

01

## Электронная структура интерметаллического соединения GdCuGe

© А.В. Лукоянов<sup>1,2</sup>, Ю.В. Князев<sup>1</sup>, Ю.И. Кузьмин<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Институт физики металлов УрО РАН,  
Екатеринбург, Россия

<sup>2</sup> Уральский федеральный университет им. Б.Н. Ельцина,  
Екатеринбург, Россия

E-mail: lukoyanov@imp.uran.ru

(Поступила в Редакцию 2 октября 2017 г.)

Исследована электронная структура интерметаллида GdCuGe. Выполнены спин-поляризованные расчеты энергетического спектра зонными методами с учетом сильных электронных корреляций в 4f-оболочке ионов гадолиния. В теоретическом расчете получено антиферромагнитное упорядочение GdCuGe при низких температурах, величина эффективного магнитного момента ионов гадолиния воспроизведена в хорошем согласии с экспериментальными данными. Проанализирована структура плотности электронных состояний, рассчитан спектр оптической проводимости GdCuGe, в котором выявлены особенности, аналогичные обнаруженным ранее в соединении GdCuSi со схожей гексагональной структурой.

Работа выполнена в рамках государственного задания ФАНО России (тема „Электрон“, № 01201463326) при частичной поддержке РФФИ (проекты 16-52-48012, 17-52-45056). А.В. Лукоянов благодарит за поддержку Правительство Российской Федерации (постановление № 211, контракт № 02.А03.21.0006).

DOI: 10.21883/FTT.2018.04.45667.288

### 1. Введение

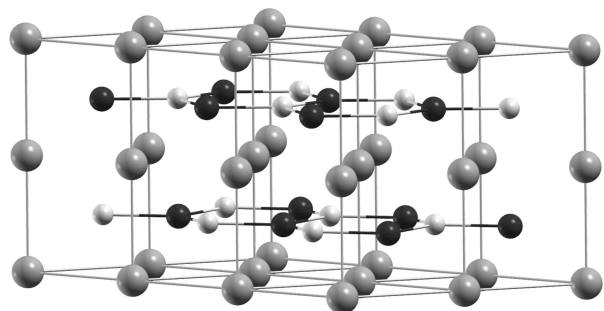
Тройные интерметаллические соединения эквимолярного состава на основе редкоземельных металлов привлекают повышенное внимание исследователей, что связано с обнаружением в ряде таких материалов гигантского магнетокалорического эффекта (МКЭ), перспективного для применения в устройствах магнитного охлаждения [1]. Самым известным из интерметаллидов такого типа является  $Gd_5Si_2Ge_2$ , в котором величина МКЭ показывает рекордные значения [2]. В последние годы активно изучаются соединения серии RTX (R — редкоземельный металл, T — *d*- или *p*-металл, X — *p*-элемент). В частности, ряд магнитных и электронных свойств исследован в системах RCuGe (R = Ce, Pr, Nd, Tb, Dy, Ho, Er) [3–6], а также GdCuSi [7,8] и GdCuMg [9]. Все перечисленные соединения при низких температурах проявляют магнитное упорядочение ферромагнитного или антиферромагнитного типа. Помимо значительных по величине МКЭ, большие магнитострикционные и магниторезистивные эффекты, обнаруженные в данных интерметаллидах, также представляют интерес для функционального использования. Большое разнообразие физических свойств таких материалов мотивирует исследование их электронной структуры.

В данной работе зонными методами выполнены расчеты энергетического спектра соединения GdCuGe. Нейтронографические исследования, а также измерения намагниченности, теплоемкости и магнитной восприимчивости [10–13] свидетельствуют о наличии в данном сплаве антиферромагнитного упорядочения си-

нусоидального типа с температурой Нееля  $T_N = 17$  К. Изучение кристаллической структуры интерметаллида проводили в работе [13].

### 2. Метод расчета

Соединение GdCuGe кристаллизуется в гексагональной структуре типа NdPtSb, пространственная группа симметрии  $R\bar{3}m$  (номер группы 186). Кристаллическая структура GdCuGe представлена на рис. 1. Атомы Cu и Ge (показаны малыми темными и светлыми шарами) образуют гексагоны в плоскости *ab*, над и под центрами которых располагаются атомы Gd. В расчетах использовались экспе-



**Рис. 1.** Кристаллическая структура GdCuGe. Атомы гадолиния представлены большими серыми, меди — малыми темными, германия — малыми светлыми шарами. (При построении данного рисунка использовался программный пакет XCrySDen [14]).

