

Электронная структура нового сверхпроводника MgCNi_3 и родственных интерметаллидов

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

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

Поступила в редакцию 13 июня 2001 г.

Самосогласованным методом FP-LMTO изучена зонная структура нового перовскитоподобного сверхпроводника MgCNi_3 . Сверхпроводящие свойства MgCNi_3 связаны с наличием интенсивного пика плотности $\text{Ni}3d$ -состояний вблизи уровня Ферми. Отсутствие сверхпроводимости для нестехиометрических составов $\text{MgC}_{1-x}\text{Ni}_3$ обусловлено переходом системы в магнитное состояние. Обсуждены возможности обнаружения сверхпроводимости для изоструктурных MgCNi_3 интерметаллидов ScBNi_3 , InBNi_3 , MgCCo_3 и MgCCu_3 .

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

Открытие сверхпроводящего перехода ($T_c \approx 39$ К) для интерметаллида MgB_2 [1] стимулировало широкий поиск новых сверхпроводников (СП) среди родственных объектов, который сейчас проводится по трем основным направлениям. В рамках первого стремятся расширить класс СП на основе MgB_2 путем его допирования или созданием сверхструктур [2]. Второе охватывает более широкий набор систем: поиск СП кандидатов ведется среди бинарных или многокомпонентных фаз, обладающих структурными или химическими “элементами подобия” с MgB_2 . В результате найдены критические переходы в ZrB_2 (5.5 К [3]), TaB_2 (9.5 К [4]), Re_3B (4.7 К [5]), новой фазе борида бериллия (0.72 К, состав $\text{BeB}_{2.75}$ элементарная ячейка содержит 110.5 атомов [6]).

Развитие третьего направления инициировано обнаружением [7] сверхпроводимости в тройном интерметаллиде – перовскитоподобном MgCNi_3 ($T_c \approx 8$ К). Несколько обстоятельств придают результату [7] особый интерес.

1. Высокосимметричная структура MgCNi_3 (пространственная группа $Pm\bar{3}m$) является благоприятным фактором для сверхпроводимости. Однако все известные до сих пор СП перовскиты содержат атомы кислорода в позициях типа $3c$ (0; 1/2; 1/2), электронно-дырочным состояниям которых принадлежит основная роль в формировании сверхпроводимости [8]. Для MgCNi_3 в указанных позициях находятся атомы Ni, то есть механизм СП должен иметь принципиально иную природу.

2. Большинство известных “не-оксидных” перовскитоподобных фаз MXM'_3 (так называемые антиперовскиты, где $M = \text{Zn, Al, Ga, In, Sn}$; $M' = \text{Mn, Fe}$;

$X = \text{C, N}$) проявляют ферро-, антиферромагнитные свойства либо имеют более сложные (смешанные) типы спинового упорядочения [9]. Следовательно, в ряду структурных аналогов MgCNi_3 можно рассматривать как фазу, “пограничную” между классами перовскитоподобных СП (оксиды) и магнетиков (бескислородные перовскиты).

3. Наиболее близкими химическими аналогами MgCNi_3 являются сверхпроводящие борокарбиды интерметаллидов (БКИ) общего состава $\text{LnM}_2\text{B}_2\text{C}$. В их число входят и никель-содержащие фазы $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$ ($T_c \approx 16$ К), $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ ($T_c \approx 15.6$ К). Однако, в отличие от MgCNi_3 , БКИ: i) являются магнитными сверхпроводниками, ii) имеют квазидвумерную структуру, составленную слоями $(\text{Lu, Y})\text{C}$ и тетраэдров NiB_4 [10], iii) содержание Ni (магнитного металла) в БКИ гораздо меньше (35.6–48.9 ат.%), чем в MgCNi_3 (82.9 ат.%).

