

PACS numbers: 61.50.Lt, 71.15.Ap, 71.15.Mb, 71.15.Nc, 71.20.Be, 74.10.+v, 74.70.Ad

## Додекаборид цирконія — новий сверхпроводящий материал с необычно повышенными сверхпроводящими свойствами на поверхности

В. Е. Шатерник, А. П. Шаповалов\*, В. Л. Носков, М. А. Белоголовский\*\*,  
В. Г. Бутько\*\*, В. Б. Филиппов\*\*\*, В. В. Шамаев\*\*\*\*

*Институт металлофизики им. Г. В. Курдюмова НАН Украины,  
бульв. Акад. Вернадского, 36,  
03680, ГСП, Киев, Украина*

*\*Институт сверхтвёрдых материалов им. В. Н. Бакуля НАН Украины,  
ул. Автозаводская, 2,  
04074 Киев, Украина*

*\*\*Донецкий физико-технический институт им. А. А. Галкина НАН Украины,  
ул. Р. Люксембург, 72,  
83114 Донецк, Украина*

*\*\*\*Институт проблем материаловедения им. И. Н. Францевича НАН Украины,  
ул. Кржижановского, 3,  
03680, ГСП, Киев, Украина*

*\*\*\*\*Донецкий национальный технический университет,  
ул. Артёма, 58,  
83001 Донецк, Украина*

Приведены результаты экспериментальных исследований и теоретических расчётов электронных характеристик монокристаллов додекаборида циркония. Показано, что  $ZrB_{12}$  принадлежит к классу частично ковалентных соединений переходных металлов с лёгкими элементами, в которых направленные ковалентные связи бора обеспечивают высокую механическую прочность, в то время как металлические (а значит, и сверхпроводящие) свойства формируются  $d$ -состояниями циркония, гибридованными с внешними  $2p$ -орбиталями бора.

Наведено результати експериментальних досліджень та теоретичних розрахунків електронних характеристик монокристалів додекабориду цирконію. Показано, що  $ZrB_{12}$  належить до класу частково ковалентних сполук перехідних металів з легкими елементами, в яких спрямовані ковалентні зв'язки бору забезпечують високу механічну міцність, в той час як металеві (а значить, і надпровідні) властивості формуються  $d$ -станами цирконію, гібридизованими із зовнішніми  $2p$ -орбіталями бору.

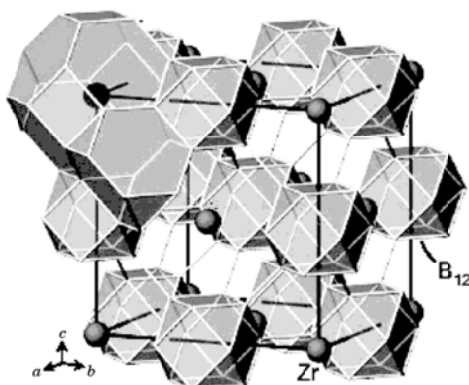
The results of experimental investigations and theoretical calculations of electronic characteristics of zirconium dodecaboride single crystals are presented. As demonstrated,  $ZrB_{12}$  belongs to the class of partially covalent compounds of transition metals having light elements, in which directed covalent bonds of boron form high mechanical strength, whereas their metallic and, hence, superconducting properties are formed by zirconium  $d$ -states hybridizing with external  $2p$ -states of boron.

**Ключевые слова:** додекаборид циркония, электронные состояния, сверхпроводимость, ковалентные связи, переходные металлы.

(Получено 19 октября 2010 г.)

