

Динамика решетки и удельная теплоемкость антимонида марганца Mn_2Sb

© В.М. Рыжковский, Т.Д. Соколовский

Институт физики твердого тела и полупроводников Академии наук Белоруссии,
220072 Минск, Белоруссия

(Поступила в Редакцию 24 июня 1997 г.)

Приводятся результаты расчета энергии связи катионов марганца, дисперсных кривых, полного фононного спектра и температурной зависимости решеточной и магнитной составляющих удельной теплоемкости соединения Mn_2Sb .

Антимонид марганца Mn_2Sb кристаллизуется в тетрагональной решетке типа Cu_2Sb ($C38$, пространственная группа $4/nmm$) с двумя структурно неэквивалентными положениями катионов MnI и $MnII$. Соединение является ферримагнетиком ($T_C = 550$ К), что обусловлено антипараллельным упорядочением магнитных моментов ферромагнитных подрешеток MnI и $MnII$. Заряды и магнитные моменты катионов марганца I и II различны и зависят главным образом от ближайшего окружения. Исходя из того, что анионы сурьмы трехвалентны, допуская лишь целочисленные значения зарядов также для катионов марганца и учитывая симметрию анионного окружения двух сортов катионов, можно прийти к выводу [1], что формальной конфигурацией этого соединения является $Mn^+Mn^{2+}Sb$. Атомные магнитные моменты для катионов сорта I и II равны соответственно $2.0 \mu_B$ и $3.8 \mu_B$ согласно [2]. Антимонид марганца является удобным объектом для изучения как структурных, так и магнитных свойств вещества.

В данной работе выполнены расчеты температурной зависимости удельной теплоемкости ферримагнитного кристалла Mn_2Sb с учетом не только решеточной, но и магнитной составляющих. Для определения первой из них были рассчитаны энергия фононов в приближении теории Борна [3] и поправка на ангармонизм колебаний атомов в кристалле. Расчет магнитного вклада в теплоемкость проведен в соответствии с теорией Нееля [4], развитой им для объяснения физических свойств ферритов.

В элементарной ячейке кристалла содержатся две молекулы Mn_2Sb , поэтому согласно динамической теории решетки для каждого значения волнового вектора должно существовать 18 типов нормальных колебаний, которые определяются путем решения системы дифференциальных уравнений движения второго порядка, если известны входящие в эту систему параметры, которые определяют взаимодействие между ионами в кристалле. Чтобы найти эти параметры, мы провели расчеты энергии связи для различных пар ионов с учетом ближайших пяти координационных сфер.

1. Расчет энергии связи катионов марганца

В качестве примера рассмотрим энергию связи пары ближайших катионов марганца сорта I и II. Основной вклад в энергию связи дает кулоновская энергия взаимо-

действия между ядрами и электронами [5]

$$U_c = Z_a Z_b / R + \iint \rho_a \rho_b dv_1 dv_2 / r_{12} - Z_b \int \rho_a dv_1 / r_{1b} - Z_a \int \rho_b dv_2 / r_{2a}, \quad (1)$$

где Z_a, Z_b — заряды ядер катионов a и b ; R — расстояние между центрами катионов; r_{12} — расстояние между электронами 1 и 2; v_1, v_2 — объемы, занятые катионами; ρ_a и ρ_b — электронные плотности катионов, рассчитанные по радиальным волновым функциям электронов, образующих катионы марганца, причем волновые функции найдены самосогласованным методом Хартри–Фока [6].

