

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.16

СТРУКТУРНЫЕ, ЭЛЕКТРОННЫЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА АНТИПЕРОВСКИТОВ
CaCNi₃, SrCNi₃ И BaCNi₃ В СРАВНЕНИИ СО СВЕРХПРОВОДЯЩИМ MgCNi₃

© 2010 В.В. Банников, И.Р. Шенин, А.Л. Ивановский *

Институт химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург

Статья поступила 16 февраля 2009 г.

В рамках первопринципного зонного метода FLAPW-GGA проведен прогноз структурных, электронных и магнитных свойств гипотетических антиперовскитов CaCNi₃, SrCNi₃ и BaCNi₃. Результаты обсуждаются в сравнении с изоструктурным сверхпроводником MgCNi₃.

Ключевые слова: антиперовскиты, CaCNi₃, SrCNi₃, BaCNi₃, зонная структура, энергия формирования, магнетизм, моделирование.

Карбиды со структурой антиперовскита общего состава MCM'₃, где M, M' — *s*–*f*-металлы, стали привлекать особое внимание после открытия в 2001 г. [1] сверхпроводимости ($T_C \sim 8$ К) в MgCNi₃. Уникальность этой фазы обусловлена тем, что MgCNi₃ — первый бескислородный сверхпроводник среди перовскитоподобных фаз и одновременно — первый сверхпроводник среди тройных карбидов M(C)M'₃. Кроме того, MgCNi₃ является фазой, богатой по никелю — магнитному металлу, и находится вблизи критической квантовой точки магнитного перехода (обзоры [2, 3]).

К настоящему времени выполнен большой цикл экспериментальных и теоретических работ, посвященных поиску родственных MgCNi₃ кубических антиперовскитных фаз. Например, синтезированы фазы MCNi₃, где M = Zn, Al, Ga, Cd, In (см. обзор в [4, 5]), теоретически исследованы факторы устойчивости и ряд свойств антиперовскитов MXNi₃, где M — *p*, *d*-металлы, X = V, Cr, N (см. [4–6]).

В настоящем сообщении представлены результаты прогноза структурных, электронных и магнитных свойств, а также рассмотрена проблема стабильности серии кубических антиперовскитов CaCNi₃, SrCNi₃ и BaCNi₃, изоструктурных и изоэлектронных MgCNi₃. Расчеты выполнены спин-поляризованным полнопотенциальным методом линейаризованных присоединенных плоских волн (FLAPW, код WIEN2k [7]) с обобщенной градиентной аппроксимацией (GGA) обменно-корреляционного потенциала [8]. Точность расчета значений полной энергии элементарной ячейки составляла 0,01 мРидб. Для всех MCNi₃ фаз проведена их структурная оптимизация. Результаты представлены на рисунке и в таблице.

Из приводимых в таблице данных видно, что оптимизированные параметры решетки антиперовскитов меняются в последовательности: $a(\text{CaCNi}_3) < a(\text{SrCNi}_3) < a(\text{BaCNi}_3)$, что легко объясняется с учетом значений атомных радиусов щелочно-земельных металлов: $R(\text{Ca}) = 1,97 \text{ \AA} < R(\text{Sr}) = 2,15 \text{ \AA} < R(\text{Ba}) = 2,21 \text{ \AA}$. Минимальное значение *a* имеет синтезированный антиперовскит MgCNi₃ ($R(\text{Mg}) = 1,60 \text{ \AA}$). В обратной последовательности изменяются модули всестороннего сжатия антиперовскитов: $B(\text{MgCNi}_3) > B(\text{CaCNi}_3) > B(\text{SrCNi}_3) > B(\text{BaCNi}_3)$, следуя известной [9] зависимости модуля сжатия от объема ячейки: $B \sim V_0^{-1}$.

