

## Стабильные и метастабильные состояния в железомарганцевых пниктидах системы $\text{Fe}_{a-x}\text{Mn}_x\text{As}$

В.И. Вальков, А.В. Головчан

*Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины  
ул. Р. Люксембург, 72, г. Донецк, 83114, Украина  
E-mail: valkov@dpms.fti.ac.donetsk.ua*

Статья поступила в редакцию 6 марта 2007 г., после переработки 19 апреля 2007 г.

В рамках модели коллективизированного магнетизма, учитывающей возможность сосуществования ферромагнитной и антиферромагнитной деформаций электронной зонной структуры, проведен анализ индуцированных магнитным полем магнитных фазовых переходов первого рода порядок–порядок в слоистых антиферромагнитных сплавах системы  $\text{Fe}_{a-x}\text{Mn}_x\text{As}$ . При переходе к модельному описанию  $\text{Fe}_{a-x}\text{Mn}_x\text{As}$  используется однозонный энергетический спектр, в котором заполнение зоны и плотность электронных состояний подбираются исходя из первопринципных расчетов немагнитного и ферромагнитного состояний. Из результатов работы следует, что причиной переходов порядок–порядок может быть незначительная трансформация плотности электронных состояний и изменение степени заполнения магнитоактивной зоны. Подобные изменения могут быть следствием температурных флуктуаций спиновой плотности и давления. Обсуждается роль давления и магнито-стрикционного вклада в переходы порядок–порядок.

У рамках моделі колективізованого магнетизму, що враховує можливість співіснування феромагнітної й антиферомагнітної деформацій електронної зонної структури, проведено аналіз індукованих магнітним полем магнітних фазових переходів першого роду порядок–порядок у шаруватих антиферомагнітних сплавах системи  $\text{Fe}_{a-x}\text{Mn}_x\text{As}$ . При переході до модельного опису  $\text{Fe}_{a-x}\text{Mn}_x\text{As}$  використовується однозонний енергетичний спектр, у якому заповнення зони й щільність електронних станів підбираються виходячи з першопринципних розрахунків немагнітного й ферімагнітного станів. З результатів роботи випливає, що причиною переходів порядок–порядок може бути незначна трансформация щільності електронних станів і зміна ступеня заповнення магнітоактивної зони. Подібні зміни можуть бути наслідком температурних флуктуацій спінової щільності й тиску. Обговорюється роль тиску й магнітострікційного внеску в переходи порядок–порядок.

PACS: 75.60.Ej Кривые намагничивания, гистерезис, эффект Баркхаузена и связанные эффекты;  
75.50.Ee Антиферромагнетики;  
75.50.Gg Ферромагнетики.

Ключевые слова: электронная структура, магнитные фазовые переходы, пниктиды, индуцированные полем фазовые переходы.

Экспериментальное обнаружение сосуществования ферромагнитной и антиферромагнитной мод [1] в слабоферромагнитном состоянии сплавов системы  $\text{Fe}_{a-x}\text{Mn}_x\text{As}$  [2,3] позволило расширить представления о типах магнитных структур и механизмах переходов порядок–порядок в системах с коллективизированными носителями магнетизма [4].

Теоретическое исследование явления сосуществования ферромагнетизма и антиферромагнетизма как скошенной (canted) ферромагнитной структуры в сис-

теме коллективизированных электронов впервые было проведено Хомским [5] и Isoda [6]. При описании скошенной структуры в модели Хаббарда [7] они рассматривали сосуществование двух компонент магнитного момента, ответственных за ферромагнитную и шахматную антиферромагнитную (AF) структуры. Подобная AF структура описывается волновым вектором  $\mathbf{Q}(\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a})$  и может реализоваться в кубических решетках.

Интересующие нас пниктиды  $Fe_{a-x}Mn_xAs$  являются слоистыми антиферромагнетиками. Для них характерно существование ферромагнитно упорядоченных слоев внутри каждой из двух трехслойных  $M_{II}-2M_I-M_{II}$  магнитных подрешеток, образованных магнитоактивными атомами в кристаллографических позициях I и II с тетраэдрическим и октаэдрическим окружением мышьяка соответственно. Возникновение антиферромагнетизма, когда суммарные магнитные моменты  $M = 2(M_I + M_{II})$  ближайших магнитных подрешеток направлены противоположно, приводит к удвоению периода магнитной ячейки вдоль тетрагональной оси по сравнению с кристаллографической. Волновой вектор антиферромагнитной структуры  $Q(0,0,Q)$  ( $Q = \pi/c$ ) направлен вдоль тетрагональной оси  $4z$  ( $c$  — параметр решетки вдоль тетрагональной оси). Для таких магнитных структур сосуществование ферромагнетизма и антиферромагнетизма как скошенной ферримагнитной структуры рассматривалось только на феноменологическом уровне с использованием симметрийно-группового анализа для построения свободной энергии системы как функции параметров магнитного порядка [8]. Подобный подход не учитывал особенности, вызванные пространственной делокализацией  $d$ -электронов марганца и железа в системе  $Fe_{a-x}Mn_xAs$  и не связан с особенностями электронной структуры этих материалов.

Настоящая работа посвящена теоретическому анализу устойчивости магнитоупорядоченных фаз в системе  $Fe_{a-x}Mn_xAs$  в модели зонного магнетизма, в которой учитывается возможность сосуществования двух типов «деформаций» электронного спектра: ферромагнитной и антиферромагнитной.

### 1. Экспериментальные факты

Экспериментальные исследования воздействия сильного магнитного поля на пниктиды переходных металлов системы  $Fe_{a-x}Mn_xAs$  не только расширили представления о свойствах стабильных фаз, но позволили также обнаружить различные метастабильные магнитоупорядоченные фазы. Было установлено, что в полях напряженностью  $H \leq 400$  кЭ наряду со спонтанными фазовыми переходами возможны обратимые и необратимые индуцированные магнитным полем переходы первого рода порядок–порядок [9,10]. Типичная полевая зависимость намагниченности, наблюдаемая в метастабильной области  $P$ – $T$ -диаграммы сплава  $Fe_{0,765}Mn_{1,185}As$ , приведена на рис. 1. Она описывает необратимые индуцированные магнитным полем переходы из антиферромагнитной в слабоферримагнитную фазу. В сплавах  $Fe_{a-x}Mn_xAs$  с  $x = 1,29$ ,  $x = 1,35$  ( $a = 2,0$ ) [11] и  $x = 1,31$  ( $a = 2,1$ ) [12] в которых слабоферримагнитная фаза, возникающая в результа-

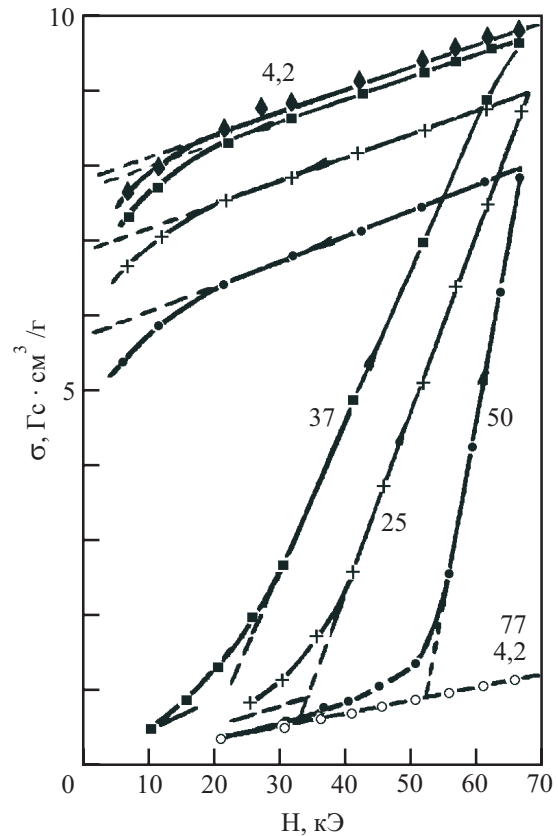


Рис. 1. Изотермические зависимости намагниченности от поля  $H \perp c$  в монокристаллическом образце  $Fe_{0,765}Mn_{1,185}As$ . Цифрами указаны температуры измерений. Измерения при  $T = 4,2$  К соответствуют поведению антиферромагнитной (O) и необратимо индуцированной скошенной ферримагнитной (▲) фазам.

