

PACS numbers: 61.50.Lt, 71.15.Mb, 71.15.Nc, 71.20.Be, 74.10.+v, 74.20.-z, 74.70.Ad

Додекаборид циркония — первый сверхпроводник с улучшенными приповерхностными характеристиками

М. А. Белоголовский, В. Г. Бутыко, А. П. Шаповалов*, В. Е. Шатерник**

*Донецкий физико-технический институт им. А. А. Галкина НАН Украины,
ул. Р. Люксембург, 72,
83114, ГСП, Донецк-114, Украина*

**Институт сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля НАН Украины,
ул. Автозаводская, 2,
04074, ГСП, Киев-74, Украина*

***Институт металлофизики им. Г. В. Курдюмова НАН Украины,
бульв. Акад. Вернадского, 36,
03680, ГСП, Киев-142, Украина*

Приведен обзор результатов экспериментальных исследований и теоретических расчетов электронных характеристик монокристаллов додекаборида циркония. Показано, что ZrB_{12} принадлежит к классу частично ковалентных соединений переходных металлов с легкими элементами, в которых направленные ковалентные связи бора обеспечивают высокую механическую прочность, в то время как металлические (а значит, и сверхпроводящие) свойства формируются d -состояниями циркония, гибридованными с внешними $2p$ -орбиталями бора. Анализ экспериментальных данных, полученных для монокристаллов ZrB_{12} и YB_6 в различных лабораториях и разными методами, показывает, что додекаборид циркония (в отличие от гексаборида иттрия) является первым известным сверхпроводником с возрастающим вблизи поверхности параметром порядка. Приведено качественное объяснение этого эффекта, основанное на теории перколяционной сверхпроводимости Филлипса.

Наведено огляд результатів експериментальних досліджень та теоретичних розрахунків електронних характеристик монокристалів додекабориду цирконію. Показано, що ZrB_{12} належить до класу частково ковалентних сполук перехідних металів з легкими елементами, в яких напрямлені ковалентні зв'язки бору забезпечують високу механічну міцність, в той час як металеві (а значить, і надпровідні) властивості формуються d -станами цирконію, гібридизованими із зовнішніми $2p$ -орбіталями бору. Аналіза експериментальних даних, одержаних для монокристалів ZrB_{12} і YB_6 у різних лабораторіях та різними методами, демонструє, що додекаборид цирконію (на відміну від гексабориду ітрію) являється першим ві-

домим надпровідником із зростаючим поблизу поверхні параметром порядку. Наведено якісне пояснення цього ефекту, яке ґрунтується на Філіпсовій теорії перколяційної надпровідності.

An overview of experimental results and theoretical calculations for zirconium dodecaboride single-crystal electronic characteristics is given. As shown, the ZrB_{12} belongs to a class of partially covalent compounds of transition metals with light elements where the presence of boron directional covalent bonds is responsible for high mechanical hardness whereas metallic, and, hence, superconducting properties are formed by d -states of zirconium hybridized with $2p$ -orbitals of boron. Analysis of experimental data obtained for ZrB_{12} and YB_6 in different laboratories and with different techniques shows that, in contrast to yttrium hexaboride, zirconium dodecaboride is the first known superconductor with an enhanced near-surface order parameter. Qualitative explanation of the effect is presented and based on the Phillips theory of percolative superconductivity.

Ключевые слова: додекаборид циркония, электронная структура, сверхпроводимость, электрон-фононное взаимодействие, поверхностные характеристики.

(Получено 5 октября 2010 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

После того, как в начале века в Японии был открыт новый сверхпроводник MgB_2 с критической температурой перехода около 40 К [1], во всем мире начались интенсивные поиски и исследования сверхпроводников, которые относятся к особому классу проводников — «ковалентным металлам». Основной особенностью таких материалов является наличие в металлическом состоянии прочных ковалентных связей между атомами. В качестве примера можно привести допированные бором алмаз [2], кремний [3] и карбид кремния [4, 5] (критическая температура сверхпроводящего перехода $T_{кр} = 10, 0,35$ и $1,4$ К, соответственно), клатраты $(Na, Ba)_xSi_{46}$ с $T_{кр} \approx 8$ К [6, 7], допированные щелочными металлами фуллерены с $T_{кр} \approx 20$ К [8], а также графитоподобные слоистые соединения CaC_6 и YbC_6 с $T_{кр} \approx 11$ К [9, 10]. Помимо ковалентного межатомного взаимодействия, общим для всех перечисленных материалов является наличие хотя бы одного легкого элемента (бор, углерод).

Во всех приведенных выше примерах критическая температура $T_{кр}$ является сравнительно низкой по сравнению с $T_{кр}$ сверхпроводящих купратов и пниктидов; тем не менее, интерес к подобным соединениям, как с фундаментальной, так и с практической точки зрения растет с каждым годом [11]. Прежде всего, это стимулируется принципиальной возможностью дальнейшего (и существенного) повышения $T_{кр}$. Основные надежды при этом связываются с боль-

шими фононными частотами у легких элементов, а также наличием в системах с сильными ковалентными связями существенного взаимодействия электронов с фононами. Согласно стандартной теории сверхпроводимости [12], оба фактора, в принципе, способствуют росту критической температуры сверхпроводящего перехода, хотя их положительный вклад в данном случае может компенсироваться неустойчивостью кристаллической решетки, возникающей в случае сильного электрон-фононного взаимодействия, а также низкой плотностью электронных состояний на поверхности Ферми данного проводника (что и имеет место в большинстве ковалентных металлов). Тем не менее, тот факт, что *ab initio* расчеты для некоторых соединений переходных металлов с легкими элементами предсказывают очень высокие значения $T_{кр}$, например, для BC_x и Li_xBC возможны $T_{кр}$ вплоть до 150 К [11], не может не привлекать внимания, как к этим материалам, так и ко всему классу ковалентных сверхпроводящих металлов.