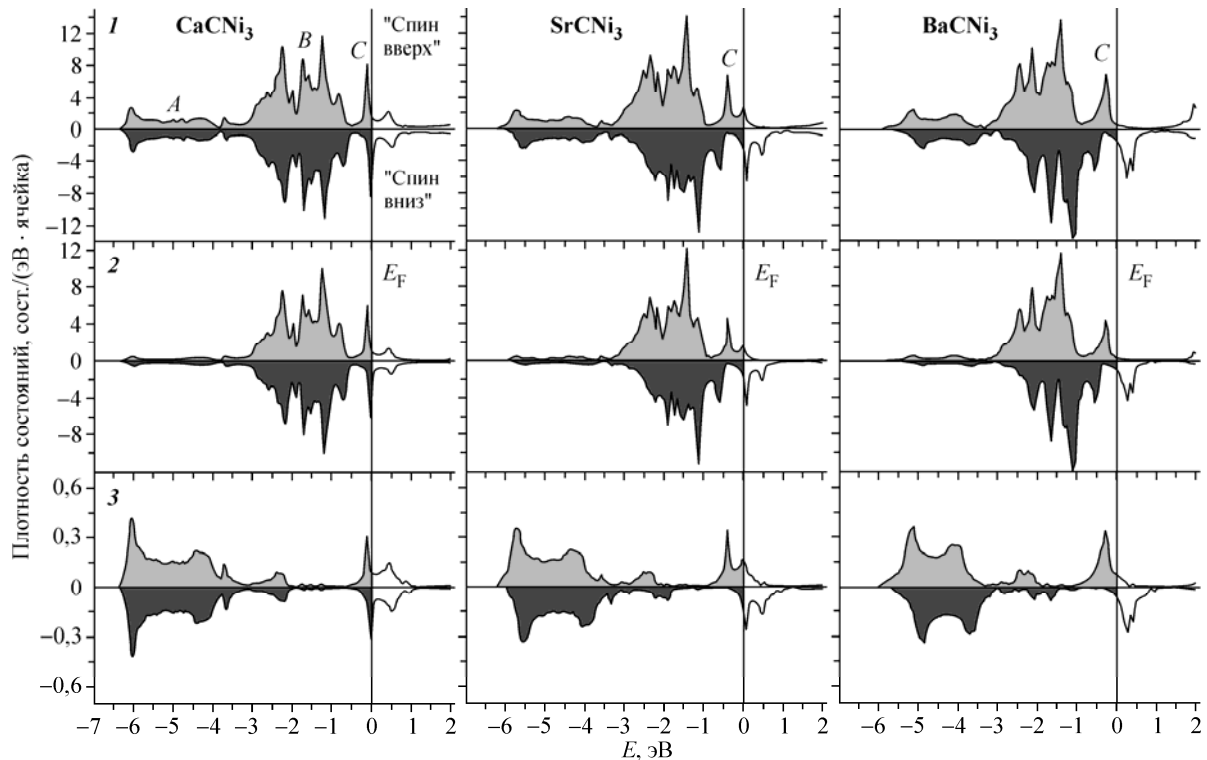
Как можно видеть из рисунка, на котором приводятся плотности состояний (ПС) CaCNi₃, SrCNi₃ и BaCNi₃, все три антиперовскита имеют подобные спектры, включающие три основные

* E-mail: ivanovskii@ihim.uran.ru

Оптимизированные параметры решетки (a , Å), модуль всестороннего сжатия (B , ГПа), энергии формирования (E_{form} , эВ), фактор толерантности (t), атомный и полный (на ячейку) магнитный момент (ММ, μ_B) и спиновая плотность состояний на уровне Ферми ($N_{\uparrow,\downarrow}(E_F)$, сост./эВ) для гипотетических антиперовскитов CaCNi_3 , SrCNi_3 и BaCNi_3 в сравнении с MgCNi_3 [6]

Фаза/параметр	CaCNi_3	SrCNi_3	BaCNi_3	MgCNi_3	Фаза/параметр	CaCNi_3	SrCNi_3	BaCNi_3	MgCNi_3
t	1,129	1,193	1,214	0,999	$N_{\downarrow}(E_F)$	8,904	2,437	0,982	—
E_{form}	-2,006	-0,940	-0,055	—	ММ(М)	-0,002	-0,003	0,002	—
a	3,956	4,053	4,143	3,834 [6]	ММ(С)	0,011	0,082	0,117	—
B	148,61	129,23	109,76	171,05 [6]	ММ(Ni)	0,071	0,409	0,504	—
$N_{\uparrow}(E_F)$	1,608	3,667	0,629	—	ММ(tot)	0,240	1,411	1,785	—

