

The Effects of Element Substitution on the Crystal Lattice and Electronic Structure of $\text{LaO}_{0.5}\text{F}_{0.5}\text{Bi}(\text{Se}_{1-x}\text{S}_x)_2$ Superconductor

Mengjun Wei¹, Nina Wang¹, Zengtao Lv², Hongyan Lu^{1*}

¹School of Physics and Electronic Information, Huaibei Normal University, Huaibei Anhui

²School of Physical Science and Information Engineering, Liaocheng University, Liaocheng Shandong

Email: *luhongyan2006@gmail.com

Received: Oct. 6th, 2015; accepted: Oct. 20th, 2015; published: Oct. 26th, 2015

Copyright © 2015 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

Abstract

Based on first-principle calculations, this work investigates the effects of element substitution on the crystal lattice and electronic structure of the newly discovered BiSe₂-based superconductor $\text{LaO}_{0.5}\text{F}_{0.5}\text{Bi}(\text{Se}_{1-x}\text{S}_x)_2$. With the increase of S doping level, it is found that the lattice parameters *a*, *c*, and the unit-cell volume *V* gradually decrease. For the electronic structure of $\text{LaO}_{0.5}\text{F}_{0.5}\text{BiSe}_2$ and $\text{LaO}_{0.5}\text{F}_{0.5}\text{BiS}_2$, they both have multi-band structure, and show quasi two-dimensional Fermi surface (FS). The density of states (DOS) at the FS mainly comes from Bi-6p orbital. For $\text{LaO}_{0.5}\text{F}_{0.5}\text{Bi}(\text{Se}_{0.5}\text{S}_{0.5})_2$, using two different models established by different unit-cell model, we find that their FSs are significantly different, indicating the inequivalence of Se1- and Se2-position atoms. Besides, with the increasing of S doing level, the DOS at Fermi energy firstly increases and then decreases. When the concentration of S is *x* = 0.6, the DOS has a maximum value, which is consistent with the experimental *T_c*~*x* phase diagram, indicating that $\text{LaO}_{0.5}\text{F}_{0.5}\text{Bi}(\text{Se}_{1-x}\text{S}_x)_2$ may be an electron-phonon coupling superconductor.

Keywords

$\text{LaO}_{0.5}\text{F}_{0.5}\text{Bi}(\text{Se}_{1-x}\text{S}_x)_2$, Element Substitution, Lattice Parameter, Electronic Structure

元素替代对 $\text{LaO}_{0.5}\text{F}_{0.5}\text{Bi}(\text{Se}_{1-x}\text{S}_x)_2$ 超导体晶格和电子结构的影响

魏梦俊¹, 王妮娜¹, 吕增涛², 路洪艳^{1*}

*通讯作者。

¹淮北师范大学物理与电子信息学院, 安徽 淮北

²聊城大学物理科学与信息工程学院, 山东 聊城

Email: luhongyan2006@gmail.com

收稿日期: 2015年10月6日; 录用日期: 2015年10月20日; 发布日期: 2015年10月26日

摘要

基于第一性原理计算, 本文研究了S元素替代对最近新发现的BiSe₂基超导体LaO_{0.5}F_{0.5}Bi (Se_{1-x}S_x)₂晶格和电子结构的影响。发现随着S掺杂浓度的增加, 晶格参数 a , c 以及原胞体积 V 都呈下降的趋势。研究了LaO_{0.5}F_{0.5}BiSe₂和LaO_{0.5}F_{0.5}BiS₂的电子结构, 发现二者都具有多带结构, 费米面具有准二维结构, 费米处的态密度主要来自于Bi-6p轨道。然后运用两种不同方法建立LaO_{0.5}F_{0.5}Bi (Se_{0.5}S_{0.5})₂原胞模型, 发现两者费米面出现显著不同, 表明Se1和Se2位置原子的不等价性。最后计算发现随着S掺杂浓度的增大, 费米面处态密度先增大再减小, 在 $x = 0.6$ 时取得最大值, 与实验描绘的T_c~ x 相图基本一致, 预示着LaO_{0.5}F_{0.5}Bi (Se_{1-x}S_x)₂可能为电声耦合的常规超导体。

关键词

LaO_{0.5}F_{0.5}Bi(Se_{1-x}S_x)₂, 元素替代, 晶格参数, 电子结构

1. 引言

近年来, 一种新型超导体-BiS₂基超导体引起了科学界的广泛关注。2012年, Mizuguchi 等人首次从Bi₄O₄S₃ [1]中发现超导, 这种材料由BiS₂层和Bi₄O₄(SO₄)_{1-x}层交替堆垛而成[1]。堆叠结构形成的BiS₂超导体与高温铜氧化物和铁基超导体有着非常类似的结构, 都是层状结构, 都具有导电层BiS₂层等。除了Bi₄O₄S₃之外, 紧跟着发现了Sr_{1-x}La_xFBiS [2] [3], La_{1-x}M_xOBiS₂(M=Zr, Ti, Hf, Th) [4]和Re_{1-x}O_xFBiS₂(Re=Nd, Ce, La, Pr, Yb) [5]-[9]等超导体。

