

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.16

ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ГИДРИДОВ РОДИЯ RhH_x ($x = 0,25, 1,00, 1,33$) ПО ДАННЫМ ЗОННЫХ FLAPW-GGA РАСЧЕТОВ

© 2010 В.В. Банников, И.Р. Шенин, А.Л. Ивановский*

Институт химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург

Статья поступила 16 сентября 2009 г.

С использованием зонного метода FLAPW-GGA анализируются структурные, электронные и магнитные свойства гидридов родия RhH_x в зависимости от содержания водорода ($x = 0,25, 1,00$ и $1,33$). Моногидрид RhH является магнитным металлом. Уменьшение содержания водорода в системе или возникновение вакансий в подрешетке Rh приводит к переходу RhH_x в немагнитное состояние.

Ключевые слова: гидриды родия, структурные, электронные, магнитные свойства, моделирование.

В последние годы, после открытия серии новых карбидов и нитридов платиноидов (Ru , Rh и Pd , Os , Ir и Pt) (см. обзор [1]), значительно возрос интерес к физическим свойствам этих и родственных соединений с другими легкими элементами, например, с бором [2—4] и водородом [5, 6]. Так, обнаружены экстремальные механические характеристики ряда динитридов платиноидов, связанные с их высокой прочностью и малой сжимаемостью [1]. Подчеркнем, что существенное влияние на механические и некоторые другие свойства соединений платиноидов с легкими атомами могут оказать эффекты нестехиометрии [6—8].

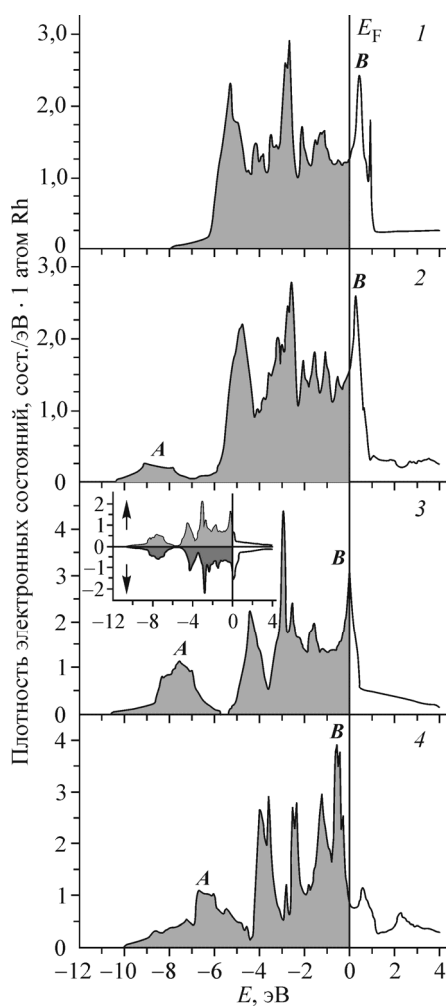
Весьма интересными представляются магнитные свойства этих материалов, возникающие за счет намагничивания немагнитных атомов платиноидов в присутствии *sp*-элементов. При этом важную роль в регулировании магнитных характеристик таких систем может играть упомянутый эффект нестехиометрии: как установлено на примере нитрида рутения переменного по азоту состава RuN_x ($0,5 \leq x \leq 1,0$) [8], величины магнитных моментов (ММ) атомов Ru существенно меняются в зависимости от x .

Недавно магнитное состояние (за счет появления магнитных моментов на атомах родия) предсказано [5] для стехиометрического моногидрида RhH .

В настоящем сообщении приводятся результаты исследования эффекта нестехиометрии в гидриде родия RhH_x ($x = 0,25, 1,00$ и $1,33$), обсуждается зависимость магнитных, электронных и структурных свойств этих фаз от содержания водорода.

Рассмотрены следующие объекты. На первом этапе выполнен расчет ГЦК Rh . Затем для системы $Rh-H$, где атомы водорода внедрены в октапозиции ГЦК решетки Rh [5], рассмотрены фазы формальной стехиометрии Rh_4H ($RhH_{0,25}$) и RhH . Первая имеет структурный тип Fe_4N и содержит атомы родия в двух неэквивалентных позициях $Rh(I)$: $(0;0;0)$, $Rh(II)$: $(0;0,5;0,5)$, $(0,5;0;0,5)$ и $(0,5;0,5;0)$; атомы водорода расположены в позициях $(0,5;0,5;0,5)$. Моногидрид RhH обладает кубической решеткой типа $B1$ (см. [5]). Кроме того, изучен "сверхстехиометрический" гидрид Rh_3H_4 ($RhH_{1,33}$) с кубической (типа $B1$) структурой, где позиции родия $(0;0;0)$ вакантны. Отметим, что наличие вакансий в подрешетке металла (так называемые *superabundant vacancies*, SAVs) характерно для многих гидридов *d*-металлов (обзор [9]).

