

ВЛИЯНИЕ ВНЕШНЕГО ДАВЛЕНИЯ НА ЭЛЕКТРОННУЮ СТРУКТУРУ ОБЪЁМНОГО КРИСТАЛЛА И НАНОПЛЕНОК БОРА

О. И. Дубровский, М. Д. Манякин

Воронежский государственный университет

Поступила в редакцию 04.02.2013 г.

Аннотация: электронная структура объёмного кристалла бора теоретически исследована с помощью программного пакета Wien2k в рамках метода линейаризованных присоединенных плоских волн. Для расчета наноплёнок, состоящих из 9 атомных слоёв, использовалась плёночная модификация метода ЛППВ. Вычислены полные и локальные парциальные плотности электронных состояний для кристаллографических модификаций бора, соответствующих различным значениям приложенного внешнего давления. Показано, что влияние барической обработки на зонную структуру и спектральные характеристики в плёнках бора сказывается сильнее, чем в объёмных образцах.

Ключевые слова: зонная структура, бор, сверхпроводимость, наноплёнка, плотность электронных состояний.

Abstract: electronic structure of boron bulk crystal has been theoretically investigated by the WIEN2k package in the network of the linearized augmented plane-wave method. Film modification of the LAPW method was used for calculations of nanofilms, consisting of 9 atomic layers. Total and local partial densities of electronic states for crystallographic modifications of boron, corresponding to several values of applied external pressure, have been obtained. It has been indicated that influence of pressure-field treatment on the band structure and spectral characteristics is more significant for the boron films than for bulk specimens.

Keywords: band structure, boron, superconductivity, nanofilm, density of electronic states.

ВВЕДЕНИЕ

Бор имеет наиболее удивительную комбинацию физико-химических свойств среди других простых веществ: низкая плотность, высокие твердость, прочность, химическая и термическая стабильность. Кроме того, оказалось, что при приложении внешнего давления элементарный бор становится сверхпроводником с критической температурой до 11 К при ~ 250 ГПа [1], что вызвало новый всплеск интереса к изучению его электронного строения.

В данной работе было проведено моделирование влияния барической обработки на электронную структуру монокристаллического объёмного бора, а также его наноплёнок.

МЕТОД И ДЕТАЛИ РАСЧЕТА

Как известно, при нормальном давлении бор имеет ромбоэдрическую структуру $\alpha_{12}\text{В}$ (пространственная группа $R\bar{3}m$, параметры решетки $a = b = c = 9.56$ а.е., ромбоэдрические углы $\alpha = \beta = \gamma = 58.06^\circ$ [2]). Согласно [3], при приложении внешнего давления ~ 210 ГПа $\alpha_{12}\text{В}$ трансформируется в объемноцентрированную тетрагональную (ОЦТ) фазу (пространственная

группа $I4/mmm$, параметры решетки $a = b = 4.35$ а.е., $c/a = 0.65$ [4]), которая при дальнейшем повышении давления до ~ 360 ГПа переходит в гранцентрированную кубическую (ГЦК) (пространственная группа $Fm\bar{3}m$, параметры решетки $a = b = c = 4.40$ а.е. [4]). Именно такие значения параметров решетки бора были использованы в настоящей работе при зонных расчетах, соответствующих выбранным значениям приложенного внешнего давления (0, 210 и 360 ГПа).

Для расчета объёмного кристалла использовался программный пакет Wien2k [5], в основе которого лежит метод линейаризованных присоединенных плоских волн (ЛППВ) зонной теории. Электронная структура нанопленок ОЦТ- и ГЦК- бора рассчитывалась с помощью пленочной модификации метода ЛППВ [6].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Построенные на основе зонного расчета графики полных и локальных парциальных плотностей электронных состояний (ПЭС) кристаллического бора приведены на рисунках 1 – 3. Из рисунка 1 видно, что в отсутствие внешнего давления ромбоэдрическая модификация бора обладает полупроводниковым типом зонной структуры с шириной запрещенной щели ~ 1.6 эВ и шириной валентной зоны ~ 13.1 эВ. Анализ распределения парциальных плотностей состояний показывает, что сколь угодно существенный вклад s -состояния бора имеют лишь у дна валентной зоны. В верхней же части валентной зоны и особенно в прифермиевской области доминирующий вклад вносят p -состояния бора.

