

Влияние давления на магнитные свойства соединений YNi_5 , LaNi_5 и CeNi_5

Г.Е. Гречнев, А.В. Логоша, А.С. Панфилов

*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

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

А.Н. Васильев

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, г. Москва, 119899, Россия

Статья поступила в редакцию 4 июня 2010 г.

Проведено исследование влияния давления на электронную структуру и магнитные свойства соединений YNi_5 , LaNi_5 и CeNi_5 . Для этих систем установлены высокие значения магнитообъемного эффекта для магнитной восприимчивости χ в области низких температур, $d \ln \chi / d \ln V \approx 4-7$. Данные экспериментов и результаты расчетов «из первых принципов» электронной структуры и парамагнитных вкладов в восприимчивость указывают на близость соединений YNi_5 , LaNi_5 и CeNi_5 к квантовой критической точке. Установлено, что в этих обменно-усиленных парамагнетиках орбитальный вклад Ван Флека в магнитную восприимчивость составляет 15–20% и должен учитываться при описании экспериментальных значений χ и $d \ln \chi / d \ln V$. Результаты расчетов индуцированных магнитным полем моментов для атомов в элементарной ячейке YNi_5 демонстрируют неоднородное распределение плотности намагниченности и нетривиальную конкуренцию спиновых и орбитальных моментов.

Проведено дослідження впливу тиску на електронну структуру і магнітні властивості сполук YNi_5 , LaNi_5 і CeNi_5 . Для цих систем встановлено високі значення магнітооб'ємного ефекту для магнітної сприйнятливості χ в області низьких температур, $d \ln \chi / d \ln V \approx 4-7$. Дані експериментів і результати розрахунків «з перших принципів» електронної структури і парамагнітних вкладів в сприйнятливості вказують на близькість сполук YNi_5 , LaNi_5 і CeNi_5 до квантової критичної точки. Встановлено, що в цих обмінно-посилених парамагнетиках орбітальний вклад Ван Флека в магнітну сприйнятливості складає 15–20% і повинен враховуватися при описі експериментальних значень χ та $d \ln \chi / d \ln V$. Результати розрахунків індукованих магнітним полем моментів для атомів в елементарній комірці YNi_5 демонструють неоднорідний розподіл щільності намагніченості і нетривіальну конкуренцію спинових та орбітальних моментів.

PACS: **71.20.-b** Плотность электронных состояний и зонная структура кристаллических твердых тел;
75.10.Lp Зонные и странствующие модели;
75.20.En Металлы и сплавы;
75.80.+q Магнитомеханические эффекты, магнитострикция.

Ключевые слова: обменно-усиленный парамагнетизм, магнитообъемный эффект, электронная структура, квантовая критическая точка.

Введение

Соединения типа RNi_5 , где R — редкоземельный (РЗМ) элемент, или же трехвалентный переходной металл (Y или La), отличаются большим разнообра-

ем интересных физических свойств и магнитных характеристик [1,2]. В последние годы соединения RNi_5 широко применяются для изготовления портативных аккумуляторов на основе (Ni-M-H), которые исполь-

зуются в мобильных устройствах из-за их высокой энергетической плотности, длительного цикла работы, а также отсутствия в них кадмия и других токсичных металлов [3,4]. Система LaNi_5 представляется перспективной для хранения водорода, поскольку элементарная ячейка соединения может принять до 7 атомов водорода [2–4]. Большой интерес представляют свойства сплавов $\text{CeNi}_{5-x}\text{Cu}_x$, в которых возможно проявление флуктуации валентности церия [5–7].

Магнитные свойства соединений YNi_5 , LaNi_5 и CeNi_5 изучались в работах [6,8–13]. Было установлено, что эти соединения являются обменно-усиленными парамагнетиками Паули. Однако использование известного приближения Стонера не позволило удовлетворительно описать поведение магнитной восприимчивости в этих системах [10,12,13].

В настоящее время обменно-усиленные парамагнетики и слабые зонные ферромагнетики вызывают большой интерес в связи с изучением систем, близких к так называемой квантовой критической точке (QCP, [14,15]). Фазовые переходы в QCP — результат нетепловых квантовых флуктуаций и в чистом виде наблюдаются при $T = 0$ К, хотя их влияние может распространяться и на область конечных температур. К системам близким к QCP относится ряд соединений переходных металлов, в частности TiCo , Ni_3Al , Ni_3Ga , ZrZn_2 , TiBe_2 , MnSi , YCo_2 , а также некоторые системы на основе церия и урана. Для некоторых из таких систем характерно нефермижидкостное состояние, при котором энергия Ферми уже не является основным масштабирующим энергетическим параметром, а эту роль выполняет абсолютная температура. В этих объектах возможно проявление метамагнитных переходов, а также необычной сверхпроводимости, в ряде случаев сосуществующей с ферромагнетизмом. Предполагается, что новые сверхпроводящие соединения на основе железа ($\text{RFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$, $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$, LiFeAs , $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$) также близки к QCP [16,17].

Особый интерес представляет изучение магнитообъемных эффектов, позволяющих исследовать изменения магнитного состояния в окрестности QCP. Для описания свойств таких систем предложены феноменологические модели [14], однако открытыми остаются проблемы построения последовательной микроскопической теории, а также вопрос о границах применимости теории функционала плотности (DFT) в условиях близости к QCP [15].

В настоящей работе проведено комплексное исследование влияния давления на электронную структуру и магнитные свойства соединений YNi_5 , LaNi_5 и CeNi_5 . Это исследование включало измерение магнитной восприимчивости исследуемых систем, в том числе магнитообъемные эффекты, а также расчеты из первых принципов их электронной структуры и магнитных характеристик.