在BiS₂基超导体中, LaO_{0.5}F_{0.5}BiS₂ [10]超导体因为具有较高的超导转变温度、具有与LaO_{1-x}F_xFeAs [11]相类似的结构而受到格外关注, 这种材料是由LaO层和BiS₂层堆砌而成。相关实验和密度泛函计算都表明对超导体主要性质起决定作用的也是导电层BiS₂层。2014年5月Krzton-Maziopa小组首次合成LaO_{0.5}F_{0.5}BiSe₂新型超导体, 发现其具有2.60 K的转变温度[12]。2014年6月南京大学万贤纲组报道了LaO_{0.5}F_{0.5}BiSe₂的电子结构、费米面、声子谱以及电声子耦合常数等理论研究, 计算发现其具有2.40K的转变温度, 与实验结果基本一致[13]。同年, 日本东京都立大学Takafumi Hiroi小组发表了关于LaO_{0.5}F_{0.5}Bi(S_{1-x}Se_x)₂的实验文章, 发现随着Se掺杂浓度的提高, 晶格参数 a , c 和 V 一致增加。当 $x \geq 0.2$ 时体超导出现, $x = 0.5$ 时, 即LaO_{0.5}F_{0.5}Bi(S_{0.5}Se_{0.5})₂具有3.8 K的最高转变温度[14]。

受到这些工作的启发, 为了更加深入的理解BiSe₂基超导体家族中新进“成员”LaO_{0.5}F_{0.5}BiSe₂, 基于Materials Studio中的CASTEP模块, 我们研究了元素替代对母体化合物LaO_{0.5}F_{0.5}BiSe₂的晶格和电子结构的影响。

2. 计算模型与方法

实验发现, LaO_{0.5}F_{0.5}BiSe₂具有ZrCuSiAs型四方结构, 晶格常数 $a = 4.15941 \text{ \AA}$, $c = 14.01567 \text{ \AA}$, 空间群为P4/nmm, 各原子坐标分别为: La: (0.25, 0.25, 0.0943); O: (0.75, 0.25, 0); Bi: (0.25, 0.25, 0.6206); Se1: (0.25, 0.25, 0.3847); Se2: (0.25, 0.25, 0.8115) [12]。根据上述参数建立的LaOBiSe₂原胞模型如图1(a)。

为建立 $\text{LaO}_{0.5}\text{F}_{0.5}\text{BiSe}_2$ 的原胞结构, 我们首先破坏 LaOBiSe_2 的对称性, 然后用 F 替代其中任一 O 原子, 然后找回对称性, 空间群降至 P-4m2 , 建立 $\text{LaO}_{0.5}\text{F}_{0.5}\text{BiSe}_2$ 原胞模型如图 1(b) 所示, 布里渊区如图 2 所示。

基于密度泛函理论框架下的 CASTEP 程序[15] [16]包计算能带结构、态密度和费米面, 选用超软赝势[17]来描述离子实和电子之间的相互作用, 对于交换关联, 采用广义梯度近似(GGA)[18]方法。布里渊区的 K 点取值为 $12 \times 12 \times 8$, BFGS 方案的结构优化和电子结构的计算均采用截断能为 380 eV 的平面波基组展开, 在进行自洽计算时设置的收敛精度为 2.0×10^{-5} eV/atom。计算费米面时, 采用更加密集的 K 点, 取值为 $32 \times 32 \times 10$ 。

3. 结果与讨论

3.1. S 掺杂对晶体结构的影响

首先我们利用虚晶近似方法研究了不同浓度的 S 掺杂浓度对 $\text{LaO}_{0.5}\text{F}_{0.5}\text{Bi}(\text{Se}_{1-x}\text{S}_x)_2$ 晶体结构的影响, 结果如图 3 所示。由图 3(a)~图 3(c)分别可知: 由于 S 原子的半径比 Se 小, 所以随着 $\text{S}(x = 0 \sim 0.7)$ 的浓度逐渐增大, 晶格常数 a 从 4.194263 Å 一直下降到 4.126436 Å; 当 S 浓度在 0~0.6 之间时, c 从 13.9441 Å 一直下降到 13.4720, 在 0.6~0.7 之间近似保持不变; 原胞的体积 V 从 245.3036 Å³ 下降到 229.4013 Å³。a、c 与 V 都成递减的趋势, 结果与实验计算变化趋势基本一致[14]。