Второе, не менее важное обстоятельство заключается в том, что все классические представители ковалентных систем, такие как алмаз и кремний, обладают чрезвычайно высокой механической прочностью. При добавлении примесей они превращаются в вырожденные полупроводники с уровнем Ферми в валентной зоне (либо в зоне проводимости) в зависимости от *p*- или *n*-типа допирования. Если бы, например, алмаз удалось бы превратить в металл, то это означало бы создание идеального для различных приложений сверхпроводника, поскольку, с одной стороны, допированный алмаз содержит все указанные выше факторы, способствующие значительному росту $T_{кр}$ (в первую очередь, оптические фононы с энергией порядка 150 мэВ, которая значительно выше типичных нескольких десятков мэВ в традиционных металлах), а, с другой стороны, имеет прекрасные механические характеристики. Однако проблема превращения диэлектрического состояния в металлическое в случае трехмерных sp^3 -материалов (клатраты или алмаз), где все состояния в окрестности щели представляют собой направленные σ -связи, остается нерешенной, так как до сих пор непонятно, каким образом необходимо допировать исходный материал для того, чтобы сдвинуть его ферми-уровень в валентную зону или зону проводимости [11].

В связи с трудностями синтеза новых материалов [11] значительная часть исследований в области ковалентных сверхпроводников была перенаправлена на более детальное изучение уже существующих соединений с критическими температурами сверхпроводящего перехода, гораздо меньше предсказанных, но обладающих достаточно хорошей механической прочностью, хотя и не столь экстремальной, какая могла бы быть, скажем, у допированного алмаза. К таким материалам относятся, например, интерметаллические соединения с бором в качестве легкого элемента, которые демонстри-

руют высокую механическую и химическую стойкость [12]. Одним из примеров таких соединений является сверхпроводящий додекаборид циркония ZrB_{12} , интенсивное изучение которого началось менее 10 лет тому назад после того, как в Институте проблем материаловедения НАНУ в группе Ю. Б. Падерно были впервые в мире синтезированы большие высококачественные монокристаллы данного соединения [13]. Уже первые экспериментальные исследования сверхпроводящих характеристик этих монокристаллов [14], выполненные Ю. Б. Падерно и В. Б. Филипповым из ИПМ НАНУ и М. А. Белоголовским из ДонФТИ НАНУ совместно с израильскими коллегами, обнаружили необычное (с точки зрения сверхпроводимости) поведение додекаборида циркония, а именно, увеличение сверхпроводящего параметра в приповерхностной области монокристалла по сравнению с его объемным значением. При этом следует заметить, что у большинства используемых практически сверхпроводников (ниобий, высокотемпературные купраты и пр.) наблюдается обратная тенденция — подавление сверхпроводящих свойств вблизи границы образца, причем значительные экспериментальные усилия были направлены именно на устранение данного недостатка. Таким образом, додекаборид циркония оказался первым известным сверхпроводником, у которого поверхностные характеристики не ухудшаются вблизи поверхности (или, в лучшем случае, не меняются), а, напротив, заметным образом, как показано далее в табл. 1, растут. Последовавшие затем измерения сверхпроводящих и нормальных характеристик ZrB_{12} в ряде лабораторий Швейцарии, России, Израиля и Италии с участием украинских ученых подтвердили высказанное в первой работе [14] предположение о его аномальных свойствах. Для сравнения аналогичные измерения были выполнены также на монокристаллах подобного додекабориду циркония сверхпроводящего соединения — гексаборида иттрия YB_6 . Эти образцы были выращены Н. Ю. Шичеваловой в ИПМ НАНУ. Они продемонстрировали отсутствие аномального поведения, характерного для ZrB_{12} . Целью данного краткого обзора является, во-первых, показать, что додекаборид циркония, действительно, относится к классу ковалентных сверхпроводящих металлов, во-вторых, провести сравнительный анализ сверхпроводящих и нормальных свойств монокристаллов ZrB_{12} и YB_6 , который демонстрирует уникальность додекаборида циркония, и, в-третьих, на примере этих двух соединений объяснить природу аномального роста сверхпроводящего параметра порядка вблизи поверхности данного материала.

2. ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА ДОДЕКАБОРИДА ЦИРКОНИЯ

Среди MB_6 -гексаборидов и MB_{12} -додекаборидов (M — обычно ред-

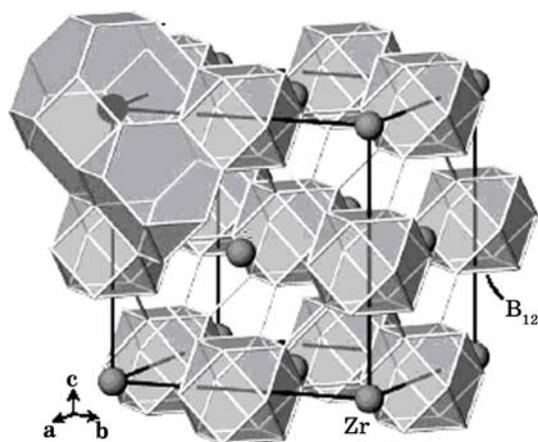


Рис. 1. Кристаллическая структура додекаборида циркония: симметрия $Fm\bar{3}m$, параметр решетки при комнатной температуре $a = 7,4072 \pm 0,0005 \text{ \AA}$, объем элементарной ячейки $V = 406,5 \text{ \AA}^3$, расстояние между ближайшими атомами бора — от $1,68 \text{ \AA}$ до $1,78 \text{ \AA}$ [16].

