ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА
Т. 11, № 2 (2010) С. 292-296

PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE
V. 11, № 2 (2010) P. 292-296

PACS: 02.70.-C

ISSN 1729-4428

В.А. Андрющенко[1], О.В. Бавол[1], Л.В. Бекеньов[1], Т.Л. Блінохватов[2], О.А. Мехед[1], Д.І. Оліферук[1]

Розрахунки електронної структури модельних конфігурацій γ-фази, M_3Al та M_3AlC в алмазоутворюючих системах M–Al–C (M = Mn, Fe, Co, Ni)

[1]*Інститут металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України, 03680, Київ, Україна, б-р. Вернадського, 36, metall@imp.kiev.ua*
[2]*Фізико-технічний учбово-науковий центр НАН України, 03680, Киев, Україна, б-р. Вернадського, 36, ftcsch@imp.kiev.ua*

Із перших принципів проведено спін-поляризовані розрахунки електронної структури модельних атомних угрупувань γ-фази, M_3Al та M_3AlC в алмазоутворюючих системах M–Al–C (M = Mn, Fe, Co, Ni). Для розрахунків використано лінеарізований метод приєднаних плоских хвиль з використанням загального вигляду потенціалу (FLAPW), який реалізований в пакеті програм Wien2k, а також лінійний метод МТ-орбіталей (ЛМТО). Отримано повні та парціальні щільності електронних станів, магнітні моменти окремих атомів, намагніченість сполук, карти розподілу електронних щільностей в різних площинах кристалічної гратки.

Ключові слова: електронна структура, моделювання, антиперовскит, система метал–алюміній–вуглець.

Стаття поступила до редакції 22.02.2010; прийнята до друку 15.03.2010.

Вступ

Більшість других фаз, що у гетерогенних системах формують макроґратки, є фазами заміщення. Прикладом фаз, що одночасно є і фазами заміщення і фазами втілення, можуть служити карбідні фази типу $M_3M'C$, де M – перехідний метал, M' – неперехідний метал [1]. В даній роботі була поставлена задача – провести квантово-механічні розрахунки із перших принципів електронної структури модельних атомних угрупувань в системах перехідний метал – алюміній – вуглець.

Для розрахунку використано два методи: лінеарізований метод приєднаних плоских хвиль з використанням загального вигляду потенціалу (FLAPW), який реалізований в пакеті програм Wien2k, а також лінійний метод МТ-орбіталей (ЛМТО). Об'єктами досліджень були модельні конфігурації γ-фази, M_3Al та M_3AlC в системах M–Al–C (M = Mn, Fe, Co, Ni).

I. Результати розрахунків та їх обговорення

Для початку були проведені розрахунки γ-фази, M_3Al та M_3AlC для різних значень параметру комірки для з'ясування рівноважного значення сталої ґратки. В таблиці 1 наведені теоретично розраховані значення в порівнянні з експериментальними [2-6].

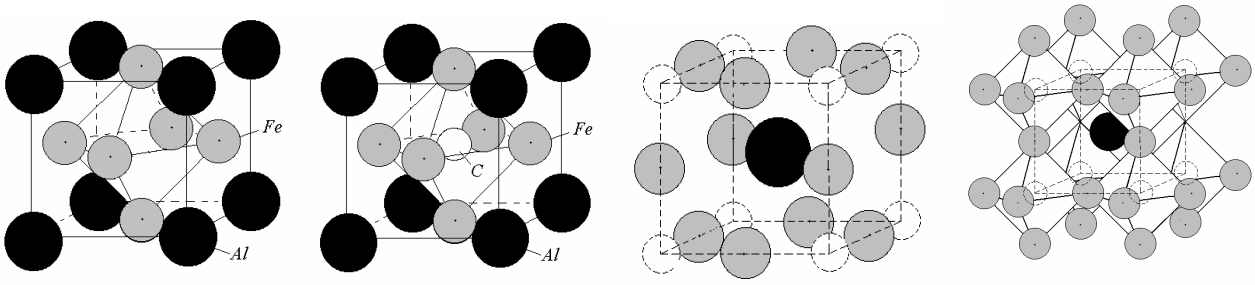
Взявши за основу кристалічну структуру, яка зображена на рис. 1, було застосовано два перетворення: заміна атомів вуглецю в октаедричних порах вакансіями і заміна атомів алюмінію атомами

