

Зонная структура и магнитные свойства антиперовскитов $M_3M'C$ ($M = Mn, Fe; M' = Zn, Al, Ga, Sn$)

© А.Л. Ивановский, Р.Ф. Сабирянов, А.Н. Сказкин

Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук,
620219 Екатеринбург, Россия

(Поступила в Редакцию 3 февраля 1998 г.)

Неэмпирическим самосогласованным методом ЛМТО–ПАС исследована электронная энергетическая структура кубических антиперовскитов $M_3M'C$ ($M = Mn, Fe; M' = Zn, Al, Ga, Sn$) в ферромагнитном состоянии, определены величины локальных магнитных моментов на атомах. Результаты сопоставлены с предшествующими расчетами и имеющимся экспериментом.

Тройные карбидные фазы $M_3M'C$, образованные с участием d -металлов VII a -, VIII a -подгрупп (M) и непереходных элементов III b –VI b -подгрупп (M'), имеют простую кубическую структуру типа антиперовскита [1]. Будучи в области повышенных температур парамагнетиками паулиевского типа, ряд перовскитоподобных карбидов при низких температурах испытывает тетрагональные решеточные искажения и проявляет магнитные свойства, отвечающие образованию нескольких возможных типов магнитных структур [2–7].

Известен ряд работ по изучению электронных и магнитных свойств отдельных представителей упомянутой группы тернарных карбидов методами квантовой теории. В рамках полуколичественной модели электронного спектра $M_3M'C$ предполагалось [8] наличие на распределении плотности состояний (ПС) выраженного резонанса вблизи E_F , в составе которого доминируют функции p -симметрии. Позже были выполнены численные расчеты зонной структуры некоторых антиперовскитов $Mn_3M'C$ ($M' = Zn, Ga, In, Sn$) [9–13], Mn_3AlC , Fe_3AlC [14]. Для ряда кристаллов (Mn_3GaC [9,13], Mn_3InC и Mn_3SnC [12]) рассмотрены также эффекты спиновой поляризации. Систематическое исследование структуры энергетических зон, зарядовых распределений и природы межатомных взаимодействий в тернарных перовскитоподобных карбидах марганца и железа $M_3M'C$ ($M = Mn, Fe; M' = Zn, Al, Ga, Sn$) проведено недавно [15] в рамках самосогласованного метода линейных muffin-tin-орбиталей в приближении атомных сфер (ЛМТО–ПАС). Предполагалось немагнитное (высокотемпературное) состояние кристаллов. Анализ состава прифермиевских зон с позиций модели Стонера показал [15], что все рассмотренные карбиды (за исключением Fe_3SnC) могут являться устойчивыми ферромагнетиками.

В настоящей работе приводятся результаты зонных расчетов кубических антиперовскитов $M_3M'C$ ($M = Mn, Fe; M' = Zn, Al, Ga, Sn$) в ферромагнитном состоянии с использованием метода ЛМТО–ПАС. Структурные постоянные, радиусы атомных сфер соответствовали принятым нами ранее в немагнитных расчетах [15].

Результаты представлены в табл. 1, 2 и на рис. 1, 2. Получаемые в настоящих расчетах распределения электронных состояний рассмотрим на примере двух фаз — алюмокарбидов Fe и Mn (рис. 1, 2) — и сравним с результатами вычислений их электронного энергетического спектра (ЭЭС) методом ЛМТО–ПАС в немагнитном варианте [15]. Совмещение в единой шкале плотностей состояний (ПС) атомов-компонентов Fe_3AlC (рис. 2) указывает на образование единой валентной полосы, в области нижнего края которой (в интервале $-(0.61-0.36)Ry$) доминируют $C2p$ -состояния с примесью $Al3s$ -, p -, d - и $Fe3d$ -функций. $Al3p$ -, $3d$ -состояния образуют подполосу с шириной $\sim 0.21 Ry$, прифермиевская область содержит вклады преимущественно $Fe3s$ -, $4s$ -состояний. Аналогичная энергетическая последовательность присуща валентным состояниям Mn_3AlC (рис. 1), а некоторые различия в протяженности отдельных гибридных подполос связаны с увеличением межатомного расстояния с 3.78 (Fe_3AlC) до 3.86 Å (Mn_3AlC), повторяя таковые результаты для немагнитного расчета [15]. Для остальных рассмотренных нами антиперовскитов их ЭЭС снова соответствует данным немагнитных ЛМТО–ПАС-вычислений (см. [15], где подробно анализируются основные тенденции изменения спектра тернарных карбидов в зависимости от состава M - и M' -подрешеток).

