

# ЗОННАЯ СТРУКТУРА ПАРАМАГНИТНЫХ ПЕРОВСКИТОПОДОБНЫХ АЛЮМОКАРБИДОВ МАРГАНЦА И ЖЕЛЕЗА

*А.Л.Ивановский, И.С.Елфимов, А.А.Сказкин,  
В.М.Жуковский, Г.П.Швейкин*

Институт химии твердого тела Уральского отделения  
Российской академии наук,  
620219, Екатеринбург, Россия  
(Поступило в Редакцию 3 мая 1995 г.)

Кубические перовскитоподобные карбиды состава  $M_3M'C$  ( $M$  — переходные металлы VIIa, VIIb подгрупп,  $M'$  — непереходные металлы) привлекают внимание прежде всего с точки зрения изучения природы магнитного упорядочения и структурных фазовых переходов  $[1-5]$ .

Первичная трактовка известной температурной нестабильности магнитной структуры и наблюдаемых тетрагональных искажений ГЦК-решетки тройных карбидов (на основе Mn) проводилась в рамках качественной модели зонной структуры  $Mn_3M'C$   $[6]$ , постулирующей наличие в прифермиевской области энергетического спектра кристалла сингулярности на профиле распределения плотности состояний (ПС). Предполагалось также  $[6]$ , что пик ПС вблизи уровня Ферми ( $E_F$ ) сформирован вкладами  $p$ -состояний углерода и  $d$ -состояний Mn.

В выполненных в последнее время  $[7-11]$  расчетах зонной структуры  $Mn_3M'C$  ( $M' = Zn, Ga, In, Sn$ ) линейризованным методом присоединенных плоских волн (ЛППВ)  $[7,8,11]$  и  $Mn_3M'C$  ( $M' = Ga, In, Sn$ )  $[9,10]$  линейризованным методом «muffin-tin» орбиталей (ЛМТО) однозначно установлено значительное энергетическое расщепление  $d$ - и  $p$ -подобных подзон Mn и C. Теоретические оценки локального магнетизма, энергий переходов из ферро- в антиферромагнитное состояние (в зависимости от давления), оказавшиеся в хорошем согласии с имеющимся экспериментом  $[2-5]$ , свидетельствуют, что данные эффекты обусловлены прежде всего спиновым упорядочением электронной подсистемы  $d$ -состояний марганца.

В данной работе предприняты неэмпирические самосогласованные расчеты зонной структуры типичных представителей обсуждаемой группы карбидов —  $Mn_3AlC$  и  $Fe_3AlC$ , сведения об электронном спектре которых в литературе отсутствуют.

Вычисления проведены методом ЛМТО  $[12]$ ; параметры решетки соответствовали приводимым в  $[1]$ .

На рис. 1, 2 приведены полные и локальные ПС (ППС, ЛПС) немагнитных  $Mn_3AlC$  и  $Fe_3AlC$ , соответственно. Видно, что спектр занятых состояний алюмокарбида Mn содержит три энергетически разделенных полосы, нижняя из которых имеет квазиостовый тип и составлена преимущественно C  $2s$ -состояниями. Следующая по энергии зона (шириной  $\sim 0.24 Ry$ ) включает гибридные C  $2p$ —Mn  $3d$ -состояния