Таблиця 1

Розраховані та експериментальні значення сталої гратки сполук M_3AlC

Сполуки	a (Å) розр,	a (Å) експер,
Mn_3Al	3,65	—
Fe_3Al	3,65	3,65
Co_3Al	3,57	—
Ni_3Al	3,56	3,57
Mn_3AlC	3,81	3,87
Fe_3AlC	3,76	3, 73 - 3,78
$Co_3Al\,C$	3,73	3,69
Ni_3AlC	3,78	3,61

Всі подальші розрахунки проводились для рівноважних значень параметра комірки.



а б в г

Рис. 1. Модельні елементарні комірки M_3Al (гамма-фаза) та M_3AlC: *б* – в центрі комірки розташований атом вуглецю, *в*, *г* - в центрі комірки розташований атом алюмінію.

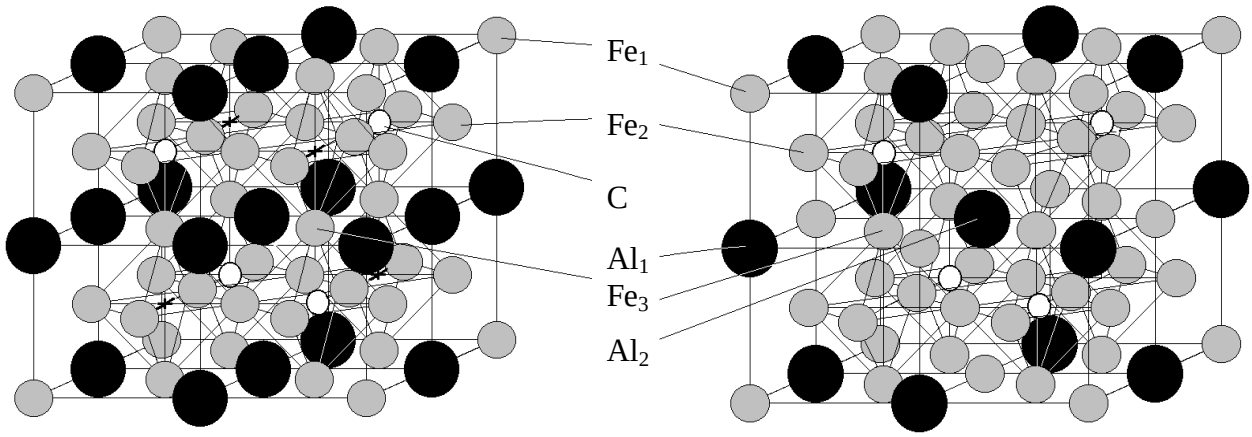


Рис. 2. Модельні елементарні комірки $Fe_{25}Al_7C_4$ (*а*) та $Fe_{28}Al_4C_4$ (*б*).

