

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

УДК 537.622

ВЛИЯНИЕ ЗАМЕЩЕНИЯ НА МАГНИТНЫЕ МОМЕНТЫ АТОМОВ ЖЕЛЕЗА И ХРОМА В МАХ-ФАЗАХ ВИДА $(\text{Cr}_{4-x}\text{Fe}_x)_{0.5}\text{SiC}$. ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ

© 2022 г. **Ф. Н. Томилин^{a, b, *}, А. А. Шубин^b, В. В. Козак^b, Д. А. Иванова^b, Н. А. Федорова^b,
Ю. С. Ольшевская^b, А. В. Ковалева^b, П. В. Аврамов^c, С. Г. Овчинников^{a, b}**

^aИнститут физики СО РАН, ул. Академгородок, 50/38, Красноярск, 660036 Россия

^bСибирский федеральный университет, пр. Свободный, 79, Красноярск, 660041 Россия

^cKyungpook National University, Тэгу, Ю. Корея

*e-mail: felixnt@gmail.com

Поступила в редакцию 08.11.2021 г.

После доработки 21.01.2022 г.

Принята к публикации 28.01.2022 г.

МАХ-фазы представляют собой семейство тройных слоистых соединений с формальной стехиометрией M_2AX и имеют слоистую гексагональную структуру. Расчеты с помощью функционала плотности ВЗЛР показывают, что путем варьирования соотношения между хромом и железом в МАХ-фазе $(\text{Cr}_{4-x}\text{Fe}_x)_{0.5}\text{SiC}$ можно менять параметры решетки и магнитный момент на атомах металла. В данной фазе замещение одного металла другим можно рассматривать как способ целенаправленного изменения их магнитных свойств.

Ключевые слова: теория функционала плотности, МАХ-фазы, эффект замещения

DOI: 10.31857/S0015323022070191

ВВЕДЕНИЕ

МАХ-фазам уделяется большое внимание исследователей благодаря уникальным физическим свойствам. К таким свойствам относятся высокая тепло- и электропроводность, значительная прочность, коррозионная стойкость в сочетании с устойчивостью к высокотемпературному окислению и термическим ударам [1–3]. Получены и исследуются МАХ-фазы, проявляющие магнитные свойства [4–8].

Особенность строения МАХ-фаз – система чередующихся атомных слоев с гексагональной структурой с пространственной группой $R\bar{6}_3/mmc$. Общая формальная стехиометрия представляется формулой $M_{n+1}AX_n$ ($n = 1, 2, 3...$), что обеспечивает большое количество возможных изоструктурных композиций. Возможные вариации чередования атомных слоев разного типа металла могут приводить к формированию необходимого магнитного порядка. Это делает подобные фазы модельными системами для изучения магнитных явлений в атомно-слоистых материалах. Поэтому ведется поиск устойчивых фаз [9, 10] и исследование их свойств.

Несмотря на то что, по мнению авторов [9], для фаз Cr_2SiC и Fe_2SiC отсутствует подтверждение образования устойчивых структур, тем не ме-

нее проведены расчеты магнитных и электронных свойств [11–15]. Эти соединения проявляют металлическую проводимость, для Fe_2SiC устойчивым является антиферромагнитное состояние.

Следует отметить ограниченное число работ по исследованию фаз Cr_2SiC и Fe_2SiC . Изучение изменения структурных и магнитных свойств при взаимном замещении атомов хрома и железа в структуре $(\text{Fe}_{4-x}\text{Cr}_x)_{0.5}\text{SiC}$ не проводили, хотя это представляет интерес с точки зрения регулирования свойств материала. Для других МАХ-фаз расчеты для подобной задачи проводили, в частности, для атомов хрома и марганца в GaC и AlC [5, 6, 16–18]. Было показано, что введение и увеличение содержания Mn в фазе $(\text{Cr}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{AlC}$ приводит к росту среднего магнитного момента, приходящегося на атом. В настоящей работе в рамках теории функционала плотности рассмотрены изменения структурных свойств и спиновых состояний МАХ-фаз $(\text{Fe}_{4-x}\text{Cr}_x)_{0.5}\text{SiC}$ при варьировании металла.