В ходе расчетов электронной структуры вычислены доминирующие вклады в магнитную восприимчивость: обменно-усиленный спиновый парамагнетизм и орбитальный парамагнетизм Ван Флека. При этом варьировался объем элементарной ячейки соединений RNi_5 , что дало возможность сопоставления с данными экспериментов под давлением и анализа природы магнетизма этих систем в условиях близости к QCP. (Здесь и далее для простоты используется обозначение RNi_5 , хотя из исследуемых нами систем только CeNi_5 формально можно отнести к редкоземельным соединениям.)

1. Детали экспериментальных исследований и результаты измерений

Образцы соединений RNi_5 ($R = \text{Y}, \text{La}, \text{Ce}$) приготовлены сплавлением в индукционной печи исходных компонент в тигле из оксида алюминия в аргонной атмосфере. Все образцы гомогенизировались при 1100°C в течение восьми часов и имели однофазную структуру типа CaCu_5 , что подтверждается данными рентгеноструктурных исследований. Для соединения с La однофазная структура была достигнута при частичном (около 3%) замещении атомов никеля медью. Для аттестации магнитных свойств образцов проведены измерения их магнитной восприимчивости χ в интервале температур $4,2\text{--}300$ К с помощью метода Фарадея. Приведенные на рис. 1 экспериментальные зависимости $\chi(T)$ для YNi_5 и CeNi_5 , скорректированные на наличие в исследованных образцах небольшого количества ферромагнитных примесей (предположительно никеля), находятся в хорошем согласии с известными литературными данными. Аналогичные данные для сплава $\text{La}(\text{Ni}_{0,97}\text{Cu}_{0,03})_5$, полученные нами для фиксированных температур $77,3$ и 300 К, находятся в разумном согласии с приведенными на рис. 1 литературными данными [12] для соединения LaNi_5 .

Измерение восприимчивости χ под давлением P до 2 кбар проведены при фиксированных температурах

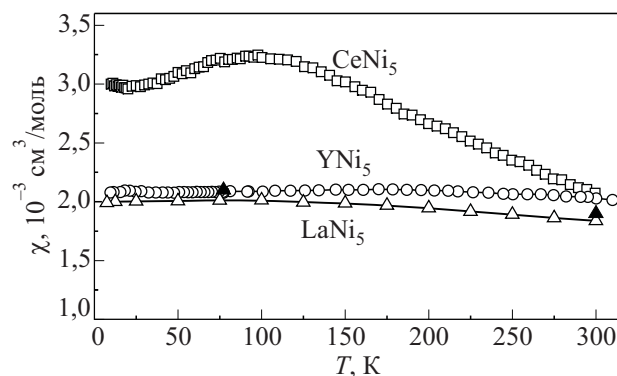


Рис. 1. Температурные зависимости магнитной восприимчивости соединений RNi_5 (данные для LaNi_5 : Δ — из работы [12], \blacktriangle — данная работа).

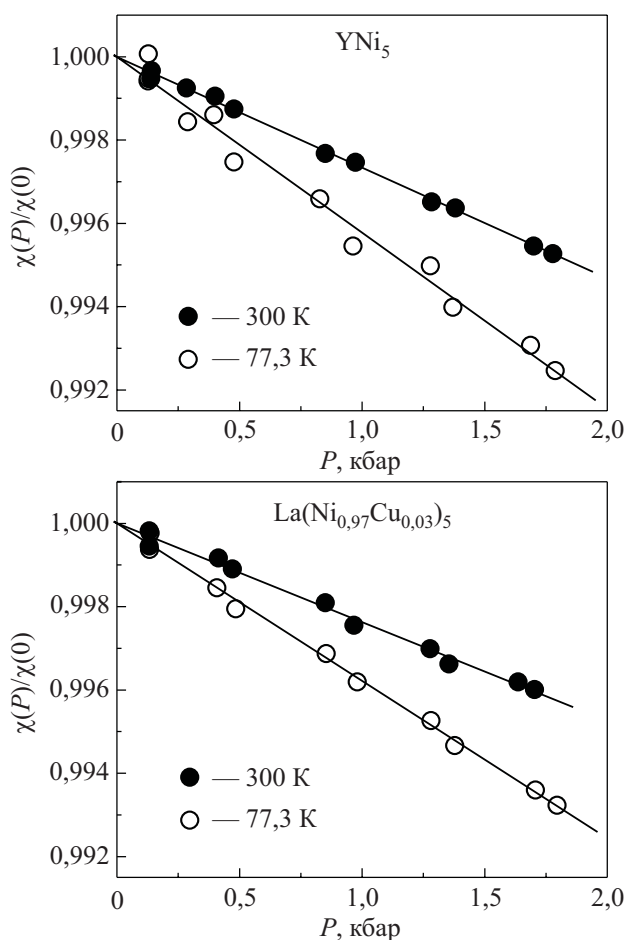


Рис. 2. Зависимости от давления магнитных восприимчивостей YNi_5 и $La(Ni_{0,97}Cu_{0,03})_5$, нормированных на значение при нулевом давлении.

