

*А.Ф. Ревинский, В.В. Тригук, Е.А. Багаль*

## **AB-INITIO РАСЧЕТ ФОНОННОГО СПЕКТРА И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК MgB<sub>2</sub>**

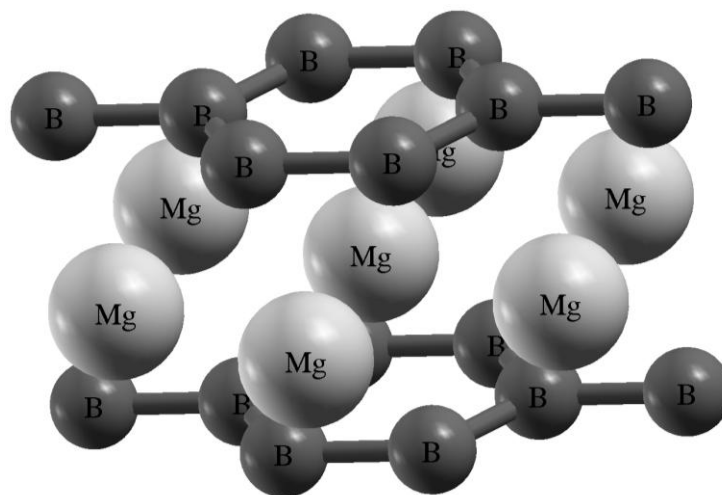
В работе проведен ab-initio расчет (из первых принципов) динамики кристаллической решетки высокотемпературного сверхпроводника MgB<sub>2</sub>. Полученные результаты находятся в хорошем согласии как с экспериментальными, так и известными теоретическими данными. Результаты работы могут быть в дальнейшем использованы для теоретического анализа характера сверхпроводимости данного соединения, в частности, для определения констант электрон-фононного взаимодействия.

### **Введение**

Всплеск интереса к исследованию свойств диборида магния MgB<sub>2</sub> обусловлен открытием в нем высокотемпературной сверхпроводимости ( $T_c \approx 39\text{ K}$ ) [1], а также обнаружением В. Моцалковым и др. [2] весьма загадочного явления, названного сверхпроводимостью полупрозрачного типа (type 1.5 superconductivity). Вместе с тем, при наличии огромного количества как экспериментального, так и теоретического материала все же существует много вопросов, ответ на которые остается на сегодняшний день открытым. В частности, является не вполне физически понятным сам механизм сверхпроводимости в MgB<sub>2</sub>, т.к. при такой критической температуре ( $T_c \approx 39\text{ K}$ ) его вполне можно отнести к высокотемпературным сверхпроводникам, теории образования куперовских пар для которых пока не существует. Много неясностей связано также с аномальным изменением теплоемкости MgB<sub>2</sub> при низких температурах. Ранее [3] нами были проведены расчеты электронной и решеточной составляющих теплоемкости MgB<sub>2</sub> как для нормального, так и сверхпроводящего состояний. При этом было сделано предположение, что основной причиной аномалии температурного хода теплоемкости диборида магния является наличие в нем двух энергетических щелей в сверхпроводящем состоянии. Однако для более глубокого понимания сути вышеуказанных явлений является необходимым проведение т.н. ab-initio расчетов динамики кристаллической решетки и решеточной составляющей теплоемкости MgB<sub>2</sub>. В связи с этим целью настоящей работы является расчет из первых принципов частот нормальных колебаний, кривой плотности фононных состояний (фононного спектра), а также температурной зависимости внутренней вибрационной энергии теплоемкости диборида магния.

### **Расчет фононного спектра**

Диборида магния MgB<sub>2</sub> (рисунок 1) имеет гексагональную кристаллическую структуру (пространственная группа  $D_{6h}^1$ ) [1]. Элементарная ячейка содержит одну формульную единицу – три атома. Координаты атомов в базисе примитивных трансляций равны соответственно:  $Mg(0,0,0)$ ,  $B1\left(\frac{a}{3}, \frac{2b}{3}, \frac{c}{2}\right)$ ,  $B2\left(\frac{2a}{3}, \frac{2b}{3}, \frac{c}{2}\right)$ . Из данного факта следует, что полное число нормальных колебаний равно 9 (3 акустических и 6 оптических).

