

Влияние металлических вакансий на зонную структуру диборидов Nb, Zr и Y

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

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

E-mail: shein@ihim.uran.ru

(Поступила в Редакцию 21 ноября 2002 г.)

Самосогласованным полнопотенциальным методом ЛМТО впервые проведены расчеты зонной структуры нестехиометрических слоистых диборидов $M_{0.75}B_2$ ($M=Nb, Zr$ и Y) и получены численные оценки энергий формирования M -вакансий. Установлены принципиальные различия влияния M -вакансий на спектры электронных состояний диборидов металлов III–V групп. С учетом полученных результатов обсуждаются сверхпроводящие свойства данных диборидов.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (проект № 02-03-32971).

Обнаружение сверхпроводимости (СП) в Mg_2B_2 ($T_c \approx 39$ К) [1] и получение на его основе сверхпроводящих материалов в виде пористой и плотной керамики, пленок (в том числе наноструктурированных), проводов и лент (см. обзоры [2–5]) привлекли большое внимание к изучению гексагональных (типа AlB_2) диборидов переходных d -металлов (M), изоструктурных MgB_2 . На ранних этапах исследований для большинства диборидов d -металлов ($Ti, Zr, Hf, V, Ta, Cr, Mo, Nb$) сверхпроводящий переход не был обнаружен вплоть до температуры $T \sim 0.6$ К [6]. В ряде экспериментальных и теоретических работ последних лет [7–17] показано, что для бинарных диборидов MB_2 эффект СП с критическим переходом $T_c \geq 40$ К невозможен, за исключением MgB_2 , где высокое значение T_c достигается за счет сильного электрон-фононного взаимодействия с определяющим участием состояний σ -зон бора, допированных дырками.

Недавно появились сообщения о наличии сравнительно высоких T_c для ZrB_2 (5.5 К [7]), TaB_2 (9.5 К [8]), NbB_2 (5.2 К [9]). С другой стороны, согласно результатам [10], СП в TaB_2 отсутствует при температурах выше 1.5 К, в NbB_2 — выше ~ 2 К [7,8]. Оценки параметров электрон-фононного взаимодействия для MB_2 привели к выводу о несверхпроводящем состоянии ZrB_2 [14] и о возможности СП-переходов для TaB_2 при $T_c \sim 0.1$ К [13] и для NbB_2 при $T_c \sim 3$ К [12].

Важно подчеркнуть, что во всех исследованиях [7–17] состав диборидов полагался строго стехиометрическим ($B/M = 2$).

Как известно, одним из наиболее распространенных типов дефектов кристаллов являются решеточные вакансии, присутствие которых приводит к существенным изменениям комплекса свойств нестехиометрических соединений в области гомогенности. К классу так называемых сильно нестехиометрических фаз с исключительно широкими областями гомогенности (до 30–55 at.%) относятся, например, кубические (типа $B1$) карбиды, нитриды и оксиды d -металлов III–V групп [18].

В отличие от них дибориды d -металлов III–V групп в равновесных условиях имеют очень узкие области гомогенности [19]. В результате эффекты нестехиометрии при изучении свойств данных систем обычно игнорируются. Нам неизвестны также теоретические работы, посвященные изучению влияния решеточных вакансий на свойства MB_2 -фаз.

Недавно авторы [20] сообщили о твердофазном синтезе (при $T = 900$ – 1300°C и давлениях 1–5 GPa) нестехиометрических образцов диборидов $Nb_{1-x}B_2$ и $Ta_{1-x}B_2$ (структурный тип AlB_2 , $0 \leq x \leq 0.48$). Было установлено, что $Nb_{1-x}B_2$ переходит в СП-состояние при значениях x выше 0.04, причем с возрастанием концентрации Nb -вакансий T_c растет, достигая максимума (~ 9 К) для составов с $x \sim 0.24$.

В данной работе сообщаются результаты первых исследований влияния M -вакансий на электронные свойства и энергетические состояния диборидов d -металлов.

1. Модель и метод расчета

В качестве моделей нестехиометрических диборидов d -металлов были выбраны гексагональные NbB_2 , ZrB_2 и YB_2 , содержащие 25% M -вакансий. Такой выбор объектов позволяет обсудить роль металлических вакансий в перестройке электронных свойств изоструктурных диборидов при всех возможных типах заполнения их энергетических зон.

