

УДК 538.915

**ПЕРВОПРИНЦИПНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МАГНИТНЫХ  
СВОЙСТВ И СПЕКТРАЛЬНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК  
СОЕДИНЕНИЙ  $\text{SmNi}_{5-x}\text{Cu}_x$  ( $x = 0-5$ )**

**Лукоянов А.В., Князев Ю.В.**

*ФГБУН «Институт физики металлов имени М.Н. Михеева Уральского отделения  
Российской академии наук», Екатеринбург, e-mail: lukoyanov@imp.uran.ru*

В работе исследована эволюция электронной структуры интерметаллидов  $\text{SmNi}_{5-x}\text{Cu}_x$  ( $x = 0-5$ ) в зависимости от позиции замещения никеля ионами меди. С этой целью проведены спин-поляризованные расчеты энергетического спектра данных соединений в рамках зонного метода. Анализ электронной структуры показал, что примеси меди приводят к сокращению спиновой поляризации практически немагнитных 3d состояний никеля и уменьшению плотности электронных состояний переходных металлов на уровне Ферми. Электронные 3d состояния меди располагаются компактно от 4 до 2 эВ ниже уровня Ферми. Рассмотрены различные варианты замещения атомов никеля медью в кристаллографических позициях 2c и 3g в Ni подрешетке. Сравнение полученных в первопринципных расчетах полных энергий конфигураций позволяет сделать вывод о более выгодном заполнении медью 2c позиций.

**Ключевые слова:** интерметаллиды, первопринципные расчеты, электронная структура

**FIRST-PRINCIPLES INVESTIGATION OF MAGNETIC PROPERTIES  
AND SPECTRAL CHARACTERISTICS OF  $\text{SMNi}_{5-x}\text{Cu}_x$  ( $x = 0-5$ ) COMPOUNDS**

**Lukoyanov A.V., Knyazev Y.V.**

*M.N. Miheev Institute of Metal Physics of Ural Branch of Russian Academy of Sciences, Ekaterinburg,  
e-mail: lukoyanov@imp.uran.ru*

We have studied the evolution of the electronic structure of  $\text{SmNi}_{5-x}\text{Cu}_x$  ( $x = 0-5$ ) intermetallics depending on the position of substitution of copper for nickel. To this end, the spin-polarized calculations of energy spectrum of the compounds were performed within the band method. An analysis of the electronic structure revealed that the copper impurities lead to a reduction of the spin polarization of almost non-magnetic 3d states of nickel and a decrease in the density of the electronic states of the transition metals at the Fermi level. The electronic 3d copper state characterized by are located compactly from 4 to 2 eV below the Fermi level. Different variants of the substitution of copper for nickel in the crystallographic positions 3g and 2c in Ni sublattice were considered. A comparison of the first-principles total energies of the configurations allows us to conclude that copper prefers 2c positions.

**Keywords:** intermetallics, first-principles calculations, electronic structure

Группа интерметаллических соединений  $\text{RNi}_5$  (где R является редкоземельным элементом) и их производные были тщательно изучены из-за различных интересных свойств, перспективных для практических применений, таких как магнитокалорический эффект, возможность хранения водорода и т. д. [5, 6, 8, 7, 10]. Их разнообразные магнитные и электронные характеристики связаны как с локализованными моментами ионов R, так и зонными электронами ионов Ni в гексагональной структуре  $\text{CaCu}_5$  типа. Помимо изучения свойств бинарных соединений, изучению влияния частичного замещения редкоземельных металлов или никеля на физические свойства и электронную структуру привлекли значительное внимание исследователей. Например, замена Ni на некоторые p или d элементы в  $\text{RNi}_5$  может существенно повлиять на некоторые их свойства в связи с изменениями в электронной структуре, эффектах кристаллического поля и обменных взаимодействиях. В частности, различные псевдобинарные соединения  $\text{RNi}_{5-x}\text{M}_x$  с  $\text{M} = \text{Al, Ga, Si}$  и  $\text{Cu}$ , как это показа-

но в многочисленных исследованиях, демонстрируют значительные концентрационные зависимости кристаллических, электронных, магнитных и термодинамических свойств по сравнению с исходными соединениями. Изучение этих материалов представляет особый интерес из-за их способности поглощать и хранить атомарный водород. Было обнаружено, что замещение никеля в бинарных интерметаллических соединениях по некоторым металлам могут существенно влиять на характеристики сорбции водорода.

