УДК 538.915

# ПЕРВОПРИНЦИПНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ И МАГНИТНОГО УПОРЯДОЧЕНИЯ СОЕДИНЕНИЙ PuFe, И PuNi,

### 1,2 Лукоянов А.В., 1 Граматеева Л.Н.

<sup>1</sup>ФГБУН «Институт физики металлов имени М.Н. Михеева» Уральского отделения Российской академии наук, Екатеринбург, e-mail: lukoyanov@imp.uran.ru; <sup>2</sup>Уральский федеральный университет, Екатеринбург

В работе теоретически исследованы электронная структура и магнитное упорядочение интерметаллидов PuFe<sub>2</sub> и PuNi<sub>2</sub>. С этой целью проведены расчеты электронной структуры данных интерметаллидов, кристаллизующихся в кубической структуре фазы Лавеса, в подходе *ab initio*, т.е. из первых принципов, метода, учитывающего электронные корреляции, а также спин-орбитальную связь электронов в Pu-5f оболочке. В обоих соединениях было обнаружено ферромагнитное упорядочение магнитных моментов ионов с правильным направлением неколлинеарных магнитных моментов ионов Pu. Проведенный анализ матриц заселенности 5f оболочки ионов Pu в PuFe<sub>2</sub> и PuNi<sub>2</sub> показал, что присутствует смещанная электронная конфигурация для всех исследованных соединений, а тип связи близок к промежуточному с более доминирующим вкладом LS-типа связи. Эффективный момент ионов Pu в интерметаллидах был получен в хорошем согласии с предыдущими исследованиями. Также магнитные моменты обнаружены на ионах железа в интерметаллиде PuFe<sub>2</sub> со средним значением 1.2 магнетона Бора, тогда как на ионах никеля в соединении PuNi<sub>2</sub> магнитные моменты не обнаружены. Проведенный анализ электронной структуры показал металлический характер плотностей состояний со специфическими особенностями, характерными для плотностей состояний ионов переходных и актиноидных металлов.

Ключевые слова: зонные методы, электронная структура, расчеты из первых принципов

## STUDY FROM FIRST PRINCIPLES OF ELECTRONIC STRUCTURE AND MAGNETIC ORDERING IN PuFe, AND PuNi,

#### <sup>1,2</sup>Lukoyanov A.V., <sup>1</sup>Gramateeva L.N.

<sup>1</sup>M.N. Mikheev Institute of Metal Physics, Ural Branch of Russian Academy of Sciences, Ekaterinburg, e-mail: lukoyanov@imp.uran.ru; <sup>2</sup>Ural Federal University, Ekaterinburg

In this work, the electronic structure and magnetic ordering of PuFe<sub>2</sub> and PuNi<sub>2</sub> intermetallics are theoretically investigated. To this end, the electronic structure of these intermetallic compounds crystallizing in the cubic structure of the Laves phase was calculated using the ab initio, i.e. from first principles, method accounting for electronic correlations, as well as and spin-orbit coupling of electrons in the Pu-5f shell. In both compounds, ferromagnetic ordering of the magnetic moments of ions with the correct direction of noncollinear magnetic moments of Pu ions was found. The analysis of the occupation matrices of the 5f shell of Pu ions in PuFe<sub>2</sub> and PuNi<sub>2</sub> showed that there is a mixed electronic configuration for all the compounds studied, and the type of coupling is close to the intermediate one with a more dominant LS-type contribution. The effective moment of Pu ions in the intermedallic compounds was obtained in good agreement with previous studies. Also, magnetic moments were obtained on the iron ions in PuFe<sub>2</sub> intremetallics with an average value of 1,2 Bohr magneton, while no magnetic moments were obtained on the nickel ions in PuNi<sub>2</sub>. The analysis of the electronic structure showed the metallic character of the densities of states with specific features characteristic of the densities of states of transition and actinide ions.

Keywords: band methods, electronic structure, calculations from first principles

Интенсивные исследования интерметаллидов серии 1–2 на базе f элементов вызваны необычными физическими и магнитными, в частности, свойствами соединений этой группы. Огромный интерес к интерметаллическим соединениям Pu был вызван открытием в интерметаллиде PuCoGa, базовом соединении данной серии 115, эффекта сверхпроводимости с достаточно высокой для соединений Pu и f элементов температурой сверхпроводящего перехода 18,5 К [1]. Такое высокое значение на порядок величины превосходит критические температуры изоструктурных Се аналогов серии 115 [2] и предполагает необычный

