

05

Особенности электронной структуры и магнитной восприимчивости δ -плутония

© А.А. Повзнер, А.Г. Волков, А.Н. Филанович

Уральский государственный технический университет
имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург
E-mail: povz@kf.ustu.ru

Поступило в Редакцию 20 мая 2010 г.

В рамках обобщенной $s(p)df$ -модели, учитывающей наряду с зонным движением электронов их внутриузельные и межузельные взаимодействия, осуществляются расчеты плотности электронных состояний, обменноусиленной спиновой и орбитальной магнитной восприимчивости плутония в области существования стабилизированной δ -фазы. Показано, что расщепление электронного спектра флуктуирующими внутренними обменными полями приводит к формированию температурно-индуцированных локальных магнитных моментов, температурным изменениям чисел заполнения d , f -зон и к возникновению зарядовых флуктуаций индуцированных спиновыми флуктуациями.

Выяснение природы аномалий электронных свойств плутония и его сплавов имеет исключительно важное научное и практическое значение. С одной стороны, эти знания необходимы для определения концентрации и типов дефектов, возникающих вследствие радиоактивного распада. С другой стороны, до сих пор остается открытым вопрос о фундаментальном отличии электронных свойств плутония от других f -металлов, связанным с Кондо или Кондо-подобным поведением восприимчивости и электросопротивления (см., например, [1]).

В работе [2] в рамках приближений метода LDA + U + SO показано, что магнитные моменты в основном состоянии плутония компенсируются за счет сильного спин-орбитального взаимодействия. Однако на эксперименте уже в области низких температур наблюдаются как орбитальная, так и спиновая магнитная восприимчивость [3,4]. В недавней работе [5] в рамках совмещения метода DMFT и теории функционала плотности (DFT) получено превращение с повышением

температуры паули-подобной локальной магнитной восприимчивости в юри-вейссовскую восприимчивость. При этом найденная плотность электронных состояний характеризуется значительным перекрытием электронных f -состояний $7/2$ и $5/2$ -мультиплетов [2], а компенсация локальных магнитных моментов (ЛММ) за счет спин-орбитального взаимодействия нарушается. Однако в рамках такой модели достигается только качественное согласие с экспериментальными данными о магнитной восприимчивости, причем лишь в области сравнительно высоких температур ($T > 400$ К).

Следует отметить, что плутоний относится к группе почти магнитных металлов, электронная подсистема которых неустойчива к формированию магнитного упорядочения [6]. Ранее в рамках модели Хаббарда для d -электронов и обобщенной хаббардовской sd -модели [7,8] было показано, что возникающие в почти магнитных системах флуктуирующие внутренние обменные поля приводят к флуктуациям зарядовых полей и к расщеплению электронного спектра, которое увеличивается с ростом температуры. В области низких температур обменные поля флуктуируют как по направлению, так и по величине (продольные и поперечные флуктуации). С повышением температуры продольные спиновые и зарядовые флуктуации исчезают, а поперечные спиновые флуктуации приводят к юри-вейссовской магнитной восприимчивости, что аналогично картине ЛММ.

В настоящей работе развивается самосогласованная процедура, объединяющая первопринципный расчет электронной структуры по схеме LDA + U + SO (в методе FP-LAPW) и модельные представления о тепловых спиновых и зарядовых d, f -электронных флуктуациях. Рассматривается обобщенная $s(p)df$ -модель, в которой наряду с зонным движением s, p, f и d -электронов и орбитальным расщеплением f -состояний, учитываются внутриузельные хаббардовские ff -, dd -взаимодействия и межузельное df -обменное взаимодействие.

