

Зонная структура, упругие, магнитные свойства и стабильность антиперовскитов $MCNi_3$ ($M = Y-Ag$) по данным расчетов FLAPW-GGA

© В.В. Банников, И.Р. Шеин, А.Л. Ивановский

Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук,
620041 Екатеринбург, Россия

E-mail: bannikov@ihim.uran.ru

(Поступила в Редакцию 23 ноября 2006 г.)

С использованием полнопотенциального линейного метода присоединенных плоских волн (FLAPW, код WIEN2k) выполнены расчеты зонной структуры, упругих, магнитных характеристик и рассмотрены особенности межатомных взаимодействий для семейства тройных карбидов со структурой антиперовскита $MCNi_3$, где $M = Y, Zr, \dots Ag$ (всего девять фаз). На основе расчетов энергий формирования $MCNi_3$ из простых элементов (по формальной реакции $M + C + 3Ni \rightarrow MCNi_3$) обсуждается стабильность данных антиперовскитных фаз в зависимости от типа $4d$ -металла, сделан вывод о возможности успешного синтеза антиперовскитов $YCNi_3$, $ZrCNi_3$ и $PdCNi_3$. Результаты сопоставлены с имеющимися данными для известных изоструктурных фаз: никельсодержащих карбидов — антиперовскитов $MgCNi_3$ и $ZnCNi_3$.

Работа поддержана грантом Президента РФ по поддержке ведущих школ (проект НШ-5138.2006.3).

PACS: 71.20.-b, 62.20.Dc

1. Введение

Карбиды и нитриды со структурой антиперовскита общего состава $M(C,N)M'_3$, где M, M' — $s-f$ металлы, составляют семейство тройных кубических фаз, обладающих большим разнообразием интересных физических свойств, которые могут радикально различаться в зависимости от их состава [1]. Например, карбиды $MC(Mn,Fe)_3$, где $M = Al, Ga, In, Ge, Sn$ или d -металлы, и некоторые родственные нитриды (например, $GaNiMn_3$, $SnNFe_3$) — магнетики, обнаруживают ферро-, антиферромагнитные или более сложные типы магнитного упорядочения и температурно-зависимые магнитные фазовые переходы [2–8]. Резко отличаются свойства фаз $M(C,N)M'_3$ с участием щелочно-земельных металлов. В частности, фазы $MNCa_3$ ($M = Ge, Sn, Pb$ или P, As, Sb, Bi) обладают межатомными связями преимущественно ионного типа [9,10], среди них $(Bi,Pb)NCa_3$ относятся к группе так называемых ионных металлов [11]. Недавно синтезированы [12] фазы $AsNMg_3$, $SbNMg_3$ — ионные полупроводники [13]. Наоборот, фазы на основе металлов III–V групп ($AlCSc_3$, $SnCSc_3$, $M(C,N)Ti_3$, где $M = Al, Ga, In$ и т.д.) проявляют металлические свойства и одновременно являются высококовалентными соединениями [2,14–16].

Мощным стимулом исследований физических свойств фаз семейства MCM'_3 стало открытие в 2001 г. [17] критического перехода ($T_C \sim 8$ К) в карбиде $MgCNi_3$ со структурой антиперовскита. Уникальность этой системы (см. обзоры [18,19]) определяется тем, что $MgCNi_3$ — первый бескислородный сверхпроводник среди перовскитоподобных фаз и одновременно первый сверхпроводник среди тройных карбидов и нитридов $M(C,N)M'_3$. Кроме того, $MgCNi_3$ занимает особое место среди других низкотемпературных сверхпроводников, являясь

фазой, богатой никелем — магнитным металлом. Наличие сверхпроводимости в такой системе сближает ее с недавно открытыми так называемыми ферромагнитными сверхпроводниками, например UGe_2 , $URhGe$ или Sr_2RuO_4 , обладающими поверхностным ферромагнитным упорядочением [18].

Отмеченные особенности привлекли внимание к изучению свойств $MgCNi_3$, определили многочисленные попытки модификации его физических параметров (например, при введении различных электронных или дырочных легирующих примесей [20–28], а также стимулировали теоретический поиск его возможных аналогов и родственных антиперовскитных фаз [29,30]). Так, выполнен прогноз электронных, магнитных и механических свойств тройных боридов $(Sc,Y)BM'_3$, где в роли M' — элементов выступают $4d$ -металлы [30]. Недавно синтезирован изоструктурный аналог $MgCNi_3$ — антиперовскит $ZnCNi_3$ [31] — и исследован ряд его физических свойств [29].

К настоящему времени синтезировано около 70 тройных карбидов MCM'_3 со структурой антиперовскита [32]. Авторы [32] провели прогноз возможности существования еще около 80 неизвестных ранее фаз MCM'_3 , который основан на соответствии расчетных значений факторов толерантности $t = (R_M + R_{M'}) / \sqrt{2(R_C + R_{M'})}$, где $R_{M,M',C}$ — радиусы атомов, диапазону, характерному для известных карбидов-антиперовскитов ($0.889 < t < 1.123$). Как известно, эмпирический t -фактор учитывает структурные особенности кристаллов, когда в плотной упаковке $M'M_3$ размер октаэдрических пустот считается достаточным для внедрения атомов углерода, а величины так называемых напряженностей связей $\mu_{M'-C} = \{ [L_{M'-C} / (R_C + R_{M'})] - 1 \} \cdot 100\%$ (где $L_{M'-C}$ — длина связи между атомами M' и C) отрицательны, т.е. связи

M' –С сжаты. Естественно, что схема [32] использует только радиусы атомов-компонентов, не учитывая особенностей электронной структуры, межатомных взаимодействий и энергетических факторов образования кристаллов.

Согласно [32], в число вероятных антиперовскитов MCM'_3 входит несколько карбидов с участием никеля: $PtCNi_3$, $SnCNi_3$, $ZrCNi_3$ и $MoCNi_3$.

Учитывая большой интерес к этим фазам, в настоящей работе с использованием зонного метода линейаризованных присоединенных плоских волн мы провели систематические исследования возможности существования и свойств серии новых никельсодержащих антиперовскитов $MCNi_3$, где в качестве M выступают металлы 4d-ряда: Y, Zr, ... Pd и Ag.

На основе расчетов энергии формирования фаз $MCNi_3$ обсуждаются возможности их синтеза, а также выполнен прогноз закономерностей изменений их зонного спектра, структурных, механических и магнитных характеристик в зависимости от природы 4d-подрешетки. Результаты сопоставлены с данными для синтезированных ранее никельсодержащих антиперовскитов $MgCNi_3$ и $ZnCNi_3$.

2. Методика расчета

Кристаллическая структура тройных карбидов $MCNi_3$ имеет кубический перовскитоподобный тип, ее пространственная группа $Pm\bar{3}m$. Позиции атомов (в ячейке) следующие: Ni — $3c$ (1/2, 1/2, 0); M — $1a$ (0,0,0); C — $1b$ (1/2, 1/2, 1/2). Координационными полиэдрами (КП) атомов Ni и C являются октаэдр $[C_2M_4]$ и $[Ni_6]$, КП атомов 4d-металлов (M) — кубооктаэдр $[Ni_{12}]$. Межатомные расстояния: Ni–Ni = $a/\sqrt{2}$, Ni–C = $a/2$, Ni– M = $a/\sqrt{2}$ и M –C = $a\sqrt{3}/2$, где a — параметр ячейки. Число формульных единиц в ячейке $Z = 1$.

