

Электронная структура соединения PuCoIn_5

А. В. Лукоянов^{+*1)}, А. О. Шориков⁺, М. А. Коротин⁺, В. И. Анисимов⁺⁺

⁺Институт физики металлов им. Михеева УрО РАН, 620137 Екатеринбург, Россия

^{**}Уральский федеральный университет, 620002 Екатеринбург, Россия

Поступила в редакцию 26 января 2015 г.

После переработки 5 Февраля 2015 г.

Электронная структура нового сверхпроводника PuCoIn_5 исследована в рамках метода LDA+U+SO с учетом как сильных электрон-электронных корреляций, так и спин-орбитальной связи $5f$ -электронов актиноидного металла. По сравнению с характеристиками известного сверхпроводника PuCoGa_5 в PuCoIn_5 $5f$ -состояния Pu более локализованы, но с промежуточным типом связи $5f$ -электронов с большим преобладанием LS -типа. Однако при малом объеме, соответствующем объему элементарной ячейки сверхпроводника PuCoGa_5 , электронные и спектральные характеристики PuCoIn_5 близки к таковым для PuCoGa_5 . Показано, что заселенность $3d$ -состояний кобальта в PuCoIn_5 близка к оцененным ранее граничным значениям, обеспечивающим режим оптимального легирования в электронной подсистеме сверхпроводников серии Pu-115.

DOI: 10.7868/S0370274X15060090

1. Введение. Сверхпроводник PuCoGa_5 последнее десятилетие привлекает внимание исследователей в связи с самой высокой для соединений актиноидных элементов критической температурой перехода в сверхпроводящее состояние, $T_c = 18.5 \text{ K}$ [1, 2]. В настоящее время принято считать, что сверхпроводимость в PuCoGa_5 имеет тип d -волны [3], что является результатом необычных электронных свойств системы. В связи с этим данный класс сверхпроводников занимает промежуточное место между сверхпроводниками с тяжелыми фермионами и высокотемпературными купратными сверхпроводниками. Критическая температура для PuCoGa_5 (18.5 K) на порядок выше T_c систем с тяжелыми фермионами класса 115 на основе урана или церия, что мотивирует дальнейшие исследования сверхпроводников на основе плутония [3].

Вместе с тем попытки увеличить или даже воспроизвести критическую температуру около 20 K в изоструктурных соединениях семейства Pu-115 на сегодняшний день не увенчались успехом. Соединение на основе галлия PuRhGa_5 с близкой критической температурой $T_c = 8.5 \text{ K}$ [4] было найдено практически сразу. Позднее было обнаружено, что в легированном железом или никелем сплаве $\text{Pu}(\text{Co}_x\text{M}_{1-x})\text{Ga}_5$ критическая температура ближе к рекордной величине для PuCoGa_5 [5], но сверхпроводимость присутствует до концентраций примесей за-

мещения меньше 10–20%. Так, были получены значения критической температуры 13.5, 10.0 и 16.4 K для легирования 10 и 20% Fe и 10% Ni [5]. В случае же легирования кобальта изоэлектронным элементом родием замещение Co на 50 и 90% Rh понижает критическую температуру перехода в сверхпроводящее состояние до 15.5 и 10.2 K соответственно [3]. Эти данные показывают, что число электронов в системе существенно для возникновения сверхпроводимости в Pu-115.

Вместе с тем замещение кобальта изоэлектронным ионом не гарантирует сохранения сверхпроводимости в PuCoGa_5 . Иридий имеет электронную конфигурацию $5d^7$, т.е. является изоэлектронным аналогом ионов Co и Rh. Однако эксперименты, проведенные даже с приложением давления до 9.5 ГПа, не обнаружили никаких признаков сверхпроводимости в PuIrGa_5 до 1.4 K [6]. В работе [7] было высказано предположение о том, что хотя общее число электронов в системе совпадает со сверхпроводящими аналогами, из-за отличия параметров кристаллической структуры (и, как следствие, гибридизации электронных состояний) заселенность d -электронной подсистемы переходного металла ниже значений, характеризующих режим оптимального легирования.