механизм сверхпроводимости [3]. Обнаружено, что физические свойства интерметаллических соединений Ри определяются их необычной электронной структурой [4]. В предыдущих работах нами изучены особенности электронной структуры и магнитного упорядочения соединений серии 115 в рамках зонного метода LDA + U + SO, учитывающего сильные межэлектронные корреляции, также как и спин-орбитальное взаимодействие [5], сформулирован подход выявления оптимального значения электронного легирования, при котором может возникать сверхпроводящее состояние. В нашей недавней работе [6] пока-

зано, что при уменьшении объема ячейки интерметаллида PuNiGa, при всестороннем сжатии приводит к уширению электронных зон. Магнитный момент ионов в PuNiGa<sub>5</sub> при всестороннем сжатии элементарной ячейки в PuNiGa, значительно уменьшается. Для большого числа величин кулоновского взаимодействия в Pu-5f проведены расчеты электронной структуры, в них выявлен постепенный рост расстояния между заполненными и незаполненными Pu-5f состояниями. Это разделение задается суммой спин-орбитального и обменного расщеплений в состояниях Pu-5f симметрии, что согласуется с известными заключениями о нетипичных физических свойствах интерметаллических соединений на основе Ри. Оба соединения упорядочены ферромагнитно. Соединение PuFe, характеризуется высокими значениями температуры Кюри ферромагнитного упорядочения 564 К [7] с направлением магнитных моментов <100>, величина магнитного момента составляет 0,39 магнетона Бора на Ри, 1,73 магнетона Бора на ион Fe [7]. Несмотря на проведенные ранее экспериментальные [7] и теоретические исследования [8], в научной литературе отсутствует корректное описание электронной структуры интерметаллидов PuFe, и PuNi, с учетом не только электронных корреляций, но и спин-орбитального взаимодействия (СОВ).

Данная статья содержит результаты расчетов из первых принципов электронной структуры и типа магнитного упорядочения интерметаллидов PuFe<sub>2</sub> и PuNi<sub>2</sub> с целью получения более глубокого понимания поведения их электронной структуры и магнитных свойств, а также исследуем влияние электронных корреляций на электронную структуру данных интерметаллидов при нормальных условиях.

#### Материалы и методы исследования

Интерметаллиды Pu и 3d переходных металлов PuFe, и PuNi, обладают кристаллической структурой кубического типа С15 (фазы Лавеса с группой пространственной симметрии номер 227, Fd-3m). Для обоих интерметаллидов элементарная ячейка содержит две формульные единицы. В кристаллографической позиции типа 8b (3/8, 3/8, 3/8) располагаются два атома типа Ри, в позиции с точечной симметрией типа 16с (0, 0, 0) обнаружены атом железа или никеля для PuFe, и PuNi, соответственно. В проведенных нами первопринципных расчетах мы брали значения параметров для экспериментальной кристаллической решетки из статьи [7].

Первопринципный метод LDA + U + SO [5, 6], применявшийся в данной работе, основан на приближении локальной электронной плотности, которое дополнительно перенормирует величину кулоновских межэлектронных корреляций, а также содержит спин-орбитальное взаимодействие выбранных состояний переходных или f ионов. В нашей работе использовался пакет программ TB-LMTO-ASA, в котором присутствуют: приближение атомных сфер и метод линейных маффин-тин орбиталей. В научной литературе на сегодня можно найти много тысяч статей, основанных на результатах метода LDA + U, поэтому он доказал свою исключительную надежность и полезность для разнообразных материалов, в том числе соединений с разными типами дальнего магнитного упорядочения. Орбитальный базис содержал маффин-тин орбитали для 7s, 6p, 6d и 5f состояний Pu, а также для 4s, 4p и 3d электронных состояний Ni и Fe. Параметры прямого кулоновского 4 эВ и обменного 0,48 эВ взаимодействий были взяты из нашей работы [5]. Дополнительно для ионов железа использовались рассчитанные методом сверхъячейки величины параметров прямого кулоновского 3,3 эВ и обменного 0,7 эВ взаимодействий. В представляемой работе интегрирование методом тетраэдров для обоих рассчитываемых интерметаллидов производилось по сетке из  $216\bar{k}$ -точек в обратном пространстве.

