

ЗОННАЯ СТРУКТУРА И МАГНЕТИЗМ ПЕРОВСКИТОПОДОБНЫХ НИТРИДОВ

Н.Н. Дорожкин, А.Л. Сошникова
Белорусский государственный университет,
220080 Минск, Беларусь
e-mail: dorozhkin@bsu.by

Тройные нитридные структуры A_3BN (или M_3MN), как и изоструктурные им карбиды имеют простую кубическую решетку антиперовскита [1] с пространственной группой $Pm\bar{3}m$. Координаты атомов в элементарной ячейке: Cu : (0,0,0); $3A$: (1/2,1/2,0), (1/2,0,1/2), (0,1/2,1/2); N : (1/2,1/2,1/2). Параметры элементарных ячеек приведены в таблице.

Таблица. Структура соединений A_3BN

A_3BN	Простр. группа	a , нм	b , нм	c , нм
Ti_3CuN	$Pm\bar{3}m$	0.4260	0.3853	0.3853
V_3CuN	$Pm\bar{3}m$	0.3898		
Cr_3CuN	$Pm\bar{3}m$	0.3854		
Mn_3CuN	$P4/mmm$	0.3915		
Fe_3CuN	$Pm\bar{3}m$	0.3832		
Co_3CuN	$Pm\bar{3}m$	0.3811		
Ni_3CuN	$Pm\bar{3}m$	0.3789		

В отличие от перовскитоподобных карбидов электронная структура нитридов изучена в значительно меньшей степени. В частности, в работе [2] методом ЛМТО-ПАС рассматривался переход ФМ \square -АФМ для карбидов и нитридов марганца в зависимости от состава металлоидной подрешетки и величины параметра a элементарной ячейки. Для нитрида Mn_3GaN локальный магнитный момент на атоме марганца оказался равным 1.52, что превышает экспериментальное значение, равное 1.17. Известны также расчеты электронной структуры нитридов Fe_3SnN [3] и Fe_3PdN , Fe_3MnN [4], выполненные

методом ЛМТО. Обзор имеющихся результатов расчетов электронной структуры перовскитоподобных карбидов и нитридов приведен в [5]. Для других перовскитоподобных нитридов такие расчеты в литературе отсутствуют. С другой стороны, в работе [6] выполнен кристаллохимический анализ перовскитоподобных карбидов и нитридов состава $A_3BC(N)$ и предсказана возможность синтеза порядка 80 новых кубических металлоподобных нитридов-перовскитов. Заметим также, что в карбиде-антиперовските марганца недавно был обнаружен эффект гигантского магнетосопротивления (ГМС), что должно привести к

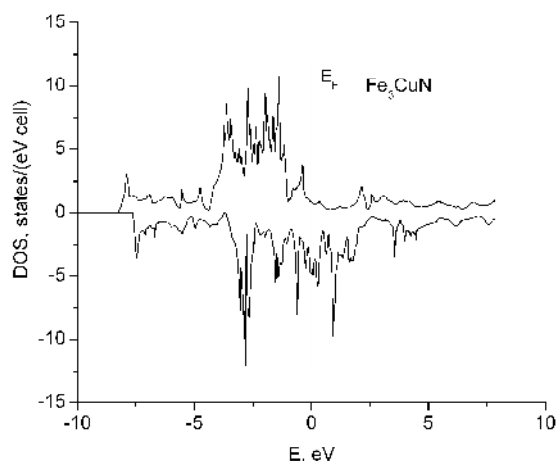


Рис.1. Спиновые плотности состояний антиперовскита Fe_3CuN в ферромагнитном состоянии.

возрастанию интереса исследователей к перовскитоподобным карбидам и нитридам.

В настоящей работе представлены результаты зонных расчетов антиперовскитов A_3BN ($A=Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni$; $B=Cu$), выполненные методом ЛППВ [7] в предположении ферромагнитного и антиферромагнитного (ферримагнитного) типов упорядочения.

Расчеты проводились самосогласованно в скалярно-релятивистском приближении для экспериментальных значений параметров решетки в случае нитрида Mn_3CuN , а для всех остальных нитридов были использованы значения параметров элементарной ячейки, прогнозируемые в работе [6]. Существование нитрида V_3CuN в [6] не прогнозируется, но мы выполнили расчет зонной структуры и такого гипотетического соединения. Обменно-корреляционный потенциал вычислялся в GGA-приближении [8]. В отличие от обычного LDA приближения, в приближении GGA заметно лучше описывается энергия основного состояния свободных атомов, что существенно для оценки энергии связи. Для антиферромагнитной фазы, а также и при наличии тетрагональных искажений решетки, появляется два типа неэквивалентных атомов переходного металла, что учитывалось при вычислениях.

Результаты расчета плотностей состояний ферромагнитного антиперовскита железа приведены на рис.2. Как можно видеть на рис. 1, ферромагнитное упорядочение связано энергетическим расщеплением спиновых подсистем вследствие обменного взаимодействия. Плотности состояний других магнитоупорядоченных антиперовскитов так же демонстрируют аналогичное спиновое расщепление.

