

Зонная структура сверхпроводящего MgB_2 и моделирование тройных систем на его основе

Н. И. Медведева¹⁾, Ю. Е. Медведева*, А. Л. Ивановский, В. Г. Зубков, А. Дж. Фриман*²⁾

Институт химии твердого тела Уральского отделения РАН, 620219 Екатеринбург, Россия

**Department of Physics and Astronomy, Northwestern University, Evanston, Illinois 60208-3112, USA*

Поступила в редакцию 22 февраля 2001 г.

Самосогласованным методом FP-LMTO исследована зонная структура нового сверхпроводника – диборида магния. Особенности электронных свойств MgB_2 определяются металлоподобными $2p$ -состояниями атомов бора в плоских сетках, формирующими распределение плотности состояний вблизи уровня Ферми. Проведен анализ изменений зонной структуры MgB_2 при: допировании подрешетки бора (примесями замещения – Be, C, N, O), подрешетки магния (примесями замещения – Be, Ca, Li, Na) и наличии структурных вакансий (нестехиометрия по бору). Исследована также электронная структура MgB_2 и гипотетического CaB_2 в зависимости от давления.

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

Открытие (январь 2001 г. [1]) сверхпроводящего перехода для диборида магния (MgB_2) может стать важным этапом в развитии представлений о сверхпроводимости. В отличие от известных ВТСП, MgB_2 (принадлежит к большой группе диборидов p -, d -, f -металлов со структурным типом AlB_2 , пр.гр. $R\bar{6}/mmm$, $Z = 1$ [2]) имеет исключительно простые состав и структуру. В то же время, температура его перехода ($T_c \approx 40$ К) является “промежуточной”, более чем вдвое превосходя рекордные значения T_c “обычных” сверхпроводников, например, бинарных фаз со структурами типа $B1$ (NbN , $T_c \approx 17.3$) или $A15$ (Nb_3Ge , $T_c \approx 23$ К [3]).

Обнаружение столь значительного сверхпроводящего эффекта для представителя нового класса веществ (диборидов), несомненно, инициирует в ближайшее время серию работ как по изучению природы сверхпроводимости в MgB_2 , так и по поиску сверхпроводимости в родственных объектах. Общей стратегией в последнем случае является стремление расширить класс возможных сверхпроводников на основе исходного соединения (MgB_2) направленным изменением его химического состава.

Целью настоящей работы является детальное исследование электронного энергетического спектра (ЭЭС) MgB_2 и теоретический прогноз электронных

свойств MgB_2 при изменении его состава и параметров решетки. В сообщении [4] отмечается, что эффект сверхпроводимости в MgB_2 может быть описан в рамках стандартного электрон-фононного механизма. Как известно, в этом случае критическая температура определяется формулой Мак-Миллана: $T_c \approx \langle \omega \rangle \exp\{f(\lambda)\}$, где $\langle \omega \rangle$ – усредненная фононная частота (обратно пропорциональна массе атомов), λ – константа электрон-фононного взаимодействия: $\lambda \sim N(E_F)\langle I^2 \rangle$, где $N(E_F)$ – плотность состояний (ПС) на уровне Ферми, а $\langle I^2 \rangle$ – электрон-ионный матричный элемент, определяемый степенью ионности связи соединения. Отсюда, проводя поиск новых сверхпроводников с повышенной T_c среди родственных MgB_2 двойных и многокомпонентных соединений, следует учитывать, что вероятные кандидаты должны удовлетворять следующим условиям: 1) обладать более высоким значением $N(E_F)$, 2) состоять преимущественно из легких атомов и 3) иметь достаточно большую ионную составляющую связи металл–бор.

Одним из способов модификации сверхпроводящих свойств MgB_2 является создание на его основе трехкомпонентных твердых растворов при допировании подрешеток атомами иного сорта. В зависимости от своей природы допанты могут выступать как гетеро- или изоэлектронные примеси, приводя к изменению концентрации валентных электронов (КВЭ) системы либо оставляя КВЭ неизменной, соответственно. Предметом нашего анализа явились возможные следствия: 1) допирование подрешетки

¹⁾ e-mail: medvedeva@ihim.uran.ru

²⁾ A. J. Freeman.

бора (гетероэлектронными примесями Be, C, N, O), 2) допирование подрешетки магния (изо- и гетероэлектронными примесями Be, Ca, Li, Na), 3) изменение состава диборида за счет возникновения вакансий в В-подрешетке.