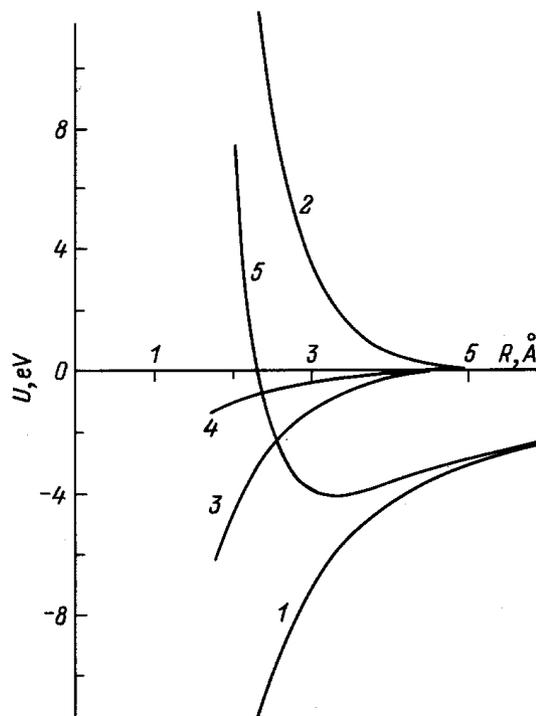


Рис. 1. Энергия связи ионов Mn^+ и Mn^{2+} . 1 — кулоновская энергия, 2 — кинетическая энергия, 3 — корреляционная энергия, 4 — обменная энергия, 5 — полная энергия связи $Mn^+ Mn^{2+}$.

Обменная энергия двух атомов (ионов) определялась в виде

$$U_e = \int [(\rho_a + \rho_b)u_c(\rho_a + \rho_b) - \rho_a u_c(\rho_a) - \rho_b u_c(\rho_b)] dv, \quad (2)$$

где u_c — плотность обменной энергии в приближении электронного газа Блоха–Дирака. Кинетическая и корреляционная энергии вычислялись аналогично (2) с применением соответствующей плотности энергии.

На рис. 1 показана суммарная энергия связи U (кривая 5) и ее слагаемые (кривые 1–4) в зависимости от расстояния между центрами катионов марганца. Как видно из рис. 1 (кривая 5), устойчивое состояние катионов марганца I и II сорта соответствует расстоянию $R_1 \approx 3 \text{ \AA}$, что согласуется с экспериментальными данными по межатомным расстояниям в кристалле.

Введем упрощающее предположение о том, что параметры межатомного взаимодействия теории Борна [3] можно разложить по продольным и поперечным параметрам Делоне [7]

$$A_i = U''(R)_i|_{R=R_0}, \quad B_i = R_i^{-1}U'(R)_i|_{R=R_0}, \quad (3)$$

где R_i — радиус i -й координационной сферы данного иона, A_i , B_i — продольная и поперечная составляющие параметров связи для ионов i -й сферы; $U'(R)$, $U''(R)$ — первая и вторая производные энергии связи для соответствующей пары ионов.

2. Расчет фононного спектра кристалла Mn_2Sb

Условия устойчивости движения ионов в кристалле антимонида марганца приводят к дисперсионным соотношениям

$$|D(\mathbf{q}) - \nu^2 E| = 0, \quad (4)$$

где $D(\mathbf{q})$ — динамическая матрица порядка (18×18) , элементы которой являются тригонометрическими функциями от координат волнового вектора, E — единичная

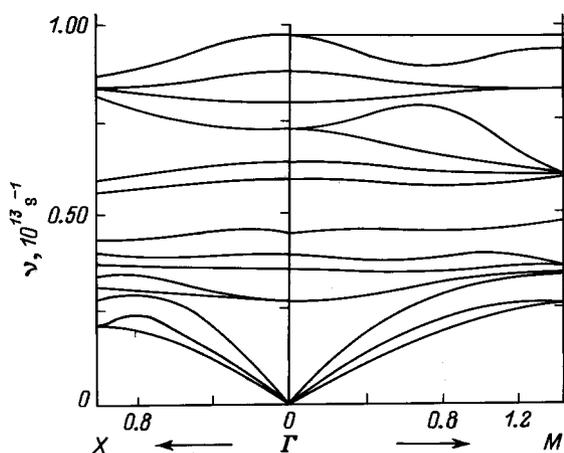


Рис. 2. Кривые дисперсии нормальных колебаний Mn_2Sb в направлениях $[100]$ и $[110]$ первой зоны Бриллюэна.

