

01

Электронная структура серии соединений нептуния NpMT_5 ($M = \text{Fe, Co, Ni}$; $T = \text{Ga, In}$)

© А.В. Лукоянов^{1,2}, А.О. Шориков^{1,2}, В.И. Анисимов^{1,2}¹ Институт физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН, Екатеринбург, Россия² Уральский федеральный университет им. Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

E-mail: lukoyanov@imp.uran.ru

(Поступила в Редакцию 14 июля 2015 г.)

Исследована эволюция электронной структуры серии соединений нептуния NpMGa_5 ($M = \text{Fe, Co, Ni}$), сходной по кристаллической структуре с известным семейством сверхпроводников Pu115 , в рамках метода $\text{LDA} + U + \text{SO}$. В данных расчетах учитывались как сильные электрон-электронные корреляции, так и спин-орбитальное взаимодействие в $5f$ -оболочке нептуния. Впервые проведены расчеты электронной структуры для гипотетической серии соединений, в которых галлий заменен на индий. Параметры кристаллической структуры соединений данной серии получены с использованием соотношения параметров кристаллической структуры исследованных ранее соединений PuCoGa_5 и PuCoIn_5 . Анализ рассчитанных в рамках $\text{LDA} + U + \text{SO}$ электронной структуры и характеристик ионов нептуния показал, что в NpMIn_5 для $M = \text{Fe, Co, Ni}$ ионы нептуния должны характеризоваться электронной конфигурацией более близкой к f^4 , однако со спиновыми и магнитными характеристиками, близкими к таковым в NpMGa_5 .

Работа выполнена при финансовой поддержке УрО РАН (проект № 15-8-2-4).

1. Введение

Открытие явления сверхпроводимости в PuCoGa_5 с самой высокой среди соединений актиноидных элементов критической температурой перехода в сверхпроводящее состояние $T_c = 18.5 \text{ K}$ [1] привлекло внимание исследователей к этой серии соединений. Данный класс сверхпроводников занимает промежуточное место между сверхпроводниками с тяжелыми фермионами и высокотемпературными купратными сверхпроводниками. В PuCoGa_5 критическая температура на порядок выше, чем в соединениях с тяжелыми фермионами класса 115 на основе урана или церия. Кроме того, считается, что сверхпроводимость в PuCoGa_5 и аналогичных соединениях во многом обусловлена особенностями электронной структуры, а также влиянием антиферромагнитных флуктуаций [2].

Впоследствии были синтезированы и внимательно изучены многие соединения серии 115 на основе плутония. В частности, было обнаружено, что в изоструктурных соединениях серии 115 PuMGa_5 , ($M = \text{Ni, Fe}$) сверхпроводимость появляется при более низких температурах или допировании [3]. В свою очередь замещение актиноидного элемента сильнее влияет на критическую температуру и даже приводит к исчезновению сверхпроводимости [3].

Недавнее сообщение о синтезе соединения PuCoIn_5 , в котором была обнаружена сверхпроводимость до $T_c = 2.5 \text{ K}$ [4], вызвало новый виток исследований соединений данной серии [5]. Значительная величина коэффициента Зоммерфельда $200 \text{ mJ}/(\text{mol} \cdot \text{K}^2)$ указывает на наличие электронных корреляций в PuCoIn_5 . Кроме того, причина уменьшения критической температуры

почти на порядок при замене Ga на In до сих пор неясна. Исследования зонной структуры [6] и данные рентгеновской фотоэмиссии показали чуть большую локализацию $5f$ -состояний Pu в данном соединении, чем в PuCoGa_5 , что также прослеживается в зонных расчетах [7,8].

