

Зонная структура сверхпроводящих додэкаборидов YB_{12} и ZrB_{12}

© И.Р. Шейн, А.Л. Ивановский

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

E-mail: shein@ihim.uran.ru

(Поступила в Редакцию в окончательном виде 28 января 2003 г.)

Самосогласованным полно-потенциальным методом линейных muffin-tin орбиталей изучена зонная структура сверхпроводников: кубических (типа UB_{12}) додэкаборидов YB_{12} и ZrB_{12} . Анализ параметров их электронной подсистемы проведен в сопоставлении с аналогичными величинами для гипотетических „додэкаборидов“ $\square B_{12}$ (\square — металлическая вакансия) и BB_{12} , а также слоистых (типа AlB_2) диборидов — несверхпроводящих YB_2 и ZrB_2 и нового сверхпроводника MgB_2 .

Открытие критического перехода $T_C \approx 40$ К в MgB_2 [1] и создание новых сверхпроводящих материалов на его основе (в виде пленок, керамики, протяженных проводов и лент, см. обзоры [2,3]) стимулировали развитие работ по детальному исследованию сверхпроводимости (СП) для других боридов металлов.

Сравнительный анализ различных классов бинарных (полу- (M_2B), моно- (MB), ди- (MB_2), тетра- (MB_4) и ряда высших боридов (гекса- (MB_6), додэка- (MB_{12}) и MB_{66} -подобных боридов), тройных и четырехкомпонентных боридов [3] показывает, что большинство известных сверхпроводников найдено среди фаз с достаточно низким содержанием бора ($B/M \leq 2-2.5$). В этих кристаллах атомы бора присутствуют в виде изолированных атомов либо образуют линейные или плоские структуры (цепи или сетки атомов бора).

Гораздо менее характерны СП свойства для высших боридов ($B/M \geq 6$), структурообразующими элементами которых являются устойчивые полиэдрические группировки атомов бора — октаэдр B_6 (MB_6), икосаэдры B_{12} (MB_{12}) или их комбинации (MB_{66}). Например, среди большого числа боридов металлов, содержащих B_{12} -полиэдры, низкотемпературная СП обнаружена лишь у четырех фаз MB_{12} ($M = Sc, Y, Zr, Lu$) [3].

Важно подчеркнуть, что наиболее стабильные кристаллические модификации элементарного бора (α - B_{12} , β - B_{105}), имеющие в качестве основных структурных единиц борные полиэдры (икосаэдры или „гигантские“ икосаэдры B_{84}), в равновесных условиях являются полупроводниками [4–7]. Лишь недавно в рамках экспериментов по сверхвысоким сжатиям найдено, что полукристаллический ромбоэдрический β - B_{105} переходит в СП состояние ($T_C \sim 11.2$ К) при давлениях выше 250 ГПа [8].

Цель настоящей работы — изучение зонной структуры двух из упомянутых высших боридов — низкотемпературных сверхпроводников YB_{12} и ZrB_{12} — и анализ электронных факторов, ответственных за их СП свойства. Для этого проведены расчеты энергетических зон, плотностей электронных состояний (ПС) и парциального состава прифермиевских зон додэкаборидов Y и Zr , которые сравниваются с аналогичными параметрами для боридных фаз этих же металлов с низким содержанием

бора ($B/M = 2$) — слоистых (AlB_2 -типа) диборидов YB_2 и ZrB_2 , у которых сверхпроводимость отсутствует [3], а также MgB_2 .

Как отмечалось, базисными полиэдрами изоструктурных (типа UB_{12} , пр. гр. $O_h^5-Fm\bar{3}m$) кубических YB_{12} и ZrB_{12} фаз являются полиатомные кластеры икосаэдрической симметрии — B_{12} . Структуру этих додэкаборидов можно формально представить [9] как простую структуру типа каменной соли, где атомы металлов ($M = Y, Zr$) занимают позиции натрия, а икосаэдры B_{12} центрированы на позициях хлора. Элементарная ячейка содержит 52 атома ($Z = 4$), атомы в ячейке имеют координаты: $4M (a) 0, 0, 0$; $48B (i) 1/2, x, x$ ($x = 0.166$).