3.2. $\text{LaO}_{0.5}\text{F}_{0.5}\text{BiSe}_2$ 的电子结构

沿着高对称点连线 Z-A-M- Γ -Z-R-X- Γ , 我们计算了 $\text{LaO}_{0.5}\text{F}_{0.5}\text{BiSe}_2$ 超导体的能带结构和态密度

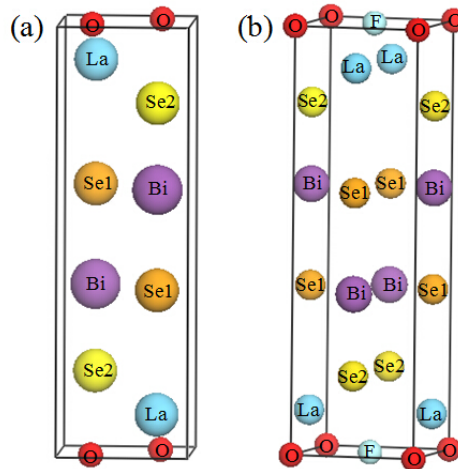


Figure 1. (a) Unit cell of LaOBiSe_2 ; (b) Unit cell of $\text{LaO}_{0.5}\text{F}_{0.5}\text{BiSe}_2$
图 1. (a) LaOBiSe_2 的原胞模型; (b) $\text{LaO}_{0.5}\text{F}_{0.5}\text{BiSe}_2$ 的原胞模型

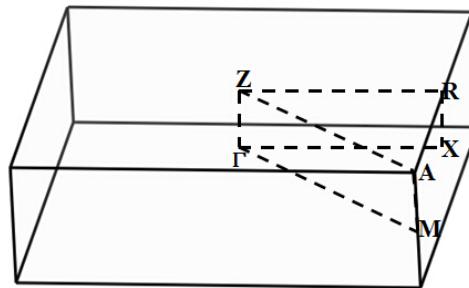


Figure 2. Brillouin zone of $\text{LaO}_{0.5}\text{F}_{0.5}\text{BiSe}_2$
图 2. $\text{LaO}_{0.5}\text{F}_{0.5}\text{BiSe}_2$ 的布里渊区

(Density of States) (DOS), 如图 4 所示。La 原子对总态密度的贡献表现在费米能以上, 在费米能处贡献几乎为零。F/O-2p 轨道的贡献主要表现在 -5 eV~-2 eV 之间, 而 Se2-4p 态密度主要处于费米能级以下。Bi-6p 和 Se1-4p 分布范围非常广。在费米能处态密度主要来自于 Bi-6p 轨道的贡献。费米能处态密度的大小为 2.098 states/eV/unit cell, 可知 $\text{LaO}_{0.5}\text{F}_{0.5}\text{BiSe}_2$ 为导体, 计算结果与万贤纲组结果基本一致[13]。

同时, 我们也计算了 $\text{LaO}_{0.5}\text{F}_{0.5}\text{BiSe}_2$ 费米面(Fermi surface)(FS), 如图 4(b)所示。 $\text{LaO}_{0.5}\text{F}_{0.5}\text{BiSe}_2$ 的费米面具有准二维结构。有四条能带穿过费米能级, 与能带计算结果一致。在波矢 $(\pi, \pi, 0)$ 附近, 出现费米面嵌套。预示着有可能出现电荷密度波涨落[13]。

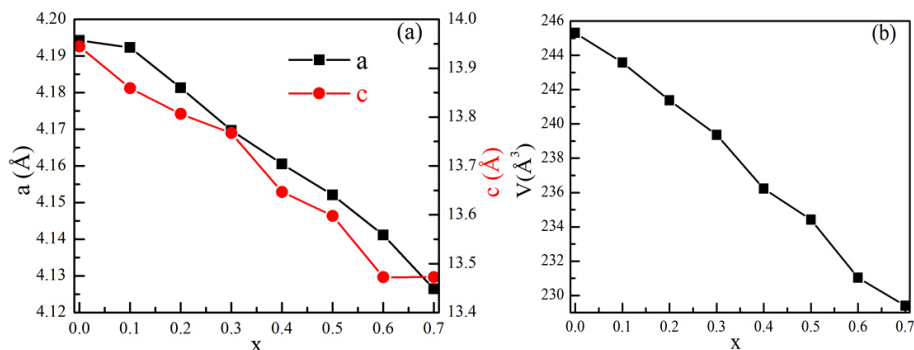


Figure 3. (a) The optimized lattice parameters a, c and (b) the unit-cell volume V of $\text{LaO}_{0.5}\text{F}_{0.5}\text{Bi}(\text{Se}_{1-x}\text{S}_x)_2$ as a function of S concentration

图 3. (a) 优化后的 $\text{LaO}_{0.5}\text{F}_{0.5}\text{Bi}(\text{Se}_{1-x}\text{S}_x)_2$ 晶格常数 a, c 随 S 掺杂浓度 x 的变化, (b) 原胞体积 V 随 S 掺杂浓度 x 的变化

