

01

Особенности электронной структуры интерметаллических соединений $CeNi_4M$ ($M = Fe, Co, Ni, Cu$)

© А.В. Лукоянов^{1,2}, А.А. Широков²

¹ Институт физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН, Екатеринбург, Россия

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

E-mail: lukoyanov@imp.uran.ru

(Поступила в Редакцию 19 сентября 2017 г.)

Исследована эволюция электронной структуры интерметаллидов $CeNi_4M$ ($M = Fe, Co, Ni, Cu$) в зависимости от типа примеси замещения никеля. С этой целью проведены расчеты зонной структуры данных соединений, рассмотрены варианты замещения одного атома в $3d$ -подрешетке никеля в обоих типах кристаллографических позиций: $2c$ и $3g$. Анализ полных энергий самосогласованных расчетов показал, что одиночные примеси железа и кобальта энергетически выгоднее располагаются в позиции типа $2c$, тогда как примесь меди — в позиции типа $3g$. Примесь замещения Cu не изменяет немагнитного состояния ионов и полной плотности состояний на уровне Ферми. Примеси Fe и Co , наоборот, благодаря значительной величине магнитного момента, приводят к намагничиванию $3d$ -состояний никеля и значительному изменению плотности электронных состояний на уровне Ферми.

Работа поддержана РНФ (проект № 14-22-00004).

DOI: 10.21883/FTT.2018.03.45545.265

1. Введение

Интерметаллические соединения редкоземельных и переходных металлов классов $R-Ni$ и $R-Ni-M$ (R — редкоземельный металл, M — p - или d -металл) представляют интерес для исследователей из-за перспектив их применения в качестве функциональных магнитных материалов, обладающих магнитоэлектрическими и магниторезистивными свойствами [1,2]. Значительный магнитокалорический эффект, обнаруженный у отдельных представителей этих классов [3], также показывает перспективы их использования в устройствах магнитного охлаждения. Другим важным направлением применения таких интерметаллических соединений может стать водородная энергетика [4,5].

Среди систем $R-Ni$ активно изучается класс интерметаллидов RNi_5 , отличающихся разнообразием магнитных и электронных характеристик. Представителями данного класса соединений являются $CeNi_5$ и $CeNi_4M$, где M — $3d$ -металлы, для которых активно изучаются возможности добавления водорода [6], магнитные [7–10], транспортные [11], тепловые [12,13] и оптические [14] свойства, а также влияние дефектов [15]. Так, для $CeNi_5$ и $CeNi_4Cu$ было показано наличие только парамагнитного поведения [7], а для $CeNi_4Fe$ было обнаружено ферромагнитное упорядочение с температурой Кюри 195 К [10]. Тем не менее в литературе отсутствуют работы по систематическому изучению влияния примесей замещения никеля атомами близких $3d$ -металлов на различные свойства соединения. В настоящей работе представлены результаты зонных расчетов электронной

структуры интерметаллидов на базе $CeNi_5$ с замещением одного атома никеля на ближайшие к нему по $3d$ ряду металлы: $CeNi_4M$, где $M = Fe, Co, Ni, Cu$.

2. Метод расчета

Базовые соединения серии RNi_5 кристаллизуются в гексагональной структуре типа $CaCu_5$ с пространственной группой симметрии $P6/mmm$ (рис. 1). На элементарную ячейку приходится одна формульная единица. Атом церия располагается в кристаллографической позиции $1a$ ($0, 0, 0$), два атома никеля типа $Ni1$ находятся в позиции $2c$ ($1/3, 2/3, 0$) в плоскости церия, образуя гекса-

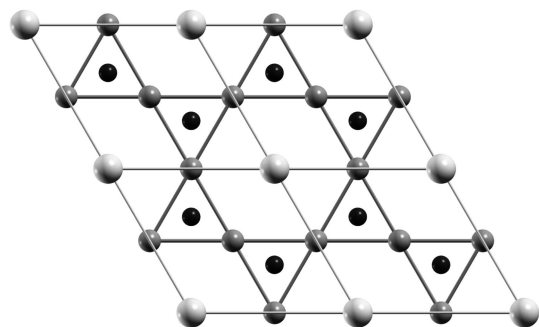


Рис. 1. Фрагмент кристаллической структуры соединения $CeNi_5$ в проекции на плоскость ab . Большими светлыми шарами показаны атомы Ce , малыми темными шарами показаны атомы никеля в позициях типа $2c$ и серыми шарами — атомы никеля в позициях $3g$.

