

## Зонная структура гексагональных диборидов $ZrB_2$ , $VB_2$ , $NbB_2$ и $TaB_2$ . Сравнение со сверхпроводящим $MgB_2$

© И.Р. Шеин, А.Л. Ивановский

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

E-mail: irshein@mail.ur.ru

(Поступила в Редакцию 26 сентября 2001 г.)

Самосогласованным полнопотенциальным методом LMTO изучены параметры зонной структуры и поверхности Ферми гексагональных диборидов  $ZrB_2$ ,  $VB_2$ ,  $NbB_2$  и  $TaB_2$  в сравнении с таковыми для изоструктурного сверхпроводника  $MgB_2$ . Анализируются факторы, ответственные за сверхпроводящие свойства  $AlB_2$ -подобных диборидов; результаты сопоставлены с предшествующими расчетами и имеющимися экспериментальными данными.

Недавнее открытие [1] критического перехода ( $T_c \approx 40$  K) в дибориде магния ( $MgB_2$ ) и получение ряда перспективных сверхпроводящих материалов на его основе (керамики, пленок, протяженных проводов, лент [2]) стимулировали активный поиск новых сверхпроводников (СП) среди родственных соединений, обладающих структурными или химическими „элементами подобия“ с  $MgB_2$ .

В качестве первых СП-кандидатов рассмотрена группа изоструктурных  $MgB_2$  гексагональных ( $AlB_2$ -подобных) диборидов металлов. Основываясь на результатах детальных исследований зонной структуры и механизма спаривания в  $MgB_2$  [2–7], удалось показать, что наиболее перспективными СП-кандидатами являются дибориды металлов I, II групп Периодической системы, например метастабильные  $CaB_2$  [6],  $LiB_2$ ,  $ZnB_2$  [7]. В работе [8] прогнозируется возможность обнаружения критического перехода ( $T_c > 50$  K) в  $AgB_2$  и  $AuB_2$ .

Гораздо менее вероятным представляется обнаружение новых СП (с  $T_c > 1$  K) среди  $AlB_2$ -подобных диборидов  $d$ -металлов ( $VB_2$ ) [2–7]. Первое сообщение (1970 г. [9]) о сверхпроводимости в  $NbB_2$  ( $T_c = 3.9$  K) в систематических исследованиях [10] СП-свойств серии диборидов  $MB_2$  ( $M = Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr$ ) не подтвердилось: согласно [10], их  $T_c < 0.7$  K.

Весьма неожиданными явились недавние сообщения [11–13] о достаточно высоких  $T_c$  для  $ZrB_2$  (5.5 K [11]),  $TaB_2$  (9.5 K [12]) и  $NbB_2$  (5.2 K [13]). Примечательно, что, изучая идентичные ряды диборидов ( $TiB_2$ ,  $ZrB_2$ ,  $HfB_2$ ,  $VB_2$ ,  $NbB_2$  и  $TaB_2$  [12] и  $ZrB_2$ ,  $NbB_2$  и  $TaB_2$  [11]), каждая группа исследователей обнаружила „свой“ сверхпроводник ( $ZrB_2$  [11] или  $TaB_2$  [12]), отнеся все остальные  $MB_2$ -фазы к несверхпроводящим.

Результаты [12] побудили авторов [14] выполнить детальные исследования температурных зависимостей магнитной восприимчивости и электросопротивления  $TaB_2$ . Установлено, что СП-переход для  $TaB_2$  не наблюдается вплоть до  $T \sim 1.5$  K. Отличия СП-свойств  $MgB_2$  и  $TaB_2$  обсуждались [14,15] на основе расчетов зонной структуры. Отмечены их существенные различия за счет сильных эффектов гибридизации

$Ta5d$ – $B2p$ -состояний в  $TaB_2$  и слабого (по сравнению с  $MgB_2$ ) электронного взаимодействия с  $E_{2g}$ -модой фононного спектра [14]. Автор [15] объясняет резкое понижение  $T_c$  для  $TaB_2$  (и отсутствие сверхпроводимости для  $VB_2$ ) резким уменьшением вкладов  $B2p$ -состояний в плотность состояний (ПС) на уровне Ферми  $N(E_F)$ :  $MgB_2$  (0.494) >  $TaB_2$  (0.114) >  $VB_2$  (0.043 состояний/eV). Анализируя тонкие особенности мягких рентгеновских ВК-спектров эмиссии и поглощения  $MgB_2$ ,  $NbB_2$  и  $TaB_2$ , авторы [16] отметили принципиальные различия в структуре их прифермиевских краев, где доминируют вклады  $B2p_\sigma$ –( $MgB_2$ ) или  $B2p_\pi$ -состояний ( $NbB_2$ ,  $TaB_2$ ). Работы, воспроизводящие результаты [11], нам неизвестны.

