

Влияние высокого давления на электрон-фононное взаимодействие и сверхпроводимость в ZrN и HfN

Е. Г. Максимов¹⁾, Ш. Ван²⁾+, М. В. Магницкая*, С. В. Эберт

Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, 119991 Москва, Россия

⁺Institute of Metal Research, 110016 Shenyang, P. R. China

* Институт физики высоких давлений им. Л.Ф. Верещагина РАН, 142190 Троицк, Московская обл., Россия

Поступила в редакцию 24 марта 2008 г.

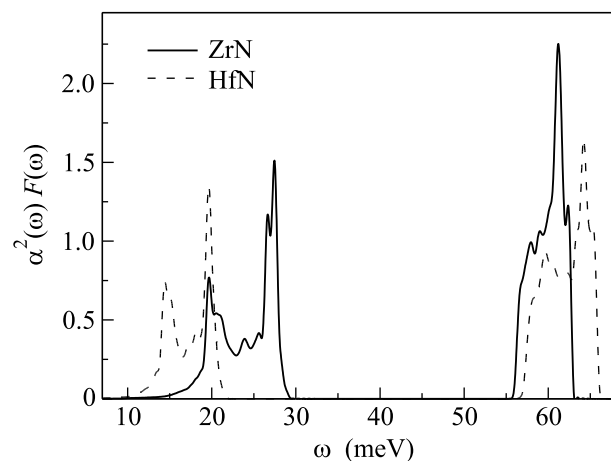
Выполнены первопринципные расчеты сверхпроводящих свойств нитридов циркония и гафния при нормальном и высоком давлениях. Результаты для ZrN хорошо согласуются с имеющимися данными туннельных экспериментов и измерениями барической производной критической температуры T_c . Показано, что в этих соединениях понижение T_c при сжатии происходит в основном за счет возрастания фононных частот.

PACS: 63.20.Kr, 74.62.-c, 74.70.Ad

Электрон-фононное взаимодействие (ЭФВ) и сверхпроводимость в карбидах и нитридах переходных металлов уже давно являются объектом интенсивных экспериментальных и теоретических исследований [1]. Например, недавно было опубликовано несколько первопринципных расчетов фононных частот и ЭФВ в карбидах и нитридах с кубической структурой $B1$ (типа NaCl) [2–7]. Насколько нам известно, первопринципные расчеты ЭФВ и критической температуры сверхпроводящего перехода T_c в подобных соединениях при высоких давлениях проводились только в наших работах [4, 7] для кубических карбидов NbC и YC до $p \sim 1.5$ Мбар. Однако стехиометрический карбид YC со структурой $B1$ пока не синтезирован, а для NbC отсутствуют экспериментальные данные о поведении фононных спектров под давлением. Зависимость $T_c(p)$ для NbC измерялась только при малых давлениях (см. ссылку [10] в работе [8]), и результаты наших расчетов, демонстрирующие монотонное понижение T_c при сжатии, не противоречат этим данным. Недавно были экспериментально исследованы [8] рамановские спектры нитридов ZrN, HfN и NbN, также в структуре $B1$, при нормальном и высоком давлениях, и на основе экспериментальной информации дана феноменологическая оценка барической зависимости T_c . Мы рассчитали фононные спектры, спектральную плотность ЭФВ (функцию Элиашберга) и T_c для кубических нитридов ZrN и HfN в интервале давлений, исследованном в [8]. В этом

кратком сообщении мы представляем результаты наших расчетов T_c и ее барической производной. Подробное изложение расчетов уравнений состояния, фононных спектров и их зависимости от давления, а также методики вычислений будут опубликованы позднее. Здесь мы лишь упомянем, что для расчета фононных спектров и ЭФВ использовался метод линейного отклика в теории функционала плотности. Вычисления проводились с помощью программного комплекса FP-LMTO, который подробно описан в [2, 4, 9–11].

Обсудим кратко результаты наших расчетов ЭФВ в ZrN и HfN при нормальном давлении. На рисунке



Функция Элиашберга для ZrN и HfN при нормальном давлении

изображены вычисленные нами функции Элиашберга $\alpha^2(\omega)F(\omega)$, где $F(\omega)$ — плотность состояний фо-

¹⁾e-mail: maksimov@ipi.ru

²⁾S. Q. Wang.

нонов, а $\alpha^2(\omega)$ – функция, описывающая ЭФВ. Низкочастотный пик функции $\alpha^2(\omega)F(\omega)$, примерно от 10 до 30 мэВ, отвечает взаимодействию электронов с акустическими колебаниями, а высокочастотный при $55 < \omega < 67$ мэВ – с оптическими. Функции $\alpha^2(\omega)F(\omega)$ для ZrN и HfN по форме очень похожи друг на друга. Акустический пик для HfN сдвинут в область меньших частот из-за большей массы атома Hf по сравнению с Zr. Оптический пик, связанный, в основном, с колебаниями легких атомов N, в случае HfN несколько сдвинут в область больших частот, как и в других расчетах и экспериментах.