В отличие от соединений серии Pu115 в изоструктурных соединениях нептуния реализуется антиферромагнитное упорядочение локальных магнитных моментов при температурах ниже температуры Нееля: $T_N = 47 \text{ K}$ для NpCoGa_5 [9,10], $T_N = 18 \text{ K}$ для NpNiGa_5 [11], $T_N = 114 \text{ K}$ для NpFeGa_5 [12]. В NpNiGa_5 до 30 K имеет место другой тип магнитного упорядочения [11]; аналогично в NpFeGa_5 до 74 K реализуется другой тип антиферромагнитного упорядочения [12]. При более высоких температурах магнитная восприимчивость данных соединений подчиняется закону Кюри–Вейсса с эффективным магнитным моментом порядка $1.4\text{--}1.65 \mu_B$ [9,13]. Упорядоченный магнитный момент иона нептуния достигает $0.8\text{--}1.0 \mu_B$ [11–13], из данных нейтронной дифракции спиновый и орбитальный моменты для NpCoGa_5 были оценены как -1.1 и $1.9 \mu_B$ соответственно [13].

В настоящей работе исследуются особенности электронной структуры соединений нептуния NpMGa_5 ($M = \text{Fe, Co, Ni}$) и гипотетических изоструктурных соединений с индием в рамках метода $\text{LDA} + U + \text{SO}$. Проводится сравнение электронной структуры и характеристик ионов нептуния в данных соединениях.

2. Метод расчета

При расчете электронной структуры применялся метод $\text{LDA} + U + \text{SO}$ [14], в котором учитываются как силь-

ные электронные корреляции, так и спин-орбитальная связь $5f$ -электронов. В рамках данного метода впервые было получено корректное немагнитное решение для металлического плутония без примесей, а также величины магнитных моментов и спектральных характеристик для целого ряда соединений плутония и других актиноидных элементов под давлением, хорошо согласующиеся с экспериментом [14,15]. Самосогласованные функции Грина из метода $LDA + U + SO$ использовались в рамках многозонной модели проводимости для расчета температурной зависимости электросопротивления актиноидных металлов и их сплавов [16].

Метод $LDA + U + SO$ [14] реализован на базе пакета программ TB-LMTO-ASA версии 47 [17] на основе метода линеаризованных маффин-тин орбиталей в приближении атомных сфер. В орбитальный базис были включены маффин-тин орбитали, соответствующие $7s$ -, $6p$ -, $6d$ - и $5f$ -состояниям Np; $4s$ -, $4p$ - и $3d$ -состояниям иона переходного металла (Fe, Co или Ni); $4s$ -, $4p$ - и $4d$ -состояниям Ga, а также $5s$ -, $5p$ - и $5d$ -состояниям In. Интегрирование методом тетраэдров осуществлялось по сетке k -точек в обратном пространстве с числом точек $8 \times 8 \times 8 = 512$.

Величина параметра прямого кулоновского взаимодействия U для $5f$ -оболочки Np была вычислена в рамках процедуры сверхъядерки [18] отдельно для каждого из рассмотренных соединений. Величина параметра U вычислялась с использованием приближения LDA как вторая производная энергии LDA по изменению матрицы плотности для локально зафиксированных элементов матрицы плотности n_{mm}^{σ} . Учитывая только s -, p - и d -каналы экранирования, а также не принимая во внимание экранирование электронов в зоне $j = 5/2$ за счет электронов в зоне $j = 7/2$, в результате расчета кулоновского параметра в рамках процедуры сверхъядерки получаем значение U для ионов нептуния во всех рассмотренных соединениях 4 eV.

Параметр обменного (хундовского) взаимодействия был вычислен в дополнительном расчете LSDA для каждого соединения отдельно как разность энергий взаимодействия для противоположно и однонаправленных по спину электронных пар. Для всех соединений его значение оказалось равным 0.48 eV. Использование данного значения параметра обменного взаимодействия важно в актиноидных элементах, поскольку именно оно создает баланс со спин-орбитальным взаимодействием при формировании магнитного состояния [14].