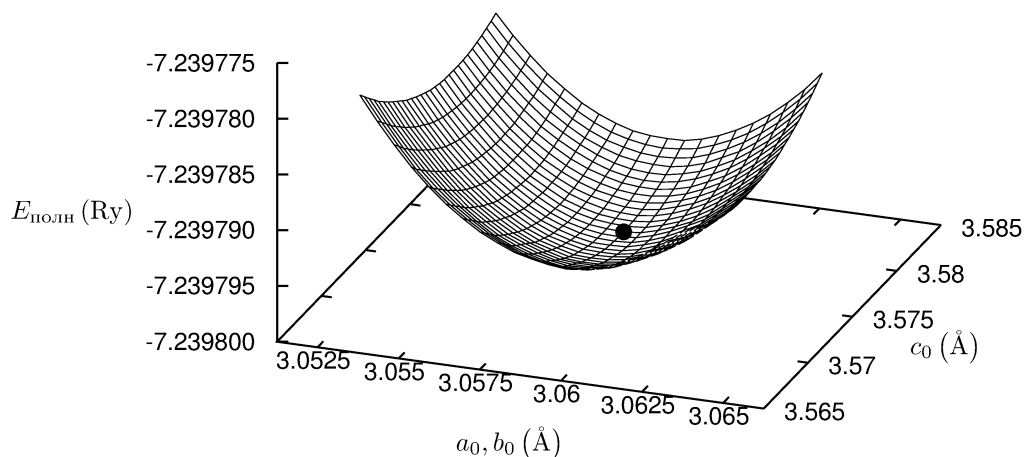


**Рисунок 1 – Кристаллическая структура диборида магния**

Во всех расчетах (как основного состояния, так и функций отклика кристалла) нами был использован программный пакет abinit [4, 5], свободно распространяемый по лицензии GPL. Использовался метод сохраняющих норму псевдопотенциалов [6] с разложением волновых функций валентных электронов по плоским волнам. Максимальная энергия плоских волн принималась равной 90 Ry. Интегрирование по зоне Бриллюэна выполнялось на сетке  $16 \times 16 \times 16$ .

Следует заметить, что при расчете функций отклика решетки (в том числе фоновых спектров) в рассматриваемом пакете применяется теория возмущений [5], что позволяет избежать крайне ресурсоемких вычислений с применением так называемых «супер-ячеек», составленных из большого количества примитивных ячеек.

Постоянные решетки вычислялись из условия минимума полной энергии кристалла в основном состоянии ( $T = 0$ ). В связи с тем, что время вычисления данной величины для фиксированных  $a_0, b_0, c_0$  оказывается весьма незначительным, вычислительную процедуру для наглядности можно провести на фиксированной двухмерной сетке значений ( $a_0 = b_0, c_0$ ). Точкой обозначено равновесное значение  $a_0 = b_0 = 3,059 \text{ \AA}$ ,  $c_0 = 3,575 \text{ \AA}$ .



**Рисунок 2 – Теоретическая зависимость полной энергии кристалла от постоянных решетки  $a_0 = b_0, c_0$ .**

В таблице 1 представлены рассчитанные нами частоты нормальных колебаний в центре зоны Бриллюэна в сравнении с существующими в литературе экспериментальными [7] и теоретическими [7, 8] данными.

