

Химические сдвиги рентгеновских эмиссионных спектров в MgB_2 и их связь с электронной структурой

© Н.И. Медведева, Л.Д. Финкельштейн*, С.Н. Шамин*, И.И. Ляховская**, Э.З. Курмаев*

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

* Институт физики металлов Уральского отделения Российской академии наук,
620219 Екатеринбург, Россия

** Институт физики им. В.А. Фока Санкт-Петербургского государственного университета,
198504 Санкт-Петербург,
Петродворец, Россия

E-mail: medvedeva@ihim.uran.ru

(Поступила в Редакцию 23 марта 2004 г.)

Измерены рентгеновские эмиссионные спектры в MgB_2 и установлено, что сдвиги $Mg L_{2,3}$ - и $B K_{\alpha}$ -эмиссионных линий относительно спектров металлов являются низкоэнергетическими. Полнопотенциальным методом ЛМТО показано, что в MgB_2 имеет место увеличение электронных заселенностей сфер обоих компонентов по сравнению с чистыми металлами, которое обусловлено кристаллохимическим сжатием и проявляется в низкоэнергетических сдвигах эмиссионных полос.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (проект № 02-03-32971), а также Советом по грантам Президента РФ для поддержки ведущих научных школ РФ (гранты НШ-1026.2003.2, НШ-829.2003.3) и Минпромнауки РФ (проект „Сверхпроводимость мезоскопических и сильно коррелированных систем“).

Обнаружение сверхпроводимости в дибориде магния [1] стимулировало работы по изучению его электронной структуры и микроскопической природы сверхпроводящих и других свойств этого соединения (см. обзор [2]). В настоящее время выполнен ряд теоретических [3–7] и экспериментальных [8–10] исследований электронного строения и химической связи в MgB_2 методами рентгеновской эмиссионной, абсорбционной и фотоэмиссионной спектроскопии. Расчеты зонной структуры показали, что энергетический спектр валентной полосы MgB_2 определяется в основном $2p$ -состояниями бора, которые образуют две выделенные группы энергетических зон $\sigma(2p_{x,y})$ - и $\pi(p_z)$ -типов, дисперсионные зависимости которых $E(k)$ существенно различаются. Одной из важнейших особенностей электронной структуры MgB_2 является наличие дырочных квазидвумерных $B2p_{x,y}$ -состояний в направлении $\Gamma-A$ зоны Бриллюэна. Эти зоны отражают распределение состояний бора в плоских графитоподобных сетках. Две $B2p_{x,y}$ -зоны пересекают уровень Ферми E_F и вносят существенный вклад в плотность состояний на уровне Ферми. В работах [5,11] показано, что именно дырочный характер $B2p_{x,y}$ -состояний в точке Γ является необходимым условием наличия сверхпроводимости в MgB_2 . Зоны $B2p_z$ ответственны за более слабые pp_{π} -взаимодействия между атомными плоскостями. Эти зоны ($3D$ -типа) имеют максимальную дисперсию в направлении $k_z(\Gamma-A)$.

В настоящее время установлено, что важную роль в формировании электронной структуры MgB_2 играет состояние ионов магния в виде Mg^{2+} , возникающее в результате переноса электронов от магния к бору. Расчеты, проведенные для MgB_2 и изоэлектронных

систем (графит C_2 и гипотетический диборид $\square^{2+}B_2$), показали [5], что наличие ионов Mg^{2+} приводит к понижению несвязывающих $B\pi(2p_z)$ -зон относительно связывающих $B\sigma(2p_{x,y})$ по сравнению с графитом, что обуславливает $\sigma-\pi$ -перенос и появление дырок в σ -зоне. Для MgB_2 направление переноса $Mg-B$ подтверждается теоретическими расчетами [12,13] и экспериментальными данными по рентгеновской дифракции [13].