3. Результаты и обсуждение

Актиноидные соединения серии 115 кристаллизуются в тетрагональной структуре с пространственной группой симметрии $P4/mmm$ (№ 123). Элементарная ячейка содержит одну формульную единицу с атомом Np в кристаллографической позиции $1a$ (0, 0, 0), атом переходного металла (Fe, Co или Ni) располагается в позиции $1b$ (0, 0, 1/2), один атом галлия или индия в позиции $1c$

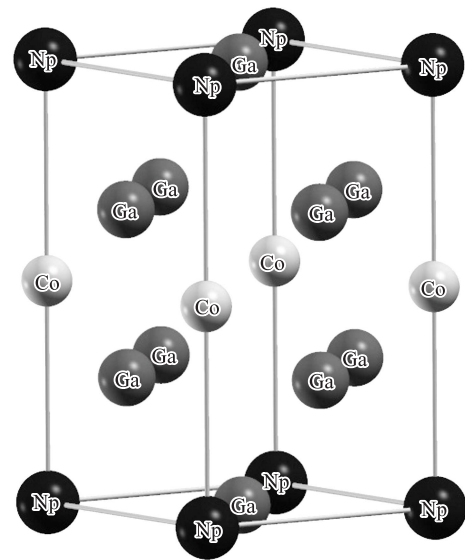


Рис. 1. Кристаллическая структура соединений нептуния серии $NpMT_5$ на примере $NpCoGa_5$. Большими черными шарами показаны атомы Np, темно-серыми шарами показаны атомы Ga(In), светло-серыми шарами — атомы Co(Fe, Ni).

(1/2, 1/2, 0) и четыре в позициях $4i$ (0, 1/2, z). На рис. 1 представлена кристаллическая структура соединений нептуния серии $NpMT_5$, на примере $NpCoGa_5$. В структуре отчетливо видны чередующиеся слои Np–Ga, Co и Ga.

Величины параметров кристаллической решетки для $NpMGa_5$ для ($M = Fe, Co, Ni$) представлены в левой части табл. 1. Сравнение параметров ячеек $PuCoGa_5$ из литературы и $NpCoGa_5$ показывает близость величин $a = 4.232 \text{ \AA}$ и $c = 6.786 \text{ \AA}$, а также и их соотношения $c/a = 1.603$ (ср. с данными величинами для $NpCoGa_5$ из табл. 1). Соответственно объемы их элементарных ячеек очень близки. Аналогично можно показать, что соединения $NpFeGa_5$ и $NpNiGa_5$ близки к своим аналогам в серии $PuMGa_5$ по величинам a и c и соотношению c/a .

Недавно синтезированное соединение $PuCoIn_5$ отличается от $PuCoGa_5$ существенно большим (на 28%) объемом элементарной ячейки. Аналогично меняется соотношение c/a от 1.603 в $PuCoGa_5$ до 1.626 в $PuCoIn_5$. При этом параметр a меняется в 1.081 раза, c — в 1.096 раза. Таким образом, представляется логичным предположить, что параметры элементарной ячейки a

Таблица 1. Параметры кристаллической решетки соединений $NpMT_5$ ($M = Fe, Co, Ni; T = Ga, In$)

Соединение	$T = Ga$			$T = In$		
	$a, \text{ \AA}$	$c, \text{ \AA}$	c/a	$a, \text{ \AA}$	$c, \text{ \AA}$	c/a
$NpFeT_5$	4.2569 [12]	6.7612 [12]	1.588	4.603	7.411	1.610
$NpCoT_5$	4.2377 [9]	6.7871 [9]	1.603	4.581	7.449	1.626
$NpNiT_5$	4.2353 [11]	6.7858 [11]	1.602	4.578	7.437	1.625

и c и их соотношение для ячеек гипотетического соединения NpCoIn_5 и NpGaIn_5 меняются так же, как в PuCoIn_5 относительно PuCoGa_5 . Проверкой в данном подходе служит совпадение соотношения c/a в гипотетическом NpCoIn_5 и PuCoIn_5 , а также соотношения объемов $V(\text{PuCoIn}_5)/V(\text{PuCoGa}_5) = 1.281$ и $V(\text{NpCoIn}_5)/V(\text{NpCoGa}_5) = 1.281$. Полученные в рамках данного подхода величины параметров кристаллической решетки NpMIn_5 для $M = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$, представлены в правой части табл. 1.