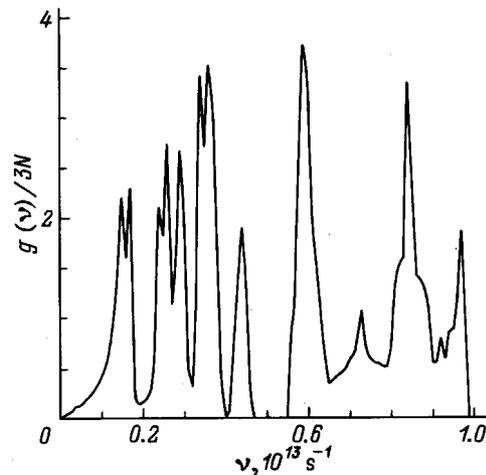


Рис. 3. Полный фононный спектр Mn_2Sb .

матрица порядка (18×18) , ν — частота нормального колебания решетки антимонида марганца. Решая уравнение (4) относительно ν^2 , получаем 18 значений частот нормальных колебаний при всех волновых векторах в элементарной ячейке обратного пространства. В частности, на рис. 2 представлены дисперсионные кривые вдоль двух направлений $[100]$ и $[110]$ высокой симметрии кристалла антимонида марганца. Видно, что отдельные ветви оптических колебаний вырождены, чего нельзя сказать об акустических колебаниях.

Затем методом Блекмана [8] был рассчитан полный фононный спектр антимонида марганца. С этой целью было решено секулярное уравнение (4) на 64 000 узлах элементарной ячейки обратной решетки при тех же условиях, что и кривые дисперсии. В результате без применения сглаживания была найдена функция распределения $g(\nu)$, представленная на рис. 3. Первые три максимума от начала координат соответствуют акустическим колебаниям решетки Mn_2Sb , а остальные описывают оптические колебания.

3. Расчет решеточной теплоемкости Mn_2Sb

Температурная зависимость удельной теплоемкости решетки Mn_2Sb при постоянном объеме определена по формуле

$$C_v = 9R \int_0^{\nu_m} g(\nu)(h\nu/kT)^2 \times \exp(h\nu/kT) / (\exp(h\nu/kT) - 1)^2, \quad (5)$$

где интегрирование проводилось по частоте нормальных колебаний с применением фононного спектра $g(\nu)$.

На рис. 4 кривой 1 показана удельная теплоемкость решетки Mn_2Sb при постоянном объеме, рассчитанная в

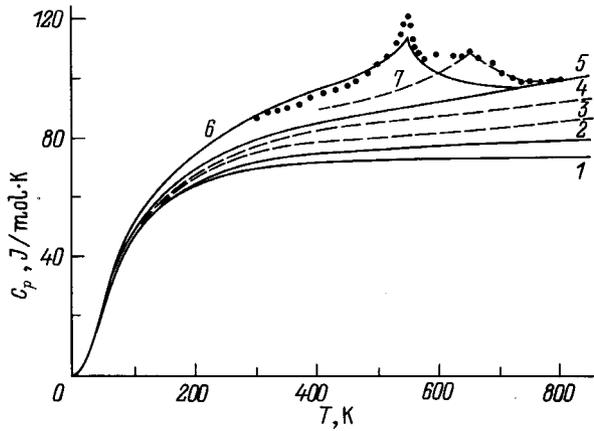


Рис. 4. Удельная теплоемкость Mn_2Sb . 1 — теплоемкость C_v без учета ангармонизма, 2 — теплоемкость C_v с учетом ангармонизма, 3, 4 — C_v из работы [11], 5 — теплоемкость C_p с учетом ангармонизма и электронной составляющей, 6 — теплоемкость C_p с учетом магнитной составляющей Mn_2Sb , 7 — магнитная составляющая теплоемкости $MnSb$.