В новом сверхпроводнике PuCoIn_5 на основе индия была обнаружена сверхпроводимость до $T_c = 2.5 \text{ K}$ [8]. Вместе с тем значительная величина коэффициента Зоммерфельда, $\gamma = 200 \text{ мДж}/(\text{моль} \cdot \text{K}^2)$, показывает присут-

¹⁾e-mail: lukoyanov@imp.uran.ru

стве в PuCoIn_5 электронных корреляций [8]. Экспериментальные данные по ядерному квадрупольному резонансу подтвердили d -волновой тип сверхпроводимости в PuCoIn_5 [9]. Однако причина уменьшения критической температуры при замене Ga на In почти на порядок до сих пор не ясна [8]. Исследования зонной структуры [10, 11] и рентгеновская фотоэмиссия [12] показали чуть большую локализацию $5f$ -состояний Pu в данном соединении по сравнению с PuCoGa_5 . Кроме того, объем элементарной ячейки PuCoIn_5 на 28% больше [8], чем PuCoGa_5 . Рассмотрение влияния данного фактора на характеристики PuCoIn_5 представляет особый интерес.

В настоящей работе исследуются особенности электронной структуры PuCoIn_5 при нормальных условиях, а также в объеме, соответствующем объему элементарной ячейки сверхпроводника PuCoGa_5 . Проводится сравнение характеристик данных соединений.

2. Методы исследования. При расчете электронной структуры применялся метод LDA+U+SO [13], в котором последовательно учитываются кулоновское взаимодействие и спин-орбитальная связь $5f$ -электронов, а задача решается в полной матричной форме. В данном методе впервые были получены корректное немагнитное решение для металлического плутония без примесей, а также величины магнитных моментов для целого ряда соединений плутония в хорошем согласии с экспериментом [13]. Самосогласованные функции Грина из метода LDA+U+SO использовались в рамках многозонной модели проводимости для расчета температурной зависимости электросопротивления при нормальных условиях и под давлением [14, 15].

При анализе типа связи и электронной конфигурации иона плутония следует учитывать, что в $5f$ -оболочке плутония реализуется промежуточный тип связи [16], а не jj или LS , с флуктуациями между несколькими валентными состояниями [17, 18]. Связь Рассела–Саундерса (LS -связь) реализуется в случае, когда спин-орбитальное взаимодействие значительно слабее прямого кулоновского и обменного взаимодействий, а спиновые и орбитальные моменты электронов складываются в спин S и орбитальный момент L иона соответственно. В противоположном пределе (jj -связь) сильное спин-орбитальное взаимодействие приводит к формированию полного момента каждого электрона j , который складывается в полный момент иона J . В актиноидных элементах спин-орбитальное взаимодействие конкурирует по силе с обменным взаимодействием, что приводит

к реализации промежуточного типа связи, а не одного из предельных случаев (jj - или LS -связи) [16].

Близость промежуточного типа связи к jj - или LS -связи иона плутония можно оценить с помощью рассчитанных в LDA+U+SO величин спина (S), орбитального (L) и полного (J) моментов $5f$. Для этого нужно учесть тот факт, что величины полного момента для чистых связей jj и LS совпадают ($J = 2.5$ для f^5 или $J = 0$ для f^6). Тогда электронную конфигурацию иона плутония в соединении PuCoIn_5 можно представить как смешанное состояние $(1-x)f^6 + xf^5$. Поскольку каждая из конфигураций характеризуется своими значениями S и L (например, для конфигурации f^6 $S = 3$ и $L = 3$ в схеме связи LS и равны нулю в схеме связи jj), рассчитанное значение полного момента можно представить как $J = 2.5x + 0(1-x)$. В данном соотношении рассчитанный полный момент иона плутония представляется в виде линейной комбинации значений полного момента J для электронных конфигураций f^5 ($J = 2.5$) и f^6 ($J = 0$).

При этом схема промежуточной связи упрощенно представляется как смесь вкладов jj - и LS -связи с соответствующим весом:

$$L = x[2.86y + 5(1-y)] + (1-x)[0y + 3(1-y)],$$

$$S = x[0.36y + 2.5(1-y)] + (1-x)[0y + 3(1-y)].$$

С использованием величин L и S , рассчитанных в рамках метода LDA+U+SO, записанная выше система трех уравнений позволяет оценить близость промежуточной связи к типу jj (y) или LS ($1-y$). Необходимость введения дополнительной переменной y даже при рассмотрении только предельных типов связи (LS и jj) возникает из-за необходимости учета возможности реализации каждого из них для каждой из рассматриваемых электронных конфигураций, f^5 или f^6 . Величина эффективного парамагнитного момента из зависимости магнитной восприимчивости, подчиняющейся закону Кюри–Вейса, вычисляется как $\mu_{\text{eff}} = g_{\text{eff}}\sqrt{J(J+1)}\mu_B$ – эффективный фактор Ланде g определяется с учетом типа связи.