Таблица 1 – Частоты ( $\text{см}^{-1}$ ) нормальных колебаний  $\text{MgB}_2$  для точки  $\Gamma$  зоны Бриллюэна

Тип симметрии, кратность вырождения	Результаты настоящей работы	Экспериментальные данные [5]	Расчетные данные [5]	Расчетные данные [6]
$E_{1u}$ (2)	312	322	327	349
$A_{2u}$ (1)	403	394	405	426
$E_{2g}$ (2)	773	536	571	575
$B_{1g}$ (1)	572	696	702	708

Следует отметить, что, в частности, частота  $E_{2g}$  обусловлена колебаниями атомов в плоскостях атомов бора, где наблюдается существенное скопление электрического заряда между атомами [3]. По этой причине величина данной частоты существенно обусловлена дополнительно ангармоническими взаимодействиями.

Расчитанная кривая плотности фононных состояний  $g(\omega)$  представлена на рисунке 3. Видно, что в низкочастотной области фононный спектр является сугубо дебаевским, а именно  $g(\omega) \sim \omega^2$ .

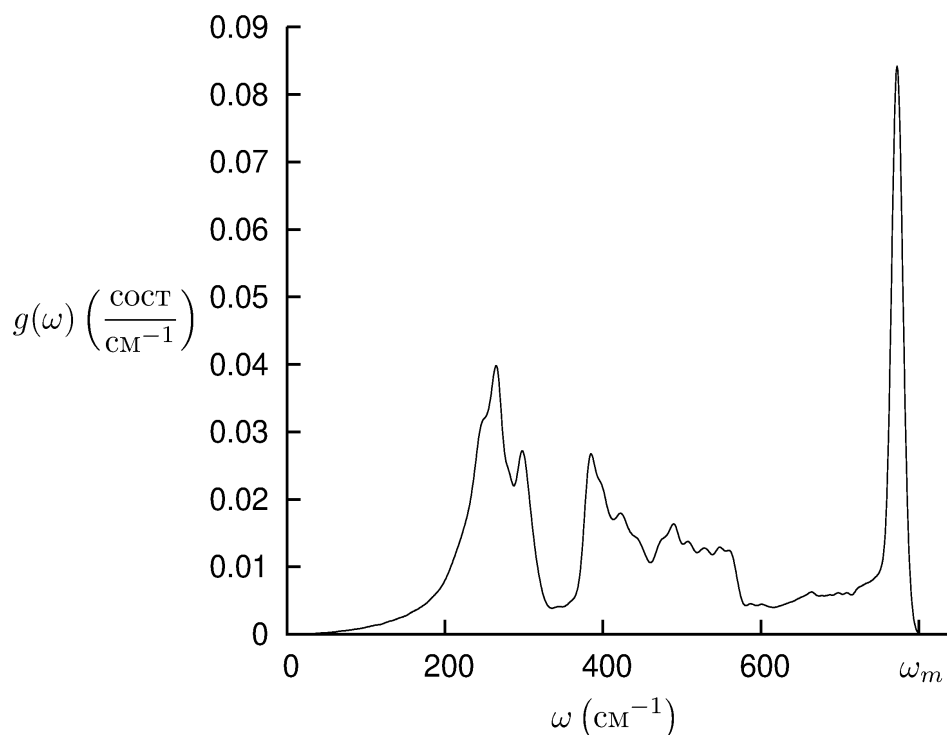


Рисунок 3 – Фононный спектр  $\text{MgB}_2$

### Термодинамические свойства

Имея в наличии фононный спектр  $g(\omega)$ , можно провести последовательный расчет широкого круга термодинамических функций, в частности, внутренней вибрационной энергии и теплоемкости. В расчете на один моль получим [6], что

$$U_m = \int_0^{\omega_m} g(\omega) \coth\left(\frac{\hbar\omega}{2kT}\right) \hbar\omega d\omega, \quad (1)$$