Как следует из рис. 1, 2, учет ферромагнитного упорядочения соответствует энергетическому расщеплению двух спиновых подсистем и наиболее отчетливо прослеживается для высокэнергетической (прифермиевской) области делокализованных состояний переходного ме-

Таблица 1. Магнитные моменты (μ_B) на атомах Mn_3GaC в ферромагнитном состоянии: расчеты и эксперимент

Mn	Ga	C	Метод
1.36	-0.061	-0.106	ЛМТО–ПАС (наш расчет)
1.38	-0.008	-0.12	ППВ* [10]
1.39	–	–	ЛМТО–ПАС [13]
1.3 ± 0.1	–	–	Эксперимент [3]

* ППВ — метод присоединенных плоских волн.

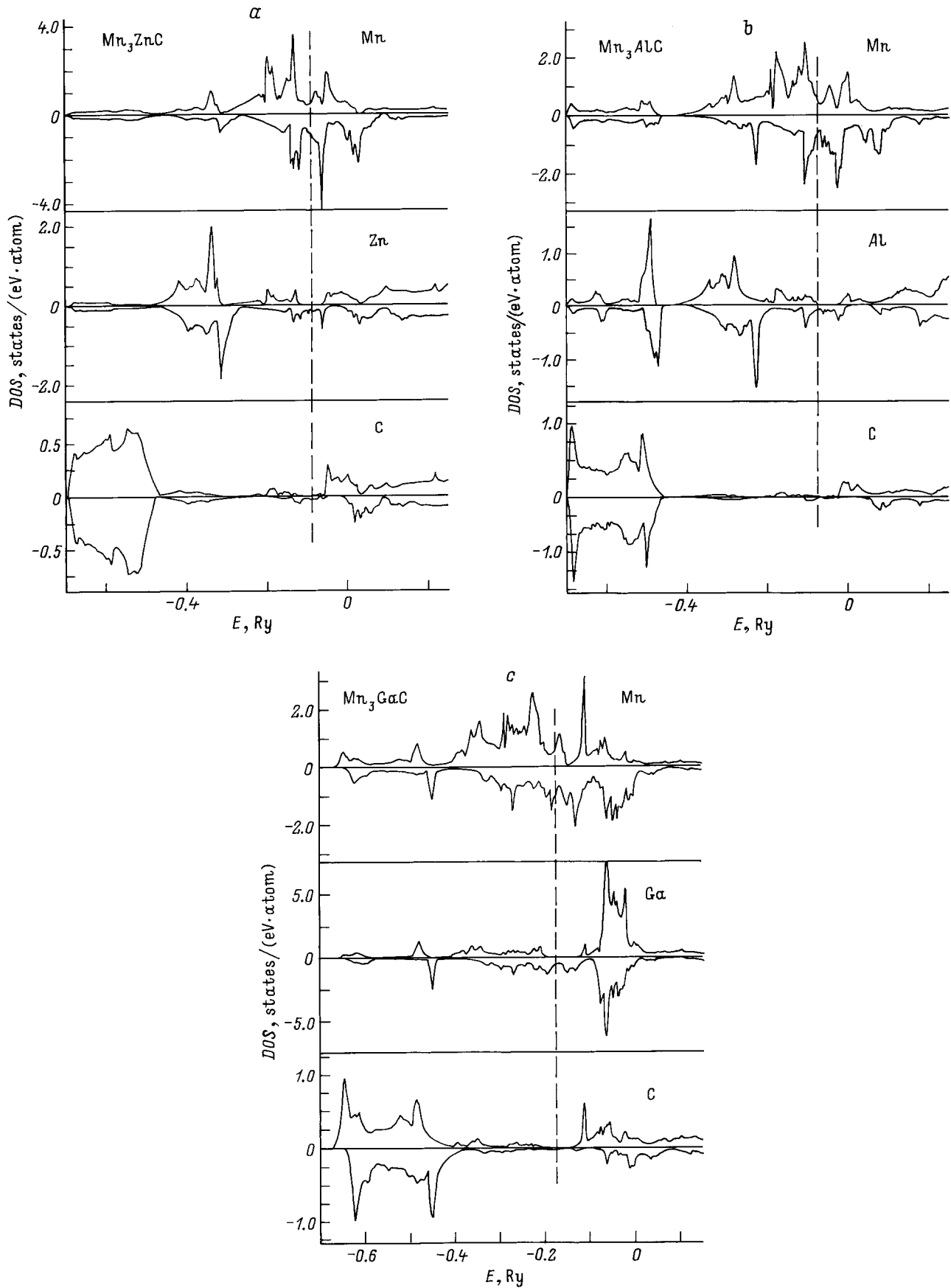


Рис. 1. Локальные плотности спиновых состояний кубических антиперовскитов Mn_3ZnC , Mn_3AlC и Mn_3GaC в ферромагнитном состоянии.

