

01

Расчет электронной структуры интерметаллидов $\text{ErNi}_{5-x}\text{Al}_x$ ($x = 0, 1, 2$)

© А.В. Лукоянов^{1,2}, Ю.В. Князев¹

¹ Институт физики металлов УрО РАН, Екатеринбург, Россия

² Уральский федеральный университет им. Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

E-mail: lukoyanov@imp.uran.ru

(Поступила в Редакцию 27 июня 2014 г.)

Исследована эволюция электронной структуры интерметаллидов $\text{ErNi}_{5-x}\text{Al}_x$ ($x = 0, 1, 2$) в зависимости от позиции замещения никеля атомами алюминия. С этой целью проведены спин-поляризованные расчеты энергетического спектра данных соединений в рамках зонного метода $\text{LSDA}+U$, который позволяет в приближении локальной электронной спиновой плотности учесть поправку на сильные электронные корреляции в $4f$ -оболочке эрбия. Рассмотрены варианты замещения атомов никеля алюминием в различных кристаллографических позициях в $3d$ -подрешетке. Анализ зонной структуры показал, что примеси алюминия приводят к образованию немагнитных $3d$ -состояний никеля и значительному уменьшению плотности электронных состояний на уровне Ферми. Сравнение полных энергий конфигураций позволяет сделать вывод о более выгодном заполнении алюминием $3g$ -позиций.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 13-02-00256, СП-506.2012.2, фонда „Династия“.

1. Введение

Получение и исследование свойств интерметаллических соединений редкоземельных элементов классов $R\text{-Ni}$ и $R\text{-Ni-Al}$ (R — редкоземельный металл) представляют интерес ввиду перспектив использования в качестве конструкционных и функциональных материалов. В частности, ряд уникальных физико-химических свойств таких соединений определяет возможности их технологического применения в водородной энергетике [1–3], для разработки приложений, использующих магнитоstrictionные и магниторезистивные свойства [4,5], а также устройств для магнитного охлаждения на базе большого магнитокалорического эффекта [6,7]. Среди указанных интерметаллидов выделяется система соединений $R\text{Ni}_5$, отличающихся большим разнообразием магнитных структур и электронных характеристик. Одним из представителей данного класса является ErNi_5 , ряд физических свойств которого был исследован в последние годы. Для этого соединения в литературе приводятся результаты экспериментальных измерений различных магнитных параметров [8,9], транспортных [10,11], тепловых [12,13] и оптических [14] характеристик. В последней работе также вычислялась электронная структура ErNi_5 .

Известно, что некоторые электронные и магнитные характеристики бинарного интерметаллида ErNi_5 существенно трансформируются при замещении никеля атомами других металлов (например, медью [9] или кобальтом [15]) вследствие изменения параметров электронной структуры и обменных взаимодействий. В частности, наблюдаются изменения в величинах температур

магнитных переходов, спонтанных магнитных моментов, параметров намагниченности. Такие модификации физических свойств при внедрении примеси могут использоваться для оптимизации функциональных характеристик исследуемых сплавов.

В отличие от базового соединения ErNi_5 , легированный алюминием интерметаллид $\text{ErNi}_{5-x}\text{Al}_x$ изучен мало. В работе [16] исследовались влияние частичного замещения никеля алюминием на параметры кристаллической решетки, а также на способность тройных соединений к поглощению атомарного водорода. Было установлено, что уровень легирования существенно влияет на данные абсорбционные свойства. При этом элементарная ячейка этих соединений при $x = 0.5\text{--}1$ способна принять до четырех атомов водорода. В настоящей работе представлены результаты зонных расчетов электронной структуры интерметаллидов $\text{ErNi}_{5-x}\text{Al}_x$ ($x = 0, 1, 2$) в зависимости от выбора позиции замещения никеля алюминием.

2. Метод расчета

Соединения $\text{ErNi}_{5-x}\text{Al}_x$ ($x = 0, 1, 2$) кристаллизуются в гексагональной структуре CaCu_5 -типа (пространственная группа симметрии $P6/mmm$). Элементарная ячейка содержит одну формульную единицу с атомом Er в кристаллографической позиции $1a$ (0, 0, 0), два атома никеля располагаются в позициях типа $2c$ ($1/3, 2/3, 0$) и три атома никеля — в позициях типа $3g$ ($1/2, 0, 1/2$). В расчетах использовались экспериментальные величина

ны параметров кристаллической решетки, приведенные в работе [16].

