

ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА НИТРИДОВ PuN И UN

А. В. Лукоянов^{a,b*}, В. И. Анисимов^{a,b}

^a Институт физики металлов им. М. Н. Михеева Уральского отделения Российской академии наук
620990, Екатеринбург, Россия

^b Уральский федеральный университет
620002, Екатеринбург, Россия

Поступила в редакцию 27 ноября 2015 г.

Электронная структура нитридов урана и плутония была исследована при нормальных условиях и под давлением при помощи зонного метода LDA+U+SO, учитывающего как спин-орбитальную связь, так и сильные корреляции $5f$ -электронов актиноидных ионов. Величины параметров этих взаимодействий для равновесной кубической структуры были дополнительно вычислены. Приложение давления приводит к уменьшению магнитного момента в PuN вследствие преобладания электронной f^6 -конфигурации и связи jj -типа. В UN увеличение заселенности $5f$ -состояний приводит к уменьшению магнитного момента, что также обнаружено в тригональной структуре β -фазы UN_x (структура La₂O₃-типа). Полученные теоретические результаты хорошо согласуются с опубликованными экспериментальными данными.

DOI: 10.7868/S0044451016110183

1. ВВЕДЕНИЕ

Соединения PuN и UN представляют большой интерес для исследователей с точки зрения планируемых применений нитридного ядерного топлива [1]. Оба нитрида кристаллизуются в структуре каменной соли NaCl и при высоких температурах проявляют свойства кюри-вейссовских парамагнетиков с эффективным магнитным моментом $\mu_{eff} = 1.08\mu_B$ [2], $1.5\mu_B$ [3] для PuN и $\mu_{eff} = 2.66\mu_B$ для UN [4]. При этом UN упорядочен антиферромагнитно до $T_N = 53$ К с моментом $0.75\mu_B$. Описание магнитных и спектральных характеристик нитридов плутония и урана зонными методами представляет особый интерес для дальнейшего исследования нитридного ядерного топлива на их основе.

Теоретическое исследование актиноидных систем, таких как чистые металлы плутоний и уран, а особенно их соединения, осложняется присутствием в $5f$ -оболочке сильной спин-орбитальной связи, сопоставимой по величине с обменным кулоновским взаимодействием, поэтому им также нельзя пренебречь и необходимо включать в рассмотрение в рамках зонных методов. Мононитриды плутония и урана в данной работе исследовались в рамках зонно-

го метода LDA+U+SO [5], основанного на теории функционала плотности и использующего приближение локальной электронной плотности LDA с поправками на сильное электрон-электронное взаимодействие и спин-орбитальную связь.

2. МЕТОД РАСЧЕТА

Ввиду того, что для $5f$ -электронов важен учет не только спин-орбитального взаимодействия, но и электронных корреляций, для PuN и UN были проведены расчеты электронной структуры при помощи метода LDA+U+SO [5]. Данный метод использует метод линейаризованных маффин-тин орбиталей в приближении атомных сфер [6], и включает учет обоих указанных взаимодействий электронов $5f$ -оболочки в полной матричной форме. В последние годы данный метод хорошо зарекомендовал себя при исследовании свойств соединений актиноидных элементов [7]. Интегрирование методом тетраэдров осуществлялось с использованием сетки k -точек в обратном пространстве с полным числом $8 \times 8 \times 8 = 512$. В орбитальный базис были включены МТ-орбитали, соответствующие $7s$ -, $6p$ -, $5d$ - и $5f$ -состояниям актиноидного металла, и $2s$ -, $2p$ -состояния азота.

Параметры U прямого кулоновского взаимодействия получены из условия совпадения равновесно-

* E-mail: lukoyanov@imp.uran.ru

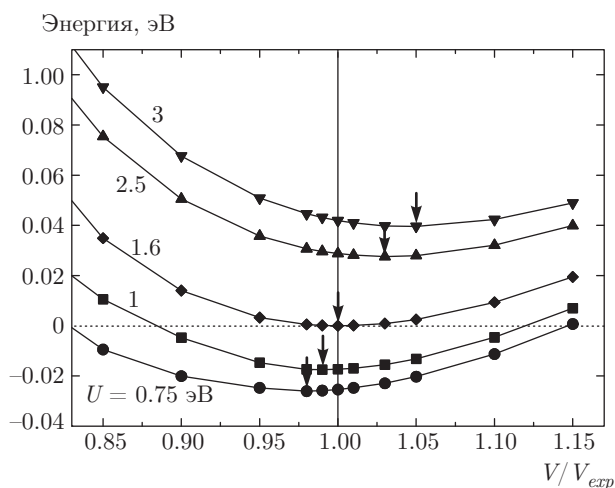


Рис. 1. Зависимости полной энергии основного состояния PuN от параметра кулоновского взаимодействия U в проведенных расчетах LDA+U+SO. Энергия дана относительно величины для равновесного объема

