

УДК 541.16

## **ЭФФЕКТЫ ОРИЕНТАЦИОННОГО РАЗУПОРЯДОЧЕНИЯ ДИМЕРОВ $C_2$ И ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ ДИКАРБИДА ИТТРИЯ**

А.А. Софронов, Ю.Н. Макурин (1), А.Л. Ивановский (2)  
e-mail: sofr@chat.ru

(1) Уральский государственный технический университет (УПИ–УГТУ), г. Екатеринбург, Россия  
(2) Институт химии твердого тела УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия

Статья поступила 1 декабря 1999 г.

Двойные ( $MC_2$ ) и тройные ( $MM'C_2$ ) дикарбиды  $s$ -,  $d$ -,  $f$ - металлов ( $M, M'$ ) составляют широкий класс фаз внедрения и обнаруживают ряд перспективных функциональных свойств [1, 2].

В зависимости от природы карбидообразующего металла ( $M$ ) дикарбиды в равновесных условиях обладают одной из двух базисных структур — объемноцентрированной тетрагональной (тип  $CaC_2$ , *пр. группа*  $I4/mmm$ ) либо моноклинной (тип  $ThC_2$ , *пр. группа*  $C2/c$ ), где атомы металла образуют тетраэдрическую объемно-центрированную решетку, октаэдрические пустоты которой заполняют изолированные димеры  $C_2$ . Для структурного типа  $CaC_2$  все  $C_2$ -димеры ориентированы вдоль кристаллографической оси  $c$ , для  $ThC_2$  — половина  $C_2$  — единиц располагаются в плоскостях  $xy$  между планарными слоями металлических атомов.

Зависимость между типом кристаллической структуры ( $CaC_2$  или  $ThC_2$ ) некоторых дикарбидов и природой атомов их металлической подрешетки рассматривалась с привлечением вычислительных методов зонной теории в [3–5]. Отмечено, что основными факторами формирования конкретной структуры  $MC_2$ -фаз являются концентрация валентных электронов в ячейке (т. н.  $11-(CaC_2)$  и  $12$ -электронные ( $ThC_2$ ) системы) и характер межатомных взаимодействий  $M-C_2$ .

В ряде работ (см. обзор [6]) указывается на возможность образования высокотемпературных фаз дикарбидов РЗМ, характеризующихся возникновением разупорядочения в ориентации  $C_2$ -димеров (например, ориентационный беспорядок вдоль оси  $[111]$  или в плоскости  $xy$ ).

В настоящем сообщении впервые рассмотрена взаимосвязь между эффектом ориентационного разупорядочения  $C_2$ -димеров и особенностями электронных свойств дикарида иттрия — типичного представителя обсуждаемой группы соединений.

На первом этапе проведен детальный расчет электронного спектра (ЭС) равновесного  $YC_2$  (структура типа  $CaC_2$ , параметры ячейки  $a = 3,664$ ;  $c = 6,169$  А [1]) первопринципным самосогласованным методом дискретного варьирования в модели 40-атомного фрагмента (см. [5]) Полные и локальные плотности состояний (ПС, рис. 1) свидетельствуют, что валентная полоса  $YC_2$  составлена зоной гибридных  $Yd-C2p$ - и  $C2p-C2p$ - состояний (ответственных за образование ковалентных связей  $Y-C_2$  и  $C-C$ ); прифермиевская область содержит вклады  $Ys, p, d$  — функций, которые формируют связи  $Y-Y$  в планарных металлических сетках. Эффективные заряды атомов составили —  $Y: +1,7276$ ;  $C: -0,9589$  е, т. е. заряд димера в структуре дикарида близок к зарядовому состоянию ацетил-иона  $C_2^{2-}$ .