На рис. 2 представлены полные и парциальные плотности электронных состояний (ПЭС) соединений NpFeGa_5 , NpCoGa_5 и NpNiGa_5 , вычисленные методом $\text{LDA} + U + \text{SO}$. Расчеты электронной структуры NpFeGa_5 (рис. 2, *a*) показывают, что в полной ПЭС соединения можно выделить интервал ниже уровня Ферми (E_F) до -4 eV , где отчетливо наблюдаются состояния железа с острым пиком около -0.5 eV и полосой от -2 до -1 eV , а также частично заполненные состояния нептуния с большой интенсивностью в районе от -4 до -2.5 eV ниже E_F (затемненная область на рисунках). Как будет понятно из рис. 3, *a*, данные электронные состояния характеризуются величиной полного момента

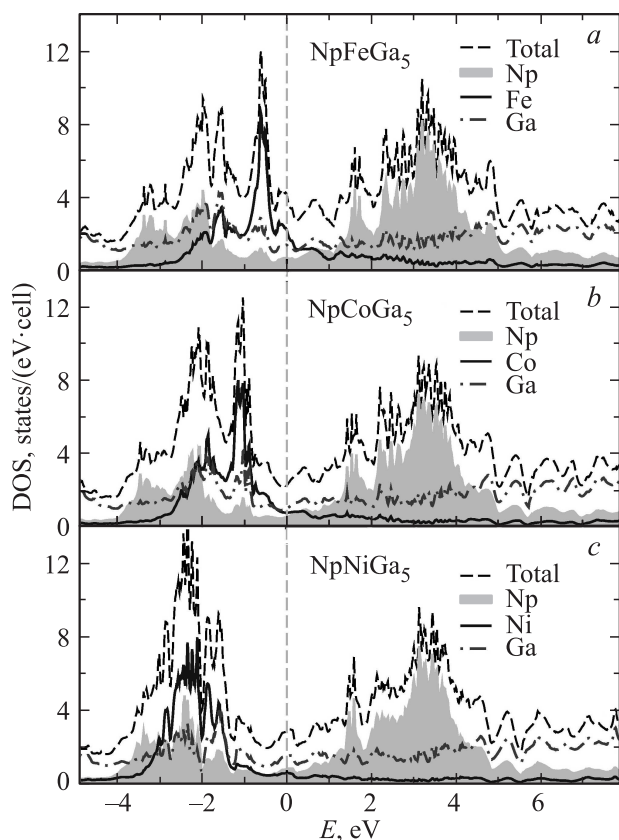


Рис. 2. Полные (штриховая кривая) и парциальные ПЭС (DOS) Np (затемненная область), Fe (Co или Ni) (сплошная кривая) и Ga (штрихпунктирная кривая) для соединений NpMGa_5 ($M = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$), полученные в расчетах методом $\text{LDA} + U + \text{SO}$. Уровень Ферми соответствует нулю на шкале энергий.

