

Электронная структура и магнитные свойства соединений класса PuMGa_5 в рамках метода LDA+U+SO

А. В. Лукоянов¹⁾, А. О. Шориков, В. И. Анисимов, В. В. Дремов⁺

Институт физики металлов УрО РАН, 620990 Екатеринбург, Россия

Уральский федеральный университет, 620002 Екатеринбург, Россия

⁺Российский федеральный ядерный центр

Всероссийский научно-исследовательский институт технической физики им. Забабахина, 456770 Снежинск, Россия

Поступила в редакцию 1 августа 2012 г.

После переработки 22 августа 2012 г.

Проведено исследование электронной структуры и магнитных свойств соединений PuMGa_5 ($M = \text{Co}, \text{Fe}, \text{Ni}, \text{Rh}, \text{Ir}$) в рамках метода LDA+U+SO, учитывающего как сильные электрон-электронные корреляции, так и спин-орбитальное взаимодействие в $5f$ -оболочке актиноидного металла. Рассмотрены особенности электронной структуры, типа связи, электронной конфигурации и магнитного состояния иона плутония в зависимости от типа переходного металла в PuMGa_5 . Полученные оценки эффективного магнитного момента иона плутония хорошо согласуются с известными экспериментальными значениями. Показано, что заселенность d -состояний переходного металла коррелирует с появлением сверхпроводимости в соединениях данного класса, обеспечивая режим оптимального легирования в электронной подсистеме.

1. Введение. Открытие в 2002 г. сверхпроводимости в соединении PuCoGa_5 с рекордной для соединений f -элементов критической температурой 18.5 К [1], а позднее ее обнаружение и в ряде соединений – структурных аналогов подняло множество интересных вопросов, имеющих отношение к физике конденсированного состояния вещества [2]. Каков механизм сверхпроводимости в соединениях с $5f$ -электронами? Какие группы электронов непосредственно участвуют в сверхпроводимости? Каким образом наличие магнитных моментов оказывает влияние на сверхпроводимость? Существует предположение о том, что сверхпроводимость в PuCoGa_5 имеет тип d -волны [2] как результат необычных электронных свойств системы. В силу этого данная система должна занимать промежуточное место между двумя классами сверхпроводников со спин-флуктуационным механизмом сверхпроводимости: известными сверхпроводниками с тяжелыми фермионами и высокотемпературными купратными сверхпроводниками [3]. Сам факт, что критическая температура перехода в сверхпроводящее состояние ($T_c = 18.5$ К) для PuCoGa_5 (для PuRhGa_5 $T_c = 8.5$ К [4]) на порядок больше T_c для систем с тяжелыми фермионами, например на основе урана, свидетельствует об ином механизме сверхпроводимости

в PuMGa_5 и присутствующих особенностях электронной структуры.

Исследование сверхпроводимости в данном классе соединений было продолжено изучением легированного материала $\text{Pu}(\text{Co}_x\text{M}_{1-x})\text{Ga}_5$ с различными концентрациями переходных металлов, в частности соседей Co по $3d$ -группе – железа и никеля [5]. Результаты экспериментального измерения магнитной восприимчивости этих соединений свидетельствуют о сверхпроводимости до 13.5, 10.0 и 16.4 К для 10 и 20% Fe и 10% Ni соответственно [5]. Такое легирование существенно влияет на электронную структуру, в отличие от замещения кобальта родием, который является номинально изоэлектронным Co с семью электронами в d -оболочке. Замещение Co на 50 и 90% Rh понижает критическую температуру перехода в сверхпроводящее состояние до 15.5 и 10.2 К [2] соответственно. При этом оба соединения, PuCoGa_5 и PuRhGa_5 , являются сверхпроводниками.

Для понимания механизма сверхпроводимости в классе 115 наряду со сверхпроводником PuRhGa_5 представляется важным изучение соединения PuIrGa_5 по следующей причине. Поскольку Ir $5d^7$ является изоэлектронным аналогом ионов Co и Rh, то ожидается, что в интерметаллиде PuIrGa_5 также должна возникать сверхпроводимость. Однако эксперименты, проведенные даже с применением давления, не обнаружили никаких признаков сверхпроводимости в PuIrGa_5 вплоть до 1.4 К [6].