те спонтанных переходов первого рода порядок–порядок, является стабильной при низких температурах, обнаружены обратимые индуцированные магнитным полем переходы первого рода порядок–порядок из слабоферримагнитной фазы в фазу с большей намагниченностью, рис. 2. Как видно на обоих рисунках, полевая зависимость намагниченности насыщения необратимо индуцированных и спонтанно возникающих состояний линейно зависит от поля вплоть до самых низких температур. Подобное поведение характерно для скошенных магнитных структур. Это позволяет классифицировать слабоферримагнитное состояние в исследуемых сплавах как скошенную ферримагнитную структуру (CFi). Следует отметить, что если необратимые индуцированные переходы AF–CFi в образце  $Fe_{0,765}Mn_{1,185}As$  свидетельствуют только о некоторых проявлениях метастабильности скошенной ферримагнитной фазы, то существование индуцированных переходов порядок–порядок в области стабильности CFi позволяет говорить о новой метастабильной фазе (возможно не единственной), присущей системе  $Fe_{a-x}Mn_xAs$ . Намагниченность но-

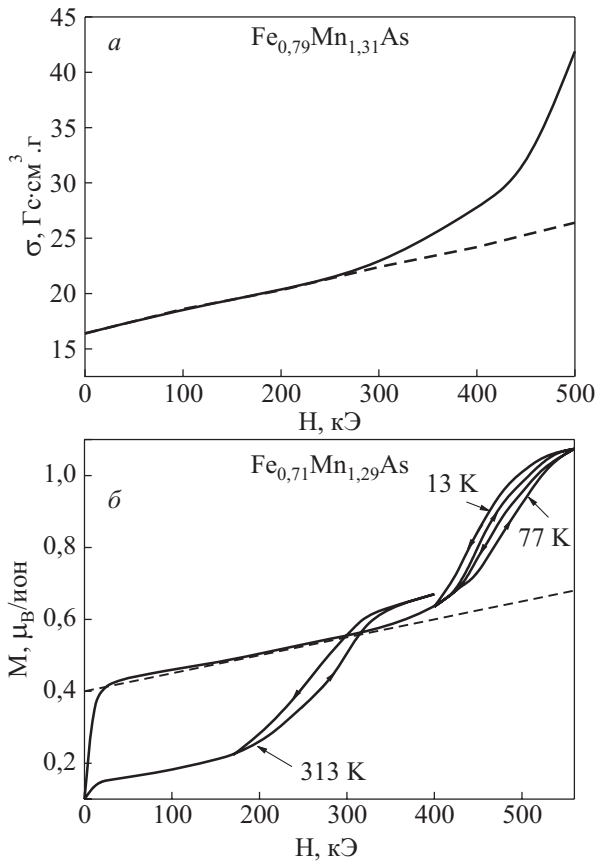


Рис. 2. Полевые зависимости намагниченности образцов системы  $\text{Fe}_{a-x}\text{Mn}_x\text{As}$ . *a* —  $T = 77\text{K}$ ,  $\mathbf{H} \perp \mathbf{c}$ , получена в [12] для монокристаллического образца с  $a = 2,1, x = 1,31$ . *b* — получены в [11] для поликристаллического образца с  $a = 2,0, x = 1,29$ .

вой фазы, стабильной только в магнитных полях большой напряженности ( $H > 500$  кЭ), в три–пять раз больше намагниченности исходной CFi-фазы.

Исследование стабильности магнитоупорядоченных состояний в системе  $\text{Fe}_{a-x}\text{Mn}_x\text{As}$  проведено в рамках модели зонного магнетизма, позволяющей использовать рассчитанную из первых принципов немагнитную плотность электронных состояний сплава  $\text{Fe}_{0,69}\text{Mn}_{1,31}\text{As}$ .

## 2. Свободная энергия

Рассмотрим модельную систему, в которой последовательность чередующихся слоев, перпендикулярных тетрагональной оси четвертого порядка  $4z$ ,

$$\dots (\text{Mn}_{\text{II}}^j - 2\text{Mn}_{\text{I}}^j - \text{Mn}_{\text{II}}^j) \Leftrightarrow (\text{Mn}_{\text{II}}^{j'} - 2\text{Mn}_{\text{I}}^{j'} - \text{Mn}_{\text{II}}^{j'}) \Leftrightarrow (\text{Mn}_{\text{II}}^{j''} - 2\text{Mn}_{\text{I}}^{j''} - \text{Mn}_{\text{II}}^{j''}) \dots$$

моделируется набором параллельных слоев  $(\text{Mn}^j) \Leftrightarrow (\text{Mn}^j)$ , содержащих одноэлектронные атомы [13]. Подобное допущение предполагает сохранение магнитной структуры трехслойного блока

$(\text{Mn}_{\text{II}}' - 2\text{Mn}_{\text{I}}' - \text{Mn}_{\text{II}}')$  при переходах из антиферромагнитной в ферромагнитную фазу. Экспериментальные данные для родственных систем  $\text{Mn}_{2-x}\text{A}_x\text{Sb}$  ( $\text{A} \in \text{Zn, Cr}$ ) с той же кристаллографической структурой [14] не противоречат такой картине.

Для описания последовательности индуцированных магнитным полем фазовых переходов порядок–порядок из антиферромагнитного состояния с волновым вектором  $\mathbf{Q}(0,0,Q)$  удобно работать с удвоенной вдоль оси  $z$  кристаллохимической ячейкой с двумя (формально различными) позициями *a* и *b*. Эта ячейка объединяет две ближайшие плоскости, отстоящие друг от друга на расстоянии *c*. Картина чередующихся слоев будет иметь вид

$$\dots \Leftrightarrow (M_{ai} \Leftrightarrow M_{bi}) \Leftrightarrow (M_{ai'} \Leftrightarrow M_{bi'}) \Leftrightarrow (M_{ai''} \Leftrightarrow M_{bi''}) \Leftrightarrow \dots$$

Гамильтониан для такой модельной системы можно представить в виде

$$H = H_0 + H_{\text{int}} + H_{\text{ex}}. \quad (1)$$

$$H_0 = \sum_{\sigma=+,-} \sum_k \gamma_k (a_{k\sigma}^+ a_{k\sigma} + b_{k\sigma}^+ b_{k\sigma}) + \sum_{\sigma=+,-} \sum_k t_k (a_{k\sigma}^+ b_{k\sigma} + b_{k\sigma}^+ a_{k\sigma}), \quad (2)$$

$$H_{\text{int}} = -\tilde{J} \sum_j (S_{aj}^2 + S_{bj}^2) \equiv -\frac{\tilde{J}}{2} \sum_j (F_j^2 + L_j^2), \quad (3)$$

$$H_{\text{ex}} = H_X \sum_j (S_{ajX} + S_{bjX}) + H_Y \sum_j (S_{ajY} - S_{bjY}) \equiv H_X \sum_j F_{jX} + H_Y \sum_j L_{jY}, \quad (4)$$

