

Электронная структура и магнитные свойства сплавов $RNi_{5-x}Cu_x$ ($R = Y, La, Ce$)

Г.Е. Гречнев, А.В. Логоша, И.В. Свечкарев

*Физико-технический институт низких температур им. Б.И. Веркина НАН Украины
пр. Ленина, 47, г. Харьков, 61103, Украина
E-mail: logosha@ilt.kharkov.ua*

А.Г. Кучин, Ю.А. Куликов

Институт физики металлов, ул. Софьи Ковалевской, 18, г. Екатеринбург, 620219, Россия

P.A. Korzhavyi

*Department of Materials Science and Engineering, the Royal Institute of Technology,
S-10044, Stockholm, Sweden*

O. Eriksson

Department of Physics, Uppsala University, Box 530, S-75121, Uppsala, Sweden

Статья поступила в редакцию 13 января 2006 г.

Проведено исследование электронной структуры и магнитных свойств сплавов $RNi_{5-x}Cu_x$ ($R = Y, La, Ce$). Изучено влияние замещения никеля медью на особенности зонной структуры и поведение магнитной восприимчивости этих сплавов. Проведен анализ электронных состояний и взаимодействий, ответственных за магнитные свойства сплавов $RNi_{5-x}Cu_x$.

Проведено дослідження електронної структури та магнітних властивостей сплавів $RNi_{5-x}Cu_x$ ($R = Y, La, Ce$). Вивчено вплив заміщення нікеля міддю на властивості зонної структури та поведінку магнітної сприйнятливості цих сплавів. Проведено аналіз електронних станів та взаємодій, що відповідають за магнітні властивості сплавів $RNi_{5-x}Cu_x$.

PACS: 71.20.-b, 71.20.Eh, 75.30.Cr

Ключевые слова: электронная структура, FP-LMTO, обменно-усиленный парамагнетизм.

Введение

Интерметаллические соединения редкоземельных элементов R с никелем типа RNi_5 отличаются большим разнообразием магнитных структур и характеристик [1,2]. Так, например, соединения с Y, La, Ce и Lu являются обменно-усиленными парамагнетиками Паули [3–8], тогда как соединение $PrNi_5$ — парамагнетик Ван Флека [9,10]. В $GdNi_5$ и $DyNi_5$ обнаружены ферромагнитные коллинеарные структуры с температурами упорядочения $T_c = 32$ К [3] и $T_c = 12$ К [1,2] соответственно. В $TbNi_5$ при температурах 17 К $< T < 23$ К наблюдается фер-

ро-гелимагнитный переход в состояние с неколлинеарной геликоидальной магнитной структурой [1,2].

Соединения RNi_5 обладают рядом интересных физических свойств, а также широко применяются в последние годы для изготовления портативных аккумуляторов на основе (Ni–M–H) [11]. Эти аккумуляторы интенсивно совершенствуются и используются в мобильных устройствах из-за их высокой энергетической плотности, длинного цикла работы, а также отсутствия в них кадмия и других токсичных металлов. Соединение $LaNi_5$ представляется перспективным для хранения водорода, поскольку элементарная ячейка этого соединения может принять до 7 атомов водорода [11–14]. Имеются указа-

ния на то, что замещение некоторого количества никеля другими металлами (Al, Co, Cr, Cu, Mn) существенно меняет структурные, электронные и магнитные свойства RNi_5 [6,8–10,15,16], а также может привести к улучшению их электрохимических характеристик [12,17,18]. Таким образом, экспериментальные исследования этих соединений и сплавов, определение их электронной структуры, а также прогнозирование их физических свойств и характеристик являются весьма актуальными задачами.

В данной работе проведено детальное исследование магнитных свойств и электронной структуры сплавов $RNi_{5-x}Cu_x$ ($R = Y, La, Ce$), включающее измерение магнитной восприимчивости сплавов χ (разд. 1), а также расчеты из первых принципов электронной структуры и магнитных характеристик (разд. 3, 4). На основе сопоставления экспериментальных данных и результатов расчетов был проведен анализ электронных состояний и взаимодействий, ответственных за магнитные свойства исследуемых систем, а также исследованы возможности и границы применимости современных методов расчета магнитной восприимчивости соединений и сплавов.

1. Детали и результаты экспериментальных исследований

Образцы $RNi_{5-x}Cu_x$ ($R = Y, La, Ce$), $0 < x < 1,25$, были приготовлены в индукционной печи в тигле из оксида алюминия в чистой атмосфере аргона. Все образцы гомогенизировались при $1100\text{ }^\circ\text{C}$ в течение восьми часов и имели однофазную структуру $CaCu_5$, что подтверждается данными рентгеноструктурных исследований. Для чистых соединений RNi_5 полученные параметры решеток (см. табл. 1) согласуются с данными предыдущих исследований [19].

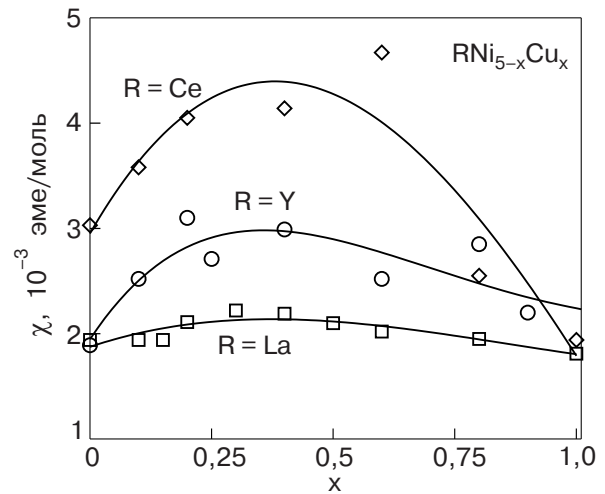


Рис. 1. Магнитная восприимчивость сплавов $RNi_{5-x}Cu_x$ ($R = Y, La, Ce$) при температурах $T = 1,8\text{ K}$ ($R = La, Ce$) и $4,2\text{ K}$ ($R = Y$). Сплошные линии — результат аппроксимации кубическим полиномом.