МЕТОДЫ РАСЧЕТОВ

Расчеты выполнены в рамках теории функционала плотности с использованием ВЗЛР функционала с базисом *pob-DZVP-rev2* [19] для всех

элементов, реализованного в пакете CRYSTAL 17 [20]. Пределы отсечки при оценке кулоновских и обменных рядов, появляющихся в уравнении самосогласованного поля (ССП) для периодических систем, были установлены на уровне 10^{-7} а.е. для допустимого отклонения кулоновского перекрытия, 10^{-7} а.е. для допустимого отклонения кулоновского проникновения, 10^{-7} а.е. для обменного перекрытия, допустимое отклонение 10^{-7} а.е. для обменного псевдоперекрытия в прямом пространстве и 10^{-14} а.е. для обменного псевдоперекрытия в обратном пространстве. Условие сходимости СПП задавали 10^{-6} а.е. от общей разницы энергии между двумя последовательными циклами [21]. Коэффициент усадки сетки Pack-Monkhorst [22] и Gilat [23, 24] имел одно и то же значение (параметр “SHRINK” принят равным 8). Градиенты по атомным координатам оценивали аналитически. Равновесная структура определена в рамках квазиньютоновского подхода с алгоритмом Бройдена–Флетчера–Гольдфарба–Шанно по схеме обновления матрицы Гессе [25]. Параметры кристаллической ячейки и все координаты атомов оптимизировали полностью. В работе рассмотрено только упорядочение ферромагнитного типа. Полный спиновый магнитный момент на ячейку в начале расчетов задавали максимальным из возможных, который далее, в результате оптимизации, принимал свое равновесное значение для каждой структуры.

Для моделирования эффекта вариации атомов хрома и железа в МАХ-фазе вида Me_2SiC , сначала рассчитали структуры Cr_2SiC и Fe_2SiC (рис. 1). Параметры решетки a и c , рассчитанные в работе [14], использовали в качестве исходных при оптимизации структуры Cr_2SiC . В дальнейшем оптимизацию геометрии проводили при последовательном замещении атомов хрома одним, двумя и тремя атомами железа соответственно. Данные МАХ материалы можно представить как чередование атомных слоев типа $M-X-M-A-M-X-M$. Соответственно, при замещении одного металла другим возможно разное сочетание металлических слоев. Для примера, на рис. 1 (посередине) представлена кристаллическая структура с возможным замещением хрома на железо в соотношении 1 : 1, где слои чередуются как $Cr-Si-Fe-C-Fe-Si-Cr$. Для удобства приняли обозначения данной кристаллической структуры как $(CrFeFeCr)_{0,5}SiC$. По аналогии, для других рассчитанных структур, вводили подобное обозначение.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Как видно из рис. 2, с увеличением содержания железа в структуре МАХ-фазы $(Cr_{4-x}Fe_x)_{0,5}SiC$ наблюдается изменение параметров и объема элементарных ячеек. Так, при 0% содержании желе-

