, dynamical mean field theory

I. Introduction

최근 ARPES나 dHvA 등의 실험을 통한 철계 초전도체의 정확한 페르미면의 규명은 철계 초전도체의 고온 초전도성의 기원을 밝히는데 많은 기여를 하고 있다 [1]. 이들 물질의 고온 초전도성의 주된 원인으로서는 반강자성과 초전도성의 경쟁이라고 알려져 있다. 물질 내의 자유전자는 페르미 면 겹싸기로 인해 스핀 밀도 파동 (spin density wave, SDW) 상을 가지게 되고, 이런 SDW 상이 억제되면서 초전도성이 나타나

게 된다는 것이다 [2]. 따라서 철계 초전도체의 초전도성에서 중요한 역할을 하는 요인 중 하나가 페르미 면 겹싸기 라는 것을 알 수 있다. 하지만 철계 초전도체의 페르미 면 겹싸기 성질은 아직까지 논란의 대상이 되고 있다. 왜냐하면 어떤 물질은 강한 겹싸기 성질을 보이는 반면 [3-5], 어떤 물질은 그렇지 않기 때문이다 [1, 6].

이와 더불어 동적 평균장 이론(dynamical mean field theory, DMFT)를 바탕으로 한 이론 연구 또한, 이러한 논란들을 해결하고자 많은 연구가 진행되고 있다. 철계 초전도체의 전자 구조는 일반적인 밀도범함수 이론(density functional theory, DFT) 으로 예측하는데 어려움을 가지는데, 이는 철의 $3d$ 오비탈이 강한 상

*Corresponding author. Fax : +82 54 279 3399

e-mail : jhshim@postech.ac.kr

관관계를 가지기 때문이다. DFT로 예측된 밴드 구조는 페르미 준위에서 실험상의 밴드 구조보다 2~4 배 가량 넓은 밴드 너비를 가지며, 스핀 자기모멘트 값도 실험값보다 2 배 이상 큰 값을 보여준다. 반면 DMFT를 이용한 계산은 실험에서 보여주는 밴드 구조와 전기적 이등방성, 그리고 작은 자기 모멘트 값을 정확하게 예측하고 있다 [7-12]. 따라서 강한 상관관계를 가지는 철의 3d 오비탈 전자는 철계 초전도체의 초전도성에서 매우 중요한 역할을 하는 것을 알 수 있다 [13-15].

화학적 도핑이 안된 순수한 LiFeAs는 초전도성 바닥상태를 가지는 것으로 알려져 있다 [16]. 반면 LiFeAs와 비슷한 구조를 가지는 NaFeAs는 화학적 도핑이 안된 구조에서 초전도성이 아닌 SDW 바닥상태를 가지는 것으로 알려져 있다 [17]. 이와 관련하여 최근 DMFT 계산을 통해 두 물질이 다른 상관관계 (correlation) 효과를 가진다는 결과가 보고되었으며, 그 결과 LiFeAs는 초전도성이 나타난 반면 NaFeAs는 SDW 바닥상태를 가지는 것도 확인이 되었다 [18]. 일반적인 DFT에서는 두 물질 모두 SDW 바닥상태를 가지는 것으로 예측하였다 [19].

따라서 본 연구에서는 LiFeAs와 NaFeAs의 DMFT 계산을 통해 이들 초전도성에 중요한 역할을 하는 Fe의 3d 오비탈 전자구조와, 페르미 면에 나타나는 상관 효과와 페르미 면 겹차기 현상에 대해 구체적으로 확인할 것이며, 이를 통해 두 물질의 다른 기저상태가 보이는 원인을 확인해 볼 것이다.

