

Письма редактору

О влиянии вакансий на электронные свойства бериллия

А.С. Бакай

Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт»
ул. Академическая, 1, г. Харьков, 61108, Украина
E-mail: bakai@kipt.kharkov.ua

А.Н. Тимошевский, С.А. Калькута

Институт магнетизма НАН и МОН Украины, бульв. Вернадского, 36-б, г. Киев, 03142, Украина

А. Месланг, В.П. Владимиров

Forschungszentrum Karlsruhe, Hermann-von-Helmholtz-Platz 1, Eggenstein-Leopoldshafen 76344, Germany

Статья поступила в редакцию 3 мая 2007 г.

Путем *ab initio* численного моделирования методом полного потенциала линейризованных присоединенных плоских волн вычислены плотность электронных состояний и зарядовая плотность идеального кристалла бериллия и кристалла, в котором каждый 64-й узел решетки вакантен. Обнаружено, что плотность электронных состояний бериллия с подрешеткой вакансий на уровне Ферми примерно в два раза больше, чем у идеального кристалла. При этом зарядовая плотность электронов проводимости на уровне Ферми имеет глубокий минимум в области вакансии и претерпевает существенные изменения в межузельных полостях вокруг вакансии. Оценка показывает, что температура сверхпроводящего перехода бериллия с вакансиями приблизительно в 150 раз выше, чем в идеальном кристалле.

За допомогою *ab initio* числового моделювання методом повного потенціалу лінеаризованих приєднаних плоских хвиль вичислено густину електронних станів та зарядову густину ідеального кристалла берилію та кристала, у якому кожен 64-й вузол ґратки є вакантним. Виявлено, що густина електронних станів берилію з підґраткою вакансій на рівні Фермі приблизно вдвічі більша ніж у ідеального кристала. При цьому зарядова густина електронів провідності на рівні Фермі має глибокий мінімум в області вакансії і зазнає істотних змін в околі вакансії. Оцінка показує, що температура надпровідного переходу берилію з вакансіями приблизно в 150 разів вища, ніж у ідеальному кристалі.

PACS: 73.50.Yg Другие разделы, относящиеся к транспортным свойствам пленок;

71.20.-b Электронная плотность состояний и зонная структура кристаллических твердых тел.

Ключевые слова: локальная плотность состояний, метод присоединенных плоских волн, вакансия, аморфная пленка.

Температура сверхпроводящего перехода бериллия чрезвычайно низка, $T_{c,0} = 0,026$ К, что объясняется низкой плотностью электронных состояний на уровне Ферми $n(\varepsilon_F)$. Вместе с тем в аморфных пленках Ве, полученных осаждением на криогенную подложку, T_c достигает значений 10,2 К. Это явление, обнаруженное Лазаревым и его сотрудниками [1], всесторонне исследовалось и широко обсуждалось [2–9]. В качес-

тве основной причины повышения T_c указывалось увеличение $n(\varepsilon_F)$ в структурно разупорядоченном конденсате.

Мы убедились в большой чувствительности $n(\varepsilon_F)$ и пространственного распределения заряда электронов на уровне Ферми $\rho(x, \varepsilon_F)$ к структурным нарушениям в Ве, выполнив *ab initio* численное моделирова-

ние идеального и содержащего вакансии кристалла бериллия.

Для расчета электронной структуры использован линейаризованный метод присоединенных плоских волн (FLAPW), реализованный в программном комплексе WIEN2k [10]. Точность результатов зависит от следующих основных параметров: числа K -точек в зоне Бриллюэна, числа слагаемых в разложении электронной плотности и потенциала по кристаллическим гармоникам, а также числа плоских волн в межсферной области. Все эти параметры выбирались из условия сходимости результатов расчета. Радиус «muffin-tin» (MT) сферы атома Be выбирался равным 2,0 атомным единицам (1,058 Å).

Проверка на сходимость результатов привела к необходимости учета 100 плоских волн на один атом в базисном наборе. Внутри атомной сферы разложение волновой функции по сферическим гармоникам проводилось до $l_{\max} = 10$ включительно. Электронная плотность и потенциал раскладывались в ряд внутри атомных MT сфер по базису кристаллических гармоник до $L_{\max} = 4$. Расчет проводился в 500 K -точках зоны Бриллюэна. Выбранные параметры обеспечивали сходимость по полной энергии с точностью до 0,1 мРидб.