$T = 77,3$ и 300 К с помощью маятникового магнитометра, размещенного внутри камеры высокого давления [18], в магнитном поле $1,7$ Тл. В качестве передающей давление среды применялся газообразный

Таблица 1. Измеряемые значения магнитной восприимчивости χ (10^{-3} см³/моль) и ее барической производной $d\chi/dP$ (Мбар⁻¹) в соединениях RNi_5 вместе с соответствующими значениями этих величин с учетом их коррекции на вклад ферромагнитных примесей, χ_0 и $d \ln \chi_0 / dP$, для температур $77,3$ и 300 К (детали см. в тексте)

Параметр	T, К	CeNi ₅	YNi ₅	La(Ni _{0,97} Cu _{0,03}) ₅
χ	77,3	3,58	2,11	2,57
	300	2,41	2,04	2,10
$-d\chi/dP$	77,3	$2,5 \pm 0,2$	$4,2 \pm 0,3$	$3,8 \pm 0,3$
	300	$1,7 \pm 0,2$	$2,7 \pm 0,2$	$2,4 \pm 0,2$
χ_0	77,3	3,22	2,07	2,10
	300	2,10	2,02	1,90
$-d \ln \chi_0 / dP$	77,3	$2,8 \pm 0,2$	$4,3 \pm 0,3$	$4,6 \pm 0,3$
	300	$2,0 \pm 0,2$	$2,7 \pm 0,2$	$2,6 \pm 0,2$

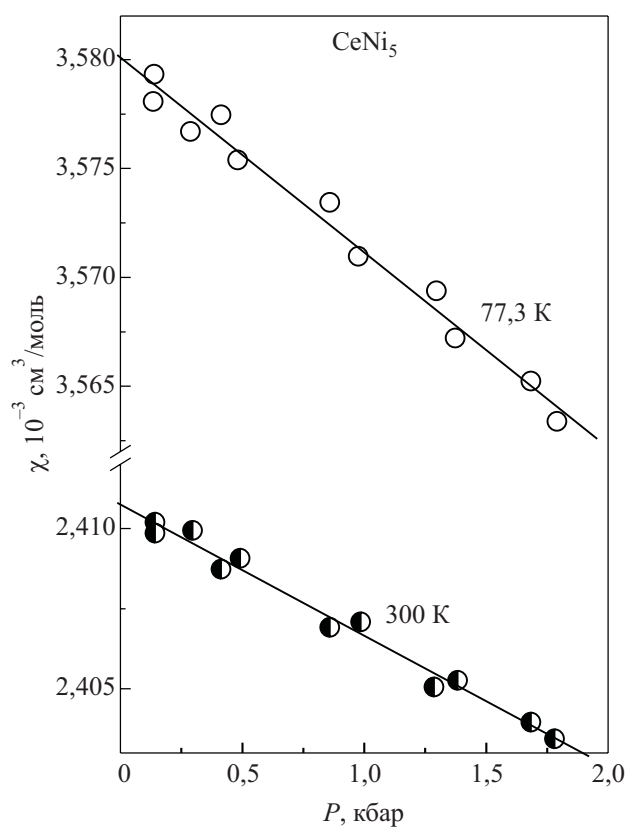


Рис. 3. Зависимость от давления магнитной восприимчивости $CeNi_5$.

гелий. Относительная погрешность измерений не превышала $0,05\%$. Экспериментальные зависимости $\chi(P)$ исследуемых соединений приведены на рис. 2, 3 и демонстрируют, в пределах погрешностей, линейный характер эффекта давления.

Соответствующие значения барических производных $d \ln \chi / dP$ представлены в табл. 1. Здесь же приведены измеряемые в поле $H = 1,7$ Тл при $P = 0$ значения восприимчивости χ , а также скорректированные на примесный вклад значения собственной восприимчивости χ_0 и соответствующие уточненные значения барических производных $d \ln \chi_0 / dP \simeq (\chi / \chi_0) d \ln \chi / dP$. Последние получены в предположении слабой зависимости от давления вклада ферромагнитных примесей, вытекающего из малости наблюдаемых эффектов давления в магнитных моментах насыщения ферромагнитных $3d$ -металлов [19].

2. Детали расчетов электронной структуры и магнитной восприимчивости

Соединения RNi_5 кристаллизуются в гексагональную структуру типа $CaCu_5$ (рис. 4) с шестью атомами в элементарной ячейке и двумя неэквивалентными типами атомов Ni, занимающих различающиеся по симметрии позиции $2c$ и $3g$.

В настоящей работе электронная структура соединений YNi_5 , $LaNi_5$ и $CeNi_5$ рассчитывалась в рамках

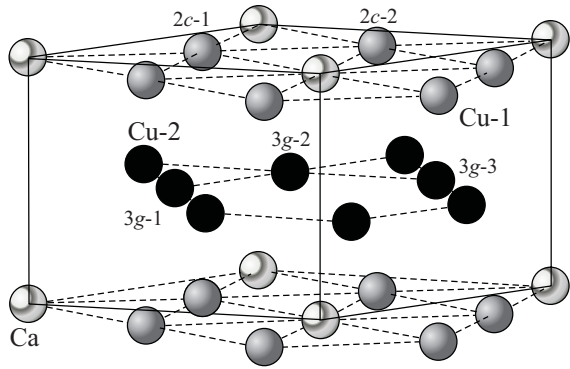


Рис. 4. Кристаллическая структура типа CaCu₅.

приближения DFT с использованием как релятивистского метода LMTO с полным потенциалом (FP-LMTO) [20], так и приближения атомных сфер (LMTO-ASA) [21]. Обменно-корреляционный потенциал учитывался в приближении локальной плотности (LDA) согласно [22]. Максимальное значение орбитального квантового числа l принималось: $l_{\max} = 2$ для Y и Ni и $l_{\max} = 3$ для La и Ce. В зонный расчет включены полуостовные 4*p*-состояния Y, а также 5*p*-состояния La и Ce.