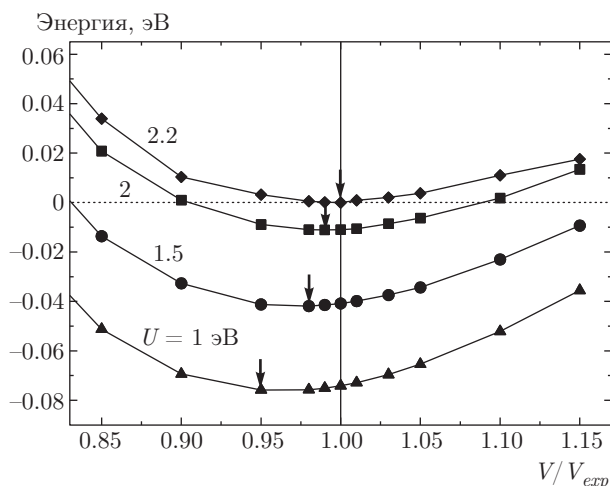


Рис. 2. Зависимости полной энергии основного состояния UN от параметра кулоновского взаимодействия U в проведенных расчетах LDA+U+SO. Энергия дана относительно величины для равновесного объема

го объема ячейки и экспериментальных данных: для UN — $U = 2.2$ эВ, для PuN — $U = 1.6$ эВ. На рис. 1 и 2 представлены рассчитанные зависимости энергии основного состояния UN и PuN от параметра кулоновского взаимодействия U в проведенных LDA+U+SO-расчетах.

Величины параметров J_H обменного (хундовского) взаимодействия для $5f$ -оболочки Pu и U были вычислены в рамках процедуры сверхъядерки [8] отдельно для обоих соединений и далее не изменялись для ячеек с меньшим объемом. Параметр

обменного взаимодействия при этом вычисляется в расчете LSDA как разность энергий взаимодействия для электронных пар противоположно и однонаправленных по спину. Его значение оказалось равным 0.48 эВ для U и Pu в обоих нитридах, проведенные расчеты для объемов, обсуждаемых в данной работе, показали, что изменение рассчитанного параметра составляет менее 0.01 эВ, поэтому данная величина (0.48 эВ) использовалась во всех расчетах. Вместе с тем, использование точных значений параметра обменного взаимодействия важно в актиноидных элементах, поскольку именно оно создает баланс со спин-орбитальным взаимодействием при формировании магнитного состояния [5]. Полученные значения параметров использовались во всех расчетах.

При расчете электронной структуры применялся метод LDA+U+SO [5], 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 [5]. 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 [9, 10].

При анализе типа связи и электронной конфигурации иона плутония следует учитывать, что в $5f$ -оболочке плутония реализуется промежуточный тип связи [5], а не jj или LS , с флуктуациями между несколькими валентными состояниями. Связь Рассела–Саундера (LS -связь) реализуется в случае, когда спин-орбитальное взаимодействие значительно слабее прямого кулоновского и обменного взаимодействий, а спиновые и орбитальные моменты электронов складываются соответственно в спин S и орбитальный момент L иона. 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).

Близость промежуточного типа связи к jj - или LS -связи иона плутония можно оценить с помощью рассчитанных в рамках метода LDA+U+SO вели-

чин спина (S), орбитального (L) и полного (J) моментов $5f$ -оболочки. 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 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 имеем $S = 3$ и $L = 3$ в схеме связи LS и $S = 0$, $L = 0$ 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 -связей с соответствующими весами:

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

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

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 $\mu_{eff} = g_{eff}[J(J+1)]^{1/2}\mu_B$ — эффективный фактор Ланде g определяется с учетом типа связи.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Полученные в результате расчетов плотности электронных состояний PuN (рис. 3 и 4) показывают присутствие сильного спин-орбитального расщепления $5f$ -зоны на две подзоны — почти полностью лежащую ниже уровня Ферми и содержащую мощный пик на уровне Ферми с величиной полного момента $j = 5/2$ и подзону с $j = 7/2$ — практически пустую. Анализ заселенности дает для этих подзон $n(j = 5/2) = 4.64$ и $n(j = 7/2) = 0.87$. Рассчитанные спектры PuN находятся в хорошем согласии с фотоэмиссионными спектрами [11]: в заполненной

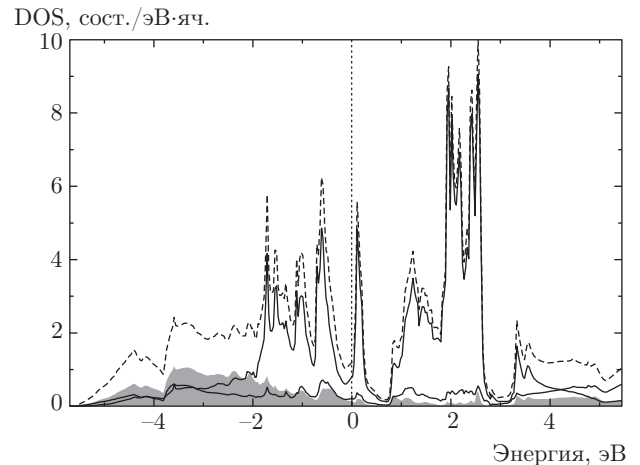


Рис. 3. Полная (штриховая линия) и парциальные (сплошные линии) плотности электронных состояний PuN: $6d$ и $5f$ — соответственно светлая и темная сплошные линии, затемненная область соответствует $2p$ -состояниям азота. Уровень Ферми соответствует нулю энергии

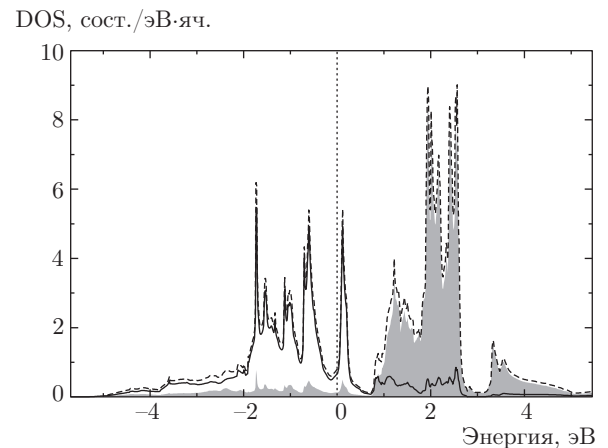


Рис. 4. Парциальные $5f$ -плотности электронных состояний PuN (штриховая линия) и парциальные $j = 7/2$ (сплошная линия) и $j = 5/2$ (затемненная область) плотности электронных состояний. Уровень Ферми соответствует нулю энергии

части состояний PuN выделяются острый пик на уровне Ферми и пики при 0.85 эВ и 0.5 эВ, а также 1.4 эВ, азотные p -состояния располагаются от 1.7 эВ до 5 эВ ниже уровня Ферми. Магнитная конфигурация, полученная для PuN, характеризуется значениями $S = 1.2$, $L = 3$, $J = 1.8$, смешанной конфигурацией, близкой к f^5 [5], и промежуточным типом связи с преобладанием (61%) jj -связи. Магнитный момент в предположении чистой LS -связи составляет $0.65\mu_B$, а чистой jj -связи — $1.94\mu_B$, с учетом оцененного промежуточного характера связи точная величина магнитного момента рассчитана как

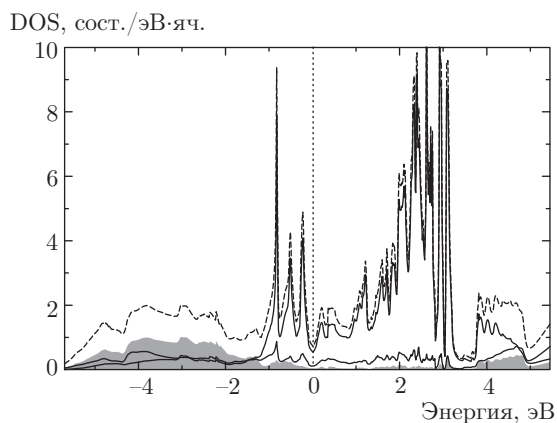


Рис. 5. Полная (штриховая линия) и парциальные (сплошные линии и затемненная область) плотности электронных состояний UN: $6d$ и $5f$ — соответственно сплошная линия и затемненная область. Уровень Ферми соответствует нулю энергии