где  $a_{k\sigma}, b_{k\sigma}$  — фурье-компоненты операторов уничтожения электронов в позициях *a, b* соответственно;  $S_{ai}, S_{bi}$  — операторы спиновой плотности в соответствующих позициях *i*-й ячейки, описываемые операторами рождения (уничтожения) электронов  $a_{i\sigma}^+, b_{i\sigma}^+$  ( $a_{i\sigma}, b_{i\sigma}$ );  $\tilde{J}$  — эффективный внутриатомный обменный интеграл;  $\gamma_k = \sum_{\Delta} \gamma(|\Delta|) \exp[i\mathbf{k}(\Delta)]$  и

$$t_k = \sum_{\tilde{\Delta}} t(|\tilde{\Delta}|) \exp[i\mathbf{k}(\tilde{\Delta})] — \text{фурье-компоненты интегралов переноса электронов между одинаковыми}$$

$(aa, bb)$  и формально различными  $(ab)$  позициями соответственно.

$$\mathbf{F}_j = \mathbf{S}_{aj} + \mathbf{S}_{bj}, \quad \mathbf{L}_j = \mathbf{S}_{aj} - \mathbf{S}_{bj}, \quad (5)$$

$$S_{aj}^x = \frac{S_{aj}^+ + S_{aj}^-}{2}, \quad S_{aj}^y = \frac{S_{aj}^+ - S_{aj}^-}{2i}. \quad (6)$$

$$S_{aj}^+ = \alpha_{j\uparrow}^+ \alpha_{j\downarrow} = \sum_k \alpha_{k\uparrow}^+ \alpha_{k\downarrow},$$

$$S_{aj}^- = \alpha_{j\downarrow}^+ \alpha_{j\uparrow} = \sum_k \alpha_{k\downarrow}^+ \alpha_{k\uparrow}, \quad \alpha = a, b.$$

В присутствии однородного  $H_X$  и периодического  $H_Y$  полей средние значения операторов ферромагнитной  $\langle F_X \rangle$  и антиферромагнитной  $\langle L_Y \rangle$  мод отличны от нуля. Менее очевидным является сохранение конечных значений этих величин в отсутствие внешних полей. Если это происходит, то система спонтанно проявляет ферромагнитные и антиферромагнитные свойства. Именно такое состояние, на наш взгляд, реализуется в системе  $\text{Fe}_{a-x}\text{Mn}_x\text{As}$  при спонтанных низкотемпературных переходах первого и второго рода из антиферромагнитной в слабоферромагнитную фазу, в которой сохраняется удвоение периода магнитной ячейки вдоль тетрагональной оси [15]. Можно также предположить, что индуцируемые в очень сильном магнитном поле переходы первого рода порядок–порядок связаны со скачкообразным подавлением антиферромагнитной  $\langle L_Y \rangle$  и возрастанием ферромагнитной  $\langle F_X \rangle$  компонент при достижении напряженностью однородного поля  $H_X$  некоторой критической величины. Учитывая подобную интерпретацию низкотемпературной фазы исследуемых сплавов, будем рассматривать условия стабильности магнитоупорядоченных фаз в магнитном поле, используя средние значения операторов  $\langle F_X \rangle$  и  $\langle L_Y \rangle$  в качестве параметров, минимизирующих свободную энергию модельной системы

$$F = -\frac{1}{\beta} \ln \text{Tr} [\exp(-\beta H)] + \mu N.$$

При использовании преобразования Стратоновича–Хаббарда [7,16]

$$\exp(aF^2) \equiv (a/\pi)^{1/2} \int_{-\infty}^{\infty} d\xi \exp(-a\xi^2 - 2a\xi F)$$

вычисление свободной энергии системы взаимодействующих электронов, описываемой гамильтонианом (1), сводится к двум этапам. Вначале рассчитывается свободная энергия  $\Psi(\xi, \eta)$  системы электронов, взаимодействующих с постоянными внешними  $H_X$ ,  $H_Y$  и случайными спиновыми  $\xi, \eta$  полями. В статическом пределе [17]  $\Psi(\xi, \eta)$  имеет вид

$$\Psi(\xi, \eta) = \Psi_0 + \Psi_1, \quad (7)$$

$$\Psi_0(\xi, \eta) = N_0 \frac{\tilde{J}}{2} \left\{ \left( \xi_{q=0,X} - \frac{H_X}{\tilde{J}} \right)^2 + \left( \eta_{q=0,X} - \frac{H_Y}{\tilde{J}} \right)^2 + \sum_{\alpha} \sum_{q \neq 0} [(\eta_{q,\alpha})^2 + (\xi_{q,\alpha})^2] \right\}, \quad (8)$$

$$\Psi_1(\xi, \eta) = -\beta^{-1} \ln \text{Tr} \exp(-\beta(\tilde{H}_0 + \tilde{H}_{\text{int}})), \quad (9)$$

$$\tilde{H}_{\text{int}} = -\tilde{J}(\xi_{q=0,X} F_{q=0,X} + \eta_{q=0,Y} L_{q=0,Y}) - \tilde{J} \sum_{q \neq 0} \sum_{\alpha} (\eta_{q,\alpha} F_{-q,\alpha} + \xi_{q,\alpha} L_{-q,\alpha}), \quad (10)$$

где  $\tilde{H}_0 = H_0 - \mu N$ ,  $\mu$  — химический потенциал,  $N$  — полное число электронов в магнитоактивной зоне. Затем производится оценка интегралов по случайным полям:

$$F = -\beta^{-1} \times \times \ln \int \prod_{q,\alpha,\alpha'} d\eta_{q=0,y} d\xi_{q=0,x} d\eta_{q,\alpha} d\xi_{q,\alpha'} \exp(-\beta \Psi\{\eta_q, \xi_q\}) + \mu N. \quad (11)$$

Связь статических компонент  $2\xi = \xi_{q=0,x}$ ,  $2\eta = \eta_{q=0,y}$  спиновых полей со средними значениями ферромагнитной  $(-g\mu_B \langle F_{jX} \rangle)$  и антиферромагнитной  $(-g\mu_B \langle L_{jY} \rangle)$  компонент магнитного момента получаем из условий

$$-g\mu_B \langle F_{0X} \rangle = -g\mu_B \frac{\partial F}{\partial H_X} = 2N_0 g\mu_B \left( \xi - \frac{H_X}{2\tilde{J}} \right), \quad (12)$$

$$-g\mu_B \langle L_{0Y} \rangle = -g\mu_B \frac{\partial F}{\partial H_Y} = 2N_0 g\mu_B \left( \eta - \frac{H_Y}{2\tilde{J}} \right). \quad (13)$$

Для вычисления  $\Psi_1(\xi, \eta)$  используют различные приближения [17,18] и только при  $T \rightarrow 0$ , когда флуктуациями спиновых полей можно пренебречь,  $\Psi_1(\xi, \eta)$  вычисляется точно и может быть приведено к виду

$$\frac{\Psi(\xi, \eta)}{2N_0} = \tilde{J} \left\{ \left( \xi - \frac{H_X}{2\tilde{J}} \right)^2 + \left( \eta - \frac{H_Y}{2\tilde{J}} \right)^2 \right\} - \frac{V_0}{16\beta\pi^3} \sum_{m=1}^4 \int d^3k \ln \{ \exp[-\beta(E_m(k, \xi, \eta) - \mu)] + 1 \}, \quad (14)$$

где  $V_0$  — объем элементарной ячейки,  $N_0$  — число элементарных ячеек,

$$E_1(k, \xi, \eta) = \gamma_k + \sqrt{(t_k - \tilde{J}\xi)^2 + \tilde{J}^2\eta^2},$$

$$E_2(k, \xi, \eta) = \gamma_k - \sqrt{(t_k - \tilde{J}\xi)^2 + \tilde{J}^2\eta^2}, \quad (15)$$

$$E_3(k, \xi, \eta) = \gamma_k + \sqrt{(t_k + \tilde{J}\xi)^2 + \tilde{J}^2\eta^2},$$

$$E_4(k, \xi, \eta) = \gamma_k - \sqrt{(t_k + \tilde{J}\xi)^2 + \tilde{J}^2\eta^2}.$$

Если предположить, что  $\gamma_k \ll t_k$ , и пренебречь  $\gamma_k$ , то в (15) удастся ввести затравочную плотность состояний  $\tilde{g}_0(\tilde{\varepsilon})$ :

$$\tilde{g}_0(\tilde{\varepsilon}) = \frac{V_0}{8\pi^3} \int d^3k \delta(\tilde{\varepsilon} - t_k) \quad (16)$$

и перейти от вычисления трехмерных интегралов по зоне Бриллюэна к вычислению одномерных интегралов с плотностью состояний.

