

Электронные свойства новых сверхпроводников $\text{Ca}(\text{Al}_x\text{Si}_{1-x})_2$ и $\text{Sr}(\text{Ga}_x\text{Si}_{1-x})_2$ в кристаллическом и нанотубулярном состояниях

И. Р. Шейн¹⁾, В. В. Ивановская, Н. И. Медведева, А. Л. Ивановский

Институт химии твердого тела Уральского отделения РАН 620219 Екатеринбург, Россия

Поступила в редакцию 26 июня 2002 г.

После переработки 8 июля 2002 г.

Первопринципным полнопотенциальным методом ЛМТО изучена зонная структуры новых слоистых (типа AlB_2) сверхпроводников $\text{Ca}(\text{Al}_x\text{Si}_{1-x})_2$ и $\text{Sr}(\text{Ga}_x\text{Si}_{1-x})_2$. Показано, что сверхпроводящие свойства тройных силицидов обусловлены высокой плотностью $(\text{Ca},\text{Sr})d$ -состояний вблизи уровня Ферми, а рост T_C при переходе $\text{Sr}(\text{Ga}_x\text{Si}_{1-x})_2 \rightarrow \text{Ca}(\text{Al}_x\text{Si}_{1-x})_2$ связан с увеличением фоннных частот вследствие уменьшения массы атомов. Выполнено моделирование электронных свойств гипотетических (11,11) и (20,0) CaAlSi и SrGaSi нанотрубок. При переходе от кристаллического к нанотубулярному состоянию силицидные системы сохраняют металлоподобные свойства. Методами получения силицидных нанотрубок могут стать темплатный и метод “свертки пленок”.

PACS: 71.20.Cf, 71.45.Nt, 71.90.+q

Среди новых сверхпроводников (СП) с широким диапазоном потенциальных применений в различных областях материаловедения и технологий в последний период особое внимание привлекают две группы материалов. Одна из них – квазиодномерные (1D) нанотубулярные системы. Их наиболее известными представителями являются углеродные нанотрубки (НТ) [1, 2], для которых недавно обнаружен сверхпроводящий переход ($T_C \sim 0.55$ К) [3, 4], дана теоретическая интерпретация эффекта [5].

Вторую группу перспективных СП материалов составляют квазидвумерные (2D) бескислородные фазы, исследования которых активизированы открытием в 2001 г. [6] критического перехода в MgB_2 ($T_C \sim 40$ К). Установлено (обзоры [7,8]), что определяющую роль в механизме спаривания играют $2p_{x,y}$ -зоны дырочного типа в плоскостях графитоподобных сеток атомов бора. Этот фундаментальный результат определил основное направление текущего поиска новых сверхпроводников, который проводят среди слоистых (типа AlB_2) систем.

Как известно, подавляющее большинство неуглеродных НТ синтезировано (и предсказано) для веществ или соединений, имеющих, подобно углероду, 2D кристаллические модификации (обзор [9]). Поэтому AlB_2 – подобные фазы могут, в свою очередь, явиться основой для создания нового класса неорганических нанотрубок – потенциальных СП. На эту возможность обратил внимание автор [10], кото-

рым методом молекулярной механики MM^+ выполнил моделирование структурных и энергетических параметров ряда НТ из MgB_2 и ZrB_2 . Электронное строение серии нанотрубок MgB_2 , AlB_2 , ScB_2 , TiB_2 и LiBC и композитной трубки (6,6) AlB_2 и (12,12) MgB_2 изучено в [11].

Одним из замечательных результатов последнего периода явился синтез первых представителей нового класса слоистых сверхпроводников – тройных силицидов $\text{Sr}(\text{Ga}_x\text{Si}_{1-x})_2$ ($T_C \sim 3.5$ К) [12] и $\text{Ca}(\text{Al}_x\text{Si}_{1-x})_2$ ($T_C \sim 7.7$ К) [13], изоструктурных СП MgB_2 . Их гексагональную подрешетку образуют щелочноземельные металлы ($\text{ШЗМ} = \text{Ca}, \text{Sr}$), графитоподобные сетки – атомы (Ga,Si) или (Al,Si). Измерения намагниченности и электропроводности показали, что эти силициды являются сверхпроводниками II рода [12, 13].