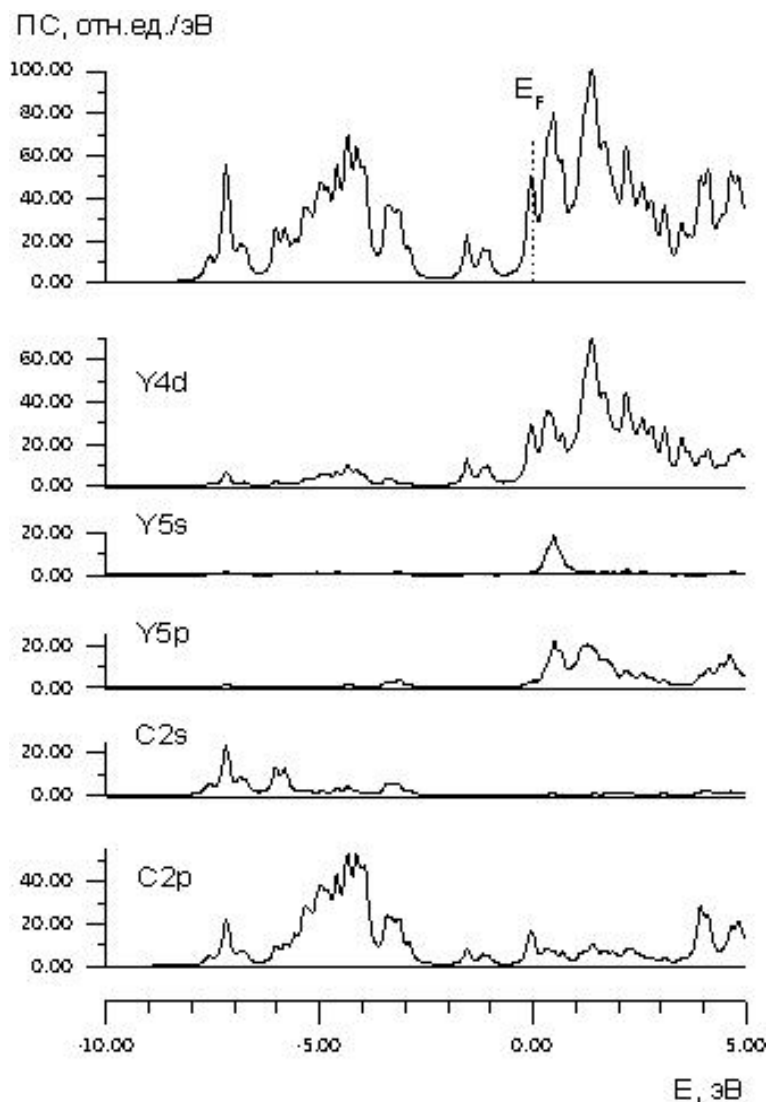


Рис. 1. Полная (вверху) и локальные плотности состояний оцт- $YC_2$ . Расчет неэмпирическим методом ДВ

По своим проводящим свойствам оцт- $YC_2$  является металлом, полученные особенности строения ЭС хорошо согласуются с результатами других неэмпирических расчетов данной фазы [7, 8].

Для описания эффектов ориентационного разупорядочения  $C_2$ -единиц в структуре  $YC_2$  использован полуэмпирический зонный метод сильной связи с параметризацией матричных элементов по схеме РМХ [9]. Рассмотренные варианты ориентационного беспорядка относительно исходной оцт-фазы ( $I$ ) представлены на рис. 2 (модели II—VI).

Полные ПС рассчитанных структур  $YC_2$  приводятся на рис. 3, где прежде всего обращает внимание возникающие принципиальные различия в строении прифермиевской области электронных спектров в зависимости от типа ориентации  $C_2$ -димеров.

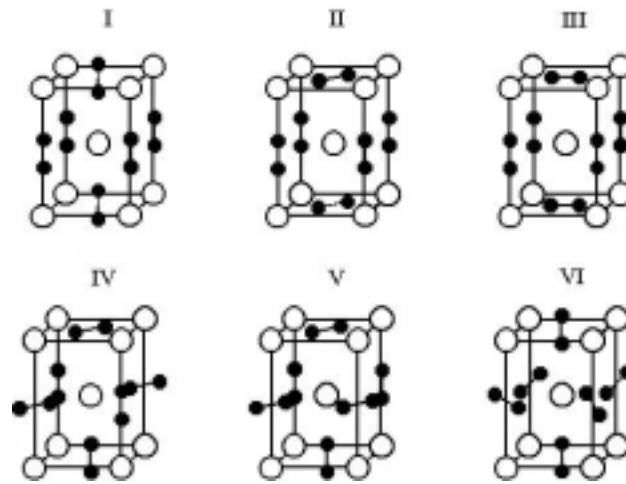


Рис. 2. Ячейка оцт-фазы  $YC_2$  (I) и варианты ориентационного беспорядка  $C_2$ -димеров в структуре дикарида иттрия (II—VI)