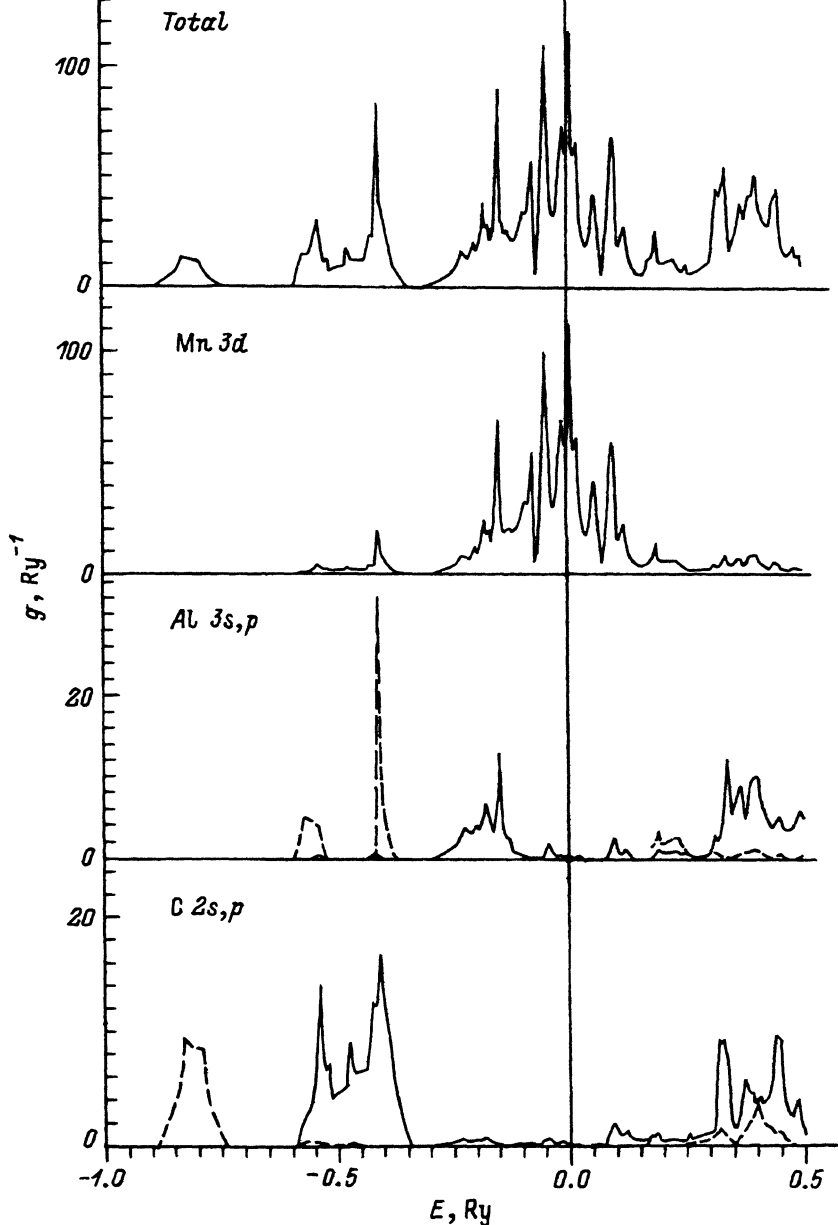


Рис. 1. Полная и локальные ПС  $Mn_3AlC$ .

с примесями Al  $3s, 3p$ -функций. Нижний край верхней занятой полосы металлического типа распределением Al  $3p$ -функций; особенности же тонкой структуры ППС вблизи  $E_F$  обусловлены распределением Mn  $3d$ -состояний. Уместно отметить, что в энергетическую область данной полосы вносят определенный вклад также Al  $3d$ -состояния, частично заселяющиеся в кристалле (табл. 1,2). Полученная зонная структура резко отлична от предлагаемой в модели [6].