Следует отметить, что среди борсодержащих фаз MgB_2 – далеко не первое соединение, обладающее сверхпроводимостью. Этот эффект ($T_c \sim$ несколько К) известен для набора тройных боридов (типа $LnRh_4B_4$ [5]); достаточно высокие значения T_c ($\approx 16 - 23$ К) обнаружены для группы так называемых борокарбидов интерметаллидов (БКИ) – слоистых четырехкомпонентных фаз типа $LuNi_2B_2C$ [6]. Их исследования (обзор [7]) позволили отнести БКИ к сверхпроводникам с БКШ-типом сверхпроводимости. Важно отметить, что существенный вклад в формирование прифермиевских состояний БКИ, участвующих в механизме электрон-фоонных взаимодействий (с высокочастотными Ba_{1g} фононами), вносят состояния переходных металлов (М). Межатомные связи, определяющие, в том числе, динамику решетки, обусловлены сильными ковалентными взаимодействиями М-В и С-В [7].

Принципиально иную природу имеет электронная структура и природа химической связи в MgB_2 . В первом неэмпирическом зонном расчете (метод FP-LMTO) [8] установлено, что энергетические зоны MgB_2 формируются в результате сильных В-В-взаимодействий (в плоскости гексагональных сеток атомов бора). Уровень Ферми попадает в полосу связывающих состояний и наибольший вклад в величину $N(E_F)$ дают $2p$ -состояния бора. На профиле распределения ПС обнаружено наличие явно выраженного $B2p$ -подобного пика ПС на уровне Ферми. Сразу отметим, что для AlB_2 , как показано в [8], E_F располагается в области псевдощели, разделяющей связывающие и антисвязывающие зоны, при этом $N(E_F)$ резко уменьшается. В совокупности с другими факторами (повышением ковалентной составляющей связи металл-бор и понижением доли В-В-связи) результаты [8] свидетельствуют о маловероятности возникновения сверхпроводимости в AlB_2 .

Механизм формирования межатомных связей в MgB_2 подробно исследован нами в [8] на основе сопоставления энергий когезии (E_{coh}) для MgB_2 и двух гипотетических структур “ MgB_2 ” с отсутствующими слоями бора и магния. Численные оценки вкладов различных типов связей в E_{coh} кристалла показали, что наиболее сильные связи (В-В) образуются в графитоподобных сетках атомов бора, взаимодействия Mg-В, Mg-Mg заметно меньше (В-В (68%), В-Mg (23%) и Mg-Mg (9%)). Величина E_{coh} , коррелирующая с температурой плавления и стабильностью решетки кристалла, для MgB_2 невысока – сопоставление с результатами наших FP-LMTO расчетов для практически всех известных диборидов p -, d -металлов [8–10] показывает, что она близка к значению E_{coh} для диборида MnB_2 , существующего в виде лишь высокотемпературной модификации.

В данной работе расчеты зонной структуры MgB_2 проведены самосогласованным неэмпирическим методом FP-LMTO [11] с использованием суперячейки ($2 \times 2 \times 1$), включающей 4 элементарные ячейки MgB_2 . Замещением в составе суперячейки (Mg_4B_8) атомов В или Mg на примесные элементы – Be, C, N, O или Be, Ca, Li, Na – моделировали тройные бориды формальной стехиометрии $MgB_{1.75}(Be, C, N, O)_{0.25}$, $Mg_{0.75}(Be, Ca, Li, Na)_{0.25}B_2$ и $Mg_{0.5}(Li, Na)_{0.5}B_2$. Введение структурной вакансии (\square_B) моделировало нестехиометрический состав бориды $MgB_{1.75}$. Во всех расчетах использованы структурные параметры для “идеального” MgB_2 , эффекты решеточных релаксаций, обусловленные введением примеси (или вакансии), не рассматривали.

