

Электронные и упругие свойства сверхпроводящего наноламната Ti_2InC

© И.Р. Шеин, А.Л. Ивановский

Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук,
Екатеринбург, Россия

E-mail: ivanovskii@ihim.uran.ru

(Поступила в Редакцию 10 ноября 2008 г.)

Ab initio полнопотенциальный метод FLAPW с обобщенной градиентной аппроксимацией локальной спиновой плотности использован для анализа электронных свойств и параметров упругости сверхпроводящего наноламната Ti_2InC . В рамках единой схемы определены равновесные параметры кристаллической решетки, зонная структура, полная и парциальные плотности состояний, поверхность Ферми. Рассчитаны независимые коэффициенты упругости, модули объемного сжатия и сдвига, а также впервые проведены численные оценки параметров упругости для поликристаллического Ti_2InC .

Работа поддержана РФФИ (проект № 07-03-96061).

PACS: 71.20.-b, 62.20.D-, 81.05.Je

1. Введение

Тройные слоистые карбиды и нитриды $M_{n+1}A(C, N)_n$ (так называемые наноламнаты [1], где M — переходные металлы, A — p -элементы III–VI групп и $n = 1, 2$ или 3) благодаря необычному сочетанию своих прочностных, термических, химических свойств привлекают большое внимание как функциональные керамические материалы [1–9]. С другой стороны, для ряда наноламнатов обнаружена низкотемпературная сверхпроводимость: Mo_2GaC ($T_C \sim 3.7$ – 4.1) [10], Nb_2SC ($T_C < 5$ K) [11], Nb_2SnC ($T_C \sim 7.8$ K) [12] и Nb_2AsC ($T_C \sim 2$ K) [13]. Для некоторых из них особенности электронной зонной структуры исследованы с привлечением методов функционала электронной плотности [13–15].

Недавно сверхпроводящий переход с критической температурой $T_C \sim 3.1$ K был найден для наноламната Ti_2InC [16].

В настоящей работе с использованием *ab initio* зонного метода с обобщенной градиентной аппроксимацией локальной спиновой плотности FLAPW–GGA предпринято исследование электронных свойств и параметров упругости сверхпроводящего наноламната Ti_2InC . В результате в рамках единого метода рассчитаны оптимизированные параметры решетки, независимые коэффициенты упругости, модули объемного сжатия, сдвига, а также энергетические зоны, полная и парциальные плотности состояний и поверхность Ферми этого кристалла. Кроме того, мы впервые провели численные оценки упругих параметров для поликристаллической керамики Ti_2InC .

2. Метод расчета

Наноламнат Ti_2InC имеет гексагональную структуру типа Cr_2AlC с двумя формульными единицами в ячейке; атомы расположены в позициях: Ti —

$4f \{(1/3, 2/3, z), (2/3, 1/3, z + 1/2), (2/3, 1/3, -z), (1/3, 2/3, -z + 1/2)\}$; In — $2d \{(1/3, 2/3, 3/4), (2/3, 1/3, 1/4)\}$; c — $2a \{(0, 0, 0), (0, 0, 1/2)\}$, где z — так называемый „внутренний параметр“ [1,9].

Расчеты проведены полнопотенциальным методом присоединенных плоских волн (FLAPW, код WIEN2k) [17] с обобщенной градиентной поправкой GGA обменно-корреляционного потенциала [18]. Точность расчета полной энергии E_{tot} при оптимизации геометрии была не хуже 0.001 mRy, число k -точек в зоне Бриллюэна составляло $13 \times 13 \times 3k$.

3. Обсуждение результатов

На первом этапе определены равновесные параметры решетки Ti_2InC . Эти величины ($a^{calc} = 3.1373$ Å, $c^{calc} = 14.1812$ Å и $z = 0.0783$) вполне разумно согласуются с имеющимися экспериментальными данными [16]; полученные расхождения $((a^{calc} - a^{exp})/a^{exp} = 0.0046$ и $(c^{calc} - c^{exp})/c^{exp} = 0.0088$) связаны с хорошо известным фактом некоторой переоценки решеточных параметров методами, использующими GGA.