### Результаты исследования и их обсуждение

Для интерметаллических соединений 5f элементов особенности электронной структуры связаны с присутствием сильных кулоновских корреляций, сопоставимых по величине с шириной 5f зоны. Также спин-орбитальное взаимодействие имеет значительную величину порядка обменного взаимодействия, в результате чего магнитное состояние ионов Ри и других 5f-элементов определяется конкуренцией этих двух взаимодействий. Корректный учет перечисленных взаимодействий реализован в зонном методе LDA + U + SO  $\hat{c}$  одновременным учетом кулоновского взаимодействия, обменной его части и СОВ [5, 6]. Далее представлены полученные нами данные электронной структуры, типа магнитного упорядочения и величин магнитных Pu, Fe, Ni моментов в интерметаллических соединениях PuFe, и PuNi,, вычисленные нами в рамках LDA + U + SO. В обоих соединениях было обнаружено ферромагнитное упорядочение магнитных моментов ионов в согласии с экспериментальными данными работы [7]. В PuFe, обнаружено правильное направление неколлинеарных магнитных моментов ионов Pu <100>, а в PuNi, моменты направлены вдоль направления <111>. В наших расчетах заселенность 5f-состояний Pu составила 5,47 электронов, спин для ионов Pu в PuNi, составил 1,6, орбитальный момент составил 3,7, что дает полный момент 2,1, характеризующий электронную конфигурацию иона плутония как  $f^s$  на 84%, а f6 на 16%, тип связи на 59% составляет LS, а на 41 % jj-тип. Эффективный момент ионов Ри в РиNi,, можно оценить, предполагая промежуточный тип СО связи как 0,8 магнетона Бора. На ионах никеля магнитный момент не индуцируется. В расчетах заселенность 5f-состояний Pu составила 5,47 электронов, спин для ионов Ри в PuFe, составил 1,6, орбитальный момент составил 3,5, что дает полный момент 1,9, характеризующий электронную конфигурацию иона плутония как f<sup>5</sup> на 76%, а f6 на 24%, тип связи на 60% составляет LS, а на 40% jj-тип. Эффективный момент ионов Ри в РиFe<sub>2</sub>, вычисленный из закона Кюри – Вейсса, можно оценить, исходя из промежуточного типа связи как 0,6 магнетона Бора в согласии с экспериментальной величиной [7]. Также магнитные моменты обнаружены на ионах железа с двумя ионами с величиной 0,7 магнетона Бора, а одним ионом с величиной 2,3 магнетона Бора, то есть средним значением 1,2 магнетона Бора на ион железа в хорошем согласии с экспериментальными данными [7]. Выполненный анализ матриц заселенности Pu-5f состояний показал, что в интерметаллидах Pu и 3d переходных металлов PuFe, и PuNi, электронная конфигурация Pu близ $\tilde{k}$ а к  $f^{s}$ , при этом тип связи близок к промежуточному с более доминирующим вкладом LS-типа связи.

Полная и парциальные плотности состояний N для соединения PuFe<sub>2</sub> приведены на рис. 1. Рассчитанные для соединения PuFe<sub>2</sub> в рамках метода LDA + U + SO кривые приведены для полной (верхний рисунок), Pu-5f (центральный рисунок) и Fe-3d (нижний рисунок) парциальных плотностей состояний. Уровень Ферми располагается в нуле шкалы энергии E (эВ). По данному рисунку можно заключить, что электронная структура Pu-5f состояний разделена на две подзоны — ниже уровня Ферми, заполненную электронами с полным моментом 5/2, а также почти незаполненную подзону, с моментом полным 7/2.

На верхнем рисунке приведена полная плотность состояний, состоящая из широкой полосы в заполненной части и двупиковой структуры выше уровня Ферми с про-

валом непосредственно около нуля энергий. Парциальные Pu-5f плотности состояний приведены на центральном рисунке, они располагаются в области от -5 до 0 эВ с провалом на -4 эВ и низкой плотностью от -2,5 до 0 9В. В районе 3,5 9В выше уровня Ферми можно также обнаружить широкий пик данного типа состояний, а также небольшой пик на 0,5 эВ, все вместе они дают самый большой вклад на этих энергиях в полную плотность состояний на верхнем рисунке. Кривая на нижнем рисунке с плотностью электронных состояний, главным образом располагающейся от -1 до -4 эВ ниже Ферми, соответствует электронным Fe-3d состояниям, которые значительно поляризованы и тоже имеют провал на уровне Ферми, а максимальная плотность достигается в районе –2 эВ, а пустых – с центром на 1 эВ.