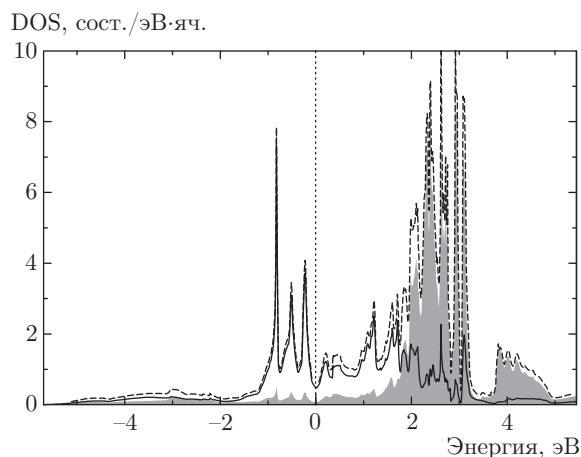


Рис. 6. Парциальные $5f$ -плотности электронных состояний UN (штриховая линия) и парциальные $j = 7/2$ (сплошная линия) и $j = 5/2$ (затемненная область) плотности электронных состояний. Уровень Ферми соответствует нулю энергии

$1.44\mu_B$. Полученная величина отличается от экспериментального значения эффективного магнитного момента $1.08\mu_B$, приведенного в работе [2], но находится в отличном согласии с экспериментальной величиной $1.5\mu_B$, приведенной в работе [3]. В качестве возможной причины столь сильного расхождения экспериментальных данных стоит упомянуть о значительной пористости образцов PuN, изученных в работе [2].

Для нитрида урана вычисленные плотности состояний приведены на рис. 5 и показывают сильное разделение $j = 5/2$ и $j = 7/2$ подзон с частично заполненной зоной $j = 5/2$ симметрии, располагаю-

щейся до 2 эВ ниже энергии Ферми (см. рис. 6), аналогично фотоэмиссионным спектрам [12]. Анализ заселенности дает для этих подзон $n(j = 5/2) = 2.52$ и $n(j = 7/2) = 0.73$. Вычисленная конфигурация $S = 0.7, L = 3.5$ позволяет оценить эффективный магнитный момент для конфигурации f^3 со значениями фактора Ланде для чистой LS -связи (0.73) и jj -связи (0.86) соответственно как $2.40\mu_B$ и $2.83\mu_B$, что отлично согласуется с экспериментальным значением $2.66\mu_B$ [4].

Влияние давления как изменения объема ячейки при всестороннем расширении или сжатии ячейки было изучено для моонитрида плутония. В рамках метода LDA+U+SO были проведены расчеты для нескольких ячеек около равновесного объема ячейки, известного из литературы, определяемого постоянной ячейки 4.905 \AA при комнатной температуре. Параметры U и J выбирались согласно результатам расчетов, приведенных на рис. 1. Так, при сжатии ячейки до 0.98 равновесного объема ячейки была получена смешанная конфигурация $S = 0.6, L = 1.3, J = 0.7$, близкая к f^6 (72%) с промежуточным типом связи с существенным преобладанием (83%) jj -связи, что дало уменьшение магнитного момента до величин в предположении чистой LS -связи $0.3\mu_B$, чистой jj -связи — $0.9\mu_B$. При расширении ячейки до 1.05 равновесного объема ячейки была получена смешанная конфигурация $S = 1.4, L = 3.6, J = 2.2$, близкая к f^5 (87%) с промежуточным типом связи (52% jj -связи), что, наоборот, усилило магнетизм с величинами эффективного магнитного момента в предположении чистой LS -связи $0.8\mu_B$, чистой jj -связи — $2.3\mu_B$. Увеличение параметра ячейки экспериментально наблюдается до величины 4.954 \AA при $743 \text{ }^\circ\text{C}$, что в проведенных расчетах дает 1.03 равновесного объема. Соответственно, динамика изменения характеристик при увеличении объема напрямую связана с эффектами расширения ячейки при росте температуры. Таким образом, при уменьшении объема на атом плутония получено усиление немагнитной f^6 -конфигурации и jj -типа связи, а увеличение объема приводит к усилению магнетизма, обусловленного преобладанием электронной f^5 -конфигурации.