Спиновый и орбитальный вклады в магнитную восприимчивость исследуемых соединений определялись путем включения в гамильтониан метода FP-LMTO оператора Зеемана, $H_Z = \mathbf{B} \cdot (2\mathbf{s} + \mathbf{l})$. Это позволило в ходе релятивистских спин-поляризованных зонных расчетов вычислить из первых принципов индуцированные внешним магнитным полем \mathbf{B} спиновый и орбитальный магнитные 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 [23,24]). Заметим, что в ходе этих расчетов непосредственно учитывалось влияние эффектов обмена и корреляции на магнитную восприимчивость.

В рамках модели Stonera парамагнитная спиновая восприимчивость Паули χ_P усилена обменным взаимодействием и может быть представлена в виде

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

где $\chi_P = \mu_B^2 N(E_F)$, S — фактор усиления Stonera. Интеграл Stonera I , описывающий обменно-корреляционное взаимодействие электронов проводимости, может быть выражен в терминах вычисляемых параметров электронной структуры [25]:

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

Здесь $N(E_F)$ — полная плотность электронных состояний на уровне Ферми, $N_{ql}(E_F)$ — парциальная плотность электронных состояний для атома q в эле-

ментарной ячейке, $J_{ql'l'}$ — 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 [22].

С целью анализа влияния давления на магнитные свойства соединений YNi₅, LaNi₅ и CeNi₅ проведены расчеты электронной структуры и магнитной восприимчивости для ряда значений параметра гексагональной решетки a в окрестности соответствующих значений a_{exp} . При этом значения c/a были зафиксированы на уровне экспериментальных для каждого из соединений.

Для определения модулей всестороннего сжатия B в исследуемых соединениях были рассчитаны соответствующие уравнения состояния $E_{\text{tot}}(V)$ и затем проведены параметризации $E_{\text{tot}}(V)$ с использованием уравнения Мурнагана [26]:

$$E_{\text{tot}}(V) = E_0 + \frac{BV_0}{B'} \left(\frac{(V_0/V)^{B'-1}}{B'-1} + \frac{V}{V_0} - \frac{B'}{B'-1} \right), \quad (4)$$

где $B = B(V_0)$. Уравнение Мурнагана основано на предположении, что производная упругого модуля всестороннего сжатия по давлению, B' , является константой.

3. Электронная структура и магнитные свойства

Рассчитанные в широком интервале энергий плотности электронных состояний DOS для систем RNi₅ (R = Y, La, Ce) представлены на рис. 5. Здесь приведены полные плотности электронных состояний, а также

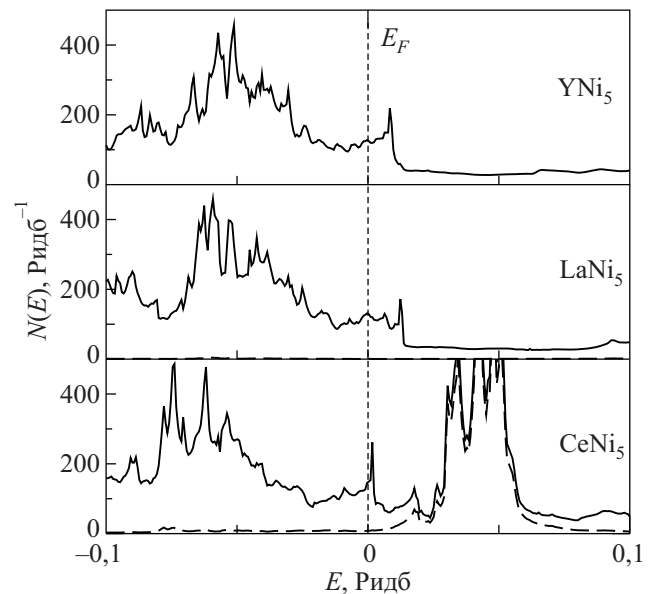


Рис. 5. Плотности электронных состояний соединений YNi₅, LaNi₅ и CeNi₅. Пунктиром показаны вклады *f*-состояний La и Ce. Уровень Ферми соответствует $E = 0$.

парциальные вклады в DOS f -состояний в соединениях LaNi_5 и CeNi_5 . На рис. 5 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 играют заметную роль в формировании тонкой структуры DOS выше уровня Ферми благодаря их гибридизации с $3d$ -состояниями Ni и $5d$ -состояниями Ce. Благодаря делокализации $4f$ -электрона церия и его вкладу в заполнение зоны проводимости, уровень Ферми в CeNi_5 смещен в область больших энергий и расположен в окрестности острого и высокого пика в плотности состояний $N(E)$.

В рамках модели Стонера (1), на основе рассчитанных плотностей электронных состояний на уровне Ферми, а также интегралов Стонера (2) и (3), для YNi_5 , LaNi_5 и CeNi_5 была вычислена обменно-усиленная восприимчивость Паули χ_{ston} . Из табл. 2 видно, что вклад χ_{ston} в экспериментальную восприимчивость χ_{exp} для этих соединений является определяющим, однако значение χ_{ston} оказывается ниже экспериментального.

Для CeNi_5 вычисленная обменно-усиленная восприимчивость Паули (1), несмотря на большое значение фактора усиления $S \simeq 4,7$, оказывается практически вдвое меньше экспериментального значения χ_{exp} .

С использованием модифицированного метода FP-LMTO-LSDA [23,24] проведен также расчет индуцированных внешним магнитным полем (10 Тл) спинового и орбитального магнитных моментов в соединениях YNi_5 , LaNi_5 и CeNi_5 . Таким путем были определены соответствующие вклады в восприимчивость, χ_{spin} и χ_{orb} , представленные в табл. 2. Как видно из табл. 2, в системах YNi_5 , LaNi_5 и CeNi_5 в целом доминируют спиновые вклады в восприимчивость χ_{spin} , однако учет вклада χ_{orb} оказывается необходимым для количественного описания измеренных значений восприимчивости. Отметим, что вклад χ_{spin} , обусловленный в основном d -состояниями Ni, составляет примерно 80% полной восприимчивости и замет-

но превышает вклад χ_{ston} , полученный в рамках приближения Стонера. Орбитальный вклад χ_{orb} происходит, главным образом, от состояний в атомной сфере R ($R = \text{Y, La, Ce}$) и составляет около 20% полной восприимчивости.