* E-mail: ivanovskii@ihim.uran.ru



Плотности состояний: 1 — ГЦК Rh, 2 — $\text{RhH}_{0,25}$, 3 — RhH и 4 — $\text{RhH}_{1,33}$. Вставка: спиновые плотности состояний кубического моногидрида родия RhH

Расчеты выполнены полнопотенциальным линейаризованным методом присоединенных плоских волн (FLAPW, код WIEN2k [10]) с обобщенной градиентной аппроксимацией (GGA) обменно-корреляционного потенциала [11]. Точность расчета полной энергии систем (E_{tot}) при оптимизации их геометрии была не хуже 0,0001 Ридб; расчет электронного строения гидридов Rh_4H , RhH и Rh_3H_4 выполняли как в спин-ограниченном, так и в спин-поляризованном (в предположении ферромагнитного спинового упорядочения) варианте. Плотности электронных состояний (ПС) рассчитывали методом тетраэдров [12]. Основные результаты приведены на рисунке и в таблице.

Обнаружено, что заполнение атомами H октапозиций ГЦК решетки Rh приводит к последовательному увеличению параметра решетки в ряду $\text{Rh} \rightarrow \text{Rh}_4\text{H} \rightarrow \text{RhH}$. В свою очередь возникновение в моногидриде SAVs обуславливает некоторое (на ~4 %) сжатие решетки Rh_3H_4 по сравнению с RhH. В этой же последовательности меняются межатомные расстояния $d(\text{Rh}-\text{H})$ и $d(\text{Rh}-\text{Rh})$ (см. таблицу).

Анализ магнитных свойств рассмотренных гидридов родия RhH_x показал, что в согласии с результатами [5] моногидрид RhH является магнитной системой, и на атомах родия возникают ММ $\sim 0,43 \mu\text{B}$. В свою очередь, основное состояние нестехиометрических фаз — и дефицитной (Rh_4H), и избыточной по водороду (Rh_3H_4) — является немагнитным.

Намагничивание подрешетки Rh в гидридах может быть связано как со структурным фактором (ростом межатомного расстояния Rh—H), так и с электронным фактором, т.е. перестройкой электронной подсистемы родия в гидридах.

Для анализа роли первого фактора мы выполнили расчет ГЦК Rh с увеличенным параметром решетки $a = 4,044 \text{ \AA}$, равным его равновесному значению для RhH. Эту систему можно рассматривать как "моногидрид" родия с "пустой" подрешеткой водорода. Расчет показал, что

Параметры решеток (a , Å), межатомные расстояния (d , Å) и полные плотности состояний на уровне Ферми ($N(E_F)$, сост./эВ·ячейка) для ГЦК Rh и кубических гидридов родия Rh_4H , RhH и Rh_3H_4 по данным FLAPW-GGA расчетов

Система	a	$d(\text{Rh}-\text{H})$	$d(\text{Rh}-\text{Rh})$	$d(\text{H}-\text{H})$	$N(E_F)$ *
Rh	3,807	—	2,692	—	1,268
Rh_4H	3,891	1,946	2,751	3,891	6,153
RhH	4,044	2,022	2,859	2,859	$0,834^\uparrow/0,998^\downarrow$
Rh_3H_4	3,890	1,945	2,751	2,751	2,482

* Для магнитной фазы RhH приведены величины $N(E_F)$ для состояний со спином "вверх" и "вниз".

данная система остается немагнитной. Этот факт легко объясняется с использованием критерия Стонера $S = N(E_F) \cdot I$ (где $N(E_F)$ — полная плотность состояний на уровне Ферми E_F ; I — так называемый параметр Стонера), согласно которому переход в магнитное состояние происходит при условии $S > 1$. Используя величину $I \sim 0,33$ эВ [13] и рассчитанное нами значение $N(E_F)$ для ГЦК Rh с $a = 4,044$ Å ($\sim 1,8$ сост/эВ·атом), получаем $S \sim 0,54$, т.е. этот модельный "моногидрид" родия находится далеко от границы магнитного перехода. С другой стороны, зависимость магнитных свойств гидридов родия от соотношения содержания H/Rh в системе получает свое объяснение при анализе особенностей их зонного спектра, а именно, изменения структуры ПС вблизи E_F в ряду Rh \rightarrow Rh₄H \rightarrow RhH \rightarrow Rh₃H₄.