Следует отметить, что направление переноса заряда в бориде является предметом многолетней дискуссии [14,15]. Установлено, что в диборидах и высших бориде металл выступает в качестве донора, а бор — в качестве акцептора электронов, в то время как в низших бориде направление переноса электронов обратное. Считается, что причиной переноса заряда в высших бориде является потребность в электронах при формировании сильных ковалентных связей $B-B$. Изучение направления переноса заряда по знаку химического сдвига методами рентгеновской эмиссионной (РЭС) и фотоэлектронной (РФС) спектроскопии приводит к противоречивым выводам. Для TiB_2 наблюдались сдвиги K_{α} -эмиссионной линии бора [16] и $L_{2,3}$ -линии титана [17] в низкоэнергетическую область, что свидетельствует об увеличении электронной плотности на атомах обоих компонентов по сравнению с соответствующими металлами. В фотоэлектронном спектре обнаружен высокоэнергетический сдвиг уровня $Ti2p_{3/2}$ [17], однако следует отметить, что спектры, получаемые методом РФС, существенно зависят от состояния поверхности. Например, в спектрах внутренних уровней диборидов имеется дополнительный пик, обусловленный сильным окислением поверхности [15,17]. Кроме того, как пока-

зывают теоретические и экспериментальные работы по изучению поверхности титана [18,19], зарядовое состояние атомов на поверхности и в объеме существенно различается, и метод РФС может дать искаженную информацию о объемных зарядовых состояниях. В данной работе зарядовое состояние ионов магния и бора и направление переноса заряда в MgB_2 исследуются методом РЭС (являющимся объемным) и на основании зонных расчетов для MgB_2 и металлов магния и бора.

1. Химические сдвиги линий

Рентгеновские эмиссионные спектры $Mg L_{2,3}$ ($3s3d-2p$ -переход) и $B K_\alpha$ ($2p-1s$ -переход) измерены с помощью спектрометра с дифракционной решеткой и электронным возбуждением при энергетическом разрешении $0.3-0.4$ eV. На рис. 1 приведены $Mg L_{2,3}$ - и $B K_\alpha$ -рентгеновские эмиссионные спектры для MgB_2 и составляющих его чистых металлов. Обнаружен низкоэнергетический химический сдвиг рентгеновских эмиссионных спектров для обоих компонентов в MgB_2 по сравнению с металлами Mg и B: 0.5 eV для $Mg L_{2,3}$ и 0.3 eV для $B K_\alpha$. Поскольку химические сдвиги отражают через механизм экранирования рентгеновской дырки изменение электронной заселенности вблизи соответствующего компонента, было проведено исследование

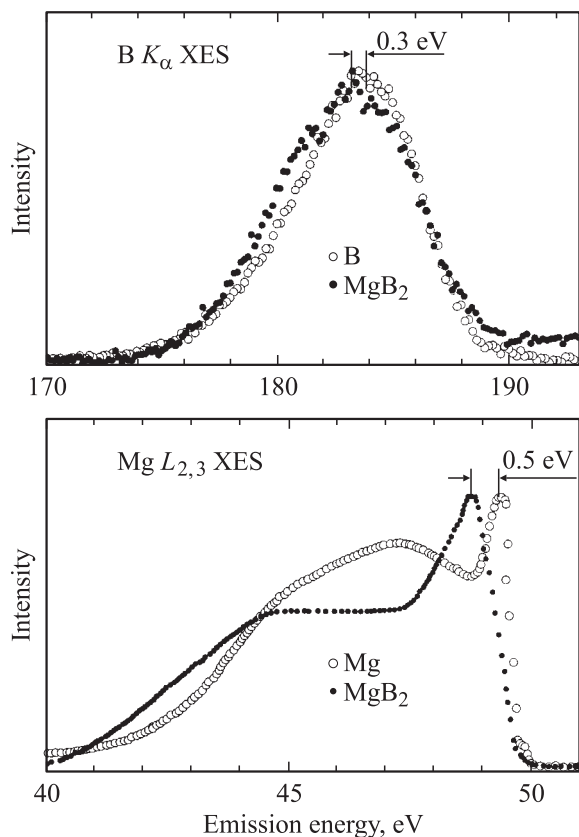


Рис. 1. Рентгеновские эмиссионные спектры $Mg L_{2,3}$ и $B K_\alpha$ для MgB_2 и составляющих его чистых металлов.