Рассчитаны (по методике, описанной в [19–21]) величины независимых коэффициентов упругости C_{ij} , а именно $C_{11} = 273.4$ GPa, $C_{12} = 62.9$ GPa, $C_{13} = 50.3$ GPa, $C_{33} = 232.3$ GPa и $C_{44} = 87.2$ GPa, тогда как $C_{66} = 1/2(C_{11} - C_{12})$. Получено, что все величины C_{ij} положительны и удовлетворяют известному критерию Борна для механически устойчивых гексагональных кристаллов: $C_{11} > 0$, $(C_{11} - C_{12}) > 0$, $C_{44} > 0$ и $(C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{12}^2 > 0$.

Рассчитанные значения C_{ij} позволяют получить макроскопические параметры упругости Ti_2InC , а именно модули всестороннего сжатия B и сдвига G , которые были вычислены в рамках двух основных приближений (Фойгта (V) [22] и Реусса (R) [23]) и состави-

Модули объемного сжатия B , сдвига G , Юнга Y и отношение Пуассона ν для наноламината Ti_2InC согласно нашим FLAPW–GGA-расчетам в сравнении с имеющимися данными [28–34] для родственных наноламинатов Ti_2AC и TiC

Система	B , GPa	G , GPa	Y , GPa	ν
Ti_2InC	123/117 (120)**	97/95 (96)	(228)	(0.184)
Ti_2SC [28]	181	134	322	0.200
Ti_2GaC [29]	140	130	282	0.165
Ti_2AlC [30]	144	118	277	0.19
Ti_2SnC [31]	159	114	275	0.212
Ti_2TiC [32]	125	–	–	–
Ti_2GeC [33]	163	–	–	–
Ti_2PbC [33]	140	–	–	–
Ti_2PC [33]*	163	–	–	–
Ti_2AsC [33]*	175	–	–	–
Ti_2SiC [33]*	167	–	–	–
TiC [34]	240	–	447	0.19

* Гипотетические фазы.

** В приближении Фойгта/Реусса и для поликристаллической керамики — в скобках.

ли $B_V = 122.9$ GPa, $B_R = 117.0$ GPa и $G_V = 97.0$ GPa, $G_R = 96.2$ GPa.

Приведенные параметры упругости получены на основе *ab initio* расчетов монокристалла Ti_2InC . В то же время исследованные экспериментально образцы наноламината Ti_2InC синтезированы в виде поликристаллических керамик [16,24–26], т.е. в виде агрегированных микрокристаллитов с произвольной взаимной ориентацией. Поэтому представляется целесообразным оценить упругие параметры для поликристаллического Ti_2InC .

Для этой цели мы использовали наиболее широко применяемую аппроксимацию Фойгта–Реусса–Хилла (VRH). В этом приближении исходят [27] из двух упомянутых моделей (Фойгта и Реусса) и оценивают модули объемного сжатия B_{VRH} и сдвига G_{VRH} керамик из соответствующих величин для монокристаллитов $B_{V,R}$ и $G_{V,R}$ в простой форме: $B_{VRH} = 1/2(B_V + B_R)$ и $G_{VRH} = 1/2(G_V + G_R)$. Затем можно получить усредненную сжимаемость ($\beta_{VRH} = 1/B_{VRH}$) и модуль Юнга (Y_{VRH}) керамики как

$$Y_{VRH} = \frac{9B_{VRH}G_{VRH}}{3B_{VRH} + G_{VRH}}.$$

Для керамики Ti_2InC нами оценено также отношение Пуассона ν как

$$\nu = \frac{3B_{VRH} - 2G_{VRH}}{2(3B_{VRH} + G_{VRH})}.$$

Отметим, что наши оценки проведены в приближении нулевой пористости керамики Ti_2InC . Рассчитанные параметры представлены в таблице и позволяют сделать следующие выводы.