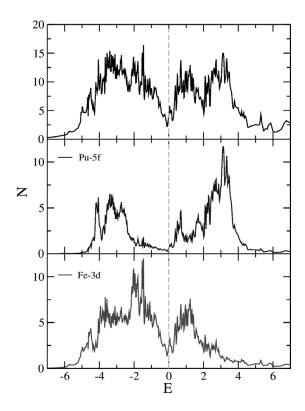


Рис. 1. Полная (верхний рисунок) и парциальные Pu-5f (средний рисунок), Fe-3d (нижний pucyнок) плотности N (электронных состояний/эВ в расчете на одну формульную единицу), для соединения PuFe<sub>2</sub> в рамках метода LDA + U + SO. Уровень Ферми pacполагается в нуле энергий E (в эВ)

На следующем рис. 2 показаны полученные данные для второго интерметаллического соединения PuNi<sub>2</sub>. Показаны данные для проведенного расчета для ве-

личины U кулоновского параметра 4 эВ в Pu-5f подоболочке. Показанные N полная (на верхнем рисунке), парциальные Pu-5f состояния (на среднем рисунке), они присутствуют в области энергий от -2 до уровня Ферми и до 4 эВ выше этого уровня), а на нижнем рисунке приведены плотности Ni-3d электронных состояний. Состояния с симметрией 5f выглядят очень похоже в обоих интерметаллидах, поскольку разделение заполненных и пустых подзон 5f обеспечивается значениями кулоновского параметра и спин-орбитального расщепления. Эта величина включает спинорбитальное расщепление между уровнями и обменное взаимодействие. Уровень Ферми соответствует нулю на шкале энергий E (эВ). При этом 3d состояния никеля практически заполнены, располагаясь преимущественно от -5 до 2 эВ. А состояния никеля имеют более острые неполяризованные пики на -1,3 и 2,2 9В из-за отсутствия поляризации.

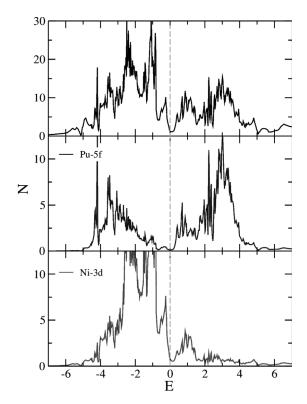


Рис. 2. Полная (верхний рисунок) и парциальные Pu-5f (средний рисунок), Ni-3d (нижний рисунок) плотности N (электронных состояний/эB в расчете на одну формульную единицу), для соединения  $PuNi_2$  в рамках метода LDA + U + SO. Уровень Ферми располагается в нуле энергий E (в эB)

#### Заключение

Электронная структура, тип магнитного упорядочения и величины моментов ионов интерметаллидов PuFe, и PuNi, исследованы в данной работе при помощи метода LDA + U + SO из первых принципов, базирующегося на приближениях функционала плотности, но дополненного учетом сильных межэлектронных корреляций и спин-орбитального взаимодействия электронов в Pu-5f оболочке. Эффективный момент ионов Ри в интерметаллидах и направления моментов при ферромагнитном упорядочении был получен в хорошем согласии с предыдущими исследованиями. Также магнитные моменты обнаружены на ионах железа в интерметаллиде РиFe, со средним значением 1,2 магнетона Бора, тогда как на ионах никеля в соединении PuNi, магнитные моменты не обнаружены. Проведенный анализ электронной структуры показал металлический характер плотностей состояний со специфическими особенностями, характерными для плотностей состояний ионов Ри и переходных металлов Fe и Ni в РиFe, и РиNi, соответственно.

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. Mayer F.J. Superconductivity and low-energy nuclear reactions. Results Phys. 2019. Vol. 12. P. 2075–2077.
- 4. Brito W.H., Choi S., Yao Y.X., Kotliar G. Orbital-dependent correlations in PuCoGa<sub>s</sub>. Phys. Rev. B. 2018. Vol. 98. P. 0351431–0351435.
- 5. 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.
- 6. Лукоянов А.В., Багласов Е.Д. Первопринципное исследование электронной структуры соединения PuNiGa<sub>5</sub> при всестороннем сжатии // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. 2018. Т. 11. № 2. С. 240–243
- 7. Wilhelm F., Eloirdi R., Rusz J., Springell R., Colineau E., Griveau J.-C., Oppeneer P.M., Caciuffo R., Rogalev A., Lander G.H. X-ray magnetic circular dichroism experiments and theory of transuranium Laves phase compounds. Phys. Rev. B. 2013. Vol. 88. P. 02442401–02442414.
- 8. Nourbakhsh Z., Vaez A. First-Principles Study on the Structural, Electronic, Magnetic and Optical Properties of UFe<sub>2</sub> and PuFe<sub>2</sub> Compounds. J. Supercond. Nov. Magn. 2011. Vol. 24. P. 603–609.