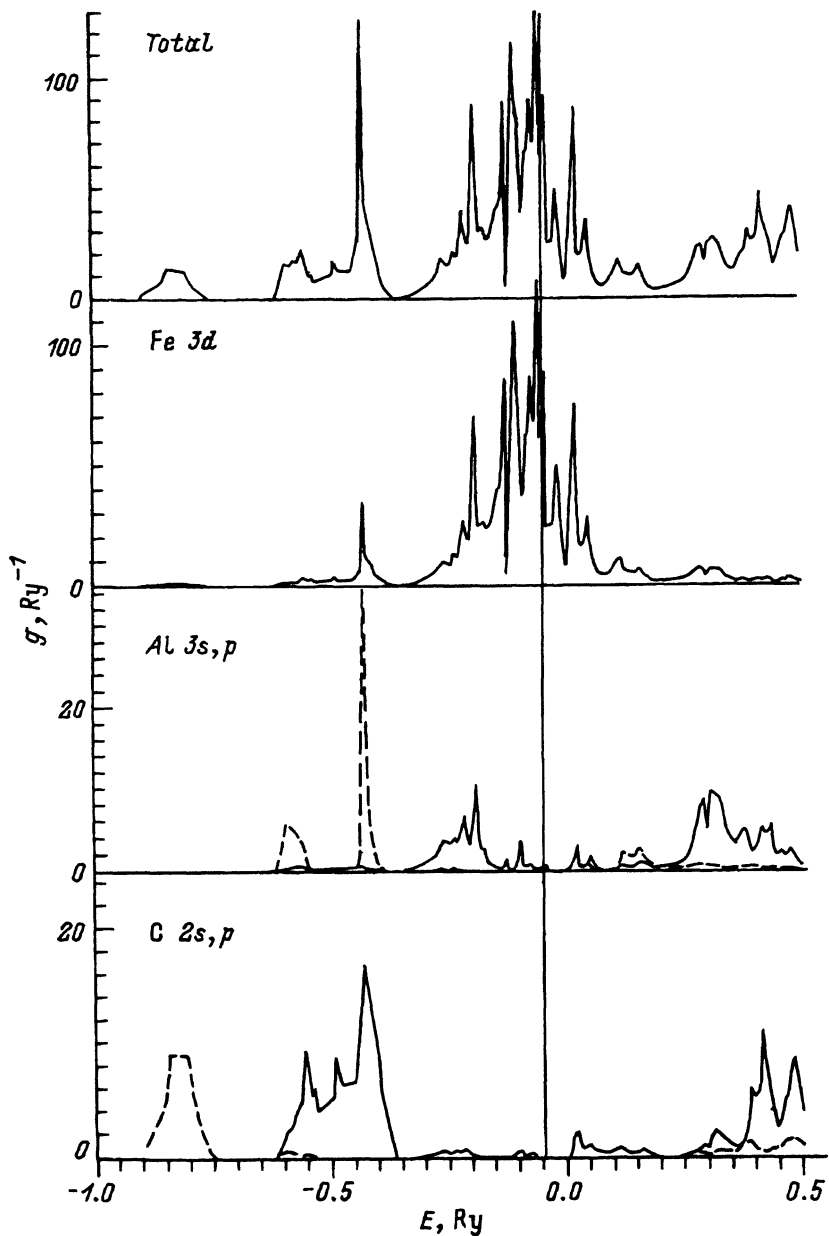


Рис. 2. Полная и локальные ПС  $\text{Fe}_3\text{AlC}$ .

Аналогичные выводы следуют из анализа структуры зон  $\text{Fe}_3\text{AlC}$ , рис. 2. Уменьшение параметра решетки при переходе от  $\text{Mn}_3\text{AlC}$  к  $\text{Fe}_3\text{AlC}$  (с 3.86 до 3.78 Å) приводит к росту энергетического расщепления связывающих и антисвязывающих С 2*p*, Al 3*p*-подобных зон (на ~0.11 и ~0.07 Ry соответственно) и увеличению вклада Fe 3*d*-состояний в область С 2*p*-зоны (усиление локальных гибридных *p*-*d*-взаимодействий). Наиболее заметные различия между двумя алю-

Таблица 1

Полные ( $N(E_F)$ ) ( $\text{Ry}^{-1}$ ) и парциальные плотности состояний ( $\text{Ry}^{-1}$ ) на уровне Ферми для  $\text{Mn}_3\text{AlC}$ ,  $\text{Fe}_3\text{AlC}$  и  $\text{Mn}_3\text{GaC}$

| Карбид       | $\text{Mn}_3\text{AlC}$ | $\text{Fe}_3\text{AlC}$ | $\text{Mn}_3\text{GaC}$ |
|--------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| $N(E_F)$     | 149.61                  | 166.32                  | 138.14                  |
| (Mn, Fe) $s$ | 1.04                    | 0.70                    | 1.78                    |
| (Mn, Fe) $p$ | 1.58                    | 3.64                    | 1.43                    |
| (Mn, Fe) $d$ | 144.75                  | 157.42                  | 134.14                  |
| (Al, Ga) $s$ | 0.05                    | 0.72                    | 0.03                    |
| (Al, Ga) $p$ | 0.45                    | 1.14                    | 0.30                    |
| (Al, Ga) $d$ | 1.46                    | 1.44                    | 0.00                    |
| C $2s$       | 0.00                    | 0.02                    | 0.03                    |
| C $2p$       | 0.28                    | 0.24                    | 0.43                    |

мокарбидами, которые должны оказывать основное влияние на комплекс их электромагнитных свойств, связаны со структурой и степенью заполнения прифермиевских зон, сформированных  $d$ -состояниями переходных металлов. Рост концентрации электронов (на  $3e$  при переходе  $\text{Mn}_3\text{AlC} \rightarrow \text{Fe}_3\text{AlC}$ ) приводит к частичному заполнению делокализованных состояний. При этом  $E_F$  смещается с нижнего края наиболее интенсивного резонанса ПС в область локального минимума ПС, с некоторым возрастанием плотности состояний на уровне Ферми, табл. 1, что может свидетельствовать, в частности, о большей устойчивости парамагнитного состояния алюмокарбидной фазы на основе марганца.