При расчете электронной структуры содержащего вакансии кристалла выбрана элементарная ячейка, содержащая 63 атома бериллия и одну вакансию (Be_{63}V). Начальные параметры кристаллической решетки в этом случае выбирали такими же, как и у HCP Be. Затем была проведена релаксация положений атомов бериллия в элементарной ячейке с учетом влияния вакансии.

Результаты расчетов распределения плотности электронных состояний $n(\epsilon)$ для идеального и содержащего вакансии кристалла бериллия приведены на рис. 1. Как видно, величины полных плотностей электронных состояний в этих двух случаях, $n_0(\epsilon_F)$ и $n_V(\epsilon_F)$ соответственно, существенно отличаются: $n_V(\epsilon_F) / n_0(\epsilon_F) = 1,8$. Заметим, что аналогичное отношение для аморфных пленок бериллия, оцененное в [6] по температурной зависимости критического магнитного поля, составляет примерно 2,5.

Проведенные нами исследования показывают, что основной вклад в изменение $n_V(\epsilon_F)$ вносят атомы бериллия, находящиеся в непосредственной близости от вакансии. Эти изменения обусловлены в основном парциальной p -плотностью состояний атома бериллия. Для сравнения на рис. 1 приведены локальные и парциальные плотности электронных состояний атома бериллия в кристалле, не содержащем вакансий. Необходимо отметить, что в методе FLAPW полная плотность электронных состояний в кристалле состоит из суммы локальных плотностей состояний атомов,

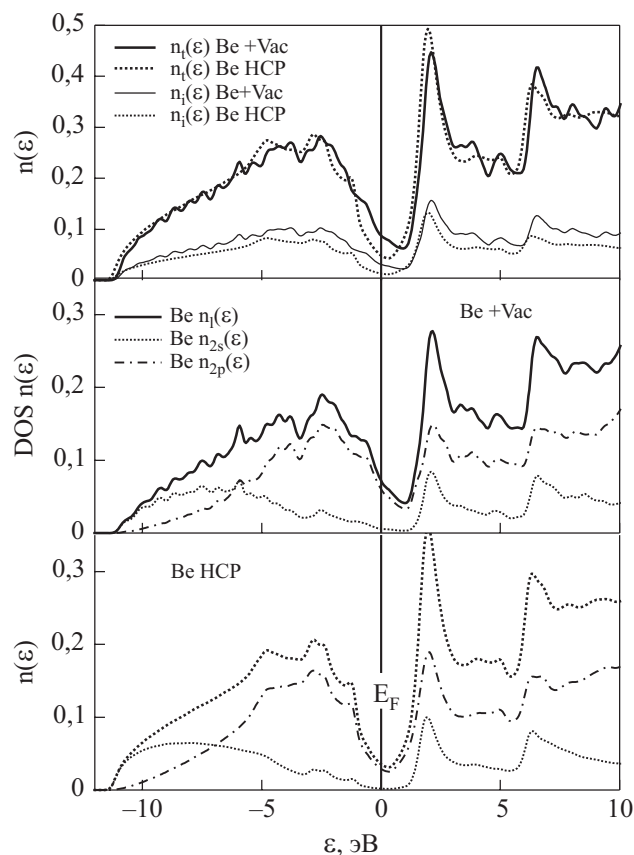


Рис. 1. Полные, локальные и парциальные плотности электронных состояний в идеальном кристалле Be и кристалле, содержащем вакансии (Be_{63}Vac). На верхней части рисунка показаны полные плотности электронных состояний $n_i(\epsilon)$, связанные с суммированием по межузельным полостям $n_l(\epsilon)$, (см. текст). На средней и нижней частях рисунка показаны локальные плотности состояний $n_l(\epsilon)$, а также плотности s - и p -состояний, $n_{2s}(\epsilon)$ и $n_{2p}(\epsilon)$, Be_{63}V и идеального кристалла Be соответственно.

описывающих энергетическое распределение валентных электронов, находящихся внутри атомной MT сферы, и плотностей электронных состояний, которые описывают энергетическое распределение валентных электронов, находящихся в межсферной области (interstitial DOS). Для детального анализа результатов расчета на рис. 1 приведены все типы плотностей состояний, формирующих полную плотность состояний, — как в HCP Be, так и в бериллии, содержащем вакансии. Как следует из анализа этих результатов, увеличение плотности состояний на уровне Ферми при наличии атомной вакансии обусловлено p -электронами атома бериллия, расположенного вблизи вакансии.