## 1. ВВЕДЕНИЕ

После того, как в начале века в Японии был открыт новый сверхпроводник  $MgB_2$  с критической температурой перехода  $T_c$  около 40 К [1], во всем мире начались интенсивные поиски и исследования сверхпроводящих материалов, которые относятся к особому классу проводников — «ковалентным металлам». Их основной особенностью является наличие в металлическом состоянии прочных ковалентных связей между атомами. В качестве примера можно привести допированные бором алмаз [2], кремний [3] и карбид кремния [4, 5] (критическая температура сверхпроводящего перехода  $T_c = 10, 0,35$  и  $1,4$  К соответственно), клатраты  $(Na, Ba)_xSi_{46}$  с  $T_c \approx 8$  К [6, 7], допированные щелочными металлами фуллерены с  $T_c \approx 20$  К [8], а также графитоподобные слоистые соединения  $CaC_6$  и  $YbC_6$  с  $T_c \approx 11$  К [9, 10]. Помимо ковалентного межатомного взаимодей-



**Рис. 1.** Кристаллическая структура додекаборида циркония: симметрия  $Fm\bar{3}m$ , параметр решётки при комнатной температуре  $a = 7,4072 \pm 0,0005$  Å, объем элементарной ячейки  $V = 406,5$  Å<sup>3</sup>, расстояние между ближайшими атомами бора — от 1,68 Å до 1,78 Å [12].

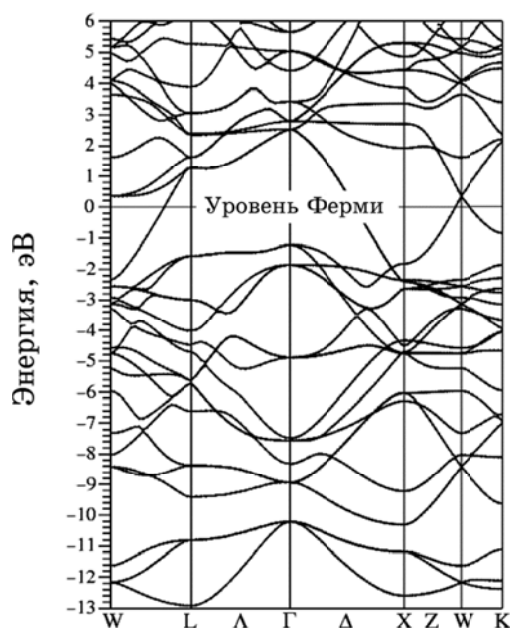
ствия, общим для всех перечисленных материалов является наличие хотя бы одного лёгкого элемента (бор, углерод).

Среди  $MВ_6$  гексаборидов и  $MВ_{12}$  додекаборидов ( $M$  — обычно редкоземельный металл), бинарных соединений с высоким содержанием бора, имеется только два сверхпроводника, которые могут работать при температурах выше 4,2 К. К ним относятся гексаборид иттрия с  $T_c$  между 6 и 7 К и  $ZrB_{12}$  с  $T_c \cong 6$  К. В обоих случаях базовыми структурными элементами являются устойчивые кластеры атомов бора. В гексабориде иттрия они образуют вместе с  $M$  атомами простую CsCl решётку ( $M$  атомы занимают позиции Cs, а  $B_6$  кластеры — Cl). Структуру додекаборида циркония можно формально представить как простую структуру типа NaCl, где атомы Zr занимают позиции натрия, а икосаэдры  $B_{12}$  центрированы на позициях хлора [11]. Элементарная ячейка соединения  $ZrB_{12}$ , кристаллическая решётка которого показана на рис. 1, содержит 52 атома.

## 2. РАСЧЁТ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ ДОДЕКАБОРИДА ЦИРКОНИЯ

Электронная структура додекаборида циркония рассчитывалась неэмпирическим методом линейаризованных присоединённых плоских волн, который был реализован в программе Wien2k [13]. Этот подход заключается в решении известных уравнений Кона–Шема [14] для электронной плотности основного состояния. При этом для обменно-корреляционного потенциала использовалось обобщённое градиентное приближение в виде, предложенном в работе [15]. В целом, использованный метод основан на теории функционала электронной плотности и приближении локальной спиновой плотности, когда элементарная ячейка разделяется на неперекрывающиеся атомные сферы с атомно-подобными волновыми функциями, и промежуточную область, в которой используется разложение плоской волны. Решение уравнений Кона–Шема разлагается в ряд в этом комбинированном базисе, коэффициенты которого определяются с помощью вариационного принципа Рэлея–Ритца.