При анализе магнитных свойств исследуемых соединений RNi_5 необходима и оценка диамагнитных вкладов в восприимчивость. В отличие от спинового вклада диамагнитная восприимчивость электронов проводимости, известная как диамагнетизм Ландау χ_L , обратно пропорциональна эффективной массе электрона m^* , поскольку влияние магнитного поля на орбитальное движение прямо пропорционально скорости электрона. В литературе широко распространено мнение, что в переходных металлах и их соединениях вклад χ_L пренебрежимо мал по сравнению с парамагнитными вкладами χ_{spin} и χ_{orb} , поскольку в спектре этих металлов вблизи уровня Ферми доминируют d -электроны с большими эффективными массами m^* . К этому выводу следует относиться с осторожностью, поскольку при наличии s -, p -вырождения и гибридованных зон в окрестности E_F возможна реализации аномально больших вкладов в χ_L [27]. Согласно настоящим расчетам, в случае соединений RNi_5 парциальная плотность d -состояний на уровне Ферми достигает 98%. Фактически, в окрестности E_F отсутствуют состояния с малыми эффективными массами и вырождением зон, и поэтому орбитальным диамагнетизмом электронов проводимости можно пренебречь по сравнению с обменно-усиленным спиновым парамагнетизмом. Согласно оценкам [13], диамагнитный вклад ионного остова в восприимчивость исследуемых соединений также пренебрежимо мал по сравнению с доминирующими парамагнитными вкладами χ_{spin} и χ_{orb} .

Необходимо отметить, что в работе [10] предпринята попытка расчета парамагнитного отклика в системе CeNi_5 в рамках метода LMTO-ASA путем «включения» внешнего поля 10 Тл в ходе самосогласованных

Таблица 2. Низкотемпературные данные о магнитной восприимчивости χ и магнитообъемных эффектах для соединений YNi_5 , LaNi_5 и CeNi_5

RNi_5	$N(E_F)$, Ридб ⁻¹	I , мРидб	χ_{ston}	χ_{spin}	χ_{orb}	χ_{theor}	χ_{exp}	$d \ln \chi / d \ln V$							
								10^{-3} эме/моль						теория	эксперимент
								ASA			FP				
YNi_5	122	13,2	1,5	1,7	0,3	2,0	2,2	7	$6,0 \pm 0,5$						
LaNi_5	125	13,1	1,6	1,8	0,3	2,1	2,0	7,5	$6,5 \pm 0,5$						
CeNi_5	161	9,5	1,6	2,4	0,6	3,0	3,0	4	$3,9 \pm 0,3$						

$N(E_F)$ — плотности электронных состояний на уровне Ферми; I и χ_{ston} — рассчитанные в рамках метода LMTO-ASA согласно (2) и (1) значения интеграла Стонера и обменно-усиленной спиновой восприимчивости; χ_{spin} и χ_{orb} — рассчитанные в рамках метода FP-LMTO во внешнем магнитном поле спиновый и орбитальный вклады в восприимчивость; $d \ln \chi / d \ln V$ — соответствующие теоретические и экспериментальные (при $T = 77,3$ К) значения логарифмических производных χ по объему.

расчетов зонной структуры. При этом не учитывался индуцированный орбитальный момент, а полученный спиновый момент на атоме никеля оказался очень большим, $0,144 \mu_B$ [10], что примерно на порядок превышает индуцированные моменты M_{spin} , полученные в настоящей работе. Завышенная спиновая поляризация во внешнем поле, полученная в [10] для CeNi_5 , по-видимому, обусловлена неустойчивостью расчетов в условиях близости системы к QCP, скорее всего, вследствие недостаточно большого количества использованных \mathbf{k} -точек в неприводимой части зоны Бриллюэна IBZ (примерно на порядок меньше, чем в настоящей работе). Можно предполагать, что такая неустойчивость вызывается вариациями кристаллического потенциала в процессе самосогласования, когда этот процесс может выйти за пределы парамагнитного отклика на внешнее поле и сойтись к локальному минимуму полной энергии для некоторого спонтанного значения магнитного момента, $M \sim 0,1-1 \mu_B$.

С этим обстоятельством, по-видимому, связано и полученное в [4] спин-поляризованное основное состояние системы LaNi_5 при экспериментальных параметрах решетки, что не соответствует настоящему эксперименту. Найденная в [4] спонтанная спиновая поляризация в LaNi_5 , скорее всего, обусловлена недостаточно детальными расчетами зонной структуры в условиях близости системы к QCP.