II. Simulation Method

LiFeAs와 NaFeAs의 계산은 자체일관적인 DFT에 DMFT를 결합한 DFT+DMFT 방법론을 사용한다 [20]. DFT 계산을 통해 한 입자 해밀토니안을 구성한 후 상관관계를 가지는 Fe 3d 오비탈의 국소 자체에너지(local self-energy)를 고려하여 고체 시스템의 스펙트럼을 계산한다 [21]. DFT계산은 Full potential linearized augmented plane wave 방법을 기반으로 하는 WIEN2k 패키지로 수행 되었으며 [22] 교환 상

관관계 에너지는 Perdew-Burke-Ernzerhof의 generalized gradient approximation(GGA) [23] 근사를 사용하였다. Fe 3d 전자간 국소 상관관계 효과는 DMFT 계산을 통해 얻어진 자체에너지를 통해 표현된다. DMFT 방법의 불순물 문제 (impurity problem)는 continuous time quantum Monte Carlo(CTQMC) 방법을 사용하여 계산하였다 [24, 25]. 사용된 쿨롱 그리고 훈트 파라미터는 각각 $U=5.0$ eV, $J=0.8$ eV 이다 [26]. 스펙트럼 계산에 사용된 시스템의 온도는 72 K으로 정했다. 물질의 격자구조는 실험에서 측정된 값들을 사용하였다 [16, 27].

III. Results and Discussion

Fig. 1(a), (b)에서는 DFT 기반의 GGA (generalized-gradient-approximation)로 얻어진 LiFeAs와 NaFeAs의 밴드 구조를 나타내고 있다. Γ 점 근처의 두 개의 안쪽 홀 밴드와 M점 근처의 안쪽 전자 밴드는 $d_{xz,yz}$ 오비탈로부터, 바깥쪽 홀 밴드와 전자 밴드는 d_{xy} 오비탈로부터 나온다. 반면 NaFeAs는 LiFeAs와는 다르게 Γ 점 근처의 d_{xy} 오비탈로부터 나오는 홀 밴드가 두 개의 $d_{xz,yz}$ 홀 밴드 사이에 위치하는 것을 볼 수 있다. (Fig. 1(c), (d)) 이러한 결과는 격자상수 a 와 As의 높이에 따른 d_{xy} 와 $d_{xz,yz}$ 에 의한 밴드의 폭 차이로 설명이 될 수 있다. 예를 들어 d_{xy} 밴드의 폭은 LiFeAs가 더 큰데, 이는 더 작은 LiFeAs 격자상수 a 에 의해 인접한 d_{xy} 간의 중첩이 커졌기 때문이다. 그럼으로써 d_{xy} 밴드는 $d_{xz,yz}$ 밴드보다 더 높은 에너지 준위까지 걸치게 된다. 그런 반면 $d_{xz,yz}$ 오비탈은 As 높이가 낮을수록 As p 오비탈을 매개한 간접 중첩이 더 커지고 그것의 밴드 폭도 커진다. (Fig. 1(a)와 Fig. 1(d) 비교 참조) Table 1에서 보면 LiFeAs와 NaFeAs는 Fe-As 결합길이가 거의 차이가 없음을 알 수 있는데, 이로부터 Γ 점 근처의 d_{xy} 밴드와 $d_{xz,yz}$ 밴드의 상대적인 위치는 FeAs 사면체의 찌그러짐 정도에 매우 민감하다고 할 수 있을 것이다.

Γ 근처의 d_{xy} , $d_{xz,yz}$ 오비탈 밴드 폭만으로 전자 유동성을 판단하기는 어렵다. 모든 블로흐 상태를 합한 유효밴드 폭, 즉 유동성은 두 가

지 요소에 의해 결정되는데, Fe d 오비탈 간의 직접강충뛰기와 As p 오비탈에 의해 매개되는 간접강충뛰기가 그것이다. $d_{xz,yz}$ 오비탈의 경우 간접강충뛰기 기여정도가 상대적으로 크지만, d_{xy} 오비탈은 As 높이가 낮을수록 간접강충뛰기의 기여는 직접강충뛰기에 비해 커진다고 알려져 있다 [24].

Table 1. Crystal information of LiFeAs[16] and NaFeAs[27]. Internal atomic positions are given by Fe [3/4, 1/4, z_{Fe}], Li(Na) [1/4, 1/4, $z_{Li(Na)}$], and As [1/4, 1/4, z_{As}].