риментальные величины параметров кристаллической решетки [13]:  $a = 4.232(1)$ ,  $c = 7.537(2)$  Å. В соединении GdCuGe ионы Gd располагаются в позициях типа  $2a(0;0;0)$ , Cu —  $2b(2/3;1/3;0.7436(5))$ , Ge —  $2b(2/3;1/3;0.7436(5))$  [10]. Элементарная ячейка GdCuGe в данной структуре содержит две формульные единицы.

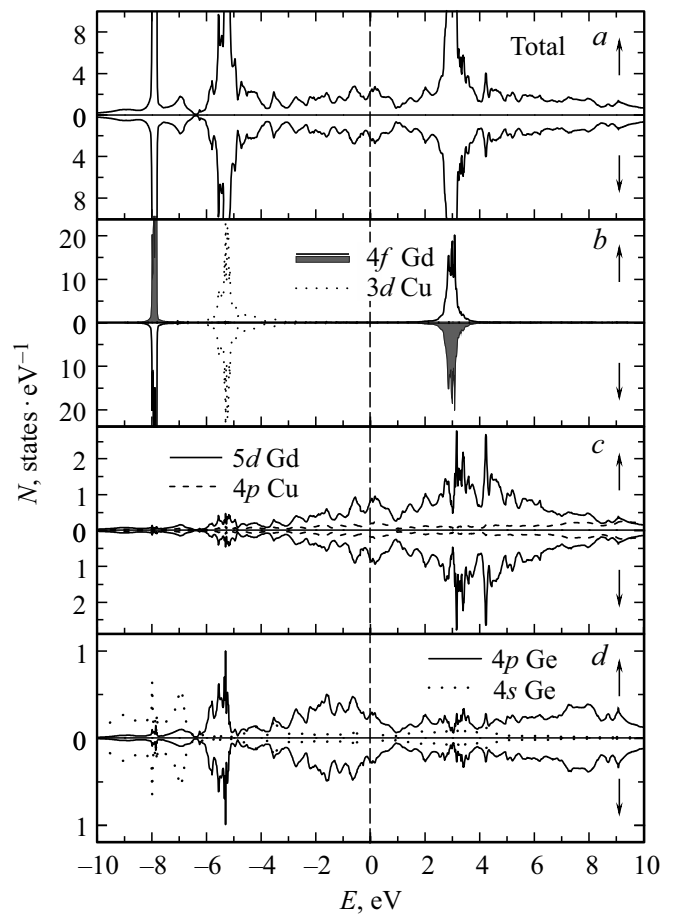
Расчеты электронной структуры выполнены методом LSDA + U [15], который в приближении локальной электронной спиновой плотности учитывает поправку на сильные электронные корреляции в  $4f$ -оболочке иона Gd. Использовался пакет программ TB-LMTO-ASA, версия 47 [16], метод линейаризованных маффин-тин орбиталей в приближении атомных сфер. Интегрирование в обратном пространстве осуществлялось по сетке  $k$ -точек с полным числом точек  $10 \times 10 \times 8 = 800$ . В орбитальный базис были включены маффин-тин (MT) орбитали, соответствующие  $6s$ -,  $6p$ -,  $5d$ - и  $4f$ -состояниям Gd,  $4s$ -,  $4p$ - и  $3d$ -состояниям Cu, а также  $4s$ -,  $4p$ - и  $4d$ -состояниям Ge. Радиус MT сферы Gd составлял 3.8 а.е. и 2.6 а.е. для Cu и Ge, аналогично значениям для соответствующих ионов в GdCuSi [7,8].

### 3. Результаты и обсуждение

В самосогласованных расчетах электронной структуры GdCuGe в рамках метода LSDA + U были использованы общепринятые величины параметров прямого кулоновского  $U$  и обменного  $J$  взаимодействий для  $4f$ -оболочки Gd:  $U = 6.7$  eV и  $J = 0.7$  eV [15]. В результате проведенных расчетов ионы Cu и Ge в GdCuGe оказались полностью немагнитными, полученные значения магнитных моментов составили  $< 0.01 \mu_B$ . Рассчитанный магнитный спиновый момент ионов Gd составил  $6.90 \mu_B$ , что позволяет вычислить для фактора Ланде  $g = 2$  эффективный момент, равный  $7.84 \mu_B$ . Полученная величина находится в хорошем согласии с экспериментальным значением  $7.89 \mu_B$  [11], полученным из экспериментальных данных по магнитной восприимчивости.