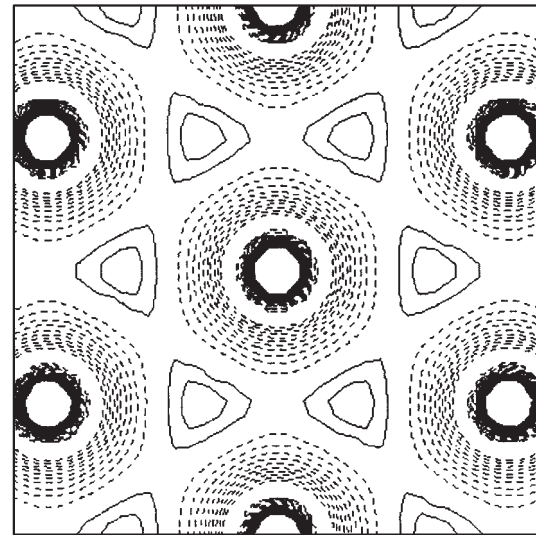


Рис. 2. Разностная зарядовая плотность для MgB_2 в плоскости xy . Штриховые линии соответствуют уменьшению, а сплошные — увеличению плотности по сравнению с магнием (параметр решетки $a_{Mg} = a_{MgB_2}$).

электронной структуры MgB_2 , рассчитаны энергии основных уровней, заселенности в сферах при различных радиусах и построены карты зарядовой плотности.

Зонная структура MgB_2 , металлических магния и бора рассчитана полнопотенциальным методом muffin-tin (MT) орбиталей, в котором отсутствуют приближения учета формы потенциала и зарядовой плотности [20]. Для интерпретации химических сдвигов проведено сопоставление энергий основных уровней $Mg2p$ и $B1s$, а также электронных заселенностей в сферах Mg и B в MgB_2 и в соответствующих металлах (магний с гексагональной структурой и бор со структурой $\alpha-B_{12}$) для двух значений радиуса MT-сфер магния R_{Mg} : 2.83 и 2.00 а.е. Радиус бора брался одинаковым: 1.65 а.е. Как видно из таблицы, результаты расчета существенно зависят от выбора радиусов MT-сфер магния: для $R_{Mg} = 2.83$ а.е. изменение энергии $Mg2p$ -уровня в MgB_2 по сравнению с металлом $\Delta_{Mg2p} = 1.1$ eV, а соответствующее изменение энергии $B1s$ -уровня $\Delta_{B1s} = 0.7$ eV. Для $R_{Mg} = 2.00$ а.е. эти сдвиги существенно меньше: $\Delta_{Mg2p} = 0.4$ eV и $\Delta_{B1s} = 0.3$ eV. Следует подчеркнуть, что для обоих радиусов MT-сфер сдвиг основных уровней как магния, так и бора происходит в область более низких энергий, что соответствует направлениям сдвигов, полученным нами экспериментально.

Из анализа данных, приведенных в таблице, следует, что для обоих значений радиуса магния полные заселенности q_{tot} в сферах Mg и B увеличиваются для MgB_2 по сравнению с металлами Mg и B. При $R_{Mg} = 2.83$ а.е. увеличение заселенности сфер составляет $0.5e$ и $0.02e$; при $R_{Mg} = 2.00$ а.е. эти величины равны $0.1e$ и $0.04e$ соответственно для магния и бора. Рассматривая изменение орбитальных заселенностей, важно отметить, что

Энергии остовных уровней $Mg2p$ и $B1s$ E_{core} (eV), заселенности орбиталей q_l и атомов q_{tot} (el./at.)

	MgB_2				Mg		B
	$R_{Mg} = 2.83$ a.u. $R_B = 1.65$ a.u.		$R_{Mg} = 2.00$ a.u. $R_B = 1.65$ a.u.		$R_{Mg} = 2.83$ a.u.	$R_{Mg} = 2.00$ a.u.	$R_B = 1.65$ a.u.
	Mg	B	Mg	B			
$-E_{core}$	42.36	168.49	37.67	168.95	43.49	38.08	169.22
q_s	0.506	0.581	0.153	0.587	0.600	0.173	0.573
q_p	0.785	1.028	0.185	1.041	0.522	0.129	1.018
q_d	0.392		0.064		0.075	0.011	
q_{tot}	1.683	1.609	0.402	1.628	1.197	0.313	1.591

заселенности $3s$ -состояний магния убывают, а заселенности состояний $3p$ и $3d$ возрастают в MgB_2 по сравнению с металлическим магнием для обоих МТ-радиусов. Это также подтверждается картой валентной зарядовой плотности, представляющей собой разность плотностей для MgB_2 и металлического магния (рис. 2).