Данные фазы имеют гексагональную структуру $R\bar{6}/mmm$, состоящую из слоев тригональных призм атомов металла, центрированных атомами бора. Последние в свою очередь формируют плоские графитоподобные сетки. Нестехиометрические фазы $M_{0.75}B_2$ моделировались 12-атомными сверхъядерками ($2 \times 2 \times 1$). Расчеты проводились скалярно-релятивистским полнопотенциальным методом ЛМТО (ПЛМТО) в рамках обобщенной градиентной аппроксимации обменно-корреляционных эффектов [21]. Параметры решетки комплексных NbB_2 , ZrB_2 и YB_2 соответ-

Таблица 1. Плотности состояний на уровне Ферми $\text{state/eV} \cdot \text{atomic formula}$ и коэффициенты электронной теплоемкости γ ($\text{mJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$) для комплексных и нестехиометрических диборидов Nb, Zr и Y

	$N(E_F)$							γ	
	Total	Ms	Mp	Md	Mf	Bs	Bp		[24]
NbB ₂	1.012	0.002	0.012	0.653	0.036	0.009	0.125	2.39	2.42
Nb _{0.75} B ₂	0.993	0.009	0.021	0.544	0.022	0.010	0.146	2.34	–
ZrB ₂	0.300	0.001	0.003	0.170	0.009	0.000	0.042	0.71	0.67
Zr _{0.75} B ₂	1.220	0.005	0.027	0.426	0.019	0.018	0.331	2.87	–
YB ₂	0.900	0.008	0.018	0.364	0.014	0.002	0.136	2.12	2.03
Y _{0.75} B ₂	0.409	0.004	0.012	0.121	0.004	0.002	0.080	0.96	–

ствовали данным [22]. Поскольку экспериментально определенные [20] параметры решетки Nb_{0.75}B₂ ($a = 3.098 \text{ \AA}$, $c/a = 1.072$) отличаются от таковых для стехиометрического NbB₂ не более чем на $\sim 0.3\%$, для гипотетических дефектных структур Zr_{0.75}B₂ и Y_{0.75}B₂ величины a , c приняты равными таковым для соответствующих комплекных фаз [22].

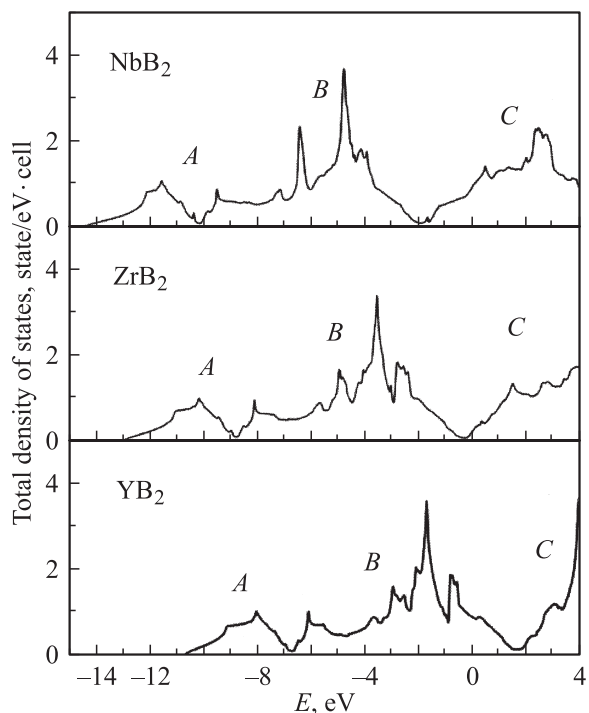


Рис. 1. Полные плотности состояний NbB₂, ZrB₂ и YB₂. $E_F = 0$.