¹⁾e-mail: lukoyanov@imp.uran.ru

Из экспериментальных данных также известно, что в соединениях класса 115 необычные магнитные свойства и особенности электронной структуры связаны с наличием сильных кулоновских корреляций в $5f$ -зоне [2]. Это подтверждается большими значениями коэффициента удельной теплоемкости: $\gamma = 80$ мДж/(моль·К²) для PuCoGa₅, 195 мДж/(моль·К²) для PuNiGa₅ и 150 мДж/(моль·К²) для PuRhGa₅ [5]. Но влияние на электронную структуру оказывают не только сильные кулоновские корреляции. Спин-орбитальное взаимодействие (СОВ) в соединениях 115 имеет величину порядка обменного взаимодействия. Поэтому магнитное состояние системы определяется конкуренцией этих взаимодействий. Кроме того, в этих соединениях реализуется не стандартный тип связи (jj или LS), а промежуточный [7].

В данной работе исследуются особенности строения электронной структуры и магнитного состояния изоструктурных соединений класса PuMGa₅, в которых сверхпроводимость обнаружена при температурах до 18.5 К. Проводится сравнение с соединением PuIrGa₅, в котором сверхпроводимости не обнаружено.

2. Методы исследования. В данной работе применялся метод LDA+U+SO [7], в котором последовательно учитываются кулоновское взаимодействие и СОВ и задача решается в полной матричной форме. Данный метод расчета позволил получить корректное немагнитное решение для чистого металлического плутония [7], а также величины магнитных моментов для целого ряда соединений плутония в хорошем согласии с экспериментом. В работе [8] метод LDA+U+SO применялся для исследования спектральных свойств нескольких актиноидных металлов под давлением. В данной работе расчеты проведены для соединений класса PuMGa₅ в тетрагональной структуре $P4/mmm$ [1]. Учитывались сильные электронные корреляции для $5f$ -оболочки плутония. Для учета сильного электрон-электронного взаимодействия использовались значения параметров прямого (U) и обменного (J_H) кулоновского взаимодействия, вычисленные с помощью процедуры сверхячейки [9]. Вычисленные значения параметров прямого кулоновского взаимодействия U составили 4.09 и 3.99 эВ для соединений PuNiGa₅ и PuFeGa₅ соответственно. Параметр обменного взаимодействия был рассчитан как $J_H = 0.48$ эВ для обоих соединений. В результате для PuCoGa₅ и PuIrGa₅ использовались близкие значения параметров прямого ($U = 4$ эВ) и обменного ($J_H = 0.48$ эВ) кулоновского взаимодействия.

Анализ электронной конфигурации и близости типа связи к jj - или LS -связи иона плутония производился на основе рассчитанных величин спина (S), а также орбитального (L) и полного (J) моментов $5f$ -оболочки иона плутония следующим образом [7]. Поскольку величина полного момента одинакова в обоих случаях чистой связи, jj и LS ($J = 0$ для f^6 и $J = 5/2$ для f^5), конфигурацию иона плутония в соединении можно представить как смешанное состояние $(1-x)f^6 + xf^5$, где $x = J/2.5$. Для конфигурации f^6 величины S и L равны нулю в схеме связи jj и 3 в схеме связи LS . Для конфигурации f^5 они составляют $S = 5/14$, $L = 20/7$ и $S = 5/2$, $L = 5$ соответственно. Далее, схема промежуточной связи упрощенно представляется как смесь вклада jj -связи с весом y и LS -связи с весом $1-y$. Отсюда получаем соотношения

$$L = x[(20/7)y + 5(1-y)] + (1-x)[0y + 3(1-y)],$$

$$S = x[(5/14)y + (5/2)(1-y)] + (1-x)[0y + 3(1-y)].$$

С использованием величин L и S , рассчитанных в рамках метода LDA+U+SO, приведенные соотношения позволяют определить величину y , тем самым оценив преобладание одного из двух видов связи. Получаемые оценки позволяют вычислить величину эффективного парамагнитного момента из зависимости магнитной восприимчивости, подчиняющейся закону Кюри–Вейса, как $\mu_{\text{eff}} = g\sqrt{J(J+1)}\mu_B$, где фактор Ланде g для конфигурации f^5 составляет в схеме jj -связи $g_{jj} = 6/7$, а в схеме LS -связи $g_{LS} = 2/7$.