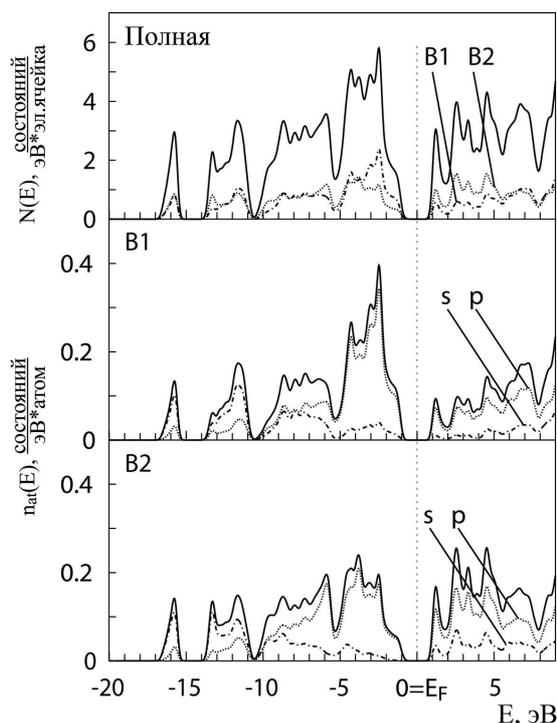


Рис. 1. Полная и локальные парциальные ПЭС кристалла $\alpha_{12}B$. Для полной ПЭС показаны вклады от неэквивалентных атомов.

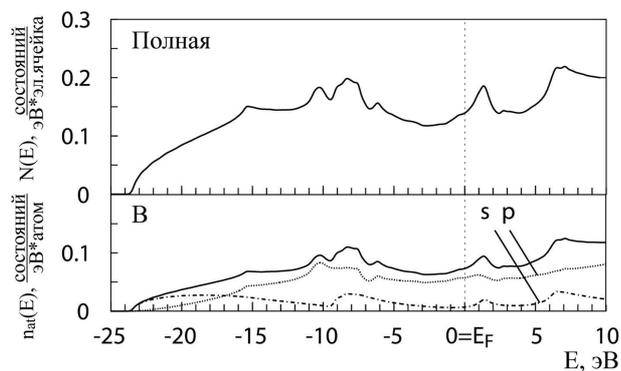


Рис. 2. Полная и локальные парциальные ПЭС кристалла ОЦТ-бора.

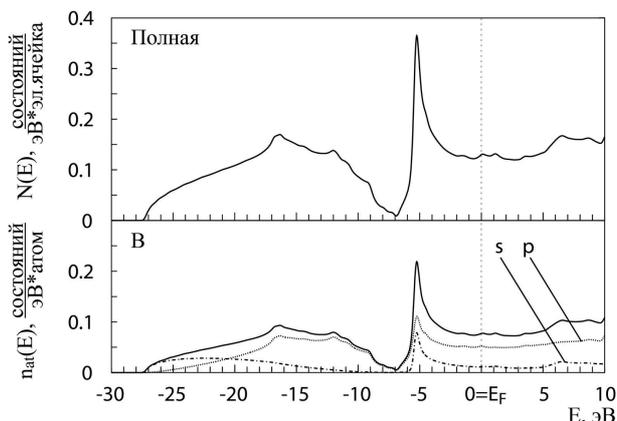


Рис. 3. Полная и локальные парциальные ПЭС кристалла ГЦК- бора

ОЦТ- модификация бора, плотности состояний которой показаны на рисунке 2, соответствует

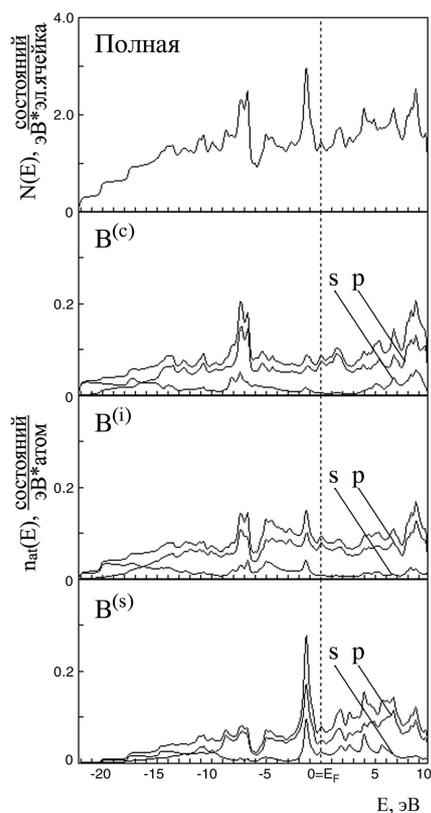


Рис. 4. Полная и локальные парциальные ПЭС плёнки ОЦТ- бора.