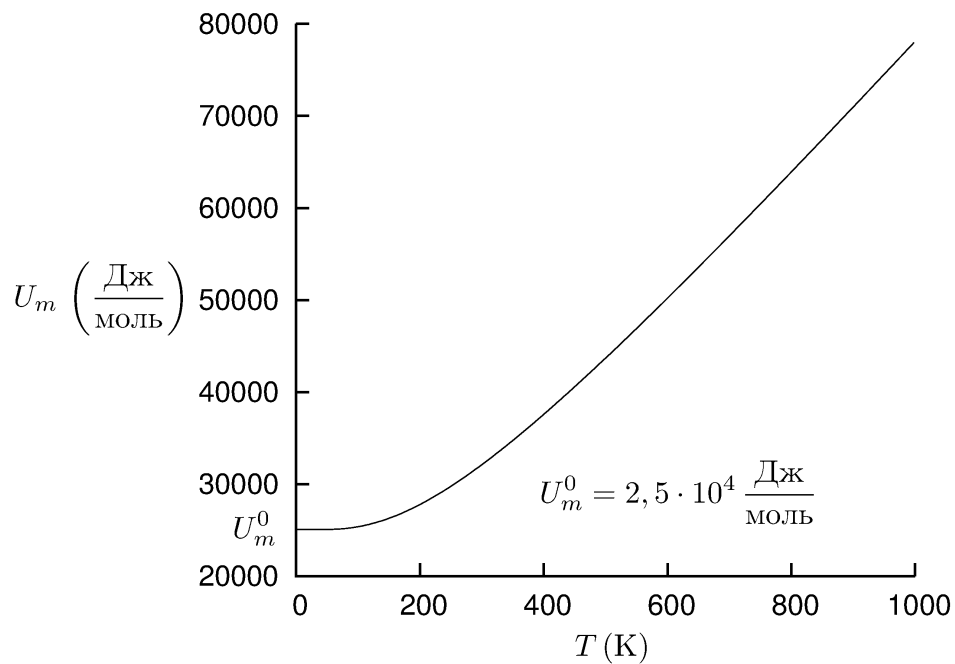
$$C_{mV} = \int_0^{\omega_m} g(\omega) \frac{\left(\frac{\hbar\omega}{2kT}\right)^2}{\sinh^2\left(\frac{\hbar\omega}{2kT}\right)} d\omega, \quad (2)$$

где  $\omega_m$  – предельная частота в фононном спектре (рисунок 3).

На рисунке 4 представлен температурный ход внутренней энергии  $\text{MgB}_2$ . Здесь  $U_m^0$  – энергия нулевых колебаний. В приближении Дебая она равна [7]:

$$U_m^0 = \frac{27}{8} R\theta, \quad (3)$$

где  $\theta$  – т.н. характеристическая температура Дебая. С учетом того, что формульная единица  $\text{MgB}_2$  содержит три атома, из формулы (3) получим, что  $\theta = 914$  К.



**Рисунок 4 – Зависимость внутренней энергии  $\text{MgB}_2$  от температуры**

Рассчитанная согласно (2) температурная зависимость решеточной теплоемкости  $\text{MgB}_2$  представлена на рисунке 5. Видно, что начиная с температуры Дебая  $\theta$ , теплоемкость  $\text{MgB}_2$  постепенно стремится согласно закону Дюлонга–Пти к величине  $9R$ .

