

# Влияние спин-орбитальных взаимодействий на структурные, электронные и механические свойства кубического монокарбида тория ThC

© И.Р. Шеин, А.Л. Ивановский

Институт химии твердого тела УрО РАН,  
Екатеринбург, Россия

E-mail: ivanovskii@ihim.uran.ru

(Поступила в Редакцию 26 февраля 2010 г.)

В рамках *ab initio* FLAPW–GGA изучено влияние спин-орбитальных взаимодействий (SOC) на получаемые в расчетах структурные, электронные и механические свойства кубического ThC. Обнаружено, что учет SOC практически не влияет на величины рассчитанных структурных параметров ThC. Наиболее важным становится учет SOC для теоретического описания квазиостовных Th *6p*-состояний. Гораздо меньшее влияние SOC оказывают на состав, энергетическое распределение валентных прифермиевских зон, а также на получаемые в расчетах величины энергий формирования ThC и его параметры упругости: коэффициента упругости  $C_{ij}$ , модули всестороннего сжатия и сдвига.

## 1. Введение

Соединения актинидов с легкими *sp*-элементами (углеродом, азотом, кислородом и т.д.) привлекают значительное внимание благодаря уникальному комплексу их физических свойств [1]. Для исследования и прогноза свойств этих систем в последние годы активно привлекаются *ab initio* методы зонной теории. Одной из важных задач при этом является корректное описание роли *5f*-электронов и, в частности, проблема влияния спин-орбитальных взаимодействий (SOC — spin-orbit coupling) на получаемые в расчетах данные о зонной структуре и физических параметрах этих систем. Обнаружено [2–4], что учет SOC для соединений актинидов с частично заполненной *5f<sup>n</sup>*-оболочкой (U, Np, Pu, Am и т.д.) заметно влияет на величины рассчитываемых физических параметров, таких как степень локализации *5f*-состояний, модули упругости, атомные магнитные моменты, величины энергий хемосорбции легких атомов на поверхности актинидов и т.д.

Соединения тория (который, как известно, в атомарном состоянии имеет незаполненную *5f<sup>0</sup>*-оболочку) с легкими *sp*-элементами (карбиды, нитриды, оксиды) [5–7] представляют особый интерес как перспективные материалы экспериментальных ядерных реакторов с замкнутым топливным циклом и активно исследуются, в том числе в рамках *ab initio* методов зонной теории (см. обзор [8]). Среди них кубический (типа B1) монокарбид тория ThC обладает широкой областью гомогенности, тугоплавкостью, хорошей теплопроводностью и рядом иных интересных физических свойств [6]. Зонная структура ThC исследовалась в работах [9–12].

В настоящей работе в рамках *ab initio* метода FLAPW–GGA изучено влияние спин-орбитальных взаимодействий на получаемые в расчетах структурные, электронные и механические свойства кубического ThC.

## 2. Модели и метод расчета

Расчеты кубического ThC проведены полнопотенциальным линейным методом присоединенных плоских волн (FLAPW, код WIEN2k [13]) с обобщенной градиентной аппроксимацией (GGA) обменно-корреляционного потенциала [14]. Радиусы атомных сфер составляли 2.2 а.е. (Th) и 1.80 а.е. (C). В качестве стартовых использованы электронные конфигурации атомов: для Th —  $[Rn]6d^27s^25f^0$ , для углерода —  $[He]2s^22p^2$ . Набор плоских волн  $K_{\max}$  определялся как  $R_{\text{MT}} \cdot K_{\max} = 9.0$ . Интегрирование по зоне Бриллюэна (ЗБ) проведено методом тетраэдров с использованием сетки  $15 \times 15 \times 15$  для неприводимой части ЗБ. Критерий сходимости для полной энергии составлял 0.01 mRy, для зарядов — 0.1 m.u. Плотности электронных состояний получены методом тетраэдров [15].

Расчеты выполнены в двух вариантах: без (non-SOC) и с учетом спин-орбитальных взаимодействий. Метод FLAPW в варианте программного пакета WIEN2k позволяет выполнять как нерелятивистские, так и релятивистские расчеты зонной структуры; при этом схемы расчетов для основных и валентных состояний различаются. Для полностью занятых остовных состояний возможно провести полный релятивистский расчет. Для валентных состояний на первом этапе проводится скалярно-релятивистский расчет — отдельно для состояний со спином вверх и со спином вниз. После этого набор базисных функций со спином вверх и со спином вниз объединяется внутри MT-сферы.