Причиной увеличения заселенности в сферах Mg и B является, по всей вероятности, кристаллохимическое сжатие гексагональной решетки: в Mg параметр решетки составляет 6.042 а.е., а в MgB_2 он уменьшается до 5.834 а.е. Атомы бора также переходят из неплотно упакованной структуры элементарного бора в гексагональную плотно упакованную структуру MgB_2 . При кристаллохимическом сжатии электронная плотность в единице объема возрастает, поэтому электронная заселенность в эквивалентных объемах сфер в MgB_2 увеличивается по сравнению с исходным металлом. Обратим внимание на то, что рост заселенности в сферах Mg происходит за счет p - и d -состояний. Это свидетельствует о том, что кристаллохимическое сжатие происходит в результате усиления межатомного взаимодействия (по сравнению с исходными элементами), которое вовлекает d -состояния, вакантные в свободном атоме Mg. Расчеты энергии остовных уровней для металлического магния с параметрами решетки MgB_2 демонстрируют эффект кристаллохимического сжатия: полученные значения энергии уровня $Mg2p$ 43.12 eV ($R_{Mg} = 2.83$ а.е.) и 37.67 eV ($R_{Mg} = 2.00$ а.е.) соответствуют сдвигам на 0.4 eV в низкоэнергетическую область.

2. Перенос заряда

Перенос заряда в MgB_2 , как показывают разностные карты зарядовой плотности (рис. 3), происходит в направлении от Mg к B. Следует отметить, что эти карты демонстрируют изменение зарядовой плотности при образовании диборида по сравнению со свободными атомами, а определение направления химического сдвига проводится при сопоставлении рентгеновских эмиссионных спектров компонентов диборида и металлов магния и бора.

Расчитанные суммарные заселенности q_{tot} для случая близких радиусов магния и бора ($R_{Mg} = 2.00$ а.е., $R_B = 1.65$ а.е.) равны 0.4 e (Mg) и 1.6 e (B), что приблизительно соответствует ионной формуле $Mg^{+1.6}B_2^{-0.8}$, которая отлично согласуется с полученной в работе [12]: $Mg^{+1.68}B_2^{-0.84}$. Эта формула показывает, что перенос заряда происходит в направлении от магния к бору и атом магния теряет, а два атома бора приобретают приблизительно 1.6 e при образовании диборида. Такое же значение для переноса заряда (1.5–1.6 e) получено в работе [13].

Таким образом, в результате экспериментального и теоретического исследования установлено, что в MgB_2 имеет место увеличение электронной заселенности в сферах Mg и B по сравнению с металлами. Это проявляется в низкоэнергетических сдвигах эмиссионных полос. Низкоэнергетический сдвиг является следствием более эффективного экранирования внутренней рентгеновской дырки в MgB_2 . Основной причиной химического сдвига в MgB_2 является не перенос заряда, который должен был бы приводить к различным сдвигам на магнии и боре, а кристаллохимическое сжатие решетки при переходе от металлов к MgB_2 .

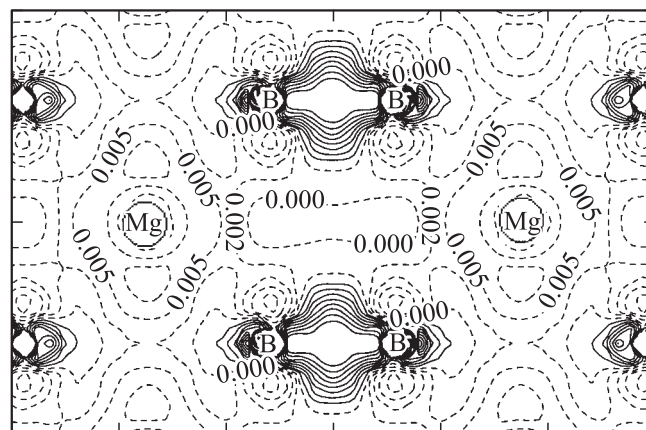


Рис. 3. Разностная зарядовая плотность для MgB_2 в плоскости xz . Штриховые линии соответствуют уменьшению, а сплошные — увеличению плотности по сравнению со свободными атомами.