Локальные магнитные моменты на атомах и энергия связи рассматриваемых в настоящей работе нитридов-антиперовскитов в сопоставлении с аналогичными параметрами “исходных” соединений A_3Cu приведены на рис.2 и рис. 3

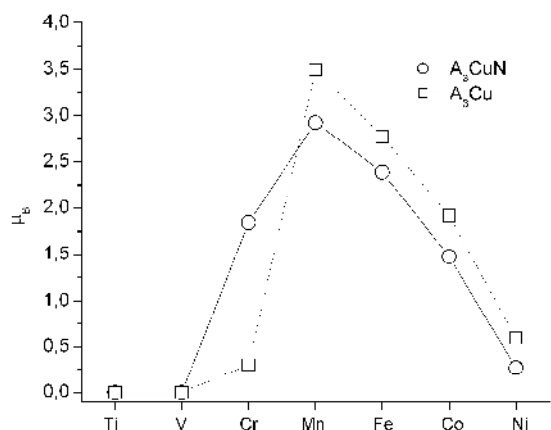


Рис.2 Локальные магнитные моменты (μ_B) на атомах переходных металлов в соединениях A_3CuN и A_3Cu .

появляется два типа структурно-неэквивалентных атомов марганца с различными, как по направлению, так и по величине, магнитными моментами. В Cr_3CuN локальные магнитные моменты на структурно-неэквивалентных атомах хрома оказываются одинаковыми по величине, различаясь только знаком. Нитриды железа и кобальта, согласно расчетам, в основном состоянии должны быть ферромагнетиками.

Для нитридов титана и ванадия, как и ожидалось, получено немагнитное решение. Для нитридов хрома и марганца антиферромагнитное (ферримагнитное) решение имеет энергию на 1.6 mRy и 0.6 mRy соответственно ниже, чем энергия ферромагнитной фазы и, следовательно, должно реализовываться при низких температурах. В случае нитрида марганца при низких температурах ($T_N < 145$ K) наблюдаются тетрагональные искажения решетки, и наш расчет относится именно к тетрагональной фазе. При этом

В случае нитрида никеля антиферромагнитное упорядочение оказывается неустойчивым и самосогласованное решение сошлось к немагнитному, тогда как ферромагнитное решение оказалась энергетически выгоднее немагнитного.

Нитриды-антиперовскиты с атомами A начала 3d-ряда (Ti , V) являются немагнитными и не имеют локальных моментов, т.е. как и в самих металлах металлическая связь подавляет магнитные взаимодействия. Начиная с нитрида Cr_3CuN и до соединения Ni_3CuN локальные магнитные моменты на атомах переходных металлов изменяются согласно рис. 2.

Следует отметить тот факт, что в отличие от ферромагнитного основного состояния антиперовскита Cr_3CuN , соединение Cr_3Cu имеет практически одинаковые энергии для немагнитного и ферромагнитного состояний с небольшим локальным магнитным моментом. Нам не известны экспериментальные работы, в которых определялся тип магнитного упорядочения в Cr_3Cu . Поэтому требуются дальнейшие экспериментальные и теоретические исследования для определения типа магнитного упорядочения в Cr_3Cu .

Общая тенденция изменения энергии связи вдоль 3d-ряда, как это видно из рис. 3, одинакова как для структур A_3Cu , так и для антиперовскитов A_3CuN . Подобным образом ведет себя и энергия связи чистых 3d-металлов [10]. Сопоставление энергии связи

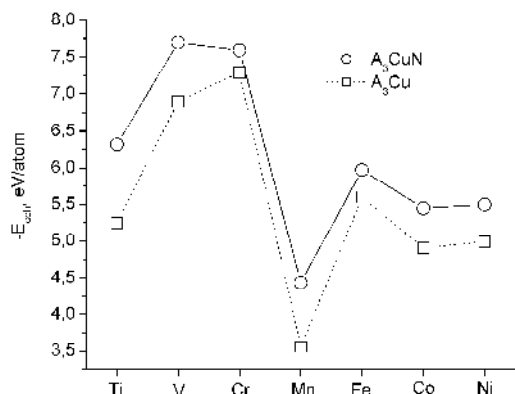


Рис. 3 Энергия связи нитридов-антиперовскитов A_3CuN и кристаллов A_3Cu .

Список литературы

- [1] Дж. Гольдшмидт. Сплавы внедрения. М. Мир, (1971).Т. 1. С. 472.
- [2] S. Ishida, S. Fujii, A. Sawabe, S. Asano. Jpn. J. Appl. Phys., **32**, 282 (1993).
- [3] С.А. Kuhnen, A.V. dos Santos. Solid State Commun., **85**, 273 (1993).
- [4] С.А. Kuhnen, A.V. dos Santos. J. Magn. Magn. Mater., **130**, 353 (1994).
- [5] А.Л. Ивановский. Успехи химии, **64**, 6, 499 (1995).
- [6] Б.В. Безносиков, К.С. Александров. Препринт Ин-та физики СО РАН №818 Ф. Красноярск (1996). 38 с.
- [7] А.Н. MacDonalds, W.E. Pickett, D.D. Koelling. J. Phys. C: Sol. State Phys., **13**, 14, 2675, (1985).
- [8] J.P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. **77**, 3865 (1996).
- [9] V.L. Morruzzi, A.R. Williams, J.F. Janak. Phys. Rev. B., **15**, 2854, (1977).