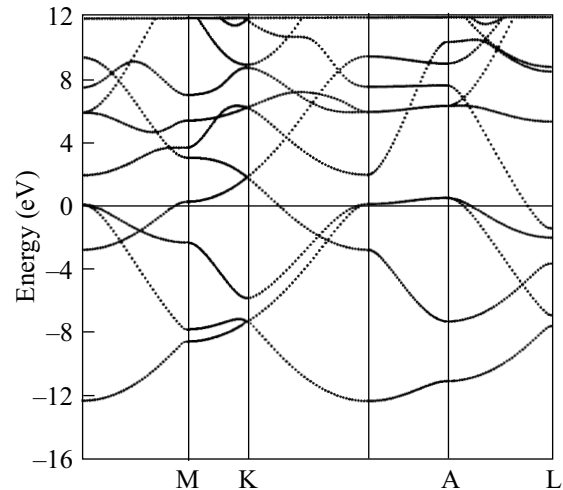


Рис.1. Энергетические зоны MgB_2

Энергетические зоны MgB_2 представлены на рис.1. Все зоны имеют значительную энергетическую дисперсию. Зависимость $E(k)$ от направления симметрии зоны Бриллюэна (BZ) для отдельных зон существенно различается. Для связывающих $B2p_{x,y}$ -подобных зон дисперсия $E(k)$ наиболее велика в направлении $k_{x,y}$ (Г-К). Эти зоны имеют квазидвумерный (2D) тип, формируют плоские участки в направлении k_z (Г-А) и отражают распределение pp_σ -состояний в плоскостях графитоподобных сеток атомов бора. Эти состояния вносят значительный

вклад в ПС на уровне Ферми, формируя металлические свойства диборида, рис.2. Поскольку уровень Ферми расположен в области связывающих состояний, то проводимость MgB_2 имеет дырочный тип. Цилиндрическая поверхность Ферми образуется в точке Γ благодаря двум p_x, y -зонам. Отметим, что в [12] высказано предположение, что именно дырочный характер носителей является необходимым условием возникновения сверхпроводимости в дибориде магния.

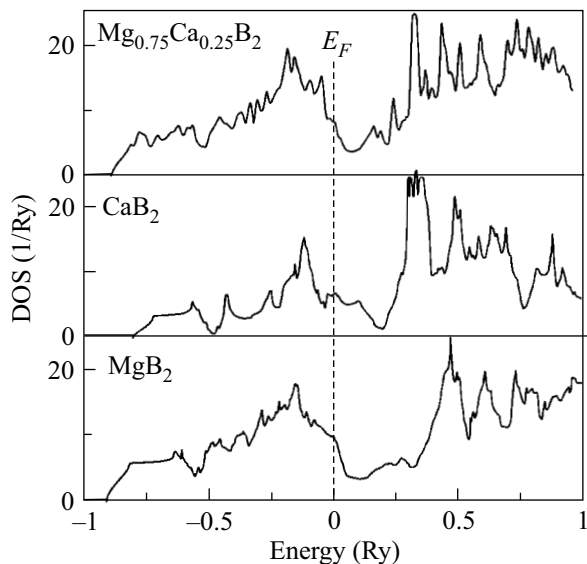


Рис.2. Плотности состояний для MgB_2 , гипотетического CaB_2 и тройной фазы $Mg_{0.75}Ca_{0.25}B_2$

Группа $B2p_z$ -подобных зон ответственна за более слабые pp_π -взаимодействия между атомными плоскостями (отношение “внутри”- и “межплоскостных” расстояний составляет ~ 0.58). Эти 3D-подобные зоны обладают максимальной дисперсией в направлении k_z ($\Gamma-A$). Mgs, p - и Bs -состояния примешиваются к $B2p$ -подобным зонам в области дна валентной зоны и в зоне проводимости. Атомы Mg находятся в катионном состоянии, перенос заряда происходит в направлении $Mg \rightarrow B$.

Как отмечалось, важным фактором, определяющим сверхпроводящие свойства многокомпонентных фаз на основе диборида магния, может стать вариация топологии, энергии и состава указанных прифермиевских зон. Этого можно достичь при направленном допировании MgB_2 . Для прогноза результатов возможных экспериментов по синтезу новых тройных боридов на основе MgB_2 мы провели моделирование влияния на его зонную структуру: 1) допирования подрешетки бора (примесями Be, C, N, O), 2) до-

пирования подрешетки магния (примесями Be, Ca, Li, Na), 3) возникновения вакансий в B-подрешетке.