Первые исследования некоторых свойств MgCNi_3 – критического поля (H_{c2}), коэффициента Холла, других электрофизических характеристик [11–14] позволили отнести MgCNi_3 к “обычным” сверхпроводникам II рода с электрон-фононным типом взаимодействий. В этом случае критическая температура может быть оценена из формулы МакМиллана: $T_c \approx \langle \omega \rangle \exp\{f(\lambda)\}$, где $\langle \omega \rangle$ – усредненная фононная частота, λ – константа электрон-фононного взаимодействия: $\lambda \sim N(E_F)\langle I^2 \rangle$, где $N(E_F)$ – плотность состояний на уровне Ферми. Отсюда, важнейшую роль при интерпретации сверхпроводящих (и ряда других) свойств MgCNi_3 , как и при поиске возможных СП аналогов, имеют сведения о зонной структуре.

В сообщении мы приводим результаты исследований зонной структуры нового СП MgCNi_3 , обсуж-

¹⁾e-mail: irshein@mail.ur.ru

Полные, орбитальные плотности состояний на уровне Ферми ($N(E_F)$, $N_i(E_F)$, 1/эВ) для $MgCNi_3$ и родственных интерметаллидов

Фаза	$N(E_F)$ полная	$N_i(E_F)$ орбитальные							
		M_s	M_p	M_d	X_s	X_p	M'_s	M'_p	M'_d
$MgCNi_3$	4.57	0.00	0.12	0.02	0.01	0.23	0.07	0.09	4.04
$Mg\square Ni_3$	2.38	0.04	0.04	0.04	0.02	0.00	0.02	0.06	2.16
$MgCCo_3$	2.41	0.01	0.01	0.03	0.00	0.01	0.00	0.01	2.33
$MgCCu_3$	0.38	0.04	0.06	0.03	0.00	0.03	0.02	0.04	0.17
$ScBNi_3$	2.59	0.00	0.11	0.20	0.00	0.11	0.05	0.09	2.03
$InBNi_3$	1.47	0.01	0.06	0.01	0.01	0.08	0.02	0.05	1.24

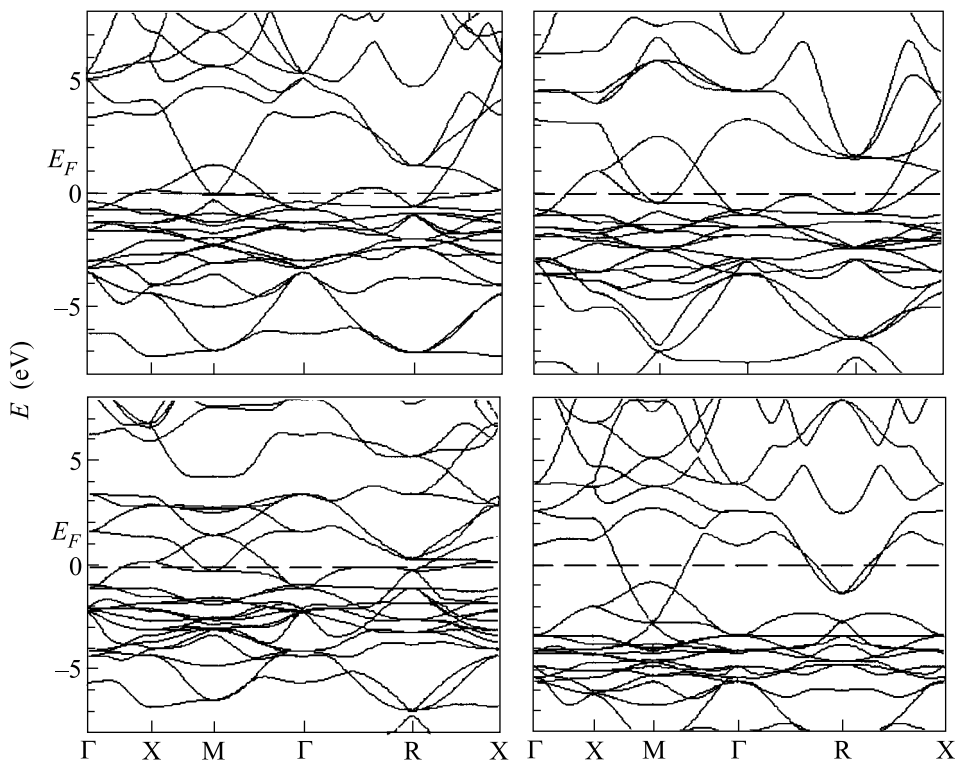


Рис.1. Энергетические зоны: 1 – $MgCNi_3$, 2 – $InBNi_3$, 3 – $ScBNi_3$, 4 – $MgCCu_3$