Значительные изменения некоторых свойств вследствие легирования были найдены также в ферромагнитной серии  $\text{SmNi}_{5-x}\text{Cu}_x$  (температура Кюри  $T_C$  для бинарного  $\text{SmNi}_5$  составляет 30 K [5]). Замена Ni на Cu сопровождается уменьшением спонтанного магнитного момента и увеличение коэрцитивной силы, что указывает на наличие эффектов электрического поля [5]. Также было показано, что  $T_C$  отражает немонотонную концентрационную зависимости с максимумом в точке  $x \sim 1$ . В рентгеновской фотоэмиссии тройного соединения

$\text{SmNi}_4\text{Cu}$  области валентной зоны показали особенности, связанные с примесью Cu [9]. В расчетах электронной структуры схожих соединений 3d электронные состояния меди располагаются вблизи 3.5 эВ [4].

### Цель исследования

В этой статье мы приводим результаты первопринципных расчетов электронной структуры интерметаллидов  $\text{SmNi}_{5-x}\text{Cu}_x$  ( $x = 0-5$ ) с целью получения более глубокого понимания их спектральных характеристик и магнитных свойств.

### Материалы и методы исследования

Соединения серии  $\text{SmNi}_{5-x}\text{Cu}_x$  ( $x = 0-5$ ) кристаллизуются в гексагональной структуре  $\text{CaCu}_5$ -типа (пространственная группа симметрии  $P6/mmm$ ). Элементарная ячейка содержит одну формульную единицу с атомом Sm в кристаллографической позиции 1a (0, 0, 0), два атома никеля или меди располагаются в позициях типа 2c (1/3, 2/3, 0) и три атома никеля или меди – в позициях типа 3g (1/2, 0, 1/2). В расчетах использовались экспериментальные величины параметров кристаллической решетки, приведенные в таблице. Для составов  $\text{SmNi}_4\text{Cu}$  и  $\text{SmNi}_2\text{Cu}_3$  постоянные были получены интерполированием имеющихся экспериментальных данных для других концентраций  $x$ .

Расчеты электронной структуры выполнены в приближении локальной электронной спиновой плотности (LSDA). Использовался пакет программ ТВ-LMTO-ASA версии 47 [1] на основе метода линейных маффин-тин орбиталей в приближении атомных сфер. Интегрирование методом тетраэдров осуществлялось по сетке  $k$ -точек в обратном пространстве. В орбитальный базис были включены маффин-тин орбитали, соответствующие 6s, 6p, 5d и 4f состояниям Sm, 4s, 4p и 3d состояниям Ni и Cu.

### Результаты исследования и их обсуждение

Во всех проведенных расчетах магнитный (спиновый) момент иона самария составил около 5.5 магнетона Бора, в то же время ионы никеля и меди почти не обладают магнитным моментом (до 0.3 магнетона Бора на ион никеля и до 0.1 на ион меди). Кроме того, примеси меди приводят к еще большему сокращению спиновой поляризации практически немагнитных 3d состояний никеля. Полученные величины согласуются с величинами для аналогичных соединений [4].

Значения параметров кристаллической решетки с различными концентрациями  $x$  в соединениях  $\text{SmNi}_{5-x}\text{Cu}_x$  ( $x = 0-5$ )

Значение $x$	$a$ , Å	$c$ , Å
0	4,924 [5]	3,974 [5]
1	4,9465 [5]	3,9935 [5]
2	4,971 [5]	4,012 [5]
3	5,004	4,043
4	5,035	4,074
5	5,07 [3]	4,104 [3]

Спин-поляризованная полная и парциальные плотности состояний (ПЭС) для  $\text{SmNi}_{5-x}\text{Cu}_x$  ( $x = 0-5$ ) соединений приведены на рис. 1 и 2. ПЭС от уровня Ферми до 4 эВ ниже уровня Ферми связана с Ni 3d электронами. Два острых пика принадлежат парциальным плотностям Sm пустых и заполненных 4f состояний. Точечные кривые на рисунках соответствуют заполненным Cu 3d состояниям, чьи ПЭС являются наиболее выраженными в диапазоне от – 2 до – 4 эВ. Интенсивность и ширина этой структуры становится больше при замене Ni на Cu. Расчетная максимальная энергия локализации примесей Cu 3d электронов в центре около 3.5 эВ близка к ранее полученным значениям для других соединений этого типа, где атомы Ni заменяются Cu [4].

