

Зонная структура сверхпроводящего MgB_2 и изоструктурных $CaGa_2$, AgB_2 , AuB_2 , $ZrBe_2$ и $HfBe_2$

© И.Р. Шейн, Н.И. Медведева, А.Л. Ивановский

Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук,
620219 Екатеринбург, Россия

E-mail: ivanovskii@ihim.uran.ru

(Поступила в Редакцию 27 апреля 2001 г.)

Самосогласованным полнопотенциальным методом ЛМТО проведены расчеты зонной структуры "среднетемпературного" сверхпроводника MgB_2 и изоструктурных гексагональных фаз $CaGa_2$, $ZrBe_2$, $HfBe_2$, AgB_2 , AuB_2 . Анализируются факторы, ответственные за сверхпроводящие свойства диборида магния. Результаты сопоставлены с предшествующими расчетами и имеющимся экспериментом.

Открытие [1] сверхпроводимости в дибориде магния привлекло большое внимание к его электронному строению. MgB_2 явился первым соединением, занявшим по величине T_C (~ 40 К) "промежуточное" место между низко- и высокотемпературными сверхпроводниками. Подчеркивая это, в современной литературе MgB_2 определяют как "среднетемпературный" сверхпроводник (СТСП, *medium T_c -superconductor*). Важной особенностью MgB_2 является его квазидвумерная структура (типа AlB_2 , пространственная группа $D_{6h}^1 - P6/mmm$), состоящая из гексагональных слоев Mg и плоских графитоподобных сеток бора, упакованных в последовательности $\dots MgB MgB \dots$ [2–6].

Как показали исследования изотопического эффекта [7], эксперименты по туннельной [8], фотоэлектронной [9], колебательной спектроскопии [10], а также расчеты зонной структуры [11–17] и фононного спектра [18–20], сверхпроводимость MgB_2 следует отнести на счет сильного электрон-фононного взаимодействия относительно высокой плотности электронных состояний $2D$ -подобных $\sigma(p_{x,y})$ -зон бора на уровне Ферми ($N(E_F)$) и наличия $p_{x,y}$ -дырочных состояний в точке Γ зоны Бриллюэна (ЗБ).

С этих позиций анализировались сверхпроводящие характеристики некоторых твердых растворов на основе базисной СТСП-фазы (получаемых при введении в подрешетки магния или бора разнообразных электронных или дырочных допантов [14–17]), а также ряда родственных AlB_2 -подобных устойчивых и метастабильных диборидов: Na, Li [13,17], Be [14], Ca [16], Al [15–17]. Зонная структура серии диборидов $3d$ -(Sc, Ti... Mn), $4d$ -(Y, Zr... Ru) и $5d$ -(La, Hf... Os) металлов исследована в [21,22].

Сейчас известно более сотни бинарных соединений со структурой типа AlB_2 . Кроме перечисленных диборидов в эту группу входят разнообразные MX_2 -фазы, где в качестве элементов X, образующих графитоподобные сетки, могут выступать также Be, Si, Ga, Hg, Zn, Cd, Al, Cu, Ag, Au [2,4]. Параметры кристаллической структуры данных фаз (отношение c/a) меняются в широком интервале — от 0.59 до 1.22. Поскольку основная роль в электрон-фононных взаимодействиях в СТСП

MgB_2 принадлежит электронно-дырочным состояниям и колебательным модам атомов бора (в сетках) [18–20], очевидно, что возможные "неборидные" аналоги MgB_2 должны включать в качестве X легкие sp -атомы.

В работе проведен сравнительный анализ зонной структуры СТСП MgB_2 ($c/a = 1.142$) и изоструктурных MX_2 -фаз, где графитоподобные сетки образованы бериллием или галлием: $ZrBe_2$, $HfBe_2$ ($c/a = 0.85-0.84$) и $CaGa_2$ ($c/a = 1.00$). Кроме того, мы рассмотрели гипотетические дибориды Ag и Au. Хотя их существование (в равновесных условиях) остается дискуссионным [2–6], эти металлы (а также Cu) в составе MgB_2 могут играть роль дырочных допантов. Радиусы Ag и Au (1.13–1.37) заметно больше радиуса Mg^{2+} (0.74 Å), т.е. при их введении в диборид магния можно ожидать роста объема ячейки и смягчения фононных мод. Оба упомянутых обстоятельства рассматриваются [12–17] как благоприятные для возможного повышения СТСП-характеристик MgB_2 .

