

01,05

Электронная структура и обменные взаимодействия соединений RNi_4Co ($R = Eu, Yb$)

© Л.Н. Граматеева¹, А.В. Лукоянов^{1,2,¶}

¹ Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия

² Институт физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН, Екатеринбург, Россия

¶ E-mail: lukoyanov@imp.uran.ru

(Поступила в Редакцию 29 марта 2018 г.)

Для соединений $EuNi_4Co$ и $YbNi_4Co$ рассчитаны электронная структура и обменные взаимодействия в рамках теоретического подхода с учетом электронных корреляций (метод $LSDA + U$), рассмотрены варианты замещения никеля ионом кобальта в $3d$ -подрешетке в обоих типах кристаллографических позиций: $2c$ и $3g$. Вычисленные полные энергии, полученные в самосогласованных расчетах, показали, что одиночные примеси кобальта энергетически выгоднее располагаются в позиции типа $3g$. Ион Co в RNi_4Co ($R = Eu, Yb$) характеризуется значительной величиной магнитного момента, что приводит к значительному увеличению обменного взаимодействия ионов Co и Ni в подрешетке $3d$ -металлов.

Исследование выполнено за счет гранта РФФИ (проект № 14-22-00004).

DOI: 10.21883/FTT.2018.09.46377.085

1. Введение

Соединения редкоземельных и переходных металлов классов $R-Ni$ и $R-Ni-Z$ (R — редкоземельный металл, Z — d - или p -элемент) на основе никеля уже достаточно давно и успешно исследуются с целью разработки разнообразных функциональных материалов. В основе практических приложений для отдельных соединений данных классов интерметаллических соединений лежат их магнострикционные и магнорезистивные свойства [1,2], а также магнитокалорический эффект [3,4], характеристики которого в данных соединениях могут достигать гигантских значений [5]. На базе последнего могут разрабатываться устройства магнитного охлаждения.

Семейство интерметаллических соединений RNi_5 выделяется среди систем $R-Ni$ большим разнообразием электронных и магнитных свойств. В данной работе рассматриваются два соединения данного класса, а именно $EuNi_4Co$ и $YbNi_4Co$, в которых один из атомов никеля замещен кобальтом Co . Для базовых соединений $EuNi_5$ и $YbNi_5$ ранее изучались: интеркаляция водорода [6–9], статистические и динамические магнитные свойства [10,11], тепловые свойства [11], а также влияние частичных замещений редкоземельного металла атомами La , Ce , Pr , никеля — атомами меди, цинка или водорода, на свойства интерметаллидов [12]. В то время как в $EuNi_5$ магнитного упорядочения не обнаружено, интерметаллид $YbNi_5$ характеризуется ферромагнитным упорядочением с низкой температурой Кюри 0.5 К [10,13]. Для схожих интерметаллидов $ErNi_4Co$ и $HoNi_4Co$ ранее было экспериментально обнаружено, что примесь кобальта приводит к повышению температуры Кюри T_C до 100 К

в $HoNi_4Co$ и 182 К в $ErNi_4Co$ [14]. Первопринципные расчеты при этом свидетельствуют об увеличении обменного взаимодействия в подсистеме $3d$ -металлов до 12–14 meV [15]. В литературе отсутствуют работы по изучению влияния магнитной примеси замещения кобальта на электронную структуру и обменные взаимодействия соединений класса RNi_5 на основе европия и иттербия.

В данной работе представлены результаты зонных расчетов электронной структуры интерметаллидов RNi_4Co ($R = Eu, Yb$), в которых один атом никеля замещен на атом ближайшего к никелю по $3d$ -ряду металла кобальта.