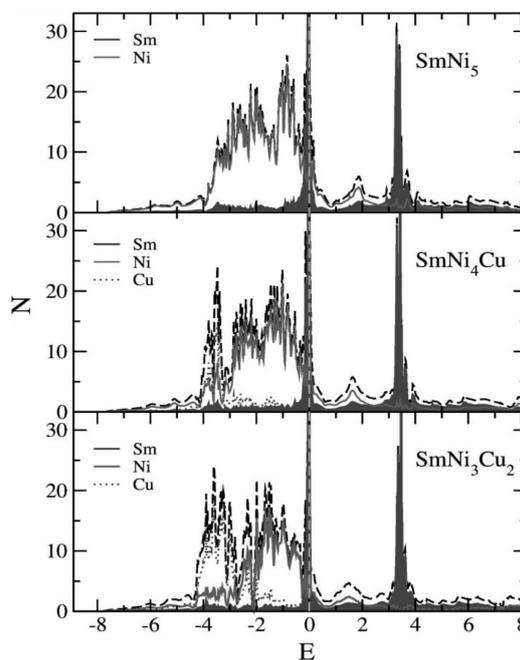


Рис. 1. Полная (темная пунктирная кривая) и парциальные Sm (серые области в районе 0 и 3.5 эВ выше уровня Ферми), Ni (серая кривая) и Cu (светлые точки) плотности электронных состояний  $N$  (состояний/эВ на формульную единицу), рассчитанные для соединений  $\text{SmNi}_5$  (верхний рисунок),  $\text{SmNi}_4\text{Cu}$  (центральный рисунок) и  $\text{SmNi}_3\text{Cu}_2$  (нижний рисунок). Уровень Ферми соответствует нулю на шкале энергий  $E$  (эВ)

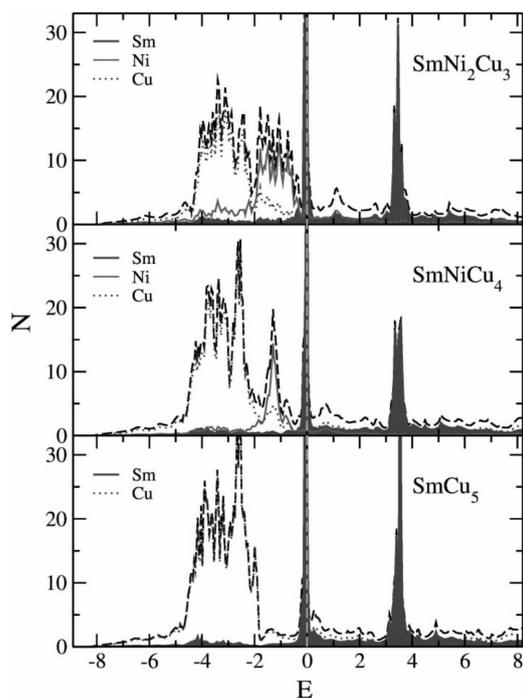


Рис. 2. Полная (темная пунктирная кривая) и парциальные Sm (серые области в районе 0 и 3.5 эВ выше уровня Ферми), Ni (серая кривая) и Cu (светлые точки) плотности электронных состояний  $N$  (состояний/эВ на формульную единицу), рассчитанные для соединений  $\text{SmNi}_2\text{Cu}_3$  (верхний рисунок),  $\text{SmNiCu}_4$  (центральный рисунок) и  $\text{SmCu}_5$  (нижний рисунок). Уровень Ферми соответствует нулю на шкале энергий  $E$  (эВ)

Увеличение концентрации атомов Cu приводит к изменению спектрального профиля от общего ПЭС в основном ниже уровня Ферми. Эти изменения проявляются в том, что плотность (связанная с состояниями никеля) постепенно убывает в интервале до 2 эВ ниже уровня Ферми. Кроме того, легирование ионами Cu приводит к существенному повышению общей ПЭС в области энергий ниже  $\sim -3$  эВ и понижению на уровне Ферми.

В расчетах рассмотрены различные варианты замещения атомов никеля медью в кристаллографических позициях 2с и 3g в 3d подрешетке. Полные энергии конфигураций позволяют сделать вывод о более выгодном заполнении медью той или иной позиции. Было получено, что для  $\text{SmNi}_4\text{Cu}$  с медью в 2с позиции полная энергия ниже на 65 мэВ, чем при помещении иона меди в позицию типа 3g (аналогично, в  $\text{SmNiCu}_4$  один ион никеля наиболее выгодно размещается в позиции 3g – с выигрышем в полной энергии в 64 мэВ). Далее, рассчитанная полная энергия соединения  $\text{SmNi}_3\text{Cu}_2$  с обоими ионами меди в позиции 2с самая минимальная, однако всего на 6 мэВ отличается энергия конфигурации с одним ионом меди в позиции 3g (в  $\text{SmNi}_2\text{Cu}_3$  конфигурации с частично заполненными ме-

