

МАГНИТНОЕ УПОРЯДОЧЕНИЕ И ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА GdRhSi

Р. Д. Мухачев, А. В. Лукоянов*

*Институт физики металлов им. М. Н. Михеева
Уральского отделения Российской академии наук
620108, Екатеринбург, Россия*

Поступила в редакцию 26 марта 2025 г.,
после переработки 9 апреля 2025 г.
Принята к публикации 9 апреля 2025 г.

Представлены результаты теоретического исследования электронной структуры и магнитных свойств интерметаллического соединения GdRhSi методом $DFT+U$ с учетом электронных корреляций в $4f$ -оболочке ионов гадолиния. Антиферромагнитное упорядочение магнитных моментов гадолиния в GdRhSi энергетически предпочтительнее ферромагнитного с небольшой разницей в полной энергии. Показано, что стабилизация упорядочения данных типов может быть достигнута даже при небольшом изменении расстояний Gd–Gd при варьировании объема ячейки. Из полученных величин полных энергий можно заключить, что увеличения наименьшего расстояния Gd–Gd на 2% достаточно для реализации в GdRhSi магнитного перехода из антиферромагнитного упорядочения в ферромагнитное. Полученные результаты находятся в хорошем согласии с имеющимися экспериментальными магнитными и транспортными данными для соединения GdRhSi.

DOI: 10.31857/S0044451025060148

1. ВВЕДЕНИЕ

В последние годы тройные интерметаллиды RTX на основе редкоземельных металлов привлекают все больше внимания благодаря своим уникальным физическим свойствам и структурному разнообразию. Эти соединения состоят из редкоземельного металла (R) и двух других d - или p -элементов, T и X [1]. Среди наиболее интересных свойств RTX-соединений можно выделить гигантский (или большой) магнитокалорический эффект (МКЭ), магнитосопротивление (МС), метамагнитные переходы, состояние спинового стекла, тяжелофермионное поведение, сверхпроводимость и другие [2–4]. Кроме того, эта группа соединений отличается значительным разнообразием кристаллических структур и магнитных упорядочений, что открывает широкие возможности для фундаментальных исследований и перспективных применений [5, 6].

Соединения редкоземельных элементов с родием RRhX демонстрируют разнообразие физических

свойств, обусловленных структурными особенностями, разными типами магнитного упорядочения $4f$ -электронов и химическим составом при нормальных условиях и под давлением. В соединениях DyRhSi и HoRhSi наблюдается метамагнитный переход в магнитном поле, который сопровождается значительным по величине магнитокалорическим эффектом [7]. Ранее было обнаружено, что в TbRhSi и DyRhSi реализуется ферромагнитное (ФМ) упорядочение при температурах ниже температуры Кюри $T_C = 55$ и 25 K, а HoRhSi и ErRhSi являются антиферромагнетиками (АФМ) с температурами Нееля $T_N = 8$ и 7.5 K соответственно [8]. Аналогичный тип магнитного упорядочения был определен в TmRhGa ниже температуры 3.9 K [9].

В HoRhGe наблюдается большое отрицательное магнитосопротивление при $T_N = 5.5$ K, однако при температуре 2 K и слабых полях магнитосопротивление становится положительным ($\approx 12\%$), что сочетается со значительным магнитокалорическим эффектом [10]. Другие соединения с родием и германием RRhGe ($R = Tb, Dy, Er, Tm$) [11] также отличаются высокими величинами магнитокалорического эффекта и являются антиферромагнетиками. В некоторых из них обнаружен переход спино-

* E-mail: r.d.mukhachev@imp.uran.ru

вой переориентации при низких температурах [11]. В соединении GdRhIn обнаружены два последовательных магнитных перехода: из парамагнитного в ферромагнитное состояние при температуре Кюри $T_C = 34$ К, а также из ФМ- в АФМ-состояние при $T = 16$ К [12]. В GdNiSi, упорядоченном АФМ при низких температурах до $T_N = 13$ К, переход АФМ–ФМ происходит при небольшом замещении (более 2.4%) Si на Al [13].