В настоящей работе мы сообщаем результаты детальных исследований параметров зонной структуры новых AlB_2 -подобных тройных силицидов, ответственных за их СП свойства, а также проводим моделирование их гипотетических 1D модификаций, электронные свойства которых анализируем на примере нехиральных зубчатых (*armchair*) (11,11) и зигзагообразных (*zig-zag*) (20,0) нанотрубок.

Кристаллические силициды изучены скалярно-релятивистским полнопотенциальным методом ЛМТО (FP-LMTO) [14,15]. В модели 12-атомных сверхячеек рассмотрены составы $\text{Sr}(\text{Ga}_x\text{Si}_{1-x})_2$, $x = 0.375, 0.5$ и 0.625 и $\text{Ca}(\text{Al}_{0.5}\text{Si}_{0.5})_2$. Зонная структура НТ формальной стехиометрии $\text{Sr}(\text{Ga}_{0.5}\text{Si}_{0.5})_2$ и

¹⁾e-mail: shein@ihim.uran.ru

Полные и орбитальные плотности состояний на уровне Ферми ($N(E_F)$, 1/эВ) для $\text{Ca}(\text{Al}_{0.5}\text{Si}_{0.5})_2$ и $\text{Sr}(\text{Ga}_x\text{Si}_{1-x})_2$. FP-LMTO расчеты

Орбиталь	$\text{Ca}(\text{Al}_{0.5}\text{Si}_{0.5})_2$	$\text{Sr}(\text{Ga}_x\text{Si}_{1-x})_2$		
		$x = 0.375$	$x = 0.5$	$x = 0.625$
Ca(Sr)-s	0.030	0.060	0.051	0.059
Ca(Sr)-p	0.096	0.041	0.010	0.124
Ca(Sr)-d	0.662	0.782	0.516	1.208
Al(Ga)-s	0.023	0.033	0.025	0.016
Al(Ga)-p	0.101	0.076	0.059	0.297
Al(Ga)-d	0.033	0.029	0.015	0.030
Si-s	0.023	0.097	0.026	0.010
Si-p	0.116	0.208	0.086	0.162
Si-d	0.044	0.052	0.034	0.040
Полная	1.128	1.378	0.822	1.946

$\text{Ca}(\text{Al}_{0.5}\text{Si}_{0.5})_2$ изучена зонным методом сильной связи с параметризацией матричных элементов по схеме PMX [16].

