

# ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ДОПИРОВАНИЯ НА ЭЛЕКТРОННУЮ СТРУКТУРУ ПЛЕНКИ $\text{MgB}_2$

О. И. Дубровский

Воронежский государственный университет

Поступила в редакцию 17.03.2011 г.

**Аннотация.** С помощью метода линеаризованных присоединенных плоских волн рассчитана зонная структура, плотности электронных состояний и рентгеновские эмиссионные спектры тонких пленок  $\text{MgB}_2$ ,  $\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_x\text{B}_2$  ( $x = 0.25, 0.50$ ) и  $\text{Mg}(\text{B}_{1-y}\text{C}_y)_2$  ( $y = 0.17, 0.33$ ). Установлено, что допирование атомами алюминия и углерода приводит к уменьшению плотности  $p$ -состояний атомов бора в прифермиевской области.

**Ключевые слова:** зонная структура, плотность электронных состояний, рентгеновский эмиссионный спектр.

**Abstract.** Band structure, densities of states, and x-ray emission spectra of  $\text{MgB}_2$ ,  $\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_x\text{B}_2$  ( $x = 0.25, 0.50$ ), and  $\text{Mg}(\text{B}_{1-y}\text{C}_y)_2$  ( $y = 0.17, 0.33$ ) thin films have been calculated by the linearized augmented plane-wave method. It has been established that doping by aluminium and carbon atoms results in reduction of the near Fermi level density of boron  $p$ -states.

**Keywords:** band structure, density of electronic states, x-ray emission spectrum.

## ВВЕДЕНИЕ

С момента открытия сверхпроводимости в дибориде магния проводятся всесторонние исследования его свойств. Поиск путей улучшения свойств сверхпроводящего соединения путем модификации его структуры возможен по двум направлениям: внедрение или замещение атомов в структуре или изменение параметров решетки путем приложения внешнего давления. Здесь очень важно выяснить, как такая модификация будет сказываться на электронной структуре соединения, поскольку именно ее особенностями и обусловлено столь интересное явление, как сверхпроводимость. При этом особую роль играют теоретические исследования, с помощью которых можно не только правильно интерпретировать результаты экспериментов, но и предсказать их или смоделировать ситуации. Особую ценность теоретические расчеты электронной структуры приобретают, если они доведены до вычисления характеристик, которые можно непосредственно наблюдать в эксперименте, таких например, как рентгеновские эмиссионные спектры (РЭС).\*

В связи с этим, а также с тем, что основное практическое применение сверхпроводящих

материалов в первую очередь связано с тонкопленочными структурами, мы в своей работе провели расчет электронной структуры и рентгеновских эмиссионных спектров пленки диборида магния для случаев замещения атомов в катионной и анионной подрешетках.

## МЕТОД И ДЕТАЛИ РАСЧЕТА

В работе исследовались 13-слойные пленки кристаллического диборида магния базового состава  $\text{MgB}_2$ , а также с замещениями атомов в подрешетке магния —  $\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_x\text{B}_2$  ( $x = 0.25, 0.50$ ) и в подрешетке бора —  $\text{Mg}(\text{B}_{1-y}\text{C}_y)_2$  ( $y = 0.17, 0.33$ ). Во всех случаях исследуемая пленка имела идеальную кристаллическую структуру с гексагональной решеткой Бравэ и обладала симметрией зеркального отражения относительно плоскости центрального слоя. Расположение атомов в элементарной ячейке пленки  $\text{MgB}_2$  основывалось на экспериментальных данных о структуре объемного кристалла [1]. Атомы-допанты в пленках  $\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_x\text{B}_2$  и  $\text{Mg}(\text{B}_{1-y}\text{C}_y)_2$  замещали часть позиций в слоях, образованных атомами магния и атомами бора, соответственно.

Энергетические зоны в пленках рассчитывались в рамках приближения функционала локальной плотности с использованием пленоч-

ного скалярно-релятивистского метода линеаризованных присоединенных плоских волн (ЛППВ) [2]. При этом использовался базис из 3040 ЛППВ. В разложении базисной функции по сферическим гармоникам учитывались члены с  $l_{max}=7$ . Затем на основе полученной зонной структуры с помощью комбинированного метода треугольников интегрирования по двумерной зоне Бриллюэна [3] были вычислены полные и локальные парциальные плотности электронных состояний (ПЭС), а также рентгеновские эмиссионные спектры (РЭС). При этом, исходя из генетического происхождения валентной полосы диборида магния, в работе рассчитывались  $VK_{\alpha}$ - и  $MgL_{\alpha}$ -спектры.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты расчетов плотностей состояний и РЭС-спектров пленок  $Mg_{1-x}Al_xB_2$  ( $x = 0.25, 0.50$ ) демонстрируют, что, практически не отражаясь на структуре локальных ПЭС атомов магния, допирование в катионной подрешетке

