

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 ЛМТО 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 ($T_c \approx 40$ К) 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 ($T_c > 50$ К) в AgB_2 и AuB_2 .

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

Весьма неожиданными явились недавние сообщения [11–13] о достаточно высоких T_c для ZrB_2 (5.5 К [11]), TaB_2 (9.5 К [12]) и NbB_2 (5.2 К [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 $T \sim 1.5$ К. 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 ₂	3.04869	3.46637	1.1370	3.083	3.521	1.142 [23]
ZrB ₂	3.16932	3.53126	1.1142	3.170 3.165	3.532 3.547	1.114 [11] 1.12 [23]
VB ₂	3.00678	3.04768	1.0136	2.997 2.998	3.056 3.057	1.0196 [15] 1.02 [23]
NbB ₂	3.18141	3.35693	1.0550	3.116 3.082	3.264 3.243	1.06 [23] 1.0522 [12]
TaB ₂	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 σ ($V_{p_{x,y}}$)-зон в направлении Γ -A и орбитальные вклады в плотность состояний на уровне Ферми (состояний/eV · ячейку) в MB₂-фазах

Фаза	$\Delta E^\sigma(\Gamma-A)$, eV	Плотности состояний на E_F						
		Общая	<i>Ms</i>	<i>Mp</i>	<i>Md</i>	<i>Mf</i>	<i>Bs</i>	<i>Bp</i>
MgB ₂	0.72	0.719	0.040	0.083	0.138	-	0.007	0.448
ZrB ₂	1.73	0.163	0.001	0.002	0.130	-	0.00019	0.030
VB ₂	2.69	1.379	0.024	0.013	1.255	-	0.002	0.085
NbB ₂	2.49	1.074	0.037	0.017	0.818	-	0.012	0.190
TaB ₂	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 ₂	0.719	0.691	0.71
B2 <i>p</i>	0.448	0.494	
TaB ₂	0.910	0.966	0.91
Ta5 <i>d</i>	0.664	0.647	
B2 <i>p</i>	0.178	0.114	
VB ₂	1.379	1.359	
V3 <i>d</i>	1.255	1.235	
B2 <i>p</i>	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 MB₂, полученные в наших расчетах из условия минимума полной энергии системы, приводятся в табл. 1.

1) MgB₂. Как следует из рис. 1 и 2, особенности зонной структуры сверхпроводящего MgB₂ определяются B2*p*-состояниями, образующими четыре $\sigma(2p_{x,y})$ - и две $\pi(p_z)$ -энергетические зоны. B2*p_z*-состояния ориентированы перпендикулярно сеткам атомов бора и образуют слабые межслоевые π -связи. B2*p_{x,y}*-зоны имеют квазидвумерный (2D) тип и формируют плоские участки в направлении Γ -A зоны Бриллюэна (ЗБ). Малая дисперсия σ -зон также указывает на незначительные взаимодействия между слоями Mg-B. Две B2*p_{x,y}*-зоны пересекают E_F и вносят заметный вклад в ПС на уровне Ферми, являясь ответственными за металлоподобные свойства MgB₂ (табл. 2). Одной из важнейших особенностей MgB₂ является наличие дырочных B2*p_{x,y}*-состояний: в направлении Γ -A они находятся выше E_F и образуют цилиндрические элементы поверхности Ферми (ПФ) дырочного типа (рис. 1).

Таким образом, характеристическими элементами зонного спектра MgB₂, 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 Γ -A ($\Delta E^\sigma(\Gamma-A)$ определяется степенью взаимодействий между слоями металл-бор); 3) величина и орбитальный состав $N(E_F)$ (доминирующий вклад σ -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 ZrB₂ уровень Ферми расположен в псевдощели между полностью занятыми связывающими и свободными антисвязывающими состояниями, что определяет максимальную стабильность ZrB₂ (а также изоэлектронных и изоструктурных TiB₂ и HfB₂) в ряду AlB₂-подобных фаз и их экстремальные термомеханические характеристики [23], что подтвердили недавние FLMTO-расчеты энергии когезии серии MB₂-фаз ($M = 3d$ -, $4d$ - и $5d$ -металлы) [18,19].