1. Модель и метод расчета

В структуре MgB_2 [2–6] атомы бора находятся в центрах тригональных призм атомов Mg, которые соприкасаются всеми гранями и образуют трехмерную упаковку. Координационные числа и координационные многогранники атомов Mg — 20 и $[MgB_{12}Mg_8]$, атомов бора — 9 и $[BMg_6B_3]$ соответственно. Позиции атомов (в ячейке): $1Mg(a) — 0, 0, 0$; $2B(d) — 1/3, 2/3, 1/2$ и $2/3, 1/3, 1/2$. Параметры ячейки MgB_2 и изоструктурных MX_2 -фаз ($CaGa_2$, $ZrBe_2$, $HfBe_2$, AgB_2 , AuB_2) представлены в табл. 1. Расчеты их зонной структуры выполнены самосогласованным полнопотенциальным линейным методом muffin-tin-орбиталей (FLMTO) [23,24] в рамках теории функционала плотности с учетом релятивистских эффектов по схеме [25] с обменно-корреляционным потенциалом, предложенным в работе [26].

Для сравнительного анализа отдельных межатомных взаимодействий в MX_2 использовали также зонный метод сильной связи в параметризации Хюккеля, с помощью которого проведены оценки заселенности перекрытия

Таблица 1. Структурные параметры гексагональных MX_2 -фаз

Фаза	a	c	c/a	$X-X$	$M-X$	V
MgB ₂	3.084	3.522	1.142	1.781	2.504	29.010
CaGa ₂	4.320	4.320	1.000	2.494	3.299	69.820
AgB ₂	3.000	3.240	1.080	1.732	2.372	25.253
AuB ₂	3.134	3.513	1.121	1.809	2.522	29.882
ZrBe ₂	3.820	3.250	0.850	2.205	2.739	27.878
HfBe ₂	3.788	3.168	0.836	2.187	2.700	27.177

Примечание. Приведены параметры решетки a , c , c/a ; ближайшие межатомные расстояния $X-X$, $M-X$, все в Å; объем ячейки V , Å³ [2–6].

Таблица 2. Общая плотность состояний на уровне Ферми ($N(E_F)$) и вклады отдельных состояний (состояний/εV·ячейку) в гексагональных MX_2 -фазах

Фаза	$N(E_F)$							
	Общая	M_s	M_p	M_d	M_f	X_s	X_p	X_d
MgB ₂	0.719	0.040	0.083	0.138	—	0.007	0.448	—
CaGa ₂	1.486	0.028	0.177	0.696	—	0.012	0.546	0.027
AgB ₂	2.000	0.032	0.066	0.570	—	0.057	1.333	—
AuB ₂	2.153	0.144	0.068	0.655	—	0.069	1.258	—
ZrBe ₂	1.680	0.002	0.112	1.091	—	0.002	0.473	—
HfBe ₂	1.660	0.004	0.118	1.011	0.025	0.003	0.499	—

кристаллических орбиталей — аналога широко известных в квантовой химии молекул заселенностей (индексов) парных межатомных связей, см. [27].

2. Обсуждение результатов

Результаты расчетов MgB₂, CaGa₂, ZrBe₂, HfBe₂, AgB₂ и AuB₂ приведены на рис. 1, 2 и в табл. 2. Их обсуждение проведем в сравнении с зонной структурой СТСП MgB₂.

2.1. Диборид магния. Энергетические зоны и плотности состояний MgB₂ представлены на рис. 1, 2. Видно, что энергетический спектр валентной зоны MgB₂ определяется в основном $V2p$ -состояниями, которые образуют две выделенные группы энергетических зон $\sigma(2p_{x,y})$ и $\pi(p_z)$ типов, с существенно различными дисперсионными зависимостями $E(k)$.