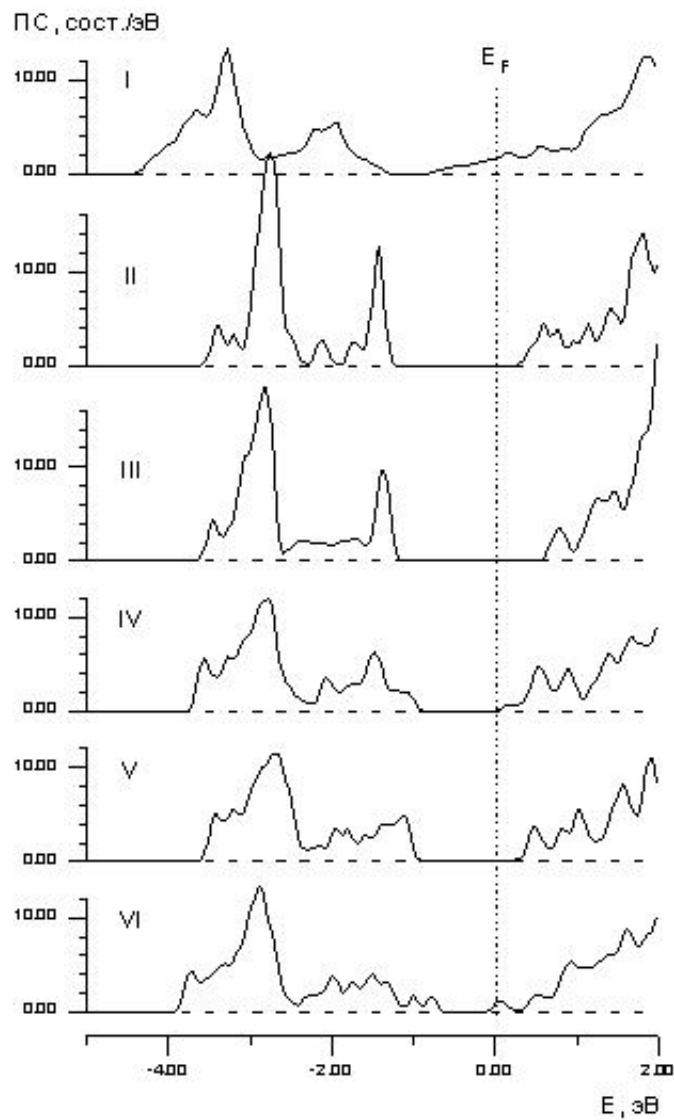


Рис. 3. Полные плотности электронных состояний для упорядоченной оцт-фазы (I) и структур с различными типами ориентации  $C_2$ -единиц (варианты II—VI, см. рис. 2) для дикарида иттрия.

Расчет зонным методом сильной связи

Если для оцт–фазы получен типичный металлоподобный вид ЭС, то для вариантов II—VI в спектре возникает запрещенная щель (ЗЩ), ширина которой варьируется в значительном диапазоне (таблица).

Модель структуры	I	II	III	IV	V	VI
ЗЩ, эВ	0,00	1,50	1,65	0,85	1,05	0,00

Предварительную интерпретацию установленного эффекта можно провести с учетом различий в степени гибридизации валентных  $Yd-Cp$ -состояний, ответственных за распределение электронной плотности в прифермиевской области ЭС кристаллов, в зависимости от расстояний металл–углерод в конкретных структурах. Для этого удобно рассмотреть координационные числа (КЧ) атомов иттрия в ячейках и ближайшие расстояния  $Y-C$ , определяющие упомянутые гибридизационные эффекты.