Как показано в [2–7], сверхпроводимость в  $MgB_2$  и родственных боридов хорошо описывается в рамках теории электрон-фононного взаимодействия. Следовательно, важнейшим фактором формирования этого эффекта являются особенности электронного спектра, прежде всего состав и структура прифермиевских зон.

В настоящей работе мы приводим результаты детального анализа зонной структуры диборидов  $Zr$ ,  $V$ ,  $Nb$  и  $Ta$  в сравнении с данными для сверхпроводящего  $MgB_2$ . Как известно, эти дибориды изоструктурны (типа  $AlB_2$ , пр. гр.  $P6/mmm$ ), их кристаллические решетки составлены чередующимися гексагональными монослями металла и графитоподобными сетками бора [17]. Элементарная ячейка содержит три атома (один атом металла и два атома бора). Их основные отличия обусловлены типом металлической подрешетки — электронными конфигурациями атомов металла ( $Mg — 3s^23p^0$ ,  $Zr — 5s^24d^2$ ,  $V$ ,  $Nb$ ,  $Ta — (n + 1)s^2nd^3$ , где  $n = 3, 4$  и  $5$  соответственно), определяющими рост электронной концентрации (ЭК):  $MgB_2$  (8) <  $ZrB_2$  (10) <  $VB_2$ ,  $NbB_2$ ,  $TaB_2$  (11 электронов на ячейку, а также изменения межатомных связей (см. [2,18,19]).

Расчеты зонной структуры  $MB_2$  выполнены в рамках теории функционала локальной электронной плотности (LDA) самосогласованным полнопотенциальным линейным методом muffin-tin-орбиталей (FLMTO) с учетом релятивистских эффектов и спин-орбитальных вза-

**Таблица 1.** Параметры решетки (Å) диборидов Mg, Zr, V, Nb, Ta согласно нашим FLMTO-расчетам в сравнении с данными других расчетов и эксперимента

Диборид	Наши данные			Данные других авторов		
	<i>a</i>	<i>c</i>	<i>c/a</i>	<i>a</i>	<i>c</i>	<i>c/a</i>
MgB <sub>2</sub>	3.04869	3.46637	1.1370	3.083	3.521	1.142 [23]
ZrB <sub>2</sub>	3.16932	3.53126	1.1142	3.170 3.165	3.532 3.547	1.114 [11] 1.12 [23]
VB <sub>2</sub>	3.00678	3.04768	1.0136	2.997 2.998	3.056 3.057	1.0196 [15] 1.02 [23]
NbB <sub>2</sub>	3.18141	3.35693	1.0550	3.116 3.082	3.264 3.243	1.06 [23] 1.0522 [12]
TaB <sub>2</sub>	3.16421	3.32337	1.0503	3.098 3.083 3.097	3.224 3.244 3.225	1.0407 [14] 1.0522 [15] 1.041 [23]

**Таблица 2.** Дисперсия  $\sigma$  ( $V_{p_{x,y}}$ )-зон в направлении  $\Gamma$ -A и орбитальные вклады в плотность состояний на уровне Ферми (состояний/eV · ячейку) в MB<sub>2</sub>-фазах

Фаза	$\Delta E^\sigma(\Gamma-A)$ , eV	Плотности состояний на $E_F$						
		Общая	Ms	Mp	Md	Mf	Bs	Bp
MgB <sub>2</sub>	0.72	0.719	0.040	0.083	0.138	-	0.007	0.448
ZrB <sub>2</sub>	1.73	0.163	0.001	0.002	0.130	-	0.00019	0.030
VB <sub>2</sub>	2.69	1.379	0.024	0.013	1.255	-	0.002	0.085
NbB <sub>2</sub>	2.49	1.074	0.037	0.017	0.818	-	0.012	0.190
TaB <sub>2</sub>	2.61	0.910	0.003	0.016	0.664	0.038	0.011	0.178

**Таблица 3.** Плотности состояний на уровне Ферми (состояний/eV) для диборидов Mg, Ta, V по данным наших FLMTO-расчетов в сравнении с результатами [14,15]

Фаза	$N(E_F)$		
	Наши данные	FP [15]	FPLO [14]
MgB <sub>2</sub>	0.719	0.691	0.71
B2p	0.448	0.494	
TaB <sub>2</sub>	0.910	0.966	0.91
Ta5d	0.664	0.647	
B2p	0.178	0.114	
VB <sub>2</sub>	1.379	1.359	
V3d	1.255	1.235	
B2p	0.085	0.043	

Примечание. Приведены полная ПС и вклады парциальных Md- и B2p-состояний.

имодействий [20,21], с обменно-корреляционным потенциалом согласно [22]. Равновесные параметры ячеек MB<sub>2</sub>, полученные в наших расчетах из условия минимума полной энергии системы, приводятся в табл. 1.