Используя метод перевала при интегрировании по макроскопическим величинам  $\xi, \eta$  в (14) и переходя к пределу при  $T \rightarrow 0$ , для безразмерного выражения свободной энергии в расчете на атом  $\tilde{F} = F / (2N_0W)$  при  $H_\gamma = 0$  получим

$$\tilde{F} = E(\xi, \eta) + J(\xi - h/2J)^2 + J\eta^2 + x^2/2\chi + p(x+1), \quad (17)$$

где  $W$  — размерный параметр, характеризующий эффективную ширину магнитоактивной зоны в немагнитном состоянии;

$$E(\xi, \eta) = \frac{1}{2} \sum_{m=1}^4 \int g_0(\varepsilon, x) \Theta(\mu - E_m(\varepsilon, \xi, \eta)) E_m(\varepsilon, \xi, \eta) d\varepsilon, \quad (18)$$

$$\left. \begin{aligned} E_1(\varepsilon, \xi, \eta) &= \sqrt{(\varepsilon - J\xi)^2 + J^2\eta^2} \\ E_2(\varepsilon, \xi, \eta) &= \sqrt{(\varepsilon + J\xi)^2 + J^2\eta^2} \\ E_3(\varepsilon, \xi, \eta) &= -\sqrt{(\varepsilon - J\xi)^2 + J^2\eta^2} \\ E_4(\varepsilon, \xi, \eta) &= -\sqrt{(\varepsilon + J\xi)^2 + J^2\eta^2} \end{aligned} \right\}, \quad (19)$$

$$g(\varepsilon, x) = g_0(\varepsilon(1 - \alpha x)). \quad (20)$$

Зависимость электронной части свободной энергии системы от относительного объема  $x$  описывается через изменение ширины плотности состояний  $g(\varepsilon, x)$ ;  $\Theta(y)$  — функция Хэвисайда,  $h = H_x / (W)$ ,  $\varepsilon = \tilde{\varepsilon} / (W)$ ,  $J = \tilde{J} / (W)$ ,  $\mu = \tilde{\mu} / (W)$ ,  $x = (V - V_0) / V_0$  — относительное изменение объема элементарной ячейки;  $\alpha$  характеризует степень уширения зоны при сжатии решетки.

Энергия внешнего безразмерного давления  $p = PV_0 / W$  и упругая энергия решетки с объемной безразмерной сжимаемостью  $\chi$  определяются в (17) как  $p(x+1)$  и  $x^2/2\chi$  соответственно.

Величины  $\xi, \eta$  удовлетворяют уравнениям перевала  $\partial\Psi / \partial\xi = 0$ ,  $\partial\Psi / \partial\eta = 0$ , которые при  $T = 0$  преобразуются к виду (21)–(24) и дополняются уравнениями для равновесного объема  $\partial\Psi / \partial x = 0$  (22) и химического потенциала  $\partial\Psi / \partial\mu = 0$  (23):

$$\begin{aligned} h &= \xi + \frac{1}{2}x \\ &\times \sum_{m=1}^4 \int g_0[\varepsilon(1 + \alpha x)] \frac{\partial E_m(\varepsilon, \xi, \eta)}{\partial\xi} [\Theta(\mu - E_m(\varepsilon, \xi, \eta))] d\varepsilon, \end{aligned} \quad (21)$$

$$\begin{aligned} 0 &= \eta + \frac{1}{2}x \\ &\times \sum_{m=1}^4 \int g_0[\varepsilon(1 - \alpha x)] \frac{\partial E_m(\varepsilon, \xi, \eta)}{\partial\eta} [\Theta(\mu - E_m(\varepsilon, \xi, \eta))] d\varepsilon, \end{aligned} \quad (22)$$

$$\begin{aligned} \frac{x}{2K} &= -P - \frac{1}{2}x \\ &\times \int \frac{\partial g_0[\varepsilon(1 - \alpha x)]}{\partial x} \sum_{m=1}^4 \Theta[\mu - E_m(\varepsilon, \xi, \eta)] E_m(\varepsilon, \xi, \eta) d\varepsilon, \end{aligned} \quad (23)$$

$$n \equiv \frac{N}{2N_0} = \frac{1}{2} \int g_0[\varepsilon(1 - \alpha x)] \sum_{m=1}^4 \Theta[\mu - E_m(\varepsilon, \xi, \eta)] d\varepsilon. \quad (24)$$

Будем искать решения системы уравнений (21)–(24) при постоянном числе электронов в зоне  $n$  и заданной плотности электронных состояний  $g(\varepsilon) = g_0[\varepsilon(1 - (\alpha = 0)x)]$ . Число  $n$  можно соизмерить с вычисленным в рамках теории функционала электронной плотности числом электронов марганца и железа  $N_d$  в формульной единице. Аналогично  $g(\varepsilon)$  (рис. 3) можно выбрать близкой к рассчитанной из первых принципов немагнитной плотности электронных состояний  $G(E)$  (рис. 4) для сплавов  $\text{Fe}_{0,69}\text{Mn}_{1,31}\text{As}$ , в которых наблюдаются индуцированные магнитным полем переходы. Возможность использования вычисленных из первых принципов характеристик электронного спектра для исследуемых сплавов может, на наш взгляд, служить оправданием модельного подхода и ряда сделанных нами упрощений.

Подробные результаты расчетов из первых принципов, существенно дополняющие наши представления о характере зонной структуры немагнитного и многочисленных метастабильных магнитоупорядоченных состояний пниктидов системы  $\text{Fe}_{a-x}\text{Mn}_x\text{As}$ , будут изложены в отдельных публикациях.

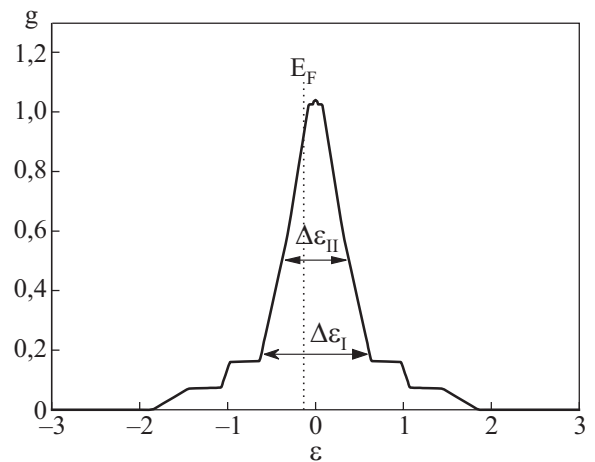


Рис. 3. Модельная немагнитная плотность электронных состояний.



