

Первопринципные расчеты критической температуры сверхпроводящего перехода в NbC и ее зависимости от давления

Е. Г. Максимов¹⁾, М. В. Магницкая⁺, С. В. Эберт, С. Ю. Саврасов*

Физический институт им. П. Н. Лебедева РАН, Москва, 119991 Россия

⁺ Институт физики высоких давлений им. Л. Ф. Верещагина РАН, 142190 Троицк, Московская обл., Россия

* New Jersey Institute of Technology, Newark, New Jersey 07102 USA

Поступила в редакцию 4 сентября 2004 г.

Выполнены первопринципные расчеты сверхпроводящих свойств карбида ниобия NbC при нормальном давлении и при сжатии на 15 и 30%. Обсуждается причина относительно низких значений критической температуры сверхпроводящего перехода T_c в карбидах переходных металлов и возможные пути ее повышения.

PACS: 63.20.–e, 74.25.–q, 74.62.Fj, 74.70.Ad

Из теории Бардина–Купера–Шриффера следует, что наибольшей критической температурой сверхпроводящего перехода T_c могли бы обладать металлы с наименьшей атомной массой M , поскольку $T_c \sim 1/M^{1/2}$. Именно поэтому на протяжении многих лет уделялось большое внимание исследованию возможной сверхпроводимости металлического водорода (см., например, обзор [1]). Недавно на основе первопринципных расчетов было показано [2], что в металлическом водороде при сверхвысоких давлениях $p \sim 20$ Мбар действительно могла бы существовать сверхпроводимость с $T_c \sim 600$ К. К сожалению, не только практическое применение, но даже само получение сверхпроводящего металлического водорода при таких давлениях неосуществимо. Ранее обсуждалась также возможность получения высоких T_c в гидридах металлов. Недавно эта проблема снова была поднята в работе Ашкрофта [3] в контексте общего возобновления интереса к поиску новых соединений, проявляющих сверхпроводящие свойства в промежуточной области температур.

Помимо металлических гидридов, большой интерес с точки зрения достижения высоких T_c представляют металлические бориды, карбиды, нитриды и оксиды, так как для них характерны достаточно высокие значения частот оптических фононов, связанных в основном с колебаниями легких атомов. Одним из таких соединений с относительно высокой $T_c \sim 40$ К является диборид магния MgB_2 [4], в котором сверхпроводимость возникает в основном из-за взаимодействия электронов, локализованных на узле бора, с оптическими колебаниями. Как известно, T_c определя-

ется не только атомной массой, но и, что более существенно, константой электрон-фононного взаимодействия (ЭФВ) для данной фононной моды. В настоящей работе мы, используя методы первопринципных расчетов, описанные в [5, 6], исследовали сверхпроводимость карбида ниобия NbC и попытались понять, почему он имеет относительно низкую критическую температуру, $T_c \sim 11$ К, и что происходит с T_c при повышении давления.

Ранее карбиды и нитриды переходных металлов уже рассматривались в качестве кандидатов в высокотемпературные сверхпроводники [7, 8]. В этих работах были проведены качественные оценки констант ЭФВ и было показано, что можно надеяться на достижение $T_c \approx 30$ К в системе MoN. Расчеты были проведены для стехиометрического состава MoN со структурой NaCl. К сожалению, эта структура не реализуется для стехиометрического состава и может быть стабилизирована лишь при составах MoN_{1-x} при $x \geq 0.3$. Полные микроскопические расчеты электронных и фононных спектров нитридов и карбидов, а также ЭФВ в них практически отсутствуют, поскольку такие расчеты весьма трудоемки. Один из немногих примеров – работа Саврасова [9], в которой полнопотенциальным методом линейных ячеечных орбиталей (FP-LMTO) [5] были вычислены из первых принципов фононные спектры NbC. В настоящей работе, как и в работах [2, 6, 9], мы использовали описанный в [5] комплекс программ, реализующий метод FP-LMTO.