2. Метод расчета

Интерметаллические соединения $YbNi_5$ и $EuNi_5$ кристаллизуются в гексагональной структуре типа $CaCu_5$ (пространственная группа $P6/mmm$) с шестью атомами в элементарной ячейке. Экспериментальные величины параметров их кристаллической решетки использовались в расчетах: для $EuNi_5$ — $a = 4.905 \text{ \AA}$, $c = 3.948 \text{ \AA}$ [8] и для $YbNi_5$ — $a = 4.83 \text{ \AA}$, $c = 3.968 \text{ \AA}$ [16]. Атомы никеля двух типов ($Ni1$ и $Ni2$) занимают различающиеся по симметрии позиции типа $2c$ ($1/3, 2/3, 0$) и $3g$ ($1/2, 0, 1/2$), атомы европия или иттербия располагаются в кристаллографических позициях $1a$ ($0, 0, 0$). Для моделирования составов $EuNi_4Co$ и $YbNi_4Co$ один из атомов никеля заменялся на атом кобальта, рассматривалось замещение как в позиции типа $2c$, так и $3g$. В этих случаях при замещении одного из атомов никеля гексагональная структура кристалла не изменялась.

Расчеты электронной структуры были проведены в пакете программ [17] на основе подхода TB-LMTO-ASA, базирующегося на базе линейризованных маффин-тин (MT) орбиталей и приближении атомных сфер (ASA). Электронная структура получена в результате самосогласованных расчетов в рамках метода LSDA + U [18], сочетающего приближение локальной электронной спиновой плотности (LSDA) с поправкой на сильное электрон-электронное взаимодействие в $4f$ -оболочке редкоземельных ионов. В данной работе для $4f$ -состояний европия и иттербия использовалась величина параметра прямого кулоновского взаимодействия $U = 6.5$ eV, а также величина параметра обменного взаимодействия $J_H = 0.7$ eV [19]. Для интегрирования использовалась сетка k -точек в обратном пространстве с полным числом точек $10 \times 10 \times 10 = 1000$, интегрирование осуществлялось методом тетраэдров. Орбитальный базис включал маффин-тин орбитали, соответствующие $6s$ -, $6p$ -, $5d$ - и $4f$ -состояниям европия и иттербия, а также $4s$ -, $4p$ - и $3d$ -состояниям никеля и кобальта. Радиус MT-сферы иона европия составлял 3.5 а.е., для иона иттербия — 3.4 а.е., для ионов никеля и кобальта — 2.6 а.е. как в позиции типа 2c, так и в позиции типа 3g. В самосогласованных расчетах электронной структуры моделировалось ферромагнитное упорядочение локальных магнитных моментов на узлах решетки. Также были рассчитаны величины параметров обменного взаимодействия в подрешетке $3d$ -металлов.

3. Результаты и обсуждение

На рис. 1 приведены полученные в результате самосогласованных расчетов плотности электронных состояний N для соединения EuNi_4Co . Приведены полные и парциальные плотности состояний для случаев расположения ионов кобальта в позициях 2c (часть *a*) и 3g (часть *b*) для двух спиновых проекций \uparrow и \downarrow . Интенсивные пики в полной плотности состояний в соединении EuNi_4Co с ионом кобальта в позиции типа 3g формируются полосой на энергиях от -5 до 0 eV, в том числе от -2 eV и до уровня Ферми E_F в спиновой проекции \uparrow располагается узкий интенсивный пик плотности состояний, образованный за счет заполненных $4f$ -состояний Eu, которые показаны затемненной областью. В этом же интервале энергий можно обнаружить Co и Ni- $3d$ -состояния. Последние практически не обладают спиновой поляризацией, что также можно понять по малой величине магнитных моментов ионов никеля в обоих соединениях в табл. 1. Значительные изменения наблюдаются на интервале энергий от -2 eV до уровня Ферми, где располагается узкий пик плотности состояний, образованный за счет $4f$ -состояний Eu с направлением спина \uparrow , и на интервале энергий от 8 до 9 eV выше уровня Ферми E_F , где располагается пик плотности состояний, образованных за счет $4f$ -состояний Eu с направлением спина \downarrow .