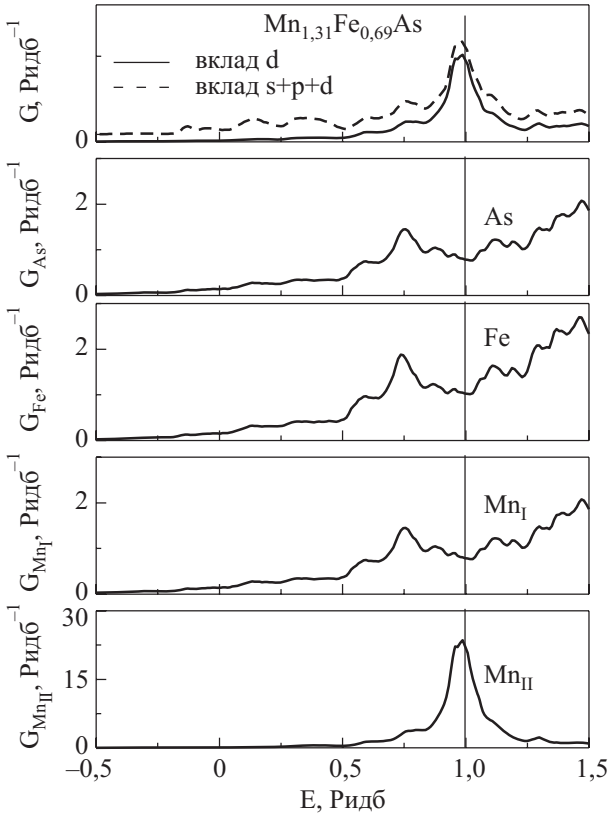


Рис. 4. Рассчитанная из первых принципов немагнитная плотность электронных состояний  $G(E)$  для  $Mn_{0,69}Fe_{1,31}As$  с разделением атомных вкладов.

### 3. Анализ формирования плотности электронных состояний

Предварительные расчеты немагнитной (рис. 4) и спин-поляризованной (рис. 5) плотности электронных состояний  $G(E)$  как функции энергии в сплаве  $Fe_{0,69}Mn_{1,31}As$ , проводились полностью релятивистским методом Корринги–Кона–Ростокера (пакет программ SPRKKR [19]) и показали сохранение однопиковой формы  $G(E)$  в обоих случаях. При этом пик в районе энергии Ферми сформирован зонными  $d(II)$ -электронами марганца в октаэдрических позициях (II). При расчетах сплавов системы  $Fe_{a-x}Mn_xAs$  была принята модель хаотического распределения атомов  $Fe_I$  и  $Mn_I$  по тетраэдрическим позициям.  $d$ -зона сплава формируется за счет гибридизации  $d(I)$ -электронов марганца и железа в тетраэдрических позициях (I) и  $d(II)$ -электронов марганца в октаэдрических позициях (II). Формирование ферромагнитного порядка FM ( $M(Mn_{II}) \uparrow \uparrow M(Mn_I) \uparrow \uparrow M(Fe_I)$ ), когда магнитные моменты  $M(A_{I,II})$  атомов A ( $A \in Mn, Fe$ ) в позициях I, II параллельны и отличны от нуля, сопровождалось не только традиционной раздвижкой спиновых подзон по энергии (рис. 5), но и ростом числа магнитоактивных электронов ( $N_d$ ) в  $d$ -зоне за счет перехода части электронов из  $p(I)$  зоны в  $d(I)$  (табл. 1).

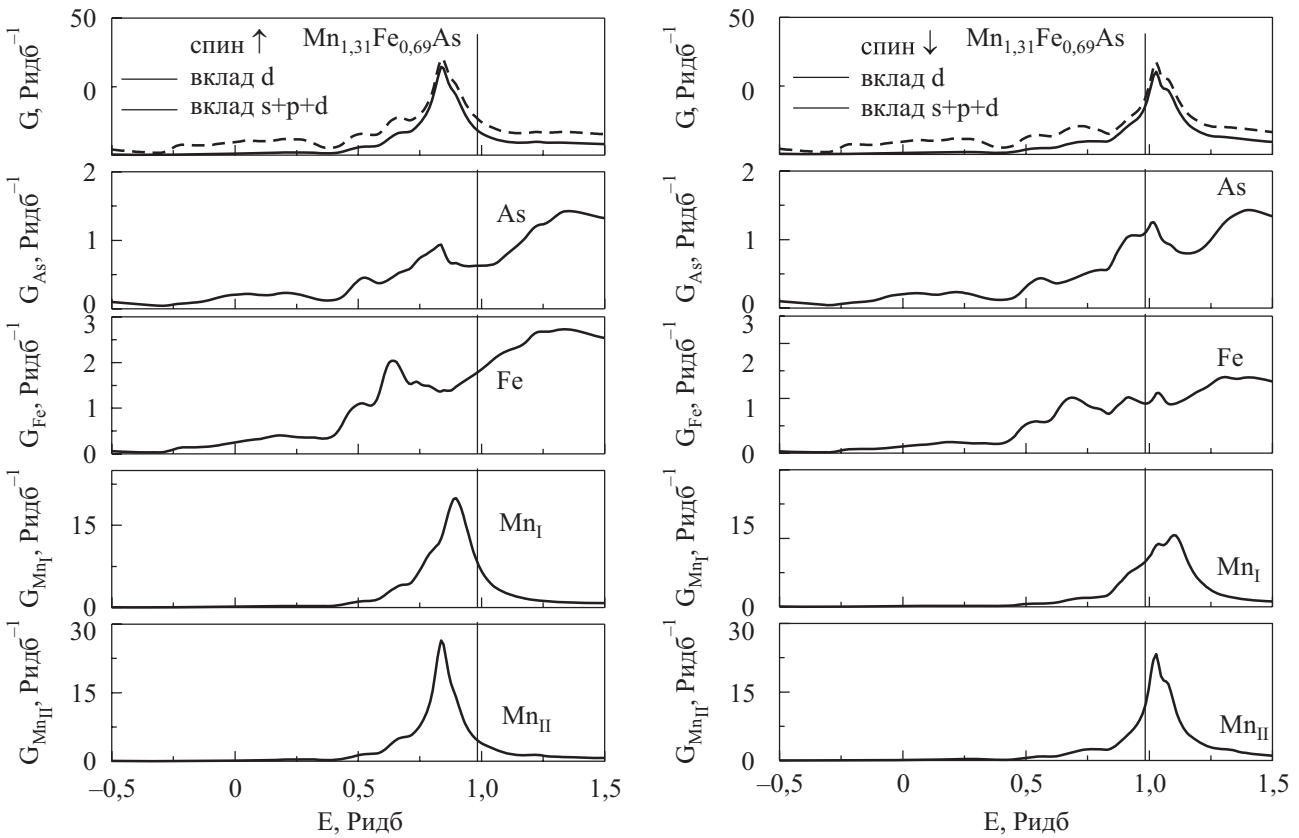


Рис. 5. Спин-поляризованная плотность электронных состояний  $Fe_{0,69}Mn_{1,31}As$  при ферромагнитной ориентации магнитных моментов атомов марганца и железа.