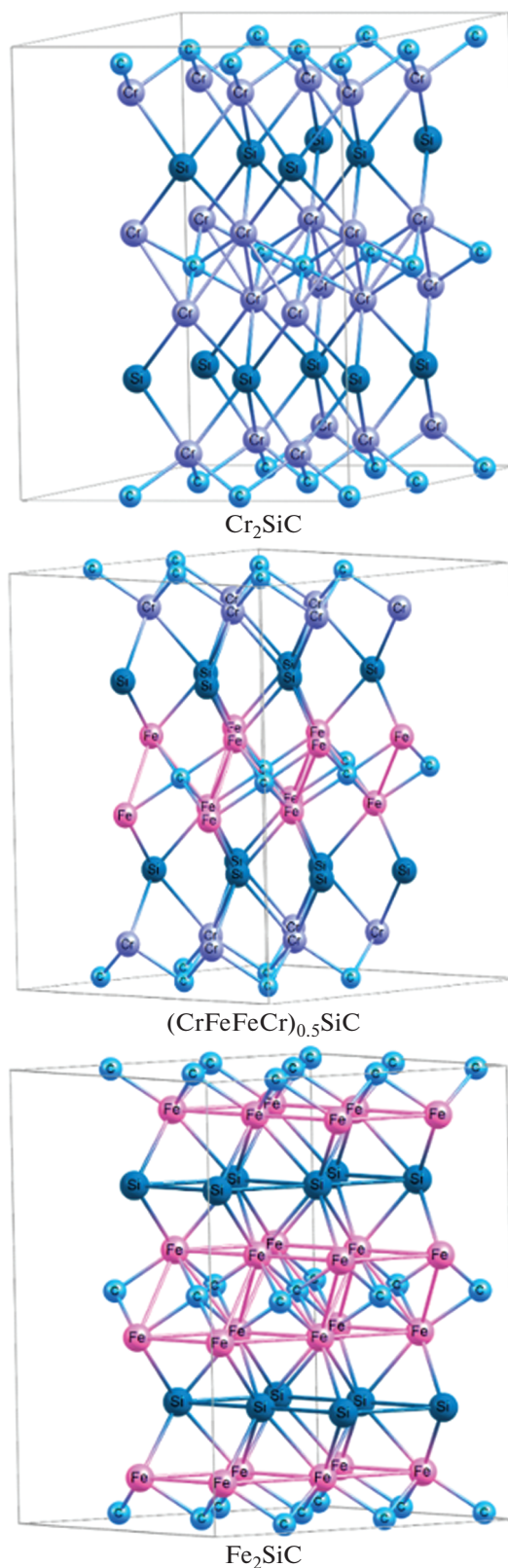


Рис. 1. Пример некоторых МАХ фаз, рассчитанных в работе. Атомы углерода, кремния, хрома и железа обозначены голубым, темно-синим, розовым и фиолетовым цветом соответственно.