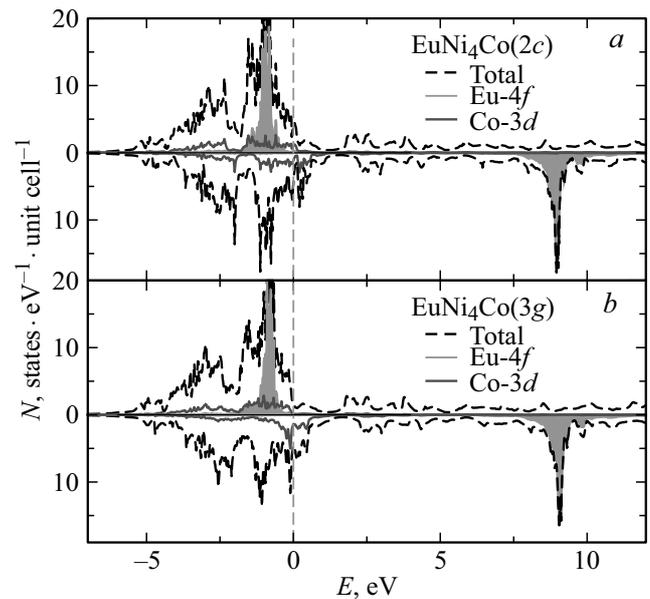


Рис. 1. Полные (пунктирная кривая) и парциальные плотности электронных состояний в соединениях EuNi_4Co с ионом Co в позиции 2c (*a*) и 3g (*b*): $3d$ -состояния Co (сплошная темная линия) и $4f$ -состояния Eu (светлая затемненная область). В скобках указана позиция атома переходного металла. Уровень Ферми соответствует нулю на шкале энергий.

Для интерметаллида YbNi_4Co полученные полные и парциальные плотности состояний приведены на рис. 2. Интенсивные пики в полной плотности состояний в соединении YbNi_4Co с ионами кобальта в позиции типа 3g в основном формируются на энергиях от -5 до 1 eV. Состояния $4f$ -иттербия в виде интенсивной заполненной полосы располагаются на -1 eV. Спиновая поляризация электронных состояний Yb и Ni практически отсутствует (см. табл. 1), поэтому для плотности состояний для двух противоположных направлений спина \uparrow и \downarrow на рис. 2 отличаются, главным образом, только из-за $3d$ -состояний кобальта. Последние благодаря магнитному моменту на ионе кобальта дают вклад в плотность состояний на уровне Ферми с направлением спина \downarrow .

В табл. 1 представлены величины магнитных моментов (в μ_B) ионов в соединениях EuNi_5 , YbNi_5 , EuNi_4Co ,

Таблица 1. Величины магнитных моментов ионов (в μ_B) в RNi_4Co ($R = \text{Eu}, \text{Yb}$) для конфигураций с расположением иона Co в позиции типа 2c и 3g

Ион	EuNi_5	EuNi_4Co (2c)	EuNi_4Co (3g)	YbNi_5	YbNi_4Co (2c)	YbNi_4Co (3g)
Eu/Yb	7.0	6.9	7.0	0.04	0.01	0.03
Ni (2c)	0.3	0.1	0.4	0.3	0.2	0.4
Ni (3g)	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.4
Co	—	0.8	1.2	—	1.2	1.2

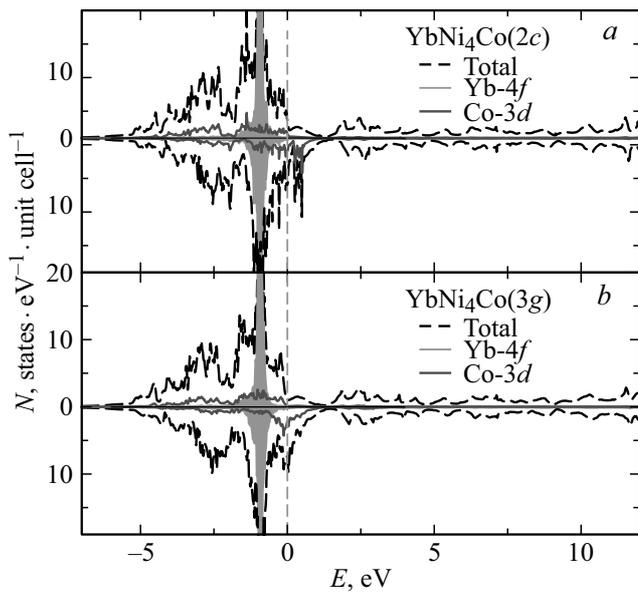


Рис. 2. Полные (штриховая кривая) и парциальные плотности электронных состояний в соединениях $YbNi_4Co$ с ионом Co в позиции $2c$ (a) и $3g$ (b): $3d$ -состояния Co (сплошная темная линия) и $4f$ -состояния Yb (светлая затемненная область). В скобках указана позиция атома переходного металла. Уровень Ферми соответствует нулю на шкале энергий.