Для исследования роли атомов металла и полиэдров B_{12} в формировании зонной структуры MB_{12} мы выполнили также расчет гипотетических кристаллов, получаемых при: 1) удалении атомов M из решетки MB_{12} ($\square B_{12}$, где \square — металлическая вакансия) и 2) замещении атомов M на атомы бора (BB_{12}). Для этих модельных „додэкаборидов“ использованы структурные параметры YB_{12} .

Расчеты зонной структуры перечисленных систем выполнены скалярно-релятивистским самосогласованным полно-потенциальным методом линейных muffin-tin орбиталей (ПП-ЛМТО) [10,11], где обменно-корреляционные эффекты учитывались в рамках обобщенной градиентной аппроксимации [12,13]. ПС вычислялись методом тетраэдров. Для рассмотренных боридов проведена оптимизация их структурных параметров. Полученные данные приведены в табл. 1.

Результаты расчетов зонной структуры додэкаборидов Y , Zr представлены на рис. 1, 2. Обсудим особен-

Таблица 1. Критические температуры переходов (T_C , К) [3] и решеточные параметры (Å) YB_{12} , ZrB_{12} , YB_2 и ZrB_2

Борид	T_C	[9]		Наши данные	
		a	c	a	c
YB_{12}	4.7	7.506	—	7.469	—
ZrB_{12}	5.8	7.408	—	7.419	—
YB_2	—	3.303	3.842	3.212	4.008
ZrB_2	—	3.165	3.547	3.170	3.532

