

- [1] Бугаев А. А., Захарченя Б. П., Чудновский Ф. А. Фазовый переход металл—полупроводник и его применение. Л.: Наука, 1979. 183 с.
 [2] Андрианов Г. О., Дричко И. Л. Материалы XI Всес. конф. по акустоэлектронике и квантовой акустике. Душанбе, 1981, ч. II, с. 228—229.
 [3] Боборыкина Е. Н., Васильев Б. П., Чудновский Ф. А. Письма в ЖТФ, 1981, т. 7, № 23, с. 1436—1440.
 [4] Боборыкина Е. Н. Автореф. канд. дис. Л., 1987.
 [5] Можгаев В. Г., Солодов И. Ю. Акустич. журн., 1980, т. 26, № 3, с. 433—439.
 [6] Вьон В. А. Акустич. журн., 1985, т. 31, № 6, с. 792—795.
 [7] Вьон В. А., Левин М. Д. ФТТ, 1981, т. 23, № 3, с. 838—845.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова
Москва

Поступило в Редакцию
13 ноября 1987 г.
В окончательной редакции
5 марта 1988 г.

УДК 541.57

Физика твердого тела, том 30, в. 7, 1988
Solid State Physics, vol. 30, № 7, 1988

ЭЛЕКТРОННАЯ ЗОННАЯ СТРУКТУРА И ВАЛЕНТНОСТЬ ИТТЕРБИЯ В YbC_2 и YbN

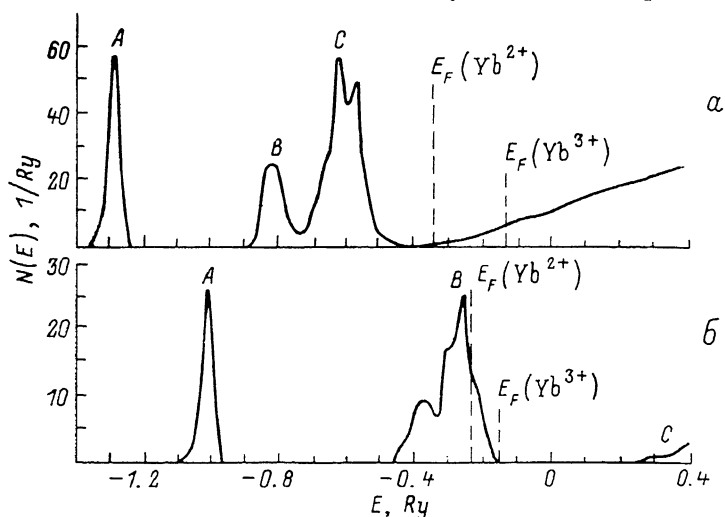
В. П. Жуков, Н. И. Медведева, Г. Г. Михайлов, В. А. Губанов

Известно, что для дикарбидов РЗЭ характерна валентность атомов РЗЭ, равная +3 [1]. Исключением является YbC_2 , где иттербий проявляет аномальную валентность +2. В других соединениях иттербия (нитриды, оксиды, полуторные карбиды и т. д.) также в основном проявляется валентность $\text{Yb} + 3$. Причины аномальной валентности Yb в YbC_2 неизвестны, так как какие-либо прямые экспериментальные сведения (рентгеноэмиссионные, фотоэлектронные и т. д.) или расчетные данные по электронной зонной структуре YbC_2 отсутствуют, и имеющиеся представления об электронной структуре дикарбидов основаны на результатах изучения электрических и магнитных свойств, на исследовании продуктов гидролитического разложения и на других косвенных данных [2]. В связи с этим мы выполнили исследование зонной структуры YbC методом ЛМТО в ортогонализированном базисе [3, 4]. Для выяснения физических причин аномальной валентности изучался также нитрид иттербия, в котором иттербий имеет валентность +3. Детали расчетов в целом соответствуют расчетам соединений скандия [5], монокарбида и дикарбида иттрия [6]. В данном случае, поскольку имеются многочисленные экспериментальные и расчетные сведения о том, что $4f$ -состояния в соединениях тяжелых РЗЭ являются локализованными [7], $4f$ -состояния Yb были отнесены к жесткому остову, т. е. валентными состояниями считались $2s$ -, $2p$ -состояния углерода или азота и $5d$ -, $6s$ -, $6p$ -состояния иттербия. Разные валентные состояния иттербия в подобном приближении легко моделируются путем отнесения к остовным $4f$ -состояниям разного количества электронов: 13 электронов в случае Yb^{3+} и 14 электронов в случае Yb^{2+} . Относительная стабильность разных валентных состояний определялась путем полностью неэмпирического расчета энергии сцепления кристалла. В случае соединений переходных d -элементов энергия сцепления в приближении замороженного остова вычисляется сравнительно просто [8]

