Физика низких температур, 1997, т. 23, № 3, с. 296–299

Электронная структура диборидов 3d-металлов

Г. Е. Гречнев. Н. В. Ушакова

Физико-технический институт низких температур им. Б. И. Веркина НАН Украины
Украина, 310164, г. Харьков, пр. Ленина, 47
E-mail: grechnev@ilt.kharkov.ua

П. Д. Кервалишвили, Г. Г. Квачантирадзе, К. С. Харебов

НИИ стабильных изотопов, Грузия, 380086, г. Тбилиси, ул. Кавтарадзе, 21

Статья поступила в редакцию 10 июля 1996 г.

Проведены расчеты из первых принципов электронных энергетических спектров диборидов 3d-металлов ScB_2, TiB_2, VB_2, CrB_2 и MnB_2. Исследованы термодинамические характеристики и стабильность этих соединений в области низких температур. Проведен анализ низкотемпературной теплоемкости и магнитных свойств диборидов, позволивший определить ряд параметров многочастичных взаимодействий.

Проведено розрахунки з перших принципів електронних енергетичних спектрів діборидів 3d-металів ScB_2, TiB_2, VB_2, CrB_2 та MnB_2. Досліджено термодинамічні характеристики та стабільність цих сполук в області низьких температур. Проведено аналіз низькотемпературної теплоємності та магнітних властивостей діборидів, який дав можливість встановити ряд параметрів багаточасткових взаємодій.

PACS: 71.15.Nc, 71.20.Be, 75.20.En, 75.30.Cr

Бориды переходных металлов с кристаллической решеткой типа AlB_2 представляют собой достаточно широкий и сравнительно малоизученный класс интерметаллических соединений. Наряду с изучением механических и структурных свойств, а также условий стабильности диборидов [1,2] исследовались также электрические и магнитные свойства этих соединений [3–6]. Предпринимались попытки теоретического изучения электронных спектров TiB_2 [2,7], CrB_2 [8] и VB_2 [9]. Электронная структура диборидов представляет особый интерес в связи с сообщением о возможности возникновения высокотемпературной сверхпроводимости в соединении близком по составу к TiB_2 (см. [10]).

В настоящей работе в рамках единого подхода проведены самосогласованные расчеты из первых принципов электронной структуры и магнитных свойств соединений ScB_2, TiB_2, VB_2, CrB_2 и MnB_2. Изучена эволюция электронных энергетических спектров в этом ряду диборидов при изменении заполнения зоны проводимости, проведен анализ стабильности диборидов переходных металлов, а также рассчитаны их энергии связи.

Исследуемые бориды 3d-металлов имеют гексагональную кристаллическую структуру типа $C32$ с двумя атомами бора и одним атомом металла в элементарной ячейке, при этом отношение периодов решетки c/a близко к единице [1]. Энергетические спектры диборидов рассчитывались с использованием линеаризованного метода MT-орбиталей в приближении атомных сфер с учетом скалярно-релятивистских эффектов и так называемых «комбинированных поправок» [1]. Учет обменно-корреляционных эффектов проводился в локальном приближении теории функционала электронной и спиновой плотности [11,12]. В процессе самосогласования варьировались только волновые фучкции электронов в зоне проводимости при «замороженных» состояниях ионных остовов. При каждой итерации зонная структура рассчитывалась на сетке из 112 точек в неприводимой части зоны Бриллюэна, парциальные плотности состояний $N_l^i(E)$ (i = B, d-металл, $l = s, p, d$ — орбитальное квантовое число) вычислялись методом тетраэдров. Сходимость расчетов по вычисляемому электронному давлению, а также окончательный вид плотности состояний уточнялись заключительными итерациями на сетке из 225 точек.

© Г. Е. Гречнев. Н. В. Ушакова, П. Д. Кервалишвили, Г. Г. Квачантирадзе, К. С. Харебов, 1997

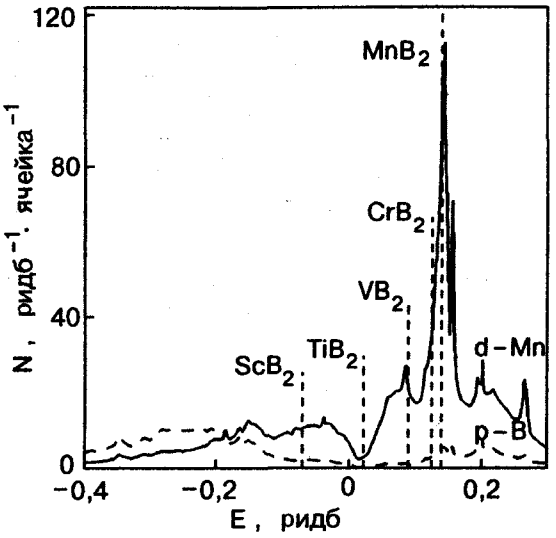

Рис. 1. Парциальные плотности электронных состояний в парамагнитной фазе MnB_2: сплошная линия соответствует *d*-парциальной плотности состояний атомов марганца, пунктирная линия — *p*-парциальной плотности состояний атомов бора. Вертикальные пунктирные линии обозначают уровни заполнения для рассматриваемых в данной работе соединений.