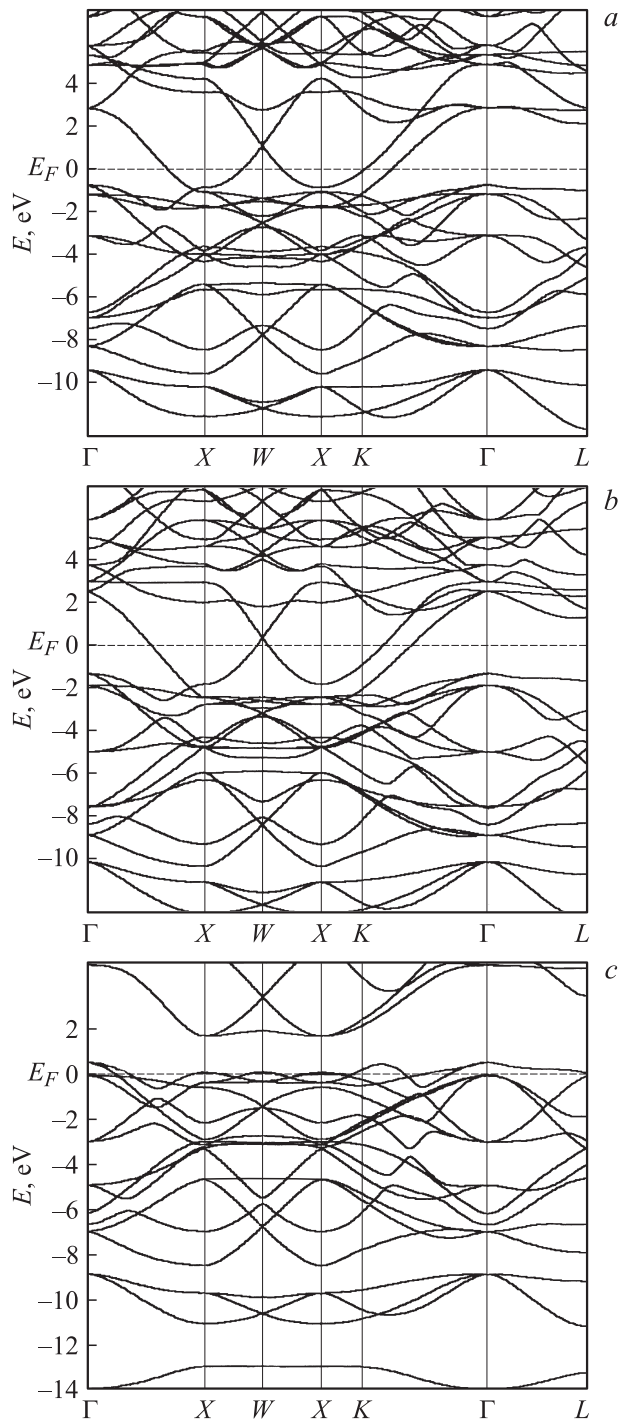


Рис. 1. Энергетические зоны YB_{12} (a), ZrB_{12} (b) и модельной структуры — „додэкаборида“ $\square B_{12}$ (c).

ности формирования их энергетических зон в сравнении с гипотетическим „додэкаборидом“ $\square B_{12}$ (рис. 1). Для последнего энергетическая дисперсия зон определена достаточно сложной системой внутри- и межикосаэдрических В–В-связей. Общая ширина валентной зоны (ВЗ) $\square B_{12}$ (без учета низкоэнергетических квазиостовных B_{2s} -зон, расположенных на ~ 14 eV ниже уровня Ферми (E_F)) составляет ~ 10.3 eV. ВЗ содержит две груп-

пы гибридных B_{2s} , $2p$ -зон в интервалах -11.0 – -8.80 и -8.45 – 0 eV, разделенных щелью ~ 0.4 eV. Нижние зоны составлены в основном B_{2s} -, верхние — B_{2s} , $2p$ -состояниями. Последние в зависимости от их участия в эффектах межатомного связывания в кристалле можно разделить на три типа.

Первый тип — связывающие B_{2s} , $2p$ -состояния. Они ответственны за формирование „внутрикластерных“ ковалентных взаимодействий — трехцентровых связей В–В в плоскостях граней икосаэдров. Эти связи отвечают за стабилизацию отдельных B_{12} -полиэдров и мало зависят от типа их упаковки в кристалл (симметрии B_{12} -подрешетки) и икосаэдры (B_{12} - B_{12}). Аналогичные зоны присутствуют в полиморфных модификациях элементарного бора, решетки которых составлены кластерами B_{12} [4–7] и практически сохраняют свой вид для YB_{12} и ZrB_{12} (рис. 1).

Второй тип — связывающие B_{2s} , $2p$ -состояния — осуществляет межикосаэдрические связи. B_{2s} , $2p$ -состояния третьего типа относятся к несвязывающим. Они локализованы вблизи „пустых“ узлов $\square B_{12}$. Эти состояния образуют, в частности, квазиплоские частично занятые зоны вблизи E_F . На профиле ПС им соответствуют узкие резонансные пики B' и B'' (рис. 3). В результате спектр $\square B_{12}$ имеет металлоподобный характер в отличие от спектра стабильного полупроводника α - B_{12} [4–7], где зоны полностью заполнены.

„Металлизация“ гипотетического $\square B_{12}$ связана с „дефицитом“ электронов, возникающим за счет перехода части электронной плотности в область „пустых“ сфер в позиции атомов иттрия структуры YB_{12} . Эти сферы аккумулируют, по нашим оценкам, до $\sim 0.95e$ каждая. В результате верхние валентные зоны частично свободны, и система имеет высокую плотность состояний на уровне Ферми ($N(E_F) = 6.177$ 1/eV · cell) на $\sim 96\%$ составленных B_{2p} -орбиталями.

Спектр $\square B_{12}$ содержит запрещенную щель (~ 1.36 eV, прямой переход в точке X), сравнимую с запрещенной щелью α - B_{12} (~ 1.43 – 1.70 eV, непрямые переходы $Z \rightarrow \Gamma$ [4–7]).

Мы рассчитали также гипотетический „додэкаборид“ BB_{12} , изоэлектронный YB_{12} , где атомы иттрия замещены на „сверхстехиометрические“ атомы бора. Получено, что валентные s , p -состояния этих атомов локализованы вблизи E_F и частично заполнены, они формируют металлоподобный тип спектра BB_{12} с величиной $N(E_F) = 3.034$ 1/eV · cell. Основной вклад в $N(E_F)$ также вносят B_{2p} -состояния ($\sim 72\%$).