Список литературы

- [1] J. Akimitsu. Symp. on Transition Metal Oxides. Sendai (2001); J. Nagamatsu, N. Nakagawa, T. Muranaka, Y. Zenitani, J. Akimitsu. *Nature* **410**, 63 (2001).
- [2] А.Л. Ивановский, Н.И. Медведева, В.Г. Зубков, В.Г. Бамбуров. *ЖНХ* **47**, 661 (2002).
- [3] J. Kortus, I.I. Mazin, K.D. Belashenko, V.P. Antropov, L.L. Boyer. *Phys. Rev. Lett.* **86**, 4656 (2001).
- [4] K.D. Belahschenko, M. van Schilfgaarde, V.P. Antropov. *Phys. Rev. B* **64**, 2503 (2001).
- [5] J.M. An, W.E. Pickett. *Phys. Rev. Lett.* **86**, 4366 (2001).
- [6] N.I. Medvedeva, A.L. Ivanovskii, J.E. Medvedeva, A.J. Freeman. *Phys. Rev. B* **64**, 020 502 (2001).
- [7] Н.И. Медведева, Ю.Е. Медведева, А.Л. Ивановский, В.Г. Зубков, А. Фриман. *Письма в ЖЭТФ* **73**, 378 (2001).
- [8] E.Z. Kurmaev, I.I. Lyakhovskaya, J. Kortus, N. Miyata, M. Demeter, M. Neumann, M. Yanagihara, M. Watanabe, M. Muranaka, J. Akimitsu. *Phys. Rev. B* **65**, 135 509 (2001).
- [9] T.A. Callcott, L. Lin, G.T. Woods, G.P. Zhang, J.P. Thompson, M. Paranthaman, D.L. Erderer. *Phys. Rev. B* **64**, 132 504 (2001).
- [10] T. Takahashi, T. Sato, S. Souma, T. Muranako, J. Akimitsu. *Phys. Rev. Lett.* **86**, 4915 (2001).
- [11] Y. Kong, O.V. Dolgov, O. Jepsen, O.K. Andersen. *Phys. Rev. B* **64**, 020 501 (2001).
- [12] D. Bagayoko, G.L. Zhao. *Int. J. Mod. Phys. B* **16**, 571 (2002).
- [13] V. Tsirelson, A. Stash, M. Kohout, H. Rosner, H. Mori, S. Sato, S. Lee, A. Yamamoto, S. Tajima, Y. Grin. *Acta Cryst. B* **859**, 575 (2003).
- [14] Г.В. Самсонов, Т.И. Серебрякова, В.А. Неронов. *Бориды*. Атомиздат, М. (1975).
- [15] Т.И. Серебрякова, В.А. Неронов, П.Д. Пешев. *Высокотемпературные бориды*. Металлургия, М. (1991).
- [16] И.И. Ляховская, Т.М. Зимкина, В.А. Фомичев. *ФТТ* **12**, 174 (1970).
- [17] L. Remqvist, B. Ekstig, E. Kaline, E. Noreland, R. Manne. *J. Phys. Chem. Sol.* **30**, 1835 (1969).
- [18] М.В. Кузнецов, Е.В. Шалаева, Н.И. Медведева, А.Л. Ивановский. *Химия поверхности раздела титан–газ: эксперимент и теория*. Екатеринбург (1999).
- [19] Н.И. Медведева, Д.П. Фриккель, М.В. Кузнецов, А.Л. Ивановский. *ФММ* **86**, 14 (1998).
- [20] M. Methfessel, C.O. Rodriguez, O.K. Andersen. *Phys. Rev. B* **40**, 2009 (1989).