Так как учет спин-орбитального взаимодействия приводит к появлению в расчете ненулевых матричных элементов со спинами вверх и вниз, число базисных функций в задаче на собственное значение удваивается. Поэтому в пакете WIEN2k применяется более эффективный способ вычислений, основанный на теории возмущений (так называемый вариационный метод второго порядка) [16]. В этом случае на первом этапе задача

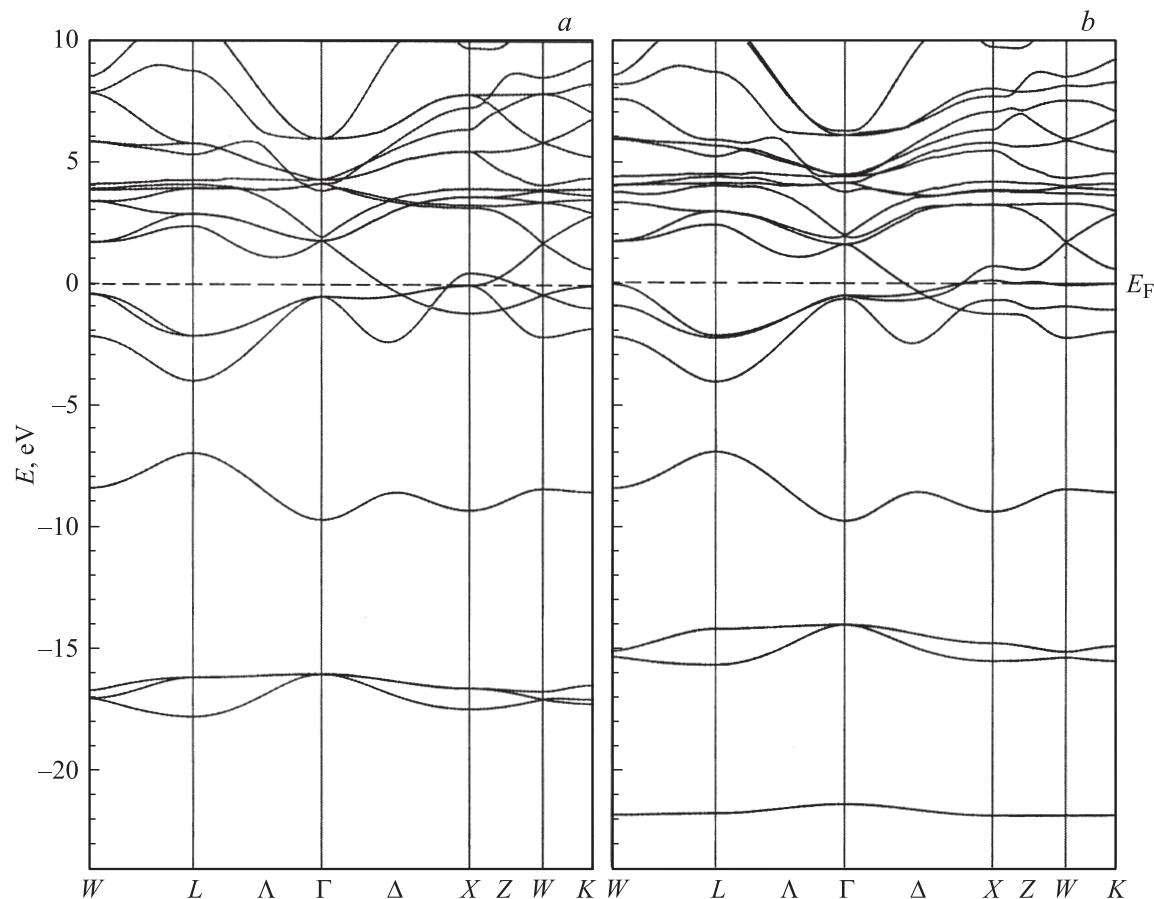


Рис. 1. Энергетические зоны кубического ThC. *a* — без учета SOC, *b* — с учетом SOC.

решается для системы со спином вверх и со спином вниз, и гамильтониан не содержит членов, учитывающих спин-орбитальное взаимодействие. На втором этапе решается задача нахождения собственных значений для матрицы полного гамильтониана, учитывающего SOC. Расчет элементов этой матрицы требует расчета только диагональных элементов для энергий (которые были уже определены ранее) и набора волновых функций с учетом SOC. Количество таких волновых функций, как правило, много меньше исходного базисного набора волновых функций. Кроме того, вариационный метод второго порядка позволяет в расчетах пренебречь теми матричными элементами, для которых разница в энергии составляет больше заданной величины.