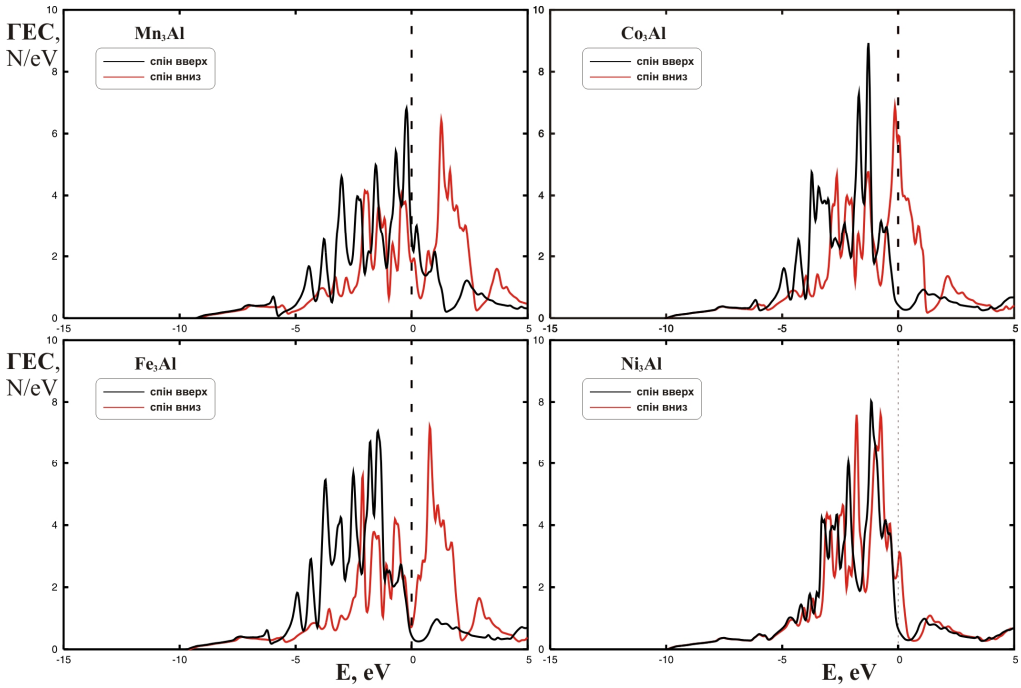


Рис. 3. Повні ГЕС для сполук M_3Al (M= Mn, Fe, Co, Ni).

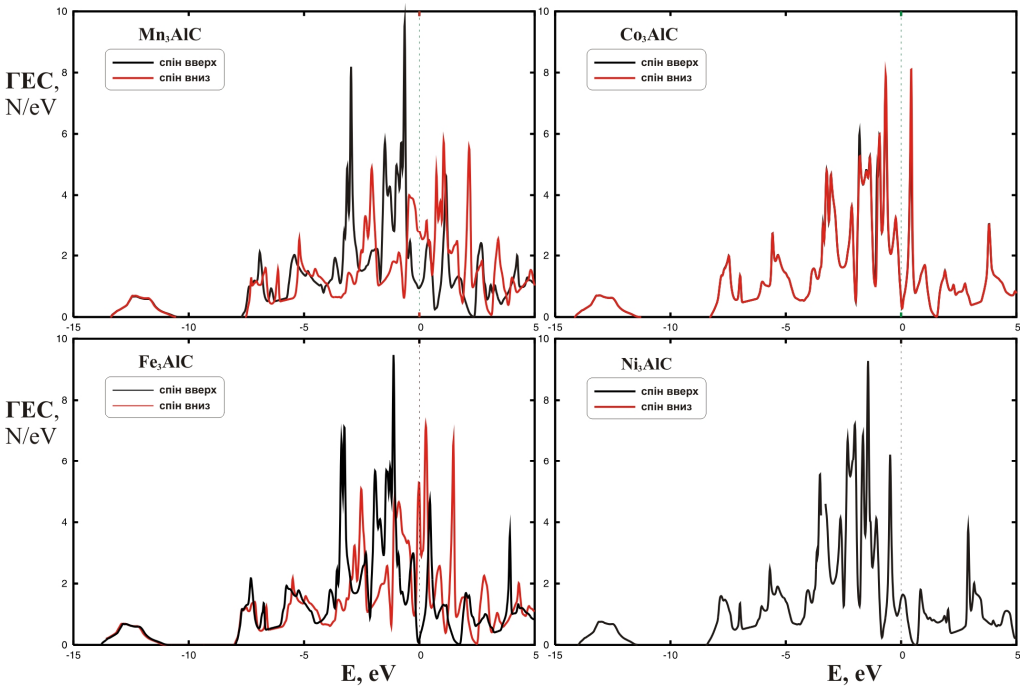
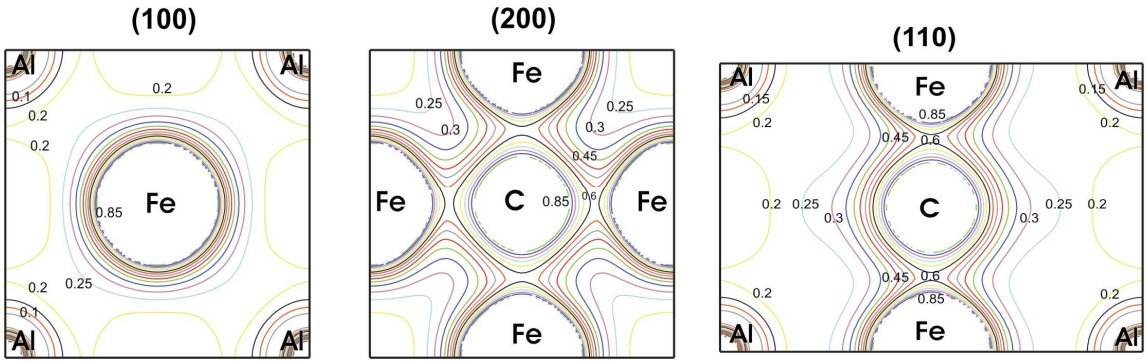