Рассчитанные в работе плотности электронных состояний $N(E)$ в целом имеют аналогичный вид для всех диборидов 3*d*-металлов и различаются отдельными деталями и положением уровня Ферми E_F. На рис. 1 представлены парциальные плотности электронных состояний соединения MnB_2 в парамагнитной фазе. Пунктиром показаны энергии, соответствующие уровню заполнения для рассматриваемых в данной работе соединений. Для всех диборидов плотность состояний у дна зоны проводимости сформирована *s*-состояниями бора. Они отделены от *p*–*d*-зон минимумом на кривой $N(E)$. По мере продвижения в область более высоких энергий в зонной структуре диборидов проявляется заметная гибридизация *p*-состояний бора с *s*-, *p*- и *d*-состояниями переходного металла. В области энергий вблизи E_F плотность состояний диборидов содержит три заметных пика. Верхний и нижний относятся соответственно к антисвязывающим и связывающим состояниям и формируются *d*-электронами переходного металла и *p*-электронами бора. Средний пик, относящийся к несвязывающим состояниям и примерно соответствующий уровню заполнения VB_2 на рис. 1, образован в основном *d*-состояниями переходного металла.

Таблица 1

Термодинамические характеристики диборидов 3*d*-металлов

Соединение	Энергия связи, ридб/атом		$N_{exp}(E_F)$	$N(E_F)$	λ
	эксп.	теор.	состояние/(ридб·ячейка)		
ScB_2	—	0,45	—	13,79	—
TiB_2	0,500	0 49	6,25	2,43	1,57
VB_2	0,466	0,48	27,36	18,00	0,52
CrB_2	0,418	0,42	78,32	41,44	0,89
MnB_2	—	0,38	25,62	14,98	0,71

Как видно из рис. 1 и табл. 1, в ряду исследуемых соединений при переходе от ScB_2 к MnB_2 уровень Ферми проходит через глубокий минимум в плотности состояний (псевдощель на уровне заполнения TiB_2) и перемещается в область больших значений $N(E_F)$ для CrB_2 и MnB_2, что может сопровождаться уменьшением стабильности этих соединений. И действительно, как видно из табл. 1, экспериментальные значения энергий связи [13] уменьшаются в ряду TiB_2–VB_2–CrB_2. Результаты прямых расчетов энергии связи диборидов 3*d*-металлов, проведенные в настоящей работе в рамках локального приближения теории функционала электронной и спиновой плотности по [11], представлены в табл. 1 и находятся в хорошем согласии с имеющимися экспериментальными данными.

Поскольку в гексагональной кристаллической структуре диборидов графитоподобные слои бора чередуются со слоями металла, высказывалось предположение, что связь между слоями достаточно слаба и устойчивость кристаллической решетки определяется связями металл–металл и бор–бор [14]. Однако полученные в настоящей работе результаты, свидетельствующие о сильной гибридизации *p*- и *d*-состояний переходного металла и *p*-состояний бора, показывают, что связь между слоями существенна для понимания физических свойств диборидов.

Согласно современным представлениям, магнитные свойства переходных металлов определяются в основном паулиевским парамагнетизмом электронов проводимости χ_P, который в первом приближении пропорционален $N(E_F)$. Для многих переходных металлов наблюдаемая восприимчивость заметно превышает паулиевскую, что обусловлено обменным усилением спинового парамагнетизма:

$$\chi_{sp} = S\chi_P = \frac{\mu_B^2 N(E_F)}{1-\alpha}, \qquad (1)$$

где $S = (1-\alpha)^{-1}$ — фактор Стонера; $\alpha = JN(E_F)/2$; $\chi_P = \mu_B^2 N(E_F)$; J — параметр обменного взаимодействия электронов проводимости. В рамках локального приближения теории функционала электронной и спиновой плотности параметр J может быть рассчитан с использованием вычисляемых значений локальных обменных интегралов $J^i_{ll'}$ и парциальных плотностей состояний на уровне Ферми (см. [15]):

$$J = \frac{1}{N^2(E_F)} \sum_{ll'i} N^i_l(E_F) J^i_{ll'} N^i_{l'}(E_F). \qquad (2)$$

С учетом металлического характера проводимости диборидов можно предположить, что их восприимчивость также во многом определяется спиновой составляющей. В табл. 2 приведены рассчитанные по (1) и (2) значения спинового вклада в магнитную восприимчивость, а также экспериментальные данные из [3,5].