### 3. Результаты и обсуждение

На первом этапе выполнена структурная оптимизация ThC и рассчитан параметр кубической решетки этой фазы. Согласно полученным данным,  $a^{\text{non-SOC}} = 5.3879 \text{ \AA}$  и  $a^{\text{SOC}} = 5.3878 \text{ \AA}$ . Оба расчета превышают величину  $a$  на  $\sim 1.2\%$  в сравнении с экспериментом ( $a^{\text{exp}} = 5.3221 \text{ \AA}$  [6]), что характерно для GGA-аппроксимации; с другой стороны, различие рас-

четных величин  $a^{\text{non-SOC}}$  и  $a^{\text{SOC}}$  очень мало и не превышает  $0.0001 \text{ \AA}$ .

Далее мы провели расчеты так называемой энергии формирования  $E_{\text{form}}$  — величины, широко используемой при обсуждении энергетической стабильности кристаллов [8,17–22]. Как правило, такие оценки проводят для модельных реакций синтеза исследуемых систем из простых реагентов. Для карбида тория мы рассмотрели твердофазную реакцию его образования из ГЦК-Th и углерода:  $\text{Th} + \text{C} \rightarrow \text{ThC}$ . Тогда  $E_{\text{form}}$  вычисляли как  $E_{\text{form}}(\text{ThC}) = E_{\text{tot}}(\text{ThC}) - \{E_{\text{tot}}(\text{Th}) + E_{\text{tot}}(\text{C}^g)\}$ ,

Таблица 1. Равновесные постоянные решетки  $a$  (Å), константы упругости  $C_{ij}$  (GPa), модули всестороннего сжатия  $B$  (GPa) и сдвига  $G$  (GPa) для кубического ThC согласно FLAPW–GGA-расчетам без и с учетом SOC

Приближение	$a$	$-E_{\text{form}}$	$C_{11}$	$C_{12}$	$C_{44}(G)$	$B$
non-SOC	5.3879	1.141	252.2	96.3	60.2	148.3
SOC	5.3878	1.306	162.9	69.6	54.1	100.7
$\Delta, \%$	$\ll -1$	+12.6	-35.4	-28.0	-10.1	-32.1

Примечание.  $\Delta$  — разница соответствующих параметров, получаемых в расчетах без и с учетом SOC.