В данной работе расчеты проводились для PuCoIn_5 при нормальных условиях для параметров кристаллической структуры из работы [8], а также в объеме, соответствующем объему элементарной ячейки сверхпроводника PuCoGa_5 в тетрагональной структуре $P4/mmm$ [1]. Учитывались сильные электронные корреляции для $5f$ -оболочки плутония для значений параметров прямого (U) и обменного (J_H) кулоновского взаимодействия, вычисленных с

помощью процедуры сверхячейки [19]. Были получены величины $U = 4 \text{ эВ}$ и $J_H = 0.48 \text{ эВ}$ аналогично значениям в PuCoGa_5 .

3. Результаты. Полные и парциальные плотности состояний LDA+U+SO соединения PuCoIn_5 при нормальных условиях, а также в объеме, соответствующем объему элементарной ячейки сверхпроводника PuCoGa_5 , в сравнении с последним приведены на рис. 1. Состояния $3d$ -зоны кобальта располага-

ность состояний на уровне Ферми уменьшается, что ведет к увеличению вкладов от электронных состояний Ga или In и Co на уровне Ферми. Сравнение плотностей состояний свидетельствует о более узких $5f$ -подзонах Pu в PuCoIn_5 , что соответствует более локализованному характеру электронных состояний. Это вполне объяснимо с учетом на 28% большего объема элементарной ячейки. Парциальные $5f$ -состояния плутония с $j = 5/2$ и $7/2$ более отчетливо показывают меньшую ширину этих подзон в PuCoIn_5 при нормальных условиях и их уширение в малом объеме элементарной ячейки (см. рис. 2). В целом со-

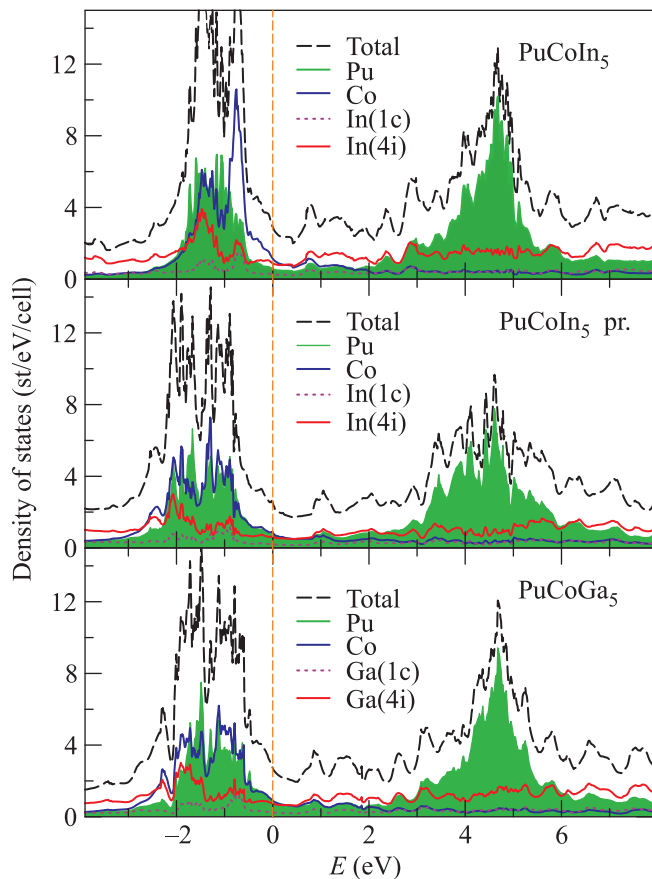


Рис. 1. Полные и парциальные плотности электронных состояний PuCoIn_5 при нормальных условиях и в меньшем объеме кристаллической ячейки PuCoGa_5 (pr.) в сравнении с плотностями состояний PuCoGa_5 [7], вычисленные методом LDA+U+SO. Плотности состояний плутония показаны затемненной областью. Энергия Ферми соответствует нулю энергии

ются ниже уровня Ферми по энергии и дают небольшой вклад в плотность состояний на уровне Ферми. Электронные состояния Co и Ga на уровне Ферми в PuCoGa_5 примерно одинаковы.