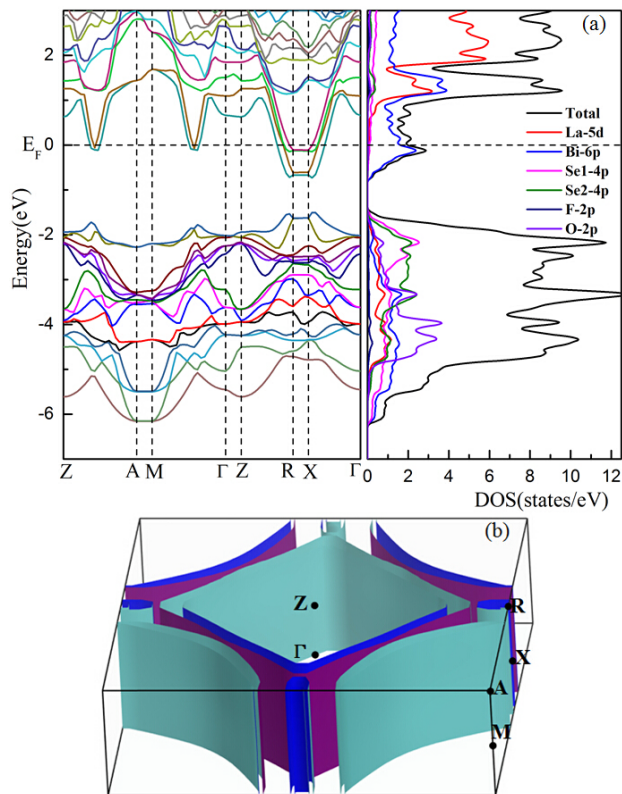


Figure 4. (a) Electronic band structure and DOS of $\text{LaO}_{0.5}\text{F}_{0.5}\text{BiSe}_2$; (b) FS

图 4. (a) $\text{LaO}_{0.5}\text{F}_{0.5}\text{BiSe}_2$ 能带结构和态密度; (b) 费米面

3.3. $\text{LaO}_{0.5}\text{F}_{0.5}\text{BiS}_2$ 的电子结构

沿着高对称点的连线 Z-A-M- Γ -Z-R-X- Γ ，同时计算了 $\text{LaO}_{0.5}\text{F}_{0.5}\text{BiS}_2$ 的电子结构，计算结果如图 5 所示。从图 5(a)中我们可以看出，与 $\text{LaO}_{0.5}\text{F}_{0.5}\text{BiSe}_2$ 能带相比， $\text{LaO}_{0.5}\text{F}_{0.5}\text{BiS}_2$ 的费米能出现下移。费米能处的态密度主要来源于 Bi-6p 轨道，费米能处的态密度的大小为 2.235 states/eV/unit cell。在导带区域，态密度主要是 La-5d 和 Bi-6p 杂化而成，在价带区域的态密度主要是非金属元素 S1-3p、S2-3p、F-2p 和 O-2p 杂化而成。

从图 5(a)可以看出，有 4 条电子型能带穿过费米能级， $\text{LaO}_{0.5}\text{F}_{0.5}\text{BiS}_2$ 载流子为电子，与霍尔电阻测量一致[7]。从图 5(b)可以看出，费米面具有准二维结构，也在波矢 $(\pi, \pi, 0)$ 附近出现费米面嵌套。

3.4. $\text{LaO}_{0.5}\text{F}_{0.5}\text{Bi}(\text{S}_{0.5}\text{Se}_{0.5})_2$ 的电子结构

对于 $\text{LaO}_{0.5}\text{F}_{0.5}\text{Bi}(\text{S}_{0.5}\text{Se}_{0.5})_2$ ，我们采用两种不同的方法建立原胞，分别研究它们的能带结构、态密度和费米面。为了方便讨论，我们将替代 Se1 的 S 称为 S1，替代 Se2 的 S 称为 S2。S 替代 Se1 建立原胞模型如图 6(a)所示，S 替代 Se2 建立原胞模型如图 6(b)所示。以下我们进行分别讨论。

沿着高对称点的连线 Z-A-M- Γ -R-X- Γ ，我们计算了晶体结构 6(a)对应的能带和态密度，结果如图 7(a)所示，费米能级处的态密度主要来源于 Bi-6p 轨道，此时费米能级处的态密度等于 2.244 eV^{-1} 。计算费米面如图 7(b)所示。