Таблица 1. Электронные характеристики магнитоактивных атомов в  $\text{Fe}_{0,69}\text{Mn}_{1,31}\text{As}$

Атом	$N(s)$	$N(p)$	$N(d)$	$M(s), \mu_B$	$M(p), \mu_B$	$M(d), \mu_B$
Немагнитное состояние						
$\text{Fe}_I$	1,316	4,30	1,536	0	0	0
$\text{Mn}_I$	1,578	3,318	1,237	0	0	0
$\text{Mn}_{II}$	0,489	0,653	5,953	0	0	0
Ферромагнитное состояние						
$\text{Fe}_I$	0,444	4,528	2,019	0,004	0,0538	-0,047
$\text{Mn}_I$	0,487	0,731	5,713	0,0001	-0,004	2,636
$\text{Mn}_{II}$	0,5345	0,697	5,82	0,05	0,0383	3,01

#### 4. Детали вычислений

При построении полевых зависимостей намагниченности на атом

$$M = -\frac{g\mu_B \langle F_{0X} \rangle}{2N_0 g\mu_B} = \xi - \frac{h}{2J}$$

из уравнений (21)–(24) вначале рассчитывались зависимости  $\xi(h)$  и  $\eta(h)$  при использовании нормированной плотности состояний

$$\tilde{g}(\varepsilon, \alpha x) = g_0(\varepsilon(1-\alpha x)) / \int_{-\infty}^{\infty} g_0(\varepsilon(1-\alpha x)),$$

а затем строились графики

$$M = \langle F_x \rangle = [\xi(h) - \frac{h}{2J}] \quad \text{и} \quad L = \langle L_y \rangle / 2N_0 = \eta(h)$$

как функции безразмерного поля  $h$ . Форма  $g_0(\varepsilon)$  (рис. 3) подбиралась близкой к форме, рассчитанной из первых принципов плотности электронных состояний  $G(E)$  (рис. 4) для немагнитного состояния. Величина  $n$  приводилась к значению

$$[N_d(\text{Mn}_I)x(\text{Mn}_I) + N_d(\text{Fe}_I)x(\text{Fe}_I) + N_d(\text{Mn}_{II})] / 10,$$

что соответствовало среднему числу электронов на атом в нашей модели  $n = 0,739$  ( $d$ -зоны мышьяка в расчет не принимаются). Поэтому  $n \in (0-2)$ .

Величина обменного интеграла выбиралась так, чтобы отношение обменного расщепления к «эффективной ширине основного пика» ( $W_{\text{bas}}$ )  $2Jm / (W_{\text{bas}})$  в модели была близка к данным расчетов из первых принципов. В качестве «эффективной ширины основного пика»  $W_{\text{bas}}$  выбиралась его ширина на четверти максимальной высоты. В нашей модели  $J = 1,45$ ,  $W_{\text{bas}} = 1,3$ .

Для согласования экспериментально наблюдаемых магнитоупорядоченных состояний с их описанием в терминах параметров магнитного порядка модели полагаем, что коллинеарному антиферромагнитному состоянию соответствует  $M = h = 0$ ,  $|L| \neq 0$ . Скошенное состояние, соответствующее слабоферримагнитной фазе, описывается сосуществованием параметров порядка:  $|M| < |L| \neq 0$ ,  $h \geq 0$ . И, наконец, метастабильному состоянию, которое наблюдается в очень сильных магнитных полях (рис. 2), поставим в соответствие скошенное ферримагнитное состояние с большой намагниченностью и малым антиферромагнитным вкладом  $|M| > |L| \geq 0$ ,  $h > 0$ .

#### 5. Влияния формы плотности состояний на стабильность магнитоупорядоченных фаз

На рис. 6 представлены расчетные полевые зависимости ферромагнитной ( $M$ ) и антиферромагнитной ( $L$ ) компонент магнитного момента на атом для трех значений параметра  $\Delta\varepsilon_1$  на  $g(\varepsilon, x)$ . На этом рисунке представлены четыре кривые.

Первая кривая ( $\Delta\varepsilon_1 = 1,3$ ) описывает намагничивание абсолютно устойчивого скошенного слабоферримагнитного состояния (CFi), испытывающего в сильных полях переход первого рода в скошенное почти ферримагнитное состояние (CFM). Следует отметить, что для этого случая и всех остальных, представленных ниже, присутствует штриховая линия, описывающая намагничивание коллинеарного ферримагнитного состояния  $|M| > 0$ ,  $L = 0$ . Это метастабильное состояние, хотя и соответствует локальному минимуму зависимости свободной энергии  $F(M, L = 0)$  при  $M_0 = M(h = 0)$ , энергетически менее выгодно по срав-

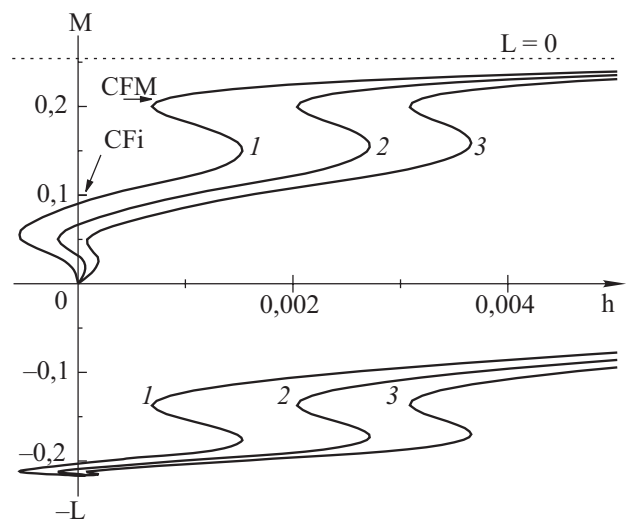


Рис. 6. Полевые зависимости ферромагнитной ( $M$ ) и антиферромагнитной ( $L$ ) компонент спиновой плотности при различных значениях  $\Delta\varepsilon_1$ : 1,30 (1), 1,31 (2), 1,32 (3).

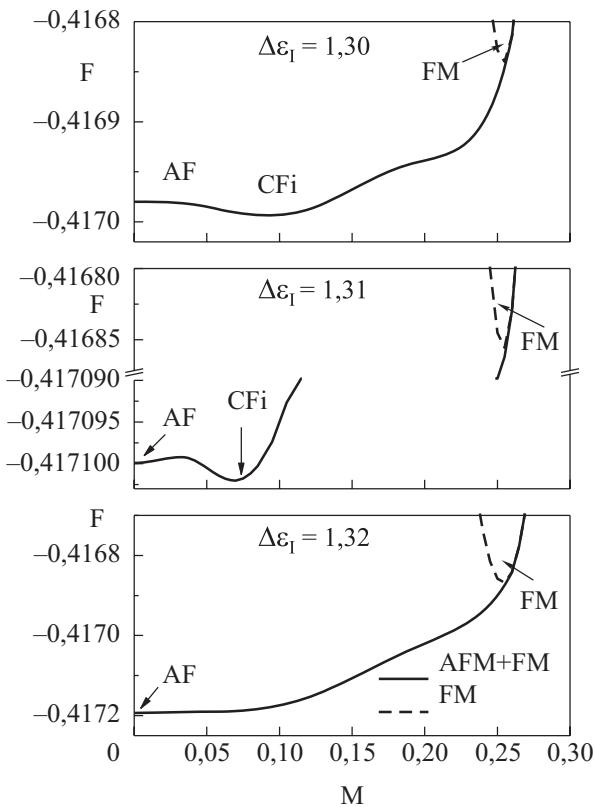


Рис. 7. Зависимости свободной энергии от намагниченности при  $h = 0$  и различных значениях величины  $\Delta\varepsilon_1$ .

нению с антиферромагнитным и скошенным состояниями (рис. 7). Как видно на рисунке, только скошенное состояние соответствует абсолютному минимуму свободной энергии. Такая ситуация отражает существование двух максимумов магнитной восприимчивости невзаимодействующих электронов  $\chi_0(q)$  при  $q = 0$  и  $q = Q = \pi / c$  [20].