Для $V2p_{x,y}$ -зон дисперсия $E(k)$ максимальна в направлении $k_{x,y}(\Gamma-K)$. Эти зоны отражают распределение состояний бора в плоскостях графитоподобных сеток, имеют $2D$ -тип, формируют плоские участки в направлении $k_z(\Gamma-A)$. $V2p_{x,y}$ -зоны вносят вклад в плотность состояний по всей ширине валентной зоны, образуя резонансный пик плотности состояний (~ 2 eV ниже E_F , рис. 2), связанный с сингулярностью Ван-Хова (СВХ) в точке M ЗБ. Эти зоны вносят заметный вклад в $N(E_F)$ и ответственны за металлоподобные свойства диборида. $V2p_{x,y}$ -зоны для участка $\Gamma-A$ находятся выше E_F и

образуют цилиндрические элементы поверхности Ферми дырочного типа.

$V2p_z$ -подобные состояния ответственны за слабые межслоевые связи. Эти зоны ($3D$ -типа) имеют максимальную дисперсию в направлении $k_z(\Gamma-A)$. Vs -состояния примешиваются к $V2p$ -подобным зонам вблизи края валентной зоны и в зоне проводимости (рис. 2). Аналогичная структура зон получена в иных расчетах [11–17] и позволяет объяснить СТСП-свойства MgB₂ (подробнее см. [11–13]).

Таким образом, характеристическими элементами зонного спектра СТСП-MgB₂ по отношению к его сверхпроводящим свойствам и эффектам внутри- и межслоевых взаимодействий являются: 1) положение вырожденных $2D$ -подобных $\sigma(p_{x,y})$ -зон относительно точки Γ ЗБ (наличие дырочных состояний); 2) энергетический интервал расщепления связывающих и антисвязывающих $\sigma(p_{x,y})$ -зон (зависит от внутрислоевых В-В взаимодействий); 3) величина дисперсии π -зоны в направлении $\Gamma-A$ и энергия точки пересечения связывающих и антисвязывающих $V2p$ -зон (в точке K ЗБ зависит от межслоевых Mg-B взаимодействий); 4) положение СВХ квазидвумерных σ -зон относительно уровня Ферми; 5) общая плотность состояний на уровне Ферми и ее парциальный состав. Указанные особенности зонной структуры будут являться предметом анализа при обсуждении остальных AlB₂-подобных фаз.

2.2. CaGa₂. Энергетические зоны этой фазы (рис. 1, см. также [28]) и СТСП MgB₂ резко отличаются. Для галлида кальция $\sigma(p_{x,y})$ - и $\pi(p_z)$ -зоны пересекаются в точке Γ ЗБ и расположены ниже E_F . Небольшая концентрация σ -дырок присутствует вблизи точки A . В результате топология поверхности Ферми MgB₂ и CaGa₂ оказывается различной: цилиндры (для MgB₂ — в направлении $\Gamma-A$, см. [11,12]) в CaGa₂ вырождаются в конусы. Отметим, что сходная структура $\sigma(p_{x,y})$ -зон получена для изоэлектронного и изоструктурного BeB₂ [15,16], который не является СТСП [29].

Внутри- (Ga-Ga) и межслоевые (Ga-Ca) взаимодействия в CaGa₂ несколько слабее, чем в MgB₂. Это видно по уменьшению как величины расщепления связывающих и антисвязывающих $\sigma(p_{x,y})$ -зон, так и величины дисперсии π -зоны (в направлении $\Gamma-A$). СВХ σ -зоны сдвинута к E_F , что может быть связано с ростом объема ячейки ($V(\text{CaGa}_2)/V(\text{MgB}_2) = 2.4$). Аналогичные сдвиги установлены [14] для гипотетического CaB₂ и в модельных расчетах диборида магния с "растянутой" решеткой [17]. Основной вклад в плотность состояний на уровне Ферми ($\sim 61\%$) вносят состояния кальция.