Оптические свойства и электронная структура интерметаллических тройных соединений DyRhSn и HoRhSn изучены в работе [14]. В свою очередь, LaRhSn является сверхпроводником с температурой перехода в сверхпроводящее состояний 1.9 К [4]. Уникальное поведение наблюдается в некоторых тройных интерметаллидах на основе родия и церия: в кондо-полупроводнике CeRhAs наблюдаются три структурных перехода при температурах 165, 235, 360 К [15]; в соединении CeRhGe выявлена сильная магнитная анизотропия с осью легкого намагничивания вдоль направления a и несоразмерное антиферромагнитное упорядочение [16]; а CeRhGa характеризуется смешанной валентностью и сильными электронными корреляциями, выявленными методами фотоэлектронной спектроскопии [17].

Соединение GdRhSi было впервые синтезировано в работе [8], была обнаружена орторомбическая кристаллическая структура TiNiSi-типа и ферромагнитное упорядочение с $T_C = 100$ К. Величина температуры Кюри была уточнена авторами в работе [18] как равная 102 К, также определен эффективный магнитный момент $7.55 \mu_B/\text{форм. ед.}$ Дополнительные экспериментальные магнитные и транспортные измерения при низких температурах показали присутствие антиферромагнитного упорядочения в GdRhSi при температурах до $T_N = 18.5$ К [19]. Другие экспериментальные исследования данного соединения не проводились. Теоретические исследования магнитных свойств и электронной структуры GdRhSi в литературе отсутствуют.

В данной работе проведены теоретические расчеты для детального исследования типов магнитного упорядочения и электронной структуры интерметаллида GdRhSi.

2. МЕТОДЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА

Электронная структура, магнитные моменты и типы магнитного упорядочения были исследованы с использованием метода DFT+ U в рамках

пакета Quantum ESPRESSO [20, 21]. Для описания обменно-корреляционных эффектов применялся функционал обобщенного градиентного приближения (GGA–PBE) [22]. Параметры расчетов включали энергетический порог сходимости для плоских волн, установленный на уровне 60 Ry, и сетку k -точек размером $8 \times 8 \times 8$ в обратном пространстве. Для учета электронной структуры использовались потенциалы на основе проекционных присоединенных волн, как в работе [5]. Сильные электронные корреляции в $4f$ -оболочке гадолиния были учтены в рамках метода GGA+ U . Значения прямого кулоновского параметра 6.7 эВ и обменного параметра (Хунда) 0.7 эВ были выбраны в соответствии с общепринятыми значениями, используемыми для интерметаллических соединений гадолиния [2, 5, 13].

Структурные данные для расчетов были взяты из экспериментальной работы [8]. На рис. 1 представлена кристаллическая структура соединения GdRhSi, визуализированная с помощью программы Vesta [23]. Кристаллическая структура GdRhSi относится к орторомбическому TiNiSi-типу с пространственной группой $Pnma$ (номер группы 62). Элементарная ячейка содержит четыре формульные единицы, т.е. в состав ячейки входят четыре атома гадолиния, четыре атома родия и четыре атома кремния. Параметры кристаллической структуры, взятые из литературных данных: $a = 6.919$ Å, $b = 4.226$ Å, $c = 7.334$ Å [8]. Координаты атомов были дополнительно оптимизированы.