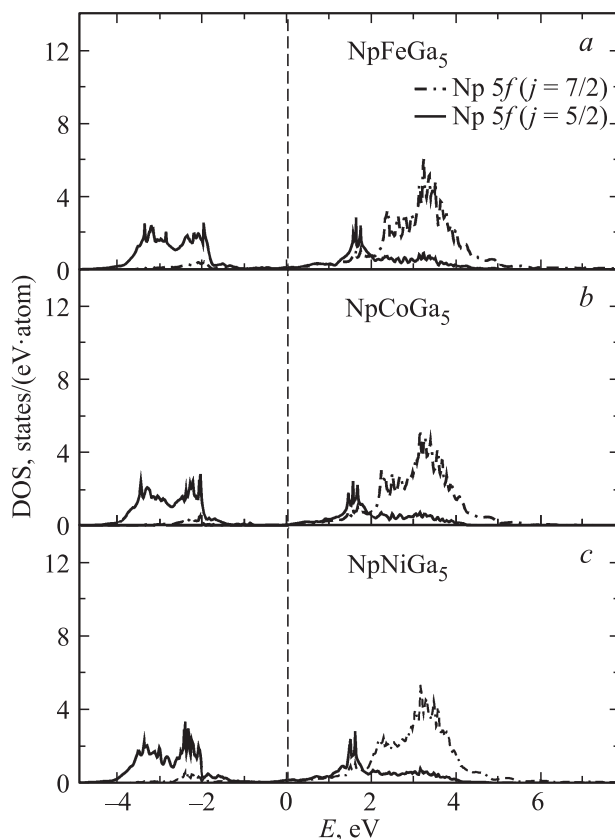


Рис. 3. Парциальные ПЭС $5f$ -состояний ионов нептуния со значением полного момента $j = 5/2$ и $7/2$ для соединений NpMGa_5 ($M = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$), полученные в расчетах методом $\text{LDA} + U + \text{SO}$. Уровень Ферми соответствует нулю на шкале энергий.

$j = 5/2$. Пики галлия сосредоточены вблизи -2 eV , а в остальном интервале ПЭС галлия представляет собой широкую полосу без пиков. Далее основной вклад в ПЭС на уровне Ферми вносят электронные состояния железа, а в интервале от 1 до 5 eV выше E_F располагаются оставшиеся (главным образом с $j = 7/2$) незаполненные состояния нептуния.

В случае NpCoGa_5 (рис. 2, *b*) ПЭС кобальта располагается дальше от E_F и дает почти одинаковую с другими ионами плотность вблизи E_F . И наконец, в NpNiGa_5 (рис. 2, *c*) состояния переходного металла (никеля) располагаются в виде более узкой полосы при энергиях от -3 до -1 eV и мало представлены вблизи энергии Ферми.

Показанные на рис. 3 парциальные плотности $5f$ -состояний нептуния для $j = 5/2$ и $7/2$ позволяют более полно понять структуру его незаполненных состояний. Поскольку в нептунии $5f$ -состояния заполняют около четырех электронов (точные значения приведены в табл. 2), подзона с $j = 5/2$, емкость которой составляет шесть электронов, оказывается частично заполненной (в интервале от -4 до -2 eV ниже E_F) и расщепленной вблизи 3.5 eV вследствие сильного электрон-электронного взаимодействия. Поэтому пик в интервале

Таблица 2. Полученные для соединений NpMT_5 ($M = \text{Fe, Co, Ni}$; $T = \text{Ga, In}$) в расчетах $\text{LDA} + U + \text{SO}$ величины спина S , орбитального L и полного J моментов, полная заселенность $5f$ -состояний иона нептуния, а также число $5f$ -электронов иона нептуния со значением полного момента $j = 5/2$ и $7/2$

Соединение	S	L	J	$n(5f)$	$n(5f, j = 5/2)$	$n(5f, j = 7/2)$
NpFeGa_5	1.53	5.16	3.63	4.28	3.57	0.71
NpCoGa_5	1.54	5.19	3.65	4.28	3.59	0.69
NpNiGa_5	1.53	5.14	3.61	4.34	3.61	0.72
NpFeIn_5	1.57	5.35	3.78	4.13	3.56	0.57
NpCoIn_5	1.58	5.36	3.78	4.17	3.58	0.59
NpNiIn_5	1.56	5.24	3.68	4.21	3.59	0.62

на 1–2 eV выше E_F образован этими состояниями. В то же время подзона с $j = 7/2$ почти не заполнена и располагается в интервале на 1–5 eV выше E_F . Данная структура $5f$ -состояний наблюдается в рассчитанных ПЭС для NpFeGa_5 , NpCoGa_5 и NpNiGa_5 (рис. 3, *a–c*).