	LiFeAs	NaFeAs
$a = b$ (Å)	3.7914	3.9448
c (Å)	6.3639	6.9968
<hr/>		
z_{Fe}	0.5000	0.5000
$z_{Li/Na}$	0.8459	0.8535
z_{As}	0.2635	0.2976
<hr/>		
h_{As} (Å)	1.5051	1.4162
d_{Fe-As} (Å)	2.4205	2.4281
$\alpha_{As-Fe-As}$ (deg.)	103.108	108.65

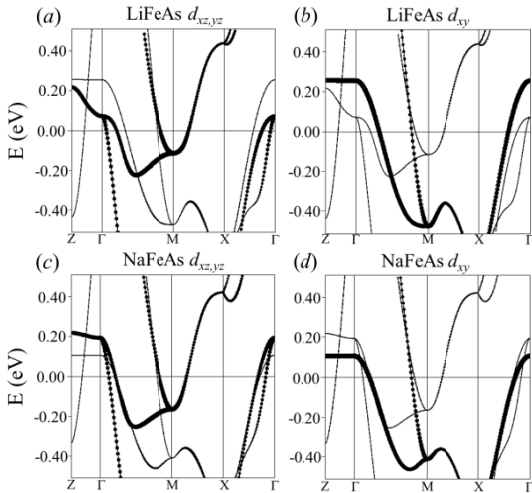


Fig. 1. DFT band structures of LiFeAs with (a) $d_{xz,yz}$ and (b) d_{xy} contributions indicated by the size of black circles. Also DFT band structures of NaFeAs with (c) $d_{xz,yz}$ and (d) d_{xy} contributions.

DFT+DMFT 방법을 이용하면 전자 유동성과 관련된 혼성함수를 계산할 수 있고, 이는 단일 오비탈의 경우 다음과 같은 식으로 표현된다.

$$\Delta(i\omega) = i\omega - E_{imp} - \Sigma(i\omega) - 1/G_{imp} \quad (1)$$

여기서 E_{imp} , Σ , G_{imp} 는 각각 국소 오비탈의 에너지, 자체에너지 그리고 그린함수이다.

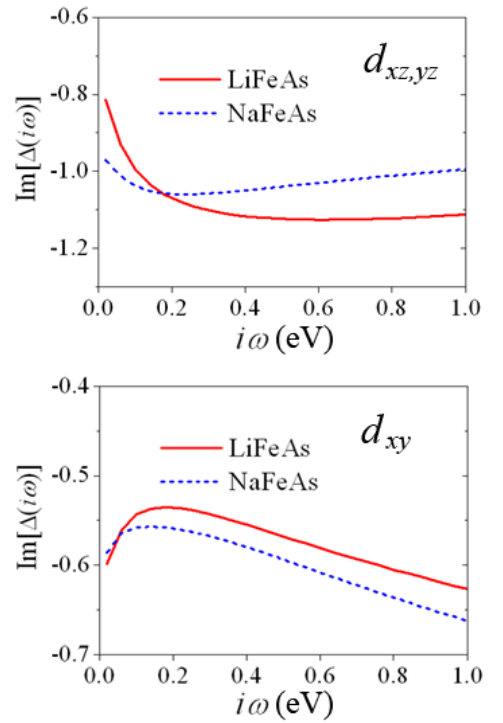


Fig. 2. Hybridization functions of each $d_{xz,yz}$, d_{xy} orbital in LiFeAs and NaFeAs system.

Fig. 2는 식 (1)로 얻어진 혼성함수를 나타낸 것이다. 0.2 eV 이내까지 고려하면 $d_{xz,yz}$ 오비탈의 상대적인 혼성 정도는 NaFeAs가 LiFeAs보다 분명히 큼을 알 수 있다. 이는 낮은 As 높이를 가진 NaFeAs에서 간접강충뛰기가 커졌기 때문이다. 반면 d_{xy} 오비탈의 경우 매우 낮은 에너지 영역에서 LiFeAs가 NaFeAs보다 크지만, 전체적으로 NaFeAs의 혼성 정도가 더 큼을 볼 수 있다. 이러한 결과는 앞의 Fig. 1에서 Γ

점 근처의 밴드 폭은 LiFeAs의 경우 더 크지만, 유효 폭은 간접강충뛰기 효과에 의해 NaFeAs가 더 크고 전자 이동성도 더 커졌음을 말해준다. 그리고 $d_{xz,yz}$ 와 d_{xy} 간의 혼성크기는 $d_{xz,yz}$ 가 d_{xy} 보다 더 큼을 알 수 있는데, LiFeAs의 경우 0.2정도 차이가 나고, NaFeAs의 경우는 0.4정도 차이가 남을 알 수 있다. 이러한 차이로 인해 DFT+DMFT로 계산된 재규격화 크기도 다름을 확인할 수 있었다. LiFeAs의 경우 재규격화 크기는 d_{xy} 오비탈이 3.4, $d_{xz,yz}$ 오비탈이 3.0이었고, NaFeAs의 경우 각각 3.0, 2.8로 얻어졌다.