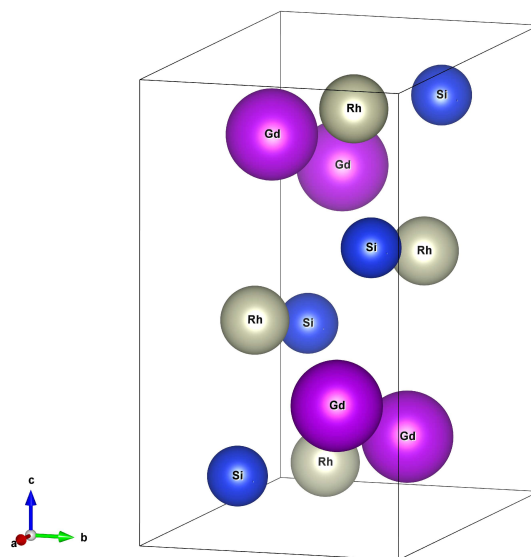


Рис. 1. Кристаллическая структура соединения GdRhSi в программе Vesta [23]. Фиолетовым цветом показаны атомы Gd, серебристым — атомы Rh, синим — атомы Si

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В ходе расчетов для антиферромагнитного и ферромагнитного типов упорядочения магнитных моментов ионов гадолиния было установлено, что антиферромагнитная конфигурация магнитных моментов в подрешетке гадолиния является энергетически более выгодной, что соответствует экспериментальным данным [19]. При этом разница в полной энергии между антиферромагнитной и ферромагнитной конфигурациями составляет всего 6.8 мэВ (см. таблицу), что позволяет реализовать ферромагнитное упорядочение в GdRhSi при более высоких температурах. Антиферромагнитное упорядочение в GdRhSi определяется взаимодействиями типа РККИ (Рудермана – Киттеля – Касуя – Иосиды), а значит, сильно зависит от минимального расстояния Gd–Gd, что связано с осциллирующим характером РККИ. Как ранее было показано для GdNiSi [13], сокращение расстояния Gd–Gd (при незначительном замещении Si на Al в подрешетке p -элементов) делает ферромагнитное упорядочение более энергетически выгодным в GdNiSi_{1– x} Al _{x} по сравнению с антиферромагнитным упорядочением в GdNiSi.

Для исследования возможности магнитного перехода в ферромагнитное состояние в подрешетке гадолиния в GdRhSi и его стабилизации было проведено моделирование небольшого по величине (5 % от V_0 — объема при нормальных условиях) расширения и сжатия ячейки. Изменение объема в расчетах задавалось через изменение параметра ячейки с сохранением их соотношений, что эквивалентно всестороннему сжатию или растяжению. В результате таких изменений объема ячейки происходит изменение минимального расстояния Gd–Gd на величину порядка 2 %. При увеличении объема ячейки на 5 % относительно исходного объема при нормальных условиях основное состояние системы переходит в ферромагнитное с выигрышем в полной энергии 4.1 мэВ. Это связано, вероятно, с ослаблением обменного взаимодействия между ближайшими ионами гадолиния. Напротив, уменьшение объема ячейки GdRhSi не приводит к переходу в ферромагнитное состояние, а наоборот, стабилизирует антиферромагнитное, повышая разницу в полных энергиях почти в 2 раза (до 13.6 мэВ). Из полученных величин полных энергий можно заключить, что даже небольшого, до 2 %, увеличения расстояния Gd–Gd достаточно для реализации в GdRhSi магнитного перехода из антиферромагнитного в ферромагнитный тип упорядочения.

Таблица. Объем V ячейки GdRhSi и расстояние r между ближайшими ионами гадолиния в абсолютных величинах и относительно значений при нормальных условиях (V_0 , r_0), а также разности полных энергий $\Delta E = E_{AFM} - E_{FM}$

V , Å ³	V/V_0	r , Å	r/r_0	ΔE , мэВ
203.72	0.95	3.508	0.9831	–13.6
214.44	1	3.569	1	–6.8
225.15	1.05	3.627	1.0164	4.1

Были также рассчитаны магнитные моменты для каждого иона. В системе GdRhSi значительным магнитным моментом, равным $7.19\mu_B$, обладают только ионы Gd; данная величина достаточно близка к экспериментальному значению эффективного магнитного момента GdRhSi, равного $7.55\mu_B/\text{форм.ед.}$ [18]. Величина магнитного момента гадолиния оказалась одинаковой для рассмотренных АФМ- и ФМ-типов магнитного упорядочения в подрешетке гадолиния. Однако наблюдается небольшой рост магнитного момента Gd, до $7.20\mu_B$, при увеличении объема ячейки на 5 %, а при уменьшении объема на 5 % величина магнитного момента гадолиния снижается до $7.17\mu_B$. При этом во всех конфигурациях ионы Rh и Si остаются немагнитными (менее $0.05\mu_B$).