Учет кулоновского взаимодействия в плутонии приводит к увеличению расстояния между центрами тяжести подзон с $j = 7/2$ и $5/2$ его $5f$ -состояний плутония до величины 6–7 эВ. При этом полная плот-

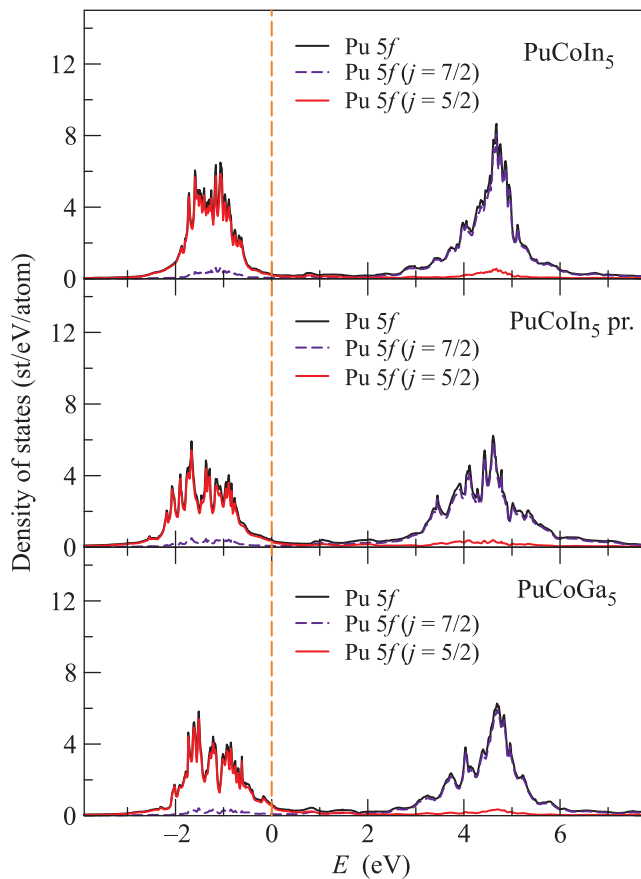


Рис. 2. Парциальные $5f$ -плотности электронных состояний PuCoIn_5 при нормальных условиях и в меньшем объеме кристаллической ячейки PuCoGa_5 (давл.) в сравнении с плотностями состояний PuCoGa_5 . Все плотности состояний получены в рамках метода LDA+U+SO. Энергия Ферми соответствует нулю энергии

стояния всех ионов соединения сильно гибридизованы, что и приводит к изменению электронной структуры при замене галлия на индий.

Вычисленные с помощью метода LDA+U+SO электронные конфигурации PuCoIn_5 при нормаль-

Рассчитанные в рамках метода LDA+U+SO характеристики магнитного состояния ионов плутония*)

Соединение	S	L	J	$f^5, \%$	$f^6, \%$	$jj, \%$	$LS, \%$	$n(d)$
PuCoIn ₅	1.34	1.48	0.14	6	94	55	45	7.89
PuCoIn ₅ (давл.)	1.36	1.62	0.26	10	90	55	45	7.98
PuCoGa ₅	1.21	1.50	0.29	12	88	60	40	7.80

*)Вычисленные значения для спина (S), орбитального (L), полного (J) моментов, оценка электронных конфигураций и типа связи (jj и LS), заселенность $3d$ -оболочки иона кобальта в PuCoIn₅ при нормальных условиях и в меньшем объеме кристаллической ячейки PuCoGa₅ (давл.) в сравнении с данными для PuCoGa₅ [7].

ных условиях, а также в сжатом объеме, соответствующем объему элементарной ячейки сверхпроводника PuCoGa₅, в сравнении с последним представлены в таблице. В расчетах для PuCoIn₅ была получена конфигурация со значениями спина $S = 1.34$, орбитального момента $L = 1.48$ и полного момента $J = 0.14$ для иона плутония. Соответствующие значения для PuCoGa₅ дают чуть больший полный момент, $J = 0.29$. Данная величина практически достигается в случае расчета для малого объема ячейки.

Анализ полученных данных показал, что электронная конфигурация ионов плутония в PuCoIn₅ при нормальных условиях близка к f^6 (94%) с небольшой долей f^5 -состояний, а в объеме, соответствующем объему элементарной ячейки сверхпроводника PuCoGa₅, ее доля составляет 90%. Как показывают дополнительные оценки вклада f^4 -конфигурации ($J = 4$) при описанном анализе электронной конфигурации, небольшая величина полного момента в PuCoIn₅ приводит к тому, что доля данной конфигурации составляет менее 3%.