Fig. 3에서는 DFT+DMFT 계산을 통하여 얻은 LiFeAs와 NaFeAs의 스펙트럼과 DFT 밴드 구조의 상대적인 변화를 알아보았다. DFT로 얻은 띠 구조는 전체적으로 2.55 배만큼 재규격화하여 비교하였다. 두 계산을 통해 얻은 띠 구조에서 가장 뚜렷한 차이점은, 두 물질 모두 $d_{xz,yz}$ 오비탈로부터 나오는 Γ 점 근처의 안쪽 홀 밴드는 내려가고, d_{xy} 오비탈로부터 나오는 바깥쪽 홀 밴드는 상대적으로 올라갔다는 점이다. 한가지 차이점은 NaFeAs의 경우 d_{xy} 홀 밴드가 매우 크게 올라갔다는 점이다. 그리고 두 물질 모두 M 점 근처의 전자 밴드는 큰 차이를 보이지 않는다. LiFeAs의 이 같은 변화는 실험으로 측정된 ARPES 결과와 잘 일치하는 것을 확인하였다 [18]. 이렇게 오비탈 마다 페르미 면이 서로 다른 양상으로 변하는 현상은, 오비탈에 따른 국소화 정도의 차이 때문에 쿨롱 에너지를 최소화 하기 위해 일어난 전자전이에 의해 기인된 것이며, DFT 결과를 단순히 재규격화 하는 것으로는 얻어낼 수 없다 [18].

상관 효과로 인해 서로 다른 크기로 변하는 페르미 면의 모양은 페르미 면 겹짜기 현상에도 영향을 끼친다. Fig. 4(a), (b)에서는 $k_z = 0$ 에서의 LiFeAs와 NaFeAs의 페르미 면을 나타내고 있다. LiFeAs의 경우, $d_{xz,yz}$ 오비탈에서 나오는 홀 페르미 면은 DFT 결과에 비해 크기가 줄어들지만, d_{xy} 오비탈에서 나오는 홀 페르미 면은 크기가 늘어나는 것을 볼 수 있다. (Fig. 4(a)) DFT+DMFT로 얻은 LiFeAs의 페르미 면은 실험결과와도 매우 잘 일치하는 것을 확인하였다 [18]. NaFeAs의 경우도, Fig. 1에서 확인하였듯이 d_{xy} 오비탈에서 나오는 홀 페르미 면

은 크기가 매우 커지며, $d_{xz,yz}$ 홀 페르미 면은 크기가 줄어드는 것을 확인할 수 있다. 반면 전자의 페르미 면은 두 계산결과에서 큰 차이를 보이지 않는다. 이와 같은 결과는 두 물질간의 페르미 면 겹짜기에서 서로 다른 결과를 가져오게 된다.

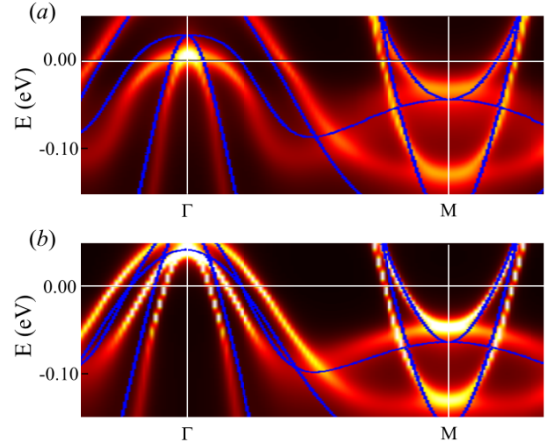


Fig. 3. DFT+DMFT spectral function of (a) LiFeAs and (b) NaFeAs along the Γ -M directions in red color scale map, and DFT band structures in blue solid lines. DFT results are rescaled by an average renormalization factor of 2.55.