даем влияние на его электронные свойства наличия С-вакансий (нестехиометрия по углероду) и анализируем особенности электронных и магнитных состояний в ряду родственных перовскитоподобных сплавов ($ScBNi_3$, $InBNi_3$, $MgBCo_3$ и $MgCCu_3$) как вероятных сверхпроводников. В расчетах использован самосогласованный спин-поляризованный полнопотенциальный метод линейных *muffin-tin* орбиталей (FP-LMTO) [15] в рамках приближения локальной (спиновой) плотности (LDA) с учетом релятивистских эффектов по схеме [16] и с обменно-корреляционным потенциалом, предложенным в работе [17].

В структуре $MgCNi_3$ атомы занимают позиции: $3Ni$ (0; 1/2; 1/2), Mg (0; 0; 0), C (1/2; 1/2; 1/2), их ко-

ординационными полиэдрами (КП) являются: для Ni и C – октаэдры $[NiC_2Mg_4]$ и $[CNi_6]$, для магния – кубооктаэдр $[MgNi_{12}]$. Минимизацией полной энергии был определен теоретический равновесный параметр решетки $MgCNi_3$ (3.721 Å), который хорошо согласуется с экспериментом: 3.8066 Å (для состава $MgC_{0.96}Ni_3$ $T = 0$ К) [18].

Результаты расчета $MgCNi_3$ приведены на рис.1–4 и в таблице. Важнейшей особенностью спектра $MgCNi_3$ является наличие интенсивного пика плотности состояний (ПС) вблизи E_F , связанного с квазиплоскими π -антисвязывающими $Ni3d$ -зонами (в направлениях X-M и M-Г зоны Бриллюэна), рис.1. E_F расположен на высокоэнергетическом

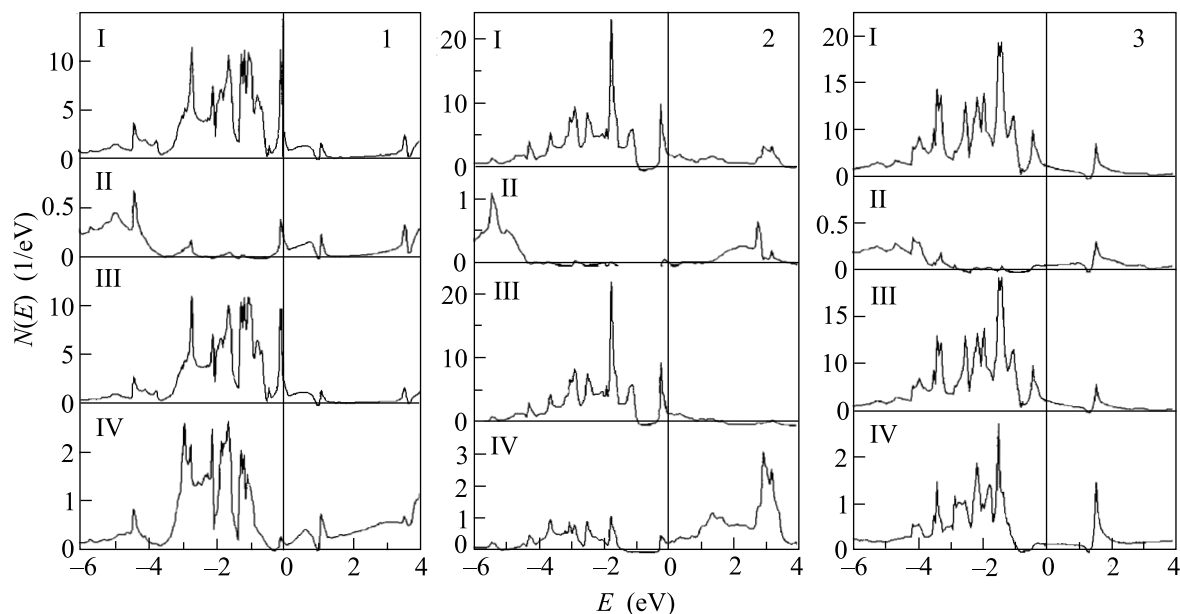


Рис.2. Полные (I) и атомные парциальные плотности состояний: 1 – $MgCNi_3$, 2 – $ScBNi_3$, 3 – $InBNi_3$. Приведены распределения: II – C, B; III – Ni; IV – Mg, Sc, In