2) ZrB₂. Как следует из данных рис. 1, 2 и табл. 2, строение прифермиевских краев спектров ZrB₂ и MgB₂ принципиально отличается. Для ZrB₂ 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 Γ -A ($\Delta E^\sigma(\Gamma-A) = 1.73$ eV), σ -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 MgB₂ резко уменьшается (с 0.719 до 0.163 состояний/eV), причем максимальный вклад (~ 80%) в $N(E_F)$ вносят Zr4*d*-состояния, вклады состояний бора гораздо меньше (~ 18%). Изменение типа прифермиевских состояний 2D → 3D отчетливо прослеживается при срав-

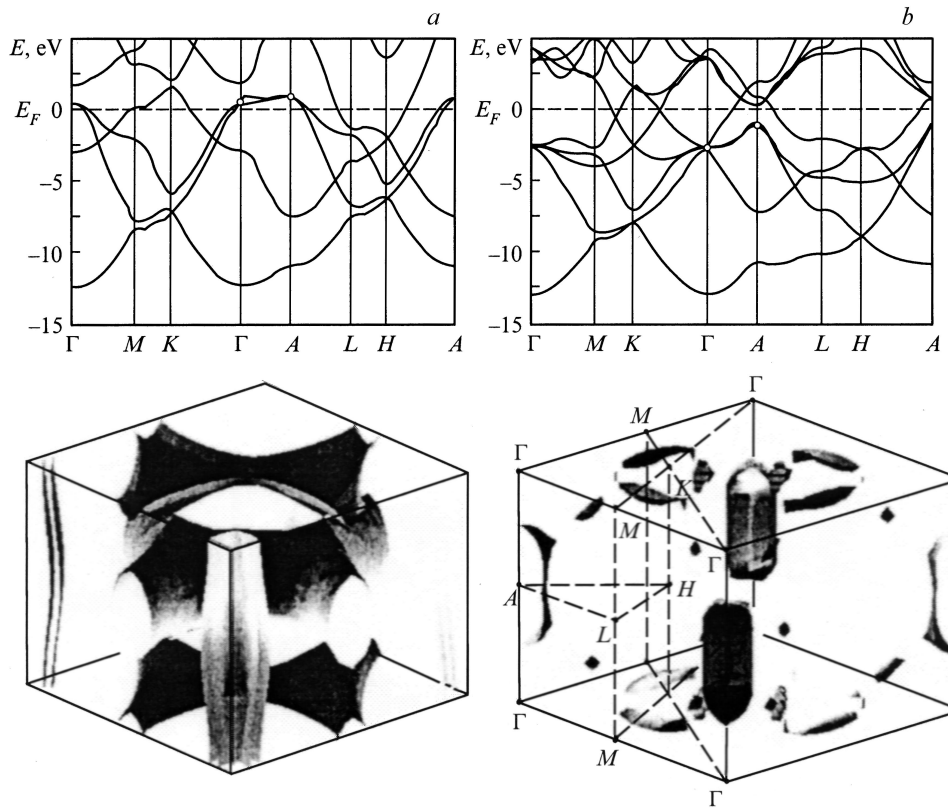


Рис. 1. Энергетические зоны и поверхности Ферми MgB₂ (a) и ZrB₂ (b).