Рис. 4. Повні ГЕС для сполук M_3AlC (M= Mn, Fe, Co, Ni).



а б в

Рис. 5. Просторовий розподіл електронної густини (ЕГ) в кристалографічних площинах (100), (200) та (110) в комірці Fe_3AlC. За одиницю ЕГ прийнято $e/Å^3$. Області з ЕГ понад 0,85 знаходяться ближче до відповідних атомних центрів і тут не позначені.

Таблиця 2

Енергії Фермі E_F, повні ГЕС на рівні Фермі $N(E_F)$ та кількість валентних електронів, розраховані на елементарну комірку, для M_3Al та M_3AlC

Сполуки	E_F, eV	$N(E_F)$, 1/eV	Кількість валентних електронів
Mn_3Al	9,17	0,31	24
Fe_3Al	8,79	0,94	27
Co_3Al	8,84	1,45	30
Ni_3Al	8,11	4,51	33
Mn_3AlC	10,49	7,32	28
Fe_3AlC	10,64	7,69	31
Co_3AlC	10,42	8,26	34
Ni_3AlC	9,59	8,70	37
$Fe_{25}Al_7C_4$	12,018	32,391	237
$Fe_{28}Al_4C_4$	13,652	31,798	252

Таблиця 3

Магнітні моменти всередині МТ-сфер атомів (μ), що знаходяться в нееквівалетних позиціях кристалічної ґратки, у міжсферних областях (μ (*Int*)), сумарні значення на комірку (μ_{total}), а також значення середніх локальних намагніченостей (μ_s)

Сполуки	μ (M), μ_B / atom	μ (Al), μ_B / atom	μ (C), μ_B /atom	μ (*Int*) μ_B /cell	μ_{total}, μ_B / cell	μ_s, А / м
Mn_3Al	1,66	-0,05	–	0,07	5,01	954140
Fe_3Al	2,37	-0,08	–	-0,11	6,92	1309150
Co_3Al	1,35	-0,04	–	-0,13	3,90	794746
Ni_3Al	0,28	-0,01	–	-0,07	0,75	154155
Mn_3AlC	1,29	-0,08	-0,11	0,26	3,94	660347
Fe_3AlC	1,07	-0,11	-0,09	-0,01	3,03	528369
Co_3AlC	0,003	-0,0002	-0,00006	0,0007	0,08	14291
Ni_3AlC	0,00004	-0,00007	-0,0001	-0,0002	0,0002	0

Таблиця 4

Моменти всередині МТ-сфер атомів (μ) для $Fe_{25}Al_7C_4$ та $Fe_{28}Al_4C_4$ (рис,2)

$Fe_{25}Al_7C_4$:						
$\mu(Fe_1)$, μ_B /atom	$\mu(Fe_2)$, μ_B /atom	$\mu(Fe_3)$, μ_B /atom	$\mu(Fe_4)$, μ_B /atom	$\mu(Al_1)$, μ_B /atom	$\mu(Al_2)$, μ_B /atom	μ(C), μ_B /atom
2,86	1,82	1,74	–	– 0,11	– 0,1	– 0,16
$Fe_{28}Al_4C_4$:						
$\mu(Fe_1)$, μ_B /atom	$\mu(Fe_2)$, μ_B /atom	$\mu(Fe_3)$, μ_B /atom	$\mu(Fe_4)$, μ_B /atom	$\mu(Al_1)$, μ_B /atom	$\mu(Al_2)$, μ_B /atom	μ(C), μ_B /atom
2,97	2,08	2,03	2,67	– 0,14	– 0,13	– 0,16

заліза в кутках паралелепіпеду, зберігаючи симетрію. Отримані атомні структури сплаву з різним хімічним складом представлені на рис. 2. В порівнянні з перовскитною структурою з [8,9] октаедричний каркас (рис. 2, *а*) з атомів заліза не був змінений. Були побудовані розраховані на елементарну комірку кристалу повні густини електронних станів (ГЕС) з урахуванням спінової поляризації, а також парціальні вклади в повну ГЕС станів з різними орбітальними квантовими числами всередині окремих МТ-сфер атомів різних елементів сполук.