1) MgB<sub>2</sub>. Как следует из рис. 1 и 2, особенности зонной структуры сверхпроводящего MgB<sub>2</sub> определяются B2p-состояниями, образующими четыре  $\sigma(2p_{x,y})$ - и две  $\pi(p_z)$ -энергетические зоны. B2p<sub>z</sub>-состояния ориентированы перпендикулярно сеткам атомов бора и образуют слабые межслоевые  $\pi$ -связи. B2p<sub>x,y</sub>-зоны имеют квазидвумерный (2D) тип и формируют плоские участки в направлении  $\Gamma$ -A зоны Бриллюэна (ЗБ). Малая дисперсия  $\sigma$ -зон также указывает на незначительные взаимодействия между слоями Mg-B. Две B2p<sub>x,y</sub>-зоны пересекают  $E_F$  и вносят заметный вклад в ПС на уровне Ферми, являясь ответственными за металлоподобные свойства MgB<sub>2</sub> (табл. 2). Одной из важнейших особенностей MgB<sub>2</sub> является наличие дырочных B2p<sub>x,y</sub>-состояний: в направлении  $\Gamma$ -A они находятся выше  $E_F$  и образуют цилиндрические элементы поверхности Ферми (ПФ) дырочного типа (рис. 1).

Таким образом, характеристическими элементами зонного спектра MgB<sub>2</sub>, критичными по отношению к его СП-свойствам и эффектам внутри- и межслоевых взаимодействий (см. также [2-7]), являются: 1) положение  $\sigma(p_{x,y})$ -зон относительно  $E_F$  (наличие дырочных состояний); 2) величина их дисперсии в направлении  $\Gamma$ -A ( $\Delta E^\sigma(\Gamma-A)$  определяется степенью взаимодействий между слоями металл-бор); 3) величина и орбитальный состав  $N(E_F)$  (доминирующий вклад  $\sigma$ -состояний атомов графитоподобных сеток бора). Рассмотрим с этих позиций зонную структуру диборидов Zn, V, Nb и Ta. Предварительно отметим, что наиболее очевидным следствием изменения состава металлической подрешетки в ряду диборидов является рост ЭК с последовательным заполнением энергетических зон. Тогда для ZrB<sub>2</sub> уровень Ферми расположен в псевдощели между полностью занятыми связывающими и свободными антисвязывающими состояниями, что определяет максимальную стабильность ZrB<sub>2</sub> (а также изоэлектронных и изоструктурных TiB<sub>2</sub> и HfB<sub>2</sub>) в ряду AlB<sub>2</sub>-подобных фаз и их экстремальные термомеханические характеристики [23], что подтвердили недавние FLMTO-расчеты энергии когезии серии MB<sub>2</sub>-фаз (M = 3d-, 4d- и 5d-металлы) [18,19].

2) ZrB<sub>2</sub>. Как следует из данных рис. 1, 2 и табл. 2, строение прифермиевских краев спектров ZrB<sub>2</sub> и MgB<sub>2</sub> принципиально отличается. Для ZrB<sub>2</sub> характерно следующее: 1)  $\sigma(p_{x,y})$ -зоны бора расположены ниже  $E_F$  (-1.1 eV — в точке A ЗБ), соответствующие дырочные состояния отсутствуют; 2) возникает их значительная дисперсия в направлении  $\Gamma$ -A ( $\Delta E^\sigma(\Gamma-A) = 1.73$  eV),  $\sigma$ -зоны утрачивают 2D-тип в результате образования сильных ковалентных d-p-связей между слоями металл-бор, в которых принимают участие частично заполненные  $\pi(p_z)$ -зоны; 3) величина  $N(E_F)$  по сравнению с MgB<sub>2</sub> резко уменьшается (с 0.719 до 0.163 состояний/eV), причем максимальный вклад (~ 80%) в  $N(E_F)$  вносят Zr4d-состояния, вклады состояний бора гораздо меньше (~ 18%). Изменение типа прифермиевских состояний 2D → 3D отчетливо прослеживается при срав-