Для вычисления свободной энергии и плотности электронных состояний используется подход, который применительно к двухзонной sd -модели Хаббарда развивался в работах [7,8]. При этом в совместном самосогласованном модельном и первопринципном расчете наряду со спиновыми магнитными моментами учитываются орбитальные магнитные моменты электронов. Поэтому в выражении для магнитной восприимчивости наряду со спиновой восприимчивостью появляется

слагаемое ван-Флекковского типа:

$$\chi = \chi_s + \chi_{orb}, \quad (1)$$

$$\chi_{orb} = 2 \sum_{\alpha, \alpha'} n_l [N_l - n_l] / [N_l (\Delta_l + U^{(l)} m^{(l)} (\alpha - \alpha'))],$$

$$\chi_s = \sum_{l=f,d} \chi^{(l)} + \chi^{(sp)} + I \chi^{(f)} \chi^{(d)},$$

где N_l — величина орбитального вырождения состояний l -ой зоны ($l = f, d$), $2n_l$ — заполнение l -ой зоны, Δ_l — среднее энергетическое расстояние между энергиями мультиплетов l -ой зоны, $U^{(l)}$ — параметр Хаббардовского отталкивания электронов в l -ой зоны, I — однородная часть межузельного $f-d$ -обменного взаимодействия, $\chi^{(sp)} = 2g_0^{(sp)}(\mu)$ и $\chi^{(l)} = 2(\frac{2}{3}\chi_{\perp}^{(l)} + \frac{1}{3}\chi_{\parallel}^{(l)})D^{(l)}$ — парамагнитные восприимчивости s , p - и d , f -электронов,

$$\begin{aligned} m^{(l)2} &= B^{(l)}(D^{(l)}T/U^{(l)})^2 \\ &\times \left\{ 1 + [4(I^2 D^{(l)}/U^{(f)}U^{(d)})/(D^{(r')^{-1}} - (B^{(r')}/B^{(l)})D^{(l)^{-1}}] \right. \\ &\times (2 - (B^{(l')}/B^{(l)})D^{(l')2}(D^{(l')^{-2}} - (B^{(l')}/B^{(l)})D^{(l)^{-2})/D^{(l')^{-1}} \\ &\left. - (B^{(l')}/B^{(l)})D^{(l)^{-1}} \right\} \end{aligned}$$

— среднеквадратическая амплитуда спиновых флуктуаций, $D^{(l)^{-1}} = 1 - \frac{2}{3}U^{(l)}\chi_{\perp}^{(l)} - \frac{1}{3}U^{(l)}\chi_{\parallel}^{(l)}$ — фактор обменного усиления восприимчивости d - или f -электронов, $B^{(l)}$ — коэффициент разложения паулиевской восприимчивости электронов в приближении эффективной массы (см., например, [8]),

$$\chi_{\parallel}^{(l)} = 2 \prod_{\alpha=\pm 1} g_0^{(l)}(\mu + U^{(l)}n^{(l)} + \alpha U^{(l)}m^{(l)}) / \sum_{\alpha=\pm 1} g_0^{(l)}(\mu + U^{(l)}n^{(l)} + \alpha U^{(l)}m^{(l)})$$

и

$$\chi_{\perp}^{(l)} = \sum_{\alpha=\pm 1} \alpha \int d\varepsilon g_0^{(l)}(\varepsilon) f(\varepsilon - \mu - U^{(l)}n^{(l)} - \alpha U^{(l)}m^{(l)}) / (2U^{(l)}m^{(l)})$$

— поперечная и продольная компоненты парамагнитной восприимчивости невзаимодействующих электронов ($l = f, d$), $g_0^{(l)}(\varepsilon)$ — одно-