На рис. 3 наведено повні ГЕС для валентної зони сполук M_3Al. Значення, які лежать на 7-10 еВ нижче рівня Фермі (E_F), для всіх сполук практично співпадають. Більша частина станів, яким відповідає спін «вверх», знаходяться нижче рівня Фермі (тобто, є зайнятими), тоді як для спінів «вниз» стани більше чи менше «розтягнуті» вбік вищих енергій, тобто наявне розщеплення по енергії спінових електронних підсистем кристалу. Порівняння показує збільшення локалізації станів поблизу рівня Фермі зі зростанням порядкового номеру елемента перехідного металу; для Co_3Al зменшується спінове розщеплення ГЕС, а для Ni_3Al воно приблизно на порядок менше, ніж для інших сполук. Для Fe_3Al характерним є мінімуми для обох спінових ГЕС на рівні Фермі, тоді як для Co_3Al спостерігається їх значна асиметрія – локальному мінімуму кривої для спіну «вверх» відповідає максимум для спіну «вниз».

На рис. 4 видно, що поблизу 10 еВ нижче E_F виникла енергетична щілина шириною приблизно 4 еВ, яка відділяє остовоподібну область станів *s*-електронів вуглецю від решти станів. Нижче -5 еВ величини ГЕС значно збільшились. В приферміївській області вигляд густини станів суттєво змінився порівняно з відповідними безвуглецевими структурами M_3Al. Для Co_3AlC маємо мінімуми на рівні Фермі для обох спінів, тоді як для Fe_3AlC спостерігається їх значна асиметрія. Головною особливістю можна назвати зникнення спінового розщеплення для комірки сполуки Ni_3AlC та майже повне його зникнення для комірки Co_3AlC. Найбільший внесок в повні ГЕС сполук К-фази вносять *d*-стани перехідного металу та *s*- і *p*-стани алюмінію та вуглецю. Якщо не враховувати розташовану окремо *s*-область вуглецю, то видно, що їх нижні границі за енергією співпадають. Помітною є значна *p-d* гібридизація електронних станів атомів Al, C та атомів перехідних металів. Перекриття *s*-зон алюмінію з *p*-зонами вуглецю додатково зміцнює хімічні зв'язки в сполуках. Особливістю магнітних сполук (Mn_3AlC та Fe_3AlC) є те, що спінове розщеплення ГЕС перехідного металу супроводжується невеликим енергетичним розщепленням станів інших елементів сполук, що підтверджує дані роботи [7]. Характерною особливістю усіх розрахованих кристалічних структур є наявність області відносно делокалізованого гібридизованого заряду в координаційному октаедрі атому вуглецю. Її розташування просторово симетричне вздовж напрямків зв'язків Fe-C. Такі зв'язки можна вважати значною мірою ковалентними.

Для того, щоб виявити просторовий розподіл магнітного моменту (рис. 5) в кристалічній структурі типу К-фази, для усіх досліджуваних сполук γ-фази та К-фази було проведено розрахунки значень спінової густини та значень магнітних моментів (табл. 3, 4).

З таблиць 3, 4 видно, що локальні магнітні

моменти атомів алюмінію та вуглецю мають напрямок „вниз”, а їх абсолютне значення на порядок менше за моменти на атомах заліза. Величини магнітних моментів атомів заліза, що оточують атом алюмінію в Fe_3Al, більші в порівнянні з величиною магнітного моменту атомів заліза в конфігурації Fe_3AlC.

Очевидно, що найсуттєвіше на зміну магнітних моментів атомів заліза впливає кількість атомів вуглецю, які знаходяться в першій координаційній сфері цих атомів заліза, а сумарні моменти сполук визначаються відносною кількістю атомів заліза для яких реалізується таке близьке атомне розташування.