Кривая 2 ( $\Delta\varepsilon_1 = 1,31$ ) демонстрирует два перехода первого рода: необратимый переход первого рода AF–CFi в малых полях и обратимый переход первого рода CFi–CFM. Третья кривая ( $\Delta\varepsilon_1 = 1,32$ ) описывает последовательность обратимых переходов первого рода AF–CFi–CFM. Зависимость свободной энергии от намагниченности при  $h = 0$  (рис. 7) для  $\Delta\varepsilon_1 = 1,31$  показывает, что скошенное состояние CFi отделено от AF-состояния небольшим потенциальным барьером. После преодоления этого барьера в магнитном поле индуцированное CFi-состояние (стабильное или метастабильное) может сохраняться и без поля. Изменение другого характерного параметра —  $\Delta\varepsilon_2$  — может привести к изменению рода индуцированного магнитным полем перехода AF–CFi. На рис. 8 приведены соответствующие полевые зависимости для двух значений параметра  $\Delta\varepsilon_2$  при постоянных  $\alpha = 0,05$  и  $\Delta\varepsilon_1 = 1,32$ . Этот параметр может характеризовать вогнутость или выпуклость основного пика на  $g(\varepsilon)$ . Как видно на кривых 1 и 2, трансформация кривой  $g(\varepsilon)$  от вогнутости

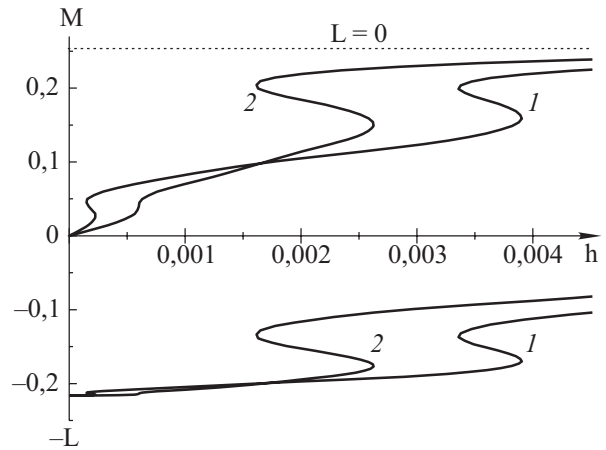


Рис. 8. Полевые зависимости ферромагнитной ( $M$ ) и антиферромагнитной ( $L$ ) компонент спиновой плотности при различных значениях  $\Delta\varepsilon_2$ : 0,64 (1), 0,68 (2).

( $\Delta\varepsilon_2 = 0,64$ ) к выпуклости ( $\Delta\varepsilon_2 = 0,68$ ) сопровождается изменением рода перехода в слабых полях и смещением высокополевых переходов CFi–CFM в область меньших полей.

### 6. Влияние заполнения зоны и давления на индуцированные переходы порядок–порядок

Изменение числа электронов  $n$  для заданной формы  $g(\varepsilon, \alpha, x)$  и давления  $p$  показано на рис. 9. Увеличение  $n$  от 0,739 до 0,741 (рис. 9,а) приводит к дестабилизации скошенного состояния (CFi) и стабилизации состояния AF при  $h = 0$ . Увеличение давления (рис. 9,б) также смещает все переходы в область больших значений поля. Однако магнестрикционный вклад, описываемый параметром  $\alpha$ , не влияет на характер перехода. Как показывают вычисления, форма кривых  $M(h)$  при  $\alpha = 0$  принципиально не меняется.

Легко видеть, что каждая из приведенных выше модельных кривых имеет экспериментальный аналог. В малых полях скачкообразному изменению намагниченности (рис. 6, кривая 2) можно сопоставить необратимые индуцированные переходы первого рода, наблюдаемые в  $\text{Fe}_{0,765}\text{Mn}_{1,185}\text{As}$  (рис. 1). Подобное поведение кривой 3 на этом же рисунке описывает экспериментально наблюдаемые в системе  $\text{Fe}_{a-x}\text{Mn}_x\text{As}$  обратимые индуцированные переходы первого рода (при  $T_1 < N < T_N$ ), когда антиферромагнитная фаза абсолютно устойчива. Рисунок 9,б согласуется с экспериментальными данными по исследованию влияния давления на низкополевые переходы порядок–порядок в системе  $\text{Fe}_{a-x}\text{Mn}_x\text{As}$  [21]. Резкие изменения намагниченности в больших полях, присутствующие на всех кривых, по-видимому, описывают индуцированные переходы первого рода в одну из метастабильных фаз, которая предшествует коллинеар-



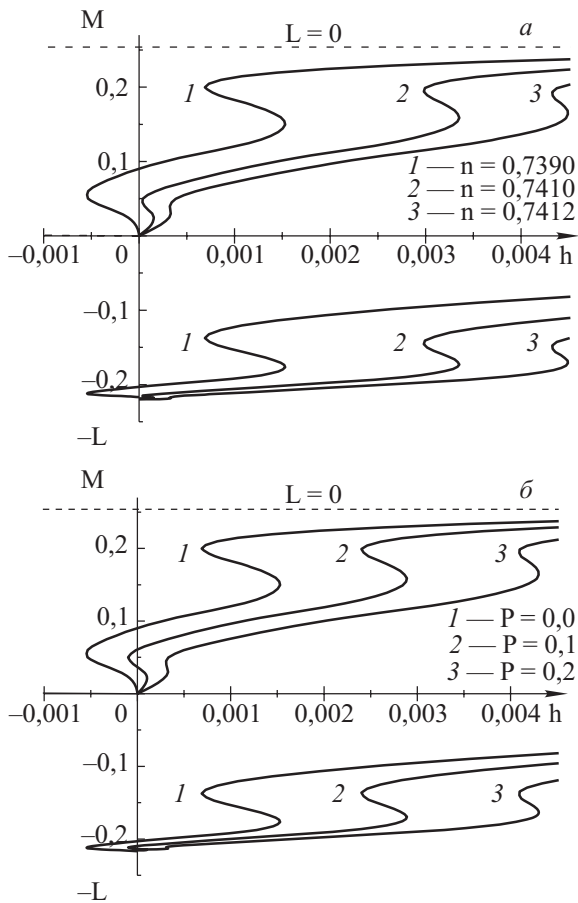


Рис. 9. Полевые зависимости ферромагнитной ( $M$ ) и антиферромагнитной ( $L$ ) компонент спиновой плотности при различных значениях заполнения  $n$  (а) и давления  $p$  (б) для заданных значений  $\Delta\varepsilon_{\text{I}} = 1,32$ ,  $\Delta\varepsilon_{\text{II}} = 0,64$ ,  $\alpha = 0,05$ ,  $\chi = 1,0$ .

ному ферримагнетизму. Экспериментальный аналог этим переходам изображен на рис. 2.

К этому следует добавить, что увеличение объема при возрастании ферромагнитной компоненты (рис. 10) отражает экспериментальные данные, полученные при исследовании спонтанных и индуцированных переходов порядок–порядок в системе  $\text{Fe}_{a-x}\text{Mn}_x\text{As}$ .

## 7. Выводы и заключение

1. Используемый в данной работе подход верно, на наш взгляд, отражает существование в системе  $\text{Fe}_{a-x}\text{Mn}_x\text{As}$  различных стабильных и метастабильных состояний.

2. Стабильность магнитоупорядоченных состояний определяется структурой плотности электронных состояний и степенью заполнения магнитоактивной зоны.

3. Причиной переходов порядок–порядок, индуцированных внешними воздействиями (температура, давление), могут быть, согласно модельным представ-

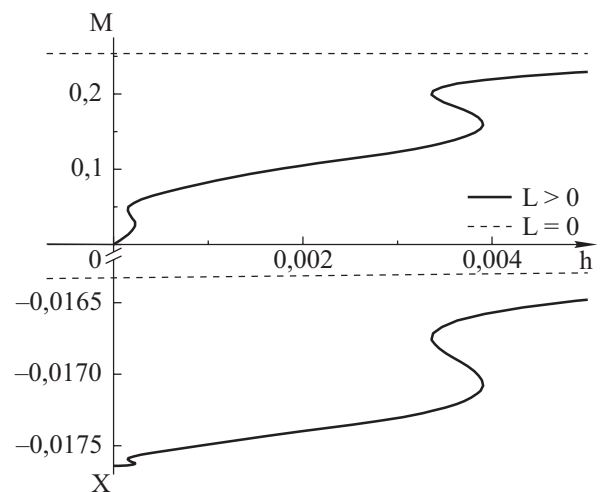


Рис. 10. Изменение относительного объема при индуцированных переходах AF–CFi–CFM для  $n = 0,739$ ,  $p = 0$ ,  $\Delta_{\text{I}} = 1,32$ ,  $\Delta_{\text{II}} = 0,64$ .