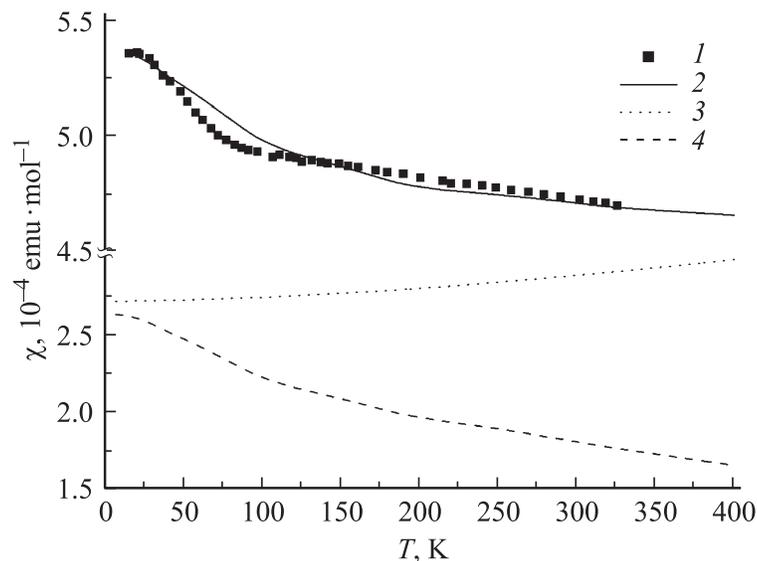


Рис. 1. Температурная зависимость магнитной восприимчивости $\text{Pu}_{0.95}\text{Ga}_{0.05}$, рассчитанная в модели электронной структуры (рис. 3) с энергией Ферми, равной -0.02 eV: 1 — экспериментальные данные [3], 2 — расчет по формуле (1), 3 — ван-флековский вклад (χ_{orb}), 4 — спиновый вклад (χ_s).

электронная плотность состояний электронов l -ой зоны ($l = sp, d, f$), рассчитываемая в приближении LDA + U + SO (в базисе FP-LAPW).

При самосогласованном расчете вместе с магнитной восприимчивостью определяется электронный спектр, расщепление которого флуктуирующими обменными полями сводится к замене $\varepsilon_{k,l,j} \rightarrow \varepsilon_{k,l,j} + \alpha U^{(l)} m^{(l)}(T)$. Наряду с этим происходит формирование температурно-индуцированных локальных магнитных моментов, сопровождаемое заполнением d, f -состояний, аналогично тому, как это имеет место в эффекте Кондо. Состояния с энергией $\varepsilon_{k,l,j} - U^{(l)} m^{(l)}(T)$ заполняются за счет состояний других зон ($cl \neq l'$) и за счет состояний одной и той же зоны с энергией $\varepsilon_{k,l,j} + U^{(l)} m^{(l)}(T)$.

Результаты расчетов магнитной восприимчивости представлены на рис. 1, 2. При этом согласие проведенных расчетов с экспериментальными данными [3,4] получено при различных значениях энергии Ферми (см. подрисовочные подписи) и для единых значений парамет-