На рис. 2 приведено пространственное распределение электронов проводимости HCP Be (рис. 2,а) и аналогичное распределение для Be_{63}V (рис. 2,б). Как видно на рис. 2,б, в Be_{63}V плотность $\rho(x, \epsilon_F)$ преиму-

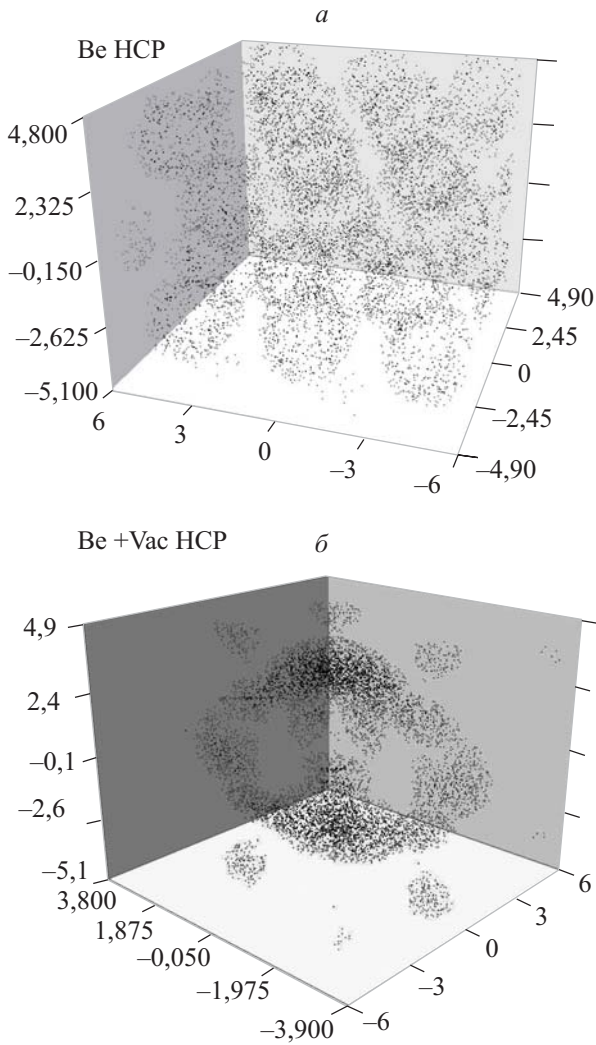


Рис. 2. Пространственное распределение электронов на уровне Ферми. Показаны области повышенной зарядовой плотности. Сгущения зарядовой плотности в идеальном кристалле, плотные зарядовые облака окружают ионы в узлах решетки (а). Сгущения зарядовой плотности в кристалле, содержащем вакансию; электронное облако сложной формы окружает вакансию, находящуюся в начале отсчета координат (б).

щественно локализована выше и ниже местоположения атомной вакансии, а именно, в непосредственной близости от атомов бериллия, находящихся над и под вакансией, тогда как величина $\rho(x, \varepsilon_F)$ в области вакансии очень мала.

Чтобы оценить температуру сверхпроводящего перехода в Be_6V , воспользуемся известной формулой Бардина–Купера–Шриффера (напомним, что она применима к сверхпроводникам со слабой связью, к которым относится и бериллий):

$$T_c \approx 1,14\Theta_D \exp\left(-\frac{1}{n(\varepsilon_F)\zeta}\right), \quad (1)$$

где ζ — постоянная электрон-фононного взаимодействия, Θ_D — частота Дебая.

Если пренебречь возможным вакансионным изменением частоты Дебая, то из (1) найдем, что

$$\frac{T_{c,V}}{T_{c,0}} = \exp\left[\frac{1}{n_0(\varepsilon_F)\zeta}\left(1 - \frac{n_0(\varepsilon_F)}{n_V(\varepsilon_F)}\right)\right] = \left(\frac{1,14\Theta_D}{T_{c,0}}\right)^{1 - \frac{n_0(\varepsilon_F)}{n_V(\varepsilon_F)}}. \quad (2)$$