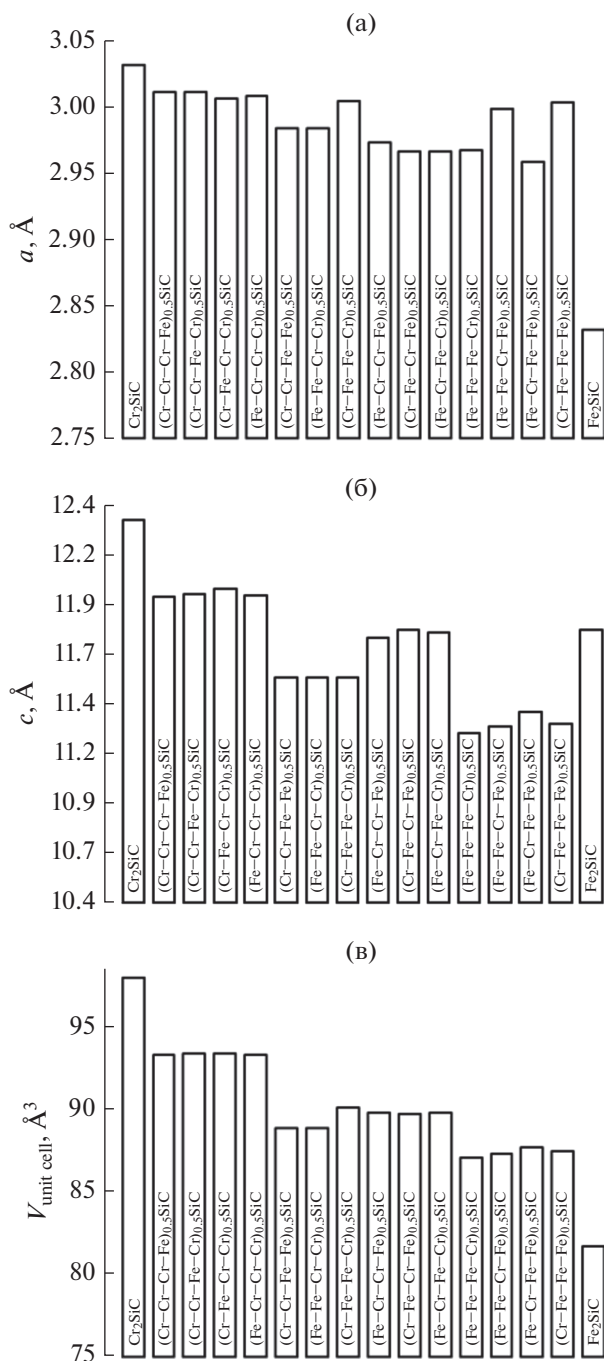


Рис. 2. Параметры рассчитанных структур в зависимости от состава МАХ-фазы $(Cr_{4-x}Fe_x)_0.5SiC$. (а) Параметр — a ; (б) параметр — c ; (в) объем элементарной ячейки.

за (Cr_2SiC) объем составляет 97.97 Å^3 , при 100% (Fe_2SiC) — 81.74 Å^3 , что соответствует различию данного параметра на 16%. Замещение атома хрома атомом железа приводит к тому, что объем фазы становится равным 94 Å^3 . Изменение объема элементарной ячейки можно связать с соотноше-

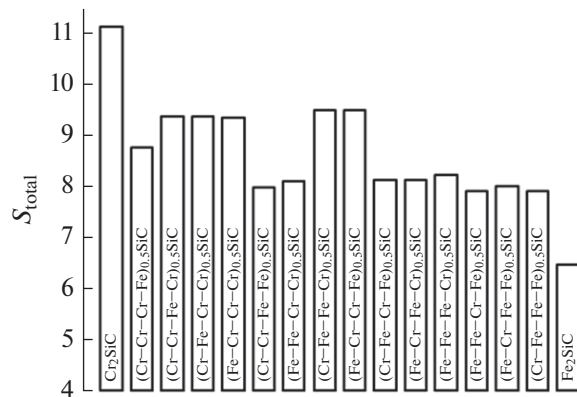


Рис. 3. Полный магнитный момент (в μ_B), приходящийся на ячейку, в зависимости от состава МАХ-фазы $(Cr_{4-x}Fe_x)_0.5SiC$.

нием атомных радиусов хрома и железа и с характером связи Fe—Si и Cr—Si.

Изменение параметра решетки a от Cr_2SiC до Fe_2SiC составляет не более 7% (рис. 2а). Варьирование данного параметра позволит создавать гибридные структуры. Например, на МАХ-фазы можно накладывать различные материалы, такие как графен, h -BN, и т.д. Для достижения максимального сопряжения между разными материалами обычно необходимо не более 5% в расхождении параметров кристаллической решетки. Соответственно, путем замещения возможно контролировать параметры решетки при создании гетероструктур.

При рассмотрении изменения полного магнитного момента, приходящегося на ячейку, в результате замещения металлов, можно отметить несколько интересных моментов (рис. 3). Во-первых, видно, что происходит снижение полного магнитного момента, приходящегося на ячейку, при введении железа в структуру МАХ-фазы. Во-вторых, в “чистом” виде МАХ-фазы с железом или хромом демонстрируют достаточно высокий полный магнитный момент ячейки ($11.11 \mu_B$ для 100% хрома и $6.47 \mu_B$ для 100% железа). В-третьих, среди замещенных структур максимальные значения магнитного момента достигаются при введении одного атома железа (до $9.35 \mu_B$) или при введении двух атомов железа (до $9.48 \mu_B$), при чередовании металлов (например, Cr—Fe—Cr—Fe) (рис. 3).

Когда атомы хрома замещены атомами железа в одинаковой пропорции, но располагаются по соседней (например, Fe—Fe—Cr—Cr), уменьшение магнитного момента ячейки достигает 27% (с 11.11 до $8.13 \mu_B$). Такая же картина наблюдается при замещении атомов хрома на $3/4$ атомами железа (снижение достигает 7.9 – $8.2 \mu_B$). Поэтому замещение видится эффективным инструментом для изменения магнитных свойств таких структур. При

Таблица 1. Полный магнитный момент системы (Т), приходящийся на ячейку и полный магнитный момент неэквивалентных атомов в МАХ-фазе с общей формулой $(Cr_{4-n}Fe_n)_{0.5}SiC$, при замещении хрома на железо