Расчеты электронной структуры выполнены при помощи метода LSDA+ U [17], который в приближении локальной электронной спиновой плотности учитывает поправку на сильные электронные корреляции в $4f$ -оболочке иона эрбия. Использовался пакет программ TB-LMTO-ASA версии 47 [18] на основе метода линейно-разрывных маффин-тин орбиталей в приближении атомных сфер. Интегрирование методом тетраэдров осуществлялось по сетке k -точек в обратном пространстве с полным числом точек $10 \times 10 \times 10 = 1000$. В орбитальный базис были включены маффин-тин (МТ) орбитали, соответствующие $6s$ -, $6p$ -, $5d$ - и $4f$ -состояниям Er, $4s$ -, $4p$ - и $3d$ -состояниям Ni, а также $3s$ -, $3p$ - и $3d$ -состояниям Al. Радиус МТ-сферы Er составлял 3.6 а.е. и 2.7 а.е. для Ni в обеих позициях, соответственно. Радиус МТ-сферы примеси замещения алюминия брался равным радиусу замещаемого атома никеля.

3. Результаты и обсуждение

В самосогласованных расчетах электронной структуры $\text{ErNi}_{5-x}\text{Al}_x$ в рамках метода LSDA+ U были использованы следующие величины параметров прямого кулоновского U и обменного J взаимодействий для $4f$ -оболочки Er: $U = 6.5$ eV и $J = 0.7$ eV, как и для ErNi_5 в работе [14]. Во всех расчетах моделировалось коллинеарное ферромагнитное упорядочение локальных магнитных моментов на узлах решетки, спин-орбитальное взаимодействие не учитывалось. Полученные значения магнитных моментов на ионах Er во всех соединениях оказались близки к $3\mu_B$, на ионах Ni — менее $0.2\mu_B$ в ErNi_5 , а также менее $0.02\mu_B$ в сплавах с алюминием. Для каждого значения $x = 1, 2$ были рассмотрены все возможные конфигурации замещения атомов Ni атомами Al в элементарной ячейке. Полученные в результате самосогласованных LSDA+ U расчетов значения полной энергии конфигураций замещения сравнивались для определения позиций замещения с минимальной энергией.

На рис. 1 представлены полные плотности электронных состояний (ПЭС) соединений $\text{ErNi}_{5-x}\text{Al}_x$ ($x = 0, 1$) для двух противоположных направлений спина \uparrow и \downarrow при замещении никеля в позиции $2c$ или $3g$. Также приведены парциальные ПЭС для $4f$ -электронов Er, $3d$ -электронов Ni и $3p$ -электронов Al. Самые интенсивные и узкие пики полной ПЭС определяются $4f$ -локализованными состояниями эрбия. Эти состояния в заполненной подзоне со спином \uparrow располагаются в районе 7–8 eV ниже уровня Ферми (E_F). В частично заполненной \downarrow -подзоне благодаря учету корреляций $4f$ -электронов данные состояния находятся в интервале 5–7 eV ниже E_F и вблизи 1 eV выше E_F . Выше E_F в полную ПЭС также вносят вклад частично заполненные $5d$ -состояния Er (не показаны на рисунках).