2. Результаты и их обсуждение

На рис. 1,2 приводятся полные плотности состояний (ПС) комплекных NbB₂, ZrB₂, YB₂ и дефектных Nb_{0.75}B₂, Zr_{0.75}B₂, Y_{0.75}B₂ фаз. Видно, что валентная зона AlB₂-подобных диборидов 4d-металлов содержит полосы связывающих B2s- и B2p-Md-состояний (полосы A

и B на рис. 1), отделенные от полосы антисвязывающих состояний (C) псевдощелью. В зависимости от типа металлической подрешетки (числа валентных электронов n_e) в MB₂ возможны три варианта заполнения зон. Для ZrB₂ ($n_e = 3.33 \text{ e/atom}$) уровень Ферми E_F располагается в псевдощели (минимуме ПС), что соответствует максимальной химической устойчивости данного диборида, когда все связывающие состояния полностью за-

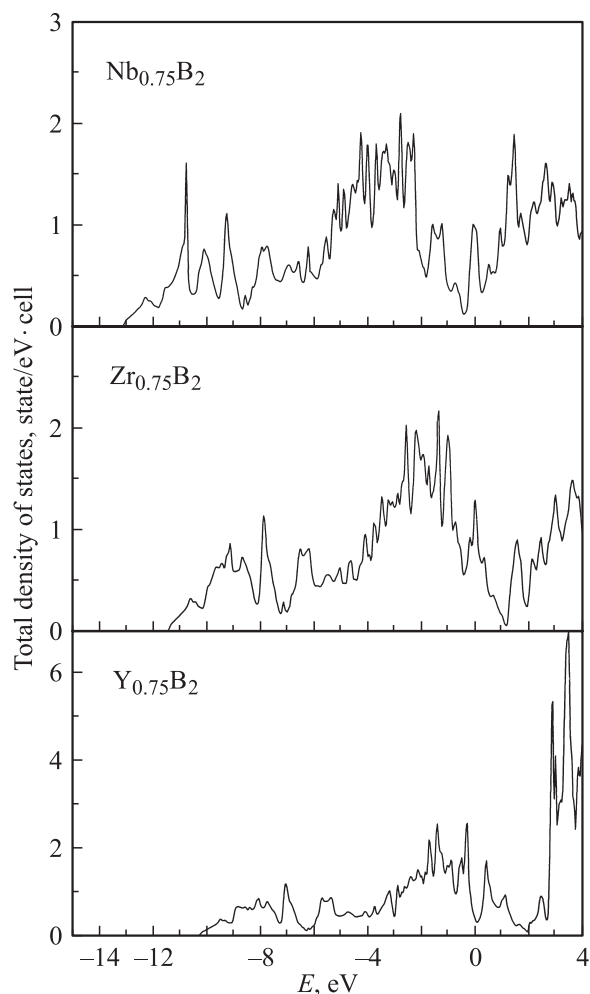


Рис. 2. Полные плотности состояний Nb_{0.75}B₂, Zr_{0.75}B₂ и Y_{0.75}B₂. $E_F = 0$.

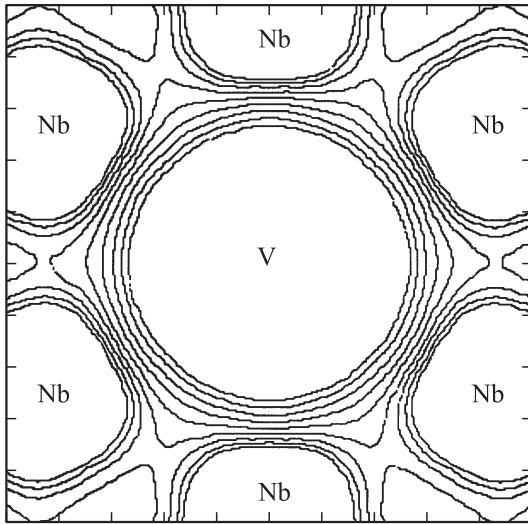


Рис. 3. Карта зарядовой плотности в плоскости гексагонального Nb-слоя в $Nb_{0.75}B_2$.