Широко распространенной моделью, позволяющей анализировать возможные результаты подобных экспериментов, является схема жесткой полосы. Исходя из полученного спектра MgB_2 , эта модель определяет следующие эффекты. Замещение в составе MgB_2 (КВЭ = $8e$) бора на атомы Be, C, N, O позволяет достичь как понижения ($MgB_{1.75}Be_{0.25}$, КВЭ = $7.75e$), так и роста КВЭ от 8.25 ($MgB_{1.75}C_{0.25}$) до $8.75e$ ($MgB_{1.75}O_{0.25}$). Замещения в катионной подрешетке атомов Mg на Li, Na, Be, Ca приведет либо к уменьшению ($Mg_{0.75}(Li, Na)_{0.25}B_2$, КВЭ = $7.75e$), либо к неизменности КВЭ ($Mg_{0.75}(Be, Ca)_{0.25}B_2$, $8e$). С уменьшением КВЭ (замещения $B \rightarrow Be, \square_B$; $Mg \rightarrow Li, Na$) следует ожидать “опустошения” части зон, сдвига E_F в глубь валентной зоны и роста прифермиевской ПС. Обратного эффекта – сдвига E_F в область глубокого минимума ПС – можно ожидать для допантов, повышающих КВЭ системы (замещения $B \rightarrow C, N, O$). Роль изоэлектронных примесей в рамках данной модели остается неясной. Можно лишь предположить, что в этом случае основные эффекты будут связаны с решеточными деформациями, то есть изменениями c/a .

Плотность состояний на уровне Ферми ($N(E_F)$, 1/Ry. ф.е.) для MgB_2 и некоторых тройных фаз на его основе

Борид	$N(E_F)$	Борид	$N(E_F)$
MgB_2	11.44	$Mg_{0.75}Li_{0.25}B_2$	11.89
$MgB_{1.75}$	9.01	$Mg_{0.75}Na_{0.25}B_2$	9.53
$MgB_{1.75}Be_{0.25}$	10.47	$Mg_{0.75}Be_{0.25}B_2$	10.61
$MgB_{1.75}C_{0.25}$	5.79	$Mg_{0.75}Ca_{0.25}B_2$	11.34
$MgB_{1.75}N_{0.25}$	8.04	$Mg_{0.5}Li_{0.5}B_2$	9.39
$MgB_{1.75}O_{0.25}$	9.46	$Mg_{0.5}Na_{0.5}B_2$	9.43

Численные расчеты ЭЭС гипотетических тройных боридов демонстрируют более сложную картину (см. рис.2–4, таблицу) и приводят к следующим выводам.

1. Допирование подрешетки бора. При уменьшении КВЭ системы (в ряду $MgB_2 \rightarrow MgB_{1.75}Be_{0.25} \rightarrow MgB_{1.75}$) E_F систематически сдвигается в сторону больших энергий связи, однако $N(E_F)$ уменьшается. Это происходит за счет нарушения системы связей в графитоподобных слоях бора, расщепления прифермиевских зон и изменения их дисперсии вблизи E_F . В ряду $MgB_2 \rightarrow MgB_{1.75}C_{0.25} \rightarrow MgB_{1.75}N_{0.25} \rightarrow MgB_{1.75}O_{0.25}$ изменение параметров ЭЭС имеет

немонотонный характер. С ростом электроотрицательности допанта ($C \rightarrow O$): 1) примесные $(C,N,O)2s, 2p$ -зоны систематически сдвигаются в сторону повышения энергии связи, 2) уменьша-

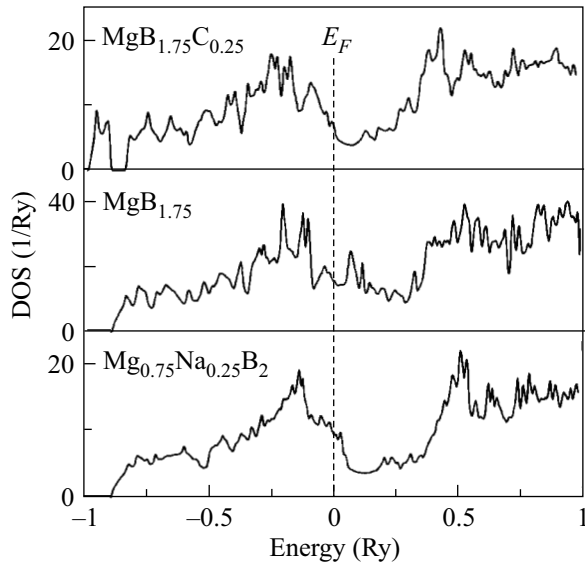


Рис.3. Плотности состояний нестехиометрического $MgB_{1.75}$ и тройных гексагональных фаз $MgB_{1.75}C_{0.25}$ и $Mg_{0.75}Na_{0.25}B_2$