3. Полученные результаты. Полные и парциальные плотности состояний соединений PuFeGa₅, PuCoGa₅ и PuNiGa₅, полученные в рамках метода LDA+U+SO, приведены на рис. 1. В целом состоянии всех ионов соединения сильно гибридизованы. Это приводит к изменению электронной структуры при замене иона переходного металла. Расчеты электронной структуры PuFeGa₅ показывают, что большой вклад в плотность электронных состояний на уровне Ферми дают $3d$ -состояния Fe. В случае кобальта и никеля $3d$ -зоны переходных металлов заполнены сильнее и располагаются ниже по энергии, давая меньший вклад в плотность состояний на уровне Ферми. Таким образом, парциальные плотности $3d$ -состояний PuNiGa₅ (нижняя панель рис. 1) располагаются в виде полосы на энергиях от -3 до -1 эВ и слабо представлены вблизи энергии Ферми. В то же время электронные состояния Co и Ga на уровне Ферми в PuCoGa₅ примерно одинаковы. Из графиков видно, что учет кулоновского взаимодействия приводит к увеличению расстояния между центрами

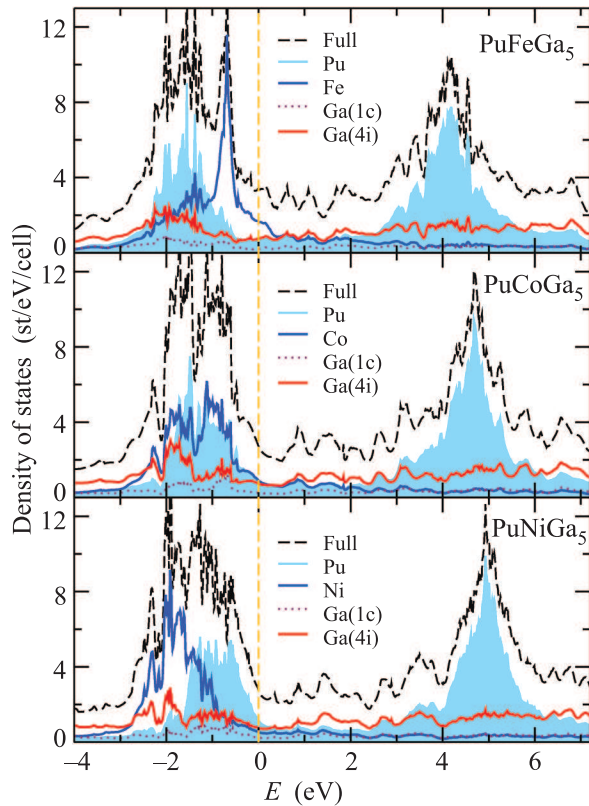


Рис. 1. Полная и парциальные плотности электронных состояний PuFeGa_5 , PuCoGa_5 и PuNiGa_5 , вычисленные методом LDA+U+SO. Парциальные состояния иона плутония затемнены. Энергия Ферми соответствует нулю энергии

тяжести подзон $j = 7/2$ и $5/2$ $5f$ -состояний плутония до величины 6–7 эВ. При этом полная плотность состояний на уровне Ферми уменьшается, что приводит к увеличению вкладов от электронных состояний Ga и d -металла на уровне Ферми.

Электронная структура (полная и парциальные плотности состояний, вычисленные методом LDA+U+SO) соединений PuRhGa_5 и PuIrGa_5 представлена на рис. 2. Как видно из рисунка, значение полной плотности электронных состояний на уровне Ферми для PuRhGa_5 и PuIrGa_5 примерно равно этой величине для PuCoGa_5 . При этом основные плотности электронных d -состояний располагаются от -4 до -2 эВ, что также приводит к смещению плотности электронных состояний ионов Ga в область более низких энергий вследствие гибридизации.

Вычисленные с помощью метода LDA+U+SO электронные конфигурации соединений Pu 115 представлены в таблице. Расчеты методом LDA+U+SO для PuCoGa_5 показали небольшое значение полного момента ($J = 0.29$) для иона плутония. Эффектив-

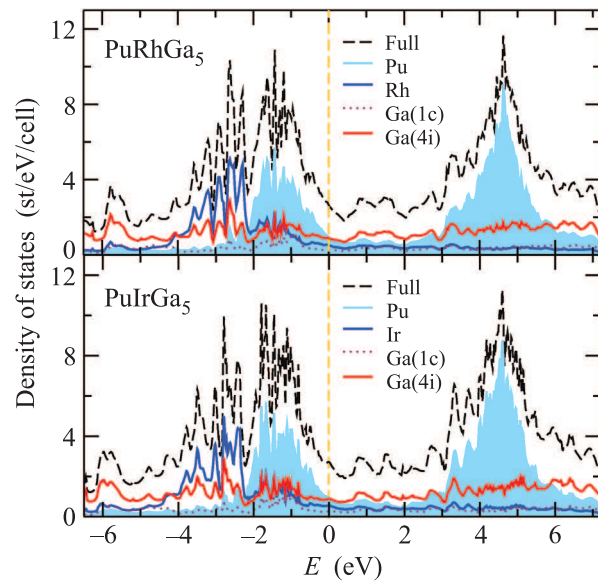


Рис. 2. Полная и парциальные плотности электронных состояний PuRhGa_5 и PuIrGa_5 , вычисленные методом LDA+U+SO. Парциальные состояния иона плутония затемнены. Энергия Ферми соответствует нулю энергии