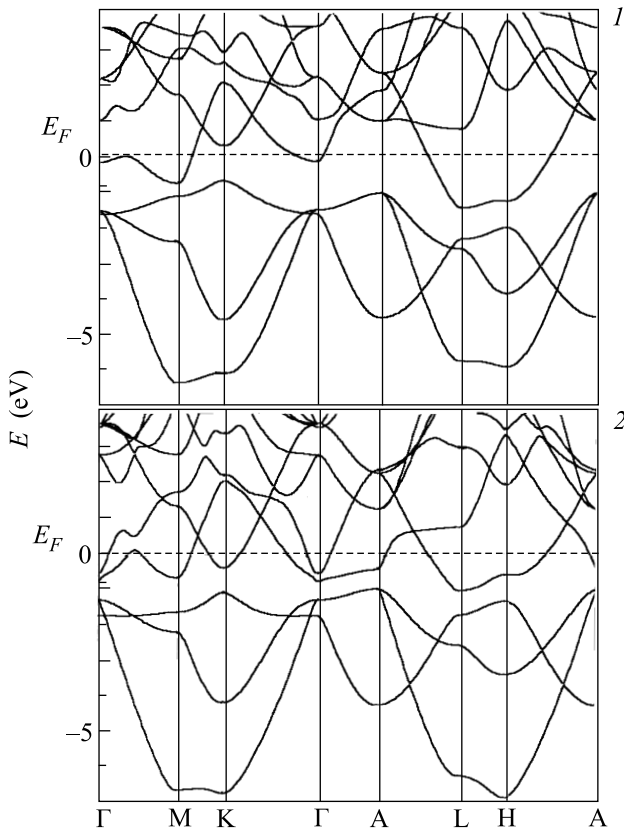


Рис.1. Энергетические зоны: 1 – $\text{Ca}(\text{Al}_{0.5}\text{Si}_{0.5})_2$ и 2 – $\text{Sr}(\text{Ga}_{0.5}\text{Si}_{0.5})_2$. FP-LMTO расчеты

Энергетические зоны и плотности состояний (ПС) силицидов приведены на рис.1, 2. Их особенности обсудим на примере $\text{Ca}(\text{Al}_{0.5}\text{Si}_{0.5})_2$. Его валентная

зона (ВЗ) определяется (Al,Si)3p-состояниями, которые образуют четыре $\sigma(3p_{x,y})$ - и две $\pi(3p_z)$ -зоны с существенно различными дисперсионными зависимостями $E(k)$. Для $3p_{x,y}$ -зон дисперсия $E(k)$ максимальна в направлении $k_{x,y}$ (Γ -K). Эти зоны отражают 2D-распределение (Al,Si)3p-состояний в графитоподобных сетках и формируют псевдоплоские участки в направлении k_z (Γ -A). В $2p_{x,y}$ -зоны вносят вклад в ПС по всей ширине ВЗ с максимумом вблизи ~ 2.6 эВ ниже E_F . (Al,Si) p_z -состояния (ответственны за межслоевые связи) имеют значительную дисперсию в направлении k_z (Γ -A). $\sigma(3p_{x,y})$ - и $\pi(3p_z)$ -зоны пересекаются в точке Γ зоны Бриллюэна (ЗБ). Важно, что (Al,Si)3p-зоны расположены ниже E_F и не содержат дырочных состояний, как и в изоэлектронном силициду $\text{Ca}(\text{Al}_{0.5}\text{Si}_{0.5})_2$ (электронная концентрация (эк) = 9e/форм.ед.) дибориде алюминия, который не является СП [7, 8].

Основной вклад в ПС на уровне Ферми $N(E_F)$ $\text{Ca}(\text{Al}_{0.5}\text{Si}_{0.5})_2$ вносят Ca3d-состояния ($\sim 59\%$), определяющие строение верхнего края ВЗ и проводимость (электронного типа) данной фазы. Вклады в $N(E_F)$ (Al,Si)3p-состояний не превышают ~ 9 и 10%, соответственно, табл. 1.

При общем подобии зонной структуры $\text{Ca}(\text{Al}_x\text{Si}_{1-x})_2$ и $\text{Sr}(\text{Ga}_x\text{Si}_{1-x})_2$ их отличия связаны с изменением типа внутри- и межслоевых взаимодействий и проявляются в: (i) увеличении дисперсии σ -, π -зон в направлениях A-L-H; (ii) энергетическом разделении этих зон в точке Γ и (iii) появлении новых занятых состояний смешанного Sr4d-Ga4p-Si3p-типа вблизи точек K, Γ и A ЗБ, рис.1. Общая ширина ВЗ $\text{Sr}(\text{Ga}_x\text{Si}_{1-x})_2$ увеличивается на ~ 1.4 эВ. Основной вклад в $N(E_F)$ вносят d-состояния ПЗМ.

