УДК 538.915

ПЕРВОПРИНЦИПНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ СОЕДИНЕНИЯ PuNiGa_5 ПРИ ВСЕСТОРОННЕМ СЖАТИИ^{1,2}Лукоянов А.В., ²Багласов Е.Д.¹ФГБУН «Институт физики металлов имени М.Н. Михеева Уральского отделения Российской академии наук», Екатеринбург, e-mail: lukoyanov@imp.uran.ru;²Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург

В работе теоретически исследована эволюция электронной структуры и магнитного состояния интерметаллида PuNiGa_5 при всестороннем сжатии элементарной ячейки. С этой целью проведены расчеты электронной структуры данного интерметаллида в рамках первопринципного метода с учетом сильных электронных корреляций и спин-орбитального взаимодействия в 5f оболочке ионов Pu. Проведенный анализ электронной структуры показал, что при уменьшении объема ячейки интерметаллида PuNiGa_5 вследствие всестороннего сжатия происходит увеличение ширины зон электронных состояний. Особенно данный эффект заметен для локализованных 5f состояний ионов Pu. Эффективный момент ионов Pu в PuNiGa_5 был оценен, исходя из промежуточного типа связи. При всестороннем сжатии элементарной ячейки, которое моделировалось в данной работе, в PuNiGa_5 эта величина значительно уменьшается вследствие уменьшения спина и орбитального момента по сравнению с соответствующими значениями при нормальном объеме без сжатия. Также проведены исследования влияния силы электронных корреляций на электронную структуру рассматриваемого соединения PuNiGa_5 , для чего были проведены расчеты для серии значений параметра кулоновского взаимодействия в 5f оболочке актиноидного металла. Было показано, что учет электронных корреляций приводит к значительному увеличению расстояния между заполненными и пустыми состояниями 5f оболочки Pu.

Ключевые слова: интерметаллиды, первопринципные расчеты, электронная структура

FIRST-PRINCIPLES INVESTIGATION OF ELECTRONIC STRUCTURE OF PuNiGa_5 COMPOUND UNDER ALL-ROUND COMPRESSION^{1,2}Lukoyanov A.V., ²Baglasov E.D.¹M.N. Mikheev Institute of Metal Physics, Ural Branch of Russian Academy of Sciences, Ekaterinburg, e-mail: lukoyanov@imp.uran.ru;²Ural Federal University named after the first President of Russia B.N. Yeltsin, Ekaterinburg

In this work, the evolution of the electronic structure and magnetic state of the PuNiGa_5 intermetallic compound at all-around compression of the cell is theoretically investigated. For this purpose, calculations of the electronic structure of this intermetallic compound were carried out in the framework of the first-principle method, taking into account strong electronic correlations and spin-orbit coupling in the 5f shell of the Pu ions. The analysis of the electronic structure showed that with a decrease in the volume of the PuNiGa_5 intermetallic cell, due to the all-round compression, the width of the electronic bands increases. This effect is especially noticeable for the localized 5f states of the Pu ions. The effective moment of the Pu ions in PuNiGa_5 was estimated based on the intermediate type of coupling. With all-round compression of the elementary cell, which was simulated in this work, in PuNiGa_5 this value significantly decreases as a result of a decrease in the spin and orbital moment in comparison with the corresponding values at normal volume without compression. Our studies were also made for the effect of the strength of electronic correlations on the electronic structure of the PuNiGa_5 compound under consideration; for this reason, the calculations were performed for a series of values of the Coulomb interaction parameter in the 5f shell of the actinide metal. It was shown that the inclusion of electronic correlations leads to a significant increase in the distance between the filled and empty 5f states of the Pu shell.