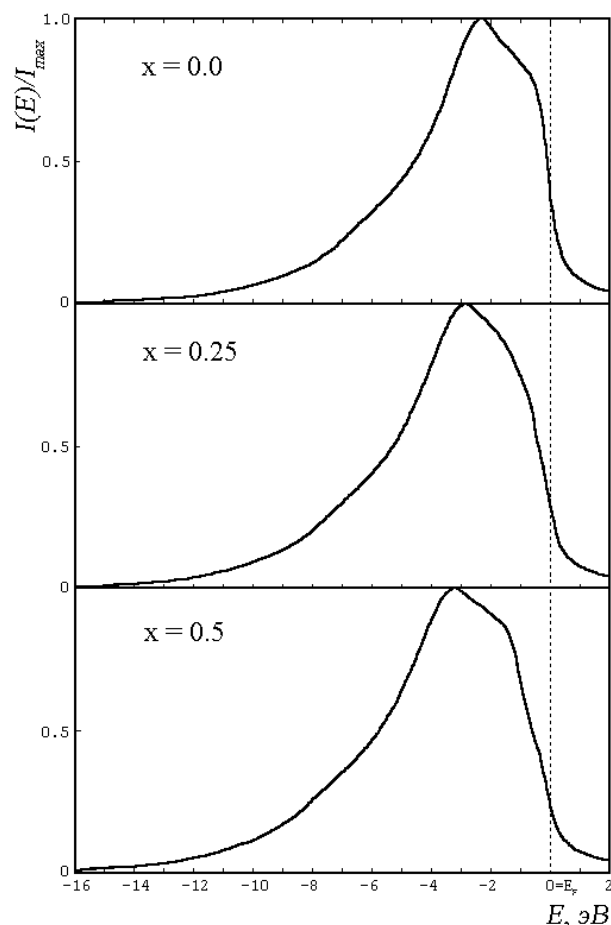


Рис. 1. Рентгеновские эмиссионные  $VK_{\alpha}$ -спектры пленок  $Mg_{1-x}Al_xB_2$  ( $x = 0, 0.25, 0.50$ )

оказывает заметное влияние на плотность  $2p$ -состояний атомов бора в валентной зоне. Это влияние заключается в следующем: с ростом  $x$  кривые локальных  $2p$ -ПЭС бора слабо изменяются по форме, однако их особенности удаляются от уровня Ферми (на  $\sim 0.5$  и  $1.0$  эВ, для  $x = 0.25$  и  $0.5$ , соответственно), что приводит к монотонному падению величины плотности  $2p$ -состояний атомов бора в прифермиевской области. Отмеченная тенденция более отчетливо проявляется в рассчитанных нами рентгеновских эмиссионных  $K_{\alpha}$ -спектрах бора, приведенных на рисунке 1. Из этого рисунка и таблицы 1, где приведено энергетическое положение главного максимума соответствующих спектров, видно, что при допировании пленки алюминием максимум  $VK_{\alpha}$ -спектра, отражающего, как известно, плотность  $2p$ -состояний атомов бора, систематически смещается в сторону больших энергий связи с увеличением уровня допирования. Действительно, имея сверх заполненной  $3s$ -подоболочки еще один валентный электрон, атом алюминия для диборида магния является электронным допантом, повышающим концентрацию электронов в валентной зоне. Это приводит к увеличению заполненности  $p$ -зон бора, вследствие чего последние и опускаются вниз по энергии. Такой характер изменений согласуется с соответствующими расчетами объемного кристалла [4] и должен приводить скорее к падению температуры сверхпроводящего перехода с повышением концентрации алюминия, что и подтверждается экспериментальными данными [5].

Проведенные нами расчеты ПЭС и РЭС-спектров пленок диборида магния, допированного углеродом, демонстрируют результаты, сходные с отмеченными выше.

Дело в том, что атомы углерода, имеющие по сравнению с бором на один электрон больше в валентной  $2p$ -подоболочке, по этой причине

Таблица 1

Положение главного максимума (в эВ, относительно уровня Ферми) рентгеновского эмиссионного  $VK_{\alpha}$ -спектра пленок  $Mg_{1-x}Al_xB_2$  ( $x = 0, 0.25, 0.50$ ) и  $Mg(B_{1-y}C_y)_2$  ( $y = 0, 0.17, 0.33$ )

$Mg_{1-x}Al_xB_2$			$Mg(B_{1-y}C_y)_2$		
$x = 0$	$x = 0.25$	$x = 0.5$	$y = 0$	$y = 0.17$	$y = 0.33$
-2.4	-2.9	-3.3	-2.4	-3.0	-3.7

также должны выступать в роли электронных допантов для данного соединения. Вследствие этого, при допировании пленки углеродом в ПЭС атомов бора должны проявляться те же тенденции, что и при допировании алюминием. Из рисунка 2, где приведены кривые рассчитанных РЭС  $K_\alpha$ -спектров бора для пленок  $Mg(B_{1-y}C_y)_2$ , и таблицы 1 видно, что особенности ПЭС  $B2p$ -состояний действительно смещаются в сторону больших энергий связи, и это смещение увеличивается с увеличением концентрации атомов углерода. Так что и в этом случае, по-видимому, следует ожидать понижения критической температуры, в соответствии с имеющимися в литературе экспериментальными результатами [6].