Номер атома**	Полный магнитный момент ячейки и неэквивалентных атомов металлов, μ_B															
	Cr–Cr–Cr–Cr	$(Cr_3Fe)_{0.5}SiC$				$(Cr_2Fe_2)_{0.5}SiC$				$(Cr_1Fe_3)_{0.5}SiC$				Fe–Fe–Fe–Fe		
		Cr–Cr–Cr–Fe	Cr–Cr–Fe–Cr	Cr–Fe–Cr–Cr	Fe–Cr–Cr–Cr	Cr–Cr–Fe–Fe	Fe–Fe–Cr–Cr	Cr–Fe–Fe–Cr	Fe–Cr–Cr–Fe	Cr–Fe–Cr–Fe	Fe–Cr–Fe–Cr	Fe–Fe–Fe–Cr	Fe–Fe–Cr–Fe		Fe–Cr–Fe–Fe	Cr–Fe–Fe–Fe
Т	11.11	8.75	9.36	9.35	9.34	7.96	8.08	9.47	9.49	8.13	8.13	8.21	7.70	8.01	7.91	6.47
Cr1	3.29	2.74	3.14	3.18	–	2.86	–	3.04	–	2.77	–	–	–	–	2.82	–
Cr2	*	2.79	2.84	–	3.17	2.85	–	–	3.04	–	2.76	–	–	2.82	–	–
Cr3	*	3.06	–	2.85	3.13	–	2.94	–	3.05	2.76	–	–	2.91	–	–	–
Cr4	*	–	3.18	3.13	2.84	–	2.95	3.04	–	–	2.77	2.83	–	–	–	–
Fe1	–	–	–	–	2.14	–	1.98	–	2.37	–	2.13	2.17	2.54	2.51	–	1.77
Fe2	–	–	–	2.13	–	–	2.02	2.26	–	2.15	–	1.91	1.99	–	2.35	*
Fe3	–	–	2.14	–	–	2.04	–	2.45	–	–	2.15	2.51	–	2.17	1.85	*
Fe4	–	2.08	–	–	–	2.03	–	–	2.35	2.13	–	–	1.54	1.70	2.17	*

“*” – Подобный; “–” – отсутствует. “***” – обозначает соответствующий номер слоя металла в структуре $(Cr_{4-n}Fe_n)_{0.5}SiC$ снизу вверх в соответствии с рис. 1.

этом в зависимости от цели, меняя или вид замещения (например, с чередованием или нет), или концентрацию, можно достигать необходимого магнитного момента.

При рассмотрении табл. 1 можно отметить, за счет чего при последовательном замещении формируются такие магнитные свойства. Для системы с одним замещением хрома железом ($(Cr_3Fe)_{0.5}SiC$) у атомов хрома происходит снижение полного магнитного момента от 3.29 до 2.74–3.18 μ_B относительно незамещенной структуры (Cr_2SiC). Данное значение можно связать со степенью окисления Cr^{+3} . У атомов железа при этом наблюдается собственный магнитный момент 2.14 μ_B , что соответствует степени окисления Fe^{+2} .

При переходе к структуре с дважды замещенным хромом ($(Cr_2Fe_2)_{0.5}SiC$) можно отметить, что при последовательном замещении, когда образуется по два слоя одного сорта атомов (например, Fe–Fe–Cr–Cr), у атома хрома незначительно снижается собственный магнитный момент (до 2.95–2.85 μ_B). У железа собственный магнитный момент приобретает значение от 2.04 до 1.98 μ_B . Наблюдаемая картина подходит для степени окисления Cr^{+3} и Fe^{+2} соответственно (см. табл. 1). При таком замещении, но с чередованием атомных слоев металла, как Cr–Fe–Cr–Fe, наблюдается снижение полного магнитного момента на ячейку до 8.13 μ_B за счет как хрома (до 2.76 μ_B), так и железа (до 2.13 μ_B).