Висновки

1. Змодельовано атомну будову кристалічних ґраток антиперовскитних сполук на основі перехідних металів в системах M–Al–C (M = Mn, Fe, Co, Ni). Знайдені рівноважні параметри елементарних комірок кристалів є близькими до експериментальних значень, отриманих з літератури.
2. За присутності атома вуглецю значна частина заряду валентних електронів сполук зосереджена в координаційному октаедрі атома C. Наявна значна гібридизація *p*-електронів атомів алюмінію і вуглецю з *d*-електронами атомів перехідних металів, а також Al-*s*- з C-*p*-електронами. Спінова густина зосереджена переважно біля центрів атомів перехідних металів.
3. Повні магнітні моменти сполук формуються переважно моментами атомів перехідних металів, які зменшуються при наявності в їх найближчому кристалічному оточенні атомів вуглецю. Розрахована намагніченість сполуки Fe_3AlC, якій відповідає температура 0 К, співмірна зі значенням, встановленим експериментально при 70 К для намагніченості насичення частинок K-фази, які були екстраговані зі сплавів Fe-Al-C різного хімічного складу.

[1] Х.Д. Гольдшмидт. *Сплавы внедрения*. Мир, М. 424 с (1971).

[2] В.А. Андрющенко, В.Г. Гаврилюк, В.М. Надутов. Атомное и магнитное упорядочение в К-фазе сплавов Fe–Al–C // *ФММ.*, **60** (4), сс. 683-688 (1985).

[3] K. Nisida, Fe-Al-C-alloys // *Techn. Rept. HoKKaido Univ.*, (48), pp. 71-86 (1968).

[4] Л.С. Палатник, И.Л. Тананко, Ю.Г. Бобро. О природе ε-фазы в сплавах Fe-A1-C // *Кристаллография*, **2**(9), сс. 209-212 (1964).

[5] K. Lohberg, W. Schmidt. Röntgenographische Untersuchungen über das System Fe-Al-C // *Archiv für das Eisenhüttenwesen* — Bd. **11**(12). pp. 607-614 (1938).

[6] М.Л. Бернштейн, А.Г. Рахштодт. *Металловедение и термическая обработка стали. Справочник.* Металлургиздат, М. 747 с. (1961).

[7] А.Л. Ивановский, Р.Ф. Сабиянов, А.Н. Сказкин. Зонная структура и магнитные свойства антиперовскитов M_3MC (M = Mn, Fe; M = Zn, Al, Ga, Sn) // *ФММ*, **40**(9), сс. 1667-1670 (1998).

[8] К.С. Александров, Б.В. Безносиков. Перовскитоподобные кристаллы (иерархия структур, многообразие физических свойств, возможности синтеза новых соединений) // *Сиб. предприятие РАН*, 216 с. (1997).

[9] К.С. Александров, Б.В. Безносиков. Архитектура перовскитоподобных кристаллов // *Кристаллография*, **42**(4), сс. 613-623 (1997).

V.A. Andryuschenko[1], O.V. Bavol[1], L.V. Bekenev[1], T.L. Blinokhvatov[2], O.A. Mekhed[1], D.I. Oliferuk[1]

Calculations of Electronic Structure of Model Configurations γ-Phase, M_3Al and M_3AlC in the Diamond Formation Systems of M–Al–C (M = Mn, Fe, Co, Ni)

[1]G.V. Kurdyumov Institute physics of metals of NAN of Ukraine, 03680, Kyiv, Ukrainemetall@imp.kiev.ua
[2] Physico-technical educational-scientific center of NAN of Ukraine, 03680, Kiev, Ukraine

Ab initio spin-polarized electronic structure calculations of model atomic groupings of γ-phase, M_3Al and M_3AlC in M–Al–C (M = Mn, Fe, Co, Ni) diamond forming systems were carried out using the full-potential linearized augmented plane-wave method (FLAPW) implemented in Wien2k program package and the linear MT-orbital method (LMTO). Total and partial densities of electronic states, magnetic moments of individual atoms, magnetization of the compounds, electronic density maps for different crystal lattice planes were obtained.