коземельный металл), бинарных соединений с высоким содержанием бора, имеется только два сверхпроводника, которые могут работать при температурах выше $4,2 \text{ К}$. К ним относятся гексаборид иттрия с $T_{\text{кр}}$ между 6 и 7 К и ZrB_{12} с $T_{\text{кр}} \cong 6 \text{ К}$. В обоих случаях базовыми структурными элементами являются устойчивые кластеры атомов бора. В гексабориде иттрия они образуют вместе с M -атомами простую CsCl решетку (M -атомы занимают позиции Cs, а B_6 -кластеры — Cl). Структуру додекаборида циркония можно формально представить как простую структуру типа NaCl, где атомы Zr занимают позиции натрия, а икосаэдры B_{12} центрированы на позициях хлора [15]. Элементарная ячейка соединения ZrB_{12} , кристаллическая решетка которого показана на рис. 1, содержит 52 атома.

Электронная структура додекаборида циркония рассчитывалась неэмпирическим методом линеаризованных присоединенных плоских волн, который был реализован в программе Wien2k [17]. Этот подход заключается в решении известных уравнений Кона–Шема [18] для электронной плотности основного состояния. При этом для обменно-корреляционного потенциала использовалось обобщенное градиентное приближение в виде, предложенном в работе [19]. В целом, использованный метод основан на теории функционала электронной плотности и приближении локальной спиновой плотности, когда элементарная ячейка разделяется на неперекрывающиеся атомные сферы с атомноподобными волновыми функциями, и промежуточную область, в которой используется разложение плоской волны. Решение уравнений Кона–Шема разлагается в ряд в этом комбинированном базисе, коэффициенты которого определяются с

помощью вариационного принципа Рэлея–Ритца.

Полученные нами с помощью программы Wien2k результаты для зонной структуры додекаборида циркония могут быть сравнены с соответствующими данными Шеина и Ивановского [20], которые использовали скалярно-релятивистский самосогласованный полнопотенциальный метод линейных muffin-tin-орбиталей с использованием того же приближения [19] для учета обменно-корреляционных эффектов. Сравнение данных различных квантово-механических вычислительных методов, принципиально отличающихся своими подходами к выбору базисных волновых функций, представляется важным для установления достоверности получаемых результатов.

На рисунке 2 представлена рассчитанная нами зонная структура додекаборида циркония, в целом, подобная той, которая была рассчитана в работе [20] принципиально другим методом.

Следует подчеркнуть, что в обоих случаях уровень Ферми находится в зоне проводимости, и качественно в его непосредственной окрестности энергетические зоны ведут себя подобно модели свободных электронов. Именно эта область энергий определяет основные сверхпроводящие характеристики металла в объеме, которые в

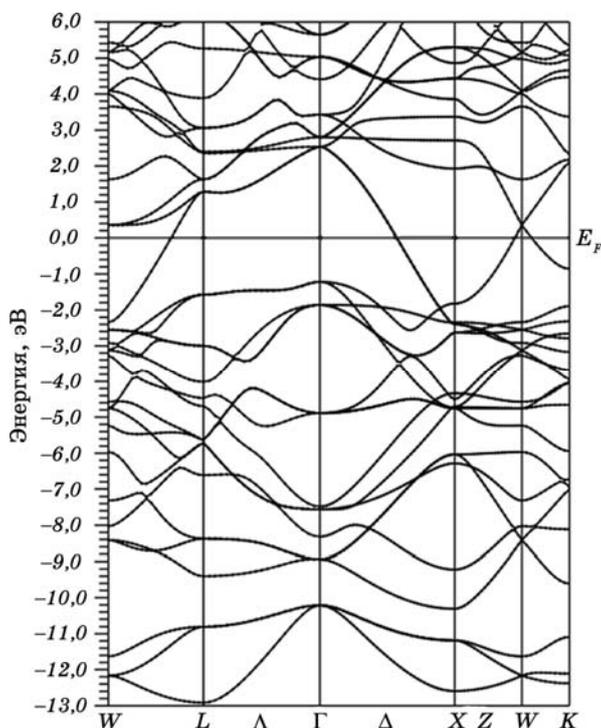


Рис. 2. Зонная структура додекаборида циркония, рассчитанная с помощью программы Wien2k.

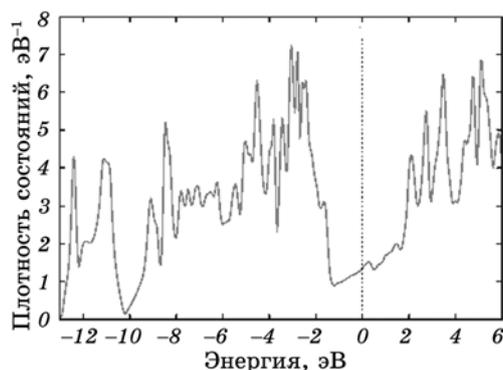


Рис. 3. Полная плотность электронных состояний в додекабориде циркония.

случае ZrB₁₂, как было установлено в работе [14], полностью соответствуют стандартным результатам теории БКШ.

На рисунке 3 представлена полная плотность электронных состояний для додекаборида циркония, которая хорошо согласуется с соответствующими данными работы [20]. Так, например, полная плотность состояний на уровне Ферми, рассчитанная в [20], имеет величину примерно 1,7 эВ⁻¹, в то время как наше значение — около 1,4 эВ⁻¹. Подобное совпадение результатов расчетов с помощью различных методов демонстрирует достоверность полученных результатов.

На рисунке 4 приведены парциальные плотности состояний для подрешеток циркония и бора, которые показывают, что электронные состояния на уровне Ферми, в основном, сформированы *2p*-орбиталями атомов бора и *4d*-орбиталями атомов циркония с малой степенью гибридизации, что вполне согласуется с предположением о ковалентном характере связей В–В в отличие от связей Zr–В и о том, что додекаборид циркония принадлежит к классу ковалентных металлов.