При переходе к структуре с трижды замещенным хромом ($(Cr_1Fe_3)_{0.5}SiC$), происходит незначительное изменение магнитного момента на атоме хрома (до 2.82 μ_B) и разнонаправленное изменение для атомов железа с большим разбросом значений от 1.54 до 2,54 μ_B (табл. 1). По всей вероятности, железо принимает различные степени окисления (Fe^{+2}/Fe^{+3}). Причем железо, находящееся в разных степенях окисления, сосуществует в одной кристаллической ячейке. В целом можно видеть, что варьированием соотношения между двумя металлами можно задавать магнитные свойства.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Варьированием химического соотношения между двумя элементами металла можно изменять магнитные свойства и структурные параметры ячейки. Расчеты показывают, что замещение может быть эффективным способом настройки магнитных свойств. В частности, в структурах при переходе от Cr_2SiC до Fe_2SiC отмечается изменение полного магнитного момента ячейки от 11.11 до 6.47 μ_B . Для структур с одним атомом железа и тремя атомами хрома, в зависимости от чередования слоев металла, изменение полного магнитного момента ячейки составляет от 8.75 до 9.36 μ_B . В случае структур с двумя атомами железа и двумя атомами хрома, изменение составляет от 7.96 до 9.49 μ_B .

Для структур с одним атомом хрома и тремя атомами железа — от 7.70 до 8.21 μ_B .