Число разбиений при интегрировании по неприводимой части зоны Бриллюэна в расчётах выбиралось равным 104, а использованный максимальный волновой вектор в наборе плоских волн соответствует энергии 12,5 атомных единиц энергии. В результате выполнения самосогласованных расчётов находились оптимизированные позиции всех атомов и полная энергия системы, а затем рассчитывалась зонная структура соединения, плотность электронных состояний и пространственное распределение заряда. При этом уровень Ферми всегда принимался за точку отсчёта. Радиус атомов циркония выбирался равным 2,2, а бора — 1,4 атомных единиц длины (а.е.д.).

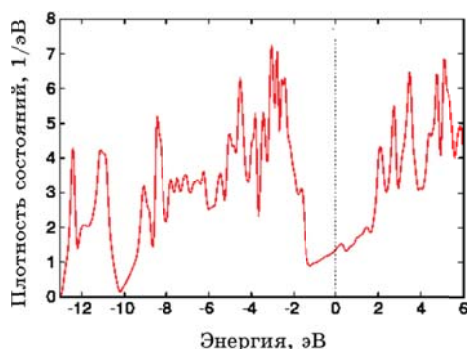


**Рис. 2.** Зонная структура додекаборида циркония, рассчитанная с помощью программы Wien2k.

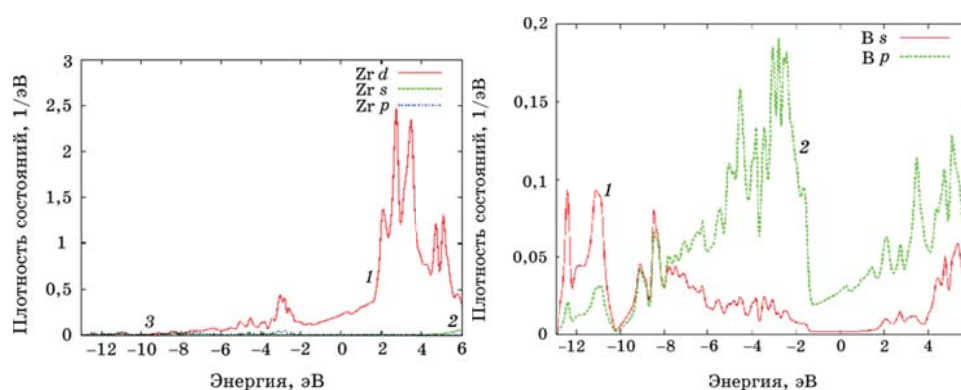
Полученные нами с помощью программы Wien2k результаты для зонной структуры додекаборида циркония могут быть сравнены с соответствующими данными Шеина и Ивановского [16], которые использовали скалярно-релятивистский самосогласованный полнопотенциальный метод линейных *muffin-tin*-орбиталей с использованием того же приближения [15] для учёта обменно-корреляционных эффектов. Сравнение данных различных квантово-механических вычислительных методов, принципиально отличающихся своими подходами к выбору базисных волновых функций, представляется важным для установления достоверности получаемых результатов.

На рисунке 2 представлена рассчитанная нами зонная структура додекаборида циркония, в целом, подобная той, которая была рассчитана в работе [16] принципиально другим методом. Следует подчеркнуть, что в обоих случаях уровень Ферми находится в зоне проводимости, и качественно в его непосредственной окрестности энергетические зоны ведут себя подобно модели свободных электронов. Именно эта область энергий определяет основные сверхпроводящие характеристики металла в объёме, которые в случае  $ZrB_{12}$ , как было установлено в работе [17], полностью соответствуют стандартным результатам теории БКШ.