$YbNi_4Co$ для случаев расположения иона кобальта в позициях типа $2c$ и $3g$. Магнитный (спиновый) момент иона Eu составляет около $7\mu_B$. В $YbNi_5$ и $YbNi_4Co$ редкоземельный ион практически не обладает магнитным моментом. В обеих позициях магнитный момент иона кобальта в соединениях с Yb равен $1.2\mu_B$, а в

Таблица 2. Значения полной энергии и их разница (в Ry) для RNi_4Co ($R = Eu, Yb$) с расположением иона Co в позиции типа $2c$ или $3g$

Соединение	Полная энергия, Ry		разница
	позиция иона Co		
	$2c$	$3g$	
$EuNi_4Co$	-36609.02	-36609.03	0.01
$YbNi_4Co$	-43037.53	-43037.55	0.02

Таблица 3. Величины параметров обменных взаимодействий ионов различных $3d$ -металлов для соединений $YbNi_5$, $EuNi_5$, $YbNi_4Co$ и $EuNi_4Co$ (meV)

Обмен	$EuNi_5$	$EuNi_4Co$ ($2c$)	$EuNi_4Co$ ($3g$)	$YbNi_5$	$YbNi_4Co$ ($2c$)	$YbNi_4Co$ ($3g$)
$Ni(2c)-Ni(2c)$	4.0	—	3.0	4.8	—	4.1
$Ni(2c)-Ni(3g)$	3.1	0.5	2.9	3.0	1.6	2.8
$Ni(3g)-Ni(3g)$	3.1	3.1	3.5	3.0	4.9	4.0
$Ni(2c)-Co$	—	0.4	15.5	—	4.1	16.8
$Ni(3g)-Co$	—	12.1	16.6	—	17.2	19.0

Eu — уменьшается до $0.8\mu_B$ в позиции $2c$. Рассчитанные величины магнитных моментов $3d$ -ионов близки к полученным в $ErNi_4Co$ и $HoNi_4Co$ [15].

Сравнение полных энергий рассчитанных конфигураций представлено в табл. 2. Было обнаружено, что минимальное значение полной энергии имеет конфигурация с расположением Co в позиции типа $2c$ для обоих интерметаллидов, при этом выигрыш полной энергии от реализации такой конфигурации в $YbNi_4Co$ более значительный, чем в $EuNi_4Co$.

В табл. 3 представлены результаты расчетов обменного взаимодействия для пар ионов в соединениях $EuNi_5$, $YbNi_5$, $EuNi_4Co$, $YbNi_4Co$ (для случаев расположения иона кобальта в позициях типа $2c$ и $3g$). Наибольшее обменное взаимодействие в данных соединениях обнаружено в паре никель в позициях типа $3g$ с кобальтом, величина обменного взаимодействия между Ni остается небольшой (до 5meV). Полученные значения параметров обменного взаимодействия $Ni-Co$ в соединениях $EuNi_4Co$ и $YbNi_4Co$ превосходят по величине полученные ранее для интерметаллидов $ErNi_4Co$ и $HoNi_4Co$ [15], что может свидетельствовать о высоких значениях температуры Кюри в $EuNi_4Co$ и $YbNi_4Co$, поскольку обменные взаимодействия в подсистеме $3d$ -металлов дают существенный вклад в увеличение T_C в RNi_4Co . К настоящему времени в литературе результаты магнитных измерений данных интерметаллидов не опубликованы.