1) Видно, что для Ti_2InC $B_{VRH} > G_{VRH}$; следовательно, параметром, лимитирующим механическую устойчи-

вость наноламината, будет являться его модуль сдвига G_{VRH} .

2) Согласно критерию [35], материал относится к хрупким, если отношение B/G меньше, чем 1.75. В нашем случае $B/G \sim 1.3$, т.е. Ti_2InC будет обнаруживать хрупкое поведение.

3) Модули сжатия, сдвига и Юнга для Ti_2InC являются весьма малыми в сравнении с соответствующими величинами для родственных наноламинатов Ti_2AC (где A — p -элементы III–VI групп); они гораздо меньше, чем для бинарного карбида TiC (см. таблицу), тогда как сжимаемость Ti_2InC ($\beta_{VRH} \sim 0.0034$ 1/GPa) принимает максимальное значение. Таким образом, по сравнению с другими Ti_2AC фазами Ti_2InC является относительно мягким материалом.

4) Величины отношения Пуассона ν для ковалентных материалов весьма малы ($\nu \sim 0.1$), тогда как для ионных типичные значения ν составляют около 0.25 [36]. В нашем случае величина ν для Ti_2InC составляет около 0.19, т.е. следует предположить значительный вклад ионных связей в общую систему межатомных взаимодействий для рассматриваемого наноламината. Кроме того, для ковалентных и ионных материалов типичные соотношения их модулей сжатия и сдвига составляют $G \approx 1.1B$ и $G \approx 0.6B$ соответственно. В нашем случае отношение G_{VRH}/B_{VRH} составляет около 0.80, что также указывает на смешанный ионно-ковалентный характер связей в наноламинате Ti_2InC .

5) Для характеристики механической анизотропии материалов обычно используют так называемый фактор анизотропии $A = C_{33}/C_{11}$, который принимает значение $A = 1$ для механически-изотропных систем, тогда как значения $A < 1$ характеризуют степень анизотропии. Другими характеристиками анизотропии являются так называемые факторы анизотропии сжатия ($A_{comp} = \{(B_V - B_R)/(B_V + B_R)\} \cdot 100\%$) и сдвига

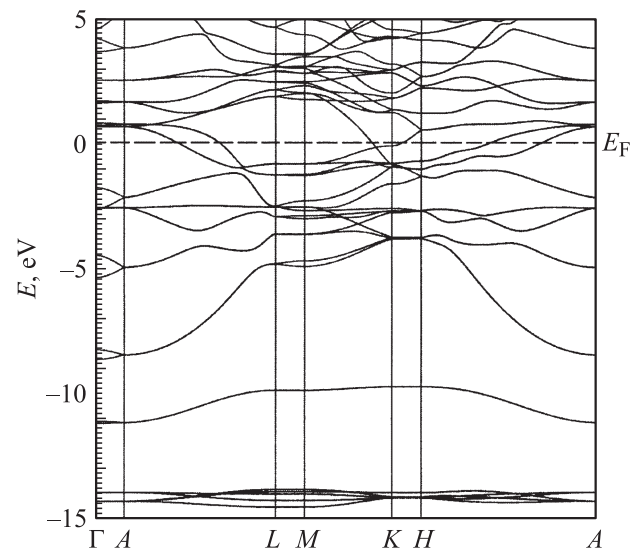


Рис. 1. Энергетические зоны Ti_2InC .

($A_{\text{shear}} = \{(G_V - G_R)/(G_V + G_R) \cdot 100\}$ [37], которые для изотропных кристаллов равны нулю, а 100% значения A_{comp} и A_{shear} соответствуют максимальной степени анизотропии. Для Ti_2InC наши расчеты дают величины $A = C_{33}/C_{11} = 0.85$, $A_{\text{comp}} = 2.4\%$ и $A_{\text{shear}} = 1.1\%$, т.е. данный наноламинат будет проявлять достаточно малую механическую анизотропию.