Магнитные свойства псевдобинарных сплавов $RNi_{5-x}Cu_x$, большинство которых исследовано впервые, были изучены для сферических образцов диаметром 2 мм с полностью хаотической крупнозернистой структурой. Магнитная восприимчивость сплавов измерялась вибрационным магнитометром в полях до 80 кЭ и СКВИД-магнитометром в полях до 50 кЭ при температурах 1,8 или 4,2 К для сплавов с $R = La, Ce$ и Y .

На рис. 1 представлены результаты экспериментальных исследований магнитной восприимчивости в сплавах $RNi_{5-x}Cu_x$ ($R = Y, La, Ce$). На рисунке видно, что в этих сплавах с увеличением концентрации меди, x , магнитная восприимчивость изменяется немонотонно и достигает максимума при $x \approx 0,3$. Таким образом, добавление немагнитной меди приводит к усилению парамагнетизма сплавов $RNi_{5-x}Cu_x$ в области $0 < x < 1$. Более заметно этот эффект выражен в сплавах с церием, и менее —

Таблица 1. Параметры решеток сплавов $RNi_{5-x}Cu_x$ ($R = Y, La, Ce$) в Å.

$YNi_{5-x}Cu_x$			$LaNi_{5-x}Cu_x$			$CeNi_{5-x}Cu_x$		
x	a	c	x	a	c	x	a	c
0	4,889	3,961	0	5,007	3,981	0	4,889	4,000
0,1	4,894	3,962	0,1	5,014	3,980	0,2	4,892	4,006
0,2	4,885	3,974	0,3	5,016	3,988	0,4	4,897	4,011
0,25	4,888	3,972	0,4	5,020	3,989	0,6	4,905	4,016
0,4	4,891	3,977	0,6	5,022	3,993	0,8	4,916	4,017
1,0	4,897	3,996	1,0	5,032	4,008	1,0	4,924	4,021

с лантаном. Следует отметить, что по данным предшествующей работы [8] нельзя судить о наличии максимума $\chi(x)$ в сплавах $\text{LaNi}_{5-x}\text{Cu}_x$, поскольку концентрация меди x изменялась с большим шагом, $\Delta x = 0,5$.

2. Детали расчетов электронной структуры

Сплавы $\text{RNi}_{5-x}\text{Cu}_x$ кристаллизуются в гексагональную структуру типа CaCu_5 (рис. 2) с шестью атомами в элементарной ячейке и двумя неэквивалентными типами атомов переходного металла, занимающих различающиеся по симметрии $2c$ - и $3g$ -позиции.

В настоящей работе самосогласованные расчеты зонных структур и плотностей электронных состояний (DOS), $N(E)$, соединений проводились с использованием линейризованного метода «muffin-tin» орбиталей (LMTO) [20]. Использовались как релятивистский метод LMTO с полным потенциалом (FP-LMTO) [21,22], так и приближение атомных сфер (LMTO-ASA) [20]. Обменно-корреляционный потенциал учитывался в приближении локальной плотности (LDA) согласно [23]. Интегрирование по зоне Бриллюэна проводилось с использованием метода тетраэдров. Плотность электронных состояний на последнем этапе расчета вычислялась с разрешением по энергии 0,1 мРидб. Максимальное значение орбитального квантового числа l принималось: $l_{\max} = 2$ для Y, Ni и Cu и $l_{\max} = 3$ для La и Ce. Согласно [21,22], в FP-LMTO расчетах включались полуостовные $4p$ -состояния Y, а также $5p$ -состояния La и Ce.

Для определения спинового и орбитального вкладов в магнитную восприимчивость чистых соединений гамильтониан метода FP-LMTO был модифицирован путем включения оператора Зеемана, $H_Z = \mathbf{B}(2\mathbf{s} + \mathbf{l})$. Это позволило в ходе релятивистских спин-поляризованных зонных расчетов вычислить из первых принципов индуцированные внешним магнитным полем \mathbf{B} спиновый и орбитальный маг-

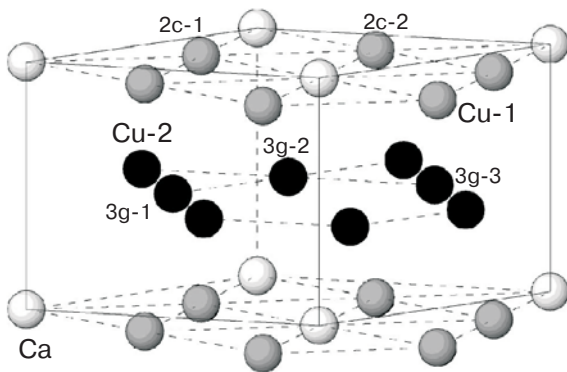


Рис. 2. Кристаллическая структура типа CaCu_5 .

нитные моменты электронов проводимости, что, в свою очередь, позволило найти соответствующие вклады в магнитную восприимчивость: χ_{spin} и χ_{orb} (Ван Флек) (детали метода изложены в работах [22,24]). Заметим, что в ходе таких расчетов полученные результаты учитывают эффекты обмена и корреляции.

Для расчетов спиновой восприимчивости и плотности состояний при промежуточных концентрациях сплавов использовались: приближение жесткой зоны в рамках метода LMTO-ASA и метод FP-LMTO в приближении виртуального кристалла (VCA), которые предположительно применимы к псевдобинарным сплавам соседних элементов в периодической системе, а также метод функций Грина KKR-ASA в приближении когерентного потенциала (CPA) (детали метода KKR-ASA-CPA приведены в работах [25,26]). В самосогласованных LDA расчетах KKR-ASA-CPA предполагалось случайное распределение атомов Ni и Cu в $2c$ - и $3g$ -позициях элементарной ячейки кристаллической решетки CaCu_5 .