Для определения влияния давления моделировалось изменение объема ячейки при всестороннем расширении и сжатии для моонитрида урана в рамках метода LDA+U+SO. Были проведены расчеты для нескольких ячеек около равновесного объема ячейки, определяемого постоянной ячейки 4.890 \AA при комнатной температуре. При сжатии ячейки до 0.95 равновесного объема ($U = 1 \text{ эВ}$, см. рис. 2) бы-

ло получено уменьшение спина и моментов $S = 0.6$, $L = 2.4$, $J = 1.8$ с падением эффективного магнитного момента для конфигурации f^3 для чистой LS - и jj -связей соответственно до величин $1.6\mu_B$ и $1.9\mu_B$. Из экспериментальных данных сжатие ячейки моонитрида урана до 0.95 равновесного объема соответствует приложенному давлению до 14 ГПа. Расширение ячейки до 1.05 равновесного объема ($U = 3.5$ эВ) дает небольшой рост параметров магнитного состояния: $S = 0.9$, $L = 4.4$, $J = 3.5\mu_B$, $2.9\mu_B$ (LS), $J = 3.4\mu_B$ (jj).

Проведенные расчеты для нестехиометрического состава UN_x (U_2N_3) в низкосимметричной тригональной структуре La_2O_3 -типа показали, что ионы актиноидного металла характеризуются следующей конфигурацией: $S = 0.6$, $L = 3$, $J = 2.4$, что позволяет оценить эффективный магнитный момент для конфигурации f^3 со значениями фактора Ланде для чистой LS -связи и jj -связи соответственно как $2.1\mu_B$ и $2.5\mu_B$. При этом заселенность $5f$ -оболочки урана почти на 0.2 электрона меньше, а ближайшее окружение изменилось.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При помощи зонного метода LDA+U+SO проведено исследование электронной структуры и магнитного состояния нитридов урана и плутония при нормальных условиях и под давлением. Величины параметров кулоновского и обменного взаимодействия для равновесных кубических структур были вычислены дополнительно. Показано, что при приложении давления магнитный момент в PuN уменьшается вследствие преобладания f^6 -электронной конфигурации и связи jj -типа, а в UN увеличение заселенности $5f$ -состояний приводит к уменьшению магнитного момента, что также обнаружено в тригональной структуре β -фазы UN_x .

Работа выполнена в рамках государственного задания ФАНО России (тема «Электрон», №01201463326) и программы Президента РФ СП-226.2015.2, при частичной поддержке Правительства Российской Федерации (постановление № 211, контракт № 02.A03.21.0006).

ЛИТЕРАТУРА

1. *Functional Materials*, ed. by S. Banerjee and A. Tyagi, Elsevier (2012).
2. G. Raphaël and C. H. de Novion, *Sol. St. Comm.* **7**, 791 (1969).
3. A. Boeuf, R. Caciuffo, J. M. Fournier et al., *Sol. St. Comm.* **52**, 451 (1984).
4. C. F. Van Doorn and P. de V. du Plessis, *J. Low Temp. Phys.* **28**, 391 (1977).
5. A. O. Shorikov, A. V. Lukoyanov, M. A. Korotin, and V. I. Anisimov, *Phys. Rev. B* **72**, 024458 (2005).
6. O. K. Andersen, *Phys. Rev. B* **12**, 3060 (1975).
7. А. В. Лукоянов, А. О. Шориков, В. И. Анисимов и др., *Письма в ЖЭТФ* **96**, 499 (2012).
8. O. Gunnarsson, O. K. Andersen, O. Jepsen et al., *Phys. Rev. B* **39**, 1708 (1989).
9. Yu. Yu. Tsiovkin, M. A. Korotin, A. O. Shorikov et al., *Phys. Rev. B* **76**, 075119 (2007).
10. Yu. Yu. Tsiovkin, A. V. Lukoyanov, A. O. Shorikov et al., *J. Nucl. Mater.* **413**, 41 (2011).
11. L. Havela, F. Wastin, J. Rebizant, and T. Gouder, *Phys. Rev. B* **68**, 085101 (2003).
12. B. Reihl, G. Hollinger, and F. J. Himpsel, *Phys. Rev. B* **28**, 1490 (1983).