В таблице приведены разности полных энергий антиферромагнитного и ферромагнитного состояний $\Delta E = E_{AFM} - E_{FM}$, межатомные расстояния между ближайшими ионами гадолиния в ангстремах и относительно расстояния Gd–Gd при нормальном объеме кристаллической решетки. Данные представлены для разных объемов ячейки: $0.95V_0$, V_0 и $1.05V_0$, где $V_0 = 214.44 \text{ Å}^3$ — объем ячейки GdRhSi при нормальных условиях. Результаты, приведенные в таблице, указывают на зависимость магнитного упорядочения от объема ячейки и межатомных расстояний Gd–Gd.

Были проведены теоретические расчеты электронной структуры соединения GdRhSi. На рис. 2 представлены полные и парциальные плотности электронных состояний соединения GdRhSi. На верхней панели изображены полные плотности электронных состояний, обозначенные черным цветом, для двух спиновых проекций — «вверх» и «вниз». Также на этой панели видны интенсивные пики $4f$ -состояний гадолиния. Поскольку рис. 2 отражает антиферромагнитную конфигурацию магнитных моментов в подрешетке редкоземельных металлов, ионы гадолиния разделены на два типа:

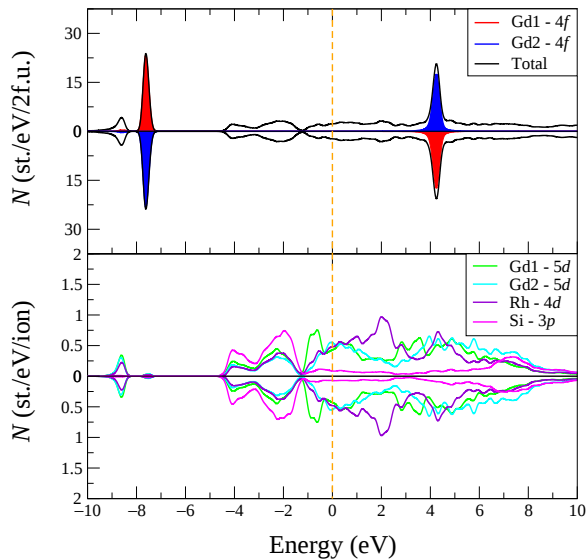


Рис. 2. Полные и парциальные плотности состояний для соединения GdRhSi с антиферромагнитным упорядочением

Gd1 и Gd2. Их состояния обозначены красным и синим цветами соответственно и демонстрируют сильную спиновую поляризацию. Они расположены в валентной зоне в диапазоне энергий от -8 до -7 эВ и в зоне проводимости от 3 до 5 эВ. Состояния на верхней панели рис. 2 приведены на две формульные единицы для иллюстрации антиферромагнитного упорядочения.

На нижней панели рис. 2 показаны парциальные плотности электронных состояний: $5d$ -состояния гадолиния (разделенные на два типа и обозначенные зеленым и голубым цветами), $4d$ -состояния родия (фиолетовый цвет) и $3p$ -состояния кремния (розовый цвет). Состояния на нижней панели приведены на один ион. Для большей наглядности нижняя панель имеет увеличенное разрешение по вертикальной оси. Плотности состояний на уровне Ферми, обозначенном оранжевой пунктирной линией, проходящей через нулевую энергию, распределены практически равномерно между состояниями гадолиния и родия. В то же время состояния кремния проявляют наибольшую интенсивность в валентной зоне в диапазоне энергий от -5 до -1 эВ.