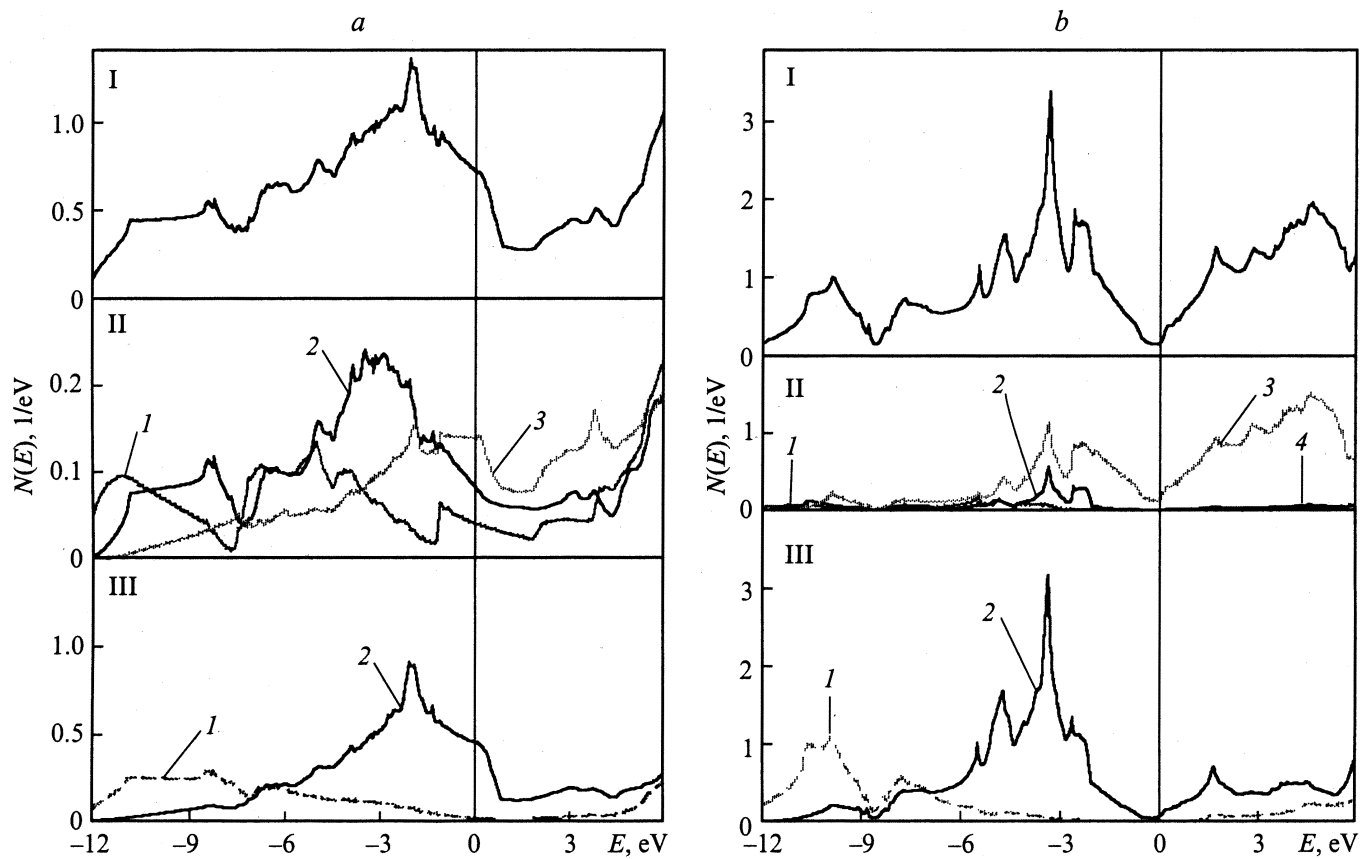


Рис. 2. Полные (I) и локальные плотности валентных s - (1), p - (2), d - (3) и f -состояний (4) подрешеток металла (II) и бора (III) для MgB₂ (a) и ZrB₂ (b).

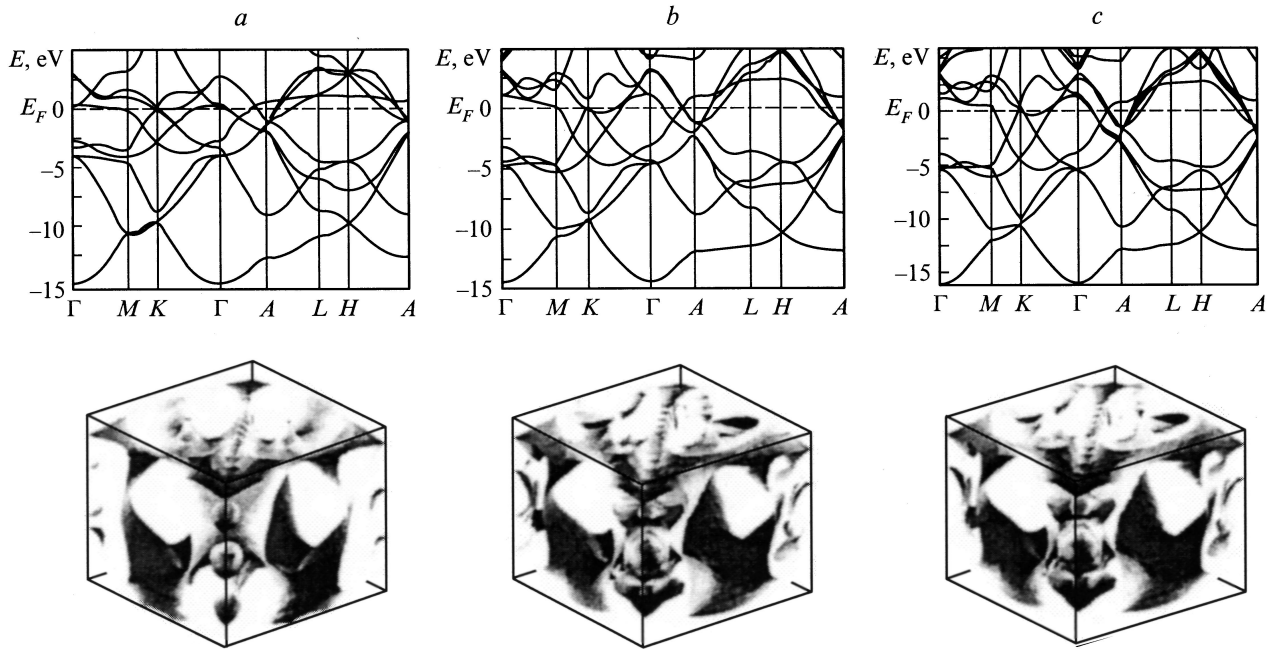


Рис. 3. Энергетические зоны и поверхности Ферми VB_2 (a), NbB_2 (b) и TaB_2 (c).