Наиболее убедительным доказательством последнего утверждения являются карты пространственного распределения электронного заряда в плоскостях (001), приведенные на рис. 5 и 6 (эффективные заряды Zr и В рассчитывались для соответствующих ячеек Вигнера–Зейтца). Первая из них соответствует плоскости (001), которая включает в себя пять Zr и восемь В ионов, в то время как во втором случае показана параллельная ей и сдвинутая вдоль оси *z* плоскость, которая содержит только атомы бора и, следовательно, полностью характеризует подрешетку бора.

Распределение заряда $\rho(\mathbf{r})$ наглядно демонстрирует тот факт, что на В–В ковалентную связь между ближайшими внутри- и межклеточными атомами приходится значительная часть заряда, в то время как и в центре икосаэдров В₁₂, и в непосредственной окрестности атомов циркония локальный заряд падает до ничтожно малых величин.

Различный характер химических связей в подрешетках Zr и В и между ними подтверждает высказанную в работе [21] идею об абсолютно разных вкладах в фононный спектр додекаборида циркония — квазидебавевского спектра от подрешетки бора и колебаний ионов Zr с частотой, которая очень слабо зависит от волнового вектора (приближение Эйнштейна).

В то же время следует отнестись с осторожностью к предположению авторов [21] о том, что свойства сверхпроводящего состояния в ZrB_{12} определяются, в основном, этими низкочастотными колебаниями ионов Zr, поскольку данные рис. 5 и 6 указывают на то, что основной электронный транспорт осуществляется внутри подрешетки бора.

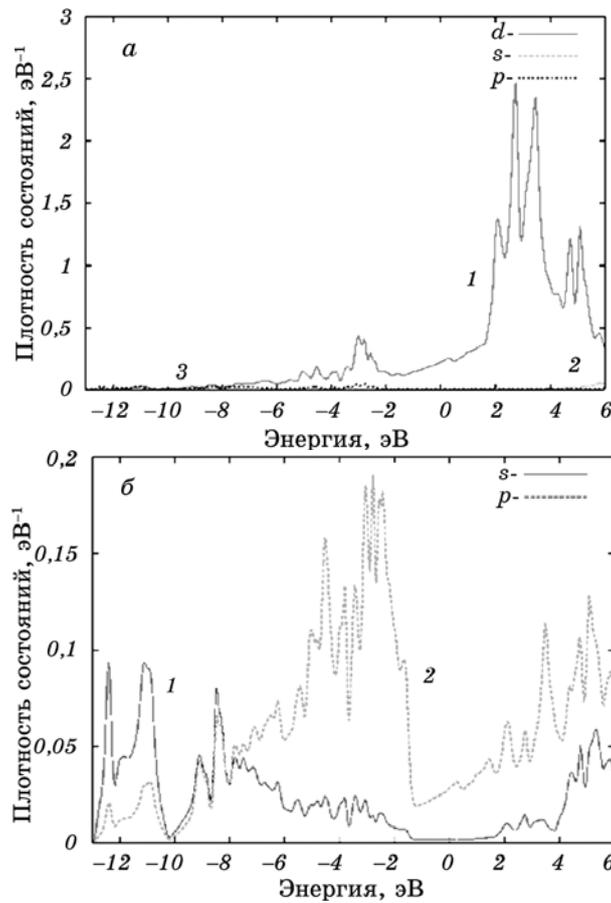


Рис. 4. Парциальные плотности электронных состояний подрешеток циркония (а) и бора (б) в ZrB_{12} . Цифрами 1, 2 и 3 обозначены s -, p - и d -состояния, соответственно.

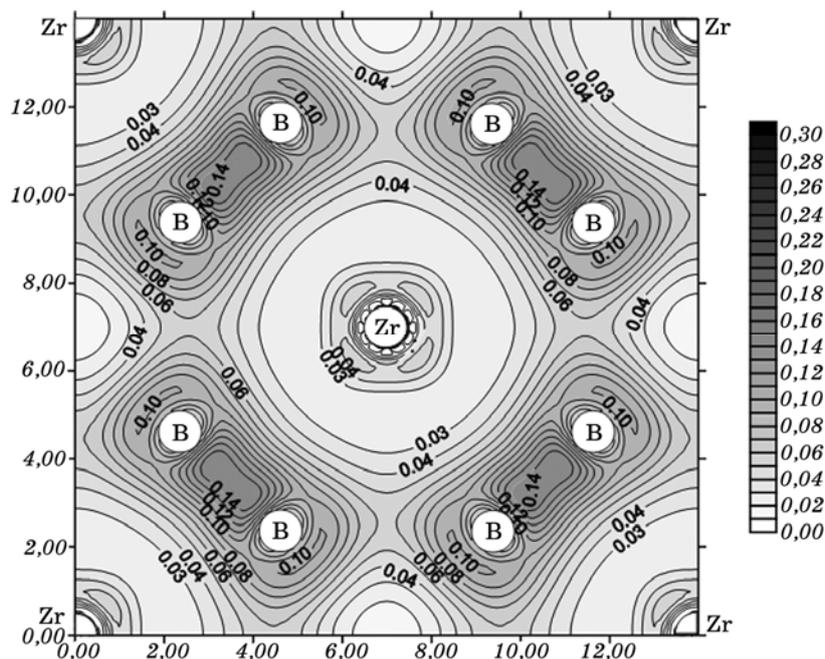


Рис. 5. Распределение электронной плотности в плоскости (001), проходящей через пять атомов Zr и восемь атомов В. Здесь и на рис. 6 расстояния даны в атомных единицах длины (ат.ед.д.), а плотность заряда в $e/(\text{ат.ед.д.})^3$, где e — элементарный электрический заряд.