склоне данного пика. Величина $N(E_F)$ составляет 4.57 сост./эВ, что хорошо согласуется с результатом полно-потенциального FLAPW расчета [19]: 4.99 сост./эВ. Разложение $N(E_F)$ на орбитальные составляющие ($N_i(E_F)$) показывает (см. таблицу), что максимальный вклад в $N(E_F)$ (4.04 сост./эВ, или 88.2%) обусловлен $Ni3d$ -состояниями. Вклады в $N(E_F)$ $C2s, p$ - и $Mg3s, p, d$ -состояний равны 0.23 (5.08%) и 0.14 сост./эВ (3.03%), соответственно. Параметр Стонера $S = N(E_F)I_{ex}$ (I_{ex} – обменный интеграл) составляет ≈ 0.55 , магнитные моменты на атомах отсутствуют. Верхняя из двух антисвязывающих $Ni3d$ -зон, имеющая более выраженную дисперсию, обуславливает поверхность Ферми (рис.3) электронного типа в форме сфероидов около точки Γ и небольших листов вдоль границ и углов зоны Бриллюэна (ЗБ). Более плоская $Ni3d$ -зона образует особенности лепесткового типа на гранях ЗБ с центром в точке X и сигарообразные фигуры вдоль направления Γ -R.

Для сравнения отдельных связей в рамках зонного метода сильной связи вычислены заселенности перекрытия кристаллических орбиталей (ЗПКО) $MgCNi_3$ и $ScBNi_3$. Соответствующие величины составили для $MgCNi_3$: 0.298 (Ni–C), 0.027 (Ni–Ni) и 0.039 е/связь (Ni–Mg). Таким образом, основу межатомных взаимодействий в $MgCNi_3$ составляют связи Ni–C (в КП $[CNi_6]$, рис.4). Связывание C–Mg пренебрежимо мало (0.002 е/связь). Для $ScBNi_3$ эти ве-

личины составили: 0.338 (Sc–B), 0.050 (Ni–Ni), 0.033 (Ni–Sc) и 0.005 е/связь (B–Sc). Эти результаты позволяют объяснить данные [13] по изучению температурной зависимости факторов Дебая-Уоллера (ФДУ) атомов в $MgCNi_3$. Минимальный (изотропный) температурный фактор углерода соответствует его наиболее связанному (и высокосимметричному – в центре октаэдра Ni_6) состоянию в кристалле, тогда как для Ni ФДУ имеет большую величину и является анизотропным: в КП Ni (октаэдр $[Ni_2Mg_4]$) ЗПКО разнотипных (Ni–C и Ni–Mg) связей различаются на порядок. Наблюдаемые минимальные среднеквадратичные смещения (U_{11}) никеля соответствуют направлениям наиболее сильных связей Ni–C.

Исходя из результатов рис.2, в рамках модели жесткой полосы можно ожидать, что введение в $MgCNi_3$ электронных или дырочных допантов приведет к уменьшению или росту $N(E_F)$, соответственно. В первом случае следует ожидать ухудшения СП системы. Допирование дырками, способствуя росту $N(E_F)$ и являясь благоприятным фактором повышения T_c , может, однако, обусловить переход системы в магнитное состояние с утратой СП. Сходная структура спектра (наличие интенсивного прифермиевского пика металлических состояний, что в общем случае указывает на нестабильность немагнитного состояния системы) реализуется в сверхпроводящих БКИ и определяет формирование атомных магнитных моментов (ММ) [4].