На рис. 3 представлены плотности электронных состояний, рассчитанные для GdRhSi с ферромагнитным упорядочением в подрешетке гадолиния. Электронные состояния на рис. 3 приведены на одну формульную единицу. Ферромагнитный порядок проявляется в отсутствии разделения состояний ионов гадолиния на разные типы. На верх-

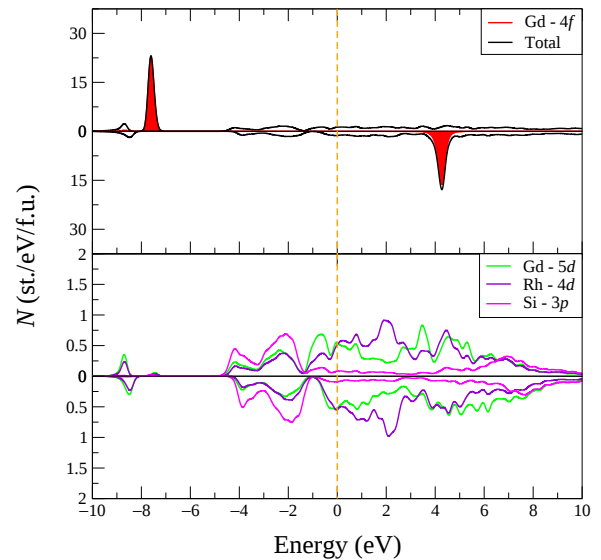


Рис. 3. Полные и парциальные плотности состояний для соединения GdRhSi с ферромагнитным упорядочением

ней панели видны $4f$ -состояния гадолиния, сильно поляризованные по спину, с интенсивными пиками в валентной зоне для спина «вверх» и в зоне проводимости для спина «вниз» (обозначены красным цветом). Нижняя панель отображает плотности электронных состояний $5d$ -гадолиния, $4d$ -родия и $3p$ -кремния. Состояния вблизи уровня Ферми для спинов «вверх», в отличие от антиферромагнитного состояния (рис. 2), имеют небольшую поляризацию со смещением состояний по энергии относительно состояний для спинов «вниз». Основной вклад в величину полной плотности состояний на уровне Ферми вносят $5d$ -состояния гадолиния и $4d$ -состояния родия.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенное исследование электронной структуры и магнитного упорядочения в интерметаллическом соединении GdRhSi выполнено в рамках теоретического подхода *ab initio* методом DFT+ U с учетом сильных электронных корреляций в $4f$ -оболочке гадолиния. Обнаружено, что магнитные свойства GdRhSi формируются большими по величине магнитными моментами Gd, тогда как Rh и Si являются немагнитными в данном соединении. В результате расчетов установлено, что антиферромагнитная конфигурация магнитных моментов в подрешетке гадолиния является энергетически более выгодной по сравнению с ферромагнитной с разницей 6.8 мЭВ. Исследование зависимости магнитного упо-

рядочения от объема кристаллической ячейки показало, что при увеличении объема на 5 % относительно исходного система переходит в ферромагнитное состояние, что связано с осциллирующей природой взаимодействий РККИ между ионами гадолиния. Напротив, уменьшение объема приводит к стабилизации антиферромагнитного состояния. В случае ферромагнитного упорядочения наблюдается сильная спиновая поляризация $4f$ -состояний гадолиния, при этом плотности состояний вблизи уровня Ферми для спинов «вверх» и «вниз» практически симметричны. Основной вклад в плотность состояний на уровне Ферми вносят $5d$ -состояния гадолиния и $4d$ -состояния родия. Полученные результаты находятся в хорошем согласии с имеющимися экспериментальными магнитными и транспортными данными для соединения GdRhSi. Исследования магнитных переходов в интерметаллидах редкоземельного металла гадолиния в настоящее время представляют большой интерес, поскольку благодаря своим свойствам они могут найти широкое применение в магнитокалорике при высоких температурах, фотолюминесценции и других областях.