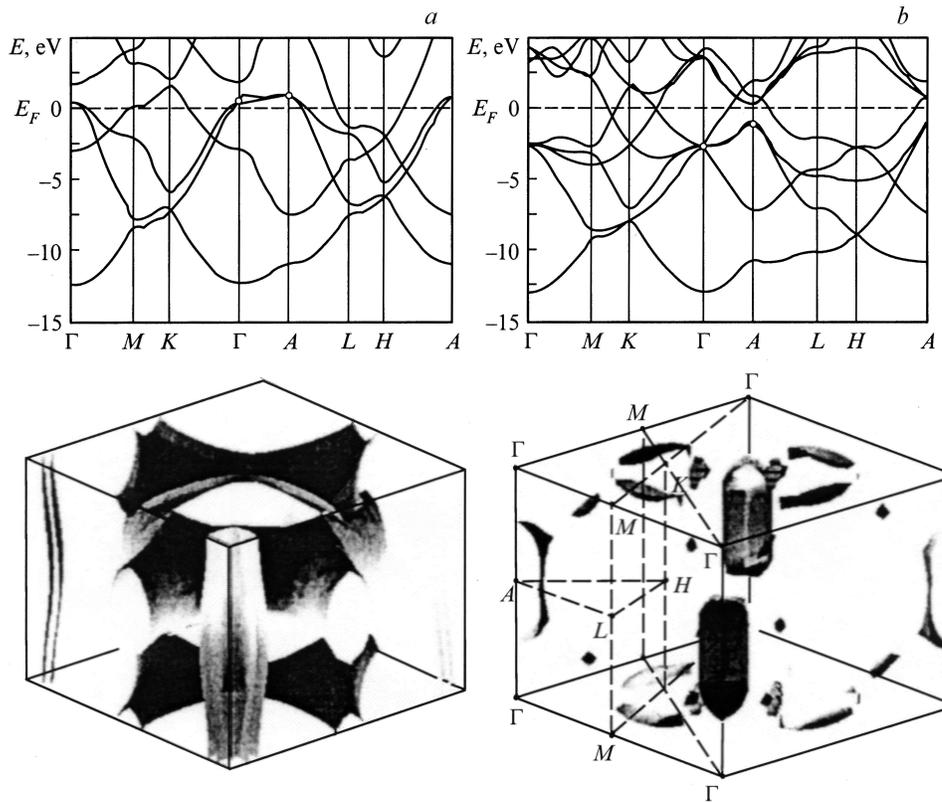


Рис. 1. Энергетические зоны и поверхности Ферми MgB<sub>2</sub> (a) и ZrB<sub>2</sub> (b).