няты, а антисвязывающие вакантны (см. также [23–25]). Для NbB_2 ($n_c = 3.66$ e/atom) часть антисвязывающих зон заполнена, ПС на уровне Ферми $N(E_F)$ возрастает (табл. 1). Наоборот, для YB_2 ($n_c = 3.0$ e/atom) некоторые из связывающих гибридных $d-p$ -состояний остаются вакантными. Эта упрощенная схема качественно объясняет экспериментально наблюдаемое [19] понижение когезионных характеристик NbB_2 и YB_2 по сравнению с ZrB_2 и подтверждается результатами *ab initio* зонных расчетов [23–25] (см. также далее).

Обсудим основные эффекты, возникающие при введении M -вакансий и влияющие на зонную структуру диборидов, общее действие которых при переходе $MB_2 \rightarrow M_{0.75}B_2$ будет связано 1) с понижением n_c ; 2) с локальными перестройками электронных состояний атомов, соседствующих с вакансией.

Проведенные расчеты показывают, что эти эффекты для диборидов d -металлов III–V групп оказываются различными. Присутствие вакансий в подрешетке Nb в NbB_2 приводит к заметной перестройке ПС в перифермиевской области и возникновению нового пика ПС (рис. 2). При этом „вакансионные“ состояния s -типа расположены ниже E_F . Деформация зарядовой плотности в $Nb_{0.75}B_2$ видна из рис. 3: новых связей Nb–Nb, проходящих через центр вакансии, не возникает, а деформация контуров зарядовой плотности отражает ее рост вдоль линий связей Nb–Nb вблизи дефекта. Величина $N(E_F)$ для $Nb_{0.75}B_2$ по сравнению с таковой для NbB_2 незначительно (на $\sim 1.9\%$) убывает.

По сравнению с NbB_2 изменения зонной структуры ZrB_2 под действием вакансий носят гораздо более радикальный характер (рис. 2). Наличие Zr-дефектов индуцирует возникновение нового интенсивного пика ПС в области псевдощели, в результате $N(E_F)$ нестехиометрического $Zr_{0.75}B_2$ резко растет: с 0.30 (для ZrB_2)

до 1.22 state/eV · cell. Противоположный эффект получен для $Y_{0.75}B_2$: E_F расположен в локальном минимуме ПС, $N(E_F)$ уменьшается более чем вдвое (с 0.900 (для YB_2)) до 0.409 state/eV · cell.

По-разному присутствие вакансий влияет и на распределение парциальных плотностей состояний атомов бора и металла в рассматриваемых фазах (табл. 1). Для $Nb_{0.75}B_2$ некоторое понижение $N(E_F)$ достигается за счет понижения вкладов Nb4*d*-состояний ($N^{Nb}(E_F)$), тогда как вклады 2*p*-состояний бора ($N^B(E_F)$) увеличиваются. Наоборот, резкий рост для $Zr_{0.75}B_2$ величины $N(E_F)$ обусловлен одновременным возрастанием вкладов $N^{Zr}(E_F)$ и $N^B(E_F)$, тогда как уменьшение $N(E_F)$ для $Y_{0.75}B_2$ вызвано убыванием вкладов как $N^Y(E_F)$, так и $N^B(E_F)$.

Указанные особенности перестройки зонной структуры некомплектных диборидов должны отражаться на их свойствах, зависящих, в частности, от величины прифермиевской плотности электронных состояний. В качестве примера мы провели оценки коэффициентов низкотемпературной электронной теплоемкости γ (табл. 1) комплектных MB_2 и дефектных $M_{0.75}B_2$ боридов (в приближении свободных электронов $\gamma = (\pi^2/3)N(E_F)k_B^2$). Видно, что если для MB_2 величина γ убывает в ряду $NbB_2 \rightarrow YB_2 \rightarrow ZrB_2$, то для нестехиометрических фаз эта последовательность иная: $Zr_{0.75}B_2 \rightarrow Nb_{0.75}B_2 \rightarrow Y_{0.75}B_2$.

Как отмечалось, действие M -вакансий на величину $N(E_F)$ наиболее заметно для ZrB_2 . Это позволяет предположить, что СП-переход при $T_c \sim 5.5$ K для ZrB_2 [7] может быть обусловлен не только присутствием в образцах примесей ZrB_{12} [17], но и их нестехиометрией по Zr-подрешетке. Для $Nb_{0.75}B_2$ наши расчеты существенных изменений $N(E_F)$ не обнаруживают. Возможно, важную роль в наблюдаемом росте T_c для некомплектных $Nb_{1-x}B_2$ [20] играют изменения спектра фононных частот системы при понижении ее стабильности в присутствии решеточных вакансий. Наконец, значительное уменьшение $N(E_F)$ для $Y_{1-x}B_2$ не позволяет ожидать СП для диборида иттрия в области его гомогенности.