В рамках модели Стонера парамагнитная спиновая восприимчивость Паули χ_P , усиленная обменным взаимодействием, может быть представлена в виде

$$\chi_{\text{Stoner}} = S\chi_P \equiv [1 - IN(E_F)]^{-1} \mu_B^2 N(E_F), \quad (1)$$

где $\chi_P = \mu_B^2 N(E_F)$, S – фактор усиления Стонера. Интеграл Стонера I , описывающий обменно-корреляционное взаимодействие электронов проводимости, может быть выражен в терминах вычисляемых параметров электронной структуры [27]:

$$I = 1/N(E_F)^2 \sum_{ql'} N_{ql}(E_F) J_{ql'} N_{ql'}(E_F). \quad (2)$$

Здесь $N(E_F)$ – полная плотность электронных состояний на уровне Ферми, $N_{ql}(E_F)$ – парциальная плотность электронных состояний для атома q в элементарной ячейке, $J_{ql'}$ – локальные обменные интегралы:

$$J_{ll'} = \int g(\rho(r)) \phi_l(r)^2 \phi_{l'}(r)^2 dr, \quad (3)$$

где $\phi_l(r)$ – парциальные волновые функции, а $g(\rho(r))$ – функция электронной плотности [23].

3. Исследование электронной структуры и магнитных свойств соединений RNi_5 (R = Y, La, Ce)

Плотности электронных состояний соединений RNi_5 рассчитаны в широком интервале энергий и представлены на рис. 3. Здесь приведены полные

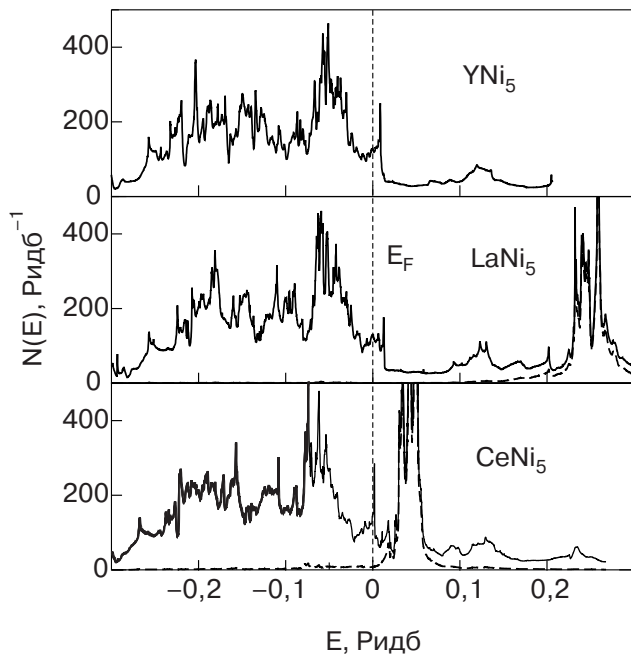


Рис. 3. Плотности электронных состояний соединений RNi_5 (на формульную единицу), рассчитанные методом FP-LMTO. Пунктиром показаны вклады в DOS f -состояний La и Ce. Уровень Ферми соответствует $E = 0$.

плотности электронных состояний, а также парциальные вклады в DOS f -состояний в соединениях $LaNi_5$ и $CeNi_5$. Результаты наших расчетов находятся в качественном согласии с результатами работ [28] (YNi_5), [14,18,29] ($LaNi_5$) и [5] ($CeNi_5$). На рис. 3 видно, что в системе $LaNi_5$ вклад f -электронов в плотность состояний на уровне Ферми пренебрежимо мал, тогда как в соединении $CeNi_5$ f -состояния лежат в непосредственной близости от E_F и играют существенную роль в формировании тонкой структуры DOS.

Таблица 2. Низкотемпературные данные о магнитной восприимчивости χ и коэффициентах электронной теплоемкости γ соединений YNi_5 , $LaNi_5$ и $CeNi_5$ и соответствующие теоретические значения, рассчитанные в рамках методов LMTO-ASA и FP-LMTO.

Соединение	$N(E_F)$, Ридб ⁻¹		I , мРидб	χ_{Stoner}		χ_{spin}	χ_{orb}	χ_{exp}	γ_{theor}	γ_{exp}	λ
	10^{-3} эме/моль										
	ASA	FP	ASA	ASA	FP	FP	FP	FP			
YNi_5	122	120	13,2	1,5	1,4	1,7	0,3	1,9	21	36 [2,33]	0,7
$LaNi_5$	125	129	13,1	1,6	2,0	1,8	0,3	2,0	22	36,5 [33]	0,65
$CeNi_5$	161	148	9,5	1,6	—	—	—	3,0	25	40 [32]	0,6

$N(E_F)$ — плотности электронных состояний на уровне Ферми; I и χ_{Stoner} — рассчитанные согласно (2) и (1) значения интеграла Стонера и обменно-усиленной спиновой восприимчивости; χ_{spin} и χ_{orb} — рассчитанные во внешнем магнитном поле спиновый и орбитальный вклады в восприимчивость; γ_{theor} и γ_{exp} — расчетные и экспериментальные значения коэффициента электронной теплоемкости и полученные из них параметры электрон-фононного взаимодействия λ .

В рамках модели Стонера, на основе рассчитанных плотностей электронных состояний на уровне Ферми, а также интегралов Стонера (2) была вычислена обменно-усиленная восприимчивость Паули (1) для соединений RNi_5 ($R = Y, La, Ce$). Эти результаты, а также полученные экспериментальные значения магнитной восприимчивости χ_{exp} представлены в табл. 2. Из таблицы видно, что для соединений YNi_5 и $LaNi_5$ определяющий вклад в χ_{exp} вносит обменно-усиленная спиновая восприимчивость. Вследствие большого значения фактора усиления Стонера для этих соединений ($S \approx 6$) небольшие вариации рассчитанных разными методами $N(E_F)$ приводят к заметным различиям в вычисляемой восприимчивости χ_{Stoner} .

Для соединений YNi_5 и $LaNi_5$ модифицированным методом FP-LMTO [22,24] был также проведен расчет индуцированных внешним магнитным полем 10 Тл спинового и орбитального магнитных моментов и определены соответствующие спиновый и орбитальный вклады в восприимчивость (см. табл. 2). В работах [22,24,30] было продемонстрировано, что орбитальный вклад Ван Флека в магнитную восприимчивость χ_{orb} может быть существенным для переходных и редкоземельных металлов и их соединений. Как видно из табл. 2, в системах YNi_5 и $LaNi_5$ в целом доминирует спиновый вклад χ_{spin} , однако учет χ_{orb} улучшает согласие рассчитанных и измеренных значений восприимчивости. Согласно [31], диамагнитный вклад ионного остова в восприимчивость, χ_{ion} , для исследуемых соединений составляет примерно 3–4% от суммы χ_{spin} и χ_{orb} .