Рис.3. Поверхности Ферми: 1 – MgCNi_3 , 2 – InBNi_3 , 3 – ScBNi_3 , 4 – MgCCu_3

Мы провели расчеты систем, моделирующих указанные варианты модификации спектра. Эффект уменьшения заполнения энергетических зон рассмотрели как результат: наличия вакансий в С-подрешетке MgCNi_3 (рассчитан гипотетический перовскит $\text{Mg}\square\text{Ni}_3$ с “пустой” С-подрешеткой, здесь и далее \square – структурная вакансия) либо замещения Ni на Co (фаза MgCCo_3). Рост электронной концентрации моделировали на примере фазы MgCCu_3 . Кроме того, в качестве возможных СП рассмотрены стабильные борсодержащие фазы, изоструктурные и изоэлектронные MgCNi_3 : ScBNi_3 и InBNi_3 с параметрами решетки согласно [20].

Для “нестехиометрического” антиперовскита получено, что $\text{Mg}\square\text{Ni}_3$ находится в магнитном состоянии, ММ атомов составили $0.44\mu_B$ для атомов Ni и $-0.05\mu_B$ для атомов Mg. Аналогичный результат получен и для $\text{In}\square\text{Ni}_3$ – ММ для атомов Ni составил

$0.20\mu_B$ и $-0.01\mu_B$ для атомов In. Отсюда отмеченное в экспериментах [7] условие получения сверхпроводящего MgCNi_3 как фазы строго стехиометрического состава (при дефиците углерода $\text{MgC}_{1-x}\text{Ni}_3$ ($x > 0.1$) образцы утрачивают СП) определяется прежде всего особенностями его электронной структуры.

Основное состояние антиперовскита MgCCo_3 – магнитное, согласно расчетам, ММ атомов равны 0.36 для Co и $-0.05\mu_B$ для Mg. Для MgCCu_3 получено, что: а) рост электронной концентрации приводит к заполнению антисвязывающих зон, рис.1; б) в сравнении с MgCNi_3 более чем на порядок уменьшается $N(E_F)$, где доминируют делокализованные *sp*-состояния, рис.3. Полученные данные позволяют объяснить изменение сверхпроводящих свойств MgCNi_3 при допировании Ni-подрешетки 3*d* переходными металлами. Известно, что температура критического перехода для сплавов $\text{MgCNi}_{3-x}\text{M}_x$ ($\text{M} = \text{Mn}$,

Рис.4. Зарядовые плотности в 1 – $MgCNi_3$ и 2 – $ScBNi_3$

Co, Cu) [13,14] падает: а) с ростом концентрации допантов; б) с уменьшением их атомного номера от Co к Mn. Исследование зависимости T_c от концентрации меди показало, что T_c систематически уменьшается в пределах $0 < x < 0.1$. Частичное замещение атомов никеля на кобальт приводит к исчезновению сверхпроводимости уже для $x = 0.03$. Эффект подавления сверхпроводимости усиливается для замещений Ni на Mn. Согласно данным расчета, природа наблюдаемого эффекта для различных допантов принципиально отличается. Для сплавов с замещенными Mn и Co причиной являются спиновые флуктуации, для Cu – рост общей электронной концентрации в системе и резкое уменьшение $N(E_F)$.

Результаты расчетов борсодержащих антиперовскитов $ScBNi_3$, $InBNi_3$ приведены на рис.1–4 и в таблице. При сравнении химической связи $MgCNi_3$ и $ScBNi_3$ (карты зарядовой плотности, рис.4) наблюдается более сильное ковалентное перекрывание связей Sc–B по сравнению с Mg–C, что полностью совпадает с данными, как это показано выше, полученными нами в рамках зонной теории сильной связи.

При переходе от $MgCNi_3$ к $ScBNi_3$ и $InBNi_3$ уровень Ферми сдвигается в высокоэнергетическую область $Ni3d$ пика и $N(E_F)$ существенно уменьшается. В этом ряду соединений одна из антисвязывающих зон понижается относительно уровня Ферми вдоль М-Г направления и сдвигается вверх около точки X. В точке M наблюдается сдвиг зоны вверх, а в направлении Г-R зона опускается ниже уровня Ферми. Эти изменения в зонной структуре приводят к модификации поверхности Ферми. Сфероподобные поверхности электронного типа около точки Г претерпевают незначительные изменения, квазицилинд-

рическая электронная поверхность вдоль границ ЗБ увеличивается в рассматриваемом ряду соединений. Дырочные сигарообразные фигуры вдоль направления Г-R отсутствуют для $ScBNi_3$ и $InBNi_3$, а особенности лепесткового типа на гранях ЗБ с центром в точке X увеличиваются для $ScBNi_3$ и вырождаются в сфероид для $InBNi_3$. Таким образом, топология поверхности Ферми для данных соединений сохраняет основные особенности сверхпроводящего $MgCNi_3$. На рис.3 приведена также поверхность Ферми для $MgCCu_3$. Для этого соединения повышение уровня Ферми приводит к качественно другой топологии: около точек Г и X отсутствуют поверхности как электронного, так и дырочного типов.