Таким образом, прифермиевские области гипотетических кристаллов $\square B_{12}$ и BB_{12} имеют подобное строение. Первый из них может быть интерпретирован как структурная модель элементарного бора с „разупорядоченной“ решеткой B_{12} -икосаэдров. Второй — имитирует наличие „межикосаэдрических“ атомов бора в кристалле. Обе системы имеют металлоподобный энергетический спектр с высокой плотностью B_{2p} -состояний на уровне Ферми.

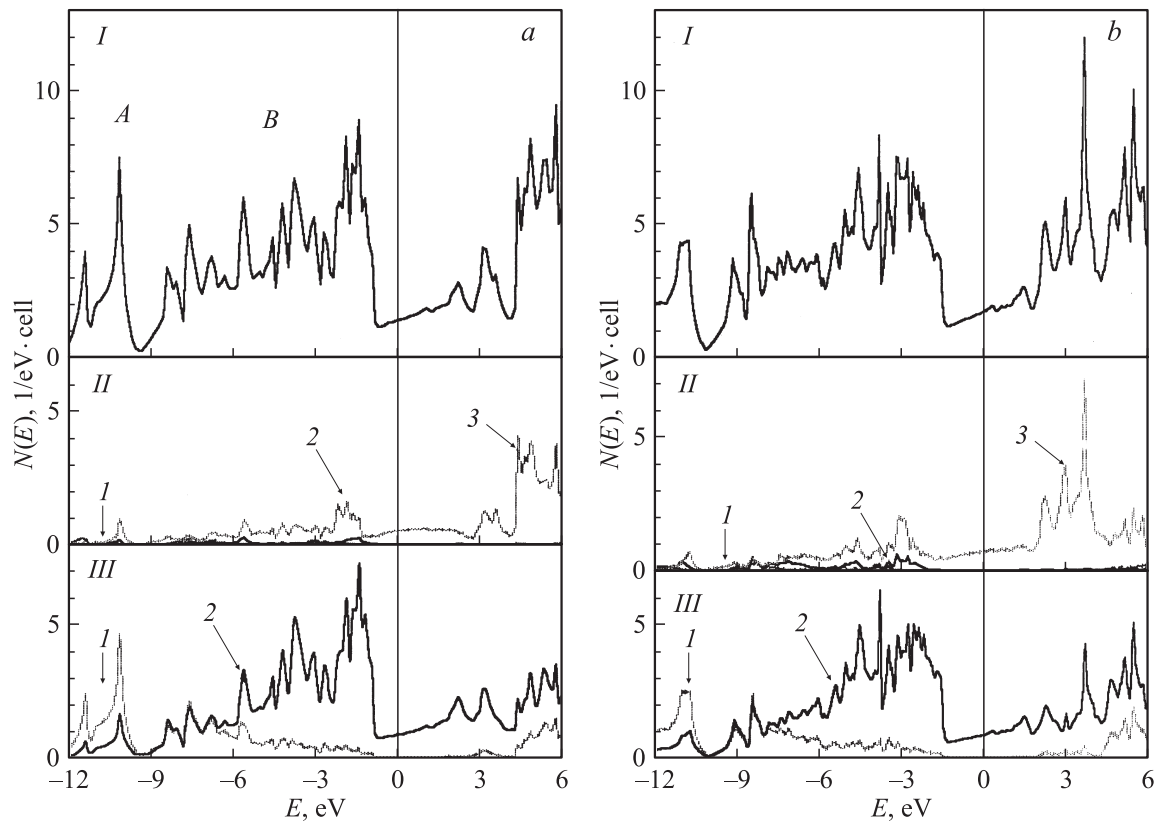


Рис. 2. Полные (*I*) и локальные плотности валентных состояний (*I*-*s*, *2*-*p*, *3*-*d*) подрешеток Y, Zr (*II*) и бора (*III*) для YB_{12} (*a*) и ZrB_{12} (*b*).