В заключение обсудим изменения стабильности MB_2 -фаз в присутствии дефектов. Для этого сравним результаты численных ПЛМТО-расчетов энергии когезии E_{coh} и образования ΔH MB_2 - и $M_{0.75}B_2$ -фаз. Энергии когезии определялись как

$$E_{coh}^{MB_2} = E_{tot}^{MB_2} - (E_{at}^M + 2E_{at}^B),$$

$$E_{coh}^{M_{0.75}B_2} = E_{tot}^{M_{0.75}B_2} - (0.75E_{at}^M + 2E_{at}^B),$$

где E_{at}^M, E_{at}^B — полные энергии свободных атомов M и B, $E_{tot}^{MB_2}, E_{tot}^{M_{0.75}B_2}$ — полные энергии (на формульную единицу) кристаллов MB_2 и $M_{0.75}B_2$. Энергии образования

Таблица 2. Энергии образования ΔH , когезии E_{coh} и формирования М-вакансий E_{vf} (eV/atomic formula) для комплектных и нестехиометрических диборидов Nb, Zr и Y

	$E_{\text{coh}}^{\text{MB}_2}$	ΔH^{MB_2}	$E_{\text{coh}}^{\text{M}_{0.75}\text{B}_2}$	$\Delta H^{\text{M}_{0.75}\text{B}_2}$	E_{vf}
Nb–B	1.82	0.27	1.57	0.19	0.08
Zr–B	1.72	0.35	1.46	0.22	0.13
Y–B	1.42	0.26	1.23	0.16	0.10

диборидов рассчитывались как

$$\Delta H^{\text{MB}_2} = (E_{\text{tot}}^{\text{M}} + 2E_{\text{tot}}^{\text{B}}) - E_{\text{tot}}^{\text{MB}_2},$$

$$\Delta H^{\text{M}_{0.75}\text{B}_2} = (0.75E_{\text{tot}}^{\text{M}} + 2E_{\text{tot}}^{\text{B}}) - E_{\text{tot}}^{\text{M}_{0.75}\text{B}_2},$$

где $E_{\text{tot}}^{\text{M}}$, $E_{\text{tot}}^{\text{B}}$ — полные энергии соответствующих кристаллов „чистых“ металлов и α -бора, полученные в рамках ПЛМТО-вычислений. Как видно из табл. 2, величины ΔH^{MB_2} уменьшаются в ряду $\text{ZrB}_2 \rightarrow \text{NbB}_2 \rightarrow \text{YB}_2$, что полностью согласуется с экспериментальными данными по энтальпиям их образования [19]. Величины энергии когезии (характеризующие энергетический эффект распада систем на атомы) находятся в ином соотношении: $E_{\text{coh}}^{\text{NbB}_2} > E_{\text{coh}}^{\text{ZrB}_2} > E_{\text{coh}}^{\text{YB}_2}$.

Присутствие М-вакансий заметно понижает устойчивость боридов (величины ΔH , табл. 2). Важнейшим энергетическим параметром, позволяющим прогнозировать вероятность возникновения вакансий, является энергия их формирования, которая вычислялась как

$$E_{\text{vf}} = E_{\text{tot}}^{\text{MB}_2} - E_{\text{tot}}^{\text{M}_{0.75}\text{B}_2} - 0.25E_{\text{tot}}^{\text{M}}.$$

Результаты (табл. 2) свидетельствуют о том, что E_{vf} в NbB_2 меньше, чем в ZrB_2 и YB_2 . Следовательно, наиболее затруднено введение вакансий в состав ZrB_2 , который является самой устойчивой фазой среди рассмотренных.