Keywords: intermetallics, first-principles calculations, electronic structure

Интерес к исследованию соединений серии 115 на базе f-элементов вызван интересными физическими свойствами соединений данной группы. Соединение PuCoGa_5 , базовое соединение серии, является сверхпроводником с высокой для соединений семейства Pu температурой сверхпроводящего перехода около 18,5 К [1]. Это значение на порядок превосходит критические температуры соответствующих изоструктурных аналогов на основе церия [2]. Очевидно, что выдающиеся физические свойства PuCoGa_5 в значительной степени определяются его электронной структурой. Ранее нами для соединений серии данной серии изучена электронная структура

в рамках зонных методов с учетом электронных корреляций и спин-орбитальной связи [3], предложен метод оценки оптимального уровня электронного легирования, приводящего к появлению сверхпроводящего состояния [4]. Для слоистой системы $\text{Pu}(\text{Co}, \text{Fe}, \text{Ni}, \text{Rh}, \text{Ir})\text{Ga}_5$ понимание физических свойств представляет большую физическую проблему [5, 6]. Несмотря на проведенные экспериментальные исследования, данных для описания поведения свойств PuNiGa_5 под давлением пока в научной литературе не представлено [7]. Получение новых данных о физических свойствах, электронной структуре, магнитных и спектральных характе-

ристических соединений данной серии, а также понимание роли переходных металлов в этих слоистых соединениях позволят совершенствовать технологии работы с данными материалами и в перспективе существенно расширить спектр их применения.

В этой статье мы приводим результаты первопринципных расчетов электронной структуры интерметаллида PuNiGa_5 с целью получения более глубокого понимания поведения его электронной структуры и магнитных свойств под давлением, а также исследуем влияние электронных корреляций на электронную структуру интерметаллида PuNiGa_5 при нормальных условиях.

Материалы и методы исследования

Соединение PuNiGa_5 кристаллизуется в тетрагональной структуре с пространственной группой симметрии $P4/mmm$ (номер группы 123). Элементарная ячейка содержит одну формульную единицу с атомом Pu в кристаллографической позиции 1a (0, 0, 0), атом никеля располагается в позиции типа (0, 0, 1/2) и 5 атомов Ga – в позициях типа (1/2, 1/2, 0) и (0, 1/2, 0,307). В расчетах использовались экспериментальные величины параметров кристаллической решетки, указанные в работе [7].

Расчеты электронной структуры выполнены в приближении локальной электронной плотности с поправкой на кулоновские корреляции и спин-орбитальную связь (LDA + U + SO) [3, 4]. Использовался пакет программ TB-LMTO-ASA на основе метода линеаризованных маффин-тин орбиталей в приближении атомных сфер. В литературе на сегодняшний день можно найти несколько тысяч публикаций, основанных на результатах исследований при помощи метода LDA + U. Данный метод доказал свою исключительную полезность при описании физических свойств многих классов материалов, включая соединения с дальним магнитным порядком. Интегрирование методом тетраэдров осуществлялось по сетке k -точек в обратном пространстве. В орбитальный базис были включены маффин-тин орбитали, соответствующие 7s, 6p, 6d и 5f состояниям Pu, 4s, 4p и 3d состояниям Ni и 4s, 4p и 4d состояниям Ga. При расчетах использованы величины параметров прямого кулоновского 4 эВ и обменного хундовского 0,48 эВ взаимодействий [3].

Результаты исследования и их обсуждение

Для соединений данной серии, так же как и многих других соединений 5f элементов, особенности электронной структуры связаны с наличием сильных кулоновских корреляций, сравнимых по величине с шириной 5f зоны. При этом сильное спин-орбитальное взаимодействие (COB) имеет величину порядка обменного взаимодействия, поэтому магнитное состояние определяется конкуренцией этих двух взаимодействий. Для учета всех перечисленных типов взаимодействий в исследовании применялся зонный метод LDA + U + SO, в котором одновременно