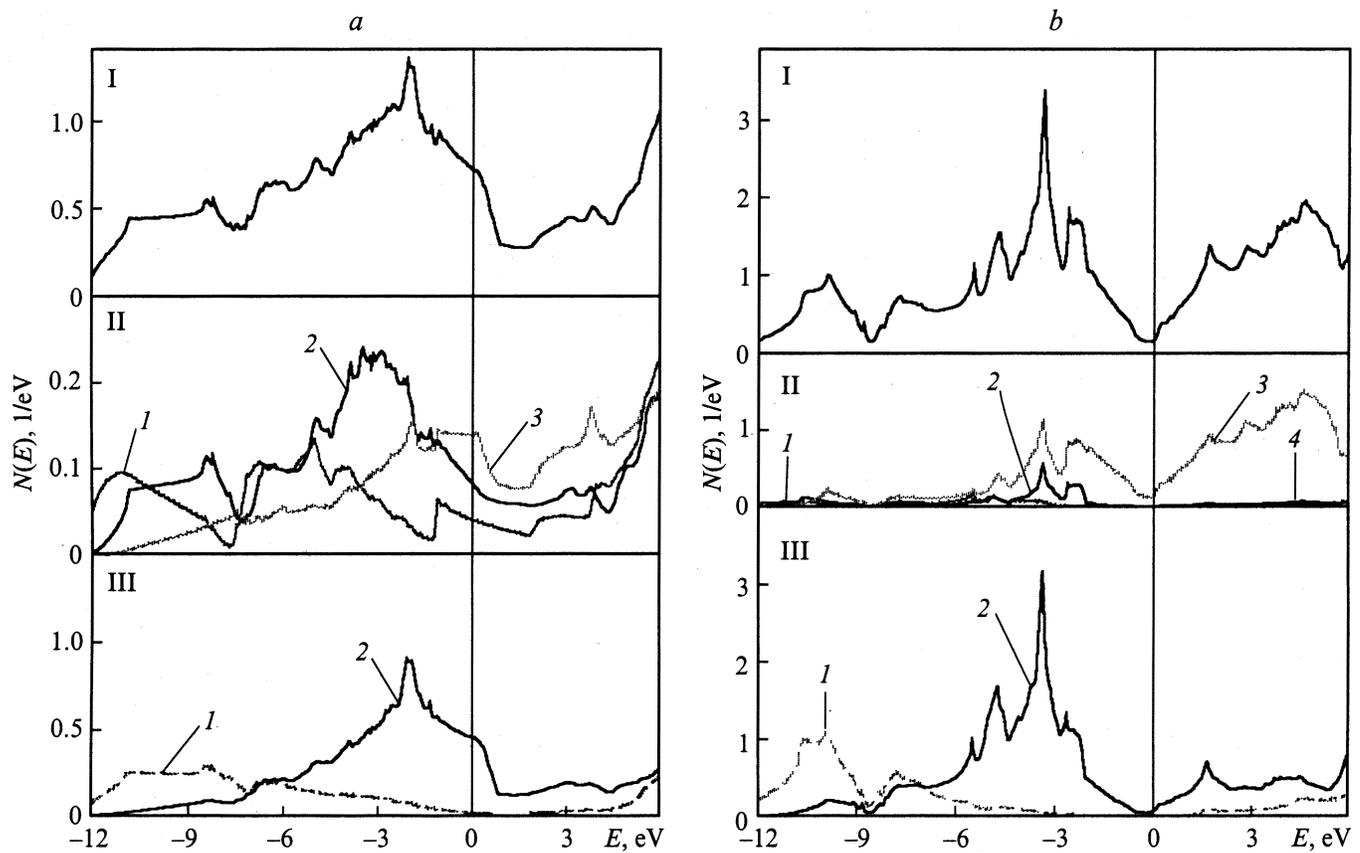


Рис. 2. Полные (I) и локальные плотности валентных  $s$ - (1),  $p$ - (2),  $d$ - (3) и  $f$ -состояний (4) подрешеток металла (II) и бора (III) для MgB<sub>2</sub> (a) и ZrB<sub>2</sub> (b).

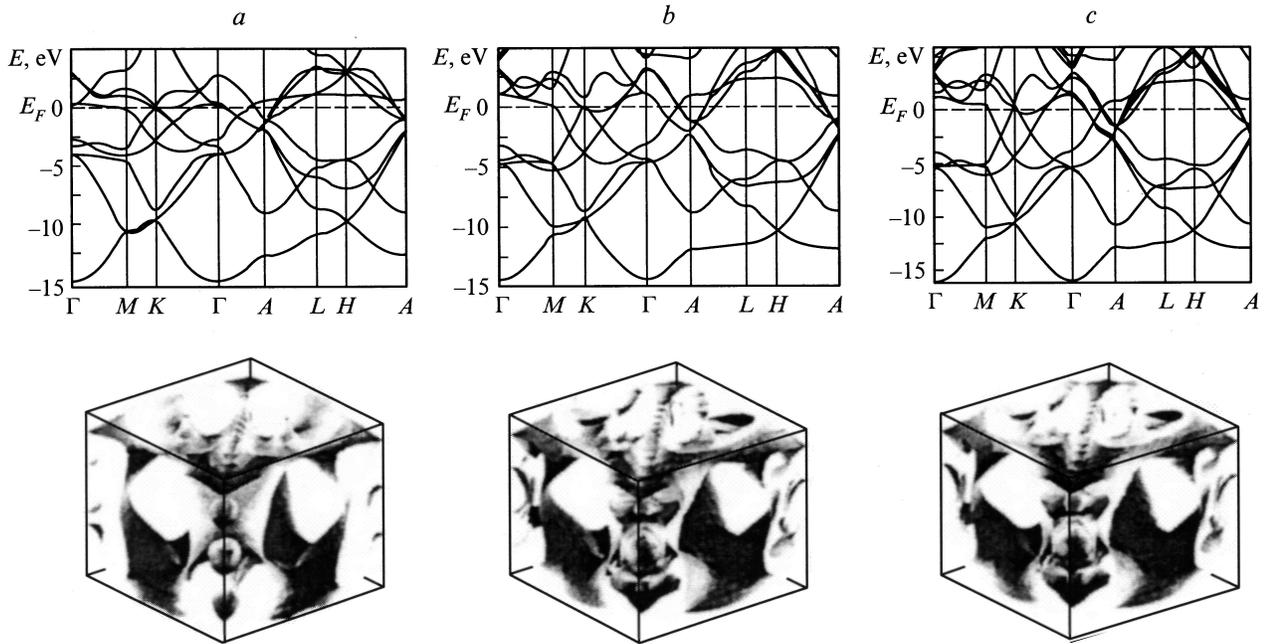


Рис. 3. Энергетические зоны и поверхности Ферми  $VB_2$  (a),  $NbB_2$  (b) и  $TaB_2$  (c).