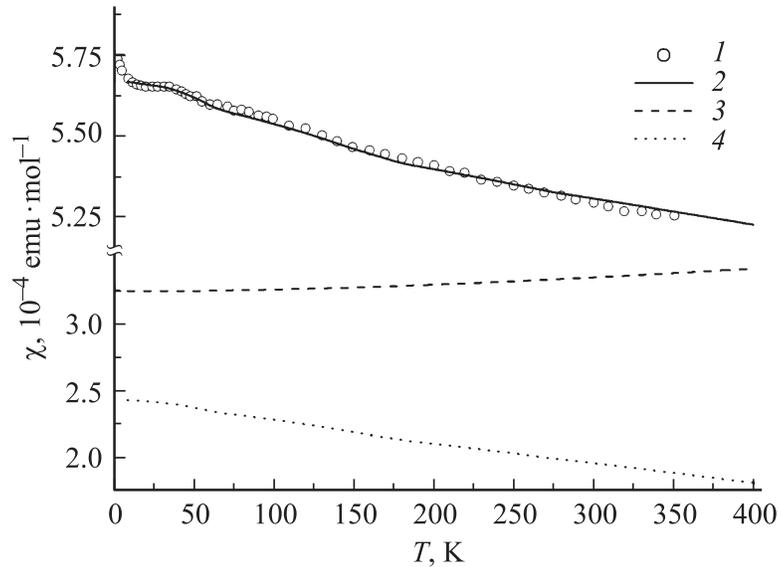


Рис. 2. Температурная зависимость магнитной восприимчивости $\text{Pu}_{0.957}\text{Ga}_{0.043}$, рассчитанная в модели электронной структуры (рис. 3) с энергией Ферми, равной 0.02 eV: 1 — экспериментальные данные [4], 2 — расчет по формуле (1), 3 — ван-Флекковский вклад, 4 — спиновый вклад.

ров внутриатомного межэлектронного взаимодействия: $U^{(f)} = 2.67$ eV, $U^{(d)} = 1.8$ eV (в первопринципных расчетах [2], где эффект обменного усиления не учитывается $U^{(f)} = 2.50$ eV) хундовского обменного взаимодействия $J_H = 0.5$ eV. Среднее расстояние между мультиплетными энергиями $\Delta_l = 2$ eV, что соответствует половине энергетического расстояния между центрами зон, отвечающих 5/2 и 7/2 мультиплетам, а значение параметра спинорбитального взаимодействия — 0.35 eV, как и в [2]. Кроме этого, при совместном расчете плотности состояний (рис. 3) и восприимчивости (рис. 1, 2) использовались параметры межзельного fd -обменного взаимодействия — $I = 0.1U^{(f)}$ и мнимой части функции паулиевской восприимчивости невзаимодействующих электронов ($\text{Im}U^{(l)}\chi_0^{(l)}(\mathbf{q}, \omega) = B^{(l)}\omega q_c / (U^{(l)}|\mathbf{q}|)$) f - и d -электронов: $B^{(f)} = 1$ и $B^{(d)} = B^{(f)}U^{(d)}g_0^{(d)}(\varepsilon_F) / (U^{(f)}g_0^{(f)}(\varepsilon_F))$.

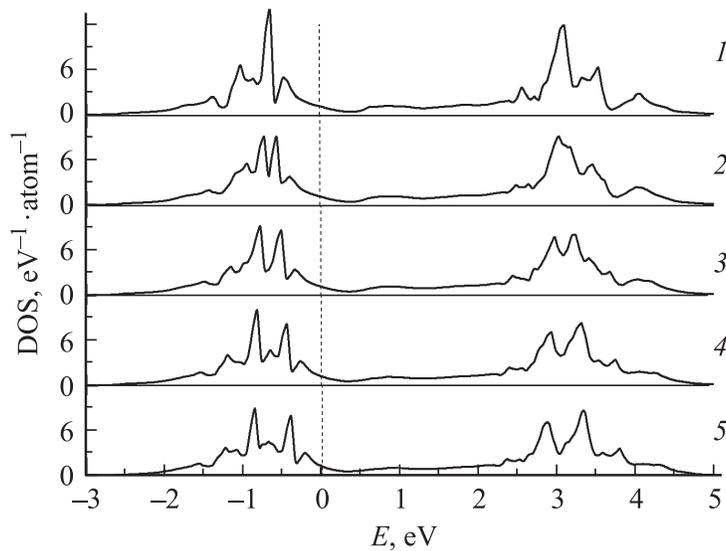


Рис. 3. Температурная зависимость плотности состояний f -электронов δ -плутония: 1 — 0 К, 2 — 100, 3 — 200, 4 — 300, 5 — 400 К; штрихпунктирной кривой показано положение химического потенциала.

Дополнительно отметим, что перенормированная спиновыми флуктуациями орбитальная восприимчивость составляет чуть больше 70% от величины полной магнитной восприимчивости, что согласуется с экспериментальными оценками [3]. Кроме того, разработанная модель электронной структуры плутония описывает неустойчивость к формированию магнитного упорядочения. Сдвигая уровень Ферми влево по шкале энергий на 0.1 eV, получаем ферромагнитное решение (расходимость спиновой восприимчивости). С изменением температуры в области существования дельта-фазы фактор обменного усиления f -электронов меняется в пределах 11–7, а для d -электронов в интервале 1.6–1.5.