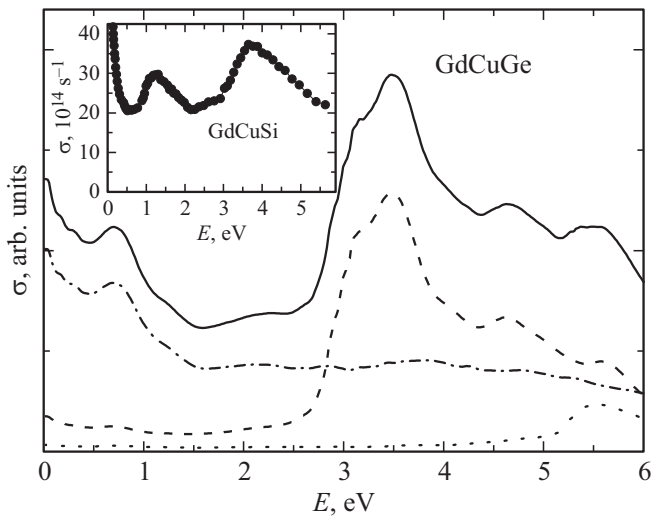
При проведении расчетов электронной структуры исследовались антиферромагнитное (АФМ) и ферромагнитное (ФМ) упорядочения магнитных моментов редкоземельных ионов Gd. Рассчитанные полные энергии составили  $E(\text{ФМ}) = -60058.7$  Ry,  $E(\text{АФМ}) = -60058.8$  Ry, антиферромагнитное решение ниже на 0.1 Ry (1.4 eV) и определяет основное состояние GdCuGe при низких температурах в согласии с экспериментальными данными [8,9].

На рис. 2, *a* представлены рассчитанные полные плотности электронных состояний интерметаллического соединения GdCuGe для двух противоположных направлений спина  $\uparrow$  и  $\downarrow$ . Также приведены парциальные плотности состояний для  $4f$ -электронов Gd и  $3d$ -электронов Cu (*b*),  $5d$ -электронов Gd и  $4p$ -электронов Cu (*c*),  $4s$ - и  $4p$ -электронов Ge (*d*). Плотности электронных



**Рис. 2.** Полная (*a*) и парциальные (*b–d*) плотности электронных состояний соединения GdCuGe. Сплошная линия и затемненные области на панели *b* соответствуют  $4f$  состояниям Gd с противоположно направленными спиновыми моментами. Уровень Ферми соответствует нулю на шкале энергий.

состояний с наибольшей интенсивностью достаточно удалены от уровня Ферми ( $E_F$ ). Интенсивные и узкие пики полной плотности состояний определяются локализованными  $4f$ -состояниями Gd. Эти состояния в заполненной подзоне имеют вид одиночного острого пика, на 8 eV ниже  $E_F$ . При этом в незаполненной части плотности состояний благодаря учету корреляций  $4f$ -электронов данные состояния находятся в интервале 3–4 eV для обоих направлений магнитного момента. Электронные  $3d$ -состояния меди (рис. 3, *a*) образуют полностью заполненную неспинполяризованную зону, расположенную в пределах 3–7 eV ниже  $E_F$ . Вблизи уровня Ферми полная плотность состояний представлена широкой полосой  $5d$ -электронных состояний гадолиния, а электронные состояния  $4p$ -Cu (*c*),  $4p$ - и  $4s$ -Ge (*d*) обладают гораздо меньшей интенсивностью и также располагаются в широком энергетическом интервале. Наблюдается слабое смешивание  $5d$ - и  $4f$ -состояний Gd за счет эффектов гибридизации.



**Рис. 3.** Рассчитанные спектры межзонной оптической проводимости соединения GdCuGe (в произвольных единицах). Сплошная кривая — расчет из плотностей состояний с учетом правил отбора по квантовому числу. Штриховая, штрихпунктирная и пунктирная линии — вклады от переходов  $4f-5d$  Gd,  $5d-6p$  Gd и  $3d-4p$  Cu соответственно. На вставке для сравнения приведена экспериментальная кривая оптической проводимости близкого соединения GdCuSi [7].

Обсуждаемая выше картина дисперсионной зависимости полной плотности электронных состояний GdCuGe дает возможность рассчитать оптическую проводимость  $\sigma(\omega)$  данного соединения, непосредственно связанную с межзонным поглощением света. Для определения межзонного вклада в  $\sigma(\omega)$  на базе зонного расчета выполнена свертка парциальных плотностей состояний на каждом неэквивалентном ионе элементарной ячейки с учетом правил отбора по квантовым числам  $n' = n \pm 1$ . Затем проведено суммирование всех полученных результатов в соответствии с количеством ионов данного типа в элементарной ячейке. Оказалось, что наиболее существенный вклад в конечную величину дают лишь свертки по  $4f-5d$  и  $5d-6p$  состояниям ионов Gd, тогда как все остальные имеют существенно меньшую величину. При этом свертки  $4f-5d$  состояний на ионах Gd формируют интенсивную полосу поглощения при 3–4 eV, а интегральные величины для  $5d-6p$  состояний определяют структуру с максимумом вблизи энергии 0.7 eV. На рис. 3 представлена сумма всех свертки по ионам элементарной ячейки, а также отдельно показаны свертки по  $4f-5d$  и  $5d-6p$  состояниям ионов Gd и  $3d-4p$  состояниям ионов Cu, ответственные за образование двух основных особенностей на кривой межзонной оптической проводимости. Характерно, что  $5d-6p$  переходы на ионах Gd существенны во всем исследуемом энергетическом интервале, тогда как  $4f-5d$  переходы дают значительный вклад в ограниченной области спектра — при энергиях выше  $\sim 2.7$  eV. Экспериментальные исследования спектральных свойств GdCuGe до настоя-