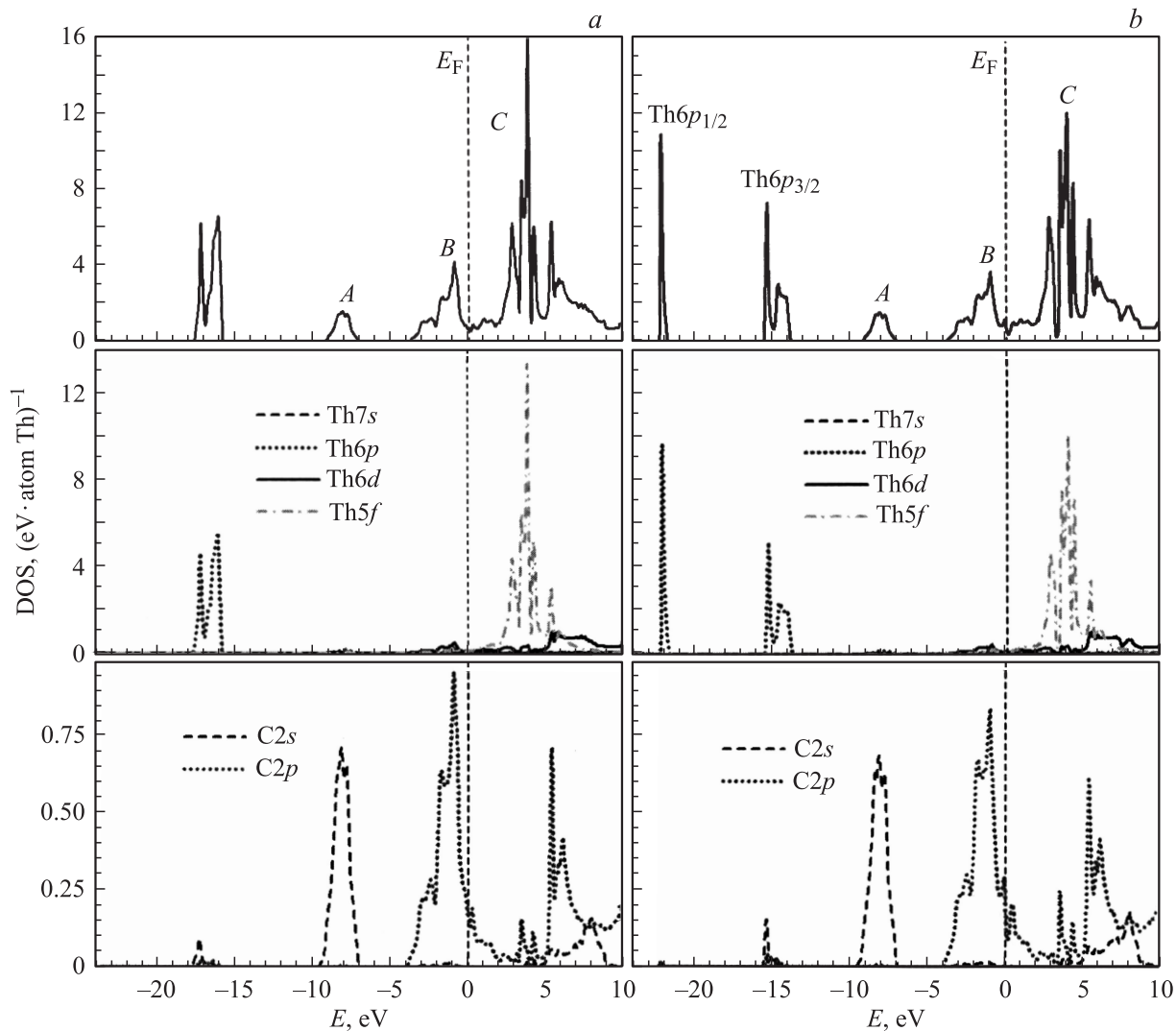


Рис. 2. Полные плотности электронных состояний кубического ThC. *a* — без учета SOC, *b* — с учетом SOC.

где  $E_{\text{tot}}$  — полные энергии ThC, ГЦК-Th и наиболее стабильного аллотропа углерода — графита. При такой формулировке отрицательная величина  $E_{\text{form}}$  трактуется как критерий стабильности фазы — относительно механической смеси исходных конденсированных веществ, и, наоборот,  $E_{\text{form}} > 0$  указывает на метастабильность соответствующих фаз. Как следует из табл. 1, в обоих вариантах расчетов (non-SOC и SOC) получено отрицательное значение  $E_{\text{form}}$ , соответствующее стабильному состоянию ThC, а учет SOC повышает абсолютное значение  $E_{\text{form}}$  на  $\sim 13\%$ .

Обсудим особенности зонной структуры ThC. Согласно non-SOC-расчетам, энергетические зоны ThC (рис. 1) можно разделить на три отдельные группы, две нижние из которых (в интервалах от  $-17.7$  до  $-15.8$  eV и от  $-9.5$  до  $-6.9$  eV ниже уровня Ферми  $E_F = 0$  eV) образованы квазиостовными Th  $6p$ - и C  $2s$ -состояниями соответственно и отделены запрещенными щелями друг от друга и от группы верхних занятых прифермиевских зон.

Последние составлены C  $2p$ -орбиталями с примесью Th  $6d$ ,  $5f$ -состояний. Группа смешанных (C  $2p$  + Th  $6d$ ,  $5f$ ) зон пересекает уровень Ферми (в направлениях  $\Gamma - X$ ,  $X - Z$  и  $W - K$ ), обеспечивая металлоподобное поведение ThC.

Обнаружено, что учет SOC наиболее сильно влияет на распределение квазиостовных Th  $6p$ -зон, которые расщепляются на  $6p_{1/2} - 6p_{3/2}$ -компоненты; величина этого расщепления достигает  $\sim 7$  eV (рис. 1). Отметим, что аналогичный эффект установлен для металлического ГЦК-Th [23]. Гораздо меньшее влияние SOC оказывают на состав и энергетическое распределение валентных прифермиевских зон, что отчетливо видно из рис. 2, где приводятся полные плотности электронных состояний (ПС) ThC по данным non-SOC- и SOC-расчетов. Например, профили ПС полос A и B, соответствующие группам C  $2s$ - и C  $2p$  + Th  $6d$ ,  $5f$ -зон, очень близки. Таким образом, общие выводы о строении валентной зоны карбида тория, как и заключения о характере