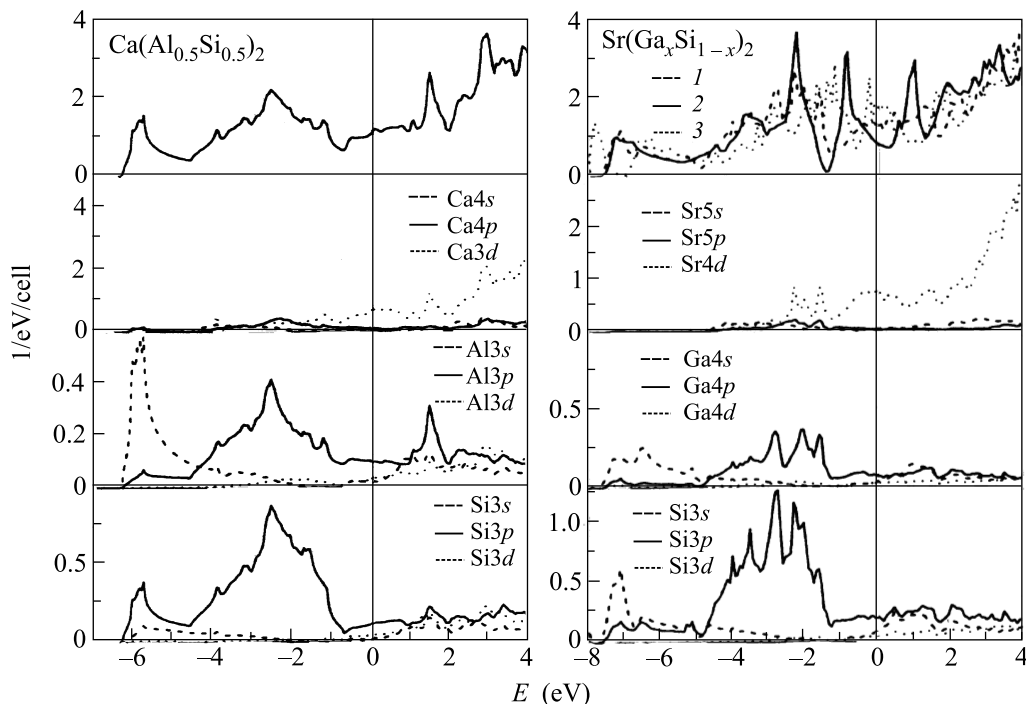


Рис.2. Полные (верху) и парциальные плотности состояний $\text{Ca}(\text{Al}_{0.5}\text{Si}_{0.5})_2$ и $\text{Sr}(\text{Ga}_x\text{Si}_{1-x})_2$ для $x = 0.375$ (1), 0.5 (2) и 0.625 (3)

Таким образом, зонная структура AlB_2 -подобных силицидов имеет ряд принципиальных отличий от СП MgB_2 , которые заключаются в: (i) заполнении связывающих $p_{x,y}$ -зон и отсутствии дырочных σ -состояний, (ii) росте ковалентных взаимодействий между слоями (Al,Si) или (Ga,Si) и металла (за счет гибридизации $p-d$ -состояний), (iii) изменении орбитального состава $N(E_F)$, где основной вклад вносят d -состояния ПЗМ. Последнее характерно для широкого класса низкотемпературных СП – металлоподобных соединений p - и d -элементов (NbN , V_3Si и т.д.) [17], для которых величины T_C могут быть описаны формулой Мак-Миллана: $T_C \approx \langle \omega \rangle \exp\{f(\lambda)\}$, где $\langle \omega \rangle$ – усредненная фононная частота (обратно пропорциональна массе атомов M), λ – константа электрон-фононного взаимодействия ($\lambda = N(E_F) \langle I^2 \rangle / \langle M\omega^2 \rangle$, $\langle I^2 \rangle$ – электрон-ионный матричный элемент, величина $\langle M\omega^2 \rangle$ не зависит от массы и определяется силовыми константами). Согласно [12,13], $T_C(\text{Ca}(\text{Al}_{0.5}\text{Si}_{0.5})_2) = 7.7 \text{ K} > T_C(\text{Sr}(\text{Ga}_{0.37}\text{Si}_{0.63})_2) = 3.5 \text{ K}$. Полученные нами величины $N(E_F)$ для близких по составам силицидов оказываются сравнимыми (меняются на $\sim 18\%$), но находятся в обратной зависимости: $N(E_F)(\text{Ca}(\text{Al}_{0.5}\text{Si}_{0.5})_2) < N(E_F)(\text{Sr}(\text{Ga}_{0.375}\text{Si}_{0.625})_2)$, табл. 1. Можно полагать, что более высокие значения T_C силицидов $\text{Ca}(\text{Al}_x\text{Si}_{1-x})_2$, включающих более

легкие атомы, достигаются за счет роста фононных частот.