Аналогичную структуру прифермиевских состояний авторы [14] считают ответственной за возникновение сверхпроводимости в боре при его барической обработке. Однако выводы [14] основаны на расчетах зонного спектра гипотетической ГЦК-фазы бора.

Полученные результаты позволяют предположить, что наблюдаемый [8] СП переход для β -бора может явиться следствием как решеточных искажений, так и частичного „разрушения“ исходных B_{12} -икосаэдров с переходом части В-атомов в межикосаэдрические позиции в условиях высоких внешних давлений. Вследствие высоких когезионных свойств элементарного бора [4–7] эти эффекты могут стать более вероятными, чем фазовый переход β -В \rightarrow ГКЦ-В [14]. Естественно, что окончательный вывод о наиболее предпочтительных механизмах структурных перестроек решетки бора и стабилизации его возможных кристаллических структур в условиях высокого сжатия требует проведения оценок энергетических эффектов.

Основные отличия зонной структуры YB_{12} и „доэкаборида“ $\square\text{B}_{12}$ определены валентными *s*, *p*, *d*-состояниями иттрия, которые гибридируются с внешними B_{12} -состояниями, формирующими в системе $\square\text{B}_{12}$ межикосаэдрические связи, а также несвязывающие квазиплоские зоны вблизи E_F . Ширина ВЗ YB_{12} составляет ~ 12.98 eV. ВЗ включает две группы полностью занятых гибридных B_{2s} , $2p$ -зон с ширинами 2.82 и 8.89 eV, разделенных

псевдощелью (полосы *A*, *B* на рис. 2). Прифермиевские зоны гибридного Y–B-типа обладают значительной энергетической дисперсией.

При переходе $\text{YB}_2 \rightarrow \text{ZrB}_2$ общая структура зон изменяется незначительно, основной эффект связан с заполнением зон за счет увеличения электронной концентрации в системе (рис. 1).

Важно отметить, что для YB_{12} и ZrB_{12} E_F расположен в области „плато“ ПС между связывающими и антисвязывающими полосами B_{2s} , $2p$ -состояний (рис. 2). Изменение типа металлической подрешетки (YB_2 , ZrB_2) достаточно мало влияет как на общий профиль ПС этих фаз, так и на величину и состав $N(E_F)$: из данных табл. 2 видно, что в указанной последовательности

Таблица 2. Полная плотность состояний и орбитальные вклады на уровне Ферми ($1/\text{eV} \cdot \text{cell}$)

Борид	Полная плотность состояний	<i>Ms</i>	<i>Mp</i>	<i>Md</i>	<i>Bs</i>	<i>Bp</i>
YB_{12}	1.458	0.005	0.003	0.532	0.033	0.885
ZrB_{12}	1.687	0.008	0.006	0.743	0.042	0.888
YB_2	1.665	0.042	0.106	0.983	0.001	0.294
ZrB_2	0.163	0.001	0.002	0.130	0.001	0.030
MgB_2	0.719	0.040	0.083	0.138	0.007	0.448