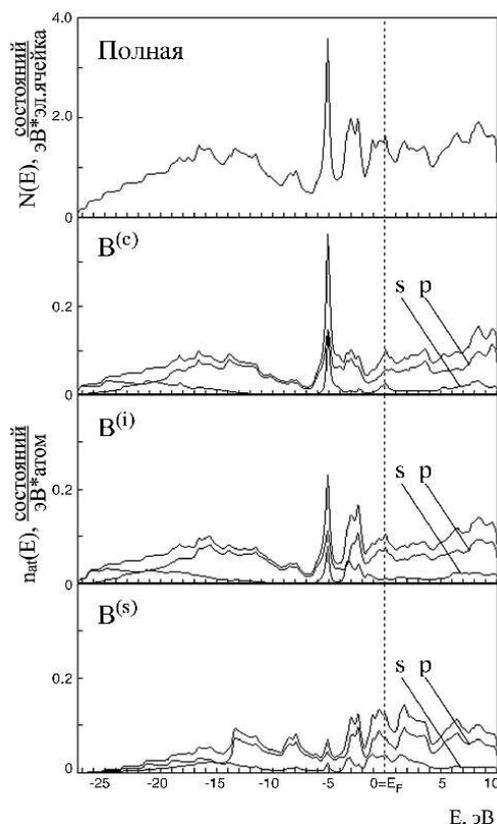


Рис. 5. Полная и локальные парциальные ПЭС плёнки ГЦК- бора.

значению приложенного давления ~ 210 ГПа, а ГЦК- модификация (рис. 3) – давлению ~ 360 ГПа [3]. Как видно, высокое внешнее давление приводит к исчезновению запрещенной щели, и тип зонной структуры становится металлическим. Кроме того, повышение приложенного давления приводит к заметному уширению энергетических зон. Так, ширина валентной зоны увеличивается от ~ 13.1 эВ при нормальном давлении до ~ 23.5 эВ и ~ 27.2 эВ, при давлениях 210 и 360 ГПа, соответственно. Причина такого поведения зон очевидна – из-за уменьшения межатомных расстояний, вызванного давлением, растет перекрытие волновых функций соседних атомов, что приводит к увеличению степени делокализации электронных состояний, а следовательно – к росту ширины энергетических зон.

Из рисунков 2 и 3 также видно, что повышение внешнего давления и структурный переход ОЦТ – ГЦК приводит к заметному изменению формы кривых ПЭС в валентной зоне: в ГЦК-модификации при энергии ~ -7 эВ наблюдается минимум с очень низкой плотностью состояний, а при энергии ~ -5 эВ – резко выраженный пик, отсутствующие в ОЦТ- модификации. Однако приведенные в таблице 1 значения полной $N(E_F)$ и локальных $n_{at}(E_F)$ ПЭС на уровне Ферми показывают, что барическая обработка не приводит к повышению этих величин в объёмном образце.

В работе также были исследованы нанопленки ОЦТ- и ГЦК- бора. Пленки состояли из 9 атомных слоев и обладали симметрией относительно плоскости центрального слоя. По результатам расчетов зонной структуры для каждой пленки были вычислены полные и локальные парциальные плотности электронных состояний. Соответствующие графики приведены на рисунках 4, 5, а

Таблица 1. Полная $N(E_F)$ и локальные $n_{at}(E_F)$ ПЭС на уровне Ферми в ОЦТ- и ГЦК- кристаллическом боре.

		ОЦТ	ГЦК
$N(E_F), \frac{\text{сост.}}{\text{эВ}\cdot\text{эл.яч.}}$		0.13960	0.13235
$n_{at}(E_F), \frac{\text{сост.}}{\text{эВ}\cdot\text{атом}}$	полная	0.07347	0.07862
	s	0.00661	0.01102
	p	0.05731	0.05290

Таблица 2. Полная $N(E_F)$ и локальные $n_{at}(E_F)$ ПЭС на уровне Ферми в пленках ОЦТ- и ГЦК- бора.