同时我们计算了晶体结构 6(b)对应的能带结构、态密度如图 8(a)所示。发现费米能级上移，有四条能带穿过费米能级，费米能级处的态密度主要来源于 Bi-6p 轨道，此时费米能级处的态密度大小为 2.111 eV^{-1} 。计算费米面如图 8(b)所示，有四条能带穿过费米能级，与能带计算一致。与图 7(b)相比，在 R-X 连线出现小的费米面，同时 Z-A 连线的中点附近费米面由断开变为连续。S 替代 Se1 和 Se2 造成不同的能带结构，进一步表明 Se1 和 Se2 位置原子的不等价性。

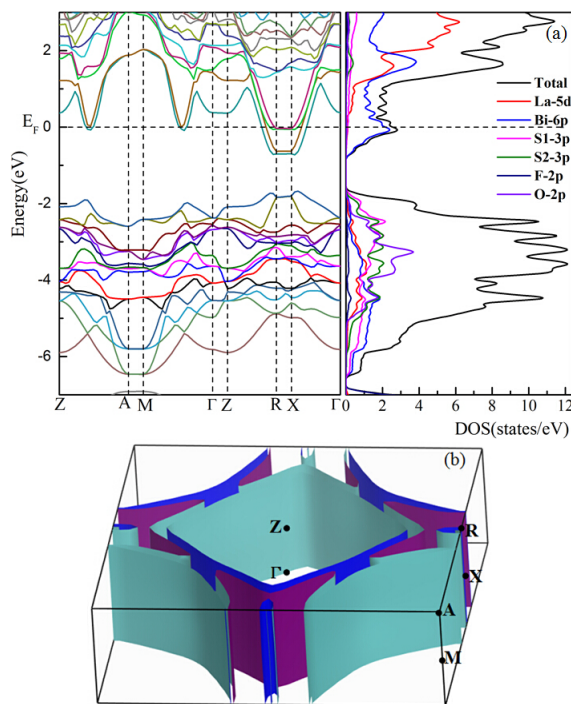


Figure 5. (a) Electronic band structure and DOS of $\text{LaO}_{0.5}\text{F}_{0.5}\text{BiS}_2$; (b) FS
图 5. (a) $\text{LaO}_{0.5}\text{F}_{0.5}\text{BiS}_2$ 能带结构和态密度；(b) 费米面

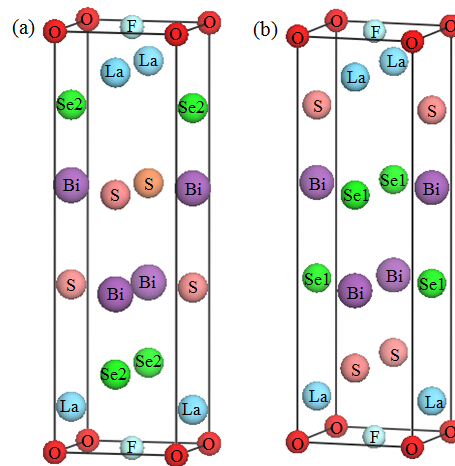


Figure 6. (a) Unit cell of $\text{LaO}_{0.5}\text{F}_{0.5}\text{Bi}(\text{S}_{0.5}\text{Se}_{0.5})_2$ by replacing Se1 with S; (b) Unit cell of $\text{LaO}_{0.5}\text{F}_{0.5}\text{Bi}(\text{S}_{0.5}\text{Se}_{0.5})_2$ by replacing Se2 with S
图 6. (a) S 替代 Se1 建立 $\text{LaO}_{0.5}\text{F}_{0.5}\text{Bi}(\text{S}_{0.5}\text{Se}_{0.5})_2$ 的原胞模型; (b) S 替代 Se2 建立 $\text{LaO}_{0.5}\text{F}_{0.5}\text{Bi}(\text{S}_{0.5}\text{Se}_{0.5})_2$ 的原胞模型