3. СРАВНЕНИЕ ОБЪЕМНЫХ И ПОВЕРХНОСТНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ДОДЕКАБОРИДА ЦИРКОНИЯ

Известно, что вблизи поверхности сверхпроводника его параметр порядка Δ меняется существенным образом [22], причем это изменение может быть охарактеризовано параметром b , возникающим в граничном условии для Δ . Для простейшей планарной геометрии, в которой сверхпроводник занимает полупространство $x > 0$, имеем [22]:

$$\left. \frac{d\Delta}{dx} \right|_{x=0} = \frac{1}{b} \Delta \Big|_{x=0}. \quad (1)$$

Для интерфейса вакуум/сверхпроводник $b = \infty$, другой предельный случай $b \rightarrow 0$ описывает границу раздела между ферромагнетиком и сверхпроводником.

Практически во всех известных до сих пор контактах сверхпроводника с нормальным металлом выполнялось неравенство $b > 0$. Оно означает, что сверхпроводящий параметр порядка подавлен на поверхности сверхпроводника. Первая статья, в которой обсужда-

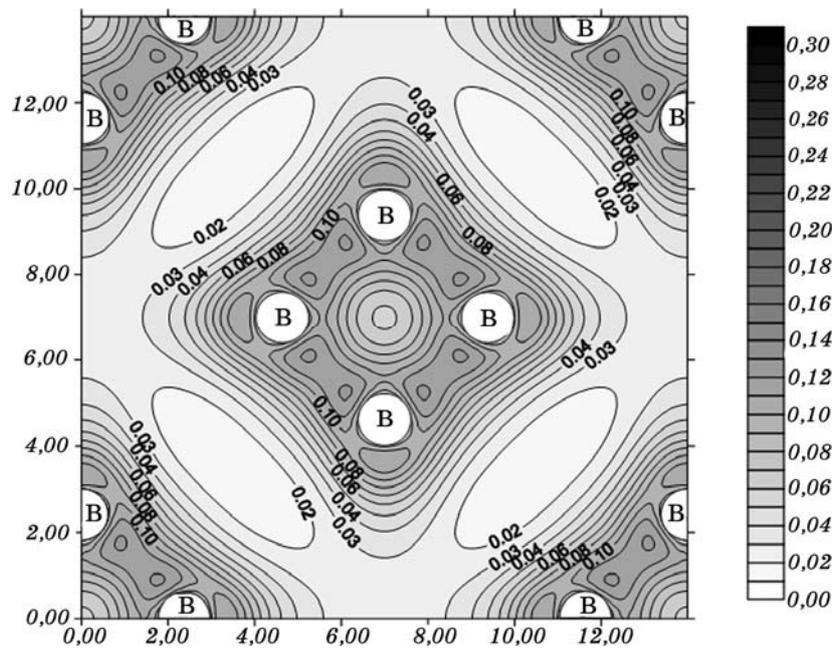


Рис. 6. Распределение электронной плотности в плоскости (001), проходящей через шестнадцать атомов В.

лась возможность существования отрицательных b , была опубликована в 1969 году [23]. После грубой механической обработки поверхности сверхпроводящего сплава авторы [23] обнаружили рост третьего критического поля $H_{кр3}$, связанного с появлением поверхностной сверхпроводимости, и объяснили его в рамках теории Гинзбурга–Ландау с отрицательным b . Более детальное и количественное обсуждение проблемы отрицательных длин b в контексте роста критической температуры сверхпроводящего перехода в окрестности плоскости двойникования можно найти в обзоре Хлюстикова и Буздина 1987 года [24]. Наконец, недавно было показано экспериментально, что контролируемый рост параметра порядка вблизи поверхности образца может быть реализован в монокристаллических образцах Sn либо путем механической полировки, либо в результате облучения ионами [25].

Однако все эти утверждения были получены из косвенных экспериментальных данных как, например, анализ приповерхностного вклада в рост критической температуры $T_{кр}$, либо увеличение $H_{кр3}$. Во-вторых, указанное явление возникало в результате грубого воздействия на сверхпроводник и не существовало в исходном состоянии. Наконец, не было проведено комплексных исследований обсуждаемого явления различными методами и прямого сравнения

объемных и приповерхностных свойств сверхпроводников.

Первое исследование синтезированных в ИПМ НАНУ монокристаллов ZrB₁₂ [14] было выполнено двумя методиками, а именно, были измерены туннельные спектры, что позволило определить значение параметра порядка на поверхности сверхпроводника, и с помощью СКВИД-магнетометра была определена зависимость намагниченности образца от внешнего магнитного поля при различных температурах выше 4,2 К. Туннельные измерения показали, что додекаборид циркония — сильносвязанный сверхпроводник со значением отношения щели при нулевой температуре $\Delta_0 = \Delta(T = 0 \text{ К})$ и критической температуре $2\Delta_0/k_B T_{\text{кр}}$, намного превосходящим величину 3,52, которая следует из теории БКШ, основанной на предположении о слабой электрон-фононной связи [22]. В то же время магнитные измерения, которые дают информацию об объемных свойствах сверхпроводника, оказались в полном согласии с выводами теории БКШ. Впоследствии для додекаборида циркония были выполнены исследования методом контактной спектроскопии [26], получены температурные зависимости глубины проникновения магнитного поля [27], найдены термодинамические характеристики [21] и значения низкотемпературной намагниченности [28]. Все эти результаты подтвердили высказанную ранее гипотезу [14] о том, что додекаборид циркония — это первый известный сверхпроводник, в исходном состоянии которого длина b является отрицательной. Столь же детальные исследования были выполнены далее для гексаборида иттрия, который, на первый взгляд, должен обладать сходными свойствами из-за подобия кристаллической структуры, химической связи и примерной той же величины критической температуры сверхпроводящего перехода. Были определены его термодинамические характеристики [29], намагниченность [29, 30] и туннельные спектры [30] монокристаллов YB₆. Кроме того, в нашем распоряжении были литературные данные по туннелированию в поликристаллический YB₆ [31, 32]. Оказалось, что этот борид является полной противоположностью додекабориду циркония и с точки зрения сверхпроводимости представляет собой стандартный металл, который хорошо описывается теорией БКШ и у которого, видимо, наблюдается типичное для большинства сверхпроводников приповерхностное подавление параметра порядка. Все результаты, полученные таким образом для объемных и поверхностных характеристик исследованных двух материалов, собраны вместе в табл. 1. На наш взгляд, они убедительно свидетельствуют о том, что объемные свойства образцов ZrB₁₂ находятся в хорошем согласии с теорией БКШ, предполагающей слабое электрон-фононное взаимодействие, в то время как его поверхностные характеристики могут быть поняты только в рамках сильносвязанной теории сверхпроводимости [33]. Напротив, YB₆ и в объеме, и на поверхности — это сверхпро-