Расчеты антиперовскитов $MCNi_3$ ($M = Y$ –Ag) выполнялись спин-поляризованным полнопотенциальным методом линейаризованных присоединенных плоских волн (FLAPW, код WIEN2k [33]) с обобщенной градиентной аппроксимацией (GGA) обменно-корреляционного потенциала [34]. Радиусы атомных сфер составляли 0.846 Å (C), 0.952 Å (Ni) и 1.217 Å (M). Набор плоских волн K_{cut} определялся из соотношения $R_{mt}K_{cut} = 7.0$. Интегрирование выполнялось методом тетраэдров [35] для 35 точек в неприводимой части зоны Бриллюэна. Для магнитных фаз $MCNi_3$ принят тип ферромагнитного упорядочения. К основным (отделены от верхних занятых состояний энергетической щелью $\Delta E_g \geq 6$ Ry) отнесены M : ($1s-3d$)-; Ni: ($1s-3s$)- и $1s$ -состояния углерода. Для всех фаз $MCNi_3$ проведена оптимизация параметров решеток из условия минимизации полной энергии системы E_{tot} с точностью менее 0.0001 Ry.

Стандартным способом получения известных в настоящее время никельсодержащих антиперовскитов является их твердофазный синтез из исходных веществ. Например, образцы $ZnCNi_3$ были получены [31] при

термообработке (1000°C, в течение 2 h) смеси порошков Zn, Ni и графита. Поэтому анализ стабильности фаз выполнялся на основе расчетов энергий их формирования ΔH (по формальным реакциям образования этих фаз из исходных реагентов — простых веществ: $M + C + 3Ni \rightarrow MCNi_3 + \Delta H$) следующим образом:

$$\Delta H = E_{tot}^{MCNi_3} - [E_{tot}^M + E_{tot}^C + 3E_{tot}^{Ni}]. \quad (1)$$

Здесь E_{tot}^M , E_{tot}^C , E_{tot}^{Ni} — полные энергии исходных „реагентов“: металлов (ГЦК: Ni, Rh, Pd, Ag; ГПУ: Mg, Zn, Y, Zr, Tc, Ru; ОЦК: Nb и Mo) и углерода, которые также были вычислены в рамках метода FLAPW-GGA. Для углерода рассмотрен его наиболее устойчивый аллотроп — графит.

Как известно, фазовая стабильность соединений определяется свободной энергией Гиббса $\Delta G = \Delta H + PV - TS$. Учитывая, что вычисления выполнены при условиях $P = 0$ и $T = 0$, т.е. когда $\Delta G = \Delta H$, величины ΔH можно трактовать как критерий стабильности фаз $MCNi_3$ относительно механической смеси исходных веществ.

В результате для всех фаз $MCNi_3$ впервые выполнены численные оценки энергий их формирования, а также расчеты их структурных, магнитных характеристик и параметров упругости: упругих констант (C_{ij}), модулей сжатия (B), сдвига (G). На основе расчетов полных, парциальных плотностей состояний (ПС), а также пространственных распределений зарядовой (ρ) и спиновых ($\rho \uparrow \downarrow$) плотностей обсуждаются закономерности изменения зонной структуры и межатомных взаимодействий в ряду фаз $MCNi_3$ в зависимости от природы 4d-металла.

3. Обсуждение результатов

3.1. Фазовая стабильность. Результаты расчетов энергий формирования (ΔH) фаз $MCNi_3$ приведены в табл. 1. Согласно определению величин ΔH (см. (1)), их отрицательные значения свидетельствуют о том, что образование $MCNi_3$ из исходных компонентов энергетически выгодно и эти фазы будут устойчивы (относительно смеси исходных веществ); и наоборот: при $\Delta H > 0$ синтез этих фаз при нормальных условиях будет маловероятен. Из табл. 1 следует, что $\Delta H < 0$ для антиперовскитов с участием металлов начала и конца 4d-ряда ($YCNi_3$, $ZrCNi_3$ и $PdCNi_3$), что указывает на возможность синтеза этих соединений из соответствующих простых веществ.

Для проверки данного заключения были проведены аналогичные расчеты ΔH для экспериментально синтезированных фаз: $MgCNi_3$ и $ZnCNi_3$. Получено, что в соответствии с экспериментом их $\Delta H < 0$, причем, согласно нашим данным, $|\Delta H(MgCNi_3, ZnCNi_3)| < |\Delta H(YCNi_3, ZrCNi_3)|$, т.е. устойчивость прогнозируемых фаз с участием иттрия и циркония будет по крайней мере не хуже, чем для известных никельсодержащих антиперовскитов.

Возвращаясь к ряду рассматриваемых фаз $MCNi_3$, из данных табл. 1 можно заключить, что антиперовскит $AgCNi_3$ ($\Delta H \sim 0$) является метастабильным. Что касается остальных фаз (с положительной энергией образования), то величины их ΔH оказываются весьма значительными (не менее $+0.5$ eV/form. unit) и их синтез при обычных условиях будет маловероятен.

Отметим, что авторы [32] делают прогноз устойчивости карбидов $ZrCNi_3$ и $MoCNi_3$, тогда как, согласно нашим расчетам, к стабильным следует отнести только $ZrCNi_3$ ($\Delta H = -0.851$ eV/form. unit), а для $MoCNi_3$ $\Delta H = +1.555$ eV/form. unit. Таким образом, заключения об устойчивости антиперовскитов, базирующиеся исключительно на соотношениях радиусов входящих в состав атомов [32], по-видимому, не всегда оказываются корректными, и более достоверный прогноз требует оценки энергий их образования.

3.2. Структурные и упругие свойства. Параметры решетки (a) фаз $MCNi_3$ приведены в табл. 1 вместе с рассчитанными нами величинами a синтезированных фаз — $MgCNi_3$ и $ZnCNi_3$ и имеющимися экспериментальными и расчетными данными. Видно, что наши расчеты воспроизводят экспериментальные данные с точностью не хуже 1% ($MgCNi_3$) и 3.6% ($ZnCNi_3$) и разумно согласуются с другими расчетными данными [29,37,38].

Для прогнозируемых фаз $MCNi_3$ изменение параметров a коррелирует с атомными радиусами $4d$ -металлов (R_M), определяя понижение a в ряду $YCNi_3 \rightarrow RuCNi_3$ и некоторый рост a для карбидов конца $4d$ -ряда: $RhCNi_3 \rightarrow AgCNi_3$. Отметим, что полученные нами оптимизированные величины a для $ZrCNi_3$ (3.915 \AA) $<$ $MoCNi_3$ (3.840 \AA) оказались соответственно на ~ 3.9 и $\sim 1.6\%$ выше, чем сказанные в [32], а их соотношение — обратное: $a(ZrCNi_3) = 3.77 \text{ \AA} > a(MoCNi_3) = 3.78 \text{ \AA}$ [32].

В табл. 2 представлены величины упругих констант (C_{11}, C_{12} и C_{44}) всех рассмотренных фаз $MCNi_3$ в сравнении с $MgCNi_3$ и $ZnCNi_3$. Видно, что эти величины для $MCNi_3$ фаз ($M = Y, Zr, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag$), а также для $MgCNi_3$ и $ZnCNi_3$ соответствуют критерию механической устойчивости кристаллов [39]: $(C_{11} - C_{12}) > 0$, $(C_{11} + 2C_{12}) > 0$, $C_{11} > 0$, $C_{44} > 0$, и для них величины упругих модулей: сжатия ($B = (C_{11} + 2C_{12})/3$), сдвига ($G = C_{44}$) и тетрагонального сдвига ($G' = (C_{11} - C_{12})/2$) положительны. Наоборот, согласно расчетам, антиперовскиты $NbCNi_3$ и $MoCNi_3$ следует отнести к механически нестабильным системам ($C_{44} < 0$).