$$E_{\text{coh}} = E_{\text{coh}}^{\text{val}} - \sum_A E_A^{\text{val}}. \quad (4)$$

Здесь первый член представляет валентную энергию элементарной ячейки кристалла, а второй — валентную энергию атомов, соответствующих

элементарной ячейке, в свободном состоянии. Второй член, соответствующий основному состоянию свободного атома по теории функционала электронной плотности, вычисляется с учетом эффектов релятивизма и первого правила Хунда [5]. Точность, приемлемая для сравнения с экспериментом, в (1) достигается отчасти из-за взаимной компенсации энергии остовов атомов в кристалле и в свободном состоянии. Осложнение, возникающее в случае соединений РЗЭ с переменной валентностью, заключается в том, что простейший метод расчета E_{coh} по (1) можно применить в расчетах лишь для того валентного состояния, остов которого соответствует основному состоянию свободного атома. Если такого соответствия нет, то для конфигурации атома РЗЭ в кристалле $f^n (spd)^l$ компенсация энергии остовов достигается лишь в том случае, когда энергия сцепления



Полные плотности электронных состояний для YbC_2 (а) и YbN (б).
 Плотности приведены в расчете на одну формульную единицу.

сначала вычисляется относительно свободных атомов в конфигурации $f^n (spd)^m$ с тем же количеством остовных f -электронов, а затем делается поправка на промотирование атома из основного состояния (GS) в конфигурацию $f^n (spd)^m$. Поскольку теория ФЭП рассчитана на получение оптимальных результатов для полной энергии электронно-ядерной системы, то мы вычисляем энергию промотирования исходя из полных энергий рассматриваемых атомов, а не энергий одноэлектронных $5d$ - и $4f$ -состояний в атомах. Тогда

$$E_{\text{coh}} = \{E_{\text{ce}}^{\text{val}} [f^n (spd)^l] - E_{\text{RE}}^{\text{val}} [f^n (spd)^m]\} + \{E_{\text{RE}}^{\text{tot}} [f^n (spd)^m] - E_{\text{RE}}^{\text{tot}} [GS]\} - \sum_X E_X^{\text{val}}. \quad (2)$$

Первый член в (2) далее именуется как $E_{\text{coh}}^{\text{band}}$, он характеризует энергию сцепления кристалла за счет химического взаимодействия атомов в конфигурации $f^n (spd)^m$. Второй член показывает энергию промотирования атома РЗЭ из основного состояния в конфигурацию $f^n (spd)^m$ E_{pro} ($Yb^{3+} - Yb^{2+}$), а третий член — валентную энергию металлоидных атомов. На рисунке приведены полные плотности состояний для $Yb^{2+}C_2$ и $Yb^{2+}N$ при экспериментальных значениях периодов решетки [1]. Энергетические характеристики химической связи приведены в таблице. Зонная структура $Yb^{2+}C_2$ аналогична зонной структуре SrC_2 , имеющего тот же тип кристаллической структуры. В [6] на примере SrC_2 , YbC_2 было показано, что полосы A, B, C спектра одноэлектронных состояний подобных соединений со структурой CaC_2 являются результатом дисперсионного уширения $\sigma_g (2sC)$ -, $\sigma_u (2sC)$ - и $\pi_g (2pC)$ -состояний группировки C_2^{2-} . Состояния полос A, B, и C осуществляют в основном связь внутри груп-