гоны вокруг них (темные шары на рис. 1), а оставшиеся три атома никеля типа Ni2 — в позициях 3g (1/2, 0, 1/2), но в плоскостях между плоскостями Ce–Ni1(2c). При этом примесь замещения в подрешетке никеля может попадать в позицию как 2c, так и 3g. В случаях единичной примеси Fe, Co, Cu при замещении одного из атомов никеля структура остается гексагональной, в отличие от примеси Mn, для которой реализуется кубическая структура [13]. В расчетах использовали экспериментально полученные параметры кристаллической решетки: CeNi₅ $a = 4.889$, $c = 4.001$ Å [14]; CeNi₄Fe $a = 4.927$, $c = 4.038$ Å [16], CeNi₄Co $a = 4.895$, $c = 3.998$ Å [17], CeNi₄Cu $a = 4.924$, $c = 4.020$ Å [18].

Электронная структура была получена в результате самосогласованных расчетов в рамках приближения локальной электронной спиновой плотности (LSDA). Для расчетов использовали пакет программ [19] на основе TB-LMTO-ASA метода линейаризованных маффин-тин (MT) орбиталей в приближении атомных сфер. Интегрирование осуществлялось по сетке k -точек в обратном пространстве с полным числом точек $8 \times 8 \times 8 = 512$ методом тетраэдров. Орбитальный базис включал маффин-тин орбитали, соответствующие $6s$ -, $6p$ -, $5d$ - и $4f$ -состояниям церия, а также $4s$ -, $4p$ - и $3d$ -состояниям ионов переходных металлов. Для церия радиус MT-сферы составлял 3.5 а.е., для переходных металлов — 2.6 а.е., в обоих типах позиций (2c и 3g). Радиус MT-сферы примеси замещения брался равным радиусу замещаемого иона никеля в той или иной позиции. В самосогласованных расчетах электронной структуры моделировали коллинеарное ферромагнитное упорядочение локальных магнитных моментов на узлах решетки. Для магнитных примесей (CeNi₄Fe и CeNi₄Co) также были рассчитаны величины параметров обменного взаимодействия в подрешетке $3d$ -металлов. Эффект электронных корреляций был рассмотрен в дополнительных расчетах в рамках метода LSDA + U [20] для параметра прямого кулоновского взаимодействия $U = 1, 2, 3, 4$ eV и величины обменного взаимодействия $J_H = 1$ eV в $4f$ -оболочке церия.

3. Результаты и обсуждение

В результате самосогласованных расчетов были построены плотности электронных состояний (ПЭС) для соединений CeNi₄M, где $M = Fe, Co, Ni, Cu$ (рис. 2, 3). На рис. 2 показаны полные ПЭС базового соединения CeNi₅ без примесей и соединения CeNi₄Cu для двух противоположных направлений спина \uparrow и \downarrow . Кроме полных плотностей состояний, показанных темным пунктиром, приведены парциальные ПЭС для $4f$ -электронов Ce, $3d$ -электронов Ni в позициях 2c и 3g и Cu в позиции 2c (ниже в тексте обсуждается, почему была выбрана именно данная позиция примеси). Узкие интенсивные пики ПЭС соответствуют $4f$ -состояниям церия, которые практически не заполнены и располагаются чуть выше

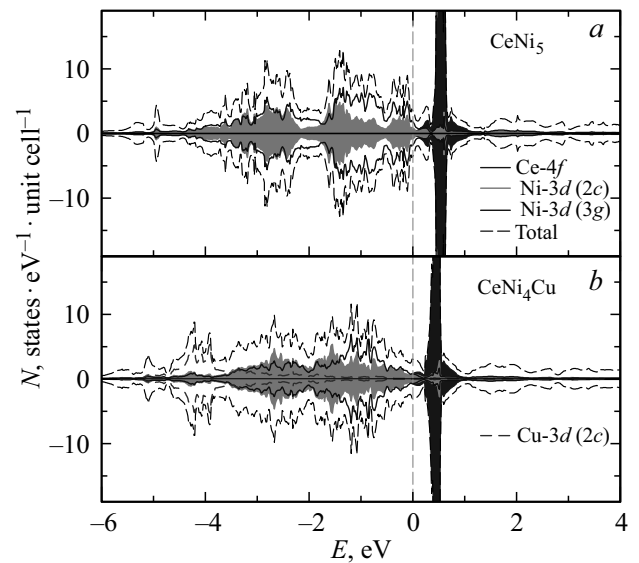


Рис. 2. Полные (темная штриховая кривая) и парциальные ПЭС в соединениях CeNi₅ (a) и CeNi₄Cu (b): $3d$ -состояния Ni в позиции 3g (сплошная темная линия) и 2c (светлая затемненная область), $4f$ -состояния Ce (темные пики), $3d$ -состояния Cu (b) в позиции 3g (светлая штриховая кривая). В скобках указана позиция атома переходного металла. Уровень Ферми соответствует нулю на шкале энергий.