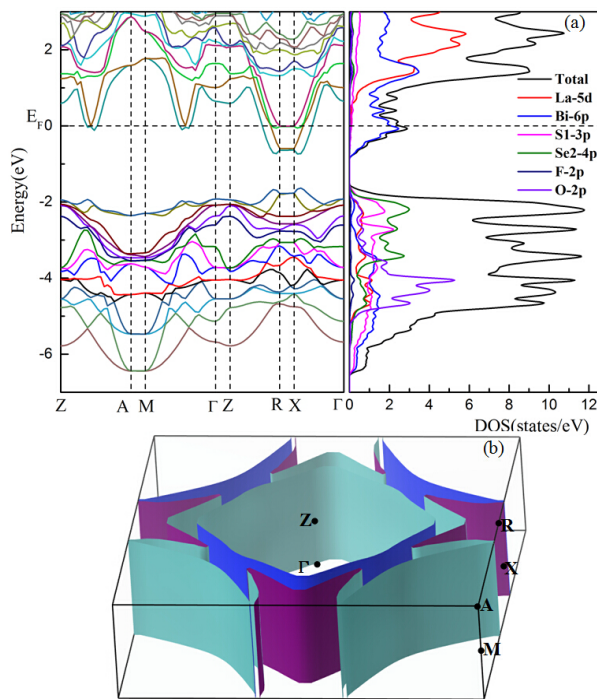


Figure 7. (replace Se1 with S) (a) Electronic band structure and DOS of $\text{LaO}_{0.5}\text{F}_{0.5}\text{Bi}(\text{S}_{0.5}\text{Se}_{0.5})_2$ and (b) FS
图 7. (S 替代 Se1) (a) $\text{LaO}_{0.5}\text{F}_{0.5}\text{Bi}(\text{S}_{0.5}\text{Se}_{0.5})_2$ 的能带结构和态密度与 (b) 费米面

3.5. S 掺杂对费米面处态密度的影响

物质的许多物理特性都是由费米能级处态密度($N(E_F)$)大小决定, 因此我们计算了不同浓度 $S(x = 0 \sim 0.7)$ 掺杂 $\text{LaO}_{0.5}\text{F}_{0.5}\text{Bi}(\text{Se}_{1-x}\text{S}_x)_2$ 对 $N(E_F)$ 的影响, 计算中, 利用虚晶近似, 对于特定的 x , Se1 和 Se2 位置都被相同浓度的 S 替代。得到的结果如图 9 所示。我们可以看出, 在未掺杂时, 即 $\text{LaO}_{0.5}\text{F}_{0.5}\text{BiSe}_2$, $N(E_F)$

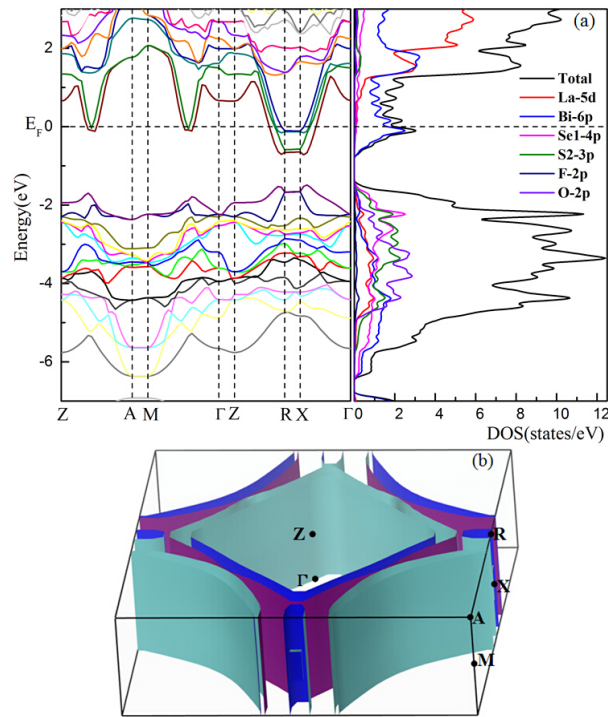


Figure 8. (replace Se2 with S) (a) Electronic band structure and DOS of $\text{LaO}_{0.5}\text{F}_{0.5}\text{Bi}(\text{S}_{0.5}\text{Se}_{0.5})_2$ and (b) FS

图 8. (S 替代 Se2) (a) $\text{LaO}_{0.5}\text{F}_{0.5}\text{Bi}(\text{S}_{0.5}\text{Se}_{0.5})_2$ 的能带结构和态密度与 (b) 费米面

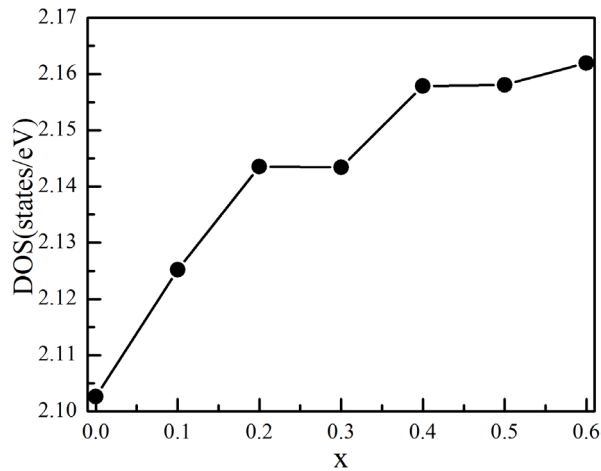


Figure 9. The DOS at Fermi energy with the increasing of S concentration

图 9. 费米面处态密度随 S 掺杂浓度 x 的变化

取值最小，等于 2.10263 states/eV/unit cell。在 $x = 0 \sim 0.6$ 之间，随着掺杂浓度的逐渐增加， $N(E_F)$ 总体一直保持增加的趋势，在 $x = 0.6 \sim 0.7$ 之间时， $N(E_F)$ 开始下降，当 $x = 0.6$ 时取得最大，等于 2.16195 states/eV/unit cell，计算结果与实验描绘的 $T_c \sim x$ 相图基本一致[14]。基于 BCS 理论， $N(E_F)$ 越大可以引起电声子耦合常数越大，进而引起 T_c 越高。由于 $N(E_F) \sim x$ 和实验 $T_c \sim x$ 相图的相似性，预示着 $\text{LaO}_{0.5}\text{F}_{0.5}\text{Bi}(\text{Se}_{1-x}\text{S}_x)_2$ 可能为电声耦合配对的常规超导体。