2.3. ZrBe₂, HfBe₂. Структура верхнего края валентной зоны бериллидов определена сильными гибридными взаимодействиями (Zr, Hf) d -(Be) sp -состояний, рис. 1, 2. Be σ -зоны имеют заметную дисперсию в направлении $\Gamma-A$, дырочные состояния отсутствуют. По типу распределения энергетических зон, их составу и степени заполнения спектры бериллидов Zr, Hf подобны таковым для изоструктурных (и изоэлектронных) диборидов

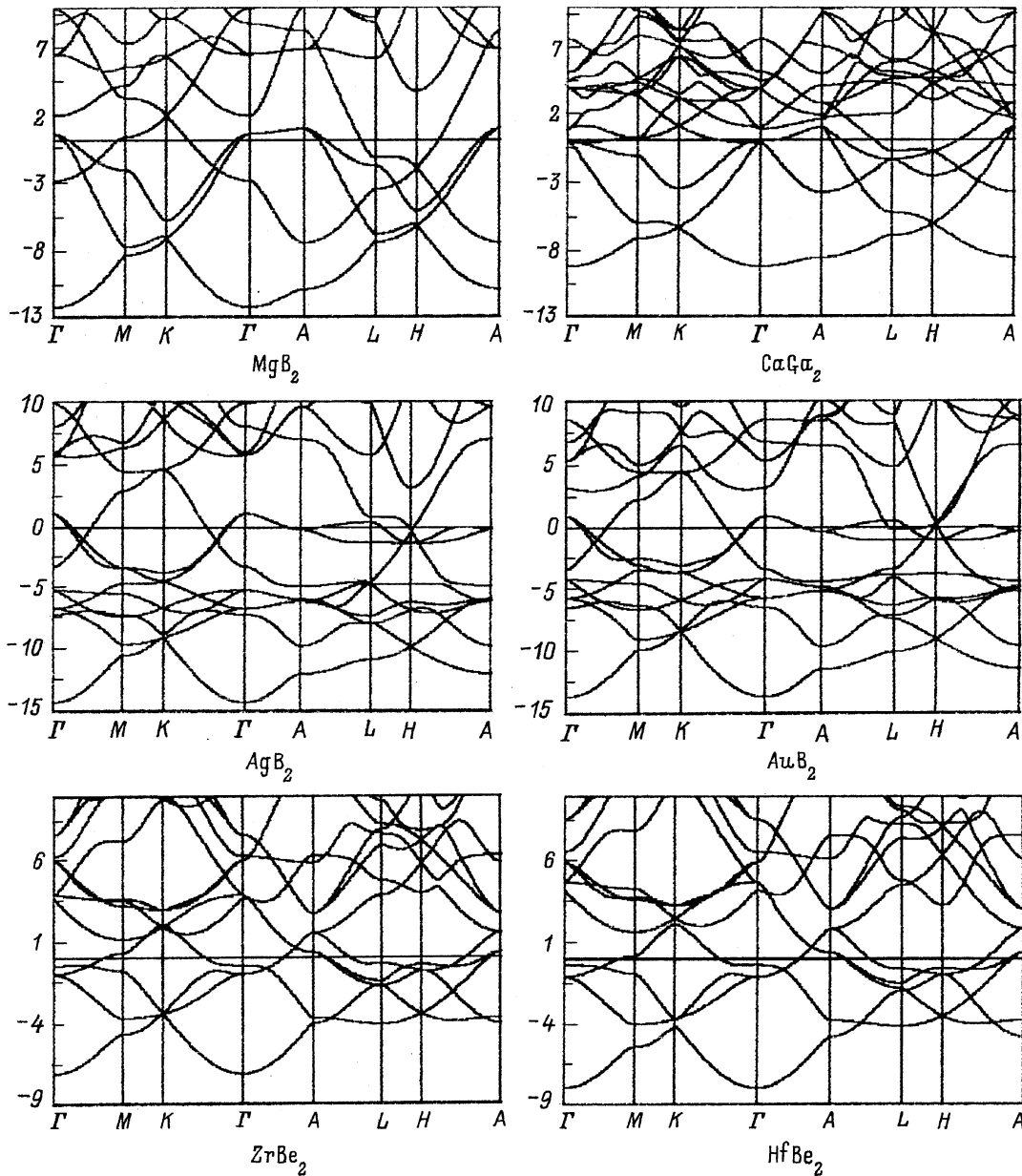


Рис. 1. Энергетические зоны MgB_2 , $CaGa_2$, AgB_2 , AuB_2 , $ZrBe_2$, $HfBe_2$.