ТАБЛИЦА 1. Объемные и поверхностные характеристики сверхпроводящих сложных боридов ZrB_{12} и YB_6 .

Параметр	Объемная (о) или поверхностная (п) характеристика	ZrB_{12}	YB_6	БКШ-теория
скачок теплоемкости при $T_{кр}^a$	о	1,66 [28]	2,02 [29]	1,43
$1 + \lambda_{эф}^b$ (из γ_n^c)	о	1,18–1,19 [28]	1,86–2,14 [29]	$\geq 1,00$
$D(t)$, температурная зависимость $H_{кр}^e$	о	около нуля [14]	как у сильно-связанных сверхпроводников [29]	около нуля [33]
$2\Delta_0/k_B T_{кр}$ (из формулы Токсена [34]) ^г	о	3,4	4,0	3,52
$2\Delta_0/k_B T_{кр}$ (данные туннельной спектроскопии)	п	4,75 [14]	3,59 [30]; 3,96 [31]; 4,02 [32]	3,52
$\lambda_{эф}$ (восстановлена из туннельных данных) ^д	п	–	0,9 [32]	≥ 0
$2\Delta_0/k_B T_{кр}$ (данные контактной спектроскопии)	п	4,8 [27]	–	3,52
$2\Delta_0/k_B T_{кр}$ (измерения глубины проникновения магнитного поля)	п	4,77 [26]	–	3,52

^a $\Delta C/\gamma_n T_{кр}$ — скачок теплоемкости; γ_n — коэффициент при линейном слагаемом в температурной зависимости электронной теплоемкости при $T \rightarrow 0$ К, измеренной в нормальном состоянии;

^b $\lambda_{эф}$ — константа электрон-фононной связи, найденная из γ_n ;

^eФункция $D(t) = h - (1 - t^2)$ — хороший индикатор силы электрон-фононного взаимодействия [33]; $H_{кр}$ — термодинамическое критическое магнитное поле, $h = H_{кр}(T)/H_{кр}(0)$, $t = T/T_{кр}$;

^г $2\Delta_0/k_B T_{кр}$ — наилучший индикатор силы электрон-фононного взаимодействия [33]; эмпирическая формула Токсена $\frac{2\Delta_0}{T_{кр}} = -\frac{2T_{кр}}{H_{кр}(0)} \left(\frac{dH_{кр}}{dT} \right)_{T=T_{кр}}$ [34]; данные по

намагниченности взяты из работ [14] для ZrB_{12} и [30] для YB_6 ;

^д $\lambda_{эф}$ — константа электрон-фононной связи, восстановленная из туннельной плотности состояний сверхпроводника с помощью метода Макмиллана–Роуэлла [33].

водник с промежуточной силой электрон-фононной связи.

Естественно, что самой лишь констатации факта усиления сверхпроводящего параметра порядка у поверхности додекаборида недостаточно. Необходимо объяснить не только причину данного явления, а еще и природу существенных различий между двумя подобными сверхпроводниками как ZrB_{12} и YB_6 . Отметим еще одно странное, на первый взгляд, обстоятельство. Наилучшим индикатором

тором силы электрон-фононного взаимодействия, которое определяется константой электрон-фононного взаимодействия $\lambda_{\text{эф}}$, является, как известно [33], отношение $2\Delta_0/k_B T_{\text{кр}}$, которое может быть определено непосредственно из экспериментальных данных. В стандартной теории сверхпроводимости критическая температура $T_{\text{кр}}$ экспоненциально зависит от $\lambda_{\text{эф}}$, поэтому даже небольшие вариации этого параметра приводят к сильным изменениям $T_{\text{кр}}$, в то время как отношение $2\Delta_0/k_B T_{\text{кр}}$ меняется незначительно в соответствии с изменениями $\lambda_{\text{эф}}$ (именно такое поведение и было обнаружено недавно на пленках MoGe [35]). Однако в данном случае, напротив, именно отношение $2\Delta_0/k_B T_{\text{кр}}$ растет, а критическая температура практически остается неизменной. Такое поведение этих двух параметров, по-видимому, также наблюдается впервые.