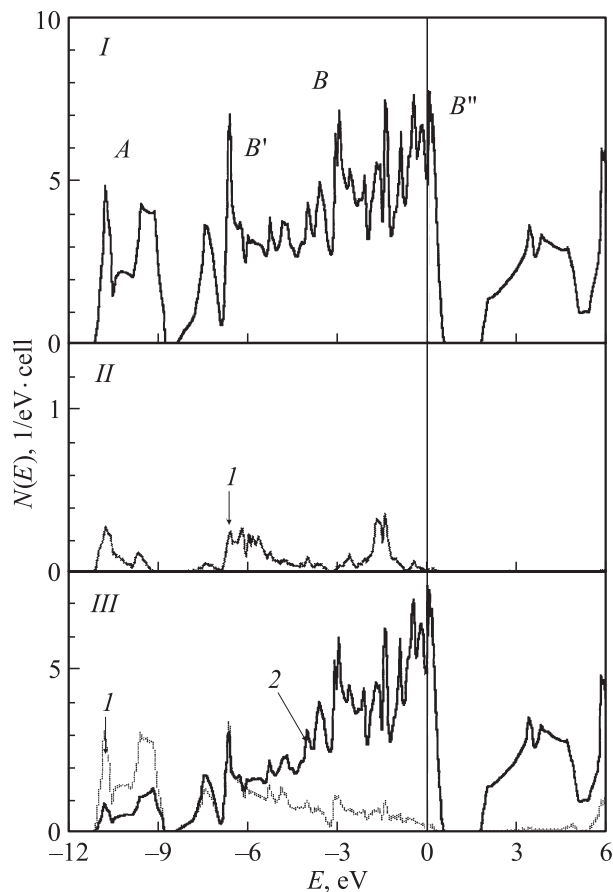


Рис. 3. Полные (I) и локальные плотности состояний (1-*s*, 2-*p*) „пустой“ сферы □ (II) и бора (III) для модельной структуры — „додэкаборида“ □ B_{12} .

$N(E_F)$ возрастает не более чем на $\sim 16\%$, сохраняется и доминирующий вклад в $N(E_F)$ $M4d$ -состояний.

Следовательно, исходя из вида полученных электронных спектров, можно заключить, что попытки допирования бинарных додэкаборидов (например, путем получения твердых растворов $Y_xZr_{1-x}B_{12}$) с целью оптимизации их СП свойств, оказывающиеся весьма эффективными при регулировании величин T_C для других сверхпроводящих боридов (например, MgB_2 [2,3] или YNi_2B_2C [7,15]), для MB_{12} -фаз будут малоперспективными.

С другой стороны, особенности электронного спектра MB_{12} указывают на устойчивость их СП свойств по отношению к химическому составу системы. Иными словами, процедура синтеза низкотемпературных MB_{12} -сверхпроводников не будет содержать столь строгих требований по отношению к стехиометрии получаемых образцов, как при получении, например, сверхпроводящих MgB_2 или YNi_2B_2C .

Известно, что YB_{12} и ZrB_{12} являются „классическими“ БКШ-системами с электрон-фононным механизмом сверхпроводимости [3], поэтому важным параметром формирования их СП свойств является орбитальный состав $N(E_F)$ [16]. Тогда, согласно нашим данным, по-

вышение T_C от 4.7 (YB_{12}) до 5.8 K (ZrB_{12}) [3] можно отнести за счет роста вклада в $N(E_F)$ $M4d$ -состояний: с 0.532 (YB_{12}) до 0.743 $1/eV \cdot cell$ (ZrB_{12}). При этом вклады всех остальных валентных состояний остаются практически неизменными (табл. 2).

Сравним особенности зонной структуры MB_{12} со слоистыми (типа AlB_2) диборидами данных металлов, а также изоструктурным сверхпроводником MgB_2 , рассчитанными нами в рамках используемого метода. Зонная структура двух последних диборидов описана в работе [17]. Как показано в [2,3,17–20], особенности зон-