Sc, Y [14,16]. Как известно, для последних сверхпроводимость отсутствует вплоть до $T < 1.4$ K [4].

2.4. AgB_2 , AuB_2 . Энергетические зоны этих гипотетических диборидов наиболее близки (среди рассмотренных нами фаз) зонам СТСП MgB_2 (рис. 1). Основные отличия связаны с существенным уменьшением дисперсии σ - и π -зон. Последнее отстоятельство (наряду с уменьшением энергии точки пересечения связывающих и антисвязывающих $B2p_z$ -зон (в точке K ЗБ) свидетельствует о крайне слабых межслоевых связях и, очевидно, является одним из факторов нестабильности (при нормальных условиях) данных диборидов. С другой стороны, наличие полосы заполненных (Ag, Au) d -состояний приводит к энергетическому разделению σ -зон, верхние из которых

оказываются локализованными вблизи E_F (рис. 1, 2). Это приводит к резкому возрастанию (приблизительно в 3 раза по сравнению с MgB_2) плотности $B2p$ -состояний на уровне Ферми (табл. 2). Данный факт можно рассматривать как благоприятный для формирования сверхпроводящих свойств диборидов.

В заключение обсудим соотношения отдельных типов ($X-X$, $M-X$ и $M-M$) связей, используя величины заселенности перекрытия кристаллических орбиталей (табл. 3). Видно, что для MgB_2 основными являются $B-B$ взаимодействия в плоскостях графитоподобных сеток. Это согласуется с расчетами [30] энергий отдельных связей (E_{bond} , FLMTO-вычисления по методу [21]), свидетельствующими об определяющем вкладе