Согласно результатам расчетов, все рассмотренные системы являются металлоподобными, с ненулевой плотностью состояний на уровне Ферми (см. рисунок), причем структура ПС вблизи E_F определяется в основном 4*d*-состояниями родия. Введение водорода в состав ГЦК Rh сопровождается (для Rh₄H) появлением новой H*s*-подобной подполосы *A*, расположенной в интервале от $-10,3$ до $-7,0$ эВ ниже уровня Ферми. С ростом соотношения H/Rh ширина и относительная интенсивность этой подполосы увеличиваются.

Наиболее интересным в ряду Rh \rightarrow Rh₄H \rightarrow RhH \rightarrow Rh₃H₄ оказывается изменение структуры ПС вблизи E_F . Для ГЦК Rh уровень Ферми расположен у левого основания незанятого интенсивного пика *B* плотности Rh 4*d*-состояний, и величина $N(E_F)$ для родия относительно невелика (см. таблицу). С ростом содержания водорода (и электронной концентрации в системе — в пересчете на атом Rh) происходит прогрессирующее заполнение этого пика, и для RhH E_F оказывается вблизи его максимума. Это определяет неустойчивость немагнитного решения для моногидрида и способствует переходу RhH в магнитное состояние (с понижением энергии основного состояния RhH), для которого (за счет спинового расщепления Rh(4*d*[↑]/4*d*[↓]) подполос) величина $N(E_F)$ резко уменьшается (см. таблицу). Наконец, при образовании вакансий в металлической подрешетке моногидрида пик *B* становится практически заполненным, уровень Ферми сдвинут к его правому краю с резким падением $N(E_F)$, и "сверхстехиометрический" гидрид Rh₃H₄ (RhH_{1,33}) вновь оказывается немагнитным.

Таким образом, полученные результаты позволяют утверждать, что магнитные свойства кубических гидридов родия в значительной степени определяются стехиометрией образца (отношением H/Rh). Дефицит водорода (относительно эквиатомного состава RhH), как и его избыток (за счет вакансий в подрешетке родия), препятствуют переходу в магнитное состояние. Данный эффект объясняется в первую очередь электронным фактором: эволюцией структуры прифермиевской ПС и относительным положением E_F в зависимости от соотношения содержания H/Rh.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ивановский А.Л. // Успехи химии. — 2009. — **78**, № 4. — С. 328 — 344.
2. Gu Q., Krauss G., Steurer W. // Adv. Mat. — 2008. — **20**, N 19. — P. 3620 — 3626.
3. Hao X., Wu Z., Xu Y. et al. // J. Phys.: Condens. Matter. — 2007. — **19**. — art. 196212.
4. Chen X.Q., Fu C.L., Krcmar M., Painter G.S. // Phys. Rev. Lett. — 2008. — **100**, № 19. — art. 196403.
5. Cui X., Wang J.T., Liang X.X., Zhao G.Z. // Solid State Commun. — 2009. — **149**, N 7-8. — P. 322 — 324.
6. Shein I.R., Ivanovskii A.L. // Mater. Lett. — 2009. — (doi:10.1016/j.matlet.2009.08.012 — in press)
7. Bannikov V.V., Shein I.R., Ivanovskii A.L. // Solid State Commun. — 2009. — **149**, N 41-42. — P. 1807 — 1809.
8. Bannikov V.V., Shein I.R., Medvedeva N.I., Ivanovskii A.L. // J. Magnet. Magnet. Mater. — 2009. — **321**, N 21. — P. 3624 — 3629.
9. Fukai Y. // J. Alloys Comp. — 2003. — **356-357**. — P. 263 — 269.
10. Blaha P., Schwarz K., Madsen G.K.H. et al. WIEN2k, An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties. — Vienna: Vienna Univ. Technol, 2001.
11. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. // Phys. Rev. Lett. — 1996. — **77**, N 8. — P. 3865 — 3868.
12. Blochl P.E., Jepsen O., Anderson O.K. // Phys. Rev. — 1994. — **B49**, N 23. — P. 16223 — 16233.
13. Janak J.F. // Phys. Rev. — 1977. — **B16**, N 1. — P. 255 — 262.