ный магнитный момент в соединении PuCoGa_5 , вычисленный из закона Кюри–Вейса, в предположении чистой jj - и LS -связи (используя соответствующие значения фактора Ланде: $g_{jj} = 6/7$ и $g_{LS} = 2/7$) можно оценить как $0.52\mu_B$ и $0.38\mu_B$. Это согласуется с экспериментальным значением $0.68\mu_B$ [1] с учетом неопределенности промежуточного типа связи. Анализ матрицы заселенности $5f$ -состояний Pu показал, что электронная конфигурация близка к f^6 (88%), а тип связи в $5f$ -оболочке Pu можно определить как промежуточный с небольшим преобладанием jj -типа (60%). Это подтверждается для всех соединений и анализом матриц заселенности. В них наибольшие значения недиагональных элементов в базисах LS - и jj -связи достаточно велики и сопоставимы по величине. Это также свидетельствует о промежуточном типе связи, реализующемся в данных соединениях.

Для PuNiGa_5 в результате расчета были получены значения спина, орбитального и полного моментов ($S = 1.17$, $L = 1.39$ и $J = 0.22$), чуть меньшие, чем для PuCoGa_5 . Электронная конфигурация иона плутония в PuNiGa_5 – практически чистая (91%) f^6 -конфигурация. Эффективный магнитный момент в соединении PuNiGa_5 , вычисленный из закона Кюри–Вейса, можно оценить в предположении чистой jj - и LS -связи как $0.50\mu_B$ и $0.16\mu_B$. Поскольку в PuNiGa_5 реализуется промежуточный тип связи, первое зна-

Результаты расчетов магнитного состояния ионов плутония (спина S , орбитального (L) и полного (J) моментов), анализ электронных конфигураций и типа связи (jj и LS) и заселенность d состояний переходного металла в соединениях PuMGa_5 ($M = \text{Co, Fe, Ni, Rh, Ir}$)

Соединение	S	L	J	$f^5, \%$	$f^6, \%$	$jj, \%$	$LS, \%$	$n(d)$
PuFeGa_5	1.02	1.23	0.21	9	91	66	34	6.82
PuCoGa_5	1.21	1.50	0.29	12	88	60	40	7.80
PuNiGa_5	1.17	1.39	0.22	9	91	61	39	8.72
PuRhGa_5	1.33	1.73	0.40	16	84	56	44	7.62
PuIrGa_5	1.33	1.74	0.41	17	83	55	45	7.31

чение момента близко к нижней оценке его экспериментального значения, $(0.74 \pm 0.20)\mu_B$ [2].

Для соединения PuFeGa_5 в результате расчета были получены следующие значения спина, орбитального и полного моментов: $S = 1.02$, $L = 1.23$ и $J = 0.21$. Анализ матрицы заселенности $5f$ -оболочки Pu показал, что здесь электронная конфигурация – практически чистая (91%) f^6 , а тип связи в $5f$ -оболочке Pu можно определить как промежуточный с более сильным jj -характером. Магнитный момент в соединении PuFeGa_5 , оцененный из закона Кюри–Вейса, в предположении чистой jj - и LS -связи с соответствующими значениями фактора Ланде составил $0.44\mu_B$ и $0.15\mu_B$ соответственно.

Рассчитанная методом LDA+U+SO заселенность $5f$ -оболочки ионов плутония во всех рассмотренных соединениях плутония оказалась одинаковой. Она составила 5.7 электрона. Таким образом, магнитное состояние ионов плутония в PuFeGa_5 , PuCoGa_5 и PuNiGa_5 изменяется незначительно. В то же время заселенность $3d$ -оболочки переходного металла сильно зависит от его типа, как это видно из величин заселенности, приведенных в последнем столбце таблицы. Поскольку в приведенных экспериментах сверхпроводимость сохраняется в PuCoGa_5 до 10% легирования никелем и 20% – железом, можно качественно оценить величину оптимального числа d -электронов переходного металла. В случае сверхпроводника PuCoGa_5 заселенность $3d$ -оболочки кобальта составляет 7.80 электронов. Тогда для случая 10% легирования никелем состав $\text{Pu}(\text{Co}_{0.9}\text{Ni}_{0.1})\text{Ga}_5$ должен характеризоваться заселенностью $3d$ электронной подсистемы 7.89 электронов, а для соединения с 20-процентным замещением железом, $\text{Pu}(\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2})\text{Ga}_5$, заселенность составит 7.60 электронов. Вероятно, указанные величины составляют интервал значений заселенности $3d$ -подсистемы, который характеризует оптимальный уровень легирования для появления сверхпроводимости.