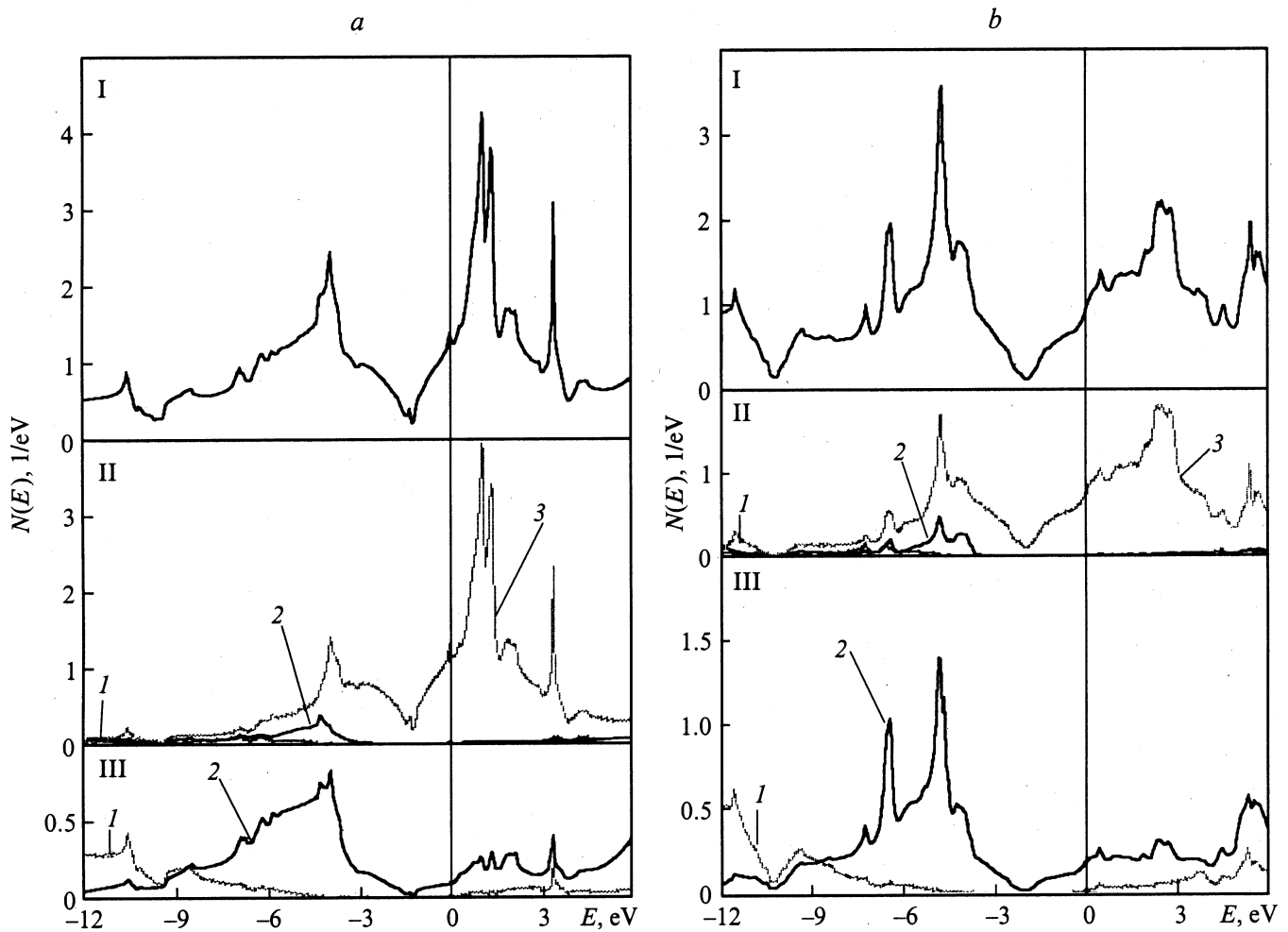


Рис. 4. Полные (I) и локальные плотности валентных s - (1), p - (2), d - (3) и f -состояний (4) подрешеток металла (II) и бора (III) для VB_2 (a), NbB_2 (b) и TaB_2 (c).