Необходимо отметить, что в расчетах [14,29] было получено спин-поляризованное основное состояние системы $LaNi_5$ при экспериментальных значениях параметров решетки. В наших FP-LMTO расчетах во внешнем поле 10 Тл при теоретических значениях параметров решетки YNi_5 и $LaNi_5$, кото-

рые соответствуют минимумам полной энергии и оказались примерно на 1% меньше экспериментальных, был получен парамагнитный отклик с индуцированными моментами, представленными восприимчивостями χ_{spin} и χ_{orb} в табл. 2. Для экспериментальных значений параметров решетки в настоящих расчетах не удалось получить стабильных индуцированных моментов. При «выключении» же внешнего поля в процессе самосогласованных расчетов электронной структуры спонтанная спиновая поляризация в системах YNi_5 и LaNi_5 не возникала, в согласии с данными экспериментов [3,4,6–8]. Найденная в вычислениях [14,29] спонтанная спиновая поляризация в LaNi_5 , скорее всего, обусловлена недостаточно детальными расчетами зонной структуры в условиях близости системы к магнитной нестабильности.

Наблюдаемая в эксперименте магнитная восприимчивость CeNi_5 заметно превосходит как обменно-усиленную восприимчивость χ_{Stoner} , полученную в рамках модели Стонера, так и суммы вкладов χ_{spin} и χ_{orb} , рассчитанных для YNi_5 и LaNi_5 (см. табл. 2). Для соединения CeNi_5 FP-LMTO расчеты во внешнем поле не позволили получить стабильные значения индуцированных моментов, по-видимому, вследствие близости этой системы к стонеровской магнитной нестабильности. Задача рассмотрения магнитных свойств систем на основе CeNi_5 составляет предмет отдельного исследования.

Рассчитанные для соединений RNi_5 плотности электронных состояний на уровне Ферми можно сопоставить с данными экспериментальных исследований электронной теплоемкости этих соединений [2,16,32,33]. Минимальное значение коэффициента электронной теплоемкости $\gamma_{\text{exp}} = 28$ мДж/(моль·К²) было получено для системы YNi_5 в работе [16], что заметно ниже $\gamma_{\text{exp}} = 36$ мДж/(моль·К²), полученного для YNi_5 в [2,33], а также значений γ_{exp} для родственных соединений LaNi_5 ($\gamma_{\text{exp}} = 36,5$ мДж/(моль·К²) [33]) и CeNi_5 ($\gamma_{\text{exp}} = 40$ мДж/(моль·К²) [32]). Экспериментальные и теоретические значения γ представлены в табл. 2. Обычно различие γ_{theor} и γ_{exp} объясняют перенормировкой эффективных масс одноэлектронного спектра вследствие электрон-фононного взаимодействия (параметр λ): $\gamma_{\text{exp}} = (1 + \lambda)\gamma_{\text{theor}}$. Полученные значения $\lambda \simeq 0,6\text{--}0,7$ оказались близкими для исследуемых соединений YNi_5 , LaNi_5 и CeNi_5 и приведены в табл. 2. Необходимо отметить, что в работах [4,6–8] была показана существенная роль спиновых флуктуаций в поведении магнитной восприимчивости $\chi(T)$ систем RNi_5 в области низких температур. Таким образом, вследствие близости систем RNi_5 к стонеровской

магнитной нестабильности может оказаться заметным и вклад электрон-парамагнитных взаимодействий в усиление электронной теплоемкости.

4. Влияние замещения никеля атомами меди на электронный спектр и магнитные свойства сплавов $\text{RNi}_{5-x}\text{Cu}_x$

Наличие пика в $N(E)$ несколько выше уровня Ферми для соединений RNi_5 (см. рис. 3) давало основание предполагать [9,10,16], что при замещении в этих соединениях никеля медью по мере заполнения $3d$ -зоны уровень Ферми будет сдвигаться в область максимума $N(E)$ и поэтому можно было бы ожидать возрастания спиновой восприимчивости Паули. Однако при количественном анализе этого эффекта необходимо учитывать, что в сплавах тонкая структура DOS $N(E)$ должна «размываться» вследствие эффектов примесного рассеяния электронов проводимости [25,26,34]. На рис. 4 представлено поведение спиновой восприимчивости сплавов $\text{YNi}_{5-x}\text{Cu}_x$, рассчитанное в рамках модели жесткой зоны, согласно (1) и (2), путем моделирования «размытия» $N(E)$ в окрестности уровня химического потенциала μ с использованием функции Лоренца:

$$N(\mu) = 1/\pi \int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon N(\varepsilon) \Gamma / [(\mu - \varepsilon)^2 + \Gamma^2], \quad (4)$$

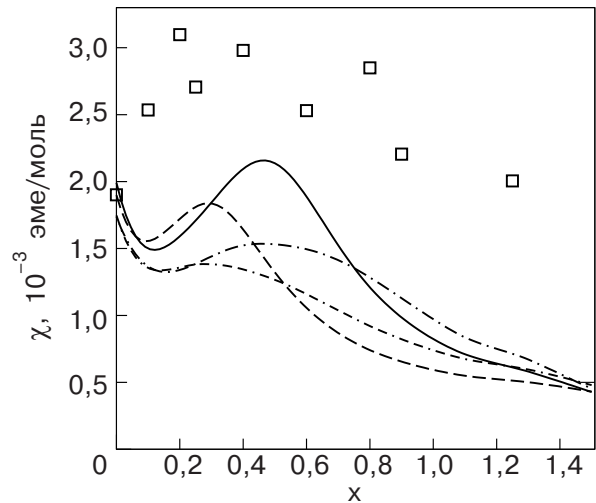


Рис. 4. Концентрационная зависимость магнитной восприимчивости сплавов $\text{YNi}_{5-x}\text{Cu}_x$. \square — данные эксперимента; сплошная и пунктирная линии — расчет χ_{Stoner} согласно (1), (2) и (5) для значений параметра рассеяния $d(k_B T^*)/dx = 4$ и 7 мРидб соответственно; штрих-пунктирная и двойная штрих-пунктирная линии — расчет χ_{Stoner} согласно (1), (2) и (4) для значений параметра рассеяния $d\Gamma/dx = 4$ и 7 мРидб соответственно.