Чтобы объяснить рост силы электрон-фононного взаимодействия, мы обратимся к так называемой перколяционной теории сверхпроводимости, предложенной Филлипсом [36] для объяснения природы высокотемпературной сверхпроводимости в сильно разупорядоченных керамических купратах. В рамках этого подхода предполагается, что купраты — это электронные стекла с допирующими элементами, замороженными в таких конфигурациях, которые минимизируют их свободную энергию. При этом причиной явления высокотемпературной сверхпроводимости является сильное электрон-фононное взаимодействие на допантах, расположенных между слоями. В принципе, такой подход, использующий топологические представления, может быть применен и для описания других материалов, которые находятся в метастабильных неупорядоченных состояниях. Казалось бы, все это не может иметь отношения к монокристаллу ZrB₁₂, материалу с высокой кристаллической симметрией, стойкому к механическим и химическим воздействиям. И, действительно, в данном случае предсказанная Филлипсом структура из отдельных перколяционных путей не может образоваться внутри объема кристалла, а лишь на его поверхности [37]. Тогда почему такая структура возникает именно в ZrB₁₂, а не, скажем, в YB₆? Ответ на этот вопрос можно получить, сравнивая фазовые диаграммы этих двух систем [38, 39]. В то время как YB₆ термодинамически стабилен в широкой области температур от очень высоких до комнатных [38], соединение ZrB₁₂ стабильно только в узком температурном интервале выше 2000 К [39]. Хотя этот состав может быть сохранен вплоть до комнатной температуры [13, 39], он будет находиться при этом в состоянии метастабильности, что будет способствовать согласно [37] созданию сложной перколяционной структуры на его поверхности. Известно, что разупорядоченность состава часто приводит к усилению электрон-фононного взаимодействия (обычно это реализуют напылением на холодную подложку, а в данном случае это происходит естественным путем), которое и проявляет себя в росте отноше-

ния $2\Delta_0/k_B T_{кр}$ на поверхности додекаборида циркония.

Остановимся еще на одной экспериментальной проверке предположения о сильной наноразмерной разупорядоченности на поверхности додекаборида циркония.

В настоящее время хорошо известно, что динамика сильно разупорядоченных материалов, которые часто называют «стеклами», характеризуется медленными и пространственно неоднородными процессами [40]. В работе [41] был предложен один из возможных сценариев исследования таких процессов, а именно, под действием постоянного внешнего фактора (электрическое или магнитное поле, механическое давление и пр.) система переводится в одно из метастабильных состояний. Затем прикладывается дополнительное внешнее воздействие небольшой величины, в результате чего система оказывается в неравновесном состоянии и начинает релаксировать к другому метастабильному состоянию, одному из ближайших к исходному. Если данная система является сложной и релаксация происходит с участием большого числа различных времен, то она не успевает перейти в новое состояние к тому моменту, когда дополнительное внешнее воздействие выключается. После этого система медленно возвращается в исходное состояние. В экспериментальных работах израильских и украинских коллег [30, 42], в которых исследовалась магнитная восприимчивость монокристаллов додекаборида циркония на переменном токе, был фактически воспроизведен этот сценарий. Постоянное магнитное поле выше второго критического переводило образец в состояние поверхностной сверхпроводимости, когда незатухающие токи текут лишь в очень узком пояске вблизи поверхности сверхпроводника. Дополнительное переменное магнитное поле небольшой амплитуды и частоты возмущало исходное метастабильное состояние. Была обнаружена [30, 42] логарифмическая зависимость от частоты реальной части восприимчивости, подобная той, которая наблюдается в стекольных системах. Происхождение такой зависимости может быть понято на основе гипотезы о наличии в таких системах очень широкого спектра времен релаксаций, предположения, которое используется обычно для объяснения $1/f$ -частотного спектра флуктуаций [43], когда спектральная плотность флуктуаций $S(\omega)$ обратно пропорциональна угловой частоте ω . Согласно флуктуационно-диссипативной теореме:

$$S(\omega) = \frac{k_B T}{\omega} \chi''(\omega), \quad (2)$$

где $\chi''(\omega)$ — мнимая часть магнитной восприимчивости.

Если $S(\omega) = \text{const}/\omega$, тогда мнимая часть восприимчивости должна очень слабо зависеть от частоты. Реальная часть $\chi'(\omega)$ может быть определена из уравнения Крамерса–Кронига, которое в случае очень низких температур приводит к соотношению:

$$\chi''(\omega) = -\frac{\pi}{2} \frac{d\chi'(\omega)}{d \ln \omega}. \quad (3)$$

В том случае, когда мнимая часть восприимчивости практически не зависит от частоты, реальная часть $\chi'(\omega)$ должна быть функцией $\ln \omega$, что и наблюдалось в экспериментах [30, 42]. Эти данные являются еще одним существенным свидетельством в пользу предположения о создании на поверхности монокристаллов додекаборида циркония наноразмерной перколяционной сетки.

4. ВЫВОДЫ

С помощью неэмпирического метода линейризованных присоединенных плоских волн рассчитаны зонная структура, полная и парциальные плотности электронных состояний, а также распределение электронной плотности в додекабориде циркония.

Показано, что электронные состояния на уровне Ферми, в основном, сформированы $2p$ -орбиталями атомов бора и $4d$ -орбиталями атомов циркония с малой степенью гибридизации.

Показано, что ZrB₁₂ принадлежит к классу частично ковалентных соединений переходных металлов с легкими элементами, где ближайшие внутри- и межкластерные атомы бора образуют строго направленные ковалентные связи, благодаря чему обеспечивается высокая механическая прочность материала.

Метастабильность соединения ZrB₁₂ вне узкого температурного интервала выше 2000 К приводит, по нашему мнению, к образованию наноразмерной разупорядоченности в приповерхностном слое получаемых монокристаллов додекаборида циркония. Это обстоятельство позволяет объяснить возрастание силы электрон-фононного взаимодействия и, соответственно, увеличение сверхпроводящего параметра порядка вблизи поверхности ZrB₁₂ в рамках так называемой перколяционной теории сверхпроводимости, предложенной Филлипсом.