Таблица 2

Магнитная восприимчивость диборидов 3*d*-металлов (10^{-6} эме/моль) и значения фактора Стонера $\alpha = JN(E_F)/2$

Соединение	α	χ_{sp}	$\chi_{sp} + \Delta\chi$	χ_{exp}
TiB_2	0,04	6	−44	−40
$(VTi)B_2$	—	22	−28	−28
VB_2	0,37	77	27	21,5
CrB_2	0,91	550	500	455

Как видно из табл. 2, спиновый вклад в восприимчивость является определяющим для соединения CrB_2. Для других соединений расхождение рассчитанных спиновых вкладов χ_{sp} с экспериментальными значениями χ_{exp} обусловлено, по-видимому, заметным участием орбитального вклада, включая ионный, в магнитную восприимчивость. С использованием рассчитанных плотностей состояний TiB_2 и VB_2 была сделана оценка спиновой восприимчивости для сплава $(V_{0,5}Ti_{0,5})B_2$ в приближении виртуального кристалла: $\chi_{sp} \approx 22 \cdot 10^{-6}$ эме/моль. Учитывая, что для этого соединения $\chi_{exp} = -28 \cdot 10^{-6}$ эме/моль, можно оценить значение орбитального вклада ($\Delta\chi \approx -50 \cdot 10^{-6}$ эме/моль). Принимая это число в качестве грубой оценки для TiB_2, VB_2 и CrB_2 и суммируя $\Delta\chi$ с рассчитанными спиновыми вкладами, получаем неплохое согласие с экспериментальными значениями χ_{exp} (см. табл. 2).

Согласно результатам расчета электронной структуры в парамагнитной фазе, для соединения CrB_2 практически выполняется стонеровский критерий магнитной нестабильности: $\alpha \simeq 1$ (в пределах погрешностей вычисления параметров J и $N(E_F)$ при положении уровня Ферми на крутом склоне пика плотности состояний, см. рис. 1). Для парамагнитной фазы MnB_2 критерий Стонера заведомо выполняется: $\alpha \simeq 3$. Для выяснения возможности перехода MnB_2 и CrB_2 в магнитоупорядоченное состояние были проведены также расчеты спин-поляризованной зонной структуры этих соединений в рамках локального приближения теории функционала электронной и спиновой плотности (согласно [11,12]). Для MnB_2 было установлено ферромагнитное основное состояние со значением спонтанного магнитного момента $M \approx 2\mu_B$, локализованного в атомной сфере марганца. Сильное обменное расщепление в электронном спектре ферромагнитного MnB_2 приводит к заметному различию плотностей состояний для подзон со спинами «вверх» и «вниз», представленных на рис. 2. При этом полная плотность состояний для обеих спиновых подзон образует глубокий минимум в окрестности уровня Ферми, что приводит к существенному уменьшению $N(E_F)$ (см.

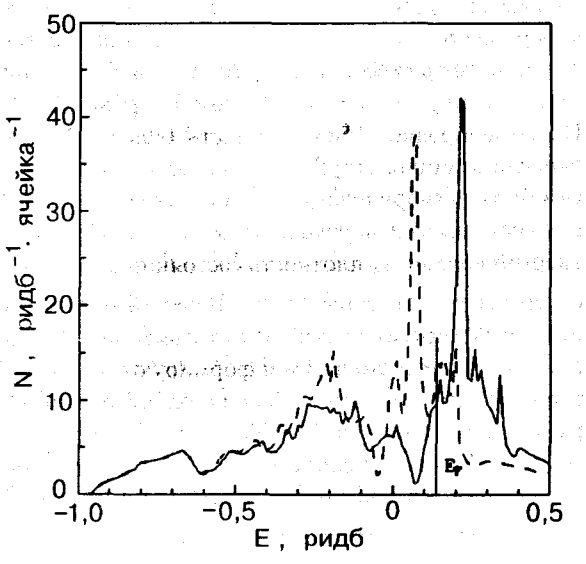

Рис. 2. Плотности электронных состояний в ферромагнитном MnB_2: пунктирная линия соответствует состояниям со спином «вверх», сплошная линия — состояниям со спином «вниз». Вертикальной линией показано положение уровня Ферми.

табл. 1). В целом рассчитанные термодинамические характеристики ферромагнитного MnB_2 согласуются с данными эксперимента [6].