Широко используемым подходом при модификации сверхпроводящих свойств сложных систем является введение электронных или дырочных допантов, а прогноз результата зачастую проводят на основе модели “жесткой зоны” [7, 8]. Расчеты $\text{Sr}(\text{Ga}_x\text{Si}_{1-x})_2$ с переменным содержанием Ga/Si показали, что с ростом эк от 8.75 (для $x = 0.375$) до 9.25 е/форм.ед. ($x = 0.625$) профиль прифермиевской ПС резко меняется (в основном, за счет $\text{Sr}4d$ -состояний, рис.2), определяя немонотонную зависимость $N(E_F)$ с минимумом при $x = 0.5$. Следовательно, попытки оптимизации СП свойств полученной [12] фазы $\text{Sr}(\text{Ga}_{0.37}\text{Si}_{0.63})_2$ при ее электронном допировании (по крайней мере, до состава $\text{Sr}(\text{Ga}_{0.5}\text{Si}_{0.5})_2$) будут бесперспективными, а применение к описанию данных систем упрощенной модели “жесткой зоны” – неприемлемо.

Тубулярные формы силицидов изучены на примере нехиральных (11,11) и (20,0) НТ формальной стехиометрии $\text{Ca}(\text{Al}_{0.5}\text{Si}_{0.5})_2 = \text{CaAlSi}$ и $\text{Sr}(\text{Ga}_{0.5}\text{Si}_{0.5})_2 = \text{SrGaSi}$. НТ состоят из двух коаксиальных цилиндров, образуемых при “свертке” соседних (в кристалле) планарных сеток Ca-(AlSi) или Sr-(GaSi). Рассмотрены две возможные конфигурации НТ: металлический цилиндр расположен

Рис.3. Модели конфигураций: I, II – (11,11) и III, VI – (20,0) CaAlSi и SrGaSi нанотрубок: металлический цилиндр (Ca, Sr- \circ) расположен “внутри” (I,III) или “снаружи” (II,IV) (AlSi), (Ga,Si) трубок

“снаружи” или “внутри” (AlSi) или (GaSi) трубок, рис.3. Межатомные расстояния приняты равными внутри- и межслоевым расстояниям в 2D фазах [12, 13]. Расчеты (11,11) и (20,0) НТ проведены с использованием 66 и 120 атомных ячеек, рассчитаны также “однослойные” НТ из монослоев (AlSi) и (GaSi), табл. 2.

Приводимые на рис.4 полные ПС нанотрубок показывают, что они сохраняют металлоподобные свойства, присущие 2D силицидам. Однако в зависимости от геометрии и состава НТ величины их прифермиевских ПС резко меняются, вплоть до возникновения псевдощели для (11,11)SrGaSi НТ. Оценки полных зонных энергий (E_{tot}) конфигураций НТ (I-IV, рис.3) показывают, что более стабильны структуры, содержащие металлический цилиндр внутри НТ из

монослоев (AlSi) и (GaSi), что качественно можно объяснить более сильными межатомными связями для конфигураций НТ I и III, табл. 2.

Анализ заселенностей перекрывания кристаллических орбиталей (СООР) показал, что: (i) для CaAlSi и SrGaSi трубок происходит стабилизация связей в (AlSi) и (GaSi) НТ – относительно “чистых” однослойных трубок – за счет частичного электронного транспорта Ca \rightarrow (AlSi) и Sr \rightarrow (GaSi); (ii) основными являются связи в (AlSi) и (GaSi) НТ, сравнимыми – связи в трубках Ca, Sr; (iii) ковалентные связи между коаксиальными цилиндрами крайне малы. Отдельные типы связей зависят от состава и структуры НТ. Для однотипных (зубчатых (11,11) или зигзагообразных (20,0)) трубок более сильные X-X и M-M связи для SrGaSi трубок; для зубчатых