На рисунке 3 представлена полная плотность электронных со-



**Рис. 3.** Полная плотность электронных состояний в додекабориде циркония.

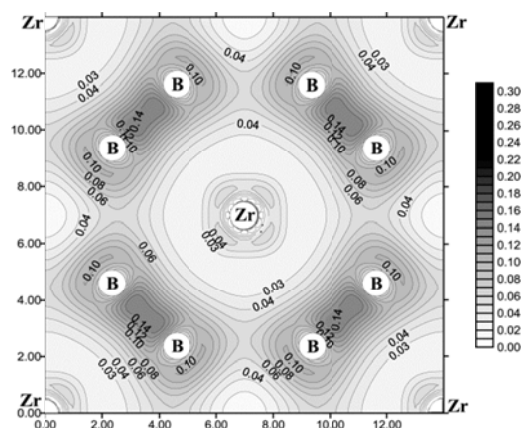


**Рис. 4.** Парциальные плотности электронных состояний подрешёток циркония и бора в  $ZrB_{12}$ . Цифрами 1, 2, 3 указаны состояния  $s$ ,  $p$ ,  $d$ .

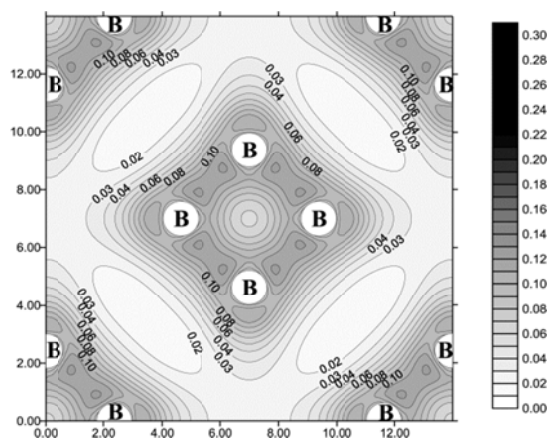
стояний для додекаборида циркония, которая хорошо согласуется с соответствующими данными работы [16]. Так, например, полная плотность состояний на уровне Ферми, рассчитанная в [16], имеет величину, примерно  $1,7 \text{ эВ}^{-1}$ , в то время как наше значение — около  $1,4 \text{ эВ}^{-1}$ . Подобное совпадение результатов расчётов, выполненных с помощью различных методов, демонстрирует достоверность полученных результатов.

На рисунке 4 приведены парциальные плотности состояний для подрешёток циркония и бора, которые показывают, что электронные состояния на уровне Ферми, в основном, сформированы  $2p$ -орбиталями атомов бора и  $4d$ -орбиталями атомов циркония с малой степенью гибридизации, что вполне согласуется с предположением о ковалентном характере связей В–В в отличие от связей Zr–В и о том, что додекаборид циркония принадлежит к классу ковалентных металлов.

Наиболее убедительным доказательством последнего утверждения являются карты пространственного распределения электронного заряда  $\rho(\mathbf{r})$  в плоскостях (001), приведённые на рис. 5 и 6 (эффективные заряды Zr и В рассчитывались для соответствующих ячеек Вигнера–Зейтца). Первая из них соответствует плоскости (001), которая включает в себя пять Zr и восемь В ионов, в то время как во втором случае показана параллельная ей и сдвинутая вдоль оси  $z$  плоскость, которая содержит только атомы бора и, следовательно, полностью характеризует подрешётку бора.



**Рис. 5.** Распределение электронной плотности в плоскости (001), проходящей через пять атомов Zr и восемь атомов В. Здесь и на рис. 6 расстояния даны в а.е.д., а плотность заряда в  $e/(\text{а.е.д.})^3$ , где  $e$  — элементарный электрический заряд.