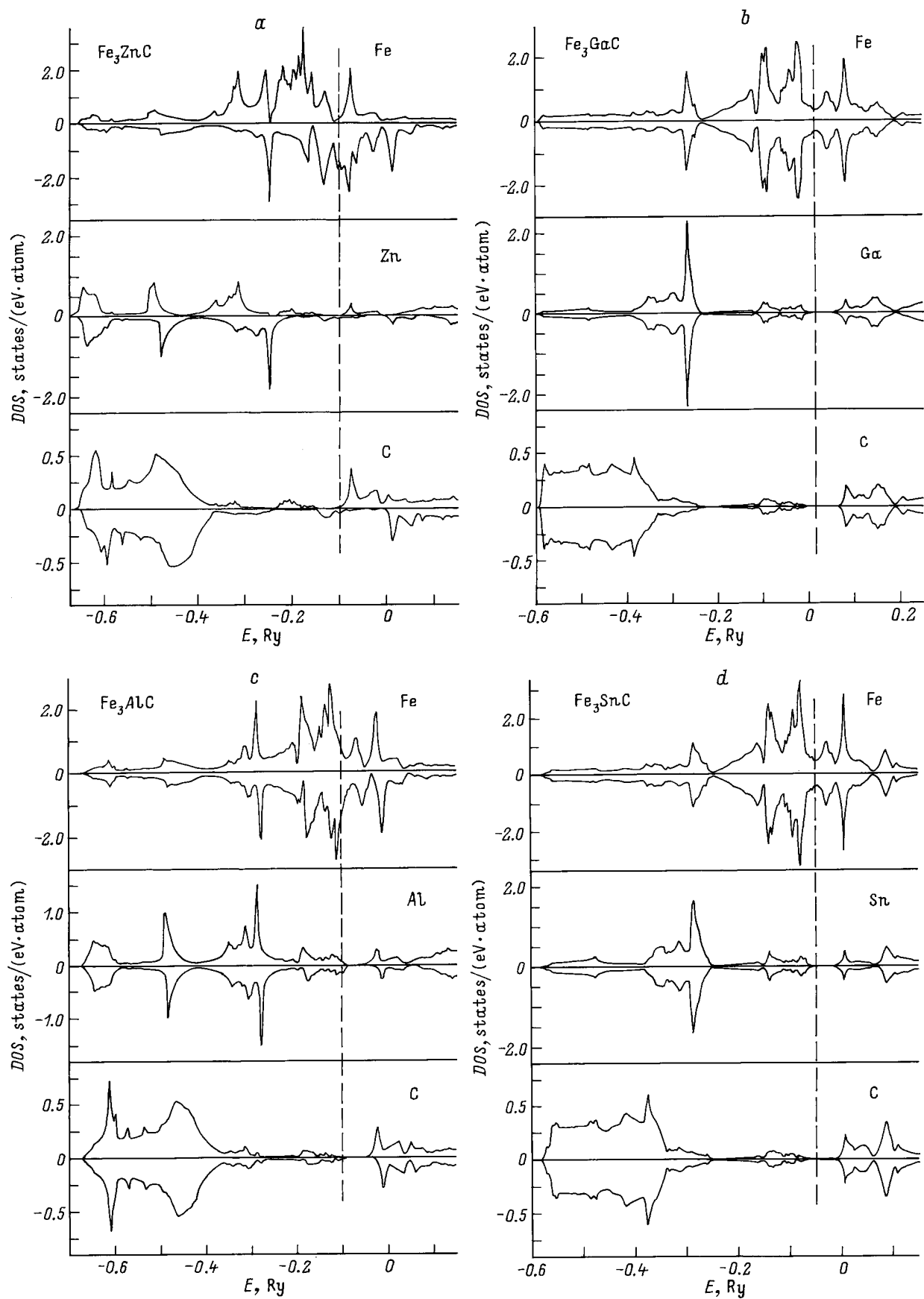


Рис. 2. Локальные плотности спиновых состояний кубических антиперовскитов Fe_3ZnC , Fe_3AlC , Fe_3GaC , Fe_3SnC в ферромагнитном состоянии.