4. 结论

我们研究了不同浓度 S 掺杂 $\text{LaO}_{0.5}\text{F}_{0.5}\text{Bi}(\text{Se}_{1-x}\text{S}_x)_2$ 对晶格常数 a 、 c 和原胞体积 V 的影响, 发现随着 S 掺杂浓度的上升, a 、 c 与 V 都呈递减的趋势。然后我们计算了 $\text{LaO}_{0.5}\text{F}_{0.5}\text{BiSe}_2$ 超导体的电子结构和费米面, 发现 $\text{LaO}_{0.5}\text{F}_{0.5}\text{BiSe}_2$ 具有多带结构, 在费米能处的态密度主要是由 Bi-6p 轨道贡献, 费米面具有准二维结构。同时我们也计算了 $\text{LaO}_{0.5}\text{F}_{0.5}\text{BiS}_2$ 的电子结构, 发现它与 $\text{LaO}_{0.5}\text{F}_{0.5}\text{BiSe}_2$ 的电子结构非常相似。再次我们利用两种不同方法建立 $\text{LaO}_{0.5}\text{F}_{0.5}\text{Bi}(\text{S}_{0.5}\text{Se}_{0.5})_2$ 原胞模型, 分别计算了它们的电子结构, 发现两者费米面出现显著不同, 表明 Se1 和 Se2 位置原子的不等价性。最后我们研究了不同 S 掺杂浓度($x = 0 \sim 0.7$) 下 $\text{LaO}_{0.5}\text{F}_{0.5}\text{Bi}(\text{Se}_{1-x}\text{S}_x)_2$ 的 $N(E_F)$, 计算发现随着掺杂浓度的增大, 费米面处态密度先增大再减小, 在 $x = 0.6$ 时取得最大值, 与实验描绘的 $T_c \sim x$ 相图基本一致, 预示着 $\text{LaO}_{0.5}\text{F}_{0.5}\text{Bi}(\text{Se}_{1-x}\text{S}_x)_2$ 可能为电声耦合配对的常规超导体。

基金项目

国家自然科学基金(批准号: 11574108, 11104099, 11404155); 安徽省自然科学基金(批准号: 1408085QA12); 安徽省高等学校省级自然科学基金项目基金(批准号: KJ2015A120); 安徽省大学生创新训练计划项目基金(批准号: AH201310373143)资助。

参考文献 (References)