**Рис. 6.** Распределение электронной плотности в плоскости (001), проходящей через шестнадцать атомов В.

Распределение заряда  $\rho(\mathbf{r})$  наглядно демонстрирует тот факт, что на В–В ковалентную связь между ближайшими внутри- и межкластерными атомами приходится значительная часть заряда, в то время как и в центре икосаэдров  $B_{12}$ , и в непосредственной окрестности атомов циркония локальный заряд падает до ничтожно малых величин. Различный характер химических связей в подрешётках Zr и В и между ними подтверждает высказанную в работе [18] идею об абсолютно разных вкладах в фононный спектр додекаборида циркония — квазидебавевского спектра от подрешётки бора и колебаний ионов Zr с частотой, которая очень слабо зависит от волнового вектора (приближение Эйнштейна). В то же время следует отнестись с осторожностью к предположению авторов [18] о том, что свойства сверхпроводящего состояния в  $ZrB_{12}$  определяются, в основном, этими низкочастотными колебаниями ионов Zr, поскольку данные рис. 5 и 6 указывают на то, что основной электронный транспорт осуществляется внутри подрешётки бора.

### 3. ВЫВОДЫ

В работе с помощью неэмпирического метода линеаризованных присоединённых плоских волн рассчитаны зонная структура, полная и парциальные плотности электронных состояний, а также распределение электронной плотности в додекабориде циркония. Показано, что электронные состояния на уровне Ферми, в основном, сформированы  $2p$ -орбиталями атомов бора и  $4d$ -орбиталями атомов циркония с малой степенью гибридизации. Показано, что  $ZrB_{12}$  принадлежит к классу частично ковалентных соединений переходных металлов с лёгкими элементами, где ближайшие внутри- и межкластерные атомы бора образуют строго направленные ковалентные связи, благодаря чему обеспечивается высокая механическая прочность материала.

### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. J. Nagamatsu, N. Nakagawa, T. Muranaka et al., *Nature*, **410**: 63 (2001).
2. E. A. Ekimov, V. A. Sidorov, E. D. Bauer et al., *Nature*, **428**: 542 (2004).
3. E. Bustarett, C. Marcenat, P. Achatz et al., *Nature*, **444**: 46 (2006).
4. Z.-A. Ren, J. Kato, T. Muranaka et al., *J. Phys. Soc. Jpn.*, **76**: 103710 (2007).
5. M. Kriener, Y. Maeno, T. Oguchi et al., *Phys Rev B*, **78**: 024517 (2008).
6. H. Kawaji, H.-O. Horie, S. Yamanaka, and M. Ishikawa, *Phys. Rev. Lett.*, **74**: 1427 (1995).
7. K. Tanigaki, T. Shimizu, K. M. Itoh et al., *Nature Mater.*, **2**: 653 (2003).
8. C. M. Varma, J. Zaanen, and K. Raghavachari, *Science*, **254**: 989 (1991).
9. T. E. Weller, M. Ellerby, S. S. Saxena et al., *Nature Phys.*, **1**: 39 (2005).
10. N. Emery, C. Hérold, M. d'Astuto et al., *Phys. Rev. Lett.*, **95**: 087003 (2005).

11. Ю. Б. Кузьма, *Кристаллохимия боридов* (Львов: Вища школа: 1983).
12. A. Leithe-Jasper, A. Sato, and T. Tanaka, *Z. Kristallogr. New Cryst. Struct.*, **217**: 319 (2002).
13. P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka, and J. Luitz, *WIEN2k: An Augmented Plane Wave Plus + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties* (Vienna: K. Schwarz, Vienna University of Technology: 2001).
14. W. Kohn and L. J. Sham, *Phys. Rev.*, **140**: A1133 (1965).
15. J. P. Perdew, S. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.*, **77**: 3865 (1996).
16. И. Р. Шейн, А. Л. Ивановский, *ФТТ*, **45**, вып. 8: 1364 (2003).
17. M. I. Tsindlekht, G. I. Leviev, I. Asulin et al., *Phys. Rev. B*, **69**: 212508 (2004).
18. R. Lortz, Y. Wang, S. Abe et al., *Phys. Rev. B*, **72**: 024547 (2005).