С использованием достаточно большого числа \mathbf{k} -точек в IBZ (~ 3000) в настоящей работе рассчитаны индивидуальные индуцированные магнитные моменты для различных атомов в элементарной ячейке соединения YNi_5 . В табл. 3 приведены значения индуцированных магнитных моментов M , рассчитанные методом FP-LMTO для поля $|\mathbf{B}| = 4,8$ Тл, а также соответствующие данные экспериментов по дифракции поляризованных нейтронов в YNi_5 при том же значении внешнего магнитного поля [8]. Обращает на себя внимание направление M_{spin} на атоме Y и в области междоузлий, которое оказывается противоположным направлению доминирующих спиновых моментов Ni. Это обстоятельство обусловлено неоднородным распределением спиновой плотности в элементарной ячейке YNi_5 вследствие гибридизации электронных состояний никеля и иттрия. Значения индуцированных орбитальных моментов M_{orb} примерно одинаковы на атомах Y и Ni, причем для иттрия M_{orb} направлено противоположно M_{spin} . Здесь, по-видимому, проявляется определенная аналогия с третьим правилом Хунда для моментов в f -системах, поскольку Y находится в начале $4d$ -периода. При этом M_{spin} и M_{orb} частично скомпенсированы, и результирующей малый момент на атоме иттрия, $M_{\text{total}} \simeq 0,4 \cdot 10^{-3} \mu_B$, оказался за пределами точности нейтронных экспериментов ($\pm 0,6 \cdot 10^{-3} \mu_B$ [8]). Для атомов Ni имеется хорошее согласие рассчитанных M_{total} с данными эксперимен-

та [8], в частности, моменты на узлах 3g оказываются заметно больше, чем моменты никеля в узлах 2c. В целом, как видно из табл. 3, для YNi_5 имеет место хорошее согласие экспериментальной магнитной восприимчивости с расчетным значением χ , а также с $\chi(n)$, полученным из данных нейтронных экспериментов [8] во внешнем поле.

Таблица 3. Рассчитанные и экспериментально полученные [8] магнитные моменты (в $10^{-3} \mu_B$), индуцированные YNi_5 магнитным полем 4,8 Тл

Атом	M_{spin}	M_{orb}	M_{total}	χ , 10^{-3} эме/моль
Y (1a)	-0,79	0,36	-0,43	-0,05
Ni (2c)	2,93	0,42	3,35	0,78
Ni (3g)	4,07	0,32	4,39	1,53
Междоузельный	-1,05	—	-1,05	-0,12
YNi_5	16,23	2,16	18,39	2,14
эксп.(n) Ni (2c)			$2,4 \pm 0,6$	$0,57 \pm 0,09$
эксп.(n) Ni (3g)			$4,1 \pm 0,8$	$1,43 \pm 0,20$
эксп.(n) Ni (tot)			$17,1 \pm 2,6$	$2,0 \pm 0,3$
эксп. (n) YNi_5			19,3	$2,2 \pm 0,1$

4. Влияние давления на магнитную восприимчивость

Для анализа экспериментальных данных по влиянию давления на магнитную восприимчивость RNi_5 (разд. 1) в настоящей работе проведены FP-LMTO расчеты объемных зависимостей индуцированных внешним полем парамагнитных вкладов χ_{spin} и χ_{orb} , результаты которых представлены на рис. 6.

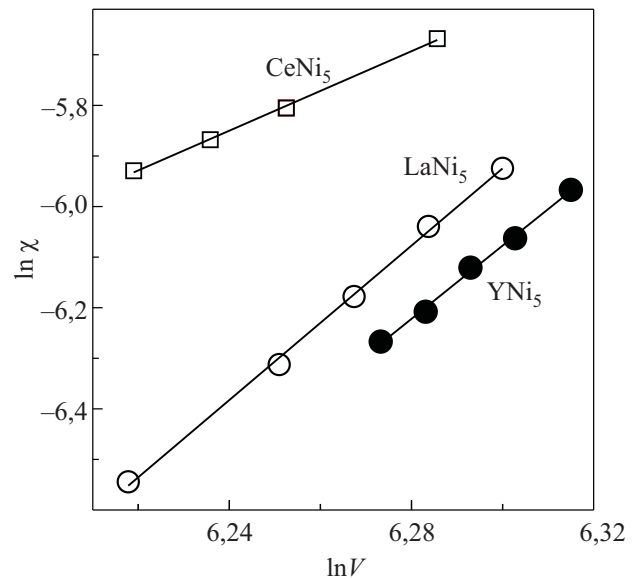


Рис. 6. Рассчитанная объемная зависимость магнитной восприимчивости $\chi = \chi_{\text{spin}} + \chi_{\text{orb}}$ для YNi_5 , LaNi_5 и CeNi_5 (в логарифмическом масштабе).

Для сопоставления расчетных объемных производных магнитной восприимчивости с экспериментальными барическими производными должны быть использованы значения модулей всестороннего сжатия для соответствующих соединений RNi_5 . Теоретические значения модулей всестороннего сжатия B_{theor} были установлены в данной работе на основе рассчитанных уравнений состояния $E_{\text{tot}}(V)$ и их параметризации согласно (4). Полученные таким путем значения B_{theor} составляют 180, 173 и 190 ГПа для YNi_5 , $LaNi_5$ и $CeNi_5$ соответственно. Следует отметить, что B_{theor} получены для основного состояния систем RNi_5 в приближении LDA, т.е. соответствуют теоретическим значениям параметров решетки, которые примерно на 1–2% меньше экспериментальных. Это приводит к известной [20,21] тенденции завышенных значений B_{theor} в приближении LDA, что видно из сравнения с доступными литературными данными для $LaNi_5$ ($B_{\text{exp}} = 140$ ГПа [28]) и $CeNi_5$ ($B_{\text{exp}} = 140$ ГПа [29]). В связи с этим для сопоставления расчетных объемных производных χ с экспериментальными барическими производными из табл. 2 в настоящей работе использовано экспериментальное значение модуля всестороннего сжатия $B_{\text{exp}} = 140$ ГПа для всех трех соединений YNi_5 , $LaNi_5$ и $CeNi_5$.