На рис.1 показаны плотности электронных состояний (ПЭС) $N(E)$ для NbC, вычисленные при $V = V_0$ (V_0 – удельный объем при атмосферном давлении) и при $0.85V_0$ и $0.70V_0$, то есть при сжатии на 15 и

¹⁾e-mail: maksimov@lpi.ru

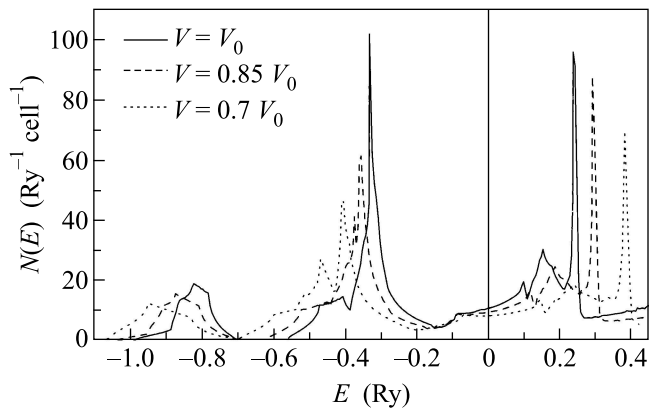


Рис.1. Плотности электронных состояний $N(E)$ для NbC при атмосферном давлении и при сжатии на 15 и 30% ($p \sim 0.6$ и 1.5 Мбар, соответственно); V_0 – равновесный объем при $p \approx 0$. Энергия отсчитывается от уровня Ферми

30%, соответственно. Сжимаемость NbC довольно мала (объемный модуль $K_{\text{NbC}} = 340$ ГПа), и эти сжатия отвечают давлениям около 0.6 и 1.5 Мбар. Пик $N(E)$ на рис.1, расположенный примерно на 0.2 Ry выше энергии Ферми, образован незаполненными $4d$ -состояниями Nb. Пик на ~ 0.3 Ry ниже E_F связан в основном с $2p$ -состояниями углерода, гибридованными с заполненными $4d$ -состояниями Nb. Структура в области $E \sim -1$ Ry образована так называемыми “полуостровными” $4p$ -состояниями Nb. Для нормального давления рассчитанная нами зависимость $N(E)$ хорошо совпадает с полученными ранее ПЭС для NbC [7, 8]. Из вида кривых на рис.1 можно заключить, что, скорее всего, при повышении давления T_c будет падать, поскольку уменьшается величина $N(E)$ на уровне Ферми.

Мы рассчитали также фоновые спектры $\omega(\mathbf{q})$ и спектральную плотность ЭФВ (функцию Элиашберга) для всех трех изученных случаев. Функция Элиашберга $\alpha^2(\omega)F(\omega)$ показана на рис.2. Мы не приводим график вычисленной нами плотности состояний фононов, так как по виду она очень похожа на функцию $\alpha^2(\omega)F(\omega)$. Из рис.2 видно, что эта функция (как и плотность состояний фононов) состоит из двух частей, далеко отстоящих друг от друга. Низкочастотный пик описывает взаимодействие электронов с акустическими фононами, а высокочастотный – с оптическими. Мы вычислили константы связи с соответствующими фононами, используя формулу

$$\lambda_{\text{ph}} = 2 \int_{\omega_1}^{\omega_2} \frac{d\omega}{\omega} \alpha^2(\omega) F(\omega). \quad (1)$$

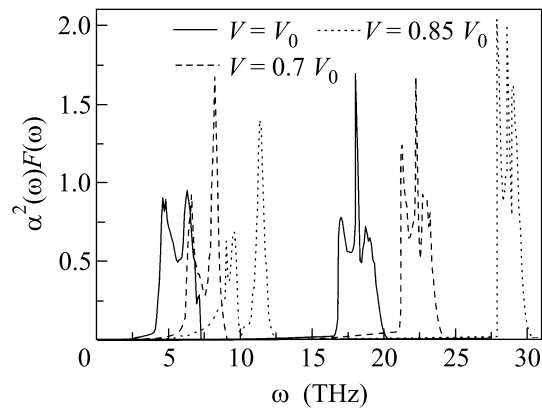


Рис.2. Функция Элиашберга $\alpha^2(\omega)F(\omega)$ для NbC при $p \approx 0$ и при сжатии на 15 и 30%