где Γ — параметр затухания электронных осцилляций вследствие рассеяния.

В работе [35] было показано, что влияние небольшого количества примесей на особенности χ можно эмпирически описать, введя так называемую «эффективную температуру» T^* , которая пропорциональна параметру затухания и концентрации примеси. В этом приближении поведение $N(\mu, T^*)$ определяется «размытием» функции Ферми–Дирака $f(\varepsilon, \mu, T)$:

$$N(\mu, T^*) = \int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon N(\varepsilon) [-\partial f(\varepsilon, \mu, T^*) / \partial \varepsilon]. \quad (5)$$

Расчитанное согласно (1), (2) и (5) поведение χ_{Stoner} в сплавах $\text{YNi}_{5-x}\text{Cu}_x$ также представлено на рис. 4.

Выбранные значения параметров рассеяния согласуются с результатами расчетов параметра затухания электронных состояний в рамках метода ККР-CPA в сплавах $\text{YNi}_{5-x}\text{Cu}_x$ (настоящая работа) и $\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x$ [34]. Как видно на рис. 4, учет «размытия» $N(E)$ согласно (5) с $d(k_B T^*)/dx = 4$ мРидб дает прирост восприимчивости $\Delta\chi(x \approx 0,5)$, качественно согласующийся с экспериментом. Усреднение же DOS с использованием функции Лоренца согласно (4) приводит к заметно худшему согласию расчета с экспериментом. По-видимому, это связано с нереалистичным поведением $N(\mu)$ из-за медленного затухания функции Лоренца при больших значениях $|\mu - \varepsilon|$.

С целью выяснения более реалистичного механизма эволюции электронного спектра в сплавах $\text{YNi}_{5-x}\text{Cu}_x$, вне приближения жесткой зоны, были проведены расчеты зонной структуры упорядоченных соединений (суперячеек), соответствующих $x = 0; 0,333; 0,667$ и $1,0$, с использованием метода FP-LMTO. При расчетах электронной структуры и магнитных свойств системы $\text{RNi}_{5-x}\text{Cu}_x$ методом FP-LMTO выбирались кристаллографически симметричные положения атомов меди относительно Y и Ni. В частности, для систем RNi_4Cu атом меди помещался в позицию $3g$ в центре элементарной ячейки. Для систем с концентрациями меди $x = 0,33$ и $0,67$ расчеты проводились для суперячеек (утроенных вдоль оси z элементарных ячеек). На рис. 5, где представлены рассчитанные для $\text{YNi}_{5-x}\text{Cu}_x$ плотности электронных d -состояний никеля и меди, можно увидеть ярко выраженную трансформацию $N(E)$ в окрестности уровня Ферми при добавлении меди. Видно, что с увеличением x плотность электронных состояний вблизи $E_F = 0$ в целом уменьшается, а при энергиях $E \approx -0,25$ Ридб наблюдается увеличение DOS за счет растущего вклада d -состоя-

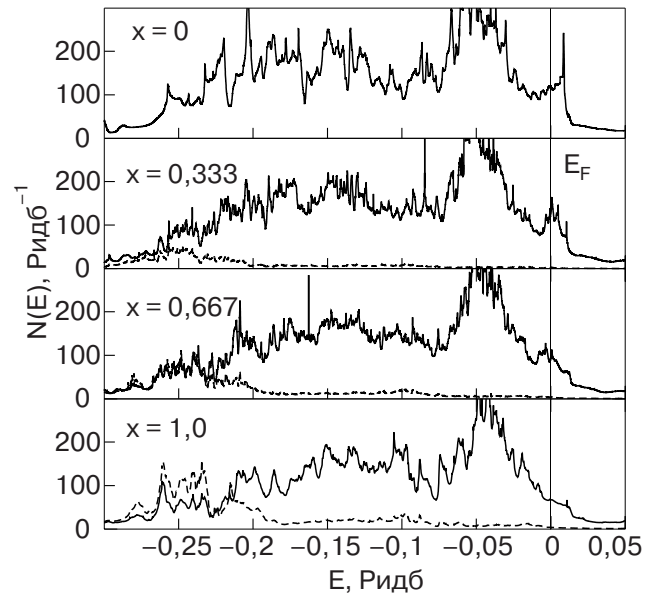


Рис. 5. Плотности d -состояний никеля (сплошные линии) и меди (пунктирные линии) в сплавах $\text{YNi}_{5-x}\text{Cu}_x$ ($x = 0; 0,333; 0,667; 1,0$), рассчитанные методом FP-LMTO (на формульную единицу). Для каждого сплава положение уровня химпотенциала соответствует $E = 0$.

ний меди. Таким образом, можно сделать вывод о проявлении в $\text{YNi}_{5-x}\text{Cu}_x$ отдельных слабогибридизованных d -зон никеля и меди. Это поведение парциальных плотностей состояний $N_d^{\text{Ni}}(E)$ и $N_d^{\text{Cu}}(E)$ хорошо согласуется с данными фотоэмиссионных исследований [12] и XPS фотоэлектронной спектроскопии [8] сплавов $\text{LaNi}_{5-x}\text{Cu}_x$ ($x = 0, 1, 2$). Как видно на рис. 5, расположенный выше E_F пик в DOS смещается в область меньших энергий, заметно уменьшается по амплитуде и уширяется по мере замещения никеля медью.