дью 3g и 2с позициями так же отличаются на 6 мэВ), размещение обоих ионов меди в позициях 3g увеличивает полную энергию на 95 мэВ (64 мэВ в  $\text{SmNi}_2\text{Cu}_3$ ). Таким образом, для всех промежуточных составов заполнение медью позиций типа 2с дает существенный выигрыш по полной энергии системы. Кроме того, в литературе сообщается, что для соединений  $\text{RNi}_{5-x}\text{Cu}_x$  с различными редкоземельными элементами экспериментальные и расчетные данные свидетельствуют о преимущественном заполнении медью позиции 2с [2], что полностью согласуется с полученными нами результатами.

### Заключение

При помощи самосогласованных спин-поляризованных расчетов исследованы изменения электронной структуры интерметаллидов  $\text{SmNi}_{5-x}\text{Cu}_x$  ( $x = 0-5$ ) в зависимости от позиции замещения никеля ионами меди. Анализ электронной структуры показал, что примеси меди приводят к сокращению спиновой поляризации практически немагнитных 3d состояний никеля и значительному уменьшению плотности электронных состояний переходных металлов на уровне Ферми. Электронные 3d состояния меди характеризуются располагаются компактно от 4 до 2 эВ ниже уровня Ферми. Рассмотрены различные варианты замещения атомов никеля медью в кристаллографических позициях 2с и 3g в 3d подрешетке. Сравнение полученных в первопринципных расчетах полных энергий конфигураций позволяет сделать вывод о более выгодном заполнении медью 2с позиций.

Работа выполнена в рамках проекта УрО РАН 15-8-2-4.

### Список литературы

1. Andersen O.K., Jepsen O. Explicit, first-principles tight-binding theory // Phys. Rev. Lett. – 1984. Vol. 53, № 27. – P. 2571–2574.
2. Burzo E., Chiuzaiban S.G., Chioncel L., Neumann M. Magnetic and electronic properties of the  $\text{LaNi}_{5-x}\text{Cu}_x$  system // J. Phys.: Condens. Matter. – 2000. Vol. 12, № 5. – P. 5897–5904.
3. Derkaoui S., Allibert C.H. Redetermination of the phase equilibria in the system Sm-Co-Cu for Sm content 0-20 at.% at 850 °C // J. Less-Common Metals. – 1989. Vol. 154, № 1. – P. 309–315.
4. Knyazev Yu.V., Lukoyanov A.V., Kuz'min Yu.I., Kuchin A.G. Effect of Cu-doping on the electronic structure and optical properties of  $\text{LaNi}_5$  // J. Alloys Compd. – 2011. Vol. 509, № 1. – P. 5238–5241.
5. Kuchin A.G., Ermolenko A.S., Kulikov Yu.A. et al. Magnetic properties of  $\text{RNi}_5\text{Cu}$  intermetallics // J. Magn. Magn. Mater. – 2006. Vol. 303, № 1. – P. 119–126.
6. Lokhande N.R., Chetal A.R. X-Ray Spectroscopic Study of the Compounds  $\text{SmCu}_4$  and  $\text{SmCo}_5$  // J. Phys. Soc. Jpn. – 1979. Vol. 47, № 2. – P. 614–619.
7. Rocco D.L., Amaral J.S., Leitão J.V. et al. Percolation processes and spin-reorientation of  $\text{PrNi}_{5-x}\text{Co}_x$  // Phys. Rev. B. – 2009. Vol. 79, № 1. – P. 014428751–014428756.
8. Rus E., Coldea M., Pop I. Temperature dependence of the Knight shift and magnetic susceptibility for  $\text{SmCu}_4$  and  $\text{SmCu}_5$  intermetallic compounds // Phil. Mag. – 1981. Vol. 44, № 3. – P. 405–411.
9. Toliński T., Chelkowska G., Kowalczyk A. X-ray photoemission and magnetic studies of  $\text{SmNi}_5\text{M}$  (M=Al, Cu, B) // Phys. B Condens. Matter. – 2006. Vol. 378–380, № 2. – P. 1114–1115.
10. Yao J., Isnard O., Morozkin A.V., Ivanova T.I. et al. Magnetic order and crystal structure study of  $\text{YNi}_5\text{Si}$ -type  $\text{NdNi}_4\text{Si}$  // J. Solid State Chem. – 2015. Vol. 222, № 1. – P. 123–128.