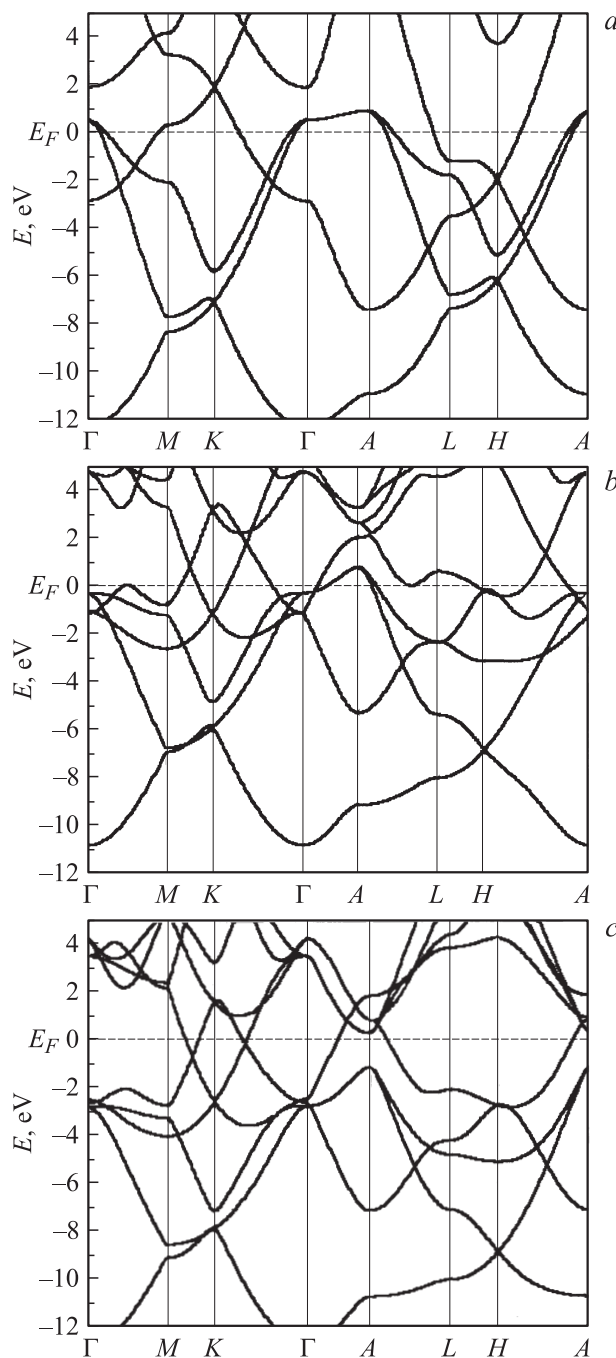


Рис. 4. Энергетические зоны MgB_2 (a), YB_2 (b) и ZrB_2 (c).

ной структуры сверхпроводящего MgB_2 определяются $\sigma(2p_{x,y})$ - и $\pi(p_z)$ -состояниями бора. Квазидвумерные зоны $B2p_{x,y}$ -типа пересекают E_F , являясь ответственными за металлоподобные свойства MgB_2 (табл. 2). Одной из важнейших особенностей MgB_2 является наличие дырочных $B2p_{x,y}$ -состояний: в направлении $\Gamma-A$ они находятся выше E_F и образуют цилиндрические элементы поверхности Ферми дырочного типа [17–20]. Сравнивая зонные структуры диборидов в ряду $MgB_2 \rightarrow YB_2 \rightarrow ZrB_2$ (рис. 4) можно отметить принципиальные отличия СП YB_2 и ZrB_2 от СП MgB_2 , которые заключаются в заполнении связывающих $B2p_{x,y}$ -зон и отсутствии дырочных σ -состояний, увеличений взаимодействий между слоями бора и металла за счет гибридизации $B2p-Md$ -состояний (росте дисперсии σ -зон бора в направлении $\Gamma-A$ зоны Бриллюэна) и изменении величин и орбитального состава $N(E_F)$, где основную роль для YB_2 и ZrB_2 играют валентные $4d$ -состояния металлов (табл. 2).

В ряду $MgB_2 \rightarrow YB_2 \rightarrow ZrB_2$ вклады $B2p$ -состояний в $N(E_F)$ систематически уменьшаются; наоборот, изменение вкладов $M4d$ -состояний происходит немонотонно, достигая максимума для YB_2 . Минимальное значение имеет величина $N(E_F)$ ZrB_2 , в спектре которого уровень Ферми расположен в псевдощели между связывающими и антисвязывающими состояниями. Это обстоятельство указывает на то, что СП свойства наименее вероятны для ZrB_2 . Данный факт соответствует результатам работы [21], где критический переход в ZrB_2 не обнаружен вплоть до $T < 0.7$ К.