두 물질의 페르미 면 겹짜기 현상을 보다 자세히 관찰하기 위해, Fig. 4(c), (d)에서는 Γ -M-Z 평면에서 홀과 전자의 페르미 면을 겹쳐보았다. LiFeAs의 경우(Fig. 4(c)), DFT에서 매우 강한 겹짜기 현상을 보이지만(왼쪽), DFT+DMFT에서는 약한 겹짜기 현상을 보이는 것을 알 수 있다(오른쪽) [18, 28]. 반면 NaFeAs의 경우는(Fig. 4(d)), DFT+DMFT에서도 비교적 강한 겹짜기 현상을 보이는 것을 확인할 수 있다. 이런 페르미 면 겹짜기 현상의 차이는, 두 물질의 서로 다른 바닥상태(LiFeAs는 초전도상태, NaFeAs는 SDW 상태)와 일치한다고 할 수 있다.

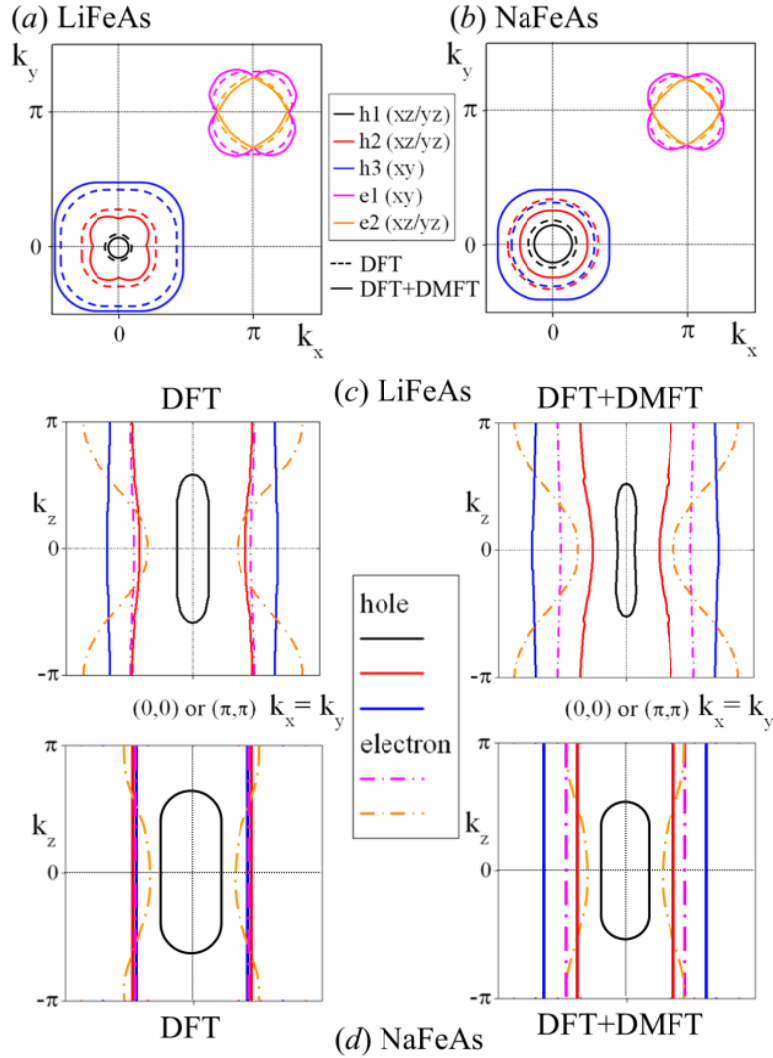


Fig. 4. DMFT (solid lines) and DFT (dashed) Fermi surfaces at $k_z = 0$ of (a) LiFeAs and (b) NaFeAs. There are three hole pockets (h1, h2, h3) near Γ and two electron pockets (e1, e2) near M. k_z dependence of FSs along the Γ -M-Z cut of (c) LiFeAs[18] and (d) NaFeAs. To check the nesting condition, electron pockets denoted by dot-dashed lines are shifted by (π, π) and plotted at Γ on top of hole pockets (solid lines). DFT and DFT+DMFT results are shown in left and right panels, respectively.