Интегрируя в (1) от $\omega_1 = 0$ до $\omega_2 = 14$ ТГц (см. рис.2), получим константу связи с акустическими фононами λ_{ac} . При нормальном давлении и при сжатиях на 15 и 30% константа связи λ_{ac} принимает значения 0.71, 0.50 и 0.35, а величина константы связи с оптическими фононами существенно меньше: $\lambda_{\text{op}} = 0.21, 0.19$ и 0.16, соответственно.

В рамках простого приближения “жесткого коря”, использованного в ранних работах [7, 8], константа связи λ для бинарных соединений типа AB с существенно отличающимися массами ионов представляется в виде

$$\lambda = \lambda_{\text{ac}} + \lambda_{\text{op}} = \frac{N_A(0)\langle I_A^2 \rangle}{M_A\langle \omega_A^2 \rangle} + \frac{N_B(0)\langle I_B^2 \rangle}{M_B\langle \omega_B^2 \rangle}. \quad (2)$$

Здесь $N(0)$ – плотность электронных состояний на уровне Ферми, $N(0)\langle I^2 \rangle$ – параметр Хопфилда [10], который пропорционален интегралу по поверхности Ферми от квадрата матричного элемента ЭФВ. По оценкам работы [11], для карбидов имеет место соотношение

$$M_A\langle \omega_A^2 \rangle \cong M_B\langle \omega_B^2 \rangle. \quad (3)$$

В работе [11] был вычислен параметр Хопфилда на атомах Nb и C, и для углерода он оказался в два с лишним раза меньше, чем для ниобия. Наши более точные расчеты показывают, во-первых, что константа связи с оптическими модами в три с лишним раза меньше, чем для акустических мод. Во-вторых, вычисленные нами значения для акустической моды почти в два раза выше, чем в работе [11]. С качественной точки зрения малость λ_{op} как в работе [11], так и в нашем расчете определяется именно малостью плотности состояний электронов, связанных с атомом C, на поверхности Ферми. Химическая связь в NbC является в существенной мере ионной. Электроны Nb перетекают на $2p$ -состояния углерода, ко-

торые находятся на 0.3–0.35 Ry (4–5 эВ) ниже уровня Ферми. На поверхность Ферми выходят лишь малые хвосты от этих состояний.

Как показывают наши расчеты, при повышении давления ПЭС на уровне Ферми, связанная с состояниями ниобия $N_{\text{Nb}}(0)$, падает, а ПЭС углерода на уровне Ферми $N_{\text{C}}(0)$ остается практически постоянной. Под действием давления резко возрастают фоновые частоты как оптической, так и акустической ветвей. При этом для сжатия $V = 0.7V_0$ величина $M\langle\omega^2\rangle$ возрастает в 2.5 раза в оптической моде и в 2.3 раза в акустической. Но константа связи $\lambda_{\text{ор}}$ уменьшается не в разы, как следовало бы из формулы (2) при $\langle I^2 \rangle = \text{const}$, а всего на 25%. Это означает, что при увеличении давления возрастает матричный элемент ЭФВ на атоме углерода. Акустическая же константа связи при этом уменьшается вдвое, то есть практически на ту же величину, на которую возрастает $M_{\text{Nb}}(\omega_{\text{Nb}}^2)$.