учитываются кулоновское взаимодействие и COB [3, 4]. В данной работе представлены результаты исследования электронной структуры и магнитного состояния соединений PuCoGa_5 и PuNiGa_5 под давлением в модели всестороннего сжатия ячейки в рамках LDA + U + SO. В расчетах спиновый момент для ионов Pu в PuNiGa_5 при приложении давления уменьшался с 1,17 [4] при нормальном давлении до 0,6 в случае объема, равного 0,58, от равновесного объема ячейки при нормальном давлении, что соответствовало падению полного момента в два раза с 0,22 до 0,11. Эффективный момент ионов Pu в PuNiGa_5 , вычисленный из закона Кюри – Вейсса, можно оценить, исходя из промежуточного типа связи как 0,47 магнетона Бора при нормальном давлении [4] и 0,25 магнетона Бора при 0,58 равновесного объема. Таким образом, для рассмотренного нами диапазона объемов элементарной ячейки PuNiGa_5 величина эффективного магнитного момента ионов Pu в PuNiGa_5 , оцененная из закона Кюри – Вейсса и промежуточного типа связи уменьшается практически в 2 раза.

Полная и парциальные плотности состояний N для соединения PuNiGa_5 приведены на рис. 1. Рассчитанные для соединения PuNiGa_5 в рамках метода LDA + U + SO кривые приведены для значений объема элементарной ячейки $0,96 V_0$ – объема при нормальном давлении (верхний рисунок), $0,82 V_0$ (центральный рисунок) и $0,58 V_0$ (нижний рисунок). Уровень Ферми соответствует нулю на шкале энергий E (эВ). Из приведенных рисунков видно, что электронная структура 5f состояний Pu расщепилась на две подзоны – заполненную ниже уровня Ферми, с величиной полного момента 5/2, и подзону с 7/2, заполненную незначительно. Проведенный нами анализ матриц заселенности 5f оболочки ионов Pu показал, что электронная конфигурация всех исследованных соединений близка к f^6 , но тип связи близок к промежуточному.

На верхнем рисунке полная (темная пунктирная кривая) и парциальные Pu плотности состояний, которые показаны заливой серой областью от –2 до 0 эВ и широким пиком с центром в районе 4 эВ выше уровня Ферми, дают основной вклад в плотность состояний. Серая кривая с основной плотностью состояний от –1 до –4 эВ соответствует электронным состояниям Ni. Видно, что для центрального и нижнего рисунков, соответствующим случаям сильного всестороннего сжатия ячейки PuNiGa_5 происходит увеличение ширины Pu, Ni и других электронных состояний до 5 эВ в случае заполненной и пустой частей 5f состояний Pu в объеме 0,58 равновесного объема при нормальных условиях.

Рис. 1. Полная (темная пунктирная кривая) и парциальные Pu (серые области от -2 до 0 эВ и до 4 эВ выше уровня Ферми), Ni (серая кривая), Ga1 (мелкий пунктир) Ga2 (светлая кривая) плотности электронных состояний N (состояний/эВ на формульную единицу), рассчитанные для соединения PuNiGa_5 в рамках метода $\text{LDA} + U + \text{SO}$ для значений объема элементарной ячейки $0,96 V_0$ – объема при нормальном давлении (верхний рисунок), $0,82 V_0$ (центральный рисунок) и $0,58 V_0$ (нижний рисунок). Уровень Ферми соответствует нулю на шкале энергий E (эВ)

Рис. 2. Полная (темная пунктирная кривая) и парциальные Pu (серые области от -2 до 0 эВ и до 4 эВ выше уровня Ферми), Ni (серая кривая), Ga1 (мелкий пунктир) Ga2 (светлая кривая) плотности электронных состояний N (состояний/эВ на формульную единицу), рассчитанные для соединения PuNiGa_5 в рамках метода $\text{LDA} + U + \text{SO}$ для значений параметра U , равного 0 эВ (верхний рисунок), 1 эВ (центральный рисунок) и 2 эВ (нижний рисунок). Уровень Ферми соответствует нулю на шкале энергий E (эВ)

На рис. 2 приведены полученные результаты исследования влияния силы электронных корреляций на электронную структуру исследованного соединения PuNiGa_5 – для этого проведены расчеты для серии значений ($0, 1, 2$ эВ) параметра кулоновского взаимодействия U в $5f$ оболочке Pu. Полная (темная пунктирная кривая) и парциальные Pu (серые области от -2 до 0 эВ и до 4 эВ выше уровня Ферми), Ni (серая кривая), Ga1 (мелкий пунктир) Ga2 (светлая кривая) – плотности электронных состояний N .