В случае $\text{Pu}_{0.95}\text{Ga}_{0.05}$ при $T \geq 200$ К, а для $\text{Pu}_{0.957}\text{Ga}_{0.043}$ — $T \geq 150$ К спин-флуктуационная перенормировка электронного спектра δ -плутония приводит к исчезновению продольных спиновых флуктуаций ($\chi_{\perp}^f(f) \gg \chi_{\parallel}^f(f)$) и возникает электронное состояние с температурно-индуцированными ЛММ (рис. 1, 2) (см., например, [8]).

На рис. 3 приведена плотность электронных f -состояний, которая, как показали наши расчеты, во всем рассмотренном интервале температур значительно превосходит плотность d -состояний. Изменение плотности электронных состояний с температурой приводит к тому, что средние числа заполнения узлов f , d -электронами уменьшаются с ростом температуры, а заполнение sp -зон увеличивается. В частности величины $\Delta n_f = -0.2$ электрон/узел и $\Delta n_d = -0.013$ электрон/узел при $T = 400$ К. Полученные нами температурные изменения валентности сопровождаются зарядовыми флуктуациями, причем максимальное среднеквадратическое значение флуктуаций числа f -электронов на узле — $\sqrt{\sum_v (\delta n_{\mathbf{H}}^{(f)})^2 / N_0} \sim 0.01$ электрон/узел, а для d -электронов еще на порядок меньше. Однако найденные температурные изменения плотностей электронных состояний лишь качественно согласуются с экспериментальными данными по фотоэмиссионному поглощению в плутонии [9], поскольку рассчитанный максимум спектральной функции фотоэмиссионных спектров сдвинут по сравнению с экспериментально наблюдаемым на 0.4 eV.

Таким образом, при формировании температурно-индуцированных ЛММ в δ -плутонии возникает температурная зависимость спиновой и орбитальной восприимчивости, которая согласуется с экспериментальными данными. Возникающая при этом температурно-зависящая спин-флуктуационная перенормировка плотности электронных состояний ведет к эффектам зарядовых флуктуаций, которые сопровождают возникновение переменной валентности, а также обуславливает Кондо-подобное поведение.

Список литературы

- [1] Клементьев Е.С., Мирмельштейн А.В. // ЖЭТФ. 2009. Т. 86. В. 1(7). С. 148.
- [2] Shorikov A.O., Luloyanov A.V., Korotin M.A., Anisimov V.I. // Phys. Rev. B. 2005. V. 72. P. 024458.
- [3] Верховский С.В., Архипов В.Е., Зуев Е.Н. и др. // Письма в ЖЭТФ. 2005. Т. 82. В. 3. С. 154.
- [4] Heffner R.H., Ohishi M.J. et al. // J. Alloys Compd. 2007. 445–447. P. 80.
- [5] Marianetti C.A., Haule K., Kotliar G., Fluss M.J. // Phys. Rev. Lett. 2008. V. 101. P. 056403.

- [6] *Moore K.T., van der Laan G.* // Rev. Mod. Phys. 2009. V. 81. N 1. P. 235.
- [7] *Кудасов Ю.Б., Волков А.Г., Повзнер А.А.* и др. // ЖЭТФ. 1999. Т. 116. В. 5. С. 1770.
- [8] *Волков А.Г., Повзнер А.А., Крюк В.В., Баянкин П.В.* // ФТТ. 1999. Т. 41. В. 10. С. 1792.
- [9] *Arko A.J., Joyce J.J., Morales L., Wills J., Lashley J.* // Phys. Rev. B. 2000. V. 62. N 3. P. 1773.