Обратимся к обсуждению электронных свойств Ti_2InC . На рис. 1 представлены энергетические зоны $E(k)$ вдоль высокосимметричных направлений зоны Бриллюэна в интервале энергий от -15 до $+5$ eV. В интервалах около -14 eV и от -11 до -10 eV ниже уровня Ферми ($E_F = 0$ eV) расположены In $4d$ - и C $2s$ -подобные квазиостовные зоны с малой дисперсией $E(k)$. Занятые валентные зоны находятся в интервале энергий от -8.6 eV до E_F . Из рис. 1 видно, что валентные зоны и зоны проводимости перекрываются, обеспечивая металлоподобное поведение Ti_2InC . Видно также, что три прифермиевские зоны пересекают E_F (вдоль направлений $K-M$ и $A-M$), свидетельствуя о многозонном характере системы. Интересной особенностью зонной структуры Ti_2InC является 2D-подобное поведение квазиплоских прифермиевских зон (вдоль оси c , в направлениях $L-M$ и $K-H$). Поверхность Ферми Ti_2InC состоит из набора непересекающихся листов (рис. 2). Два из них, имеющие цилиндрическую и призматическую формы, ориентированы вдоль направления $\Gamma-A$; кроме того, эллипсоподобные листы центрированы в точке K .

Как следует из рис. 3, где представлены полные и парциальные плотности состояний Ti_2InC , уровень Ферми расположен вблизи локального минимума плотности состояний, разделяющего связывающие и антисвязывающие зоны. Плотность состояний на уровне Ферми ($N(E_F) = 1.223$ states/eV·form.unit) в основном формируется за счет вкладов Ti $3d$ -состояний (0.971 states/eV·form.unit), тогда как вклады состояний индия и углерода много меньше (около $0.001-0.035$ states/eV·form.unit). Аналогичная особенность, т.е. доминирующая роль вкладов d -состояний переходных металлов в $N(E_F)$, свойственна другим сверхпроводящим наноламинатам [13–15]. Наконец, рассчитанные данные позволяют оценить константу Зом-

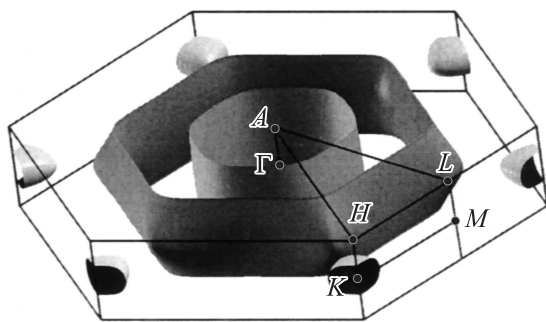


Рис. 2. Поверхность Ферми Ti_2InC .