уровня Ферми (E_F) до 1 eV симметрично в обеих спиновых проекциях из-за отсутствия спиновой поляризации. Замещение одного атома никеля атомом меди лишь несколько сдвигает все электронные состояния, слегка изменяя их характерную форму с провалом около -2 eV. Выше E_F в полную ПЭС также вносят вклад частично заполненные $5d$ -состояния Ce (не показаны на рисунках). На уровне Ферми вплоть до -6 eV в обеих спиновых проекциях полная плотность состояний представлена широкой валентной полосой, формируемой в основном $3d$ -состояниями никеля (и меди в CeNi₄Cu, от -5 до -1 eV), с характерной для данного металла формой ПЭС. Поскольку у всех ионов в данных соединениях расчет дает немагнитные состояния, то все электронные состояния не характеризуются спиновой поляризацией, располагаясь симметрично для двух направлений спина \uparrow и \downarrow . В табл. 1 приведены значения полных спиновых плотностей электронных состояний (ПЭС) на уровне

Таблица 1. Значения полных спиновых плотностей электронных состояний (ПЭС) на уровне Ферми для соединений CeNi₄M ($M = Fe, Co, Ni, Cu$)

Соединение	CeNi ₅	CeNi ₄ Fe	CeNi ₄ Co	CeNi ₄ Cu
ПЭС спин \uparrow , states/eV cell	3.5	1.9	1.4	3.0
ПЭС спин \downarrow , states/eV cell	3.5	2.2	9.7	3.0

Ферми для соединений $CeNi_4M$ ($M = Fe, Co, Ni, Cu$). Значения полной ПЭС соединений $CeNi_5$ и $CeNi_4Cu$ для каждой из двух спиновых проекций на уровне Ферми совпадают ввиду симметричности кривых в обеих спиновых проекциях.

На рис. 3 представлены полные плотности электронных состояний (ПЭС) соединений $CeNi_4M$ ($M = Fe, Co$) для двух противоположных направлений спина \uparrow и \downarrow при замещении никеля в позиции $2c$ (см. ниже). Также приведены парциальные ПЭС для $4f$ -электронов Ce, $3d$ -электронов Ni и Fe (Co). Аналогично самые интенсивные и узкие пики полной ПЭС (0–1 eV) определяются $4f$ -локализованными состояниями церия. Вблизи уровня Ферми полная ПЭС представлена широкой валентной зоной, сформированной в основном $3d$ -состояниями никелевой подрешетки, где в $CeNi_4Fe$ ($CeNi_4Co$) вносят вклад как сами ионы никеля, так и железа (кобальта). Примесь кобальта или железа дает большую величину магнитного момента: 0.8 (Co) и 1.8 (Fe) μ_B , благодаря этому появляется поляризация почти у всех остальных состояний в этих двух соединениях. Так, у церия появляется магнитный момент, направленный противоположно магнитным моментам $3d$ -подрешетки, по величине равный 0.2 μ_B в $CeNi_4Co$ и 0.35 μ_B в $CeNi_4Fe$.

У ионов никеля в $CeNi_4M$ ($M = Fe, Co$) в позициях типа $2c$ и $3g$ также появляется небольшой магнитный момент: $\sim 0.1 \mu_B$ для никеля в позиции $2c$ и 0.25 μ_B для второго типа ионов никеля в позиции типа $3g$. Получен-