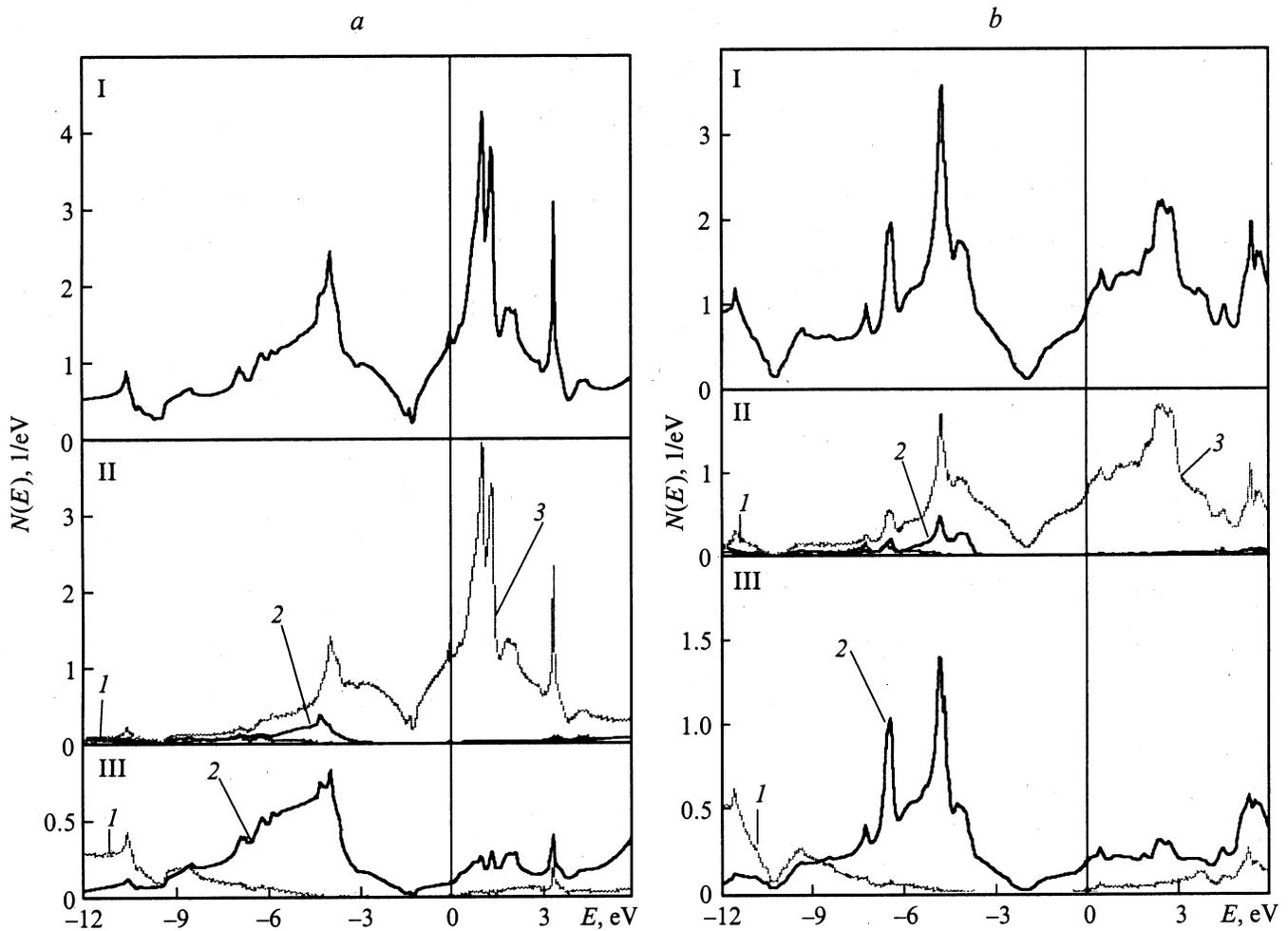


Рис. 4. Полные (I) и локальные плотности валентных  $s$ - (1),  $p$ - (2),  $d$ - (3) и  $f$ -состояний (4) подрешеток металла (II) и бора (III) для  $VB_2$  (a),  $NbB_2$  (b) и  $TaB_2$  (c).

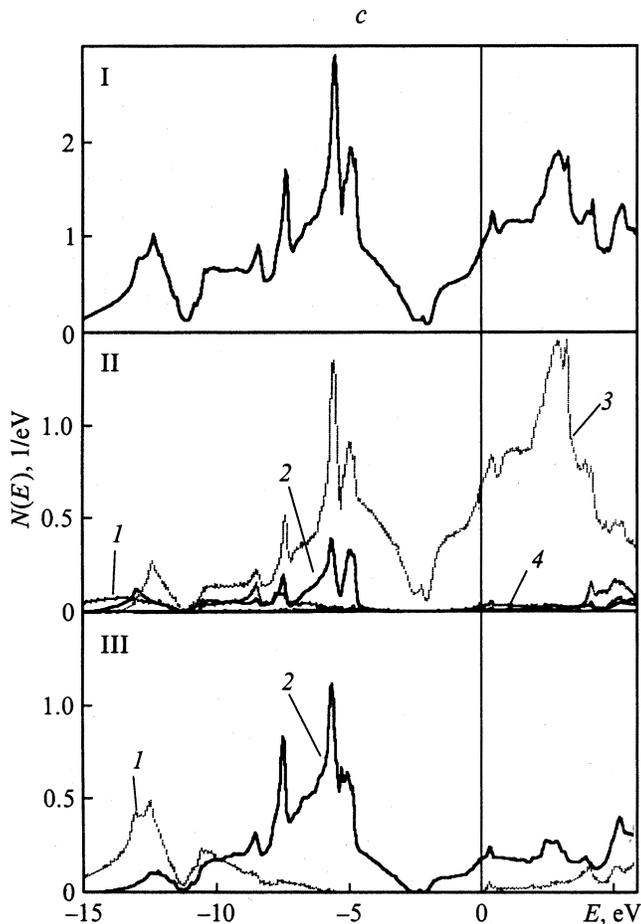


Рис. 4 (продолжение).