гармоническом приближении по формуле (5). Кроме того, был проведен расчет вклада ангармонизма колебаний решетки в удельную теплоемкость антимонида марганца. Известно, что ангармонизм первого и второго порядков при сравнительно высоких температурах дает поправку в теплоемкость, прямо пропорциональную абсолютной температуре, причем коэффициент пропорциональности является сложной функцией [9,10] вторых, третьих и четвертых производных энергии связи по расстоянию между центрами ионов кристаллов. Проведенный расчет показал, что коэффициент ангармонизма для Mn_2Sb равен $0.00275 \text{ J/mol} \cdot \text{K}^2$.

Известно, что электронный вклад в удельную теплоемкость в первом приближении также прямо пропорционален абсолютной температуре и при $T = 100 \text{ K}$ составляет $0.42 \text{ J/mol} \cdot \text{K}^2$ [11]. Сумма этих двух поправок в удельную теплоемкость учтена на рис. 4 кривой 2. Удельная теплоемкость решетки антимонида марганца при постоянном давлении C_p вычислена через C_v в соответствии с приближением Грюнайзена

$$C_p = (1 + GT)C_v \quad (6)$$

и представлена на рис. 4 кривой 5.

4. Расчет магнитного вклада в теплоемкость Mn_2Sb

Поскольку соединение Mn_2Sb при температуре $T < T_k = 550 \text{ K}$ является ферромагнетиком, можно применить к его исследованию теорию Нееля [4]. С этой целью в приближении молекулярного поля Вейсса [12] выполним расчет температурной зависимости внутренней магнитной энергии U_M на интервале $0-800 \text{ K}$, вклю-

чая область фазового перехода при 550 K

$$U_M = -0.5(H_1M_1 + H_2M_2), \quad (7)$$

где H_1 — магнитное поле, действующее на катион Mn^{2+} со стороны ближайших к нему катионов Mn^{2+} ; H_2 — магнитное поле ближайших катионов Mn^{2+} , взаимодействующее с катионом Mn^{2+} ; M_1, M_2 — намагниченности подрешеток Mn^{2+} и Mn^{2+} соответственно.

Из теории Нееля следует, что в приближении нулевого внешнего магнитного поля имеет место линейная зависимость между величинами H и M для двух магнитных подрешеток в форме

$$\begin{aligned} H_1 &= \Gamma_{11}M_1 + \Gamma_{12}M_2, \\ H_2 &= \Gamma_{12}M_1 + \Gamma_{22}M_2, \end{aligned} \quad (8)$$

где Γ_{ij} — коэффициенты молекулярного поля Вейсса, определяемые с помощью равенства

$$\Gamma_{ij} = 2Z_{ij}J_{ij}/(N_jg_i g_j \mu_B), \quad (i, j = 1, 2), \quad (9)$$

Z_{ij} — число ближайших катионов подрешетки j катиона i , N_j — число катионов j в решетке, J_{ij} — обменные интегралы взаимодействия катионов i и j .

Исходя из того что катионы одной подрешетки имеют равные магнитные моменты, справедливы следующие уравнения:

$$\begin{aligned} M_1 &= A_1 B_s(C_1 H_1 / T), \\ M_2 &= A_2 B_s(C_2 H_2 / T), \end{aligned} \quad (10)$$

где $B_s(x)$ — функция Бриллюэна.

Используем итерационный метод для совместного решения систем уравнений (8) и (10). В результате получаем самосогласованные значения спонтанной намагниченности и соответствующие им магнитные поля подрешеток H_1, H_2 в зависимости от температуры. Это позволяет вычислить внутреннюю магнитную энергию U_M по формуле (7), а затем и удельную магнитную теплоемкость в виде

$$C_M = dU_M(T)/dT. \quad (11)$$

На рис. 4 кривой 6 показана рассчитанная нами суммарная теплоемкость Mn_2Sb в зависимости от температуры. Экспериментальные данные [11] обозначены точками.