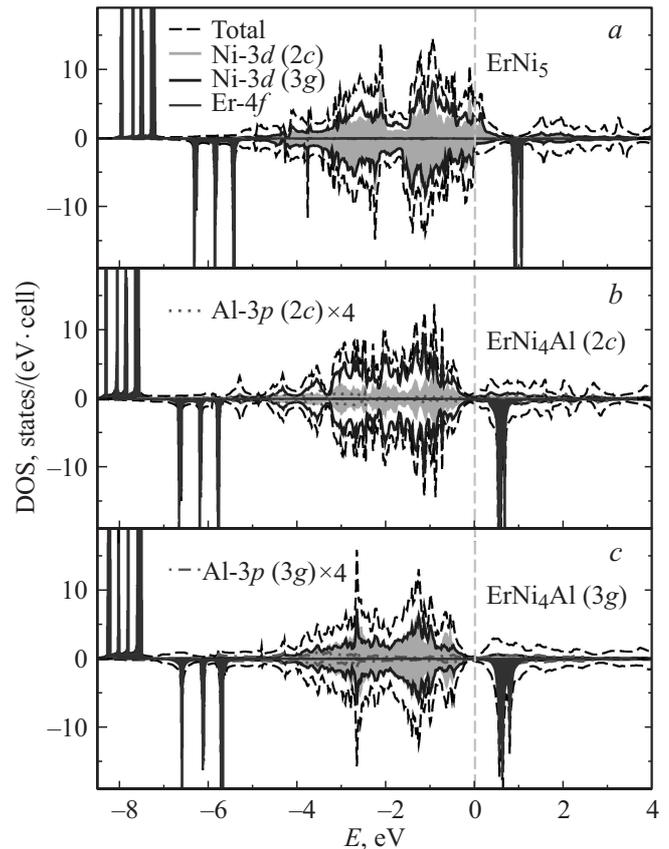


Рис. 1. Полные (штриховая кривая) и парциальные $3d$ -состояния Ni в позиции $3g$ (сплошная линия), Ni в позиции $2c$ (светлая затемненная область), Er $4f$ -состояния (темные пики), а также $3p$ -состояния Al в позиции $2c$ (пунктир) и $3g$ (штрихпунктир) соединений ErNi_5 (a), ErNi_4Al ($2c$) (b) и ErNi_4Al ($3g$) (c). В скобках указана позиция примесного атома алюминия. Уровень Ферми соответствует нулю на шкале энергий.

Непосредственно вблизи энергии Ферми полная плотность состояний представлена широкой валентной зоной, расположенной в интервале от 6 eV ниже E_F до 1 eV выше E_F , которая формируется в основном $3d$ -состояниями никелевой подрешетки с характерной для данного металла формой ПЭС. У ионов никеля в ErNi_5 в позициях типа $2c$ и $3g$ имеется небольшой магнитный момент (менее $0.2\mu_B$), определяющийся небольшой спиновой поляризацией $3d$ -состояний. Значения полной ПЭС соединения ErNi_5 для каждой из двух спиновых проекций на уровне Ферми представлена в таблице. Благодаря спиновой поляризации данная величина для подзоны со спином \uparrow в 2 раза больше, чем для подзоны со спином \downarrow .

При замещении одного иона никеля ионом алюминия в любой из никелевых позиций (рис. 1, b, c) спиновая поляризация полностью пропадает, небольшие магнитные моменты ионов никеля уменьшаются до нулевых значений. Одновременно с этим полные ПЭС на уровне Ферми существенно падают (см. таблицу). Интенсивность

3*p*-состояний Al мала, а связанная с ними частично заполненная зона имеет бесструктурный вид и почти равномерно распределена по всему интервалу энергий. При замещении алюминием иона никеля в позиции 2*c* величина ПЭС оставшегося иона Ni в позиции 2*c* существенно падает (рис. 1, *b*), а ее профиль представлен в виде широкой полосы с большим количеством узких пиков. В случае размещения алюминия в позиции 3*g* плотность 3*d*-состояний Ni(3*g*) также уменьшается и практически совпадает как по интенсивности, так и по форме с плотностью 3*d*-состояний Ni(2*c*) (рис. 1, *c*), сохраняя характерную двугорбую структуру. Сравнение полных энергий рассчитанных конфигураций ErNi_4Al показывает, что минимальное значение полной энергии имеет конфигурация с ионом алюминия в позиции 3*g* (рис. 1, *c*). Полная энергия этой конфигурации на 0.5 eV ниже соответствующего значения, когда ион алюминия размещается в позиции 2*c* (рис. 1, *c*).