Замечая, что у бериллия $\Theta_D \approx 1400$ К, находим, что $T_{c,V} \approx 4$ К. Эта оценка показывает, что температура сверхпроводящего перехода в бериллии с вакансиями на порядки выше, чем в идеальном кристалле, так что вакансии до некоторой степени имитируют влияние структурного беспорядка на температуру сверхпроводящего перехода. Вместе с тем приведенная численная оценка, основанная на выражении (1), является довольно грубой, поскольку не учитывает возмущения фононной плотности состояний и электрон-фононных взаимодействий, обусловленных вакансиями. В том, что эти возмущения могут дать заметный вклад, можно убедиться по результатам моделирования зарядовой плотности бериллия. Как отмечалось, вносимые вакансиями возмущения $n(\varepsilon_F)$ и $\rho(x, \varepsilon_F)$ связаны с околывакансионной областью. Замечая, что с вакансиями связаны локализованные фононные состояния, которые также вносят вклад в электрон-фононные взаимодействия, можно ожидать, что полученная при помощи выражения (2) оценка может претерпеть заметные изменения при моделировании сверхпроводящего перехода в этих системах *ab initio* методами.

Следует отметить, что плотность электронных состояний $n(\varepsilon_F)$ ввиду крайне низкого значения у идеального кристалла, весьма чувствительна к любым структурным изменениям. Это, в частности, подтверждается исследованиями этой величины в поверхностном слое (0001) в работе [11], где установлено, что она примерно в 4 раза больше, чем в объеме. Кроме этого, как показано в работе [12], в поверхностном слое постоянная электрон-фононной связи в 4 раза превышает значение этой величины в объеме. Эти результаты убеждают в том, что для вычисления температуры сверхпроводимости необходимо в рамках *ab initio* моделирования последовательно учесть изменения фононного спектра и электрон-фононных взаимодействий для вычисления температуры сверхпроводимости.

Мы предполагаем выполнить *ab initio* вычисления $T_{c,0}$ и $T_{c,V}$ в скором времени.

Авторы благодарны В.М. Кузьменко и М.Б. Лазаревой за полезные обсуждения.

1. Б.Г. Лазарев, А.И. Судовцов, А.П. Смирнов, *ЖЭТФ* **33**, 1059 (1957).
2. Н.Е. Алексеевский, В.И. Цебро, Е.И. Филлипович, *Письма ЖЭТФ* **13**, 247 (1971).
3. Ю.Ф. Комник, Л.А. Яцук, в кн.: *Нитевидные кристаллы* Ч. 2, Воронеж (1975), стр. 82.
4. A. Comberg, S. Ewert, and H. Wühl, *Z. Phys.* **20**, 165 (1975)
5. V. Buck, *Z. Phys.* **B33**, 349 (1979).
6. Л.А. Яцук, *ФНТ* **8**, 765 (1982).
7. В.М. Кузьменко, В.И. Мельников, Т.П. Черняева, В.В. Брык, *ФММ* **41**, 48 (1990).
8. В.М. Кузьменко, В.И. Мельников, *ВАНТ, сер. Вакуум, чистые материалы, сверхпроводники*, №2–3, 120 (1998).
9. Е.Е. Семененко, *ВАНТ, сер. Вакуум, чистые материалы, сверхпроводники*, №2–3, 85 (1998).
10. P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, and J.Luitz, *WIEN2K, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties*, Karlheinz Schwarz (ed.), Technische Universitat Wien, Austria, ISBN 3-9501031-1-2 (2001).
11. E.W. Chulkov, V.M. Silkin, and E.N. Shirykalov, *Surf. Sci.* **188**, 287 (187).
12. T. Balasubramanian, E. Ensen, X.L. Wu, and S.L. Hubert, *Phys. Rev.* **B57**, R6866 (1998).

About the vacancy effect upon the electronic properties of beryllium

A.S. Bakai, A.N. Timoshevskii, S.A. Kalkuta, A. Moeslang, and V.P. Vladimirov

The density of electron states and charge density of ideal crystal of Be and beryllium with one vacancy per 64 sites are calculated by means of *ab initio* simulations using the Full Potential Linearized Augmented Plane Wave code. It is revealed that the density of electron states on the Fermi level of Be with vacancy sublattice is nearly twice larger than that of the ideal crystal. The charge density of the conducting electrons on the Fermi level is rather small within the vacant site and undergoes essential changes in the vicinity of the vacancy. An estimation shows that the superconducting transition temperature of the vacancies containing beryllium is nearly 150 times larger than that of the ideal crystal.

PACS: 73.50.Yg Other thin film transport-related topics;
71.20.-b Electron density of states and band structure of crystalline solids .

Keywords: local density of states, FLAWP-method, vacancy, amorphous film.