Пересчитанные в объемные производные экспериментальные значения барических производных χ для температуры жидкого азота приведены в табл. 2 вместе с теоретическими значениями $d \ln \chi / d \ln V$ для RNi_5 , соответствующими зависимостям на рис. 6. Как видно из табл. 2, расчетные значения $d \ln \chi / d \ln V$ хорошо согласуются с данными экспериментальных исследований магнитной восприимчивости RNi_5 под давлением при $T = 78$ К. Отметим, что экспериментальные производные возрастают при понижении температуры от 300 до 78 К, но при этом остаются несколько меньше теоретических значений, рассчитанных для основного состояния при 0 К. Если для YNi_5 и $LaNi_5$ значения $d \ln \chi / d \ln V$ практически совпадают в пределах погрешностей эксперимента и расчетов, то для $CeNi_5$ объемная производная χ оказалась примерно в 1,7 раза меньше. Это, по-видимому, связано с 4-валентным состоянием иона церия в $CeNi_5$ [6,10] и отличием в заполнении зоны проводимости по сравнению с системами YNi_5 и $LaNi_5$, где атомы Y и La трехвалентны.

В целом, большие значения объемных производных χ для систем YNi_5 , $LaNi_5$ и $CeNi_5$, $d \ln \chi / d \ln V \simeq 4-7$, согласуются с данными для ряда обменно-усиленных парамагнетиков, близких к квантовой критической точке: Pd (5,2 [30]), Sc (6 [31]), TiCo (5,4 [32]), CeCo₂ (5 [33]). В работах [30,32,33] показано, что наблюдаемые значения объемных производных восприимчивости для таких систем не могут быть количественно объяснены в рамках приближения Stonera.

5. Заключение

В данной работе проведены экспериментальные и теоретические исследования поведения магнитной восприимчивости систем YNi_5 , $LaNi_5$ и $CeNi_5$ в условиях всестороннего сжатия. Результаты самосогласованных FP-LMTO-LSDA расчетов во внешнем магнитном поле свидетельствуют о близости этих парамагнитных систем к QCP, при этом установленные значения обменно-усиленной спиновой восприимчивости χ_{spin} оказались примерно на 10–30 % выше восприимчивости Паули χ_{ston} , вычисленной в приближении Stonera. Это обусловлено корректным учетом неоднородного распределения спиновой плотности в элементарной ячейке RNi_5 в процессе FP-LMTO-LSDA расчетов, что существенно улучшает согласие вычисленной восприимчивости и магнитообъемного эффекта $d \ln \chi / d \ln V$ с полученными экспериментальными данными.

Хотя в исследованных системах RNi_5 определяющим вкладом в магнитную восприимчивость является спиновый парамагнетизм, орбитальный вклад Ван Флека χ_{orb} составляет порядка 20% от полной восприимчивости. Таким образом, вклад χ_{orb} должен корректно учитываться при количественном анализе поведения χ_{exp} даже в системах со значительным обменным усилением спинового парамагнетизма.

Фактически, приближение Stonera (1), качественно отражая обменное усиление спинового парамагнетизма 3d-металлов и соединений, сталкивается с трудностями при количественном сопоставлении с экспериментальными данными. Результаты расчетов индуцированных магнитным полем моментов для атомов в элементарной ячейке YNi_5 (табл. 3) убедительно демонстрируют неоднородное распределение спиновой плотности и нетривиальную конкуренцию спиновых и орбитальных моментов. Очевидно, что подобный детальный анализ магнитных взаимодействий в интерметаллических соединениях не может быть проведен в рамках приближения Stonera.

Отметим, что вклад χ_{orb} особенно велик в $CeNi_5$ и относится к атомной сфере церия, где 4f-электрон оказывается делокализованным ввиду сильной гибридизации с валентными d-состояниями. В настоящей работе было получено удовлетворительное описание параметров решетки и модуля всестороннего сжатия соединения $CeNi_5$ при условии делокализации 4f-электрона церия и его участия в химической связи. В случае локализации 4f-электрона церия согласие с экспериментом, согласно настоящим расчетам, оказывается намного хуже.

В целом, результаты настоящей работы позволяют сделать вывод, что расчеты из первых принципов индуцированных внешним магнитным полем моментов при варьированном атомном объеме позволяют удовлетворительно описать величину восприимчивости и

магнитообъемные эффекты в парамагнитных системах, близких к QCP.

Авторы признательны проф. Улле Эрикссону (Uppsala University, Sweden) за полезные обсуждения результатов расчетов. Работа выполнена при поддержке Гранта научного сотрудничества между НАН Украины и РФФИ России (№43-02-10).