Таким образом, проведенные расчеты позволили впервые изучить влияние решеточных вакансий на зонную структуру слоистых диборидов Nb, Zr, Y и выявить основные закономерности перестройки электронных состояний диборидов, которые в зависимости от природы металлической подрешетки (типа заполнения спектральных полос) могут резко различаться. В частности, с ростом числа вакансий в составе M_xB_2 величина $N(E_{\text{F}})$ может уменьшаться (YB_2), расти (ZrB_2) или оставаться почти постоянной (NbB_2). Эффекты нестехиометрии (по М-подрешетке) более характерны для диборидов *d*-металлов III и V групп Периодической системы.

Список литературы

- [1] J. Nagamatsu, N. Nakagawa, T. Muranaka, Y. Zenitani, J. Akimitsu. *Nature (London)* **410**, 63 (2001).
- [2] А.Л. Ивановский. *Успехи химии* **70**, 9, 811 (2001).
- [3] С. Buzea, T. Yamashita. *Supercond. Sci. Technol.* **14**, R115 (2001).

- [4] А.Л. Ивановский, Н.И. Медведева, И.Г. Зубков, В.Г. Бамбуров. *ЖНХ* **47**, 4, 661 (2002).
- [5] P.C. Canfield, S.L. Bud'ko. *Phys. Word* **15**, 29 (2002).
- [6] L. Leyarovsky, E. Leyarovski. *Less. Common. Met.* **67**, 249 (1979).
- [7] В.А. Гаспаров, Н.С. Сидоров, И.И. Цверкова, М.П. Кулаков. *Письма в ЖЭТФ* **73**, 10, 532 (2001).
- [8] D. Kraczorwski, A.J. Zaleski, O.J. Zogal, J. Klamut. *Cond-mat/0103571* (2001).
- [9] N. Ogita, T. Kariya, H. Hiraoka, J. Nagamatsu, T. Muranaka, H. Takagiva, J. Akimitsu, M. Udagava. *Cond-mat/0106147* (2001).
- [10] H. Rosner, W.E. Pickett, S. Drechsler, A. Handstein, G. Behr, G. Fuchs, K. Neukov, K. Muller, H. Eschring. *Phys. Rev. B* **64**, 144 516 (2001).
- [11] N.I. Medvedeva, A.L. Ivanovskii, J.E. Medvedeva, A.J. Freeman. *Phys. Rev. B* **64**, 20 502 (2001).
- [12] P.P. Singh. *Cond-mat/0210091* (2002).
- [13] H. Rosner, W.E. Pickett. *Cond-mat/0106062* (2001).
- [14] H. Rosner, J.M. An, W.E. Pickett, S. Drechsler. *Phys. Rev. B* **66**, 24 521 (2002).
- [15] S. Elgazzar, P.M. Oppeneer, S. Drechsler, R. Hayn, H. Rosner. *Cond-mat/0201230* (2002).
- [16] I.R. Shein, A.L. Ivanovskii. *Cond-mat/0109445* (2001).
- [17] I.R. Shein, S.V. Okatov, N.I. Medvedeva, A.L. Ivanovskii. *Cond-mat/0202015* (2002).
- [18] A.I. Gusev, A.A. Rempel, A.J. Margel. *Disorder and Order in Strongly Non-Stoichmetric Compounds: Transition Metal Carbides, Nitrides and Oxides*. Springer (2001).
- [19] Г.В. Самсонов, И.М. Виницкий. *Тугоплавкие соединения*. Справочник. Металлургия, М. (1976).
- [20] A. Yamamoto, C. Takao, T. Masui, M. Izumi, S. Tajima. *Cond-mat/0208331* (2002).
- [21] M. Methfessel, M. Scheffler. *Physica B* **172**, 175 (1991).
- [22] P. Villars. *Pearson's Handbook: Crystallographic Data for Intermetallic Phases*. ASM International (1997).
- [23] А.Л. Ивановский, Н.И. Медведева, Ю.Е. Медведева. *Металлофизика и новейшие технологии* **21**, 12, 19 (1999).
- [24] P. Vajeeston, P. Ravindran, C. Ravi, R. Asokamani. *Phys. Rev. B* **63**, 5115 (2001).
- [25] T. Oguchi. *J. Phys. Soc. Jpn.* **71**, 1495 (2002).