Для PuRhGa_5 магнитная конфигурация иона плутония незначительно отличается от рассмотренных

выше PuCoGa_5 , PuNiGa_5 и PuFeGa_5 . В этом случае величины спина, орбитального и полного моментов составили $S = 1.33$, $L = 1.73$ и $J = 0.40$. Электронная конфигурация иона плутония в PuRhGa_5 – с преобладанием (84%) f^6 -конфигурации. Эффективный магнитный момент в соединении PuRhGa_5 в предположении jj - и LS -связи составил $0.65\mu_B$ и $0.22\mu_B$. Экспериментальное значение $0.6\mu_B$ [4] близко к оценке эффективного магнитного момента для случая jj -связи. Это объясняется небольшим преобладанием именно jj -типа в промежуточной связи электронов $5f$ -оболочки плутония в PuRhGa_5 . Заселенность $4d$ -оболочки родия в PuRhGa_5 составляет 7.62 электрона. Это близко к оцененному выше критическому значению заселенности для состава $\text{Pu}(\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2})\text{Ga}_5$, однако согласуется с нашей оценкой.

Ближкие значения моментов и электронной конфигурации ионов плутония со вкладом f^6 на 83% и промежуточным типом связи были получены в расчетах методом LDA+U+SO и для PuIrGa_5 . Оценки эффективного магнитного момента в PuIrGa_5 в предположении чистой jj - и LS -связи дают $0.66\mu_B$ и $0.22\mu_B$ соответственно. Однако экспериментальные данные по величине магнитного момента в PuIrGa_5 в литературе не сообщаются. Заселенность $5d$ -оболочки иридия меньше, чем заселенность оболочки иона родия и эффективного состава $\text{Pu}(\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2})\text{Ga}_5$, что соответствует случаю недостаточного легирования. Таким образом, предложенная выше оценка оптимального числа d -электронов в соединении PuIrGa_5 не выполняется. Причиной меньшей заселенности $5d$ -состояний иридия может быть изменение характера гибридизации состояний по сравнению с остальными соединениями серии из-за отличия параметров кристаллической структуры.

4. Выводы. В данной работе проведено исследование электронной структуры и магнитных свойств соединений PuMGa_5 ($M = \text{Co, Fe, Ni, Rh, Ir}$) в рамках метода LDA+U+SO. Проведенные расчеты показывают, что магнитные свойства иона плутония

в рассмотренных соединениях класса 115 близки и слабо зависят от типа переходного металла: все исследованные соединения имеют смешанный тип связи, электронную конфигурацию, близкую к f^6 , и небольшую величину эффективного момента. Вычисленные величины эффективного магнитного момента иона плутония хорошо согласуются с известными экспериментальными значениями с учетом преобладания jj -типа связи. В то же время заселенность d -состояний переходного металла коррелирует с появлением сверхпроводимости в соединениях данного класса, обеспечивая режим оптимального легирования в электронной подсистеме.

Данная работа выполнена при частичной поддержке гранта Министерства образования и науки и проекта # 12-2-004-ЯЦ УрО РАН.

1. J. L. Sarrao, L. A. Morales, J. D. Thompson et al., *Nature* **420**, 297 (2002).
2. C. Pfeiderer, *Rev. Mod. Phys.* **81**, 1551 (2009).
3. N. J. Curro, T. Caldwell, E. D. Bauer et al., *Nature* **434**, 622 (2005).
4. F. Wastin, P. Boulet, J. Rebizant et al., *J. Phys.: Condens. Matter* **15**, S2279 (2003).
5. P. Boulet, E. Colineau, F. Wastin et al., *Phys. Rev. B* **72**, 104508 (2005).
6. J.-C. Griveau, P. Boulet, E. Colineau et al., *Physica B: Condensed Matter* **359–361**, 1093 (2005).
7. A. O. Shorikov, A. V. Lukoyanov, M. A. Korotin, and V. I. Anisimov, *Phys. Rev. B* **72**, 024458 (2005).
8. A. V. Lukoyanov, A. O. Shorikov, V. B. Bystrushkin et al., *J. Phys.: Condens. Matter* **22**, 495501 (2010).
9. V. I. Anisimov and O. Gunnarsson, *Phys. Rev. B* **43**, 7570 (1991).