щего времени не проводились. Поэтому мы сравниваем результаты данного расчета  $\sigma(\omega)$  с оптической проводимостью гексагонального соединения GdCuSi (вставка на рис. 3) — материала, по данным работы [7], имеющего почти идентичную структуру электронного спектра. Сопоставление показывает, что суперпозиция всех свертки довольно хорошо воспроизводит общую форму дисперсионной зависимости оптической проводимости GdCuSi. Расчет качественно отображает главные особенности экспериментального спектра  $\sigma(\omega)$  — наличие двух интенсивных максимумов, формируемых различными типами электронных переходов.

## 4. Заключение

При помощи самосогласованных спин-поляризованных LSDA + U расчетов исследована электронная структура интерметаллида GdCuGe. Учет сильных электронных корреляций для  $4f$ -состояний Gd позволил корректно описать основное антиферромагнитное состояние GdCuGe при низких температурах, а также воспроизвести величину эффективного магнитного момента ионов Gd в хорошем согласии с экспериментальными данными. Полученные в результате расчетов полная и парциальные плотности электронных состояний GdCuGe позволяют выявить основные особенности электронной структуры соединения, определить состояния, формирующие спектр оптической проводимости при различных энергиях межзонного поглощения. По картине частотной зависимости данной характеристики GdCuGe оказался близок к изученному ранее интерметаллическому соединению GdCuSi со схожей гексагональной структурой.

## Список литературы

- [1] J. Lyubina. J. Phys. D **50**, 053002 (2017).
- [2] V.K. Pecharsky, K.A. Gschneidner. Phys. Rev. Lett. **78**, 4494 (1997).
- [3] F. Yang, J.P. Kuang, J. Li, E. Brück, H. Nakotte, F.R. de Boer, X. Wu, Z. Li, Y. Wang. J. Appl. Phys. **69**, 4705 (1991).
- [4] S. Gupta, K.G. Suresh. J. Magn. Magn. Mater. **391**, 151 (2015).
- [5] A.M. Strydom, B.M. Sondezi-Mhlungu. J. Phys.: Conf. Series **200**, 032071 (2010).
- [6] V. Goruganti, K.D.D. Rathnayaka, J.H. Ross Jr., Y. Öner, C.S. Lue, Y.K. Kuo. J. Appl. Phys. **103**, 073919 (2008).
- [7] Yu.V. Knyazev, A.V. Lukoyanov, Yu.I. Kuz'min, S. Gupta, K.G. Suresh. Physica B **487**, 85 (2016).
- [8] S. Gupta, K.G. Suresh, A.V. Lukoyanov. J. Mater. Sci. **50**, 5723 (2015).
- [9] S. Stein, L. Heletta, R. Pöttgen, Z. Naturforsch. B **72**, 511 (2017).

- [10] H. Oesterreicher. *Phys. Status Solidi A* **39**, K75 (1977).
- [11] S. Baran, A. Szytuła J. Leciejewicz, N. Stusser, A. Zygmunt, Z. Tomkowicz, M. Guillot. *J. Alloys Compd.* **243**, 112 (1996).
- [12] S. Baran, A. Szytuła J. Leciejewicz, N. Stüsser, A. Zygmunt, Z. Tomkowicz, M. Guillot. *Physica B* **234-236**, 656 (1997).
- [13] S. Rayaprol, C.P. Sebastian, R. Pöttgen. *J. Solid State Chem.* **179**, 2041 (2006).
- [14] A. Kokalj. *Comput. Mater. Sci.* **28**, 155 (2003).
- [15] V.I. Anisimov, F. Aryasetiawan, A.I. Lichtenstein. *J. Phys.: Condens. Matter* **9**, 767 (1997).
- [16] O.K. Andersen, O. Jepsen. *Phys. Rev. Lett.* **53**, 2571 (1984).