Полученные плотности состояний NpMIn_5 для $M = \text{Fe, Co, Ni}$ показаны на рис. 4. В отличие от

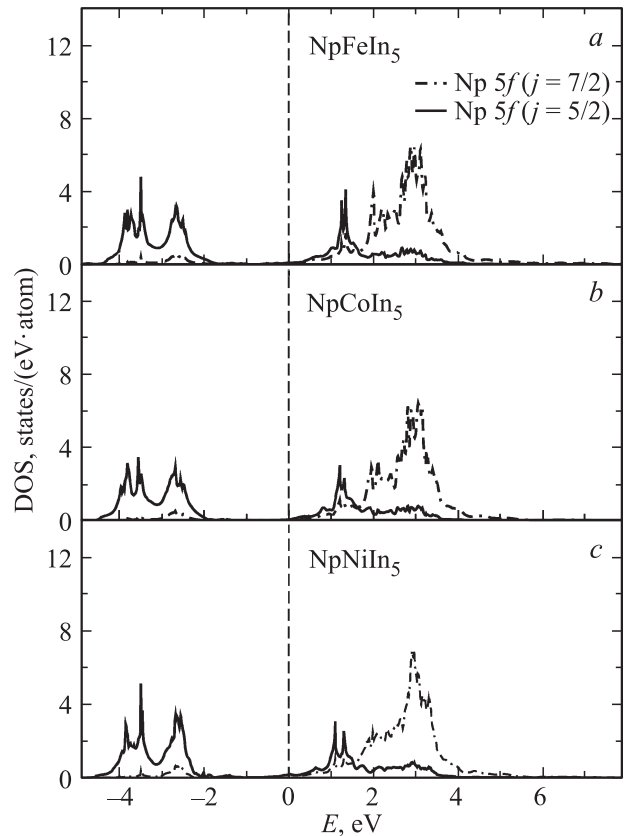


Рис. 5. Парциальные ПЭС $5f$ -состояний ионов нептуния со значением полного момента $j = 5/2$ и $7/2$ для соединений NpMIn_5 ($M = \text{Fe, Co, Ni}$), полученные в расчетах методом $\text{LDA} + U + \text{SO}$. Уровень Ферми соответствует нулю на шкале энергий

рассмотренных ранее ПЭС нептуниевых соединений с галлием сразу заметны более острые пики ПЭС, что характерно для более узких локализованных состояний в большем объеме ячейки. ПЭС железа в NpFeIn_5 , как и в NpFeGa_5 , дает большой вклад в полную ПЭС на уровне Ферми, при этом основная плотность состояний располагается от -4 eV до E_F с острым пиком около -0.5 eV и полосой от -2 до -1 eV (рис. 4, *a*). В ПЭС кобальта в NpCoIn_5 эти особенности сдвигаются дальше от E_F , острый пик располагается на уровне -1 eV , а полоса центрирована на -2 eV (рис. 4, *b*). В NpNiIn_5 ПЭС никеля представляет собой широкую полосу от -3 до -1 eV (рис. 4, *c*), как и в NpNiGa_5 . Парциальные плотности $5f$ -состояний нептуния в NpMIn_5 ($M = \text{Fe, Co, Ni}$) приведены на рис. 5, *a–c*. Они располагаются в тех же энергетических интервалах, что и в NpMGa_5 ($M = \text{Fe, Co, Ni}$) на рис. 3, *a–c*, при этом их ширина чуть меньше, а пики более интенсивны, что согласуется с большей локализованностью $5f$ -состояний нептуния в NpMIn_5 . Дополнительно можно выделить большие плотности состояний индия по сравнению с галлием, что связано с более сильной заселенностью указанных состояний.