Получено, что для всех $MCNi_3$ $B > G' > G$, т.е. для этих материалов параметром, лимитирующим их механическую стабильность, является модуль сдвига G . Отметим также, что модуль всестороннего сжатия B известных ($MgCNi_3$ и $ZnCNi_3$) и прогнозируемых нами как наиболее устойчивые фазы ($YCNi_3$ и $ZrCNi_3$) антиперовскитов оказываются сравнимыми, тогда как модуль сдвига G для $MgCNi_3$ и $ZnCNi_3$ примерно вдвое

Таблица 1. Энергии формирования ΔH (eV/form. unit) и равновесные параметры решетки a (Å) антиперовскитов $MCNi_3$ ($M = Y-Ag$) по данным расчетов FLAPW-GGA в сопоставлении с данными для синтезированных изоструктурных антиперовскитов $MgCNi_3$ и $ZnCNi_3$

Фаза	ΔH	$a(R_M)^*$
$YCNi_3$	-1.147	3.975(1.81)
$ZrCNi_3$	-0.851	3.915(1.60)
$NbCNi_3$	0.543	3.863(1.45)
$MoCNi_3$	1.555	3.840(1.39)
$TcCNi_3$	1.908	3.825(1.36)
$RuCNi_3$	1.647	3.800(1.34)
$RhCNi_3$	0.499	3.800(1.34)
$PdCNi_3$	-0.183	3.813(1.37)
$AgCNi_3$	-0.071	3.825(1.44)
$MgCNi_3^{**}$	-0.793	3.834(1.60), 3.81 [17], 3.78 [37]
$ZnCNi_3^{**}$	-0.692	3.793(1.39), 3.66 [31], 3.75 [29], 3.733 [38]

* В скобках приведены: для гипотетических $MCNi_3$ — атомные радиусы $4d$ -металлов, для $MgCNi_3$ и $ZnCNi_3$ — радиусы Mg и Zn ($R_M, \text{ \AA}$ [36]).

** Для синтезированных $MgCNi_3$ и $ZnCNi_3$ приведены также параметры решетки согласно имеющимся экспериментальным [17,31] и теоретическим [29,37,38] данным.

Таблица 2. Упругие константы C_{11}, C_{12}, C_{44} (GPa) и модули сдвига ($G = C_{44}$, GPa), тетрагонального сдвига ($G' = (C_{11} - C_{12})/2$, GPa) и всестороннего сжатия ($B = (C_{11} + 2C_{12})/3$, GPa) для $MCNi_3$ ($M = Y-Ag$) по данным расчетов FLAPW-GGA в сопоставлении с данными для синтезированных изоструктурных антиперовскитов $MgCNi_3$ и $ZnCNi_3$

Фаза	C_{11}	C_{12}	$C_{44}(G)$	G'	B
$YCNi_3$	285.02	95.36	20.32	94.84	158.72
$ZrCNi_3$	313.99	114.37	18.09	99.81	180.91
$NbCNi_3$	278.91	144.59	-3.67	67.17	189.36
$MoCNi_3$	325.78	163.28	-12.29	90.60	217.45
$TcCNi_3$	354.00	148.41	37.71	102.80	216.94
$RuCNi_3$	361.84	144.58	59.31	108.63	217.00
$RhCNi_3$	348.87	144.70	52.05	102.08	212.76
$PdCNi_3$	290.09	128.42	45.59	80.84	182.31
$AgCNi_3$	251.43	108.12	19.04	71.66	155.89
$MgCNi_3$	309.47	101.84	42.64	103.82	171.05 (210 [27], 214 [40], 156.9 [41])
$ZnCNi_3$	319.53	105.72	39.42	106.91	176.99(251 [40])

выше, чем для $YCNi_3$ и $ZrCNi_3$. Рост хрупкого поведения последних можно объяснить, очевидно, как результат образования в кристаллах $YCNi_3$ и $ZrCNi_3$ дополнительных ковалентных связей $4d$ -металлов (см. далее).

3.3. Зонная структура и магнитные свойства. Обсудим особенности зонной структуры антиперовскитов $MCNi_3$ с использованием приводимых на рис. 1 профилей распределения полных и парциальных

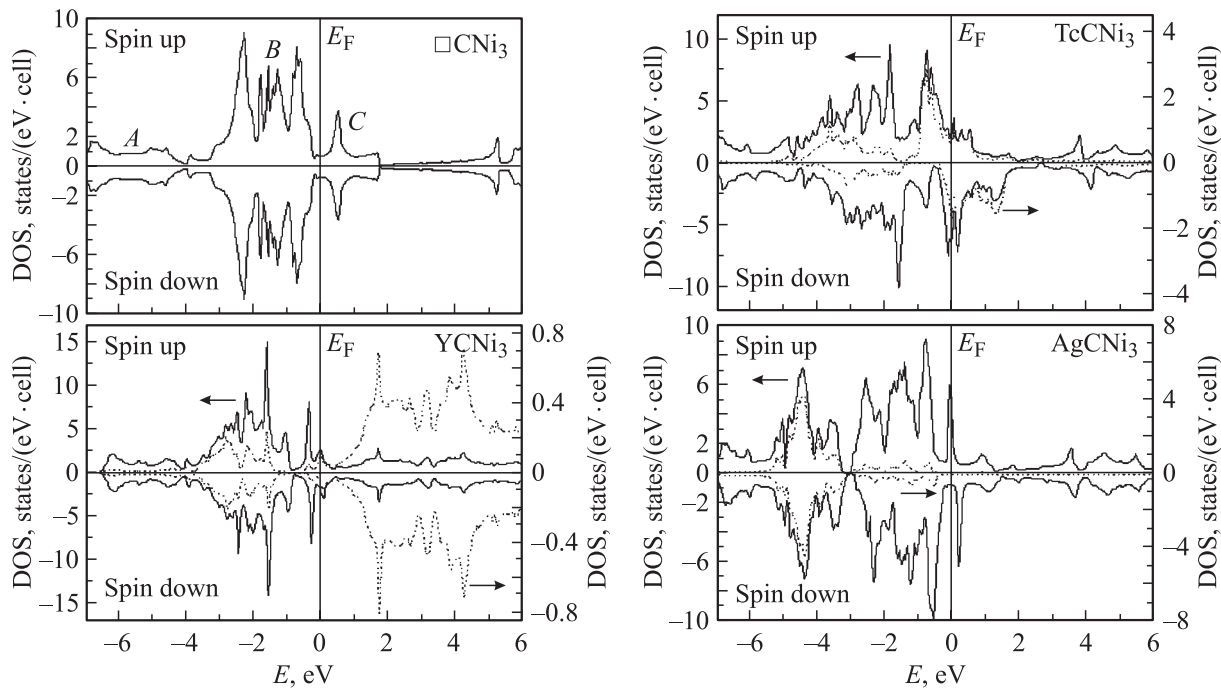


Рис. 1. Плотности электронных состояний антиперовскитов $YCNi_3$, $TeCNi_3$ и $AgCNi_3$, а также гипотетической фазы $\square CNi_3$ (см. текст). Приведены полные плотности состояний (сплошные линии) и плотности состояний $4d$ -атомов (штриховые линии). Уровень Ферми $E_F = 0$ eV.

ПС для фаз начала ($YCNi_3$), середины ($TeCNi_3$) и конца ($AgCNi_3$) обсуждаемого $MCNi_3$ -ряда. Тенденции их изменения (в зависимости от типа $4d$ -металла) удобно рассмотреть в сравнении с гипотетическим „антиперовскитом“ $\square CNi_3$ с „пустой“ M -подрешеткой. Видно, что спектр валентных состояний $\square CNi_3$ включает три основные полосы — A , B и C (рис. 1), составленные в основном вкладами $C2p$ -, гибридных связывающих $C2p-Ni3d$ - и несвязывающих $Ni3d$ -состояний соответственно. Для $\square CNi_3$ полосы A и B заполнены, полоса C пустая.

Общая эволюция зонной структуры фаз $MCNi_3$ в ряду $YCNi_3 \rightarrow AgCNi_3$ определяется 1) ростом электронной концентрации (ЭК) от 37 e для $YCNi_3$ до 45 e для $AgCNi_3$ в пересчете на формульную единицу, что приводит к заполнению прифермиевской полосы; 2) понижением орбитальной энергии d -состояний атомов металлов M при переходе к концу $4d$ -ряда.