С учетом полученного значения интеграла Стонера (см. табл. 2) обменно-усиленная спиновая восприимчивость χ_{Stoner} была рассчитана согласно (1) и представлена на рис. 6 вместе с экспериментальными данными $\chi(x)$ в сплавах $\text{YNi}_{5-x}\text{Cu}_x$. Сплошными жирными дугами на рис. 6 представлены результаты моделирования поведения спиновой восприимчивости для сплавов с концентрациями близкими к $x = 0,333; 0,667$ и $1,0$ путем усреднения полученных для суперячеек $N(E)$ согласно (5) с параметром рассеяния $d(k_B T^*)/dx = 4$ мРидб. В целом результаты этих расчетов качественно описывают экспериментально наблюдаемое поведение $\chi(x)$ сплавов при $x \leq 0,5$, тогда как при более высоком содержании примеси меди имеется расхождение с экспериментом. Однако нельзя исключить, что усреднение DOS для достаточно представительного множества суперячеек с различными вариантами замещения позиций атомов Ni медью привело бы к

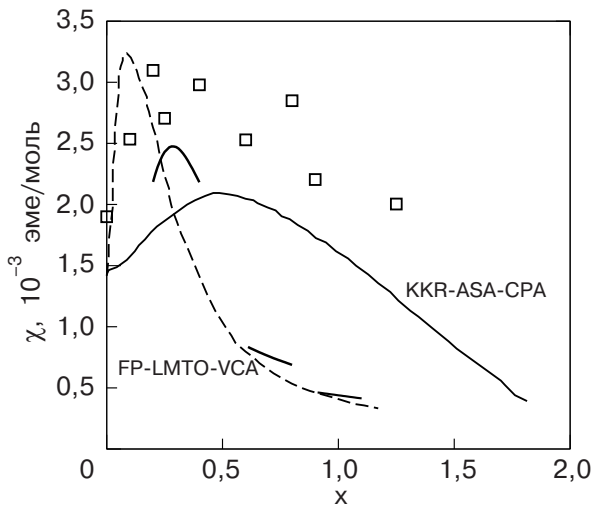


Рис. 6. Концентрационная зависимость магнитной восприимчивости сплавов $\text{YNi}_{5-x}\text{Cu}_x$. □ — данные эксперимента. Жирные сплошные линии — результат FP-LMTO (суперячейки) расчетов. Сплошная и пунктирная линии соответствуют расчетам в рамках методов KKR-ASA-CPA и FP-LMTO-VCA.

лучшему описанию поведения χ в сплавах $\text{YNi}_{5-x}\text{Cu}_x$, но такой подход потребовал бы весьма значительных компьютерных ресурсов.

На рис. 6 представлена и концентрационная зависимость спиновой восприимчивости сплавов $\text{YNi}_{5-x}\text{Cu}_x$, рассчитанная в приближении виртуального кристалла (FP-LMTO-VCA). Аналогично случаю суперячеек, при расчетах χ_{Stoner} в рамках FP-LMTO-VCA также учитывалось «размытие» DOS вблизи уровня химпотенциала согласно (5). Как видно на рис. 6, для концентраций $x > 0,5$ рассчитанные $\chi_{\text{FP-LMTO-VCA}}(x)$ также оказались существенно меньше экспериментальных значений $\chi(x)$.

Расчеты спиновой восприимчивости сплавов $\text{YNi}_{5-x}\text{Cu}_x$ были проведены и в наиболее строгом приближении — KKR-ASA-CPA (согласно [25,26]). Расчеты KKR-ASA-CPA дают максимумы локальных DOS $N_{\text{Ni}}(\mu)$ для атомов никеля в 2c- и 3g-узлах при $x \approx 0,5$ (рис. 7), что приводит к росту I согласно (2). При этом, как видно на рис. 7, полная DOS $N(\mu, x)$ оказывается практически постоянной в интервале $0 \leq x \leq 0,5$ вследствие конкуренции вкладов $N_{\text{Ni}}(\mu)$ и $N_{\text{Cu}}(\mu)$. Магнитная восприимчивость $\chi(x)$ сплавов $\text{YNi}_{5-x}\text{Cu}_x$ была рассчитана согласно (1) и (2) с использованием вычисленных в рамках KKR-ASA-CPA парциальных и полных DOS на уровне химпотенциала (рис. 7), а также интегралов Stonera I . Как видно на рис. 6, результаты этого расчета находятся в качественном согласии с экспериментальными данными. Отметим, что орбиталь-

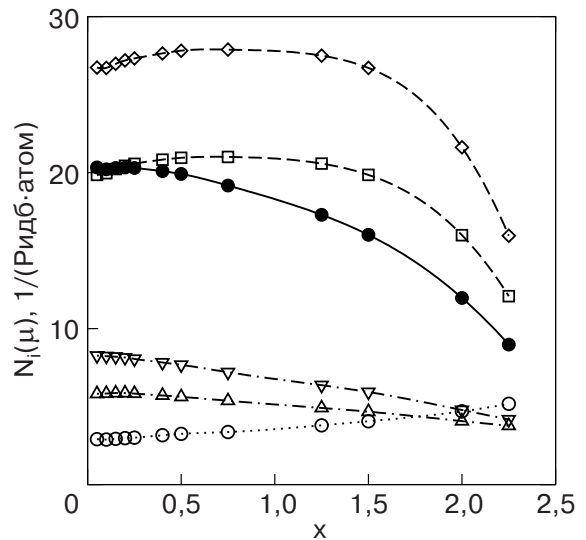


Рис. 7. Концентрационные зависимости локальных плотностей состояний на уровне химпотенциала в сплавах $\text{YNi}_{5-x}\text{Cu}_x$: для атомов Ni в позициях 2c (□) и 3g (◇); для Cu в позициях 2c (△) и 3g (▽); Y в позиции 1a (○), рассчитанные методом KKR-ASA-CPA. Соответствующая полная плотность состояний (на атом) представлена жирной линией (●).

ный вклад Ван Флека в восприимчивость χ_{orb} не рассчитывался в рамках вычислительной схемы KKR-ASA-CPA, и полученная в предыдущем разделе оценка χ_{orb} для соединения YNi_5 ($0,3 \cdot 10^{-3}$ эме/моль, см. табл. 2) только улучшает согласие с экспериментом.