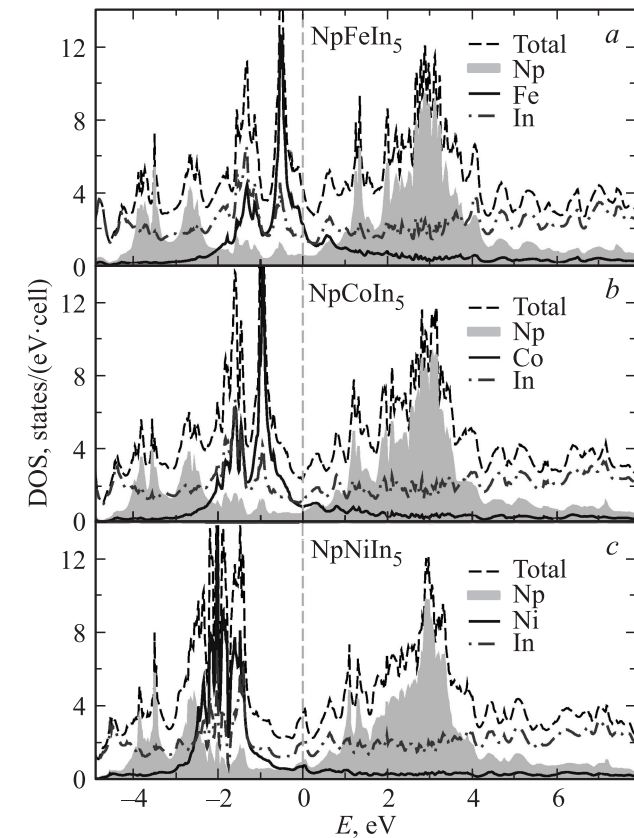


Рис. 4. Полные (штриховая кривая) и парциальные ПЭС Np (затемненная область), Fe (Co или Ni) (сплошная кривая) и In (штрихпунктирная кривая) для соединений NpMIn_5 ($M = \text{Fe, Co, Ni}$), полученные в расчетах методом $\text{LDA} + U + \text{SO}$. Уровень Ферми соответствует нулю на шкале энергий.

Во всех проведенных расчетах рассматривалась элементарная ячейка NpMT_5 . Полученные характеристики ионов нептуния представлены в табл. 2. Остальные ионы в расчетах характеризовались почти полностью нулевыми величинами S и L . Как видно из приведенных данных, орбитальный момент несколько переоценен по сравнению с экспериментальными оценками [13]. В соединениях на основе галлия спин имеет чуть меньшее значение, чем в рассмотренных NpMIn_5 , полный момент J почти на 0.2 больше в NpMIn_5 . Также за счет большего объема элементарной ячейки по сравнению с соединениями на основе галлия в NpMIn_5 оказываются менее заполнены $5f$ -состояния, причем уменьшается главным образом число электронов со значением полного момента $j = 7/2$, что может быть объяснено ослаблением гибридизации состояний при увеличении объема. В целом рассчитанные характеристики ионов нептуния в NpMT_5 ($M = \text{Fe, Co, Ni}$; $T = \text{Ga, In}$) близки. Вместе с тем можно заметить, что электронная конфигурация Np в соединениях NpMIn_5 ближе к f^4 .

4. Заключение

При помощи самосогласованных расчетов в рамках метода $\text{LDA} + U + \text{SO}$ исследована эволюция электронной структуры серии соединений нептуния NpMGa_5 ($M = \text{Fe, Co, Ni}$), а также предположенной и исследованной впервые гипотетической серии соединений с индием NpMIn_5 ($M = \text{Fe, Co, Ni}$). Для получения параметров кристаллической структуры соединений с индием использовались соотношения параметров кристаллической структуры известных соединений PuCoGa_5 и PuCoIn_5 . Проведенный анализ полученной электронной структуры показал, что положения электронных состояний переходных металлов в NpMIn_5 и NpMGa_5 близки. Ионы нептуния в NpMIn_5 характеризуются электронной конфигурацией более близкой к f^4 , чем в NpMGa_5 . Спиновые и магнитные характеристики ионов нептуния в рассмотренных соединениях с галлием и индием различаются незначительно.