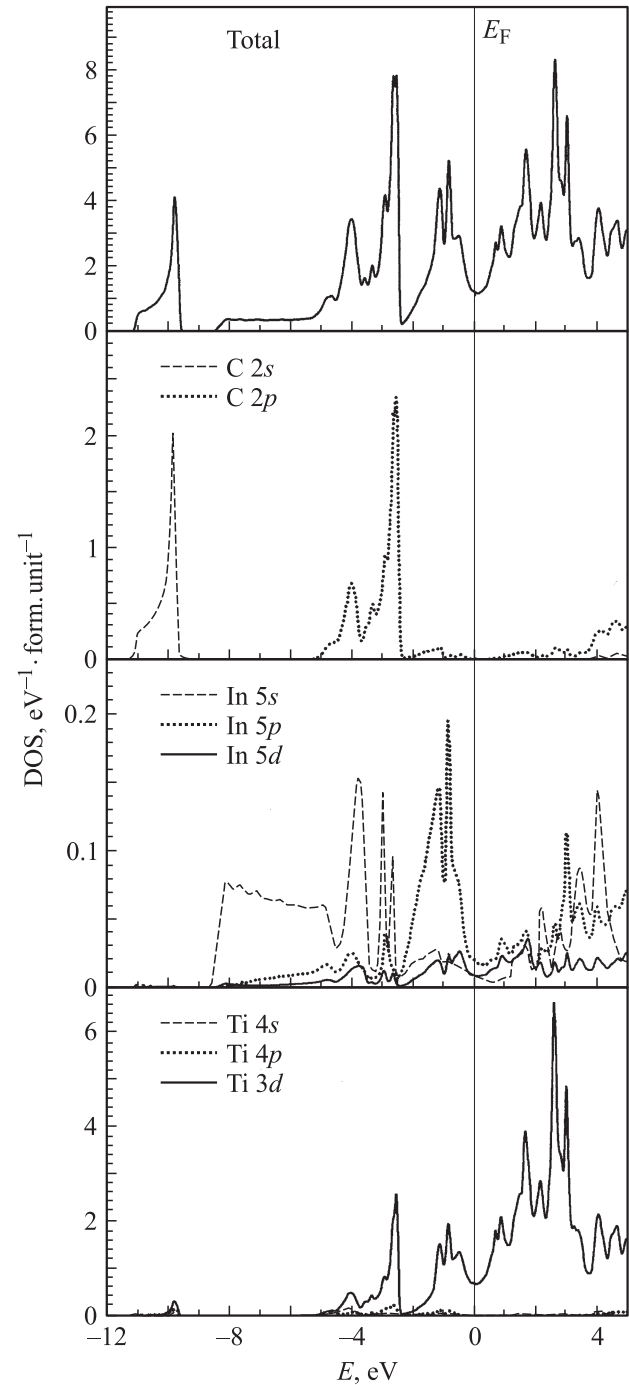


Рис. 3. Полная и парциальные плотности состояний Ti_2InC .

мерфельда γ для Ti_2InC в приближении модели свободных электронов $\gamma = (\pi^2/3)N(E_F)k_B^2$; полученная величина составляет $\gamma = 2.883$ mJ · K² · mol⁻¹.

4. Заключение

Впервые в рамках единого неэмпирического зонного метода FLAPW–GGA проведены исследования электронного строения и ряда параметров упругости

сверхпроводящего наноламината Ti_2InC . Установлено, что Ti_2InC — механически стабильный материал с незначительной упругой анизотропией; параметром, лимитирующим его механическую устойчивость, является модуль сдвига. Кроме того, Ti_2InC представляет собой относительно мягкий материал, которому свойственно хрупкое поведение.

Согласно проведенным расчетам, прифермиевские зоны, которые вовлечены в формирование сверхпроводящего состояния Ti_2InC , являются квазидвумерными и составлены преимущественно Ti $3d$ -состояниями с малой примесью валентных состояний атомов подрешеток индия и углерода.