В структуре типа  $CaC_2$  для всех атомов иттрия КЧ = 10, длины связи в координационном полиэдре (их число) составляют 2,69 (2) и А (8). Поворот двух димеров (в ячейке) в направлении [110] (модель II) приводит к возникновению трех неэквивалентных позиций атомов  $Y$  с КЧ от 12 до 8, причем минимальная дистанция  $Y-C$  (для  $C_2$ -единиц, лежащих в металлических слоях) уменьшается до 2,267 А, что, очевидно, усиливает эффект ковалентного смешивания внешних  $d-p$ -орбит металл–неметалл, определяя рост расщепления соответствующих гибридных состояний на связывающие и антисвязывающие и приводит к возникновению в электронном спектре  $YC_2$  ЗЩ, разделяющие эти группы состояний.

Максимальная ширина ЗЩ обнаружена для структуры III, которая моделирует поворот димеров в направлении [100], в результате они располагаются в плоскостях слоев (через один) металлических атомов. В этом случае уже половина атомов иттрия обретает минимальную координацию (КЧ = 6) с расстояниями  $Y-C$  2,475–2,69 А. Для всех других вариантов (IV–VI) число центров с наиболее плотной упаковкой координационных полиэдров значительно меньше, что проявляется в ослаблении эффектов перекрытия валентных волновых функций с соответствующим сужением ЗЩ.

Следующий этап предполагает подробное изучение упомянутых особенностей межатомных взаимодействий и проведение численных расчетов индексов межатомных взаимодействий с целью детального описания обсуждаемого эффекта. Кроме того, будут проведены зонные расчеты энергетических характеристик (полной энергии, энергии сцепления) разупорядоченных структур для численных оценок вероятности и последовательности их формирования в условиях реального эксперимента.

## Заключение

Впервые проведено моделирование влияния эффектов ориентационного разупорядочения  $C_2$ -димеров в структуре дикарида иттрия на его электронные свойства.

Установлено, что в зависимости от взаимной ориентации  $C_2$ -единиц в углеродной подрешетке дикарида иттрия может принципиально изменять свои проводящие свойства от металлических до полупроводниковых. Естественно ожидать при этом и кардинального изменения многих иных характеристик, определяемых тонкой структурой валентного спектра — оптических, термоэмиссионных и т. д. Полученные результаты свидетельствуют, что направленным воздействием (термообработкой, синтезом в неравновесных — например, пленочном — состояниях) можно регулировать функциональные свойства  $YC_2$  (и подобных ему дикаридов РЗМ) в широком диапазоне.

## Список литературы

1. Гольдшмидт Х. Дж. Сплавы внедрения. — М.: Мир, 1971. — 423 с.
2. Cotton F. Advanced Inorganic Chemistry // N.Y.: Wiley, 1980. — 396 p.

3. Li J., Hoffmann R. How C–C bonds are formed and how they influence structural properties in some binary and ternary metal carbides // *Chemistry of Materials*. — 1989. — Vol. 1, № 1. — P. 84—101.
4. Long J., Halet J.F., Saillard J.Y. Structural preferences among the rare earth dicarbides: the electronic structure of LaC<sub>2</sub> and ThC<sub>2</sub> // *New J. Chem.* — 1992. — Vol. 16, № 8—9. — P. 839—846.
5. Ивановский А.Л., Софронов А.А., Макурин Ю.Н. Квантовохимические исследования электронного строения и химической связи для кристаллических модификаций метастабильного дикарида титана // *Ж. теор. эксперим. химии*. — 1999. — Т. 35, № 5. — С. 289—294.
6. Wells A.F. *Structural inorganic chemistry* // Oxford: Clarendon. — 1984. — 953 p.
7. Ивановский А.Л., Жуков В.П., Губанов В.А. // *Электронная структура тугоплавких карбидов и нитридов переходных металлов*. — М.: Наука. — 1990. — 224 с.
8. Zhukov V.P., Medvedeva N.I., Novikov D.L., Gubanov V.A. The study of energy band structure and chemical bonding in yttrium carbide, yttrium and strontium dicarbide by the LMTO and X DV methods. // *Phys. Status Solidi (b)*. — 1988. — Vol. 149, № 2. — P. 175—186.
9. Жуков В.П. Возможности вычислительных методов в теории химической связи в твердом теле // *Ж. Структ. Химии*. — 1997. — Т. 38, № 3. — С. 554—583.