В обоих соединениях тип связи в $5f$ -оболочке Pu можно охарактеризовать как промежуточный с небольшим преобладанием jj -типа (55–60%). Данный результат подтверждается анализом матриц заселенности $5f$ -состояний Pu, в которых наибольшие значения недиагональных элементов в базисах LS - и jj -связи достаточно велики и сопоставимы по величине, что также свидетельствует о промежуточном типе связи, реализующемся в данных соединениях.

Эффективный магнитный момент плутония в PuCoGa₅, вычисленный из закона Кюри–Вейса, в предположении чистой jj - и LS -связи можно оценить (используя соответствующие значения фактора Ланде, $g_{jj} = 6/7$ и $g_{LS} = 2/7$) как 0.52 и 0.38 μ_B [7].

Аналогично в соединении PuCoIn₅ эффективный магнитный момент, вычисленный из закона Кюри–Вейса, в случаях чистой jj - и LS -связи составляет 0.34 и 0.11 μ_B , что несколько меньше, чем в PuCoGa₅. Эффективный магнитный момент плуто-

ния в PuCoIn₅ в меньшем объеме кристаллической ячейки, соответствующем объему PuCoGa₅, вычисленный из закона Кюри–Вейса, в предположении чистой jj - и LS -связи можно оценить как 0.49 и 0.16 μ_B соответственно.

Рассчитанная в рамках метода LDA+U+SO заселенность $5f$ -оболочки ионов плутония во всех рассмотренных соединениях плутония оказалась одинаковой и составила 5.7 электронов. Таким образом, магнитное состояние ионов плутония в PuCoIn₅ при нормальных условиях, а также в объеме, соответствующем объему элементарной ячейки сверхпроводника PuCoGa₅, изменяется незначительно. В то же время заселенность $3d$ -оболочки переходного металла меняется (см. последний столбец таблицы). Как уже обсуждалось ранее [7], поскольку в экспериментах сверхпроводимость в PuCoGa₅ сохраняется при легировании до 10% никелем и 20% железом, то можно качественно оценить величину оптимального числа d -электронов переходного металла из результатов первопринципных расчетов.

В случае сверхпроводника PuCoGa₅ заселенность $3d$ -оболочки кобальта составляет 7.80 электронов. Тогда для случая 10-процентного легирования никелем состав Pu(Co_{0.9}Ni_{0.1})Ga₅ должен характеризоваться заселенностью $3d$ -электронной подсистемы 7.89 электронов, а для соединения с 20-процентным замещением железом Pu(Co_{0.8}Fe_{0.2})Ga₅ заселенность составит 7.60 электронов. Вероятно, указанные величины определяют интервал значений заселенности $3d$ -подсистемы, который характеризует оптимальный уровень легирования для появления сверхпроводимости.

В PuCoIn₅ при нормальных условиях заселенность $3d$ -оболочки кобальта составляет 7.89 электронов (7.98 электронов в случае PuCoIn₅ под давлением), что соответствует заселенности граничной сверхпроводниковой композиции Pu(Co_{0.9}Ni_{0.1})Ga₅. Тогда в качестве возможного способа уменьшения числа электронов в $3d$ -подсистеме в PuCoIn₅ при

нормальных условиях можно предложить легирование ионами железа в позиции кобальта. Можно предположить, что 10% Fe (состав $\text{Pu}(\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{0.1})\text{Ga}_5$) даст заселенность, близкую к PuCoGa_5 .

4. Выводы. В данной работе проведены расчеты электронной структуры нового сверхпроводника, PuCoIn_5 , с учетом сильных электронных корреляций и спин-орбитальной связи в $5f$ -оболочке плутония. Рассмотрены особенности электронной структуры, типа связи, электронной конфигурации иона плутония в PuCoIn_5 при нормальных условиях, а также в объеме, соответствующем объему элементарной ячейки сверхпроводника PuCoGa_5 . При нормальном объеме ячейки $\text{Pu } 5f$ -состояния в PuCoIn_5 более локализованы, а при малом объеме электронные и спектральные характеристики близки к таковым в PuCoGa_5 . Показано, что заселенность $3d$ -состояний кобальта в PuCoIn_5 при нормальном объеме близка к оцененному ранее граничному значению, обеспечивающему режим оптимального легирования в электронной подсистеме сверхпроводников серии Pu-115. Это согласуется с низкой критической температурой данного соединения. При малом объеме особенности гибридизации с состояниями индия приводят к большей заселенности $3d$ -оболочки кобальта.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект # 14-22-00004).