**Таблица 2.** Полные  $N^{\text{tot}}(E_F)$  и парциальные плотности состояний на уровне Ферми (states/eV·atom) для кубического ThC согласно FLAPW–GGA-расчетам без и с учетом SOC

Приближение	$N^{\text{tot}}(E_F)$	Th $7s$	Th $6p$	Th $6d$	Th $5f$	C $2s$	C $2p$
non-SOC	0.724	0.001	0.047	0.049	0.084	0.002	0.174
SOC	1.097	0.002	0.074	0.087	0.124	0.003	0.249

межатомных связей в ThC, сделанные ранее на основе анализа ПС [8–12], учет SOC принципиально не меняет.

В обоих расчетах получена ненулевая плотность состояний на уровне Ферми, что свидетельствует о металлоподобном типе проводимости ThC. Однако для non-SOC- и SOC-расчетов выявлены определенные численные различия как для полной, так и для парциальных ПС на уровне Ферми:  $N^{\text{tot}}(E_F)$  и  $N^l(E_F)$  (табл. 2). Так, величина  $N^{\text{tot}}(E_F)$  для расчета с учетом SOC растет за счет увеличения вкладом C  $2p$ -, Th  $5f$ - и Th  $p, d$ -состояний. Оценки константы Зоммерфельда  $\gamma$  (в модели свободных электронов  $\gamma^{\text{theor}} = (\pi^2/3)N(E_F)k_B^2$ , где  $k_B$  — постоянная Больцмана), показывают, что величина  $\gamma$ , полученная в расчетах с учетом SOC ( $\gamma^{\text{SOC}} \sim 2.59 \text{ mJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$ ), более близка к имеющимся экспериментальным данным ( $\gamma^{\text{exp}} = 2.12\text{--}2.90 \text{ mJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$  [6]), чем  $\gamma^{\text{non-SOC}} \sim 1.71 \text{ mJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$ .

Для описания механических свойств ThC проведены численные расчеты констант упругости  $C_{ij}$ , которые получали при разложении в ряд Тейлора полной энергии кристалла  $E(V, \alpha)$  по малой величине деформация  $\alpha$  [24]. Величины независимых упругих констант  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  и  $C_{44}$  приведены в табл. 1. Оба расчета (non-SOC и SOC) свидетельствуют о том, что ThC относится к механически устойчивым кристаллам, для которых, согласно критерию [25], выполняются условия  $C_{11} - C_{12} > 0$ ;  $C_{11} + 2C_{12} > 0$ ;  $C_{11} > 0$ ;  $C_{44} > 0$ , а величины упругих модулей — сжатия  $B = (C_{11} + 2C_{12})/3$  и сдвига  $G = C_{44}$  — положительны. Согласно обоим расчетам,  $B > G$ , т.е. параметром, лимитирующим механическую стабильность ThC, является модуль сдвига  $G$ .

С другой стороны, учет SOC приводит к понижению как коэффициентов  $C_{ij}$  (на 10–35%), так и величины модуля  $B$  (табл. 1). Имеющиеся данные по измерениям модуля всестороннего сжатия карбида тория ( $B^{\text{exp}} \sim 109 \text{ GPa}$  [26]) позволяют отметить, что результаты non-SOC-расчета завывают ( $B^{\text{non-SOC}} \sim 148 \text{ GPa}$ ), а SOC-расчета ( $B^{\text{SOC}} \sim 101 \text{ GPa}$ ), наоборот, несколько занижают эту величину в сравнении с экспериментом.

Важным параметром механического поведения материалов является их хрупкость. В качестве полуэмпирического критерия хрупко-пластичного перехода часто используют отношение  $B/G$  [27]. Согласно этой модели, вещество является хрупким, если  $B/G < 1.75$ . Для ThC  $B/G \sim 2.46$  (non-SOC) и  $B/G \sim 1.86$  (SOC), т.е.,

согласно обоим расчетам, карбид тория не относится к группе хрупких материалов.

## 4. Заключение

В рамках *ab initio* метода FLAPW–GGA изучено влияние спин-орбитальных взаимодействий на структурные, электронные и механические свойства кубического ThC.

Обнаружено, что учет SOC практически не влияет на величины рассчитанных структурных параметров ThC, т.е. учетом спин-орбитального взаимодействия при моделировании структурных свойств соединений тория с легкими элементами можно пренебречь.