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, допирование пленки  $MgB_2$  как атомами алюминия, так и углерода, приводит к уменьшению плотности  $p$ -состояний бора в прифермиевской области, что может являться одной из причин, приводящих к экспериментально наблюдаемому уменьшению критической температуры перехода в сверхпроводящее состояние в том и другом случае.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Vasquez R.P. X-ray photoemission study of  $MgB_2$  / R. P. Vasquez, C. U. Jung, Min-Seok Park, Neon-Jung Kim, J. Y. Kim, Sung-Ik Lee // Phys. Rev. B. — 2001. — V. 64. — P. 052510(4).
2. Krakauer H. Linearized augmented plane-wave method for the electronic band structure of thin films / H. Krakauer, M. Posternak, A. J. Freeman // Phys. Rev. B. — 1979. — V. 19. — P. 1706 — 1719.
3. Kurganskii S. I. Integration over the two-dimensional Brillouin zone / S. I. Kurganskii, O. I. Dubrovskii, E. P. Domashevskaya // Phys. stat. solidi (b). — 1985. — V. 129. — P. 293 — 299.
4. De la Pena-Seaman O. Effects of Al and C doping on the electronic structure and phonon renormalization in  $MgB_2$  / O. De la Pena-Seaman, R. de Coss,

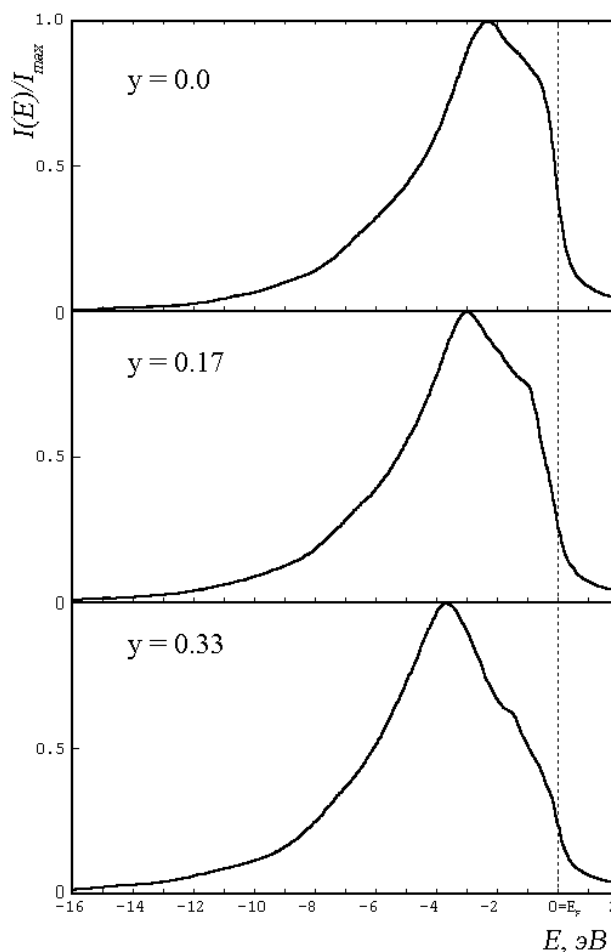


Рис. 2. Рентгеновские эмиссионные  $BK_\alpha$ -спектры пленок  $Mg(B_{1-y}C_y)_2$  ( $y = 0, 0.17, 0.33$ )

- R. Heid, K.-P. Bohnen // Phys. Rev. B. — 2009. — V. 79. — P. 134523(8).
5. Yang H. D. X-ray absorption and optical spectroscopy studies of  $(Mg_{1-x}Al_x)B_2$  / H. D. Yang, H. L. Liu, J. Y. Lin, M. X. Kuo, P. L. Ho, J. M. Chen, C. U. Jung, M. S. Park, S. I. Lee // Phys. Rev. B. — 2003. — V. 68. — P. 092505(4).
6. Lee S. Carbon-substituted  $MgB_2$  single crystals / S. Lee, T. Masui, A. Yamamoto, H. Uchiyama, S. Tajima // Physica C. — 2003. — V. 397. — P. 7—13.

Дубровский Олег Игоревич — кандидат физико-математических наук, доцент кафедры физики твердого тела и наноструктур Воронежского государственного университета.

Тел. (473) 220-83-63

E-mail: [OID\\_06@inbox.ru](mailto:OID_06@inbox.ru)

Dubrovskii Oleg I. — candidate of physical and mathematical sciences, associate professor of the department of physics of solid states and nanostructures of the Voronezh State University.

Tel. (473) 220-83-63

E-mail: [OID\\_06@inbox.ru](mailto:OID_06@inbox.ru)