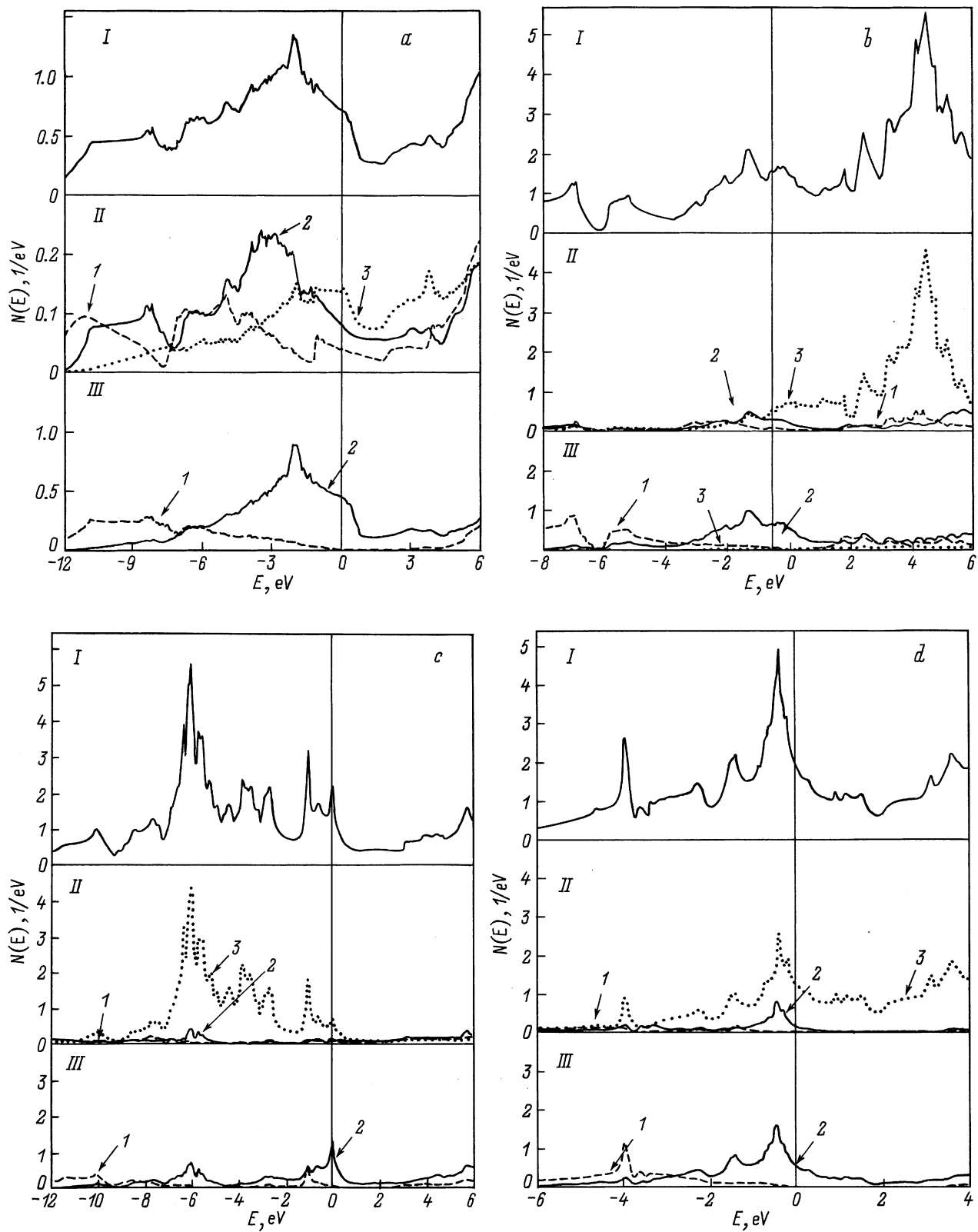


Рис. 2. Полная (I) и локальные (II, III) плотности состояний: *a* — MgB_2 , *b* — CaGa_2 , *c* — AgB_2 , *d* — ZrBe_2 . Для каждой MX_2 -фазы приводятся вклады плотностей состояний. II — атомов M: *s*-1, *p*-2, *d*-3; III — атомов X: *s*-1, *p*-2, *d*-3.

Таблица 3. Заселенности перекрытия кристаллических орбиталей отдельных связей в гексагональных MX_2 -фазах, рассчитанные зонным методом сильной связи (электрон/связь)*

Фаза	$X-X$	$M-X$	$M-M$
MgB_2	0.742	0.053	-0.009
$CaGa_2$	0.734	0.039	-0.002
AuB_2	0.292	0.030	0.022
$ZrBe_2$	0.241	0.102	0.039

* Расчеты с использованием двенадцатиатомных суперячеек M_4X_8 .

в общую энергию когезии MgB_2 В-В взаимодействий (В-В (68%), В-Mg (23%) и Mg-Mg (9%)). Аналогичный тип связи характерен для связей $CaGa_2$ (табл. 3).

Принципиально иная система связи реализуется в бериллидах, где все типы взаимодействий (например, для $ZrBe_2$ — Zr-Zr, Zr-Be, Be-Be) оказываются сравнимыми (табл. 2). Наконец, подобные расчеты для гипотетических диборидов Ag, Au позволяют связать их нестабильность как с уменьшением (относительно MgB_2) межслоевых связей М-В, так и с резким ослаблением В-В связей в сетках. Эта "ненасыщенность" В-В связей определена гораздо меньшими величинами переноса электронной плотности в направлении (Ag, Au)→В по сравнению с переносом Mg→В в дибориде магния.

Проведенные расчеты показывают, что зонная структура рассмотренных "неборидных" AlB_2 -подобных фаз, образованных с участием *sp*-элементов, составляющих графитоподобные сетки, резко отличается от зонной структуры MgB_2 , и поиск новых СТСП-фаз среди последних (как и диборидов *d*-металлов, см. [14,16]) будет, очевидно, бесперспективен. Вероятно, основными СТСП-кандидатами среди AlB_2 -подобных структур остаются дибориды элементов I, II групп, их твердые растворы или сверхструктуры. Расчеты гипотетических диборидов Ag, Au показывают, что в случае присутствия данных элементов, например в качестве примесей (или атомных слоев) в составе твердых растворов (или сверхструктур), можно модифицировать СТСП-свойства диборида магния за счет повышения прифермиевской плотности состояний системы.