Финансирование. Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда (грант № 24-22-00066), <https://rscf.ru/project/24-22-00066>.

ЛИТЕРАТУРА

1. H. Zhang and B. G. Shen, *Chin. Phys. B* **24**, 127504 (2015).
2. A. G. Kuchin, S. P. Platonov, R. D. Mukhachev, A. V. Lukoyanov, A. S. Volegov, V. S. Gaviko, and M. Yu. Yakovleva, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **25**, 15508 (2023).
3. M. Oboz and E. Talik, *J. Alloys Compd.* **509**, 5441 (2011).
4. Z. Y. Nie, J. W. Shu, A. Wang, H. Su, W. Y. Duan, A. D. Hillier, D. T. Adroja, P. K. Biswas, T. Takabatake, M. Smidman, and H. Q. Yuan, *Phys. Rev. B* **105**, 134523 (2022).
5. A. G. Kuchin, S. P. Platonov, R. D. Mukhachev, A. V. Lukoyanov, A. S. Volegov, V. S. Gaviko, and M. Yu. Yakovleva, *Metals* **13**, 290 (2023).
6. H. Zhang, Y.W. Li, E. Liu, Y. J. Ke, J. L. Jin, Y. Long, and B. G. Shen, *Sci. Rep.* **5**, 11929 (2015).
7. S. Gupta, A. V. Lukoyanov, Yu. V. Knyazev, Yu. I. Kuz'min, and K. G. Suresh, *J. Alloys Compd.* **888**, 161493 (2021).
8. B. Chevalier, A. Cole, P. Lejay, M. Vlasse, J. Etourneau, P. Hagenmuller, and R. Georges, *Mat. Res. Bull.* **17**, 251 (1982).
9. S. Baran, A. Hoser, and A. Szytuła, *J. Magn. Magn. Mater.* **335**, 97 (2013).
10. S. Gupta, K. G. Suresh, A. K. Nigam, Yu. V. Knyazev, Yu. I. Kuz'min, and A. V. Lukoyanov, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **47**, 365002 (2014).
11. S. Gupta, K. G. Suresh, A. K. Nigam, and A. V. Lukoyanov, *J. Alloys Compd.* **640**, 56 (2015).
12. R. Kumar, A. A. Maz, S. K. Mishra, and S. Gupta, *Sensors* **24**, 6326 (2024).
13. R. D. Mukhachev, A. V. Lukoyanov, and A. G. Kuchin, *JETP Lett.* **119**, 787 (2024).
14. Yu. V. Knyazev, A. V. Lukoyanov, Yu. I. Kuz'min, S. Gupta, and K. G. Suresh, *Eur. Phys. J. B* **92**, 128 (2019).
15. K. Umeo, K. Masumori, T. Sasakawa, F. Iga, T. Takabatake, Y. Ohishi, and T. Adachi, *Phys. Rev. B* **71**, 064110 (2005).
16. T. Ueda, D. Honda, T. Shiromoto et al., *J. Phys. Soc. Jpn.* **74**, 2836 (2005).
17. J. Goraus, A. Ślebarski, and M. Fijałkowski, *J. Alloys Compd.* **509**, 3735 (2011).
18. A. Szytuła, *J. Less-Common Met.* **157**, 167 (1990).
19. V. Ivanov and A. Szytuła, *J. Alloys Compd.* **262–263**, 233 (1997).
20. P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini et al., *J. Phys.: Condens. Matter.* **21**, 395502 (2009).
21. P. Giannozzi, O. Andreussi, T. Brumme et al., *J. Phys.: Condens. Matter.* **29**, 465901 (2017).
22. J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
23. K. Momma and F. Izumi, *J. Appl. Crystallogr.* **44**, 1272 (2011).