Последняя тенденция наглядно прослеживается по распределению парциальных $M4d$ -состояний на рис. 1. Например, в спектре $YCNi_3$ (ЭК=37 e) $Y4d$ -полоса в основном вакантна и расположена выше уровня Ферми E_F . Наоборот, для $TeCNi_3$ (ЭК=41 e) полоса $Te4d$ -состояний расположена вблизи E_F и оказывается частично заполненной. Наконец, для $AgCNi_3$ (ЭК=45 e) $Ag4d$ -полоса полностью занята и находится на ~ 3.5 – 4.3 eV ниже E_F . В результате получаем следующее.

1) Общий профиль ПС валентной зоны антиперовскитов $MCNi_3$ с участием $4d$ -металлов начала ряда

определяется в основном вкладами состояний углерода и никеля, а состояния $4d$ -металлов примешиваются достаточно незначительно.

2) Для антиперовскитов $MCNi_3$ с участием $4d$ -металлов середины ряда их состояния образуют интенсивную, частично заполненную полосу вблизи E_F , что обуславливает магнитное поведение этих фаз (см. далее).

3) Для антиперовскитов $MCNi_3$ с участием $4d$ -металлов конца ряда их состояния образуют выделенную, полностью заполненную полосу, находящуюся ниже полосы $C2p-Ni3d$ -состояний, тогда как структуру зон вблизи E_F вновь определяют состояния подрешеток никеля и углерода.

Таким образом, с ростом атомного номера $4d$ -металлов их вклады в прифермиевскую область $MCNi_3$ резко возрастают, что приводит для фаз $MCNi_3$ ($M = Nb-Ru$) к нестабильности их немагнитного состояния, заметным спиновым расщеплениям $M4d$ -зон и формированию на атомах M значительных магнитных моментов (ММ, табл. 3). Для $MCNi_3$ ($M = Rh-Ag$) $M4d$ -зоны оказываются практически заполненными и располагаются ниже E_F , что способствует „восстановлению“ парамагнитного состояния этих антиперовскитов.

В табл. 3 приводятся расчетные значения ММ отдельных атомов в составе $MCNi_3$. Видно, что ММ атомов углерода и никеля во всех фазах незначительны (не более $0.25 \mu_B$), поэтому C, Ni подрешетки в $MCNi_3$ можно считать парамагнитными, т.е. магнитные свойства $MCNi_3$ будут регулироваться поведением M -подрешетки. Видно, что для „крайних“ соединений

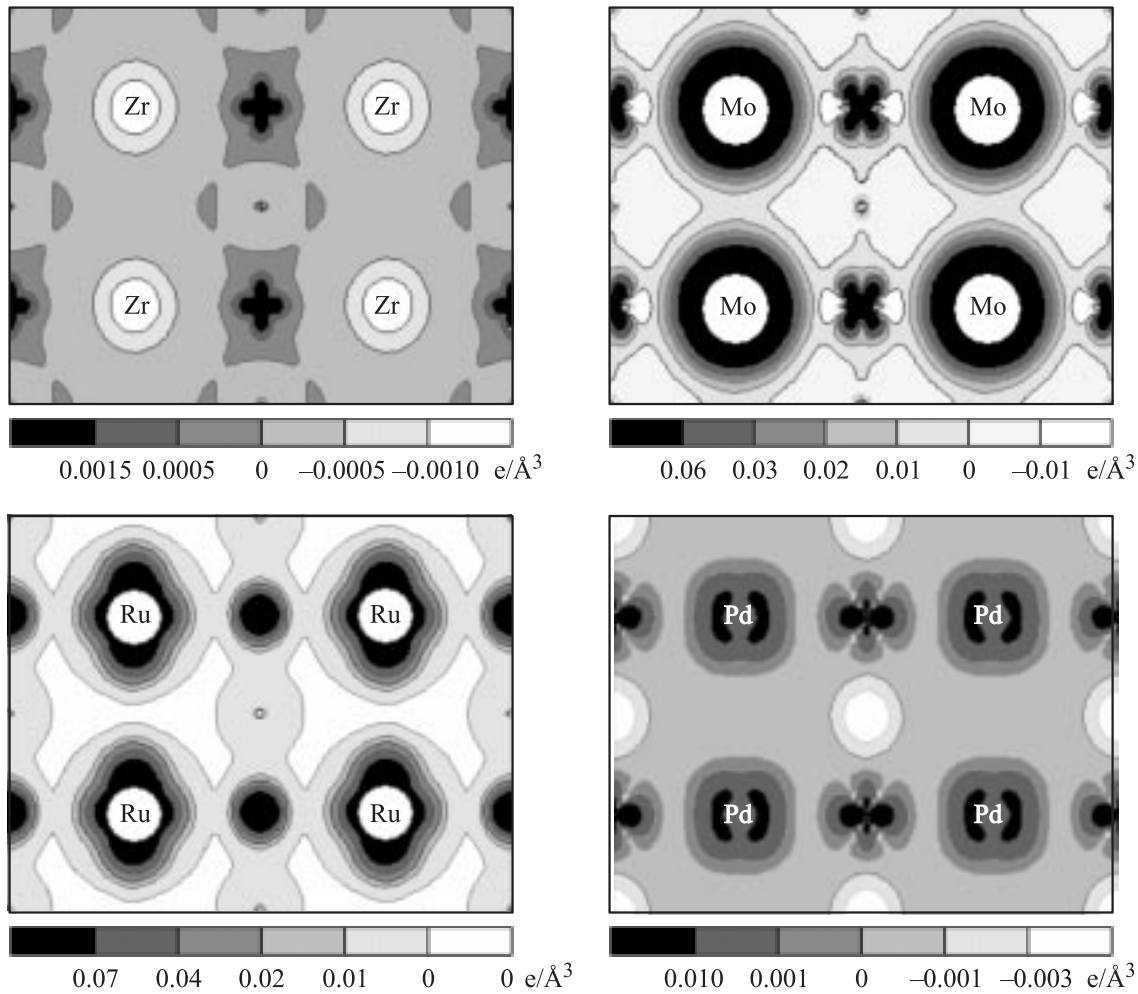


Рис. 2. Разностные спиновые плотности ($\rho \uparrow - \rho \downarrow$) в плоскости [110] для антиперовскитов $ZrCNi_3$, $MoCNi_3$, $RuCNi_3$ и $PdCNi_3$.

ряда их ММ малы (не превышают $0.02\mu_B$), однако резко возрастают к середине ряда, достигая значений $0.7-1.7\mu_B$ для соединений Mo, Tc, Ru. Описанную ситуацию наглядно демонстрирует рис. 2, где представлены карты распределения разностной спиновой плотности ($\rho \uparrow - \rho \downarrow$) в плоскости [110] для $ZrCNi_3$, $MoCNi_3$, $RuCNi_3$ и $PdCNi_3$. Отметим, что все магнитные

фазы $MCNi_3$, согласно оценкам величин их энергий образования, являются неустойчивыми.

Из приводимых в табл. 4 величин спиновых ПС на уровне Ферми (N_F) видно, что $N_F > 0$, т.е. все фазы $MCNi_3$ обладают металлической проводимостью. В зависимости от типа $4d$ -металла N_F меняется немонотонно, принимая минимальные значения для крайних членов ряда (так, $N_F(ZrCNi_3) = 3.575$, $N_F(AgCNi_3) = 3.998$ states/eV) и максимальные для средних ($N_F(RuCNi_3) = 10.13$ states/eV). Для всех антиперовскитов основной вклад (более 50%) в N_F вносят $3d$ -состояния никеля, вклад $4d$ -состояний элемента M меньше и зависит от природы атома M . Например, для крайних членов ряда $YCNi_3$, $ZrCNi_3$, $AgCNi_3$ эти вклады не превышают 15% от вклада $Ni3d$ -состояний, тогда как для средних он достигает 40–60%. Вклад состояний углеродной подрешетки на порядок меньше и достаточно мало зависит от типа M -катиона.