Список литературы

- [1] J.L. Sarrao, L.A. Morales, J.D. Thompson, B.L. Scott, G.R. Stewart, F. Wastin, J. Rebizant, P. Boulet, E. Colineau, G.H. Lander. *Nature* **420**, 297 (2002).
- [2] E. Colineau, F. Wastin, P. Javorský, J. Rebizant. *Physica B* **378–380**, 1015 (2006).
- [3] P. Boulet, E. Colineau, F. Wastin, J. Rebizant, P. Javorsky, G.H. Lander, J.D. Thompson. *Phys. Rev. B* **72**, 104 508 (2005).
- [4] E.D. Bauer, M.M. Altarawneh, P.H. Tobash, K. Gofryk, O.E. Ayala-Valenzuela, J.N. Mitchell, R.D. McDonald, C.H. Mielke, F. Ronning, J.-C. Griveau, E. Colineau, R. Eloirdi, R. Caciuffo, B.L. Scott, O. Janka, S.M. Kauzlarich, J.D. Thompson. *J. Phys.: Condens. Matter* **24**, 052 206 (2012).
- [5] J.I. Facio, D. Betancourth, P. Pedrazzini, V.F. Correa, V. Vildosola, D.J. García, P.S. Cornaglia. *Phys. Rev. B* **91**, 014 409 (2015).
- [6] F. Ronning, J.-X. Zhu, T. Das, M.J. Graf, R.C. Albers, H.B. Rhee, W.E. Pickett. *J. Phys.: Condens. Matter* **24**, 294 206 (2012).
- [7] А.В. Лукоянов, А.О. Шориков, В.И. Анисимов, В.В. Дремов. *Письма в ЖЭТФ* **96**, 499 (2012).
- [8] А.В. Лукоянов, А.О. Шориков, М.А. Коротин, В.И. Анисимов. *Письма в ЖЭТФ* **101**, 437 (2015).
- [9] E. Colineau, P. Javorský, P. Boulet, F. Wastin, J.C. Griveau, J. Rebizant, J.P. Sanchez, G.R. Stewart. *Phys. Rev. B* **69**, 184 411 (2004).
- [10] D. Aoki, Y. Homma, Y. Shiokawa, E. Yamamoto, A. Nakamura, Y. Haga, R. Settai, T. Takeuchi, Y. Ōnuki. *J. Phys. Soc. Jpn.* **73**, 1665 (2004).
- [11] E. Colineau, J.P. Sanchez, F. Wastin, P. Boulet, J. Rebizant. *J. Phys.: Condens. Matter* **19**, 246 202 (2007).
- [12] J.P. Sanchez, D. Aoki, R. Eloirdi, P. Gaczyński, J.C. Griveau, E. Colineau, R. Caciuffo. *J. Phys.: Condens. Matter* **23**, 295 601 (2011).
- [13] N. Metoki, K. Kaneko, E. Colineau, P. Javorský, D. Aoki, Y. Homma, P. Boulet, F. Wastin, Y. Shiokawa, N. Bernhoeft, E. Yamamoto, Y. Ōnuki, J. Rebizant, G.H. Lander. *Phys. Rev. B* **72**, 014 460 (2005).
- [14] А.О. Шориков, А.В. Лукоянов, М.А. Коротин, В.И. Анисимов. *Phys. Rev. B* **72**, 24 458 (2005).
- [15] А.В. Лукоянов, А.О. Шориков, В.В. Быструшкин, А.А. Дяченко, Л.Р. Кабилова, Ю.Ю. Тсiovкин, А.А. Повзнер, В.В. Дремов, М.А. Коротин, В.И. Анисимов. *J. Phys.: Condens. Matter* **22**, 495 501 (2010).
- [16] Ю.Ю. Тсiovкин, М.А. Коротин, А.О. Шориков, В.И. Анисимов, А.Н. Волошинский, А.В. Лукоянов, Е.С. Конева, А.А. Повзнер, М.А. Суринов. *Phys. Rev. B* **76**, 075 119 (2007).
- [17] O.K. Andersen, O. Jepsen. *Phys. Rev. Lett.* **53**, 2571 (1984).
- [18] В.И. Анисимов, O. Gunnarsson. *Phys. Rev. B* **43**, 7570 (1991).