полосы — A , B и C . Полоса A составлена вкладками гибридных состояний $C2p$ — $\text{Ni}3d$, полосы B и C образованы преимущественно состояниями $\text{Ni}3d$. Вклады состояний щелочно-земельных металлов в область валентной зоны крайне незначительны, т.е. они находятся в решетках кристаллов в ионном состоянии, близком к Ca^{2+} , Sr^{2+} и Ba^{2+} . Уровень Ферми (E_F) расположен вблизи пика плотности $\text{Ni}3d$ -состояний. Для сверхпроводящего MgCNi_3 основное состояние — немагнитное, с высокой плотностью состояний на уровне Ферми $N(E_F)$, т.е. фаза находится вблизи границы магнитной нестабильности [4—6]. Принципиально иная картина возникает для моделируемых антиперовскитов CaCNi_3 , SrCNi_3 и BaCNi_3 , которые, как следует из наших расчетов, являются магнитными материалами. Переход этих систем в магнитное состояние можно объяснить сдвигом прифермиевской полосы (с ростом параметра a) в область меньших энергий связи, который сопровождается резким ростом $N(E_F)$, и, как следствие, спиновой поляризацией зон $\text{Ni}3d_{\uparrow\downarrow}$ (пик C), когда высокоспиновые зоны $3d_{\uparrow}$ сдвигаются в сторону больших, а низкоспиновые $3d_{\downarrow}$ — меньших энергий связи (см. рисунок). Вблизи уровня Ферми для CaCNi_3 доминирующими являются состояния $\text{Ni}3d_{\downarrow}$, тогда как для BaCNi_3 вклады состояний в $N(E_F)$ $\text{Ni}3d_{\downarrow}$ и $\text{Ni}3d_{\uparrow}$ оказываются сравнимыми.



Полные (I) и парциальные спиновые плотности электронных состояний гипотетических антиперовскитов CaCNi_3 , SrCNi_3 и BaCNi_3 . Приведены состояния $\text{Ni}3d$ (2) и $C2p$ (3)

В ряду $\text{CaCNi}_3 \rightarrow \text{SrCNi}_3 \rightarrow \text{BaCNi}_3$ спиновое расщепление $\text{Ni}3d_{\uparrow\downarrow}$ зон растёт, обуславливая увеличение локальных магнитных моментов (ММ) атомов и полного ММ элементарной ячейки (см. таблицу). Отметим также, что максимальные ММ локализованы на атомах Ni, тогда как индуцированные ММ атомов углерода — на порядок меньше, а ММ атомов щелочно-земельных металлов пренебрежимо малы.

Обсудим стабильность рассматриваемых гипотетических антиперовскитов. Для оценки возможности существования перовскитоподобных фаз широко используют так называемый фактор толерантности $t = (R_M + R_{M'}) / \sqrt{2} (R_C + R_{M'})$, где $R_{M,M',C}$ — радиус атомов, учитывающий структурные особенности кристаллов, когда в плотной упаковке $M'M_3$ размер октаэдрических пустот считается достаточным для внедрения атомов углерода. Для известных антиперовскитов MCM'_3 t -фактор меняется в пределах $0,889 < t < 1,123$ [10]. Величины t -фактора MgCNi_3 , CaCNi_3 , SrCNi_3 и BaCNi_3 приведены в таблице. Видно, что t -фактор синтезированного MgCNi_3 (0,999) удовлетворяет указанному условию, тогда как для CaCNi_3 ($t = 1,129$) он лежит на границе, а для SrCNi_3 и BaCNi_3 — вне области существования фаз MCM'_3 .