На рис. 2 представлены результаты расчетов ПЭС интерметаллида ErNi_3Al_2 для трех конфигураций расположения атомов алюминия, замещающих никель. По

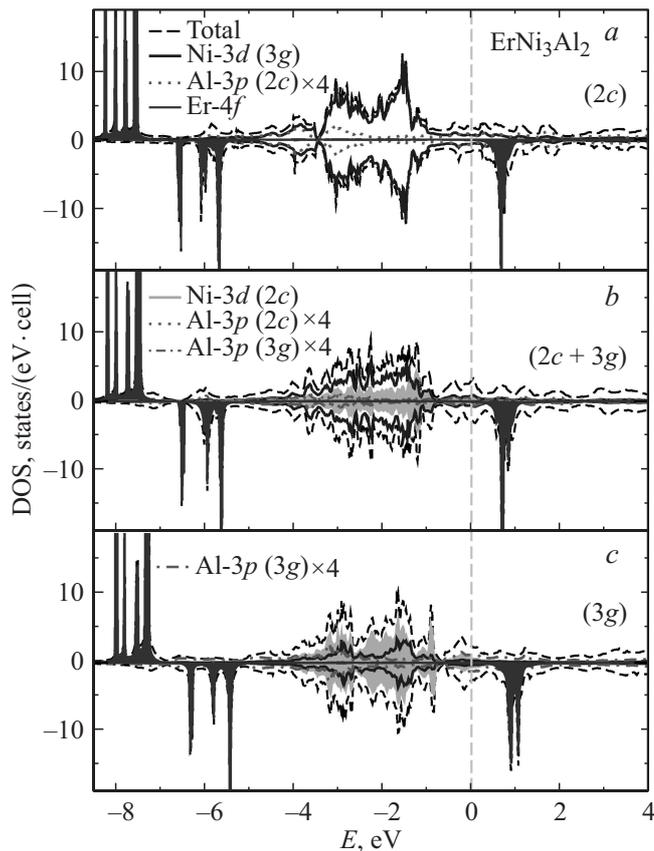


Рис. 2. Полные (пунктирная кривая) и парциальные 3*d*-состояния Ni в позиции 3*g* (сплошная линия), Ni в позиции 2*c* (светлая затемненная область), Er 4*f*-состояния (темные пики), а также 3*p*-состояния Al в позиции 2*c* (пунктир) и 3*g* (штрихпунктир) соединений ErNi_3Al_2 с расположением двух примесных атомов алюминия в позициях (2*c*) (*a*), (2*c* и 3*g*) (*b*) и (3*g*) (*c*). Уровень Ферми соответствует нулю на шкале энергий.

Значение полных спиновых плотностей электронных состояний (ПЭС) на уровне Ферми с различным расположением примеси замещения в соединениях $\text{ErNi}_{5-x}\text{Al}_x$ ($x = 0, 1, 2$)

Соединение	ErNi_5		ErNi_3Al_2			
	2 <i>c</i>	3 <i>g</i>	2 <i>c</i>	2 <i>c</i> + 3 <i>g</i>	3 <i>g</i>	
ПЭС спин ↑, states/eV cell	5.7	0.9	0.4	1.6	3.0	2.5
ПЭС спин ↓, states/eV cell	2.3	0.8	0.4	1.7	2.7	2.6

сравнению с ErNi_4Al , парциальная ПЭС 3*d*-состояний Ni располагается более отдаленно от уровня Ферми с максимумами, локализованными в интервале $\sim (1-4 \text{ eV})$ ниже E_F . При этом полные ПЭС на E_F превышают соответствующие значения для соединения с $x = 1$ (см. таблицу) благодаря большему заполнению 5*d*-зоны эрбия. Похожее поведение полной ПЭС было обнаружено и в $\text{HoNi}_{5-x}\text{Al}_x$ ($x = 0, 1, 2$) [19]. Форма ПЭС для ErNi_3Al_2 , в случае, если оба иона алюминия располагаются в позициях 2*c* (рис. 2, *a*), определяется характерной двугорбой структурой 3*d*-состояний Ni, находящихся в позиции 3*g*. Для конфигурации (2*c* + 3*g*) (рис. 2, *b*), когда один ион алюминия располагается в позиции 2*c*, а другой в 3*g*, плотность состояний имеет многопиковую структуру, по виду близкую к наблюдаемой в ErNi_4Al (3*g*). В последнем случае (рис. 2, *c*) алюминий располагается только в 3*g* позициях, что приводит к уменьшению вклада оставшихся 3*d*-состояний Ni(3*g*), а структуру и форму ПЭС определяет в основном вклад 3*d*-состояний Ni(2*c*). Расчет для ErNi_3Al_2 показывает, что, как и в случае с $x = 1$, при локализации обоих атомов алюминия в позициях 3*g* полная энергия оказывается на 0.6 eV ниже, чем для двух других конфигураций расположения атомов алюминия (2*c*, 2*c* + 3*g*). Таким образом, в интерметаллидах ErNi_4Al и ErNi_3Al_2 более энергетически выгодно замещение алюминием атомов никеля, находящихся в 3*g*-позиции.