Согласно нашим расчетам изоструктурного сверхпроводника — антиперовскита $MgCNi_3$, величина N_F этой фазы составляет около 4.6 states/eV и включает

Таблица 3. Магнитные моменты атомов (μ_B) для антиперовскитов $MCNi_3$ ($M = Y-Ag$) по данным расчетов FLAPW-GGA

Фаза	ММ(M)	ММ(C)	ММ(Ni)
$YCNi_3$	0.007	0.015	0.061
$ZrCNi_3$	-0.006	-0.001	0.001
$NbCNi_3$	0.210	-0.008	0.060
$MoCNi_3$	1.268	-0.006	0.199
$TcCNi_3$	1.787	0.026	0.255
$RuCNi_3$	0.743	0.016	0.138
$RhCNi_3$	0.151	-0.026	0.018
$PdCNi_3$	0.023	-0.007	0.005
$AgCNi_3$	-0.006	0.040	0.237

Таблица 4. Полные и парциальные плотности электронных состояний на уровне Ферми $N(E_F)$ (states/eV per cell) антиперовскитов $MCNi_3$ ($M = Y, Zr, \dots, Ag$)

$N(E_F)^*$	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag
Полная	5.288	3.575	6.083	6.043	8.289	10.13	7.208	7.539	3.998
$N_{F\uparrow}$	3.220	1.785	4.367	1.922	5.232	3.495	3.125	3.779	3.398
$N_{F\downarrow}$	2.068	1.790	1.716	4.121	3.057	6.634	4.083	3.760	0.600
M	0.204	0.399	1.707	1.603	2.467	3.077	1.896	1.567	0.123
$N_{F\uparrow}$	0.136	0.198	1.354	0.726	1.489	1.174	0.778	0.788	0.104
5s \uparrow	0.001	0.001	0.002	0.001	0.002	0.003	0.004	0.001	0.001
4d \uparrow	0.121	0.186	1.333	0.719	1.466	1.148	0.753	0.768	0.057
$N_{F\downarrow}$	0.068	0.201	0.353	0.877	0.978	1.903	1.118	0.779	0.019
5s \downarrow	0.001	0.001	0.001	0.003	0.002	0.002	0.004	0.001	0.001
4d \downarrow	0.056	0.188	0.345	0.860	0.967	1.845	1.088	0.759	0.013
C	0.353	0.201	0.120	0.221	0.598	0.300	0.288	0.338	0.283
$N_{F\uparrow}$	0.209	0.101	0.064	0.117	0.535	0.161	0.121	0.167	0.257
2p \downarrow	0.198	0.092	0.040	0.093	0.451	0.147	0.103	0.154	0.237
$N_{F\downarrow}$	0.144	0.100	0.056	0.104	0.063	0.139	0.167	0.171	0.026
2p \downarrow	0.139	0.091	0.042	0.090	0.049	0.120	0.148	0.157	0.025
Ni	3.729	2.228	2.796	3.345	4.121	5.393	4.227	4.905	2.907
$N_{F\uparrow}$	2.256	1.113	1.864	0.813	2.539	1.742	1.882	2.458	2.430
4s \uparrow	0.101	0.026	0.013	0.013	0.038	0.018	0.033	0.009	0.064
3d \uparrow	2.116	1.051	1.763	0.774	2.417	1.676	1.821	2.384	2.293
$N_{F\downarrow}$	1.473	1.115	0.932	2.532	1.582	3.651	2.345	2.447	0.477
4s \downarrow	0.044	0.026	0.019	0.062	0.024	0.042	0.035	0.009	0.007
3d \downarrow	1.394	1.052	0.880	2.416	1.524	3.522	2.265	2.378	0.463

* Приведены вклады для спинов „вверх“ и „вниз“.

орбитальные вклады $Ni3d$ - (88.2%), $Mg3s, p, d$ -(3.3%) и $C2s, 2p$ -состояний (5.08%) соответственно. Из данных табл. 4 можно видеть, что по величинам N_F и их орбитальному составу наиболее близкими к сверхпроводнику $MgCNi_3$ оказываются антиперовскиты $MCNi_3$ для $M = Y, Zr$ и Ag , тогда как для фаз с участием $4d$ -металлов середины ряда существенную роль в формировании прифермиевских состояний играют их $M4d$ -спиновые состояния.

3.4. Межатомные взаимодействия. Выводы об основных механизмах межатомных взаимодействий в фазах $MCNi_3$ можно сделать на основе анализа

карт полной электронной плотности (ЭП). В качестве примера на рис. 3 приведены карты ЭП для $YCNi_3$ и $TcCNi_3$ в плоскости $[110]$. Можно видеть заметную локализацию ЭП вдоль линий $Ni-C$, свидетельствующую о ковалентной составляющей этих связей. Связи между атомами M -подрешетки имеют металлический тип, тогда как связи между атомами $M-Ni$ имеют направленный характер, что указывает на образование гибридных $Ni3d-M4d$ -состояний ковалентного типа.

Более подробные сведения о межатомных взаимодействиях в фазах $MCNi_3$ позволяет получить анализ эффектов орбитальной гибридизации (рис. 4, 5).

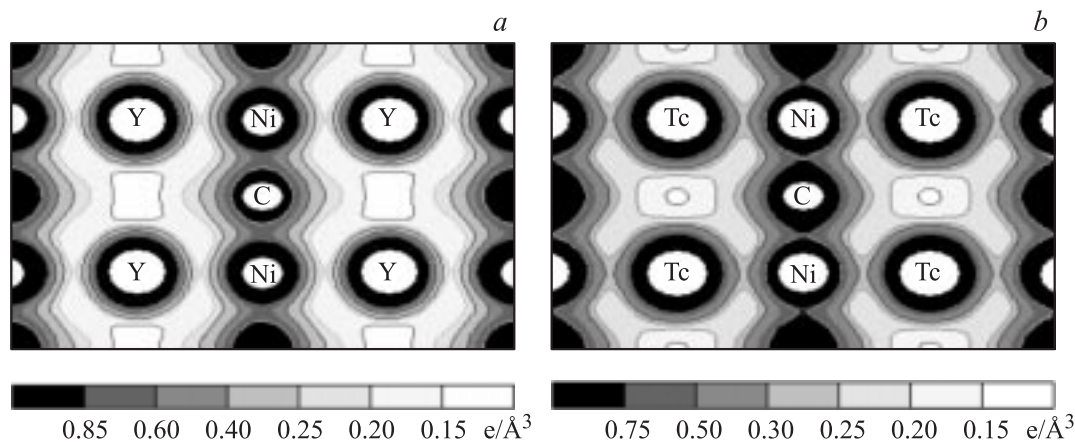


Рис. 3. Карты полной электронной плотности (ρ) в плоскости $[110]$ антиперовскитов $YCNi_3$ (a) и $TcCNi_3$ (b).