Исследование выполнено за счет средств гранта Российского научного фонда № 21-12-00226, <http://rscf.ru/project/21-12-00226/> и при поддержке Межведомственного суперкомпьютерного центра Российской академии наук (МВС-100К и МВС-10П).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Barsoum M., El-Raghy T. The MAX Phases: Unique New Carbide and Nitride Materials // American Scientist. Sigma Xi. 2001. V. 89. № 4. P. 334.
2. Smetkin A., Maiorova I. Properties of materials based on the MAX-phases (Review) // PNIPU Bulletin. The mechanical engineering, materials science. PNRPU Publishing House. 2015. № 4. P. 120–138.
3. Ingason A.S., Dahlqvist M., Rosen J. Magnetic MAX phases from theory and experiments; A review // J. Phys. Cond. Matter. 2016. V. 28. № 43. P. 433003–433021.
4. Ingason A.S., Petruhins A., Dahlqvist M., Magnus F., Mockute A., Alling B., Hultman L., Abrikosov I.A., Persson P.O.Å., Rosen J. A nanolaminated magnetic phase: Mn_2GaC // Mater. Research Letters. 2014. V. 2. № 2. P. 89–93.
5. Mockute A., Persson P.O.Å., Magnus F., Ingason A.S., Olafsson S., Hultman L., Rosen J. Synthesis and characterization of arc deposited magnetic $(Cr,Mn)_2AlC$ MAX phase films // Phys. Stat. Sol. 2014. V. 8. № 5. P. 420–423.
6. Salikhov R., Semisalova A.S., Petruhins P., Ingason A.S., Rosen J., Wiedwald U., Farle M. Magnetic anisotropy in the $(Cr_{0.5}Mn_{0.5})_2GaC$ MAX phase // Mater. Research Letters. 2015. V. 3. № 3. P. 156–160.
7. Salikhov R., Meshkian R., Weller D., Zingsem B., Spodig D., Lu J., Ingason A.S., Zhang H., Rosen J., Wiedwald U., Farle M. Magnetic properties of nanolaminated $(Mo_{0.5}Mn_{0.5})_2GaC$ MAX phase // J. Appl. Phys. 2017. V. 121. № 16. P. 163904–163911.
8. Barsoum M.W., El-Raghy T. The MAX Phases: Unique New Carbide and Nitride Materials // American Scientist. Sigma Xi. 2001. V. 89. № 4. P. 334.
9. Ohmer D., Opahle I., Singh H.K., Zhang H. Stability predictions of magnetic M_2AX compounds // J. Physics Condensed Matter. 2019. V. 31. № 40. P. 405902–405908.
10. Aryal S., Sakidja R., Barsoum M. W., Ching W.-Y. A genomic approach to the stability, elastic, and electronic properties of the MAX phases // Phys. Stat. Sol. (B) Basic Research. 2014. V. 251. № 8. P. 1480–1497.
11. Liao T., Wang J., Zhou Y. Chemical bonding and mechanical properties of M_2AC ($M = Ti, V, Cr, A = Al, Si, P, S$) ceramics from first-principles investigations // J. Mater. Research. 2009. V. 24. № 2. P. 556–564.
12. Ghebouli B., Ghebouli M. A., Fatmi M., Louail L., Chihi T., Bouhemadou A. First-principles calculations of structural, electronic, elastic and thermal properties of phase M_2SiC ($M = Ti, V, Cr, Zr, Nb, Mo, Hf, Ta$ and W) // Trans. Nonfer. Met. Soc. of China (English Edition). Nonferrous Metals Society of China. 2015. V. 25. № 3. P. 915–925.
13. Ghebouli M. A., Ghebouli B., Fatmi M., Bouhemadou A. Theoretical prediction of the structural, elastic, electronic and thermal properties of the MAX phases X_2SiC ($X = Ti$ and Cr) // Intermetallics. 2011. V. 19. № 12. P. 1936–1942.
14. Metadger N., Beldi L., Bouhafs B., Ruterana P. Electronic and magnetic properties of Fe_2SiC // European Phys. Journal B. 2014. V. 87. № 10. P. 240–249.
15. Luo W., Ahuja R. Magnetic $Fe_{n+1}AC_n$ ($n = 1, 2, 3$, and $A = Al, Si, Ge$) phases: from ab initio theory // J. Physics: Condensed Matter. 2008. V. 20. № 6. P. 64217.
16. Mockute A., Dahlqvist M., Emmerlich J., Hultman L., Schneider J.M., Persson P.O.Å., Rosen J. Synthesis and ab initio calculations of nanolaminated $(Cr,Mn)_2AlC$ compounds // Phys. Rev. B – Condensed Matter and Mater. Phys. 2013. V. 87. № 9. P. 094113.
17. Novoselova I.P., Petruhin A., Wiedwald U., Weller D., Rosen J., Farle M., Salikhov R. Long-term stability and thickness dependence of magnetism in thin $(Cr_{0.5}Mn_{0.5})_2GaC$ MAX phase films // Mater. Research Letters. 2019. V. 7. № 4. P. 159–163.
18. Dahlqvist M., Alling B., Abrikosov I.A., Rosen J. Magnetic nanoscale laminates with tunable exchange coupling from first principles // Phys. Rev. B – Condensed Matter and Mater. Phys. 2011. V. 84. № 22. P. 220403–220408.
19. Oliveira D.V., Laun J., Peintinger M.F., Bredow T. BSSE-correction scheme for consistent Gaussian basis sets of double- and triple-zeta valence with polarization quality for solid-state calculations // J. Comput. Chem. 2019. V. 40. P. 2364.
20. Dovesi R., Erba A., Orlando R., Zicovich-Wilson C.M., Civalleri B., Maschio L., Rérat M., Casassa S. M., Baima J., Salustro S., Kirtman B. Quantum-mechanical condensed matter simulations with CRYSTAL // Wiley Interdiscip. Rev.: Comput. Mol. Sci. 2018. V. 8. P. e1360.
21. Dovesi R., Saunders V.R., Roetti C., Orlando R., Zicovich-Wilson C.M., Pascale F., Civalleri B., Doll K., Harrison N.M., Bush I.J., D'Arco P., Llunell M., Causà M., Noël Y., Maschio L., Erba A., Rerat M., Casassa S. CRYSTAL17 User's Manual // University of Torino, Torino. 2017.
22. Monkhorst H.J., Pack J.D. Special points for Brillouin-zone integrations // Phys. Rev. B. 1976. V. 13. P. 5188.
23. Gilat G., Raubenheimer L.J. Accurate numerical method for calculating frequency-distribution in solids // Phys. Rev. 1966. V. 144. P. 390.
24. Gilat G. Analysis of methods for calculating spectral properties in solids // J. Comp. Phys. 1972. V. 10. P. 432.
25. Civalleri B., D'Arco Ph., Orlando R., Saunders V.R., Dovesi R. Hartree–Fock geometry optimisation of periodic systems with the Crystal code // Chem. Phys. Lett. 2001. V. 348. P. 131–138.