С другой стороны, схема [10], используя только радиусы атомов-компонентов, не учитывает особенностей электронной структуры, межатомных взаимодействий и энергетических факторов образования кристаллов [6], которые могут быть оценены с помощью первопринципных расчетов. Поэтому мы провели анализ стабильности исследуемых фаз на основе расчетов энергий их формирования (E_{form} , по формальным реакциям образования этих фаз из простых веществ: $\text{M} + \text{C} + 3\text{Ni} \rightarrow \text{MCNi}_3$) как: $E_{\text{form}} = E_{\text{tot}}^{\text{MCNi}_3} - [E_{\text{tot}}^{\text{M}} + E_{\text{tot}}^{\text{C}} + 3E_{\text{tot}}^{\text{Ni}}]$. Здесь $E_{\text{tot}}^{\text{MCNi}_3}$, $E_{\text{tot}}^{\text{M}}$, $E_{\text{tot}}^{\text{Ni}}$, $E_{\text{tot}}^{\text{C}}$ — полные энергии моделируемого антиперовскита MCNi_3 и исходных "реагентов": металлов (ГЦК—Ni, Ca, Sr, ОЦК—Ba) и углерода в виде его наиболее устойчивого аллотропа — графита. Определенные таким образом величины E_{form} можно трактовать как критерий стабильности MCNi_3 фаз: отрицательные значения E_{form} свидетельствуют о том, что образование MCNi_3 из исходных компонентов энергетически выгодно, и эти фазы будут устойчивы (относительно смеси исходных веществ); и, наоборот, при $E_{\text{form}} > 0$ синтез этих фаз при нормальных условиях будет маловероятен. Результаты расчета энергий формирования приведены в таблице. Для всех MCNi_3 $E_{\text{form}} < 0$, что указывает на принципиальную возможность успешного синтеза этих соединений из соответствующих простых веществ. Однако для фазы BaCNi_3 E_{form} оказывается близкой к нулю, в связи с чем эту фазу следует отнести к метастабильным.

Таким образом, установлено, что в отличие от известного сверхпроводника MgCNi_3 структурные и изоэлектронные антиперовскиты CaCNi_3 , SrCNi_3 и BaCNi_3 являются магнитными материалами. Их намагниченность обусловлена спиновым расщеплением зон $3d_{\uparrow\downarrow}$, которое увеличивается в ряду $\text{CaCNi}_3 \rightarrow \text{SrCNi}_3 \rightarrow \text{BaCNi}_3$. В этой же последовательности происходит рост магнитных моментов ячейки. Наши расчеты позволяют утверждать также, что в ряду $\text{MgCNi}_3 \rightarrow \text{CaCNi}_3 \rightarrow \text{SrCNi}_3 \rightarrow \text{BaCNi}_3$ параметр решетки возрастает, соответственно, модуль всестороннего сжатия кристаллов уменьшается. Оценки энергий формирования позволяют также предположить возможность синтеза (из простых веществ) антиперовскитов CaCNi_3 и SrCNi_3 , тогда как фаза BaCNi_3 , вероятно, относится к метастабильным.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. He T., Huang Q., Ramirez A.P. et al. // Nature. — 2001. — **411**, N 6833. — P. 54 — 56.
2. Ивановский А.Л. // Физика твердого тела. — 2003. — **45**, N 10. — С. 1742 — 1769.
3. Mollah S. // J. Phys.: Condens. Matter. — 2004. — **16**, N 43. — P. R1237 — R1276.
4. Shein I.R., Bannikov V.V., Ivanovskii A.L. // Physica C. — 2008. — **468**, N 1. — P. 1 — 6.
5. Shein I.R., Ivanovskii A.L. // Phys. Rev. B. — 2008. — **77**, N 10. — art. 104101 (1-8).
6. Баников В.В., Шеин И.Р., Ивановский А.Л. // Физика твердого тела. — 2007. — **49**, № 9. — С. 1626 — 1635.
7. Blaha P.K., Schwarz K., Madsen G.K.H. et al. // In: WIEN2K, An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties / Ed. K. Schwarz, Techn. Universität Wien, Austria, 2001.
8. Perdew J.P., Burke S., Ernzerhof M. // Phys. Rev. Lett. — 1996. — **77**, N 18. — P. 3865 — 3869.
9. King-Smith R.D., Vanderbilt D. // Phys. Rev. B. — 1994. — **49**, N 9. — P. 5828 — 5844.
10. Александров К.С., Безносиков Б.В. // Перовскиты: настоящее и будущее. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2004.