Для ZrN имеются экспериментальные данные [12] по функции Элиашберга (ФЭ), полученные из анализа вольт-амперных характеристик туннельного тока в сверхпроводящем состоянии. Сравнивая вычисленную нами ФЭ для ZrN с полученной в результате решения обратной задачи методом Макмиллана–Роуэлла (см. рис.4 в [12]), видим, что низкочастотная часть ФЭ практически идеально согласуется с экспериментом. Совпадают не только положения особенностей при 14 и 20 мэВ, связанных, соответственно, с поперечными и продольными акустическими колебаниями, но и величина константы взаимодействия электронов с акустическими модами λ_{ac} :

$$\lambda_{ac} = 2 \int_0^{\omega_c} \frac{d\omega}{\omega} \alpha^2(\omega) F(\omega). \quad (1)$$

Здесь ω_c – произвольная энергия в области щели, разделяющей акустическую и оптическую части ФЭ. Наш расчет дает для λ_{ac} значение 0.47, а эксперимент [12] – 0.44. Отметим хорошее согласие с этими результатами величины $\lambda_{ac} = 0.45$, полученной в первопринципном расчете [6]. Расчетное положение оптического пика $\omega_{op} \approx 60$ мэВ также очень хорошо совпадает с экспериментом, в то время как в расчете [6] этот пик сдвинут в область более высоких энергий примерно на 4 мэВ (см. рис.3 в [6]). Вычисленная константа связи с оптическими фононами

$$\lambda_{op} = 2 \int_{\omega_c}^{\infty} \frac{d\omega}{\omega} \alpha^2(\omega) F(\omega) \quad (2)$$

составляет 0.25, что заметно отличается от экспериментального значения $\lambda_{op} = 0.18$. Анализируя причины этого расхождения, отметим следующее. Как известно, ФЭ определяется из разности туннельной плотности состояний $N(\omega) = \omega/[\omega^2 - \Delta^2(\omega)]^{1/2}$ и плотности состояний в модели БКШ $N_{BCS}(\omega) = \omega/(\omega^2 - \Delta^2)^{1/2}$, где Δ – сверхпроводящая щель. При высоких энергиях точность определения функции

$\alpha^2(\omega)F(\omega)$ зависит от малости отношения $\Delta^2(\omega)/\omega^2$. Известно также, что на эту точность могут оказывать сильное влияние шумы туннельного тока. Кроме того, процедура восстановления константы λ методом Макмиллана–Роуэлла неоднозначна, поскольку в этом методе отсутствует независимое определение кулоновского псевдопотенциала μ^* . Некоторая неточность использованной процедуры Макмиллана–Роуэлла отмечается и в самой работе [12], где указано, что на графике второй производной туннельного тока $\partial^2 I / \partial V^2$, которая непосредственно связана с функцией $\alpha^2(\omega)F(\omega)$, наблюдается небольшое расщепление оптического пика на два, отвечающих поперечным и продольным модам (см. рис.3 в [12]). Однако в окончательной ФЭ подобное расщепление отсутствует (см. рис.4 в [12]). Как видно из рисунка, вычисленная нами ФЭ для ZrN имеет слабо выраженную двухпиковую структуру (в виде плеча), а в случае HfN двухпиковость выражена еще более явно. Отметим, что в расчете [6] двухпиковая структура оптической части ФЭ отсутствует как для ZrN, так и для HfN, а вычисленное значение $\lambda_{op} = 0.20$ для ZrN также меньше, чем в нашем расчете. Мы не можем однозначно указать причину примерно 25%-ного расхождения значений λ_{op} в нашем расчете и в работе [6] (для полной константы $\lambda = \lambda_{ac} + \lambda_{op}$ отличие составляет менее 10%). Все же мы склонны считать наш расчет ЭФВ более точным, поскольку использованный нами прямой первопринципный метод вычисления ЭФВ неоднократно применялся в расчетах различных металлов и соединений [9, 11], для которых было получено очень хорошее согласие теоретических результатов с экспериментами. Можно указать также на нашу работу [7], в которой вычислены кинетические и оптические свойства NbC, связанные с ЭФВ, и получено очень хорошее согласие с экспериментальными данными. Использованная нами программа FP-LMTO также была успешно применена для расчета различных физических свойств MgB₂ [13]).