Таблица 2

Диаметры (D , Å), полные зонные энергии (E_{tot} , эВ), энергии Ферми (E_F , эВ) и индексы межатомных связей (COOPs, e) для (11,11) и (20,0) CaAlSi и SrGaSi нанотрубок. Расчеты методом сильной связи

Нанотрубка	D^{**}	$-E_{\text{tot}}$	$-E_F$	COOPs***		
				$X-X$	$X-M$	$M-M$
(11,11)AlSi	25.427		8.450	0.440	-	-
(11,11)GaSi	25.137		8.739	0.451	-	-
(11,11)CaAlSi(I)*	21.028	2403.34	6.492	0.480	0.003	0.181
(11,11)CaAlSi(II)	29.826	2386.62	6.356	0.473	0.034	0.106
(11,11)SrGaSi(I)	20.337	2493.50	6.845	0.493	0.0	0.220
(11,11)SrGaSi(II)	29.937	2479.16	6.863	0.489	0.006	0.178
(20,0)AlSi	26.691		9.046	0.879	-	-
(20,0)GaSi	26.387		9.116	0.884	-	-
(20,0)CaAlSi(III)	22.292	4401.57	6.347	0.894	0.0	0.118
(20,0)CaAlSi(IV)	31.090	4386.73	6.221	0.888	0.0	0.066
(20,0)SrGaSi(III)	21.587	4577.07	6.447	0.917	0.0	0.121
(20,0)SrGaSi(IV)	31.187	4572.45	6.614	0.910	0.0	0.099

*Тип конфигураций трубки: металлический цилиндр “снаружи” (II, IV) или “внутри” (I, III) (AlSi), (Ga, Si) трубок, рис.3.

** Диаметры “чистых” (AlSi), (Ga, Si) трубок и Ca, Sr цилиндров для CaAlSi и SrGaSi НТ различных конфигураций.

*** Заселенности связей между парами атомов: $X-X$ – в (AlSi), (Ga, Si) трубках, $M-M$ – в металлических трубках, $X-M$ – между этими трубками.

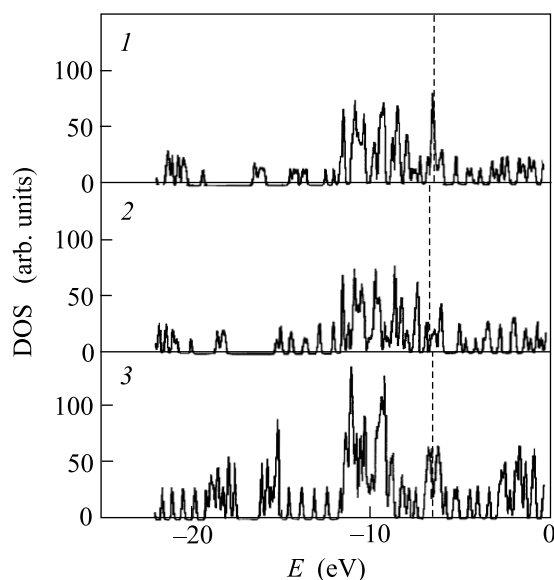


Рис.4. Полные плотности состояний: 1 – (11,11)CaAlSi, 2 – (11,11) SrGaSi и 3 – (20,0) SrGaSi нанотрубок. Расчеты методом сильной связи

(11,11) или зигзагообразных (20,0) НТ конкретного состава (CaAlSi или SrGaSi) гораздо более сильные связи возникают для последних, табл. 2.