Таблица 2

Парциальные заряды в muffin-tin сферах ( $q, e$ ) и разность зарядов атомов в кристалле и свободном состоянии ( $\Delta q, e$ ) для  $\text{Mn}_3\text{AlC}$ ,  $\text{Fe}_3\text{AlC}$ ,  $\text{Mn}_3\text{GaC}$

| Карбид                    | $\text{Mn}_3\text{AlC}$ | $\text{Fe}_3\text{AlC}$ | $\text{Mn}_3\text{GaC}$ |
|---------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| $q(\text{Mn, Fe}; s)$     | 1.67                    | 1.70                    | 1.60                    |
| $q(\text{Mn, Fe}; p)$     | 1.97                    | 1.96                    | 1.92                    |
| $q(\text{Mn, Fe}; d)$     | 3.15                    | 4.16                    | 3.22                    |
| $\Delta q(\text{Mn, Fe})$ | 0.22                    | 0.17                    | 0.27                    |
| $q(\text{Al, Ga}; s)$     | 1.24                    | 1.24                    | 1.47                    |
| $q(\text{Al, Ga}; p)$     | 1.39                    | 1.28                    | 1.52                    |
| $q(\text{Al, Ga}; d)$     | 0.23                    | 0.23                    | 0.00                    |
| $\Delta q(\text{Al, Ga})$ | 0.14                    | 0.25                    | 0.01                    |
| $q(\text{C } 2s)$         | 1.42                    | 1.42                    | 1.43                    |
| $q(\text{C } 2p)$         | 3.39                    | 3.35                    | 3.38                    |
| $\Delta q(\text{C})$      | -0.81                   | -0.77                   | -0.81                   |

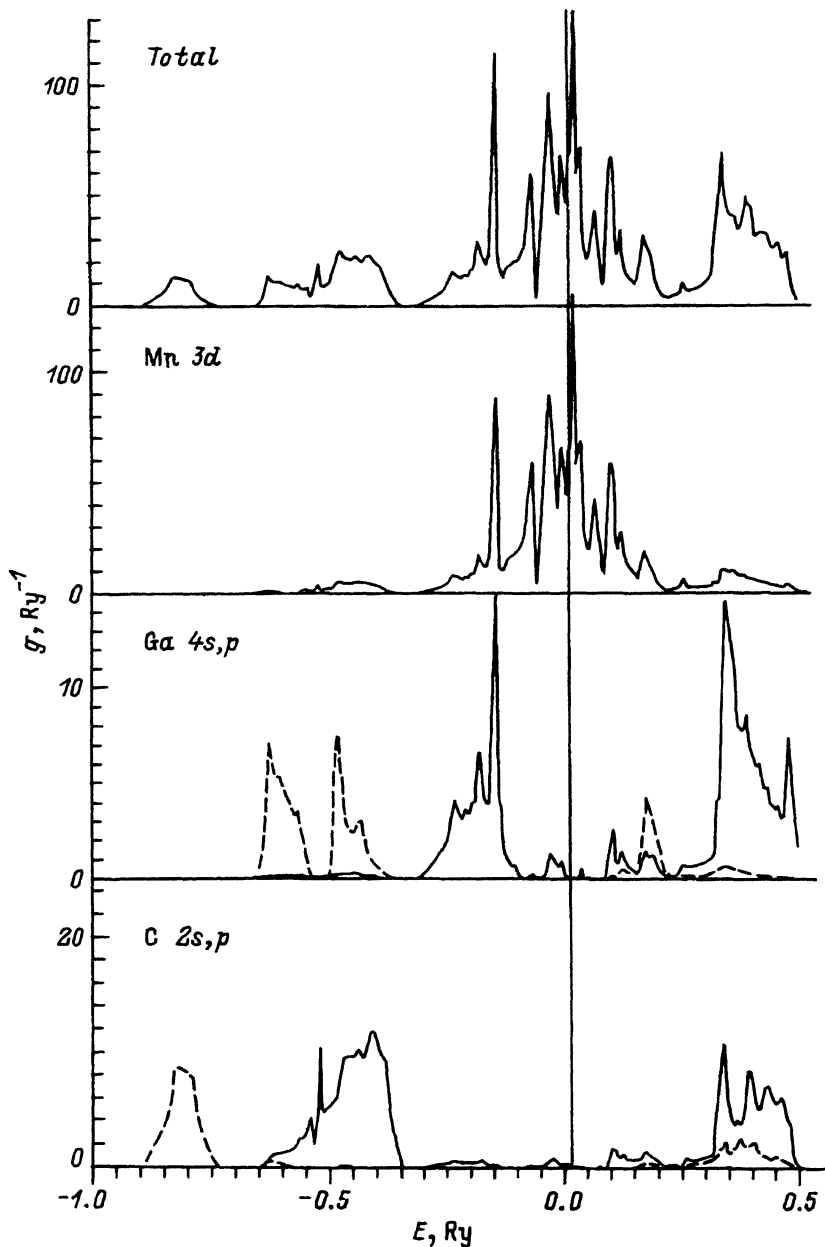


Рис. 3. Полная и локальные ПС  $Mn_3GaC$ .