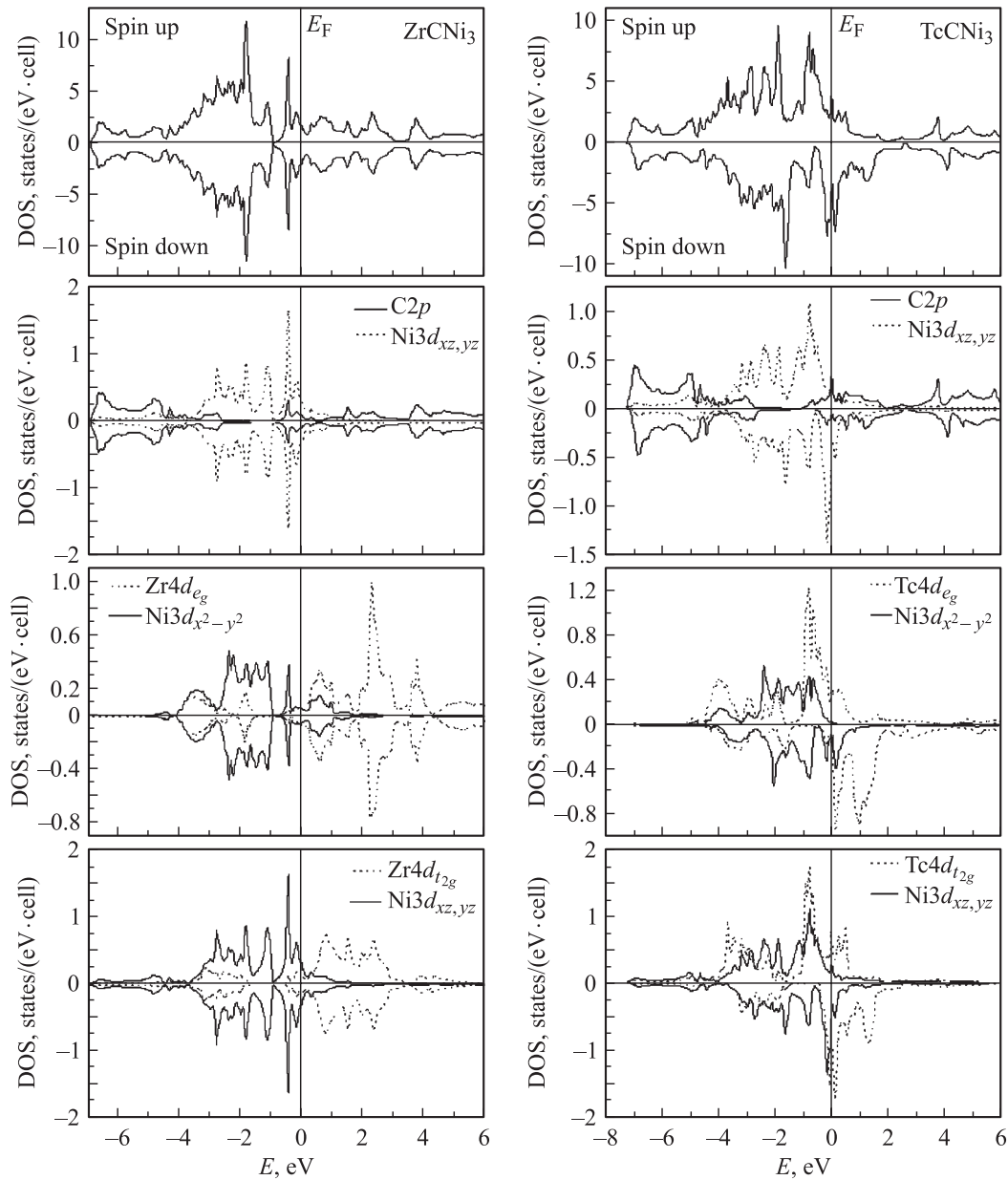


Рис. 4. Полные (вверху) и парциальные плотности валентных состояний антиперовскитов $ZrCNi_3$ и $TcCNi_3$.

Для того чтобы выяснить, какие типы гибридных орбиталей (ГО) возможны в обсуждаемых соединениях, рассмотрим фрагмент их кристаллической структуры — атом никеля в ближайшем окружении из двух атомов углерода и четырех M -атомов. Такой комплекс обладает симметрией точечной группы D_{4h} , и электронные состояния входящих в него атомов формируют ГО, отвечающие неприводимым представлениям этой группы. В этом случае $Ni3d$ - и $C2p$ -состояния могут образовывать следующие ГО:

$$\begin{aligned} \Psi(A_{1g}) &\sim 3d_{z^2}^{Ni} + c[2p_z^{C1} - 2p_z^{C2}], \\ \Psi(E_{g\pm}) &\sim \{ |+\rangle \sim (3d_{yz}^{Ni} + c_1[2p_y^{C1} - 2p_y^{C2}]), \\ &\quad |-\rangle \sim (3d_{xz}^{Ni} + c_2[2p_x^{C1} - 2p_x^{C2}]) \}. \end{aligned} \quad (2)$$

Из рис. 4 видно, что гибридные C - Ni -орбитали расположены в интервале от -0.7 до -3.5 eV ниже E_F . Другой общей особенностью является относительно слабое перекрытие $C2p$ - $Ni(3d_{xz,yz}, 3d_{z^2})$ -состояний в диапазоне -2.5 — -1 eV. В диапазонах -3.5 — -2.5 eV и -1 eV — E_F также имеет место перекрытие этих состояний, однако их вклад в ЭП в направлении C - Ni -связи менее нагляден, поскольку эти состояния в значительно большей степени делокализованы. Вблизи E_F для всех фаз $MCNi_3$ плотности $Ni3d_{z^2}$ -состояний заметно ниже, чем $3d_{xz,yz}$ -состояний, т. е. гибридные C - Ni -орбитали (2) около уровня Ферми имеют тип $\Psi(E_g)$. Отметим, что в этом диапазоне перекрытие плотностей $Ni3d_{xz,yz}$ - и $C2p$ -состояний особенно заметно для

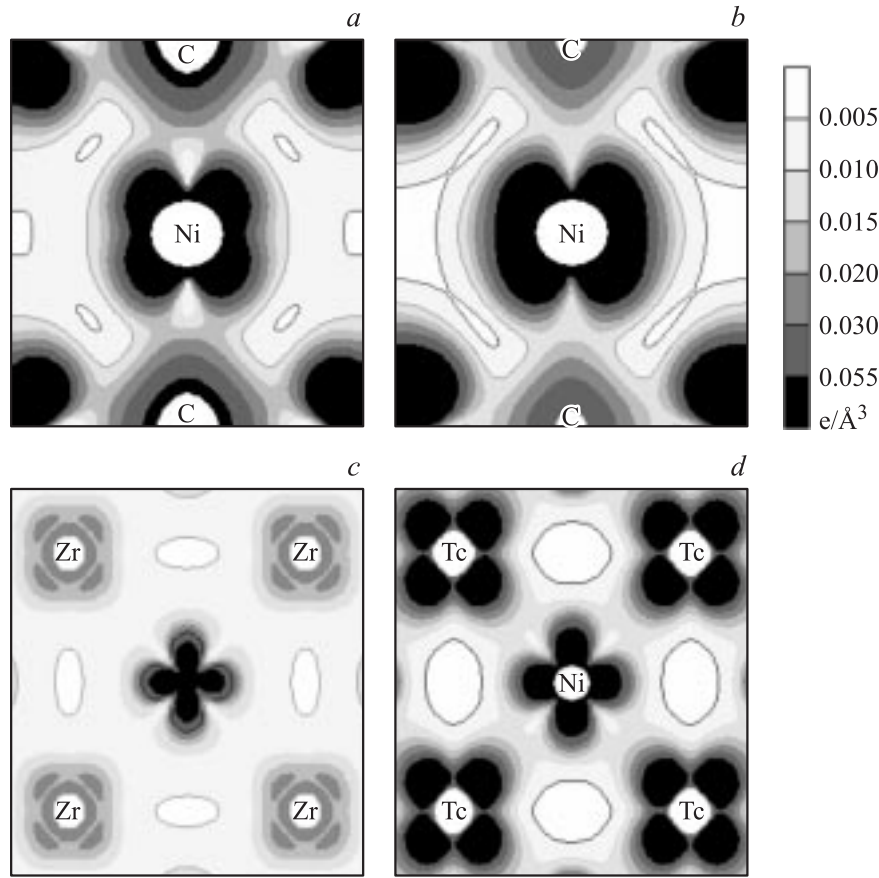


Рис. 5. Карты спиновой плотности ($\rho \downarrow$) $ZrCNi_3$ (a, c) и $TeCNi_3$ (b, d) в плоскости [200] (a, b) и в плоскости [001] (c, d) в энергетическом интервале от -1.0 eV до E_F .