			ОЦТ	ГЦК
$N(E_F), \frac{\text{сост.}}{\text{эВ}\cdot\text{эл.яч.}}$			1.60425	1.78630
$n_{at}(E_F), \text{сост. эВатом}$	$B^{(c)}$	полная	0.10181	0.11310
		s	0.00699	0.03492
		p	0.08867	0.06098
	$B^{(i)}$	полная	0.10779	0.11870
		s	0.00995	0.01457
		p	0.09176	0.08428
	$B^{(s)}$	полная	0.08906	0.13900
		s	0.02896	0.04344
		p	0.05581	0.08238

значения $N(E_F)$ и $n_{at}(E_F)$ – в таблице 2 (результаты приведены только для атомов из центрального ($B^{(c)}$), “среднего” ($B^{(i)}$) и поверхностного ($B^{(s)}$) слоев пленок).

Как видно из рисунков, структура ПЭС в плёнках более сложна, чем в объёмных кристаллах, что обусловлено большим количеством неэквивалентных атомов в элементарной ячейке. Тем не менее, как и в объёмном кристалле, доминирующий вклад в формирование прифермиевской области валентной полосы пленок бора вносят $2p$ -состояния. Отметим, что если локальные ПЭС для атомов $B^{(c)}$ и $B^{(i)}$ в обеих пленках практически совпадают между собой по положению основных особенностей, лишь незначительно отличаясь по форме, то ПЭС атомов поверхностного слоя $B^{(s)}$ заметно отличается от них. А именно, особенности в ПЭС этих атомов смещены в сторону более высоких энергий по сравнению с соответствующими плотностями для атомов остальных слоев. Такое смещение можно понять, приняв во внимание, что электрон вблизи поверхности находится в более мелкой потенциальной яме, чем в объёме.

Таким образом, в нанопленках атомы бора, лежащие вблизи поверхности, увеличивают плотность прифермиевских $2p$ -состояний, что должно улучшать сверхпроводящие свойства нанопленок бора по сравнению с объёмными образцами. Это подтверждается и данными таблицы 2, которые показывают, что как в ОЦТ-, так и в ГЦК- пленке значения $n_{at}(E_F)$, оказываются выше, чем соответствующие величины в объёмных кристаллах (см. таблицу 1).

Более того, из таблицы 2 видно, что, в отличие от объёмных кристаллов, в пленках наблюдается увеличение $N(E_F)$ и $n_{at}(E_F)$ при повышении внешнего давления, поэтому, на наш взгляд, эффект барической обработки в пленках должен сильнее сказываться на критической температуре сверхпроводящего перехода, чем в объёмных образцах.

Результаты проведенного в работе моделирования свидетельствуют о вероятном улучшении сверхпроводящих свойств, а также об усилении влияния барической обработки на эти свойства в нанопленках бора по сравнению с объёмными образцами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] *Eremets M.I.* Superconductivity in boron / M. I. Eremets, V. V. Struzhkin, H. Mao, R. J. Hemley // *Science*. – 2001. – V. 293. – P. 272–274.
- [2] *Villars P.* Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases: in 3 v. / P. Villars, L. D. Calvert. -3d printing. – Metals Park, Ohio: American society for metals. 1989. V. 1–3.
- [3] *Mailhot C.* High-pressure metallic phases of boron / C. Mailhot, J.B. Grant, A.K. McMahan // *Phys. Rev. B*. – 1990. – V. 42. – № 14. – P. 9033–9039.
- [4] *Bose S.K.* Superconductivity in boron under pressure: A full-potential linear muffin-tin orbitals study / S. K. Bose, T. Kato, O. Jepsen // *Phys. Rev. B*. – 2005. – V. 72. – № 18. – P. 184509 (9).
- [5] *Blaha P.* WIEN2k An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties revised edition WIEN2k 10.1 / P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz (Release 01.10.2010).
- [6] *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. – № 4. – P. 1706–1719.

*Дубровский О. И., кафедра физики твердого тела и наноструктур Воронежского государственного университета, доцент,
E-mail: OI06@inbox.ru
Тел.: 8(473)220-83-63*

*Dubrovskii O. I., Department of Physics of Solid States and Nanostructures of the Voronezh State University, Assistant Professor
E-mail: OI06@inbox.ru
Tel.: 8(473)220-83-63*

*Манякин М. Д., кафедра физики твердого тела и наноструктур Воронежского государственного университета, магистрант
E-mail: mdm0103@bk.ru
Тел.: 7(473) 220-83-63*

*Manyakin M. D., Department of Physics of Solid States and Nanostructures of the Voronezh State University, graduate student
E-mail: mdm0103@bk.ru
Tel.: 7(473) 220-83-63*