1. K.H.J. Buschow, *Rep. Progr. Phys.* **40**, 1179 (1977).
2. J.J.M. Franse and R.J. Radvansky, in: *Ferromagnetic Materials*, Vol. 7, K.H.J. Buschow (ed.), North-Holland, Amsterdam (1993), p. 307.
3. H. Nakamura, D. Nguyen-Manh, and D.G. Pettifor, *J. Alloys Comp.* **281**, 81 (1998).
4. L.G. Hector, Jr., J.F. Herbst, and T.W. Capelhart, *J. Alloys Comp.* **353**, 74 (2003).
5. D. Gignoux, F. Givord, R. Lemaire, H. Launois, and F. Sayetat, *J. Phys.* **43**, 173 (1982).
6. G.E. Grechnev, A.V. Logosha, A.S. Panfilov, I.V. Svechkarov, O. Musil, and P. Svoboda, *arXiv:Cond-mat/0611325*, 1 (2006).
7. A.T. Pedziwiatr, F. Pourarian, and W.E. Wallace, *J. Appl. Phys.* **55**, 1987 (1984).
8. D. Gignoux, F. Givord, R. Lemaire, A. Nait-Saada, and A. Del-Moral, *J. Magn. Magn. Mater.* **23**, 274 (1981).
9. D. Gignoux, F. Givord, R. Lemaire, and F. Tasset, *J. Less Common Metals* **94**, 1 (1983).
10. L. Nordstrom, M.S.S. Brooks, and B. Johansson, *Phys. Rev.* **B46**, 3458 (1992).
11. A.G. Kuchin, A.S. Ermolenko, V.I. Khrabrov, G.M. Makarova, and E.V. Belozero, *J. Magn. Magn. Mater.* **159**, 309 (1996).
12. E. Burzo, S.G. Chiuzbaian, L. Chioncel, and M. Neumann, *J. Phys.: Condens. Matter* **12**, 5897 (2000).
13. Г.Е. Гречнев, А.В. Логоша, И.В. Свечкарев, А.Г. Кучин, Ю.А. Куликов, Р.А. Korzhavyi, O. Eriksson, *ФНТ* **32**, 1498 (2006) [*Low Temp. Phys.* **32**, 1140 (2006)].
14. С.М. Стишов, *УФН* **174**, 853 (2004).
15. A. Aguayo, I.I. Mazin, and D.J. Singh, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 147201 (2004).
16. Ю.А. Изюмов, Э.З. Курмаев, *УФН* **178**, 1307 (2008).
17. A.V. Fedorchenko, G.E. Grechnev, V.A. Desnenko, A.S. Panfilov, O.S. Volkova, and A.N. Vasiliev, *Fiz. Nizk. Temp.* **36**, 292 (2010) [*Low Temp. Phys.* **36**, 230 (2010)].
18. А.С. Панфилов, *ФТВД* **2**, 61 (1992).
19. Е.И. Кондорский, В.Л. Седов, *ЖЭТФ* **38**, 773 (1960).
20. J.M. Wills, O. Eriksson, M. Alouani, and D.L. Price, *Full-Potential LMTO Total Energy and Force Calculations*, Berlin, Springer (2000).
21. H.L. Skriver, *The LMTO Method: Muffin-Tin Orbitals and Electronic Structure*, Berlin, Springer (1984).
22. U. von Barth and L. Hedin, *J. Phys.* **C5**, 1629 (1972).
23. G.E. Grechnev, A.S. Panfilov, I.V. Svechkarov, A. Delin, B. Johansson, J.M. Wills, and O. Eriksson, *J. Magn. Magn. Mater.* **192**, 137 (1999).
24. G.E. Grechnev, R. Ahuja, and O. Eriksson, *Phys. Rev.* **B68**, 64414 (2003).
25. O. Eriksson, M.S.S. Brooks, and B. Johansson, *Phys. Rev.* **B39**, 13115 (1989).
26. B. Johansson and M.S.S. Brooks, in: *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, Vol. 17, K.A. Gschneidner, Jr, L. Eyring, G.H. Lander, and G.R. Choppin (eds.), Elsevier Science Publishers B.V., North-Holland, Amsterdam (1993), p. 149.
27. А.В. Федорченко, Г.Е. Гречнев, А.С. Панфилов, А.В. Логоша, И.В. Свечкарев, *ФНТ* **35**, 1106 (2009) [*Low Temp. Phys.* **35**, 862 (2009)].
28. M. Brouha, and K.H.J. Buschow, *J. Phys.* **F5**, 543 (1975).
29. B. Butler, D. Givord, F. Givord, and S.B. Pulmer, *J. Phys.* **C13**, L743 (1980).
30. А.С. Панфилов, Ю.Я. Пушкар, И.В. Свечкарев, *ЖЭТФ* **95**, 751 (1989).
31. E. Fawcett and V. Pluzhnikov, *Physica* **B119**, 161 (1983).
32. P.E. Brommer, G.E. Grechnev, J.J.M. Franse, A.S. Panfilov, Y.Y. Pushkar, and I.V. Svechkarov, *J. Phys.: Condens. Matter* **7**, 3173 (1995).
33. A.S. Panfilov, G.E. Grechnev, I.V. Svechkarov, H. Sugawara, H. Sato, and O. Eriksson, *Physica* **B319**, 268 (2002).

The pressure effect on magnetic properties of YNi₅, LaNi₅ and CeNi₅ compounds

G.E. Grechnev, A.V. Logosha, A.S. Panfilov, A.G. Kuchin, and A.N. Vasiljev

The pressure effect on electronic structure and magnetic properties of YNi₅, LaNi₅ and CeNi₅ compounds is studied. For these systems high values of the magnetovolume effect for magnetic susceptibility χ , $d \ln \chi / d \ln V \simeq 4-7$, are obtained at low temperatures. The experimental data and *ab initio* calculated results of electronic structure and paramagnetic contributions to susceptibility indicate a close proximity of YNi₅, LaNi₅ and CeNi₅ to the quantum critical point. It is found that in these exchange-enhanced itinerant paramagnets the orbital Van Vleck contribution to susceptibility amounts to 15–20% and should be taken into account for description of experimental χ and $d \ln \chi / d \ln V$ values. The calculated spin and orbital paramagnetic moments, induced by an external magnetic field for atoms in the YNi₅ unit cell, demonstrate a nonuniform distribution of magnetization density and nontrivial competition between spin and orbital moments.

PACS: **71.20.-b** Electron density of states and band structure of crystalline solids;
75.10.Lp Band and itinerant models;
75.20.En Metals and alloys;
75.80.+q Magnetomechanical effects, magnetostriction.

Keywords: exchangeenhanced paramagnetism, magnetovolume effect, electronic structure, quantum critical point.