ется расщепление $(C,N,O)2p$ -зон на связывающие и антисвязывающие – как результат ослабления взаимодействий бор–примесь. Примесные $2p$ -зоны образуют выделенные пики в области минимума ПС, см. рис.3. В результате резкое уменьшение $N(E_F)$ при переходе $MgB_2 \rightarrow MgB_{1.75}C_{0.25}$ в дальнейшем ($MgB_{1.75}C_{0.25} \rightarrow MgB_{1.75}N_{0.25} \rightarrow MgB_{1.75}O_{0.25}$) сменяется ростом $N(E_F)$. Тем не менее, для всех допированных по В-подрешетке боридов $N(E_F)$ меньше, чем для “идеального” диборида магния. Результаты свидетельствуют о бесперспективности попыток заметного увеличения плотности прифермиевских состояний путем изменения состава подрешетки бора. Следует учесть также возникающие при этом трудности допирования подрешетки бора, связанные с энергетическими эффектами “разрыва” прочных В–В-связей, а также возможные решеточные релаксации, искажающие геометрию плоского слоя исходного кристалла.

2. Допирование подрешетки магния. Данный подход с учетом энергий связи замещаемого центра (Mg) в составе матрицы представляется гораздо более реалистичным. С уменьшением КВЭ системы $MgB_2 \rightarrow Mg_{0.75}Li_{0.25}B_2$ или $MgB_2 \rightarrow Mg_{0.75}Na_{0.25}B_2$ уровень Ферми сдвигается в низкоэнергетическую

область, но значительного повышения плотности на уровне Ферми не наблюдается. Для рассмотренных систем незначительный рост $N(E_F)$ установлен при замещении $Mg \rightarrow Li$; при замещении $Mg \rightarrow Na$ вблизи E_F возникают дополнительные пики ПС, см. рис.4. Увеличение концентрации допанта (системы $Mg_{0.5}(Li, Na)_{0.5}B_2$) и изоэлектронные замещения $MgB_2 \rightarrow Mg_{0.75}Be_{0.25}B_2$ и $MgB_2 \rightarrow Mg_{0.75}Ca_{0.25}B_2$ не приводят к увеличению $N(E_F)$, см. рис.2, 4, таблицу.

Таким образом, теоретическое моделирование эффектов изменения энергетического спектра MgB_2 при допировании его подрешеток изо- и гетероэлектронными примесями, а также в присутствии решеточных вакансий показало неэффективность попыток повышения плотности прифермиевских состояний путем допирования подрешетки бора. Среди рассмотренных катионов – допантов найдено, что замещение 25% Mg на Li приводит к небольшому возрастанию $N(E_F)$, то есть катионные замещения можно рассматривать как возможный способ регулирования свойств, определяемых плотностью прифермиевских состояний. Следует также заметить, что можно ожидать повышения T_c за счет увеличения фоновых частот при замещении Mg на более легкие атомы (Li, Na, Be).

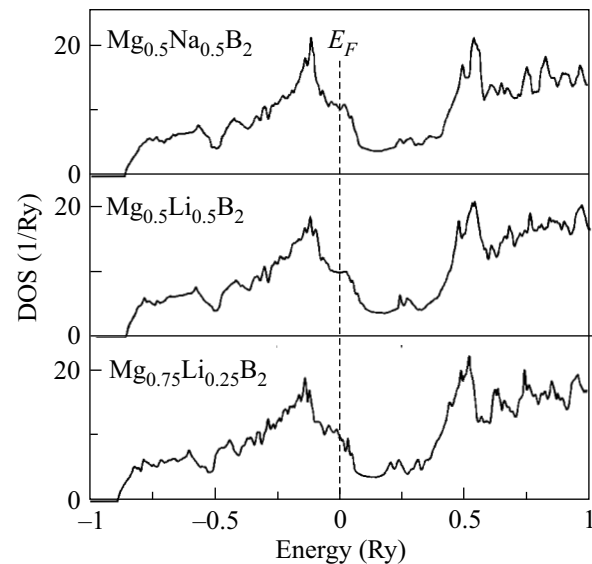
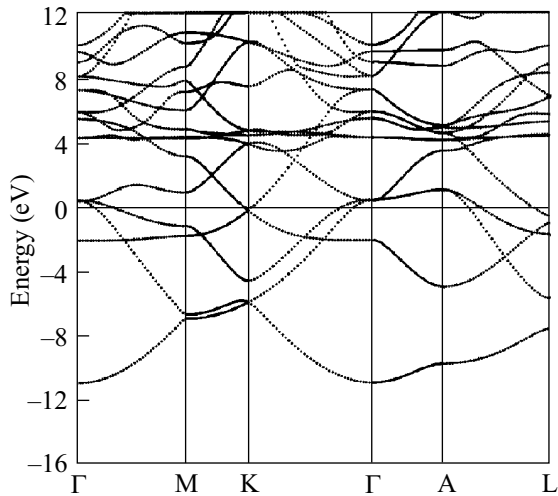