4. Заключение

В работе проведены расчеты электронной структуры интерметаллидов серии RNi_4Co ($YbNi_4Co$ и $EuNi_4Co$) при помощи метода $LSDA + U$. Проведен анализ плотностей электронных состояний и обменных взаимодействий. Рассмотрены случаи замещения одного атома кобальта в $3d$ -подрешетке никеля в обоих типах кристаллографических позиций $2c$ и $3g$. Расчеты в рамках метода $LSDA + U$ показали, что более энергетически выгодным является заполнение кобальтом позиции типа $3g$, поскольку это дает минимальное значение полной энергии, а выигрыш полной энергии от реализации такой конфигурации больше в $YbNi_4Co$. Из расчетов также следует, что в RNi_4Co ($R = Eu, Yb$) магнитные моменты иона никеля малы и составляют $0.1-0.4\mu_B$,

тогда как ион кобальта характеризуется магнитным моментом $0.8-1.2 \mu_B$. Большой магнитный момент иона кобальта в EuNi_4Co и YbNi_4Co приводит к большой величине обменного взаимодействия пар ионов Co-Ni по сравнению с Ni-Ni .

Список литературы

- [1] S. Gupta, K.G. Suresh. *J. Alloys Compd.* **618**, 562 (2015).
- [2] V. Franco, J.S. Blázquez, B. Ingale, A. Conde. *Ann. Rev. Mater. Res.* **42**, 305 (2012).
- [3] A. Haldar, I. Dhiman, A. Das, K.G. Suresh, A.K. Nigam. *J. Alloys Compd.* **509**, 3760 (2011).
- [4] G.Y. Zhang, F. Hu, X. Dong, W.S. Xia. *J. Alloys Compd.* **671**, 299 (2016).
- [5] H. Zhang, Y. Li, E. Liu, Y. Ke, J. Jin, Y. Long, B. Shen. *Sci. Rep.* **5**, 11929 (2015).
- [6] I. Bigun, V. Smetana, Y. Mudryk, I. Hlova, M. Dzevenko, L. Havela, Y. Kalychak, V. Pecharsky, A.-V. Mudring. *J. Mater. Chem. C* **5**, 2994 (2017).
- [7] Z. Gavra, G.G. Murray, L.D. Calvert, J.B. Taylor. *J. Less-Common Met.* **105**, 291 (1985).
- [8] F.W. Oliver, K.W. West, R.L. Cohen, K.H.J. Buschow. *J. Phys. F* **8**, 4 (1978).
- [9] Z. Gavra, G.G. Murray, L.D. Calvert, J.B. Taylor. *Mater. Res. Bull.* **20**, 209 (1985).
- [10] J.A. Hodges, P. Bonville, M. Ocio. *Eur. Phys. J.* **57**, 365 (2007).
- [11] S. Kardellass, C. Servant, N. Selhaoui. *J. Therm. Anal. Calorim.* **125**, 255 (2016).
- [12] B. Perscheid, E.V. Sampathkumaran, G. Kaindl. *Hyperfine Interact.* **28**, 1059 (1986).
- [13] G.M. Kolvius, D.R. Noakes, O. Hartmann. *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths* **32**, 55 (2001).
- [14] V.V. Chuyev, V.V. Kelarev, A.N. Pirogov, S.K. Sidorov, V.S. Koryakova. *Phys. Met. Metallogr.* **55**, 80 (1983).
- [15] A.V. Lukoyanov, Yu.V. Knyazev, Yu.I. Kuz'min, A.G. Kuchin. *J. Magn. Magn. Mater.* **368**, 87 (2014).
- [16] I.V. Veremchuk, N.F. Chaban, Y.B. Kuz'ma. *J. Alloys Compd.* **413**, 127 (2006).
- [17] A.O. Shorikov, A.V. Lukoyanov, M.A. Korotin, V.I. Anisimov. *Phys. Rev. B* **72**, 24458 (2005).
- [18] V.I. Anisimov, F. Aryasetiawan, A.I. Lichtenstein. *J. Phys.: Condens. Matter* **9**, 767 (1997).
- [19] Yu.V. Knyazev, A.V. Lukoyanov, Yu.I. Kuz'min, A.G. Kuchin. *Phys. Status Solidi B* **249**, 824 (2012).

Редактор Т.Н. Василевская