Значение критической температуры сверхпроводящего перехода T_{c} можно получить из решения уравнения Элиашберга [12] с известной функцией $\alpha^2(\omega)F(\omega)$. Эти расчеты дают для критической температуры без учета кулоновского отталкивания значение $T_{\text{c}} = 15.7$ К. Первопринципные расчеты не позволяют установить величину кулоновского вклада при расчете T_{c} . Поэтому мы определили кулоновский псевдопотенциал μ^* из условия совпадения расчетных и экспериментальных значений критической температуры ($T_{\text{c}}^{\text{exp}} = 11.1$ К), что дает $\mu^* = 0.15$. Скорее всего, это слегка завышенное значение, поскольку наши расчеты проводились для стехиометрического состава NbC. В действительности в этом соединении обычно наблюдается дефицит по углероду. Известно также [7], что критическая температура в NbC_{1-x} довольно быстро падает при возрастании величины x . Из наших расчетов следует, что T_{c} быстро уменьшается с ростом давления. Так, при сжатии на 15% $T_{\text{c}} = 4.9$ К, а при сжатии на 30% $T_{\text{c}} = 0.98$ К. В этих расчетах использовалось то же значение $\mu^* = 0.15$.

В пользу хорошей точности наших расчетов функции Элиашберга и констант связи можно привести следующий довод. Мы рассчитали транспортную функцию Элиашберга $\alpha_{\text{tr}}^2(\omega)F(\omega)$ и вклад ЭФВ в электросопротивление ρ для NbC (описание методики расчета см. в [5, 6]). При комнатной температуре $T = 273$ К вычисленное значение составляет $\rho = 18.1$ мкОм·см. Экспериментально измерялось [13] электросопротивление карбида ниобия, очень близко по составу к стехиометрическому – $\text{NbC}_{0.98}$. Тем не менее даже для него получено довольно высокое

остаточное сопротивление $\rho_0 = 24$ мкОм·см. При этом возрастание ρ от низких температур до 300 К составляет величину $\rho_{\text{ph}} = 15.5$ мкОм·см, что очень близко к полученному нами значению (отличие составляет менее 20%). Учитывая, что при столь высоком значении ρ_0 правило Маттиссена о простом сложении остаточного и температурного вкладов в электросопротивление может и само нарушаться на величины порядка 20%, можно считать согласие расчетных и экспериментально измеренных электросопротивлений весьма хорошим.

Возвращаясь к вопросу о возможном существовании относительно высоких значений T_{c} в карбидах переходных металлов, можно сказать следующее. Константа ЭФВ, как видно из формулы (2), в значительной мере определяется величиной ПЭС на поверхности Ферми. Для систем ZrC, NbC, MoC и MoN в кубической структуре плотность состояний $N(E)$ хорошо описывается в приближении “жесткой зоны” [14], то есть простым сдвигом положения энергии Ферми E_{F} . В соединении ZrC на элементарную ячейку приходится на один электрон меньше, чем в NbC, и, соответственно, уровень Ферми расположен примерно на 0.15 Ry (около 2 эВ) ниже – в минимуме ПЭС (см. рис.1). Соответственно, ZrC и не является сверхпроводником. Уровень Ферми в NbN, который имеет на один валентный электрон больше, чем NbC, сдвигается вправо, в область более высоких значений ПЭС. Соответственно, это соединение имеет и более высокую T_{c} (17 К). В соединении MoN уровень Ферми E_{F} сдвигается еще дальше вправо, поскольку в нем на элементарную ячейку приходится на 2 электрона больше, чем в NbC. Плотность состояний на уровне Ферми для MoN почти в два раза выше, чем для NbC. Как мы уже отмечали, в соответствии с оценками работы [7], критическая температура в MoN должна быть порядка 30 К. Однако экспериментальная величина гораздо ниже. Дело в том, что соединение MoN не удастся получить в стехиометрическом составе – в нем всегда имеется дефицит по азоту. В работе [14] отмечается, что кубическая фаза MoN является динамически неустойчивой и лишь наличие вакансий по N стабилизирует эту фазу.