На основе полученных электронных и фононных спектров мы рассчитали T_c и ее изменение при сжатии. Для этого мы решили непосредственно уравнение Элиашберга, используя вычисленную нами из первых принципов ФЭ. Напомним, что в теории функционала плотности отсутствует обоснованная процедура расчета кулоновского псевдопотенциала μ^* даже при $p = 0$. Поэтому, как это обычно делается в первопринципных расчетах критической температуры T_c , мы определили параметр μ^* так, чтобы вычисленная T_c совпадала с экспериментальной. В результате при $p = 0$ мы получили $\mu^* = 0.141$ для

Таблица 1

Вычисленные барические производные T_c в сравнении с оценками [8]. Остальные величины описаны в основном тексте

	ZrN		HfN	
	наш расчет	работа [8]	наш расчет	работа [8]
γ_G	2.37	1.64	1.67	3.03
φ	2.49	1.64	1.65	4.15
dT_c/dp , К/ГПа	-0.18	-0.13	-0.085	-0.24

ZrN и $\mu^* = 0.134$ для HfN, что несколько превышает обычно используемое для металлов значение 0.11. Отметим, однако, что еще большее значение μ^* было получено для NbC в наших работах [4, 7] и в работе [5]. Полученные значения μ^* затем применялись для расчета изменения T_c при сжатии, при этом мы не учитывали зависимость μ^* от давления (см. ниже). Решив уравнение Элиашберга для $p = 0$, где наша расчетная T_c совпадает с экспериментом, а также при $p = 2$ ГПа для ZrN и 5 ГПа для HfN, мы вычислили T_c и ее барическую производную. Полученные значения $dT_c/dp = -0.188$ К/ГПа для ZrN и -0.085 К/ГПа для HfN существенно отличаются от приведенных в статье [8], особенно для HfN.

Рассмотрим причины этого расхождения, используя следующую приближенную формулу:

$$T_c = \frac{\omega_{ln}}{1.4} \exp\left(-\frac{1 + \lambda}{\lambda - \mu^*(1 + 0.62\lambda)}\right), \quad (3)$$

где

$$\omega_{ln} = \frac{2}{\lambda} \int_0^\infty \alpha^2(\omega) F(\omega) \ln(\omega) d\omega.$$

Точность формулы (3) вполне достаточна для этой цели: например, при $p = 0$ она дает для ZrN $T_c = 9.73$ К, что близко к $T_c = 10$ К, полученной из решения уравнения Элиашберга с $\mu^* = 0.141$. Для барической производной T_c получаем

$$\frac{dT_c}{dp} = \frac{T_c}{B_0} \left\{ \gamma_G - \frac{\lambda(1 + 0.38\mu^*)}{[\lambda - \mu^*(1 + 0.62\lambda)]^2} \varphi \right\}. \quad (4)$$

Здесь $\gamma_G = -\partial \ln \omega_{ln} / \partial \ln V$ и $\varphi = \partial \ln \lambda / \partial \ln V$. При записи выражения (4) мы пренебрегли изменением μ^* при сжатии, считая его малым. Напротив, в [8] учитывалась производная $\partial \ln \mu^* / \partial \ln V$, которая оценивалась в простейшем приближении почти свободных электронов. При этом ее вклад в dT_c/dp как для ZrN, так и для HfN оказался на порядок меньше, чем от слагаемых с γ_G и φ . В табл. 1 приведены значения dT_c/dp , вычисленные по формуле (4), а также производные γ_G и φ в сравнении с феноменологическими оценками [8]. Экспериментальная производная

dT_c/dp , измеренная при малых давлениях, составляет -0.17 К/ГПа (см. ссылку [10] в работе [8]).

Из табл. 1 видно, что теоретическая производная dT_c/dp хорошо согласуется с экспериментом по ZrN, в то время как оценки [8] дают заметно отличающиеся значения. В случае ZrN это расхождение можно объяснить различиями в определении предэкспоненты ω_{ln} в (3) и, соответственно, γ_G в (4), несколько отличающимися уравнениями состояния и т. п. Однако в случае HfN, для которого нет экспериментальных данных по $T_c(p)$, вычисленная нами производная dT_c/dp в три раза меньше значения, полученного в [8]. В основном это отличие связано со вторым слагаемым в формуле (4), описывающим изменение константы λ при сжатии.

Наш расчет производных γ_G и φ показывает, что для ZrN и HfN они отличаются примерно на 30%, то есть поведение сверхпроводящих свойств этих нитридов под давлением должно быть сходным. Отличия связаны с различными удельными объемами V_0 , модулями сжатия B_0 и матричными элементами ЭФВ. Тот факт, что в обоих нитридах $\gamma_G \approx \varphi$, показывает, что уменьшение константы λ при сжатии связано в основном не с матричными элементами ЭФВ, а с возрастанием фононных частот. В этом можно убедиться и более прямым способом, используя выражение, разделяющее константу связи на электронный и фононный факторы [14].