Необходимо учитывать, что система YNi_5 уже близка к стонеровской магнитной нестабильности, и для рассчитанных значений интеграла Stonera I (табл. 2) даже небольшое возрастание $N(E_F)$ (примерно на 16%) привело бы, согласно (1), к спонтанной спиновой поляризации, не наблюдаемой в эксперименте. В этой связи представляется спорным вывод о существенном росте $N(E_F)$ в сплавах $\text{YNi}_{5-x}\text{Cu}_x$ при $x \approx 0,25$ [16]. Возможно, обнаруженное в [16] заметное возрастание коэффициента электронной теплоемкости в $\text{YNi}_{5-x}\text{Cu}_x$ связано с особенностями многочастичного усиления γ в системе с сильными спиновыми флуктуациями [1,2,6,7].

Для соединений (суперячеек) $\text{LaNi}_{5-x}\text{Cu}_x$, соответствующих концентрациям меди $x = 0; 0,333; 0,667$ и $1,0$, были также проведены расчеты зонной структуры и усиленной спиновой восприимчивости $\chi_{\text{Stoner}}(x)$ в рамках метода FP-LMTO. Аналогично расчетам для $\text{YNi}_{5-x}\text{Cu}_x$, затухание электронных состояний в сплавах $\text{LaNi}_{5-x}\text{Cu}_x$ учитывалось в терминах эффективной температуры с $d(k_B T^*)/dx = 4$ мРидб. На рис. 8 видно, что, как и для $\text{YNi}_{5-x}\text{Cu}_x$, результаты расчетов для суперяче-

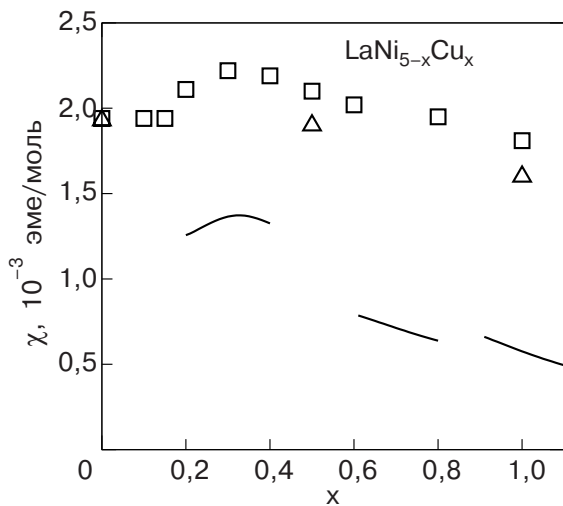


Рис. 8. Концентрационная зависимость магнитной восприимчивости сплавов $\text{LaNi}_{5-x}\text{Cu}_x$. Данные экспериментальных исследований: настоящая работа (□), [8] (△). Сплошные линии — результаты FP-LMTO расчетов для суперячеек.

ек качественно описывают экспериментально наблюдаемое поведение $\chi(x)$ при $x \leq 0,5$, тогда как при более высоком содержании примеси меди имеется расхождение с экспериментом. Трудоемкие расчеты KKR-ASA-CPA для этих сплавов не проводились, поскольку максимум в экспериментальной зависимости $\chi(x)$ для сплавов $\text{LaNi}_{5-x}\text{Cu}_x$ выражен сравнительно слабо.

Если для систем $\text{YNi}_{5-x}\text{Cu}_x$ и $\text{LaNi}_{5-x}\text{Cu}_x$ расчетные значения χ и положение максимума $\chi(x)$ можно считать удовлетворительно согласующимися с данными экспериментов, то для системы $\text{CeNi}_{5-x}\text{Cu}_x$ результаты предпринятых нами FP-LMTO расчетов $\chi(x)$ с данными эксперимента на рис. 1 не согласуются.

5. Заключение

Экспериментальные исследования магнитной восприимчивости сплавов $\text{YNi}_{5-x}\text{Cu}_x$, $\text{LaNi}_{5-x}\text{Cu}_x$ и $\text{CeNi}_{5-x}\text{Cu}_x$ продемонстрировали, что $\chi(x)$ ведет себя немонотонно при добавлении меди и достигает максимума при концентрации $x \approx 0,3$.

Результаты расчетов зонной структуры и магнитной восприимчивости соединений YNi_5 и LaNi_5 согласуются с экспериментальными данными, полученными для этих соединений. Показано, что в этих обменно-усиленных парамагнетиках определяющим является спиновый парамагнетизм, а орбитальный вклад Ван Флека в восприимчивость, χ_{orb} , составляет около 15%.

Расчеты плотностей электронных состояний соединений (суперячеек) $\text{YNi}_{5-x}\text{Cu}_x$ и $\text{LaNi}_{5-x}\text{Cu}_x$ ($0 < x < 1$), проведенные с использованием метода FP-LMTO, позволяют качественно воспроизвести поведение магнитной восприимчивости в данных сплавах в рамках модели Стонера. С учетом «размытия» тонкой структуры $N(E)$ вследствие эффектов примесного рассеяния электронов проводимости, а также наличия орбитального вклада Ван Флека в восприимчивость, результаты расчетов методом FP-LMTO для суперячеек качественно описывают экспериментально наблюдаемое поведение $\chi(x)$ сплавов при $x \leq 0,5$, тогда как при более высоком содержании примеси наблюдается расхождение с экспериментом. Однако в целом результаты расчетов $\chi(x)$ в рамках метода KKR-ASA-CPA находятся в заметно лучшей согласии с экспериментом для $\text{YNi}_{5-x}\text{Cu}_x$. Наши расчеты показывают, что обменно-усиленная спиновая магнитная восприимчивость в сплавах $\text{YNi}_{5-x}\text{Cu}_x$ оказывается чрезвычайно чувствительной к поведению парциальных вкладов Ni и Cu в плотность электронных состояний на уровне Ферми.

В отличие от систем $\text{YNi}_{5-x}\text{Cu}_x$ и $\text{LaNi}_{5-x}\text{Cu}_x$ в рамках используемого в данной работе LDA приближения зонной теории не удалось получить удовлетворительного описания магнитных свойств сплавов $\text{CeNi}_{5-x}\text{Cu}_x$. Возможно, это связано с проявлением флуктуации валентности церия в сплавах $\text{CeNi}_{5-x}\text{Cu}_x$, магнитные свойства которых заслуживают отдельного детального рассмотрения, выходящего за рамки данной работы.