При повышении значения данного параметра увеличивается расстояние между пустыми и заполненными электронными состояниями Pu с 1 эВ для значения параметра U , равного 0 эВ (верхний рисунок), до 4 эВ для значения параметра U , равного 2 эВ (нижний рисунок). Эта величина включает спин-орбитальное расщепление между

уровнями и обменное взаимодействие. Уровень Ферми соответствует нулю на шкале энергий E (эВ). При этом состояния никеля и галлия практически не сдвигаются, располагаясь преимущественно от -4 до 0 эВ в случае никеля и по всему энергетическому интервалу в случае Ga2.

Закключение

При помощи первопринципных самосогласованных расчетов исследованы изменения электронной структуры и магнитного состояния интерметаллида PuNiGa_5 при всестороннем сжатии элементарной ячейки. Проведены расчеты электронной структуры данного интерметаллида в рамках первопринципного метода $\text{LDA} + U + \text{SO}$ с учетом сильных электронных корреляций в $5f$ оболочке ионов плутония. Проведенный анализ электронной структуры показал, что

при уменьшении объема ячейки интерметаллида PuNiGa_5 вследствие всестороннего сжатия происходит увеличение ширины зон электронных состояний. Эффективный момент ионов Pu в PuNiGa_5 , вычисленный из закона Кюри – Вейсса, был оценен, исходя из промежуточного типа связи. При всестороннем сжатии элементарной ячейки в PuNiGa_5 эта величина значительно уменьшается. Также проведены расчеты для исследования влияния силы электронных корреляций на электронную структуру соединения PuNiGa_5 . Для чего были проведены расчеты для серии значений (0, 1, 2 эВ) параметра кулоновского взаимодействия в 5f оболочке актиноидного металла, которые показали постепенное увеличение расстояния между пустыми и заполненными электронными состояниями Pu, которое также определяется величинами спин-орбитального расщепления и обменного взаимодействия данных электронных состояний.

Работа выполнена по проекту № 18-10-2-6 комплексной программы УрО РАН.

Список литературы

1. Sarrao J.L., Morales L.A., Thompson J.D., Scott B.L., Stewart G.R., Wastin F., Rebizant J., Boulet P., Colineau E., Lander G.H. Plutonium-based superconductivity with a transition temperature above 18K. *Nature*. 2002. Vol. 420. P. 297–299.
2. Stewart G.R. Unconventional superconductivity. *Adv. Phys.* 2017. Vol. 66. P. 75–196.
3. Lukoyanov A.V., Shorikov A.O., Bystrushkin V.B., Dyachenko A.A., Kabirova L.R., Tsiovkin Yu.Yu., Povzner A.A., Dremov V.V., Korotin M.A., Anisimov V.I. Electronic structure and magnetic state of transuranium metals under pressure. *J. Phys.: Condens. Mater.* 2010. Vol. 22. № 49. P.4955011–49550115.
4. Лукоянов А.В., Шориков А.О., Анисимов В.И., Дремов В.В. Электронная структура и магнитные свойства соединений класса PuMGa_5 в рамках метода LDA + U + SO // Письма в ЖЭТФ. 2012. Т. 96. № 7. С. 499–503.
5. Griveau J.-C., Colineau T. Superconductivity in transuranium elements and compounds. *C.R. Phys.* 2014. Vol. 15. P. 599–615.
6. Sarrao J.L., Bauer E.D., Mitchell J.N., Tobash P.H., Thompson J.D. Superconductivity in plutonium compounds. *Phys. C*. 2015. Vol. 514. P.184–188.
7. Boulet P., Colineau E., Wastin F., Rebizant J., Javorsky P., Lander G.H., Thompson J.D. Tuning of the electronic properties in PuCoGa_5 by actinide (U, Np) and transition-metal (Fe, Rh, Ni) substitutions. *Phys. Rev. B*. 2005. Vol. 72, № 10. P.1045081–1045088.