Наиболее критическим учет SOC становится для теоретического описания квазиостовных Th  $6p$ -состояний, спин-орбитальное расщепление которых (на  $6p_{1/2}$ – $6p_{3/2}$ -компоненты) достигает  $\sim 7 \text{ eV}$ . Гораздо меньший эффект SOC оказывают на состав, энергетическое распределение валентных прифермиевских зон, а также на получаемые в расчетах величины энергий формирования ThC и его параметры упругости: коэффициенты упругости  $C_{ij}$ , модули всестороннего сжатия и сдвига.

## Список литературы

- [1] Handbook of the physics and chemistry of the Actinides / Eds A.J. Freeman, G.H. Lander. North-Holland, Amsterdam (1985).
- [2] G. Robert, A. Pasturel, B. Siberchicot. Phys. Rev. B **68**, 075 109 (2003).
- [3] R. Atta-Fynn, A.K. Ray. Phys. Rev. B **76**, 115 101 (2007).
- [4] R. Atta-Fynn, A.K. Ray. Phys. Rev. B **75**, 195 112 (2007).
- [5] C. Keller. Thorium. Verbindungen mit Edelgasen, Wasserstoff, Sauerstoff. Gmelin Handbuch der anorganischen Chemie. Springer, Berlin–Heidelberg–N. Y. (1978).
- [6] H. Kleykamp. Thorium Carbides. Gmelin Handbook of inorganic and organometallic chemistry. Thorium Supplement. Springer, Berlin (1992).
- [7] R. Benz, A. Naoumidis. Thorium, compounds with nitrogen. Gmelin Handbook of inorganic chemistry. 8th ed. Thorium Supplement. Springer, Berlin (1987).
- [8] И.Р. Шейн, А.Л. Ивановский. ЖСХ **49**, 348 (2008).
- [9] I.R. Shein, K.I. Shein, A.L. Ivanovskii. J. Nucl. Mater. **353**, 19 (2006).
- [10] И.Р. Шейн, К.И. Шейн, А.Л. Ивановский. Письма в ЖТФ **33**, 3, 72 (2007).
- [11] I.S. Lim, G.E. Scuseria. Chem. Phys. Lett. **460**, 137 (2008).
- [12] I.R. Shein, A.L. Ivanovskii. J. Nucl. Mater. **393**, 192 (2009).
- [13] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz. WIEN2k. An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties. Vienna University of Technology, Vienna (2001).
- [14] J.P. Perdew, S. Burke, M. Ernzerhof. Phys. Rev. Lett. **77**, 3865 (1996).

- [15] P.E. Blochl, O. Jepsen, O.K. Anderson. *Phys. Rev. B* **49**, 16 223 (1994).
- [16] J. Kuber, V. Eyert. *Electronic structure calculations in materials science and technology. V. 3A. Electronic and magnetic properties of metals and ceramics / Ed. K.H.J. Buschow. VCH-Verlag, Weinheim (1992). Pt I. P. 1.*
- [17] А.Л. Ивановский, И.Р. Шейн, Н.И. Медведева. *Успехи химии* **77**, 491 (2008).
- [18] V.D. Suetin, I.R. Shein, A.L. Ivanovskii. *J. Phys. Chem. Solids* **70**, 64 (2009).
- [19] Д.В. Суетин, И.Р. Шейн, А.Л. Ивановский. *ЖНХ* **54**, 1503 (2009).
- [20] V.V. Bannikov, I.R. Shein, A.L. Ivanovskii. *Phys. Status Solidi RRL* **3**, 218 (2009).
- [21] А.Л. Ивановский. *Успехи химии* **79**, 328 (2009).
- [22] V.D. Suetin, I.R. Shein, A.L. Ivanovskii. *Physica B* **403**, 2654 (2008).
- [23] J. Kunes, P. Novak, R. Schmid, P. Blaha, K. Schwarz. *Phys. Rev. B* **64**, 153 102 (2001).
- [24] И.Р. Шейн, В.С. Кийко, Ю.Н. Макурин, М.А. Горбунова, А.Л. Ивановский. *ФТТ* **49**, 1015 (2007).
- [25] J. Wang, S. Yip, S.S. Phillpot. *Phys. Rev. Lett.* **71**, 4182 (1993).
- [26] J. Staun Olsen, S. Steenstrup, L. Gerward, U. Benedict, J.P. Itie. *Physica B* **139–140**, 308 (1986).
- [27] S.F. Pugh. *Phil. Mag.* **45**, 833 (1954).