Как видно, экспериментальная кривая $C_p = f(T)$ при $T > T_C$ существенно отличается от расчетной для Mn_2Sb . Наблюдаемый характер ее изменения можно объяснить, если принять во внимание особенности кристаллохимического состояния пниктидов марганца со структурой Cu_2Sb [13]. Стехиометрический состав соединения Mn_2Sb (δ -фаза) реализуется только при высоких температурах ($T \cong 1000 \text{ K}$). При $T = 300 \text{ K}$ стабильной является δ -фаза с избытком катионной компоненты. Поэтому закаленный от 1100 K образец Mn_2Sb (δ -фаза) при комнатной температуре находится в термодинамически

неравновесном состоянии и при нагревании изменяет свой состав с выделением избыточной ферромагнитной ε -фазы никельарсенидного структурного типа, которая, имея более высокую температуру магнитного разупорядочения, дает свой вклад в магнитную составляющую теплоемкости при $T > T_C = 550$ К.

Для количественного подтверждения такого объяснения мы дополнительно произвели расчет магнитной теплоемкости соединения $MnSb$ (ε -фаза) с использованием приближений теории молекулярного поля. Так как в ферромагнетике магнитные подрешетки тождественны, для расчета могут быть применены формулы (7)–(11) при соблюдении равенства коэффициентов молекулярного поля ($\Gamma_{11} = \Gamma_{12} = \Gamma_{22}$), а также намагниченностей ($M_1 = M_2$) и магнитных полей ($H_1 = H_2$) с соответствующим учетом знаков взаимодействий. Результаты расчета представлены штриховой кривой 7 на рис. 4.

Из этого рисунка видно, что экспериментальная зависимость $C_p = f(T)$ в температурном диапазоне 500–750 К может быть описана как суперпозиция магнитных составляющих теплоемкостей δ - и ε -фаз, полученных из расчета.

Таким образом, последовательное проведение расчетов не только динамических характеристик кристаллической решетки, но также и магнитных свойств кристалла Mn_2Sb позволило теоретически определить температурную зависимость теплоемкости соединения Mn_2Sb , которая удовлетворительно согласуется с соответствующими экспериментальными данными. Это подтверждает адекватность выбранной модели и характера температурных кристаллохимических изменений в пниктидах марганца структурного типа Cu_2Sb [13], установленных методами магнитометрии, рентгенографии и термографии.

Список литературы

- [1] Дж.Б. Гуденаф. Магнетизм и химическая связь / Пер. с англ. под ред. Б.Е. Левина и С.С. Горелика. Металлургия, М. (1968). 325 с.
- [2] Н.Н. Сирота, В.М. Рьжковский. ФТТ **16**, 9, 2643 (1974).
- [3] М. Борн, К. Хуанг. Динамическая теория кристаллических решеток. Иностран. лит., М. (1958). 485 с.
- [4] M.L. Neel. Ann. de Phys. **3**, 1, 137 (1948).
- [5] R.G. Gordon, Y.S. Kim. J. Chem. Phys. **56**, 6, 3122 (1972).
- [6] Методы расчета электронной структуры атомов и молекул. Сб. статей. Изд-во ЛГУ, Л. (1975). 204 с.
- [7] J. de Launay. Sol. Stat. Phys. **2**, 1, 219 (1956).
- [8] M. Blackmann. Proc. Roy. Soc. Lond. **A148**, 2, 384 (1934); **A149**, 1, 117 (1935).
- [9] Г. Лейбфрид, В. Людвиг. Теория ангармонических эффектов в кристаллах. Иностран. лит., М. (1963). 231 с.
- [10] Т.Д. Соколовский. Изв. АН Беларуси. Сер. физ.-мат. наук, **1**, 97 (1988).
- [11] N.E. Askheim, F. Gronvold. J. Chem. Thermodynam. **1**, 1, 153 (1969).
- [12] Дж. Смарт. Эффективное поле в теории магнетизма. Мир, М. (1968). 271 с.
- [13] В.М. Рьжковский, В.П. Дымонт, И.Л. Пашковский. Докл. АН Беларуси **40**, 2, 64 (1996).