1. J. L. Sarrao, L. A. Morales, J. D. Thompson, B. L. Scott, G. R. Stewart, F. Wastin, J. Rebizant, P. Boulet, E. Colineau, and G. H. Lander, *Nature* **420**, 297 (2002).
2. N. J. Curro, T. Caldwell, E. D. Bauer, L. A. Morales, M. J. Graf, Y. Bang, A. V. Balatsky, J. D. Thompson, and J. L. Sarrao, *Nature* **434**, 622 (2005).
3. C. Pfeleiderer, *Rev. Mod. Phys.* **81**, 1551 (2009).
4. F. Wastin, P. Boulet, J. Rebizant, E. Colineau, and G. H. Lander, *J. Phys.: Cond. Matt.* **15**, S2279 (2003).
5. P. Boulet, E. Colineau, F. Wastin, J. Rebizant, P. Javorsky, G. H. Lander, and J. D. Thompson, *Phys. Rev. B* **72**, 104508 (2005).
6. J.-C. Griveau, P. Boulet, E. Colineau, F. Wastin, and J. Rebizant, *Physica B: Cond. Matt.* **359–361**, 1093 (2005).
7. А. В. Лукоянов, А. О. Шориков, В. И. Анисимов, В. В. Дремов, *Письма в ЖЭТФ* **96**, № 7, 499 (2012).
8. E. D. Bauer, M. M. Altarawneh, P. H. Tobash, K. Gofryk, O. E. Ayala-Valenzuela, J. N. Mitchell, R. D. McDonald, C. H. Mielke, F. Ronning, J.-C. Griveau, E. Colineau, R. Eloirdi, R. Caciuffo, B. L. Scott, O. Janka, S. M. Kauzlarich, and J. D. Thompson, *J. Phys.: Cond. Matt.* **24**, 052206 (2012).
9. G. Koutroulakis, H. Yasuoka, H. Chudo, P. H. Tobash, J. N. Mitchell, E. D. Bauer, and J. D. Thompson, *New J. Phys.* **16**, 053019 (2014).
10. F. Ronning, J.-X. Zhu, T. Das, M. J. Graf, R. C. Albers, H. B. Rhee, and W. E. Pickett, *J. Phys.: Cond. Matt.* **24**, 294206 (2012).
11. J.-X. Zhu, P. H. Tobash, E. D. Bauer, F. Ronning, B. L. Scott, K. Haule, G. Kotliar, R. C. Albers, and J. M. Wills, *EPL* **97**, 57001 (2012).
12. C. H. Booth, S. A. Medling, Y. Jiang, E. D. Bauer, P. H. Tobash, J. N. Mitchell, D. K. Veirs, M. A. Wall, P. G. Allen, J. J. Kas, D. Sokaras, D. Nordlund, and T.-C. Weng, *J. Elec. Spec. Rel. Phen.* **194**, 57 (2014).
13. А. О. Шориков, А. В. Лукоянов, М. А. Коротин, and V. I. Anisimov, *Phys. Rev. B* **72**, 024458 (2005).
14. A. V. Lukoyanov, A. O. Shorikov, V. B. Bystrushkin, A. A. Dyachenko, L. R. Kabirova, Yu. Yu. Tsiovkin, A. A. Povzner, V. V. Dremov, M. A. Korotin, and V. I. Anisimov, *J. Phys.: Cond. Mat.* **22**, 495501 (2010).
15. Yu. Yu. Tsiovkin, A. V. Lukoyanov, A. O. Shorikov, L. Yu. Tsiovkina, A. A. Dyachenko, V. B. Bystrushkin, M. A. Korotin, V. I. Anisimov, and V. V. Dremov, *J. Nucl. Mater.* **413**, 41 (2011).
16. K. T. Moore and G. van der Laan, *Rev. Mod. Phys.* **81**, 235 (2009).
17. Е. С. Клементьев, А. В. Мирмельштейн, *ЖЭТФ* **136**, 148 (2009).
18. А. В. Мирмельштейн, Е. С. Клементьев, О. В. Кербель, *Письма в ЖЭТФ* **90**(6), 531 (2009).
19. V. I. Anisimov and O. Gunnarsson, *Phys. Rev. B* **43**, 7570 (1991).