IV. Summary

본 연구에서는 자체일관적인 DFT+DMFT 계산을 통해 철의 $3d$ 전자의 상관관계가 LiFeAs와 NaFeAs의 전자구조와 페르미 면 겹짜기 등

에 미치는 영향을 알아보았다. 이들은 모두 철계 초전도체의 초전도성 형성에 매우 중요한 역할을 가지고 있다 [29]. DFT+DMFT 계산에서 얻어진 LiFeAs의 스펙트럼은, DFT에서 얻어진 띠 구조에 비해 매우 약한 페르미 면 겹짜기

현상을 보이며, NaFeAs 의 경우 DMFT 에서도 페르미 면 겹짜기 현상이 어느 정도 남아있는 것을 확인하였다. 그리고 이는 실험에서 보고된 ARPES 결과와 일치함을 확인했다.

Acknowledgments

This research was supported by the NRF (No. 2010-0006484, 2011-0010186).

References

- [1] S. V. Borisenko *et al.*, Phys. Rev. Lett. 105, 067002 (2010).
- [2] I. Mazin *et al.*, Phys. Rev. Lett. 101, 057003 (2008).
- [3] N. Qureshi *et al.*, Phys. Rev. Lett. 108, 117001 (2012).
- [4] A. E. Taylor *et al.*, Phys. Rev. B 83, 220514 (2011).
- [5] C. Putzke *et al.*, Phys. Rev. Lett. 108, 047002 (2012).
- [6] P. M. R. Brydon *et al.*, Phys. Rev. B 83, 060501 (2011).
- [7] L. Craco *et al.*, Phys. Rev. B 78, 134511 (2008).
- [8] Z. P. Yin *et al.*, Nature Phys. 7, 294 (2011).
- [9] H. Lee *et al.*, Phys. Rev. B 81, 220506 (2010).
- [10] P. Hansmann *et al.*, Phys. Rev. Lett. 104, 197002 (2010).
- [11] H. S. Ji, G. Lee, J. H. Shim, Phys. Rev. B 84, 054542 (2011).
- [12] Z. P. Yin *et al.*, Nature Mater. 10, 932 (2011).
- [13] P. Goswami *et al.*, Phys. Rev. B 84, 155108 (2011).
- [14] R. Applegate *et al.*, Phys. Rev. B 81, 024505 (2010).
- [15] A. L. Wysocki *et al.*, Nature Phys. 7, 485 (2011).
- [16] J. H. Tapp *et al.*, Phys. Rev. B 78, 060505(R) (2008).
- [17] G. F. Chen, W. Z. Hu, J. L. Lua, N. L. Wang, Phys. Rev. Lett. 102, 227004 (2009).
- [18] G. Lee *et al.*, arxiv:1205.6526
- [19] R. A. Jishi, H.M. Alyahyaeci, Adv. Cond. Mat. Phys. 2010, 804343 (2010).
- [20] G. Kotliar, S. Y. Savrasov, K. Haule, V. S. Oudovenko, O. Parcollet, C. A. Marianetti, Rev. Mod. Phys. 78, 865 (2006).
- [21] K. Haule, C.-H. Yee, K. Kim, Phys. Rev. B. 81, 195107 (2010).
- [22] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka, and J. Luitz, WIEN2k, ISBN 3-9501031-1-2 (2001).
- [23] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996).
- [24] P. Werner, C. Comanac, L. DeMedici, M. Troyer, A. J. Millis, Phys. Rev. Lett. 97, 076405 (2006).
- [25] K. Haule, Phys. Rev. B 75, 155113 (2007).
- [26] A. Kutepov *et al.*, Phys. Rev. B 82, 045105 (2010).
- [27] S. Li *et al.*, Phys. Rev. B 80, 020504(R) (2009).
- [28] Z. P. Yin, K. Haule, G. Kotliar, Nat. Mater. 10, 932 (2011).
- [29] K. Hashimoto *et al.*, Phys. Rev. Lett. 108, 047003 (2012).