4. Заключение

При помощи самосогласованных спин-поляризованных LSDA + *U* расчетов исследованы изменения электронной структуры интерметаллидов $\text{ErNi}_{5-x}\text{Al}_x$ ($x = 0, 1, 2$) в зависимости от позиции замещения никеля атомами алюминия. Для различных рассмотренных конфигураций показано, что примеси алюминия приводят к полностью немагнитным 3*d*-состояниям никеля и значительному уменьшению плотности электронных состояний на уровне Ферми. Сравнение полных энергий конфигураций в ErNi_4Al и ErNi_3Al_2 показало, что энергетически выгодно заполнение алюминием позиций типа 3*g*.

Список литературы

- [1] D. Chandra, J.J. Reilly, R. Chellappa. *JOM* **58**, 26 (2006).
- [2] H. Senoh, T. Yonei, H.T. Takeshita, N. Takeichi, H. Tanaka, N. Kuriyama. *Mater. Trans.* **46**, 152 (2005).
- [3] G. Wiesinger, G. Hilscher. *Handbook of Magnetic Materials*. Elsevier, Amsterdam (2008). Vol. 17. 293 p.
- [4] K.A. Gschneidner Jr, V.K. Pecharsky, A.O. Tsokol. *Rep. Progr. Phys.* **68**, 1479 (2005).
- [5] Н.В. Мушников. *УФН* **182**, 450 (2012).
- [6] B.J. Korte, V.K. Pecharsky, K.A. Gschneidner. *J. Appl. Phys.* **84**, 5677 (1998).
- [7] A. Haldar, I. Dhiman, A. Das, K.A. Suresh, A.K. Nigam. *J. Alloys Comp.* **509**, 3760 (2011).
- [8] E. Burzo, A. Takács, M. Neumann, L. Chioncel. *Phys. Status Solidi C* **1**, 3343 (2004).
- [9] A.G. Kuchin, A.S. Ermolenko, Yu.A. Kulikov, V.I. Khrabrov, E.V. Rosenfeld, G.M. Makarova, T.P. Lapina, Ye.V. Belozero. *J. Magn. Magn. Mater.* **303**, 119 (2006).
- [10] J.A. Blanco, D. Gignoux, D. Schmitt, A. Tari, F.Y. Zhang. *J. Phys.: Cond. Matter* **6**, 4335 (1994).
- [11] R.I. Radwanski, R. Michalski, Z. Ropka, A. Blaut. *Physica B* **319**, 78 (2002).
- [12] P.J. von Ranke, M.A. Mota, D.F. Grangeia, A. Magnus, G. Carvalho, F.C.G. Gandra, A.A. Coelho, A. Caldas, N.A. de Oliveira, S. Gama. *Phys. Rev. B* **70**, 134428 (2004).
- [13] P. Svoboda, J. Vejpravová, N.-T.H. Kim-Ngan, F. Kaysel. *J. Magn. Magn. Mater.* **272–276**, 595 (2004).
- [14] Yu.V. Knyazev, A.V. Lukoyanov, Yu.I. Kuz'min, A.G. Kuchin. *Phys. Status Solidi B* **249**, 824 (2012).
- [15] Z. Hu, W.B. Yelon, G.K. Marasinghe, W.J. James. *IEEE Trans. Magn.* **31**, 3659 (1995).
- [16] B. Sörgić, A. Drašner. *J. Alloys Comp.* **232**, 79 (1996).
- [17] V.I. Anisimov, F. Aryasetiawan, A.I. Lichtenstein. *J. Phys.: Cond. Matter* **9**, 767 (1997).
- [18] O.K. Andersen, O. Jepsen. *Phys. Rev. Lett.* **53**, 2571 (1984).
- [19] Ю.В. Князев, А.В. Лукоянов, Ю.И. Кузьмин, А.Г. Кучин. *Опт. и спектр.* **115**, 779 (2013).