$YCNi_3$ и $ZrCNi_3$ (рис. 4). Как отмечалось, в других фазах $MCNi_3$ в „прифермиевской“ области концентрируются $M4d$ -состояния.

На рис. 5 приведены карты спиновой плотности ($\rho \downarrow$) $ZrCNi_3$ и $TeCNi_3$ в энергетическом интервале от -1.0 eV до E_F . Видно, что в обоих случаях характер распределения этой плотности в C–Ni-направлении демонстрирует образование гибридных C–Ni-орбиталей. На примере $ZrCNi_3$ можно наглядно проследить наряду с образованием гибридных состояний $\Psi(E_g)$ также состояний типа $\Psi(A_{1g})$.

Для $MgCNi_3$ $Ni3d$ -орбитали могут образовывать с валентными $3s$ -состояниями квадратного окружения из четырех атомов Mg лишь следующие ГО:

$$\Psi(A_{1g}) \sim 3d_{z^2}^{Ni} + c [3s^{Mg1} + 3s^{Mg2} + 3s^{Mg3} + 3s^{Mg4}],$$

$$\Psi(B_{2g}) \sim 3d_{xy}^{Ni} + c [3s^{Mg1} - 3s^{Mg2} + 3s^{Mg3} - 3s^{Mg4}]. \quad (3)$$

В рассматриваемых фазах $MCNi_3$ также возможно образование ГО вида (3) с участием $M5s$ – $Ni3d$ -состояний, но эти орбитали в значительной мере делокализованы. Кроме того, в фазах $MCNi_3$ могут образовываться ГО $M4d$ – $Ni3d$ -типа, допустимый набор которых оказывается значительно богаче. Так, $M4d_{eg}$ - и $Ni3d$ -состояния

образуют ГО

$$\Psi(A_{1g}) \sim 3d_{z^2}^{Ni} + c [4d_{z^2}^{M1} + 4d_{z^2}^{M2} + 4d_{z^2}^{M3} + 4d_{z^2}^{M4}],$$

$$\Psi(B_{1g}) \sim 3d_{x^2-y^2}^{Ni} + c [4d_{x^2-y^2}^{M1} + 4d_{x^2-y^2}^{M2} + 4d_{x^2-y^2}^{M3} + 4d_{x^2-y^2}^{M4}],$$

$$\Psi(B_{2g}) \sim 3d_{xy}^{Ni} + c [4d_{z^2}^{M1} + 4d_{z^2}^{M2} + 4d_{z^2}^{M3} - 4d_{z^2}^{M4}], \quad (4)$$

а $M4d(t_{2g})$ - и $Ni3d$ -состояния образуют ГО вида

$$\Psi(A_{1g}) \sim 3d_{z^2}^{Ni} + c [4d_{xy}^{M1} - 4d_{xy}^{M2} + 4d_{xy}^{M3} - 4d_{xy}^{M4}],$$

$$\Psi(B_{2g}) \sim 3d_{xy}^{Ni} + c [4d_{xy}^{M1} + 4d_{xy}^{M2} + 4d_{xy}^{M3} + 4d_{xy}^{M4}],$$

$$\Psi(E_{g\pm}^{(1)}) \sim \{ |+\rangle \sim (3d_{xz}^{Ni} + c [4d_{xz}^{M1} + 4d_{xz}^{M2} + 4d_{xz}^{M3} + 4d_{xz}^{M4}]),$$

$$|-\rangle \sim (3d_{yz}^{Ni} + c [4d_{yz}^{M1} + 4d_{yz}^{M2} + 4d_{yz}^{M3} + 4d_{yz}^{M4}]) \},$$

$$\Psi(E_{g\pm}^{(2)}) \sim \{ |+\rangle \sim (3d_{xz}^{Ni} + c [4d_{xz}^{M1} - 4d_{xz}^{M2} + 4d_{xz}^{M3} - 4d_{xz}^{M4}]),$$

$$|-\rangle \sim (3d_{yz}^{Ni} + c [4d_{yz}^{M1} - 4d_{yz}^{M2} + 4d_{yz}^{M3} - 4d_{yz}^{M4}]) \}. \quad (5)$$

Для большинства фаз $MCNi_3$ перекрытие $M4d_{t_2g, e_g}$ - и $Ni3d$ -состояний происходит в интервале -4.5 — -1.3 eV (рис. 4). Исключение составляют $PdCNi_3$ и $AgCNi_3$, где такое перекрытие оказывается существенным в интервалах -4 eV— E_F и -3 — -0.25 eV соответственно. Отметим, что для всех фаз $MCNi_3$ формы парциальных плотностей $Ni3d_{x^2-y^2}$ и $M4d_{e_g}$ -состояний в нижней части валентной зоны (например, для $ZrCNi_3$ — в диапазоне примерно -4.2 — -2.8 eV, для $TcCNi_3$ — в диапазоне -4.5 — -2.7 eV, см. рис. 4) оказываются подобными. Можно предположить, что в фазах $MCNi_3$ имеет место образование гибридных $M-Ni$ -орбиталей (4) вида $\Psi(B_{1g})$, за исключением $AgCNi_3$, для которого парциальная плотность $3d_{x^2-y^2}$ -состояний никеля в нижней части валентной зоны сравнительно мала.

Что касается перекрытия этих парциальных ПС вблизи E_F , то для $YCNi_3$ и $ZrCNi_3$ оно сравнительно невелико (рис. 4), однако в ряду $NbCNi_3 \rightarrow RuCNi_3$ резко возрастает за счет роста плотности $M4d_{t_2g, e_g}$ -состояний. Отметим, что из состояний, способных образовывать гибридные $M-Ni$ -орбитали (4), (5), для фаз $MCNi_3$ наиболее существенным оказывается перекрытие состояний $Ni3d_{x^2-y^2} - M4d_{e_g}$ и $Ni3d_{xz, yz} - M4d_{t_2g}$ (рис. 4). Следует указать, что характер распределения ЭП не исключает и образования гибридных $M-Ni$ -орбиталей с участием делокализованных $Ni4s$ - и $M5s$ -состояний.

4. Заключение

С помощью *ab initio* зонного метода FLAPW-GGA проведены прогноз фазовой устойчивости и систематический анализ структурных, упругих, электронных, магнитных свойств и природы межатомных связей для семейства гипотетических кубических фаз $MCNi_3$ ($M = Y, Zr, \dots, Ag$), изоструктурных новому сверхпроводнику $MgCNi_3$.

На основе расчетов энергий формирования фаз $MCNi_3$ их исходных компонентов (ΔH) показано, что для антиперовскитов с участием металлов начала и конца $4d$ -ряда ($YCNi_3, ZrCNi_3$ и $PdCNi_3$) их $\Delta H < 0$, что указывает на возможность успешного синтеза этих соединений из соответствующих простых веществ. Антиперовскит $AgCNi_3$ ($\Delta H \sim 0$) является метастабильным, тогда как синтез остальных фаз $MCNi_3$ ($\Delta H > 0$), очевидно, при обычных условиях будет затруднен.

Расчеты независимых упругих констант (C_{11}, C_{12} и C_{44}) показали, что фазы $MCNi_3$ ($M = Y, Zr, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag$) механически устойчивы, тогда как антиперовскиты $NbCNi_3$ и $MoCNi_3$ следует отнести к механически нестабильным системам. Для всех $MCNi_3$ $B > G' > G$, т. е. для этих материалов параметром, лимитирующим их механическую стабильность, является модуль сдвига G .