Сопоставление экспериментальных данных, полученных для монокристаллов ZrB₁₂ и других известных сверхпроводников (в частности, монокристаллов YB₆) в различных лабораториях и разными методами, показывает, что додекаборид циркония является первым известным сверхпроводником с улучшенными приповерхностными характеристиками.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. J. Nagamatsu, N. Nakagawa, T. Muranaka et al., *Nature*, **410**: 63 (2001).
2. E. A. Ekimov, V. A. Sidorov, E. D. Bauer et al., *Nature*, **428**: 542 (2004).
3. E. Bustarett, C. Marcenat, P. Achatz et al., *Nature*, **444**: 46 (2006).

4. Z.-A. Ren, J. Kato, T. Muranaka et al., *J. Phys. Soc. Jpn.*, **76**: 103710 (2007).
5. M. Kriener, Y. Maeno, T. Oguchi et al., *Phys Rev B*, **78**: 024517 (2008).
6. H. Kawaji, H.-O. Horie, S. Yamanaka, and M. Ishikawa, *Phys. Rev. Lett.*, **74**: 1427 (1995).
7. K. Tanigaki, T. Shimizu, K. M. Itoh et al., *Nature Mater.*, **2**: 653 (2003).
8. C. M. Varma, J. Zaanen, and K. Raghavachari, *Science*, **254**: 989 (1991).
9. T. E. Weller, M. Ellerby, S. S. Saxena et al., *Nature Phys.*, **1**: 39 (2005).
10. N. Emery, C. Hérod, M. d'Astuto et al., *Phys. Rev. Lett.*, **95**: 087003 (2005).
11. X. Blase, E. Bustarret, C. Chapelier et al., *Nature Mater.*, **8**: 375 (2009).
12. T. I. Serebryakova and P. D. Neronov, *High-Temperature Borides* (Cambridge: Cambridge Sci Publ: 2003).
13. Yu. B. Paderno, A. B. Layshchenko, V. B. Filippov, and A. V. Duhnenko, *Science for Materials in the Frontier of Centuries: Advantages and Challenges* (Ed. V. Skorokhod) (Kiev: IPMS, N.A.S. of Ukraine: 2002), p.34.
14. M. I. Tsindlekht, G. I. Leviev, I. Asulin et al., *Phys. Rev. B*, **69**: 212508 (2004).
15. Ю. Б. Кузьма, *Кристаллохимия боридов* (Львов: Вища школа: 1983).
16. A. Leithe-Jasper, A. Sato, and T. Tanaka, *Z. Kristallogr. New Cryst. Struct.*, **217**: 319 (2002).
17. P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen et al., *WIEN2k, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties* (Vienna: Vienna University of Technology: 2001).
18. W. Kohn and L. J. Sham, *Phys. Rev.*, **140**: A1133 (1965).
19. J. P. Perdew, S. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.*, **77**: 3865 (1996).
20. И. Р. Шейн, А. Л. Ивановский, *ФТТ*, **45**, вып. 8: 1364 (2003).
21. R. Lortz, Y. Wang, S. Abe et al., *Phys. Rev. B*, **72**: 024547 (2005).
22. П. Де Жен, *Сверхпроводимость металлов и сплавов* (Москва: Мир: 1968).
23. H. J. Fink and W. C. H. Joiner, *Phys. Rev. Lett.*, **23**: 120 (1969).
24. I. N. Khlyustikov and A. I. Buzdin, *Adv. Phys.*, **36**: 271 (1987).
25. V. F. Kozhevnikov, M. J. Van Bael, P. K. Sahoo et al., *New J. Phys.*, **9**: 75 (2007).
26. R. Khasanov, D. Di Castro, M. Belogolovskii et al., *Phys. Rev. B*, **72**: 224509 (2005).
27. D. Daghero, R. S. Gonnelli, G. A. Ummarino et al., *Supercond. Sci. Technol.*, **17**: 250 (2004).
28. Y. Wang, R. Lortz, Yu. Paderno et al., *Phys. Rev. B*, **72**: 024548 (2005).
29. R. Lortz, Y. Wang, U. Tutsch et al., *Phys. Rev. B*, **73**: 024512 (2006).
30. M. I. Tsindlekht, V. M. Genkin, G. I. Leviev et al., *Phys. Rev. B*, **78**: 024522 (2008).
31. S. Kunii, T. Kasuya, K. Kadowaki et al., *Solid State Commun.*, **52**: 659 (1984).
32. R. Schneider, J. Geerk, and H. Rietschel, *Europhys. Lett.*, **4**: 845 (1987).
33. J. P. Carbotte, *Rev. Mod. Phys.*, **62**: 1027 (1990).
34. A. M. Toxen, *Phys. Rev. Lett.*, **15**: 462 (1965).
35. H. Tashiro, J. M. Graybeal, D. B. Tanner et al., *Phys. Rev. B*, **78**: 014509 (2008).
36. J. C. Phillips, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA*, **107**: 1307 (2010).
37. J. C. Phillips, *Chem. Phys. Lett.*, **473**: 274 (2009).
38. S. Otani, M. M. Korsukova, T. Mitsuhashi, and N. Kieda, *J. Cryst. Growth*, **217**: 378 (2000).
39. H. M. Chen, F. Zheng, H. S. Liu et al., *J. Alloys Compd.*, **468**: 209 (2009).
40. S. C. Glotzer, *J. Non-Cryst. Solids*, **274**: 342 (2000).
41. A. Amir, Y. Oreg, and Y. Imry, *Phys. Rev. Lett.*, **103**: 126403 (2009).
42. M. I. Tsindlekht, G. I. Leviev, V. M. Genkin et al., *Phys. Rev. B*, **73**: 104507 (2006).
43. P. Dutta and P. M. Horn, *Rev. Mod. Phys.*, **53**: 497 (1981).