Список литературы

- [1] M.W. Barsoum. *Prog. Solid. Chem.* **28**, 201 (2000).
- [2] А.Л. Ивановский. *Успехи химии* **65**, 499 (1995).
- [3] Z.M. Sun, R. Ahuja, J.M. Schneider. *Phys. Rev. B* **68**, 224 112 (2003).
- [4] M.W. Barsoum, T. El-Raghy. *J. Am. Ceram. Soc.* **79**, 1953 (1996).
- [5] M.W. Barsoum, D. Brodtkin, T. El-Raghy. *Scripta Met. Mater.* **36**, 535 (1997).
- [6] J.-F. Li, W. Pan, F. Sato, R. Watanabe. *Acta Mater.* **49**, 937 (2001).
- [7] S. Amini, M.W. Barsoum, T. El-Raghy. *J. Am. Ceram. Soc.* **90**, 3953 (2007).
- [8] N.I. Medvedeva, A.J. Freeman. *Scripta Mater.* **58**, 671 (2008).
- [9] M.W. Barsoum. In: *Encyclopedia of materials: science and technology*. Elsevier, Amsterdam (2006). P. 1.
- [10] L.E. Toth, W. Jaitschko, M. Yen. *J. Less-Comm. Met.* **10**, 129 (1967).
- [11] K. Sakamaki, H. Wada, H.Y. Nozaki, Y. Onuki, M. Kawai. *Solid State Commun.* **112**, 323 (1999).
- [12] A.D. Bortolozzo, O.H. Sant'Anna, M.S. daLuz, C.A.M. dos Sandos, A.S. Pereira, K.S. Trentin, A.J.S. Machado. *Solid State Commun.* **139**, 57 (2007).
- [13] S.E. Lofland, J.D. Hettinger, T. Meehan, A. Bryan, P. Finkel, S. Gupta, M.W. Barsoum, G. Hug. *Phys. Rev. B* **74**, 174 501 (2006).
- [14] S.V. Halilov, D.J. Singh, D.A. Papaconstantopoulos. *Phys. Rev. B* **65**, 174 519 (2002).
- [15] И.Р. Шейн, В.Г. Барбуров, А.Л. Ивановский. *ДАН. Сер. физ. химия* **411**, 343 (2006).
- [16] A.D. Bortolozzo, O.H. Sant'Anna, C.A.M. dos Sandos, A.J.S. Machado. *Solid State Commun.* **144**, 419 (2007).
- [17] P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz. WIEN2k. An Augmented plane wave plus local orbitals program for calculating crystal properties. Vienna University of Technology, Vienna (2001). 188 p.
- [18] J.P. Perdew, S. Burke, M. Ernzerhof. *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- [19] F. Jona, P.M. Marcus. *Phys. Rev. B* **66**, 094 104 (2002).
- [20] K.B. Panda, K.S.R. Chandran. *Comput. Mater. Sci.* **35**, 134 (2006).
- [21] I.R. Shein, A.L. Ivanovskii. *J. Phys.: Cond. Matter* **20**, 415 218 (2008).
- [22] W. Voigt. *Lehrbuch der Kristallphysik*. Teubner, Leipzig (1928).
- [23] A. Reuss. *Z. Angew. Math. Mech.* **9**, 49 (1929).
- [24] M.W. Barsoum, J. Golczewski, H.J. Seifert, F. Aldinger. *J. Alloys Comp.* **340**, 173 (2002).
- [25] A. Ganguly, M.W. Barsoum, J. Schuster. *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 1290 (2005).
- [26] S. Gupta, E.N. Hoffman, M.W. Barsoum. *J. Alloys Comp.* **426**, 168 (2006).
- [27] R. Hill. *Proc. Phys. Soc. London A* **65**, 349 (1952).
- [28] Y.L. Du, Z.M. Sun, H. Hashimoto, W.B. Tian. *Phys. Lett. A* **372**, 5220 (2008).
- [29] A. Bouhemadou, R. Khenata. *J. Appl. Phys.* **102**, 043 528 (2007).
- [30] J.D. Hettinger, S.E. Lofland, P. Finkel, T. Meehan, J. Palma, K. Harrell, S. Gupta, A. Ganguly, T. El-Raghy, M.W. Barsoum. *Phys. Rev. B* **72**, 115 120 (2005).
- [31] A. Bouhemadou. *Physica B* **403**, 2707 (2008).
- [32] J.A. Warner, S.K.R. Patil, S.V. Khare, K.C. Masiulaniec. *Appl. Phys. Lett.* **88**, 101 911 (2006).
- [33] G. Hug. *Phys. Rev. B* **74**, 184 113 (2006).
- [34] V.V. Ivanovskaya, I.R. Shein, A.L. Ivanovskii. *Diamond Related Mater.* **16**, 243 (2007).
- [35] S.F. Pugh. *Phil. Mag.* **45**, 833 (1954).
- [36] J. Haines, J.M. Leger, G. Bocquillon. *Ann. Rev. Mater. Res.* **31**, 1 (2001).
- [37] D.H. Chung, W.R. Buessem. In: *Anisotropy in single crystal refractory compounds* / Eds F.W. Vahldiek, S.A. Mersol. Plenum, N. Y. (1968). P. 217.