Общая эволюция зонной структуры в ряду антиперовскитов $YCNi_3 \rightarrow AgCNi_3$ определяется понижением орбитальной энергии $4d$ -состояний атомов M при переходе

к концу $4d$ -ряда и ростом ЭК в ячейке (от 37 e для $YCNi_3$ до 45 e для $AgCNi_3$). В результате: 1) для $MCNi_3$ с участием $4d$ -металлов начала ряда валентный спектр определяется преимущественно состояниями подрешеток углерода и никеля, а полоса $M4d$ -состояний расположена выше E_F ; 2) для $MCNi_3$ с участием $4d$ -металлов середины ряда полоса $M4d$ -состояний оказывается частично заполненной и расположена вблизи E_F ; 3) для $MCNi_3$ с участием $4d$ -металлов конца ряда полоса $M4d$ -состояний полностью заполнена и расположена ниже E_F .

Таким образом, с ростом атомного номера $4d$ -металлов их вклады в прифермиевскую область $MCNi_3$ резко возрастают, что приводит для фаз $MCNi_3$ ($M = Nb-Ru$) к спиновым расщеплениям $M4d$ -зон и формированию на атомах M значительных магнитных моментов. Для $MCNi_3$ ($M = Rh-Ag$) $M4d$ -зоны практически заполнены и располагаются ниже E_F , что способствует „восстановлению“ парамагнитного состояния этих антиперовскитов. Согласно расчетам, C-, N-подрешетки углерода и никеля в $MCNi_3$ немагнитны, т. е. магнитные свойства $MCNi_3$ будут регулироваться прежде всего поведением M -подрешетки. Все магнитные фазы $MCNi_3$, согласно оценкам величин их энергий образования, неустойчивы.

Список литературы

- [1] А.Л. Ивановский, А.И. Гусев, Г.П. Швейкин. Квантовая химия в материаловедении. Тройные карбиды и нитриды переходных металлов и элементов III, V подгрупп. Изд-во УрО РАН, Екатеринбург (1996). 339 с.
- [2] А.Л. Ивановский. Успехи химии **64**, 499 (1995).
- [3] K. Motizuki, H. Nagai, T. Tanimoto. J. Physique **49**, С 8 (1998).
- [4] M. Shirai, Y. Ohata, N. Suzuki, K. Motizuki. Jap. J. Appl. Phys. **32**, Suppl. 32-3, 250 (1993).
- [5] S. Ishida, S. Fujii, A. Sawabe, S. Asano. Jap. J. Appl. Phys. **32**, Suppl. 32-3, 282 (1993).
- [6] C. Kuhnen, A. Dos Santos. Solid State Commun. **85**, 273 (1993).
- [7] А.Л. Ивановский. ЖНХ **41**, 650 (1996).
- [8] A. Dos Santos, C. Kuhnen. J. Appoys Comp. **321**, 60 (2001).
- [9] F.J. DiSalvo. Science **247**, 649 (1990).
- [10] M.Y. Chern, D.A. Vennos, F.J. DiSalvo. J. Solid State Chem. **96**, 415 (1992).
- [11] D.A. Papaconstantopoulos. W.E. Pickett. Phys. Rev. B **45**, 4008 (1992).
- [12] E.O. Chi, W.S. Kim, N.H. Hur, D. Jung. Solid State Commun. **121**, 309 (2002).
- [13] I.R. Shein, A.L. Ivanovskii. J. Solid State Chem. **177**, 61 (2004).
- [14] A.L. Ivanovskii, N.I. Medvedeva. Mendeleev Commun. **9**, 36 (1999).
- [15] А.Л. Ивановский, Н.И. Медведева, Д.Л. Новиков. ФТТ **39**, 1035 (1997).
- [16] А.Л. Ивановский, Н.И. Медведева, А.Н. Сказкин, Г.П. Швейкин. ЖНХ **44**, 1543 (1999).

- [17] T. He, Q. Huang, A.P. Ramirez, Y. Wang, K.A. Regan, N. Rogado, M.A. Hayward, M.K. Haas, J.S. Slusky, K. Inumara, H.W. Zandbergen, N.P. Ong, R.J. Cava. *Nature* **411**, 54 (2001).
- [18] А.Л. Ивановский. *ФТТ* **45**, 1742 (2003).
- [19] А.Л. Ивановский, В.Г. Бамбуров. *Инженерная физика* **1**, 50 (2003).
- [20] S. Mollah. *J. Phys.: Cond. Matter* **16**, R 1237 (2004).
- [21] W. Xian-Gang, W. Hong-Ming, D. Jin-Ming. *Chin. Phys. Lett.* **19**, 1522 (2002).
- [22] И.Р. Шейн, А.Л. Ивановский, Н.И. Медведева. *Письма в ЖЭТФ* **74**, 127 (2001).
- [23] J.H. Kim, J.S. Ahn, Jinsoo Kim, Min-Seok Park, S.I. Lee, E.J. Choi, S.J. Oh. *Phys. Rev. B* **66**, 172 507 (2002).
- [24] L. Shan, K. Xia, Z.Y. Liu, H.H. Wen, Z.A. Ren, G.C. Che, Z.X. Zhao. *Phys. Rev. B* **68**, 024 523 (2003).
- [25] H.D. Yang, S. Mollah, W.L. Huang, P.L. Ho, H.L. Huang, C.J. Liu, J.Y. Lin, Y.L. Zhang, R.C. Yu, C.Q. Jin. *Phys. Rev. B* **68**, 092 507 (2003).
- [26] M.A. Hayward, M.K. Haas, A.P. Ramirez, T. He, K.A. Regan, N. Rogado, K. Inumaru, R.J. Cava. *Solid State Commun.* **119**, 491 (2001).
- [27] T.G. Kumary, J. Janaki, A. Mani, S. Mathi Jaya, V.S. Sastry, Y. Hariharan, T.S. Radhakrishnan, M.C. Valsakumar. *Phys. Rev. B* **66**, 064 510 (2002).
- [28] I.R. Shein, A.L. Ivanovskii, E.Z. Kurmaev, A. Moewes, S. Chiusbian, L.D. Finkelstein, M. Neumann, Z.A. Ren, G.C. Che. *Phys. Rev. B* **66**, 024 520 (2002).
- [29] И.Р. Шейн, К.И. Шейн, А.Л. Ивановский. *Металлофизика и новейшие технологии* **27**, 1193 (2004).
- [30] D. Music, Z. Sun, J.M. Schneider. *Phys. Rev. B* **71**, 052 104 (2005).
- [31] M.S. Park, J.S. Giim, S.-H. Park, Y.W. Lee, S.I. Lee, E.J. Choi. *Supercond. Sci. Technol.* **17**, 274 (2004).
- [32] К.С. Александров, Б.В. Безносиков. *Перовскиты: настоящее и будущее*. Изд-во СО РАН, Новосибирск (2004). 231 с.
- [33] P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz. In: *WIEN2k, an augmented plane wave + local orbitals program for calculating crystal properties* / Ed. K. Schwarz. Techn. Universität Wien, Austria (2001).
- [34] J.P. Perdew, S. Burke, M. Ernzerhof. *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- [35] P.E. Blochl, O. Jepsen, O.K. Andersen. *Phys. Rev. B* **49**, 16 223 (1994).
- [36] И.И. Корнилов, Н.М. Матвеева, Л.И. Прякина, Р.С. Полякова. *Металлохимические свойства элементов периодической системы*. Наука, М. (1966). 350 с.
- [37] P. Joseph, P.P. Singh. *Phys. Rev. B* **72**, 064 519 (2005).
- [38] P. Joseph, P.P. Singh. *J. Phys.: Cond. Matter* **18**, 5333 (2006).
- [39] J. Wang, S. Yip, S.R. Phillpot, D. Wolf. *Phys. Rev. Lett.* **71**, 4182 (1993).
- [40] M.D. Johannes, W.E. Pickett. *Phys. Rev. B* **70**, 060 507 R (2004).
- [41] R.S. Kumar, A.L. Cornelius, Y. Shen, T.G. Kumary, J. Janaki, M.C. Valsakumar, M.F. Nicol. *Physica B* **363**, 190 (2005).