Таким образом, анализ зонной структуры новых тройных силицидов показал, что их СП свойства связаны с высокой плотностью d -состояний ШЗМ вблизи уровня Ферми, а рост T_C при переходе

$\text{Sr}(\text{Ga}_x\text{Si}_{1-x})_2 \rightarrow \text{Ca}(\text{Al}_x\text{Si}_{1-x})_2$, очевидно, обусловлен ростом частот фононного спектра за счет уменьшения масс атомов-компонентов системы. Спектры $\text{Sr}(\text{Ga}_x\text{Si}_{1-x})_2$ в зависимости от соотношения Ga/Si меняются нелинейно; увеличение содержания кремния (электронное допирование) будет приводить (по крайней мере, до Ga/Si = 1) к ухудшению СП характеристик силицида.

Тройные силициды CaAlSi и SrGaSi в тубулярной форме сохраняют металлоподобные свойства. Основными связями в НТ являются “внутри-тубулярные” взаимодействия, “межтубулярные” связи, как и в многослойных углеродных нанотрубках (типа Ван-дер-Ваальса [1, 2]), малы. Более стабильны конфигурации силицидных трубок, содержащие слои ШЗМ внутри (AlSi) или (GaSi) трубок; в свою очередь, трубки из SrGaSi более устойчивы, чем из CaAlSi .

Экспериментальных данных о синтезе нанотрубок на основе AlB_2 -подобных фаз пока нет. Исходя из современной практики получения неорганических нанотрубок (обзор [10]), можно ожидать, что наиболее вероятными способами создания CaAlSi , SrGaSi НТ станут темплатный метод (депозиция на поверхность матриц – углеродных НТ), либо метод “свертки пленок”. Этим способом недавно получены первые GeSi/Si, InGaAs/GaAs трубки [18, 19].

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований, проекты # 01-03-32513 и # 02-03-32971.

-
1. R. Saito, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus, *Physical Properties of Carbon Nanotubes*, London, Imperial College Press, 1998.
 2. А. Л. Ивановский, *Квантовая химия в материаловедении. Нанотубулярные формы вещества*, Екатеринбург, Изд-во УрО РАН, 1999.
 3. M. Kociak, A. V. Kasumov, S. Gueron et al., *Phys. Rev. Lett.* **86**, 2416 (2001).
 4. Z. K. Tang, L. Y. Zhang, N. Wang et al., *Science* **292**, 2463 (2001).
 5. J. Gonzales, *Phys. Rev. Lett.* **88**, 76403 (2002).
 6. J. Nagamatsu, N. Nakagawa, T. Muranaka et al., *Nature* **410**, 63 (2001).
 7. А. Л. Ивановский, *Успехи химии* **70**, 811 (2001).
 8. C. Buzea and T. Yamashita, *Superconductors*, *Science and Technol.* **14**, R115 (2001).
 9. А. Л. Ивановский, *Успехи химии* **71**, 203 (2002).
 10. Л. А. Чернозатонский, *Письма в ЖЭТФ* **74**, 369 (2001).
 11. V. V. Ivanovskaya, N. I. Medvedeva, A. A. Sofronov et al., *J. Mol. Struct.- THEOCHEM.*, in press (2002).
 12. M. Imai, E. Abe, J. Ye et al., *Phys. Rev. Lett.* **87**, 7003 (2001).
 13. M. Imai, K. Nishida, T. Kimura et al., *Appl. Phys. Lett.* **80**, 1019 (2002).
 14. M. Methfessel, C. Rodriguez, and O. K. Andersen, *Phys. Rev.* **B40**, 2009 (1989).
 15. S. Y. Savrasov, *Phys. Rev.* **B54**, 16470 (1996).
 16. R. Hoffmann, *Solids and Surfaces: A Chemist's View of Bonding in Extended Structures*, New York, VCH, 1988.
 17. С. В. Вонсовский, Ю. А. Изюмов, Э. З. Курмаев, *Сверхпроводимость переходных металлов, их сплавов и соединений*, М.: Наука, 1977.
 18. S. V. Golod, V. Y. Prinz, V. I. Mashanov et al., *Semicond. Sci. Technol.* **16**, 181 (2001).
 19. V. Y. Prinz, A. V. Chekhovskiy, V. V. Preobrazhenskii et al., *Nanotechnology* **13**, 231 (2002).