- [1] Mizuguchi, Y., Fujihisa, H., Gotoh, Y., Suzuki, K., Usui, H., Kuroki, K. and Miura, O. (2012) BiS₂-based layered superconductor Bi₄O₄S₃. *Physical Review B*, **86**, Article ID: 220510. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.86.220510>
- [2] Lin, X., Ni, X.X., Chen, B., Xu, X.F., Yang, X.X., Dai, J.H., Li, Y.K., Yang, X.J., Luo, Y.K., Tao, Q., Cao, G.H. and Xu, Z. (2013) Superconductivity induced by La doping in Sr_{1-x}La_xFBiS₂. *Physical Review B*, **87**, Article ID: 020504. <http://dx.doi.org/10.1103/physrevb.87.020504>
- [3] Lei, H.C., Wang, K.F., Abeykoon, M., Bozin, E.S. and Petrovic, C. (2013) New layered fluorosulfide SrFBiS₂. *Inorganic Chemistry*, **52**, 10685-10689. <http://dx.doi.org/10.1021/ic4018135>
- [4] Yazici, D., Huang, K., White, B.D., Jeon, I., Burnett, V.W., Friedman, A.J., Lum, I.K., Nallaiyan, M., Spagna, S. and Maple, M.B. (2013) Superconductivity induced by electron doping in La_{1-x}M_xOBiS₂ (M= Ti, Zr, Hf, Th). *Physical Review B*, **87**, Article ID: 174512. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.87.174512>
- [5] Demura, S., Mizuguchi, Y., Deguchi, K., Okazaki, H., Hara, H., Watanabe, T., Denholme, S.J., Fujioka, M., Ozaki, T., Fujihisa, H., Gotoh, Y., Miura, O., Yamaguchi, T., Takeya, H. and Takano, Y. (2013) New member of BiS₂-based Superconductor NdO_{1-x}F_xBiS₂. *Journal of the Physical Society of Japan*, **82**, Article ID: 033708. <http://dx.doi.org/10.7566/JPSJ.82.033708>
- [6] Xing, J., Li, S., Ding, X.X., Yang, H. and Wen, H.H. (2012) Superconductivity appears in the vicinity of semiconducting-like behavior in CeO_{1-x}F_xBiS₂. *Physical Review B*, **86**, Article ID: 214518. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.86.214518>
- [7] Awana, V.P.S., Kumar, A., Jha, R., Singh, S.K., Pal, A., Saha, J. and Patnaik, S. (2013) Appearance of superconductivity in layered LaO_{0.5}F_{0.5}BiS₂. *Solid State Communications*, **157**, 21-23. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ssc.2012.11.021>
- [8] Jha, R., Kumar, A., Singh, S.K. and Awana, V.P.S. (2013) Synthesis and superconductivity of New BiS₂ based superconductor PrO_{0.5}F_{0.5}BiS₂. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, **26**, 499-502. <http://dx.doi.org/10.1007/s10948-012-2097-9>
- [9] Yazici, D., Huang, K., White, B.D., Chang, A.H., Friedman, A.J. and Maple, M.B. (2013) Superconductivity of F-substituted LnOBiS₂ (Ln=La, Ce, Pr, Nd, Yb) compounds. *Philosophical Magazine*, **93**, 673-680. <http://dx.doi.org/10.1080/14786435.2012.724185>
- [10] Mizuguchi, Y., Demura, S., Deguchi, K., Takano, Y., Fujihisa, H., Gotoh, Y., Izawa, H. and Miura, O. (2012) Superconductivity in novel BiS₂-based layered superconductor LaO_{1-x}F_xBiS₂. *Journal of the Physical Society of Japan*, **81**, Article ID: 114725. <http://dx.doi.org/10.1143/JPSJ.81.114725>
- [11] Takahashi, H., Igawa, K., Arii, K., Kamihara, Y., Hirano, M. and Hosono, H. (2008) Superconductivity at 43 K in an iron-based layered compound LaO_{1-x}F_xFeAs. *Nature*, **453**, 376-378. <http://dx.doi.org/10.1038/nature06972>
- [12] Krzton-Maziopa, A., Guguchia, Z., Pomjakushina, E., Pomjakushin, V., Khasanov, R., Luetkens, H., Biswas, P.K.,

- Amato, A., Keller, H. and Conder, K. (2014) Superconductivity in a new layered bismuth oxyselenide: $\text{LaO}_{0.5}\text{F}_{0.5}\text{BiSe}_2$. *Journal of Physics: Condensed Matter*, **26**, Article ID: 215702. <http://dx.doi.org/10.1088/0953-8984/26/21/215702>
- [13] Feng, Y.Q., Ding, H.C., Du, Y.P., Wan, X.G., Wang, B.G., Savrasov, S.Y. and Duan, C.G. (2014) Electron-phonon superconductivity in $\text{LaO}_{0.5}\text{F}_{0.5}\text{BiSe}_2$. *Journal of Applied Physics*, **115**, Article ID: 233901. <http://dx.doi.org/10.1063/1.4883755>
- [14] Hiroi, T., Kajitani, J., Omachi, A., Miura, O. and Mizuguchi, Y. (2015) Evolution of superconductivity in BiS_2 -based superconductor $\text{LaO}_{0.5}\text{F}_{0.5}\text{Bi}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)$. *Journal of the Physical Society of Japan*, **84**, Article ID: 024723. <http://dx.doi.org/10.7566/JPSJ.84.024723>
- [15] Milman, V., Winkler, B., White, J.A., Packard, C.J., Payne, M.C., Akhmatkaya, E.V. and Nobes, R.H. (2000) Electronic structure, properties, and phase stability of inorganic crystals: A pseudopotential plane-wave study. *International Journal of Quantum Chemistry*, **77**, 895. [http://dx.doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-461X\(2000\)77:5<895::AID-QUA10>3.0.CO;2-C](http://dx.doi.org/10.1002/(SICI)1097-461X(2000)77:5<895::AID-QUA10>3.0.CO;2-C)
- [16] Payne, M.C., Teter, M.P., Allan, D.C. and Arias, T.A. (1992) Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients. *Reviews of Modern Physics*, **64**, 1045. <http://dx.doi.org/10.1103/RevModPhys.64.1045>
- [17] Vanderbilt, D. (1990) Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. *Physical Review B*, **41**, 7892(R). <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.41.7892>
- [18] Perdew, J.P., Burke, K. and Ernzerhof, M. (1996) Generalized gradient approximation made simple. *Physical Review Letters*, **77**, 3865. <http://dx.doi.org/10.1103/physrevlett.77.3865>