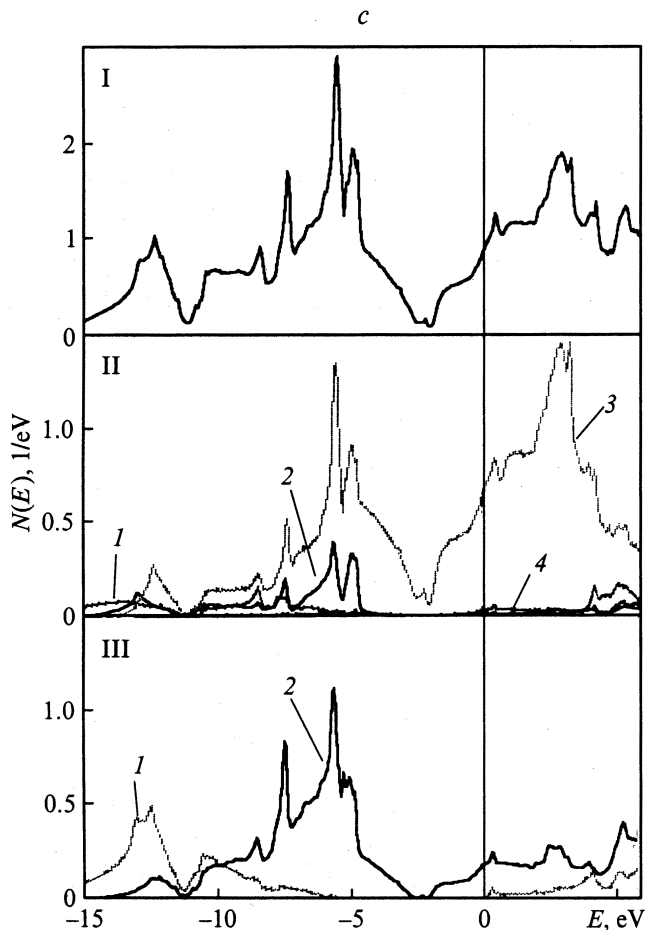


Рис. 4 (продолжение).

нении структуры ПФ MgB_2 и ZrB_2 (рис. 1). Видно, что ПФ 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 Γ -А с проводимостью дырочного типа; б) $3D$ -фигура около центра отрезка М-К с проводимостью электронного типа; в) малые участки $3D$ -типа с электронной проводимостью.

3) VB_2 , NbB_2 и 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 ZrB_2 и 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 VB_2 , NbB_2 , TaB_2 . Кроме того, их общими особенностями (в отличие от 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 TaB_2 (рис. 3) содержит двойные непересекающиеся сфероиды вращения вокруг точки А („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 А ЗБ для VB_2 , NbB_2 и TaB_2 соответственно) и имеют, как и в случае ZrB_2 , значительную энергетическую дисперсию $\Delta E^\sigma(\Gamma-A)$, которая максимальна для 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 VB_2) обусловлено вкладом прифермиевской квазиплоской $\text{V}3d_{xz,yz}$ -зоны в направлении Γ -М. Наоборот, изменение вклада $\text{B}2p$ -состояний (антисвязывающих σ - и π -зон) в $N(E_F)$ в указанном ряду немонотонно: он достигает максимума (0.190) для NbB_2 , но остается много меньшим, чем для MgB_2 (0.448 состояний/eV). На большую концентрацию $\text{B}2p$ -состояний вблизи E_F для NbB_2 (по сравнению с TaB_2) указывают также данные спектроскопических экспериментов [16].

Таким образом, анализ параметров зонной структуры и ПФ изоструктурных диборидов d -металлов (Zr, V, Nb, Ta) позволяет отметить их принципиальные отличия от MgB_2 , которые заключаются в следующем: 1) заполнении связывающих $p_{x,y}$ -зон и отсутствии дырочных σ -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 (NbN , V_3Si 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 V, Nb, Ta; среди них максимальное значение T_c можно ожидать для VB_2 . Если же принять (по аналогии с MgB_2 [2-7]) в качестве основного электронного фактора формирования СП-свойств MB_2 прифермиевскую плотность $\text{B}2p$ -состояний, наиболее высокой температурой критического перехода должен обладать NbB_2 . Отметим, что, согласно модели спаривания, предложенной авторами [25,26], в этом случае следует рассматривать степень заполнения не только σ -, но и π -зон бора. В любом случае наличие СП-перехода для 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).