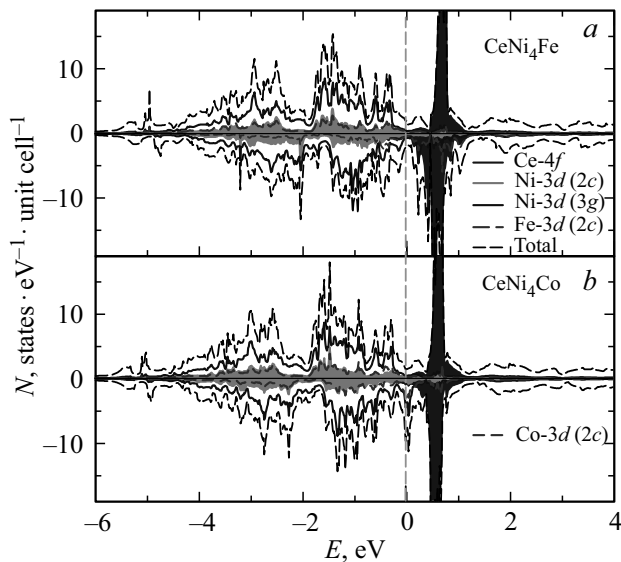


Рис. 3. Полные (темная пунктирная кривая) и парциальные ПЭС в соединениях $CeNi_4Fe$ (a) и $CeNi_4Co$ (b): $3d$ -состояния Ni в позиции $3g$ (сплошная темная линия) и $2c$ (светлая затемненная область), $4f$ -состояния Ce (темные пики), $3d$ -состояния Fe (a) или Co (b) в позиции $2c$ (светлая штриховая кривая). В скобках указана позиция атома переходного металла. Уровень Ферми соответствует нулю на шкале энергий.

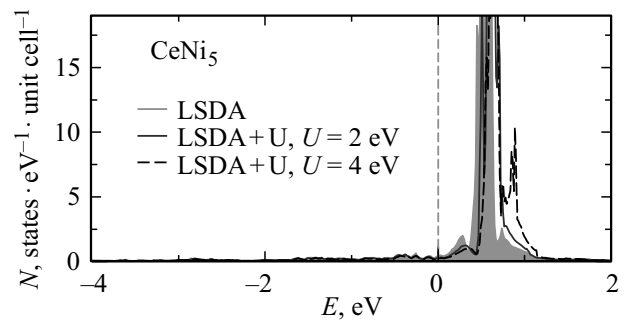


Рис. 4. Парциальные $4f$ -состояния Ce в расчете LSDA (затемненная область), а также в расчете LSDA + U для значений $U = 2$ eV (темная сплошная линия) и 4 eV (темная штриховая линия). Уровень Ферми соответствует нулю на шкале энергий.

ные в работе [16] величины локальных магнитных моментов никеля немного ниже экспериментальных оценок для $CeNi_4Fe$, но в ней предполагалось, что магнитный момент иона церия равен нулю. Для $CeNi_4Co$ экспериментальные данные о магнитных и других свойствах в литературе отсутствуют. Рассчитанные магнитные моменты $3d$ -ионов соответствуют спиновой поляризации $3d$ -состояний, проявляющейся в сдвиге плотностей состояний (рис. 3, табл. 1). В случае кобальта благодаря спиновой поляризации величина ПЭС на уровне Ферми для состояний со спиновой проекцией \downarrow в два раза больше, чем для подзоны со спином \uparrow .

Появление в $3d$ -подрешетке магнитных моментов в $CeNi_4Fe$ и $CeNi_4Co$ характеризуется увеличением обменного взаимодействия между примесью и Ni. Из-за небольшого магнитного момента Ni величина обменного взаимодействия между Ni остается небольшой (~ 1 meV), а между Fe и Ni в $CeNi_4Fe$ 16 meV (между Co и Ni в $CeNi_4Co$ ~ 9 meV).

Дополнительно были проведены расчеты в рамках метода LSDA + U [20] для рассмотрения влияния возможных электронных корреляций в $4f$ -оболочке церия в $CeNi_5$. Для этого был проведен ряд расчетов для параметра прямого кулоновского взаимодействия $U = 1, 2, 3, 4$ eV и величины обменного взаимодействия $J_H = 1$ eV. Наиболее характерные парциальные плотности $4f$ -состояний Ce представлены на рис. 4. Плотности

Таблица 2. Полные энергии для конфигураций с расположением иона M в $CeNi_4M$ ($M = Fe, Co, Cu$) в позиции типа $2c$ и $3g$

Соединение	Полная энергия, Ry		
	позиции атомов примеси		разница
	2c	3g	
$CeNi_4Fe$	-32402.11	-32402.06	0.05
$CeNi_4Co$	-32643.26	-32643.23	0.03
$CeNi_4Cu$	-33165.93	-33165.95	-0.02

$4f$ -состояний незначительно сдвигаются и уширяются до 1 eV, однако ион церия и CeNi_5 в целом в расчете также остаются немагнитными.

В базовом соединении CeNi_5 имеются два атома никеля в позициях типа $2c$ (1/3, 2/3, 0) и три атома в позициях типа $3g$, поэтому для замещения одного атома никеля моделировались оба варианта, когда атом примеси садится в $2c$ или $3g$ позицию. Сравнение полных энергий рассчитанных конфигураций представлено в табл. 2: минимальное значение полной энергии имеет конфигурация с Fe или Co в позиции $2c$, тогда как CeNi_4Cu имеет более низкую полную энергию при замещении Cu в позиции типа $3g$. Учитывая данные результаты, в обсуждениях выше были рассмотрены конфигурации с наиболее энергетически выгодными позициями примеси в CeNi_5 .