Еще более перспективным с точки зрения получения высоких T_{c} был бы синтез карбидов с числом электронов на один меньше, чем в ZrC, например, карбидов иттрия со структурой NaCl. В этом случае могла бы реализоваться ситуация (на данный момент чисто гипотетическая), когда уровень Ферми попадает на пик плотности состояний, находящийся на 0.33 Ry (~ 4.5 эВ) ниже положения E_{F} в NbC. В этой области энергий сама по себе ПЭС уже достаточно

высокая; еще более существенно, однако, что именно при таком “жестком сдвиге” по энергии $2p$ -состояния углерода, сильно гибридизованные с $5d$ -состояниями Y, непосредственно выходят на уровень Ферми. Однако надо учитывать, что именно наличие высоких значений $N(0)$ в MoN, как показано в [14], и приводит к нестабильности кубической фазы. Судя по всему, кубическая фаза типа NaCl не реализуется и для стехиометрического состава YC. Более того, при достаточно высокой концентрации углеродных вакансий это соединение является либо плохим металлом с малым числом носителей, либо даже полупроводником [15].

Отметим, что, тем не менее, именно в карбидах иттрия наблюдаются рекордные для этого класса соединений значения T_c . Так, в карбиде Y_2C_3 критическая температура равна 18 K [16], а в иттриевых борокарбидах T_c достигает значений порядка 15–23 K [17]. В любом случае поиск сверхпроводников с относительно высокими значениями T_c (~ 40 –50 K) среди соединений металлов с легкими элементами весьма интересен и важен для практических приложений.

В настоящее время существуют уже вполне реалистические проекты использования сверхпроводящего соединения MgB_2 , которое имеет большие преимущества с точки зрения технологических приложений по сравнению, например, с высокотемпературными сверхпроводящими купратами. Отметим, что нитриды и карбиды металлов в этом отношении могут оказаться даже более перспективными, если в них удастся получить критические температуры порядка 40 K.

Авторы благодарны за финансовую поддержку Президентской программе поддержки научных школ, Научным программам Президиума РАН и Отделения физических наук РАН, Голландско-российскому

гранту # 047.016.005, а также Российскому фонду фундаментальных исследований (гранты #,02-02-16658 и # 04-02-16061). Расчеты проводились на вычислительной технике Суперкомпьютерного центра РАН.

1. Е. Г. Максимов, Ю. А. Шилов, УФН **169**, 1223 (1999).
2. Е. Г. Максимов, Д. Ю. Саврасов, Solid State Commun. **119**, 569 (2001).
3. N. W. Ashcroft, Phys. Rev. Lett. **92**, 187 (2004).
4. J. Nagamatsu, N. Nagakawa, N. Muranaka et al., Nature **410**, 63 (2001).
5. S. Yu. Savrasov and D. Yu. Savrasov, Phys. Rev. **B46**, 12181 (1992).
6. Е. Г. Максимов, С. Ю. Саврасов, Д. Ю. Саврасов, УФН **167**, 337 (1997).
7. W. E. Pickett, B. M. Klein, and D. A. Papaconstantopoulos, Physica **108**, 667 (1981); D. A. Papaconstantopoulos, W. E. Pickett, B. M. Klein et al., Nature **308**, 494 (1984).
8. Y. Zho and S. Hes, Solid State Commun. **45**, 281 (1983).
9. S. Yu. Savrasov, Phys. Rev. **B54**, 16470 (1996).
10. J. J. Hopfield, Phys. Rev. **86**, 443 (1969).
11. B. M. Klein and D. A. Papaconstantopoulos, Phys. Rev. Lett. **32**, 1193 (1974).
12. Г. М. Элиашберг, ЖЭТФ **39**, 1437 (1961).
13. C. Y. Allison, F. A. Modine, and R. H. French, Phys. Rev. **B35**, 2573 (1987).
14. L. Gus, W. Hart, and B. M. Klein, Phys. Rev. **B61**, 3151 (2000).
15. Т. Я. Косолапова, Структура, получение и применение тугоплавких карбидов, М.: Metallurgizdat, 1986.
16. G. Amano, S. Akutagawa, T. Muranaka et al., J. Phys. Soc. Jpn. **73**, 530 (2004).
17. R. J. Cava, H. Takagi, N. W. Zandbergen et al., Nature **367**, 252 (1994).