Таким образом, в работе изучены параметры зонной структуры UB_{12} -подобных додэкаборидов Y и Zr и показано, что рост T_C (на ~ 1.1 К) при переходе $YB_2 \rightarrow ZrB_2$ коррелирует с увеличением вклада $M4d$ -состояний в прифермиевскую область. Примечательной особенностью зонной структуры этих боридов является положение E_F в области протяженного „плато“ плотности состояний между связывающими и антисвязывающими зонами, что указывает на достаточную устойчивость СП свойств этих фаз по отношению к изменениям их химического состава.

Отсутствие сверхпроводимости для боридов этих металлов с малым содержанием бора — слоистых диборидов Y и Zr — объясняется рядом принципиальных отличий их зонного спектра от изоструктурного сверхпроводника — MgB_2 .

На основе расчетов гипотетических „додэкаборидов“ $\square B_{12}$ и $\square B_{12}$ высказано предположение, что наблюдаемый в условиях высоких давлений переход β -бора в сверхпроводящее состояние [8] может быть обусловлен „металлизацией“ системы в результате искажений кристаллической решетки и (или) частичным „разрушением“ образующих ее полиэдров B_{12} с переходом части атомов бора в межкосоэдрические позиции.

Список литературы

- [1] J. Nagamatsu, N. Nakagawa, T. Muranaka, Y. Zenitani, J. Akimitsu. *Nature* **410**, 6824 (2001).
- [2] А.Л. Ивановский. *Успехи химии* **70**, 9, 711 (2001).
- [3] C. Buzca, T. Yamashita. *Superconductors, Science and Technol.* **14**, 11, R115 (2001).
- [4] S. Lee, D.M. Bylander, L. Kleinman. *Phys. Rev.* **B42**, 2, 1316 (1990).
- [5] C. Maihiot, J.B. Grant, A.K. McMahan. *Phys. Rev.* **B42**, 14, 9033 (1990).
- [6] D. Li, Y.-N. Xu, W.Y. Ching. *Phys. Rev.* **B45**, 11, 5895 (1992).
- [7] А.Л. Ивановский, Г.П. Швейкин. *Квантовая химия в материаловедении. Бор, его сплавы и соединения*. Изд-во „Екатеринбург“, Екатеринбург (1997).
- [8] M.L. Eremets, V.V. Struzhkin, H.-K. Mao, R.J. Hemley. *Science* **203**, 272 (2001).
- [9] Ю.Б. Кузьма. *Кристаллохимия боридов*. Изд-во „Вища Школа“, Львов (1983).
- [10] M. Methfessel, C. Rodriguez, O.K. Andersen. *Phys. Rev.* **B40**, 3, 2009 (1989).
- [11] S.Y. Savrasov. *Phys. Rev.* **B54**, 23, 16 470 (1996).
- [12] J.P. Perdew, Y. Wang. *Phys. Rev.* **B45**, 23, 13 244 (1992).
- [13] J.P. Perdew, S. Burke, M. Ernzerhof. *Phys. Rev. Lett.* **77**, 18, 3865 (1996).
- [14] D.A. Papaconstantopoulos, M.J. Mehl. *Cond-matter/0111385* (2001).
- [15] А.Л. Ивановский. *Успехи химии* **67**, 5, 403 (1998).
- [16] С.В. Вонсовский, Ю.А. Изюмов, Э.З. Курмаев. *Сверхпроводимость переходных металлов, из сплавов и соединений*. Наука, М. (1977).
- [17] И.Р. Шейн, А.Л. Ивановский. *ФТТ* **44**, 10, 1752 (2002).
- [18] J. Kortus, I.I. Mazin, K.D. Belaschenko, V.P. Antropov, L.L. Boyer. *Phys. Rev. Lett.* **86**, 20, 4656 (2001).
- [19] J.M. An, W.E. Pickett. *Phys. Rev. Lett.* **86**, 19, 4366 (2001).
- [20] N.I. Medvedeva, A.L. Ivanovskii, J.E. Medvedeva, A.J. Freeman. *Phys. Rev.* **B64**, 2, R020502 (2001).
- [21] L. Leyarovska, E. Leyarovski. *J. Less Common Metals* **67**, 2, 249 (1979).