Для оценки степени зарядовой поляризации в алюмокарбидах проведены расчеты разности зарядовой плотности атомов в свободном состоянии и зарядов их «muffin-tin» сфере в составе кристаллов, табл. 2. Видно, что во всех случаях происходит зарядовый транспорт в направлении металл-углерод, как и в случае бинарных карбидов [13]. Наблюдается аналогия и между относительными величинами эффектив-

ных зарядов переходный металл/углерод в тройных и двойных карбидах: с ростом порядкового номера металла (по периоду) величина зарядового переноса уменьшается.

Для описания роли непереходного металла в формировании электронного спектра перовскитоподобных карбидов был проведен также расчет  $Mn_3GaC$ , изоструктурного и изоэлектронного  $Mn_3AlC$ . Сопоставление полученных данных с результатами ЛППВ-вычислений немагнитного  $Mn_3GaC$  [7,8] показывает их хорошее соответствие. Некоторые несовпадения значений параметров спектров, (в частности величин  $N(E_F)$ :  $116 \text{ Ry}^{-1}$  — ЛППВ [7] и  $138 \text{ Ry}^{-1}$  — ЛМТО-расчет) следует отнести прежде всего на счет различий решеточных постоянных, использованных в [7] и в данной работе.

Из рис. 3 видно, что для  $Mn_3GaC$  наблюдается значительно большая дисперсия Ga  $4s$ -зоны, обуславливающая уменьшение (на  $\sim 0.06 \text{ Ry}$ ) запрещенной щели между C  $2s$ - и гибридной  $p-d$ -зоной, тогда как структура ПС в прифермиевской области определяется, как и для  $Mn_3AlC$ , распределением Mn  $3d$ -состояний (табл. 1). Весьма близкими оказываются и значения  $N(E_F)$ :  $149 \text{ Ry}^{-1}$  ( $Mn_3AlC$ ) и  $138 \text{ Ry}^{-1}$  ( $Mn_3GaC$ ).

Из проведенного рассмотрения ясно, что описание магнитных эффектов для рассмотренных алюмокарбидов, как и для других перовскитоподобных карбидов (нитридов), требует прежде всего корректного учета спинового расщепления  $d$ -подобных зон переходных металлов. Указанные расчеты в настоящее время выполняются.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 93-03-04939).

#### Список литературы

- [1] Гольдшмидт Дж. Сплавы внедрения. М. (1971). Т. 1. С. 263–273.
- [2] Fruchart D., Bertaut E.F., Sayetat F., Nasr Eddine M., Fruchart R., Senateur J.P. Solid State Commun. 8, 2, 91 (1970).
- [3] Khoi L.D., Fruchart E., Fruchart R. Solid State Commun. 8, 1, 49 (1970).
- [4] Kenmotsu A., Shinohara T., Watanabe T. J. Phys. Soc. Jap. 32, 2, 377 (1972).
- [5] Fruchart D., Bertaut E.F. J. Phys. Soc. Jap. 44, 3, 781 (1978).
- [6] Jardin J.P., Labbe J. J. Sol. Stat. Chem. 46, 3, 275 (1983).
- [7] Motizuki K., Nagai H. // J. Phys. C: Sol. Stat. Phys. 21, 5, 5251 (1988).
- [8] Motizuki K., Nagai H., Tanimoto T. J. de Physique. 49, 12 C8-161 (1988).
- [9] Ishida S., Fujii S., Maeda M., Asano S. Jpn. J. Appl. Phys. 32, suppl. 32-3, 248 (1993).
- [10] Ishida S., Fujii S., Sawabe A., Asano S. Jpn. J. Appl. Phys. 32, suppl. 32-3, 282 (1993).
- [11] Shirai M., Ohata Y., Suzuki N., Motizuki K. Jpn. J. Appl. Phys. 32, suppl. 32-3, 250 (1993).
- [12] Skriver H. The LMTO Method. Springer. Berlin–Heidelberg–N.Y.–Tokio (1984).
- [13] Ивановский А.Л., Жуков В.П., Губанов В.А. Электронное строение тугоплавких карбидов и нитридов переходных металлов. М. (1990). 221 с.