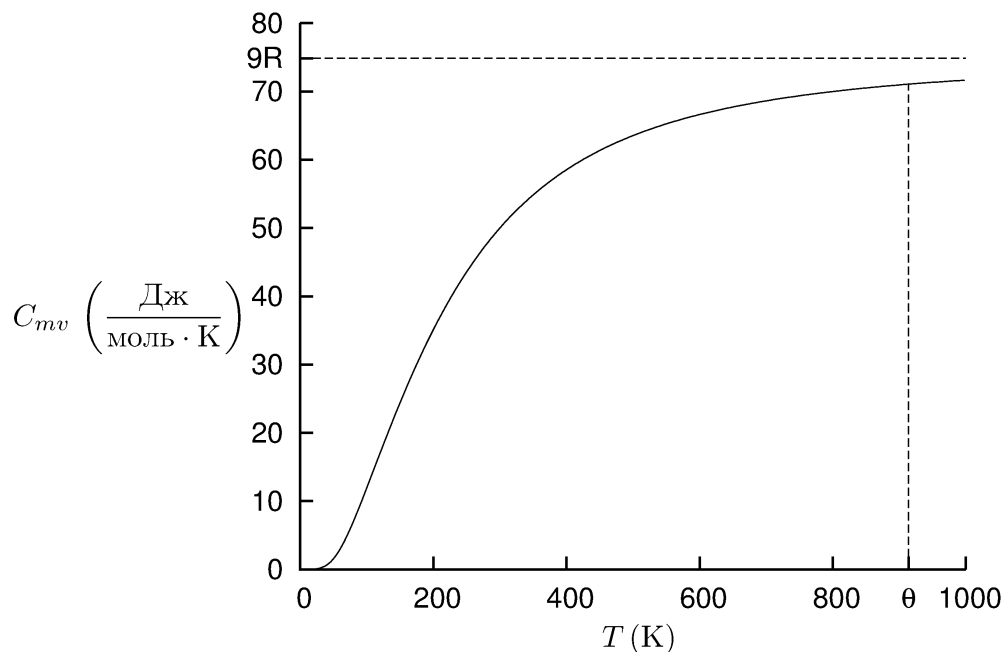


Рисунок 4 – Температурный ход решеточной теплоемкости  $MgB_2$

### Заключение

Таким образом, полученные нами результаты находятся в хорошем согласии и известными литературными данными (как экспериментальными, так и теоретическими). Вычисленные зависимости могут быть в дальнейшем использованы для теоретического анализа характера сверхпроводимости данного соединения, в частности, для определения констант электрон-фононного взаимодействия.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ивановский, А.Л. Зонная структура и свойства сверхпроводящего  $MgB_2$  и родственных соединений (обзор) / А.Л. Ивановский // ФТТ. – 2003. – Т.45, № 10. – С. 1742–1769.
2. Type-1.5 superconductivity / V. Moschalkov [et al.] // Phys. Rev. Lett. – 2009. – Vol. 102. – P. 117001-1–117001-4.
3. Викарук, Е.В. Химическая связь и особенности теплоемкости сверхпроводника  $MgB_2$  / Е.В. Викарук, А.Ф. Ревинский // Веснік Брэсцкага ўніверсітэта. – 2006. – №3(27). – С. 37–43.
4. First-principles computation of material properties: the ABINIT software project / X. Gonze [et al.] // Computational Materials Science. – 2002. – Vol. 25. – P. 478–492.
5. Gonze, X. First-principles responses of solids to atomic displacements and homogeneous electric fields: Implementation of a conjugate-gradient algorithm / X. Gonze // Phys. Rev. B. – 1997. – Vol. 55, № 16. – P. 10337–10354.
6. Ревинский, А.Ф. Квантовая теория динамики кристаллической решетки / А.Ф. Ревинский // Из-во БрГУ им. А.С. Пушкина. – Брест, 1998.
7. Bohnen, K.-P. Phonon dispersion and electron-phonon coupling in  $MgB_2$  and  $AlB_2$  / K.-P. Bohnen, R. Heid, B. Ronker // Phys. Rev. Lett. – 2001. – Vol. 86. – P. 5771–5774.
8. Electron-phonon interaction in the normal and superconducting states of  $MgB_2$  / Y. Kong [et al.] // Phys. Rev. B. – 2001. – Vol. 64. – P. 020501-1 – 020501-4.  
*A.F. Ravinski, V.V. Triguk, E.A. Bahal. Ab-Initio Calculation of Phonon Spectrum and Thermodynamic Properties of  $MgB_2$*

First principle (ab-initio) calculations of crystal lattice dynamics of high-temperature superconductor  $MgB_2$  is conducted in this paper. Our findings are in good agreement with experimental and

other theoretical data. The results of this work may be used for theoretical analysis of superconductivity of this compound, particularly for determination of electron-phonon coupling constants.

Рукапіс паступіў у рэдкалегію 11.02.2011 г.