	YbC_2		YbN	
	Yb^{2+}	Yb^{3+}	Yb^{2+}	Yb^{3+}
$E_{\text{pro}}(\text{Yb}^{2+} \rightarrow \text{Yb}^{3+})$	-1.5519	-1.7376	-0.4537	-1.0021
$E_{\text{coh}}(\text{эксп.})$ [8]	—	0.314	—	0.314
$E_{\text{coh}}(\text{эксп.})$ [8]	-1.552	-1.424	-0.454	-0.688
$E_{\text{coh}}(\text{эксп.})$ [8]	—	-1.262	—	-0.737
$E_{\text{coh}}^{\text{band}}(\text{Yb}^{3+}) - E_{\text{coh}}^{\text{band}}(\text{Yb}^{2+})$		-0.186		-0.548
$E_{\text{coh}}(\text{Yb}^{3+}) - E_{\text{coh}}(\text{Yb}^{2+})$		-0.128		0.234

пировки C_2^{2-} . Основными орбиталями, осуществляющими связь между C_2 и атомами металла, являются гибридные $d\text{Me}$, $2p\text{C}$ орбитали, принадлежащие полосе D ; наличие электронов на подобных орбиталях объясняет металлические свойства YbC_2 . Аналогичная ситуация имеет место и в YbC_2 : дополнительный валентный электрон в Yb^{3+}C_2 , как и в YbC_2 , занимает связывающие $d\text{Me}$, $2p\text{C}$ -состояния и способствует возрастанию прочности химической связи, чему соответствует понижение $E_{\text{coh}}^{\text{band}}$. Однако выигрыш в энергии за счет образования дополнительных связей $\text{C}_2^{2-}-\text{Yb}$ сравнительно невелик (-0.186 Ry) и не компенсирует энергии промотирования атома Yb в трехвалентное состояние, равной 0.314 Ry. Тем самым объясняется валентность Yb в YbC_2 , равная $+2$.

Зонная структура Yb^{2+}N близка к зонной структуре соединения ScC , изоэлектронного к Yb^{2+}N [5]. Уровень Ферми Yb^{2+}N расположен внутри зоны B гибридных $d\text{Me}$, $2p\text{C}$ -состояний, осуществляющих прочные ковалентные связи металл—углерод. В Yb^{2+}N занята лишь часть связывающих состояний, что приводит к сравнительно невысокой абсолютной величине энергии сцепления Yb^{2+}N . Появление дополнительных валентных электронов в Yb^{3+}N приводит к заполнению всех гибридных состояний в зоне B . Понижение энергии сцепления в этом случае, равное -0.548 Ry, значительно выше, чем в случае YbC_2 , и полностью компенсирует затраты энергии на промотирование иттербия в трехвалентное состояние, что и объясняет зафиксированную в эксперименте валентность Yb в YbN .

Вычисленные значения энергий сцепления YbC_2 и YbN (см. таблицу) находятся в хорошем соответствии с экспериментальными данными [8], в особенности в случае YbN . Наряду с объяснением валентных состояний в YbC_2 и YbN выполненные расчеты подтверждают высокую точность теории ФЭП в исследованиях зонной структуры подобных соединений и возможность дальнейшего использования таких расчетов при изучении валентных состояний атомов РЗЭ в соединениях.

Л и т е р а т у р а

- [1] Самсонов Г. В. Тугоплавкие соединения редкоземельных металлов с неметаллами. М.: Металлургия, 1964. 558 с.
- [2] Самсонов Г. В., Упадхал Г. Ш., Нешпор В. С. Физическое материаловедение карбидов. Киев: Наукова думка, 1974. 454 с.
- [3] Andersen O.-K. In: The electronic structure of complex systems. Eds. P. Pharisean, W. M. Temmerman. Plenum Press, N. Y., 1984, p. 11.
- [4] Andersen O.-K., Jepsen O., Glötzel D. In: Highlights in condensed matter theory, Intern School of Physics «Enrico Fermi», Course LXXXIX, Varenna, 1983.
- [5] Zhukov V. P., Gubanov V. A., Jepsen O. et al. Phys. St. Sol., 1987, vol. 143, N 1, p. 173.
- [6] Zhukov V. P., Medvedeva N. I., Novikov D. L., Gubanov V. A. Phys. Stat. Solidi (in press).
- [7] Skriver H. L. In: Syst. and Prop. of Lanthanides, Dordrecht, 1983, p. 250—254.
- [8] Свойства, получение и применение тугоплавких соединений. М.: Металлургия, 1986, гл. 2.