нении структуры ПФ  $\text{MgB}_2$  и  $\text{ZrB}_2$  (рис. 1). Видно, что ПФ  $\text{ZrB}_2$  состоит из трех типов фигур, определяемых смешанными  $\text{Zr}4d$ ,  $5p$ – $\text{B}p$ -состояниями: а)  $3D$ -фигура вращения вокруг прямой по направлению  $\Gamma$ – $A$  с проводимостью дырочного типа; б)  $3D$ -фигура около центра отрезка  $M$ – $K$  с проводимостью электронного типа; в) малые участки  $3D$ -типа с электронной проводимостью.

3)  $\text{VB}_2$ ,  $\text{NbB}_2$  и  $\text{TaB}_2$ . Энергетические зоны, ПФ и ПС этих изоэлектронных и изоструктурных диборидов показаны на рис. 3 и 4, некоторые параметры электронной структуры приведены в табл. 2 и 3. Указанные выше различия  $\text{ZrB}_2$  и  $\text{MgB}_2$  (заполнение  $\sigma(p_{x,y})$ -зон, уменьшение вкладов  $\text{B}2p$ -состояний в  $N(E_F)$  и изменение  $2D \rightarrow 3D$  типа прифермиевских состояний) характерны и для  $\text{VB}_2$ ,  $\text{NbB}_2$ ,  $\text{TaB}_2$ . Кроме того, их общими особенностями (в отличие от  $\text{ZrB}_2$ ) являются: 1) частичное заполнение антисвязывающей  $d$ -полосы, обеспечивающей металлический тип проводимости; 2) значительный рост  $N(E_F)$ ; 3) рост заполнения  $\pi(p_z)$ -зон. Характерен вид трансформации ПФ, которая, например, для  $\text{TaB}_2$  (рис. 3) содержит двойные непересекающиеся сфероиды вращения вокруг точки  $A$  („внутренний“ и „внешний“) электронного типа, определяемые  $3D$ – $\text{B}2p$ -

и  $\text{Ta}5d_{xz,yz}$ -состояниями соответственно. Связывающие  $\sigma(p_{x,y})$ -зоны бора расположены ниже  $E_F$  ( $-1.3$ ,  $-2.5$ , и  $-2.6$  eV — в точке  $A$  ЗБ для  $\text{VB}_2$ ,  $\text{NbB}_2$  и  $\text{TaB}_2$  соответственно) и имеют, как и в случае  $\text{ZrB}_2$ , значительную энергетическую дисперсию  $\Delta E^\sigma(\Gamma-A)$ , которая максимальна для  $\text{VB}_2$  (табл. 2).

В изоэлектронном ряду  $\text{VB}_2 \rightarrow \text{NbB}_2 \rightarrow \text{TaB}_2$  величина  $N(E_F)$  систематически уменьшается, ее максимальное значение (для  $\text{VB}_2$ ) обусловлено вкладом прифермиевской квазиплоской  $\text{V}3d_{xz,yz}$ -зоны в направлении  $\Gamma$ – $M$ . Наоборот, изменение вклада  $\text{B}2p$ -состояний (антисвязывающих  $\sigma$ - и  $\pi$ -зон) в  $N(E_F)$  в указанном ряду немонотонно: он достигает максимума (0.190) для  $\text{NbB}_2$ , но остается много меньшим, чем для  $\text{MgB}_2$  (0.448 состояний/eV). На большую концентрацию  $\text{B}2p$ -состояний вблизи  $E_F$  для  $\text{NbB}_2$  (по сравнению с  $\text{TaB}_2$ ) указывают также данные спектроскопических экспериментов [16].