4. Заключение

При помощи самосогласованных спин-поляризованных расчетов исследованы изменения электронной структуры интерметаллидов CeNi_4M ($M = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$) в зависимости от типа примеси замещения никеля. С этой целью проведены расчеты зонной структуры данных соединений. Рассмотрены варианты замещения одного атома в $3d$ -подрешетке никеля в обоих типах кристаллографических позиций $2c$ и $3g$. Анализ полных энергий самосогласованных расчетов показал, что одиночные примеси железа и кобальта энергетически выгоднее располагаются в позиции типа $2c$, тогда как примесь меди — в позиции типа $3g$. Примесь замещения Cu не изменяет немагнитного состояния ионов в CeNi_5 и полной плотности состояний на уровне Ферми. Примеси Fe и Co благодаря значительной величине магнитного момента ($1.8 \mu_B$ для Fe и $0.8 \mu_B$ для Co) приводят к намагничиванию $3d$ -состояний никеля (до магнитных моментов $\sim 0.1 \mu_B$ в позиции $2c$ и $\sim 0.25 \mu_B$ в позиции $3g$), а также к значительному изменению плотности электронных состояний на уровне Ферми.

Список литературы

- [1] K.A. Gschneidner, jr., V.K. Pecharsky, A.O. Tsokol. Rep. Progr. Phys. **68**, 1479 (2005).
- [2] B.J. Korte, V.K. Pecharsky, K.A. Gschneidner. J. Appl. Phys. **84**, 5677 (1998).
- [3] A. Haldar, I. Dhiman, A. Das, K.G. Suresh, A.K. Nigam. J. Alloys Compd. **509**, 3760 (2011).
- [4] H. Senoh, T. Yonei, H.T. Takeshita, N. Takeichi, H. Tanaka, N. Kuriyama. Materials Trans. **46**, 152 (2005).
- [5] D. Chandra, J.J. Reilly, R. Chellappa. (JOM) **58**, 26 (2006).
- [6] R.K. Jain, A. Jain, S. Agarwal, N.P. Lalla, V. Ganesan, D.M. Phase, I.P. Jain. J. Alloys Compd. **430**, 165 (2007).
- [7] A.G. Kuchin, A.S. Ermolenko, Yu.A. Kulikov, V.I. Khrabrov, E.V. Rosenfeld, G.M. Makarova, T.P. Lapina, Ye.V. Belozerov. J. Magn. Magn. Mater. **303**, 119 (2006).
- [8] S. Singh, G. Sheet, P. Raychaudhuri, S. Kumar Dhar. Appl. Phys. Lett. **88**, 022506 (2006).
- [9] P. Murugan, M.S. Bahramy, Y. Kawazoe. Phys. Rev. B **77**, 064401 (2008).
- [10] F. Pourarian, A. Pedziwiatr, W.E. Wallace. J. Appl. Phys. **55**, 1981 (1984).
- [11] I. Skovsen, M. Christensen, H.F. Clausen, J. Overgaard, Ch. Stiewe, T. Desgupta, E. Mueller, M.A. Spackman, B.B. Iversen. Inorg. Chem. **49**, 9343 (2010).
- [12] T. Toliński. Eur. Phys. J. B **84**, 177 (2011).
- [13] M.R.V. Jørgensen, I. Skovsen, H.F. Clausen, J.-L. Mi, M. Christensen, E. Nishibori, M.A. Spackman, B.B. Iversen. Inorg. Chem. **51**, 1916 (2012).
- [14] Yu.V. Knyazev, Yu.I. Kuz'min, A.G. Kuchin. J. Alloys Compd. **509**, 557 (2011).
- [15] D. Lahiri, S. Khalid, P. Modak, P. Raychaudhuri, S.K. Dhar, S.M. Sharma. Phys. Rev. B **82**, 134424 (2010).
- [16] F. Pourarian, M.Z. Liu, B.Z. Lu, M.Q. Huang, W.E. Wallace. J. Solid State Chem. **65**, 111 (1986).
- [17] S.N. Klyamkin, N.S. Zakharkina, A.A. Tsikhotskaya. J. Alloys Compd. **398**, 145 (2005).
- [18] X. Kang, Q. Xu, X. Yang, Q. Song. Mater. Lett. **64**, 2258 (2010).
- [19] A.O. Shorikov, A.V. Lukoyanov, M.A. Korotin, V.I. Anisimov. Phys. Rev. B **72**, 24458 (2005).
- [20] V.I. Anisimov, F. Aryasetiawan, A.I. Lichtenstein. J. Phys.: Cond. Matter **9**, 767 (1997).