1. J.J.M. Franse and R.J. Radvansky, in: *Ferromagnetic Materials*, Vol. 7, K.H.J. Buschow (ed.), North-Holland, Amsterdam (1993), p. 307.
2. F. Kayzel, *Magnetic and Thermodynamic Properties of RNi_5 Compounds*, Thesis, Amsterdam (1997).
3. D. Gignoux, D. Givord, and A. Del Moral, *Solid State Commun.* **19**, 891 (1976).
4. D. Gignoux, D. Givord, R. Lemaire, and F. Tasset, *J. Less Common Metals* **94**, 1 (1983).
5. L. Nordstrom, M.S.S. Brooks, and B. Johansson, *Phys. Rev.* **B46**, 3458 (1992).
6. E. Burzo, V. Pop, and I. Costina, *J. Magn. Magn. Mater.* **157-158**, 615 (1996).
7. M. Coldea, D. Andreica, M. Bitu, and V. Crisan, *J. Magn. Magn. Mater.* **157-158**, 627 (1996).
8. E. Burzo, S.G. Chiuzaian, L. Chioncel, and M. Neumann, *J. Phys: Condens. Matter* **12**, 5897 (2000).
9. A.G. Kuchin, A.S. Ermolenko, V.I. Khrabrov, G.M. Makarova, and E.V. Belozero, *J. Magn. Magn. Mater.* **159**, 309 (1996).
10. A.C. Ермоленко, *ФНТ* **28**, 1048 (2002).
11. L.T. Tai, B.T. Hang, N.P. Thuy, and T.D. Hien, *J. Magn. Magn. Mater.* **262**, 485 (2003).

12. W.E. Wallace and F. Pourarian, *J. Phys. Chem.* **86**, 4958 (1982).
13. H. Zheng, Y. Wang, and G. Ma, *Europ. Phys. J.* **B29**, 61 (2002).
14. L.G. Hector, Jr., J.F. Herbst, and T.W. Capehart, *J. Alloys Comp.* **353**, 74 (2003).
15. E. Gratz, A. Lindbaum, A.S. Markosyan, and M. Milnera, *J. Magn. Magn. Mater.* **184**, 372 (1998).
16. А.М. Гуревич, В.М. Дмитриев, А.С. Ермоленко, В.Н. Ерошкин, А.Г. Кучин, Н.Н. Пренцлау, А.В. Терехов, *ФНТ* **27**, 896 (2001).
17. T. Suenobu, I. Tanaka, H. Adachi, and G. Adachi, *J. Alloys Comp.* **221**, 200 (1995).
18. J.B. Yang, C.Y. Tai, G.K. Marasinghe, G.D. Waddill, O.A. Pringle, W.J. James, and Y. Kong, *Phys. Rev.* **B63**, 014407 (2000).
19. K.H.J. Buschow, *Rep. Progr. Phys.* **40**, 1179 (1977)
20. H.L. Skriver, *The LMTO Method*, Springer, Berlin (1984).
21. J.M. Wills, O. Eriksson, M. Alouani, and D.L. Price, *Full-Potential LMTO. Total Energy and Force Calculations in Electronic Structure and Physical Properties of Solids*, H. Dreysse (ed.), Springer, Berlin (2000), p. 247.
22. G.E. Grechnev, A.S. Panfilov, I.V. Svechkarev, A. Delin, B. Johansson, J.M. Wills, and O. Eriksson, *J. Magn. Magn. Mater.* **192**, 137 (1999).
23. U. von Barth and L. Hedin, *J. Phys.* **C5**, 1629 (1972).
24. G.E. Grechnev, R. Ahuja, and O. Eriksson, *Phys. Rev.* **B68**, 64414 (2003).
25. P.A. Korzhavyi, A.V. Ruban, I.A. Abrikosov, and H.L. Skriver, *Phys. Rev.* **B51**, 5773 (1995).
26. A.V. Ruban, I.A. Abrikosov, and H.L. Skriver, *Phys. Rev.* **B51**, 12958 (1995).
27. O. Eriksson, M.S.S. Brooks, and B. Johansson, *Phys. Rev.* **B39**, 13115 (1989).
28. I. Kitagava, R. Terao, M. Aoki, and H. Yamada, *J. Phys.: Condens. Matter* **9**, 231 (1997).
29. H. Nakamura, D. Nguyen-Mahn, and D.G. Pettifor, *J. Alloys Comp.* **281**, 81 (1998).
30. A.S. Panfilov, G.E. Grechnev, I.V. Svechkarev, H. Sugawara, H. Sato, and O. Eriksson, *Physica* **B319**, 268 (2002).
31. P.W. Selwood, *Magnetochemistry*, New York, London (1956)
32. S. Nasu, H.H. Neumann, N. Marzouk, R.S. Craig, and W.E. Wallace, *J. Phys. Chem. Solids* **32**, 2779 (1971).
33. T. Takeshita, K.A. Gschneidner, D.K. Thome, and O.D. McMasters, *Phys. Rev.* **B21**, 5636 (1980).
34. A. Bansil, L. Schwartz, and H. Ehrenreich, *Phys. Rev.* **B12**, 2893 (1975).
35. С.А. Воронцов, Д.Г. Долгополов, *ФНТ* **4**, 639 (1978).

The electronic structure and magnetic properties
of $\text{RNi}_{5-x}\text{Cu}_x$ ($R = \text{Y, La, Ce}$) alloys

G.E. Grechnev, A.V. Logosha, I.V. Svechkarev,
A.G. Kuchin, Yu.A. Kulikov, P.A. Korzhavyi,
and O. Eriksson

The electronic structure and magnetic properties of $\text{RNi}_{5-x}\text{Cu}_x$ ($R = \text{Y, La, Ce}$) alloys have been studied. The effect of nickel substitution with copper on band structure features and magnetic susceptibility behavior in these alloys is investigated. The analysis of the electronic states and interactions responsible for the magnetic properties of $\text{RNi}_{5-x}\text{Cu}_x$ alloys is carried out.

Keywords: electronic structure, FP-LMTO, exchange-enhanced paramagnetism.