Таким образом, анализ параметров зонной структуры и ПФ изоструктурных диборидов  $d$ -металлов ( $\text{Zr}$ ,  $\text{V}$ ,  $\text{Nb}$ ,  $\text{Ta}$ ) позволяет отметить их принципиальные отличия от  $\text{MgB}_2$ , которые заключаются в следующем: 1) заполнении связывающих  $p_{x,y}$ -зон и отсутствии дырочных  $\sigma$ -состояний; 2) росте ковалентных взаимодействий между слоями бора и металла (за счет гибридизации  $\text{B}2p$ – $\text{M}d$ -состояний) и утрате квазидвумерного типа энергетическими зонами; 3) изменении величин и орбитального состава  $N(E_F)$ , где доминирующими становятся валентные  $d$ -состояния металлов. Последнее характерно для низкотемпературных СП, например металлоподобных соединений этих  $d$ -элементов с углеродом, азотом, кремнием ( $\text{NbN}$ ,  $\text{V}_3\text{Si}$  и т.д.), величины  $T_c$  которых коррелируют со значениями  $N(E_F)$  [24]. В этом случае, исходя из полученных результатов, можно предположить, что наиболее вероятным будет наличие низкотемпературной сверхпроводимости в диборидах  $\text{V}$ ,  $\text{Nb}$ ,  $\text{Ta}$ ; среди них максимальное значение  $T_c$  можно ожидать для  $\text{VB}_2$ . Если же принять (по аналогии с  $\text{MgB}_2$  [2–7]) в качестве основного электронного фактора формирования СП-свойств  $\text{MB}_2$  прифермиевскую плотность  $\text{B}2p$ -состояний, наиболее высокой температурой критического перехода должен обладать  $\text{NbB}_2$ . Отметим, что, согласно модели спаривания, предложенной авторами [25,26], в этом случае следует рассматривать степень заполнения не только  $\sigma$ -, но и  $\pi$ -зон бора. В любом случае наличие СП-перехода для  $\text{ZrB}_2$  наименее вероятно, и результаты [11] нуждаются в пересмотре.

## Список литературы

- [1] J. Nagamatsu, N. Nakagawa, T. Muranaka, Y. Zenitani, I. Akimitsu. *Nature* **410**, 63 (2001).
- [2] А.Л. Ивановский. *Успехи химии* **70**, 9, 811 (2001).
- [3] J. Kortus, I.I. Mazin, K.D. Belaschenko, V.P. Antropov, L.L. Boyer. *Phys. Rev. Lett.* **86**, 20, 4656 (2001).
- [4] J.M. An, W.E. Pickett. *Phys. Rev. Lett.* **86**, 19, 4366 (2001).

- [5] N.I. Medvedeva, A.L. Ivanovskii, J.E. Medvedeva, A.J. Freeman. Phys. Rev. **B64**, 2, 502 (2001).
- [6] K.D. Belashchenko, M. van Schilfgaarde, V.A. Antropov. Cond-matter/0102391 (2001).
- [7] V.P. Antropov, K.D. Belashchenko, M. van Schilfgaarde, S.N. Rashkeev. Cond-matter/0107123 (2001).
- [8] S.K. Kwon, S.J. Youn, K.S. Kim, B.I. Min. Cond-matter/0106483 (2001).
- [9] A.S. Cooper, E. Corenzest, L.D. Longinotti, B.T. Matthias, W.H. Zachariasen. Proc. Natl. Acad. Sci. **67**, 4, 313 (1970).
- [10] L. Leyarovska, E. Leyarovski. J. Less. Common Met. **67**, 3, 249 (1979).
- [11] В.А. Гаспаров, Н.С. Сидоров, И.Л. Зверькова, М.П. Кулаков. Письма в ЖЭТФ **73**, 10, 532 (2001).
- [12] D. Kaczorowski, A.J. Zaleski, O.J. Zogal, J. Klamut. Cond-matter/0103571 (2001).
- [13] J. Akimitsu. Abst. 2001 Annual Meeting Phys. Soc. Jap. **3**, 4, 533 (2001).
- [14] H. Rosner, W.E. Pickett, S.-L. Drechsler, A. Handstein, G. Behr, G. Fuchs, K. Nemkov, K.H. Muller, H. Eschrig. Cond-matter/0106092 (2001).
- [15] P.P. Singh. Cong-matter/0104580 (2001).
- [16] J. Nakamura, N. Yamada, K. Kuroki, T.A. Callcott, D.L. Ederer, J.D. Denlinger, R.C.C. Pereral. Cong-matter/0108215 (2001).
- [17] Ю.Б. Кузьма. Кристаллохимия боридов. Вища шк., Львов (1983).
- [18] А.Л. Ивановский, Н.И. Медведева, Г.П. Швейкин, Ю.Е. Медведева. Металлофизика и новейшие технологии **20**, 1, 41 (1998).
- [19] А.Л. Ивановский, Н.И. Медведева, Ю.Е. Медведева. Металлофизика и новейшие технологии **21**, 1, 19 (1999).
- [20] M. Methfessel, C. Rodriguez, O.K. Andersen. Phys. Rev. **B40**, 3, 2009 (1989).
- [21] S.Y. Savrasov. Phys. Rev. **B54**, 23, 16 470 (1996).
- [22] J.P. Perdew, Y. Wang. Phys. Rev. **B45**, 23, 13 244 (1992).
- [23] Г.В. Самсонов, И.М. Виницкий. Тугоплавкие соединения. Металлургия, М. (1976).
- [24] С.В. Вонсовский, Ю.А. Изюмов, Э.З. Курмаев. Сверхпроводимость переходных металлов, их сплавов и соединений. Наука, М. (1977).
- [25] M. Imada. Cong-matter/0103006 (2001).
- [26] K. Furukawa. Cond-matter/0103184 (2001).