Эффект такого двойного замещения для данных изоэлектронных систем приводит к изменениям в электронной структуре, для которых при небольшом дырочном допировании можно ожидать сверхпроводящих свойств. Наиболее вероятные способы – введение В-вакансий (нестехиометрия по бору, тем более, что для $InBNi_3$ эта возможность известна из эксперимента [20]), либо частичная замена Sc на атомы I,II групп. Допирование Ni-подрешетки магнитными примесями (Co, Mn) может быть более проблематичным из-за магнитной неустойчивости.

Таким образом, в работе изучена зонная структура нового перовскитоподобного сверхпроводника – $MgCNi_3$. Сверхпроводящие свойства интерметаллида связаны с наличием интенсивного пика плотности $Ni3d$ -состояний вблизи уровня Ферми. Ухудшение СП характеристик $MgCNi_3$ при допировании дырками (для нестехиометрических по углероду) составов $MgC_{1-x}Ni_3$ или при легировании подрешетки никеля Co, Mn определяется переходом системы в магнит-

ное состояние. Ухудшение СП в результате электронного допирования (сплавы $MgCNi_{1-x}Cu_x$) обусловлено заполнением антисвязывающих состояний и резким понижением $N(E_F)$. Отмечена вероятность обнаружения сверхпроводимости в комплектных антиперовскитах $ScBNi_3$ и $InBNi_3$.

1. J. Nagamatsu, N. Nakagawa, T. Muranaka et al., *Nature* **410**, 63 (2001).
2. Н. И. Медведева, Ю. Е. Медведева, А. Л. Ивановский и др., *Письма в ЖЭТФ* **73**, 378 (2001).
3. V. A. Gasparov, N. S. Sidorov, and M. P. Kulakov, *cond-mat/0104323* (2001).
4. D. Kaczorowski, J. Klamut, and A. Zaleski, *cond-mat/0104479* (2001).
5. G. K. Strukova, V. F. Degtyareva, D. V. Shivkun et al., *cond-mat/0105293* (2001).
6. D. Young, P. Adams, J. Chan et al., *cond-mat/0104063* (2001).
7. T. He, Q. Huang, A. P. Ramirez et al., *cond-mat/0103296* (2001).
8. A. Taraphder, R. Pandit, H. R. Krishnamurthy, and T. V. Ramakrishnan, *Int. J. Modern Phys.* **B10**, 863 (1998).
9. А. Л. Ивановский, *Успехи химии* **64**, 499 (1995).
10. А. Л. Ивановский, *Успехи химии* **67**, 493 (1998).
11. S. Y. Li, R. Fan, X. H. Chen et al., *cond-mat/0104554* (2001).
12. Z. Q. Mao, M. M. Rosario, R. Nelson et al., *cond-mat/0105280* (2001).
13. M. A. Hayward, M. K. Haas, T. He et al., *cond-mat/0104541* (2001).
14. Z. A. Ren, G. C. Che, S. L. Jia et al., *cond-mat/0105366* (2001).
15. M. Methfessel and M. Scheffler, *Physica* **B172**, 175 (1991).
16. S. Y. Savrasov, *Phys. Rev.* **B54**, 16470 (1996).
17. S. H. Vosko, L. Wilk, and M. Nusair, *Canadian J. Phys.* **58**, 1200 (1980).
18. Q. Huang, T. He, K. A. Regan et al., *cond-mat/0105240* (2001).
19. J. D. Singh and I. I. Mazin, *cond-mat/0105577* (2001).
20. Ю. Б. Кузьма, *Кристаллохимия боридов*, Львов, Вища школа, 1983.