Список литературы

- [1] J. Nagamatsu, N. Nakagawa, T. Muranaka, Y. Zenitani, J. Akimitsu. *Nature* **410**, 63 (2001).
- [2] H. Goldschmidt. *Interstitial Alloys*. Butterworths, London (1967).
- [3] Г.В. Самсонов, Т.И. Серебрякова, В.А. Неронов. *Бориды*. Атомиздат, М. (1975).
- [4] Г.В. Самсонов, И.М. Виноцкий. *Тугоплавкие соединения* (Справочник). Металлургия, М. (1976).
- [5] Ю.Б. Кузьма. *Кристаллохимия боридов*. Изд-во Вища шк., Львов (1983).

- [6] Т.И. Серебрякова, В.А. Неронов, П.Д. Пешев. *Высокотемпературные бориды*. Металлургия, М. (1991).
- [7] S.L. Bud'ko, G. Lapertot, C. Petrovic, C.E. Cunningham, N. Anderson, P.C. Canfield. *Phys. Rev. Lett.* **86**, 1877 (2001).
- [8] A. Sharoni, I. Felner, O. Millo. *Cond-mat/0102325* (2001).
- [9] T. Takahashi, T. Sato, S. Souma, T. Muranaka, J. Akimitsu. *Cond-mat/0103079* (2001).
- [10] B. Gorshunov, C.A. Kutscher, P. Haas, M. Dressel, F.P. Mena, A.B. Kuz'menko, D. Van der Marel, T. Muranaka, J. Akimitsu. *Cond-mat/0103164* (2001).
- [11] J. Kortus, I.I. Mazin, K.D. Belaschenko, V.P. Antropov, L.L. Boyer. *Cond-mat/0101446* (2001).
- [12] K.D. Belaschenko, M. van Schlipfgaarde, V.A. Antropov. *Cond-mat/0102290* (2001).
- [13] J.M. An, W.E. Pickett. *Cond-mat/0102391* (2001).
- [14] N.I. Medvedeva, A.L. Ivanovskii, J.E. Medvedeva, A.J. Freeman. *Cond-mat/0103157* (2001).
- [15] G. Satta, G. Profeta, F. Bernardini, A. Contonenza, S. Massidda. *Cond-mat/0102358* (2001).
- [16] Н.И. Медведева, Ю.Е. Медведева, А.Л. Ивановский, В.Г. Зубков, А. Фриман. *Письма в ЖЭТФ* **73**, 378 (2001).
- [17] J.B. Neaton, A. Perali. *Cond-mat/0104098* (2001).
- [18] Y. Kong, O.V. Dolgov, O. Jepsen, O.K. Andersen. *Cond-mat/0102499* (2001).
- [19] K. Bohnen, R. Heid, B. Renker. *Cond-mat/0103319* (2001).
- [20] A. Lin, I.I. Mazin, J. Kortus. *Cond-mat/0103570* (2001).
- [21] А.Л. Ивановский, Н.И. Медведева, Ю.Е. Медведева, А.Е. Никифоров, Г.П. Швейкин. *Металлофизика: новейшие технологии* **20**, 41 (1998).
- [22] А.Л. Ивановский, Н.И. Медведева, Ю.Е. Медведева. *Металлофизика: новейшие технологии* **21**, 19 (1999).
- [23] M. Methfessel, C. Rodriguez, O.K. Andersen. *Phys. Rev.* **B40**, 2009 (1989).
- [24] M. Methfessel, M. Scheffler. *Physica* **B172**, 175 (1991).
- [25] S.Y. Savrasov. *Phys. Rev.* **B54**, 16470 (1996).
- [26] S.H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair. *Canadian J. Phys.* **58**, 1200 (1980).
- [27] А.Л. Ивановский, Г.П. Швейкин. *Квантовая химия в материаловедении. Бор, его сплавы и соединения*. Изд-во Екатеринбург, Екатеринбург (1997).
- [28] S. Massidda, A. Baldereschi. *Solid State Commun.* **66**, 855 (1988).
- [29] I. Felner. *Cond-mat/0102508* (2001).
- [30] A.L. Ivanovskii, N.I. Medvedeva. *Russ. J. Inorgan. Chem.* **45**, 1234 (2000).