Рис.4. Плотности состояний тройных гексагональных фаз $Mg_{0.75}Li_{0.25}B_2$ и $Mg_{0.5}M_{0.5}B_2$ ($M=Li, Na$)

В заключение отметим, что важным фактором модификации электронного спектра MgB_2 (и родственных соединений) может стать изменение параметров ячейки. Проверка простейшего случая (моделировали изотропное сжатие MgB_2 в интервале дав-

Рис.5. Энергетические зоны гипотетического CaB₂

лений 0–10 ГПа) показала небольшое ($\approx 5\%$) увеличение $N(E_F)$ при повышении давления. С учетом системы жестких В–В-связей в планарных сетках бора гораздо более эффективным приемом может стать направленное изменение межплоскостных дистанций (отношения параметров ячейки c/a). Как известно, в семействе диборидов эта величина (в зависимости от радиуса катиона r_c) меняется в значительных пределах [2]. Предварительные оценки роли данного параметра мы провели при расчетах MgB₂, меняя c/a от 1.08 до 1.16. При этом величина $N(E_F)$ меняется в пределах 8.5–11.8 сост./Ру. Для гипотетического CaB₂ (для которого мы получили равновесные параметры решетки $a = 3.205 \text{ \AA}$, $c/a = 1.24$) величина $N(E_F)$ возрастает до значения 20.8 сост./Ру. Как видно из рис.5, это обусловлено локализацией $Вр_z$ -состояний вблизи уровня Ферми.

Для сверхпроводящего MgB₂ увеличение c/a может быть достигнуто, например, частичным за-

мещением магния (Mg, $r_c = 0.74$) на изоэлектронные атомы большего радиуса – например, Ca, Sr, Ba ($r_c = 1.04$; 1.20 и 1.38 \AA , соответственно). Одним из вариантов может стать создание гексагональных диборидных структур с чередованием слоев разнородных атомов (типа ...В/Са/В/Мg/В/...). Расчеты ЭЭС данных структур, эффектов релаксации решетки при введении примесей замещения, а также энергий образования (характеризующих возможность тех или иных замещений, то есть практического получения соответствующих тройных систем) в настоящее время проводятся.

1. J. Akimitsu, *Symp. Transition Metal Oxides*, Sendai, January 10, 2001.
2. B. Aronsson, T. Lundstrom, and S. Rundqvist, *Refractory Borides, Silicides and Phosphides*, Methuen, London, 1965.
3. С. В. Вонсовский, Ю. А. Изюмов, Э. З. Курмаев, *Сверхпроводимость переходных металлов, их сплавов и соединений*, М.: Наука, 1977.
4. J. Kortus, I. I. Mazin, K. D. Belashenko et al., *cond-mat/0101446* (2001).
5. R. V. King, *J. Chem. Inform. Computer Sci.* **39**, 180 (1999).
6. R. J. Cava, H. Takagi, B. Batlogg et al., *Nature (London)* **367**, 146 (1994).
7. A. L. Ivanovskii, *Russ. Chem. Rev.* **67**, 357 (1998).
8. A. L. Ivanovskii and N. I. Medvedeva, *Russ. J. Inorg. Chem.* **45**, 1234 (2000).
9. А. Л. Ивановский, Н. И. Медведева, Ю. Е. Медведева и др., *Металлофизика и новейшие технологии* **20**, 41 (1998).
10. А. Л. Ивановский, Н. И. Медведева, Ю. Е. Медведева, *Металлофизика и новейшие технологии* **21**, 19 (1999).
11. M. Methfessel and M. Scheffler, *Physica* **B172**, 175 (1991).
12. J. E. Hirsch, *cond-mat/0102115* (2001).