Известно, что для бинарных соединений типа AB с существенно отличающимися массами ионов M_A и M_B константу λ можно записать как (см., например, работу [7] и ссылки в ней)

$$\lambda = \lambda_{ac} + \lambda_{op} = \frac{\eta_A}{M_A \langle \omega_A^2 \rangle} + \frac{\eta_B}{M_B \langle \omega_B^2 \rangle}. \quad (5)$$

Здесь η_i – параметр Хопфилда (электронный фактор, не зависящий от фононного спектра), который рассчитывался по формуле

$$\frac{\eta_i}{M_i} = 2 \int \omega \alpha^2(\omega) F(\omega) d\omega, \quad (6)$$

где индекс i нумерует типы атомов. Как и в формулах (1) и (2) для λ_{ac} и λ_{op} , интегрирование для η_A/M_A производится от 0 до ω_c , а для η_B/M_B – от ω_c до ∞ . Логарифмические производные электронного η_i и фононного $M_i\langle\omega_i\rangle^2$ факторов приведены в табл. 2. Видно, что в обоих нитридах электронные факторы возрастают при сжатии. Таким образом, уменьшение λ с ростом p происходит из-за увеличения знаменателя $M_i\langle\omega_i\rangle^2$, то есть именно за счет возрастания фононных частот.

Таблица 2

Вычисленные параметры, определяющие поведение константы λ при сжатии

Атом	ZrN		HfN	
	Zr	N	Hf	N
$\partial \ln \eta_i / \partial \ln V$	-0.92	-1.78	-1.49	-1.66
$\partial \ln (M_i \langle \omega_i \rangle^2) / \partial \ln V$	-4.02	-4.25	-3.34	-3.22

В заключение отметим, что мы рассчитали из первых принципов электрон-фононное взаимодействие, критическую температуру T_c и их изменение под действием давления в кубических нитридах ZrN и HfN. Получено разумное согласие с другими теоретическими работами, в которых эти нитриды рассчитывались при нормальном давлении. Наши результаты для нитрида циркония ZrN, подробно исследованного экспериментально, хорошо согласуются с туннельными данными и с измерениями барической производной dT_c/dp . Понижение T_c при сжатии в ZrN и HfN происходит в основном за счет возрастания фононных частот. Отметим, что при $p > 10$ ГПа зависимость $T_c(p)$ становится нелинейной с замедлением падения T_c . Результаты наших расчетов зависимости T_c от давления будут подробно опубликованы позднее.

Авторы выражают благодарность Программе поддержки ведущих научных школ России, научным программам Президиума РАН и Отделения физических наук РАН, Российскому фонду фундаментальных исследований (гранты ## 06-02-16978, 07-02-00280, 08-02-00757), а также РФФИ-ГФЕН (грант # 05-02-39012). С.В.Э. благодарен за поддержку Landau Scholarship (Forschungszentrum, Jülich, Germany). Численные расчеты выполнены на вычислительной технике Межведомственного суперкомпьютерного центра РАН.

1. W. Weber, in *The Electronic Structure of Complex Systems*, Eds. P. Phariseau and W.M. Temmerman, Plenum Press: New York, 1995, p. 345.
2. S. Y. Savrasov, Phys. Rev. B **54**, 16470 (1996).
3. R. Bauer, A. Y. Liu, and D. Strauch, Physica B **263–264**, 452 (1999).
4. Е. Г. Максимов, М. В. Магницкая, С. В. Эберт и др., Письма в ЖЭТФ **80**, 623 (2004).
5. E. I. Isaev, A. Ahuja, S. I. Simak et al., Phys. Rev. B **72**, 064515 (2005).
6. R. Heid, K.-P. Bohnen, B. Renker et al., Phys. Rev. B **71**, 092302 (2005).
7. E. G. Maksimov, S. V. Ebert, M. V. Magnitskaya et al., ЖЭТФ **132**, 731 (2007).
8. X.-J. Chen, V. V. Struzhkin, S. Kung et al., Phys. Rev. B **70**, 014501 (2004).
9. S. Y. Savrasov and D. Y. Savrasov, Phys. Rev. B **54**, 16487 (1996).
10. <http://www.physics.ucdavis.edu/~savrasov/>.
11. Е. Г. Максимов, Д. Ю. Саврасов, С. Ю. Саврасов, УФН **167**, 353 (1997).
12. J. Geerk, G. Linker, and R. Smithey, Phys. Rev. Lett. **57**, 3284 (1986).
13. Y. Kong, O. V. Dolgov, O. Jepsen et al., Phys. Rev. B **64**, 020501 (2001).
14. J. J. Hopfield, Phys. Rev. B **86**, 443 (1969).