Таблица 2. Магнитные моменты (μ_B) на атомах кубических антиперовскитов $M_3M'C$ в ферромагнитном состоянии: ЛМТО–ПАС-расчеты

Соединение	Mn	M'	C	Соединение	Fe	M'	C
Mn_3ZnC	1.163	-0.051	-0.054	Fe_3ZnC	0.943	-0.001	-0.003
Mn_3AlC	0.952	-0.044	-0.085	Fe_3AlC	0.156	-0.001	-0.002
Mn_3GaC	1.361	-0.061	-0.106	Fe_3GaC		Немагнитный	
				Fe_3SnC		Немагнитный	

талла, определяя также заметные различия распределений парциальных состояний нижнего края полосы проводимости в случае ферромагнитного спинового порядка и немагнитного состояния [15].

Локальные магнитные моменты (ЛММ) на атомах (для Mn_3GaC) приводятся в табл. 1 в сравнении с имеющимися расчетными значениями и экспериментом по магнитной восприимчивости [3], данные этой таблицы свидетельствуют об их хорошем соответствии. ЛММ на атомах-компонентах всех рассмотренных тернарных антиперовскитов приведены в табл. 2. Как видно, величины ЛММ изменяются в широком интервале значений и не могут быть интерпретированы с позиций упрощенной модели жесткой полосы [8] с учетом лишь степени заполнения подполос (электронной концентрации), а форма распределения спиновой ПС и величина ЛММ будут определяться в каждом конкретном случае индивидуальным типом гибридизации внешних волновых функций отдельных центров, образующих кристалл.

Подчеркнем, что проведенные нами расчеты фиксируют ферромагнитное состояние идеальных комплектов кубических систем. Полученные результаты служат основой для дальнейших неэмпирических исследований возможных трансформаций спинового порядка, который может зависеть от состава фазы (наличия примесей, вакансий) кристаллических искажений (например, при структурных фазовых переходах, известных для ряда антиперовскитов в определенных температурных интервалах, см. обзор [16]), определяться эффектом энергетической конкуренции между различными типами спинового упорядочения, а также реагировать на внешние воздействия на образец (например, вследствие термобарической обработки).

Расчеты энергетических зон тернарных карбидов со структурой антиперовскита с альтернативными мотивами магнитного порядка в настоящее время проводятся.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 96-03-32037).

Список литературы

- [1] Дж. Гольдшмидт. Сплавы внедрения. Мир, М. (1971). Т. 1. С. 263–273.
- [2] A. Kenmotsu, T. Shinohara, H. Watanabe. *J. Phys. Soc. Jap.* **32**, 2, 377 (1972).
- [3] D. Fruchart, E.F. Bertaut. *J. Phys. Soc. Jap.* **44**, 3, 781 (1978).
- [4] D. Fruchart, E.F. Bertaut, F. Sayetat, M. NasrEddine, R. Fruchart, J. Senateur. *Solid State Commun.* **8**, 2, 91 (1970).
- [5] L. Khoi, E. Fruchart, R. Fruchart. *Solid State Commun.* **8**, 1, 49 (1972).
- [6] T. Kaneko, T. Kanomata, K. Shirakava. *Phys. Soc. Jap.* **56**, 4, 4047 (1987).
- [7] T. Kanomata, T. Kaneko, Y. Nakagawa. *J. Sol. Stat. Chem.* **96**, 2, 451 (1992).
- [8] J.P. Jardin, J. Labbe. *J. Sol. Stat. Chem.* **46**, 3, 275 (1983).
- [9] K. Motizuki, H. Nagai, T. Tanimoto. *J. de Phys.* **49**, 12, C8-161 (1988).
- [10] K. Motizuki, H. Nagai. *J. Phys. C: Sol. Stat. Phys.* **21**, 5, 5251 (1988).
- [11] M. Shirai, Y. Ohata, N. Suzuki, K. Motizuki. *Jap. J. Appl. Phys.* **32**, Suppl. 32-3, 250 (1993).
- [12] S. Ishida, S. Fujii, M. Maeda, S. Asano. *Ibid.* P. 248.
- [13] S. Ishida, S. Fujii, A. Swabe, S. Asano. *Ibid.* P. 282.
- [14] А.Л. Ивановский, И.С. Елфимов, А.Н. Сказкин, В.М. Жуковский, Г.П. Швейкин. *ФТТ* **37**, 12, 3738 (1995).
- [15] А.Л. Ивановский. *ЖНХ* **41**, 4, 650 (1996).
- [16] А.Л. Ивановский, А.И. Гусев, Г.П. Швейкин. *Квантовая химия в материаловедении. Тройные карбиды и нитриды переходных металлов и элементов ПБ-, IVБ-подгрупп.* Изд-во УрО РАН, Екатеринбург (1996). 340 с.