Изучение дифракции нейтронов в монокристаллическом CrB_2 [6] позволило установить сложную геликоидальную магнитную структуру при $T < T_N = 86$ K с магнитным моментом $0{,}5 \pm 0{,}1 \mu_B$, локализованным на атомах хрома. До настоящего времени расчет электронной структуры для такой неколлинеарной магнитной фазы сопряжен со значительными трудностями. Проведенный нами расчет электронной структуры коллинеарной ферромагнитной фазы CrB_2 дал значение магнитного момента $0{,}8 \mu_B$, близкое к установленному в эксперименте [6].

В заключение сравним экспериментальные данные о коэффициенте низкотемпературной электронной теплоемкости с расчетными значениями. Рассчитанные в настоящей работе плотности состояний на уровне Ферми заметно отличаются от соответствующих величин $N_{exp}(E_F)$, определенных из данных по электронной теплоемкости диборидов [3,4] (см. табл. 1). Это различие обычно объясняют перенормировкой одноэлектронного спектра:

$$N_{exp}(E_F) = (1 + \lambda) N(E_F) , \qquad (3)$$

где константа λ аддитивно включает эффекты многочастичного взаимодействия (электрон-фононное λ_{ep}, спин-флуктуационное λ_{sf}, электрон-электронное λ_{ee}). Сопоставляя полученные расчетные $N(E_F)$ с величинами $N_{exp}(E_F)$, находим соответствующие значения константы λ (см. табл. 1). Большое значение λ для TiB_2 может быть обусловлено сильным электрон-фононным взаимодействием в этом соединении (см. [10]). Рост λ при переходе от VB_2 к магнитоупорядоченным соединениям, по-видимому, связан с возрастающим вкладом спин-флуктуационного слагаемого λ_{sf}.

В настоящей работе в рамках единого теоретического метода, основанного на локальном приближении теории функционала электронной и спиновой плотности, исследованы изменения зонной структуры в ряду соединений $ScB_2 - MnB_2$, заметно различающихся своими физическими свойствами. Проведенный анализ показывает, что рассчитанная электронная структура диборидов 3*d*-металлов удовлетворительно согласуется с имеющимися экспериментальными данными. Такой анализ позволил получить достаточно полную информацию об электронном энергетическом спектре диборидов, включая параметры многочастичных взаимодействий. Зонная структура и оценка параметра электрон-фононного взаимодействия для TiB_2 не дают оснований ожидать появления необычной величины температуры сверхпроводящего перехода в соединениях близких по составу к TiB_2.

Авторы признательны И. В. Свечкареву за интерес к работе и полезные обсуждения.

1. Г. В. Самсонов, Т. И. Серебряков, В. А. Неронов, *Бориды*, Атомиздат, Москва (1975).
2. Р. Ф. Сабирянов, А. Л. Ивановский, *Металлофизика* **14**, 8 (1992).
3. J. Castaing, R. Caudron, G. Toupance, and P. Costa, *Solid State Commun.* **7**, 1453 (1969).
4. B. D. Hanson, M. Mahnig, and L. E. Toth, *Z. Naturforschung* **26a**, 739 (1971).
5. J. Castaing, P. Costa, M. Heritier, and P. Legerer, *J. Phys. Chem. Solids* **33**, 533 (1972).
6. S. Funahashi, Y. Hamaguchi, T. Tanaka, and R. Bannai, *Solid State Commun.* **23**, 859 (1977).
7. De-Cheng Tian and Xiao-Bing Wang, *J. Phys.: Condens. Matter.* **4**, 8765 (1992).
8. S. H. Lin, L. Kopp, W. B. England, and H. W. Myron, *Phys. Rev.* **B11**, 3463 (1975).
9. В. М. Анищик, Н. Н. Дорожкин, *Докл. АН БССР* **33**, 121 (1989).
10. Р. О. Зайцев, *СФХТ* **2**, 36 (1989).
11. H. L. Skriver, *The LMTO Method*, Springer, Berlin (1984).
12. U. von Barth and L. Hedin, *J. Phys.* **C5**, 1629 (1972).
13. K. E. Spear, *J. Less-Common Met.* **47**, 195 (1976).
14. H. Ihara, M. Hirabayashi, and H. Nakagawa, *Phys. Rev.* **B16**, 726 (1977).
15. L. Nordstrom, O. Eriksson, M. S. S. Brooks, and B. Johansson, *Phys. Rev.* **B41**, 911 (1990).

Electronic structure of 3*d*-metal diborides

G. E. Grechnev, N. V. Ushakova, P. D. Kervalishvili, G. G. Kvachantiradze, and K. S. Kharebov

The electronic energy spectra were calculated *ab initio* for 3*d*-metal diborides: ScB_2, TiB_2, VB_2, CrB_2, and MnB_2. The thermodynamic properties and stability of these compounds are investigated in the low temperature region. The low temperature heat capacity and magnetic properties of the diborides were analysed which permitted us to find parameters of many-body interactions.