лениям, термические и барические изменения степени заселенности магнитоактивной зоны  $n$  и незначительные структурные изменения плотности электронных состояний, обусловленные ее перенормировкой под действием тепловых флуктуаций параметров магнитного порядка. Такая перенормировка (сглаживание и «расползание» по энергии функции  $G(E)$  при увеличении температуры), как свидетельствуют результаты расчетов  $G(E)$  в рамках спин-флуктуационных моделей, всегда имеет место при изменении температуры [18,22] и является общей закономерностью для материалов с коллективизированными носителями магнетизма.

4. Исходя из проведенного анализа можно полагать, что магнитоэстроикционные механизмы переходов порядок–порядок [23,24], в которых дестабилизация фаз происходит вследствие термического или барического изменения параметров решетки, менее существенны, а для сплавов системы  $\text{Fe}_{a-x}\text{Mn}_x\text{As}$  должны быть и вовсе исключены. Это связано с тем, что понижение температуры, приводящее к уменьшению объема и параметров решетки  $c38$ , не может быть предпосылкой для перехода из антиферромагнитной в слабоферримагнитную фазу. Так как результатом такого перехода оказывается не уменьшение наиболее чувствительных решеточных характеристик — объема  $V$  и параметра решетки  $c$  — а, напротив, их увеличение ( $(V_{\text{Fi}} - V_{\text{AF}}) / V_{\text{AF}} \approx +1\%$  и  $(c_{\text{Fi}} - c_{\text{AF}}) / c_{\text{AF}} \approx +3\%$ ). Магнитоэстроикционный механизм, создавая блокировку образования зародышей новых фаз [25], отвечает за стабилизацию размеров метастабильных областей по давлению, полю и температуре. Однако его вклад в механизм реализации переходов порядок–порядок не является определяющим.

В заключение отметим, что основным достоинством подхода, в котором в качестве затравочной плотности электронных состояний  $g(\varepsilon)$  использовалась рассчитанная из первых принципов немагнитная плотность электронных состояний  $G(E)$ , является возможность установления непосредственного взаимодействия между двумя интегральными характеристиками, описывающими электронную и магнитную подсистемы. Это позволило установить, что в системе с коллективизированными носителями магнетизма стабильность магнитоупорядоченных фаз определяется не только степенью заселенности магнитоактивной зоны, но и деталями структуры плотности электронных состояний. Поскольку изменение этих характеристик может быть вызвано термическими флуктуациями параметров магнитного порядка, давлением и легированием, то их проявление носит общий характер и механизм переходов порядок–порядок в магнетиках с коллективизированными носителями магнетизма в основном определяется чувствительностью заселенности магнитоактивной зоны и структурных характеристик плотности электронных состояний к внешним факторам, которые индуцируют эти переходы.

Работа выполнена при финансовой поддержке ГФФИ Украины, проекты № 10, 01/051, №14, 1/024.

1. T. Goto, *J. Magn. Magn. Mater.* **51–57**, pt. 2, 931 (1986).
2. R.M. Rosenberg, W.H. Cloud, F.J. Darnell, and B. Flippen, *Phys. Lett.* **28A**, 723 (1967).
3. R.M. Rosenberg, W.H. Cloud, F.J. Darnell, R.B. Flippen, and S.R. Butler, *J. Appl. Phys.* **40**, 1361 (1969).
4. T. Moriya and K. Usami, *Solid State Commun.* **23**, 935 (1977).
5. Д.И. Хомский, *ФТТ* **29**, 31 (1970).
6. M. Isoda, *J. Magn. Magn. Mater.* **27**, 236 (1982).
7. J. Hubbard, *Phys. Rev. Lett.* **3**, 77 (1959).
8. В.И. Вальков, Е.А. Хапалюк, Н.А. Романова, С.А. Бужинский, *ФТТ* **37**, 1455 (1995).
9. В.И. Вальков, Э.А. Завадский, В.М. Кирбитов, И.А. Сибарова, Б.М. Тодрис, *УФЖ* **32**, 1418 (1987).
10. В.И. Вальков, И.Ф. Грибанов, А.В. Головчан, Б.М. Тодрис, *ФНТ* **31**, 1277 (2005).
11. K. Sugiyama, T. Kanomata, H. Ido, and M. Date, *J. Phys. Soc. Jpn.* **57**, 1558 (1988).
12. В.И. Вальков, Э.А. Завадский, Е.П. Стефановский, *ФТВД* **2**, 19 (1992).
13. В.И. Вальков, А.В. Головчан, И.Ф. Грибанов, В.И. Каменев, А.А. Есенчук, А.П. Сиваченко, Н.Н. Кабдин, *ФНТ* **33**, 93 (2007).
14. В.И. Дымонт, Г.И. Маковецкий, В.М. Рыжковский, *ФТТ* **36**, C2916 (1994).
15. V. Baron, M. Neronin, H. Rundlof, R. Tellgren, *J. Magn. Magn. Mater.* **169**, 271 (1997).
16. Р.Л. Стратонович, *ДАН СССР* **157**, 1097 (1957).
17. Ю.А. Изюмов, Ю.Н. Скрыбин, *Статистическая механика магнитоупорядоченных систем*, Наука, Москва (1987).
18. А.А. Повзнер, В.Г. Волков, П.В. Баянкин, *ФНТ* **23**, 1054 (1997).
19. H. Ebert, M. Kosuth, S. Polesya, S. Mankovsky, S. Chadov, S. Bornmann, J. Braun, M. Kardinal, and J. Minar, *The Munich SPR-KKR Package, Version 3.6*, <http://olymp.cup.uni-muenchen.de/ak/ebert/SPRKKR>; H. Ebert, in: *Electronic Structure and Physical Properties of Solids, Lecture Notes in Physics*, H. Dreyss'e (ed.), New York, Springer (2000), v. 535, p. 191.
20. Т. Мория, *Спиновые флуктуации в магнетиках с коллективизированными электронами*, Мир, Москва (1988).
21. В.И. Вальков, С.А. Бужинский, Н.А. Романова *ФТТ* **33**, 1936 (1991).
22. В.И. Гребенников, Ю.П. Прокопьев, О.Б. Соколов, Е.А. Туров, *ФММ* **54**, 896 (1982).
23. C. Kittel, *Phys. Rev.* **20**, 335 (1960).
24. H.S. Jarrett, *Phys. Rev.* **134**, 942 (1964).
25. В.Г. Барьяхтар, И.М. Витебский, Д.А. Яблонский, *ФТТ* **23**, 1448 (1981).

#### Stable and metastable states in iron-manganese pnictides of the $\text{Fe}_{a-x}\text{Mn}_x\text{As}$ system

V.I. Val'kov and A.V. Golovchan

Within the model of itinerant magnetism allowing for the coexistence of ferromagnetic and antiferromagnetic deformations of the electronic band structure, the magnetic field-induced order–order phase transition have been analysed in layered antiferromagnetic alloys of the  $\text{Fe}_{a-x}\text{Mn}_x\text{As}$  system. For the model description of  $\text{Fe}_{a-x}\text{Mn}_x\text{As}$  a single-band energy spectrum is used, in which the band filling and the density of electronic states are chosen starting from the *abinitio* calculations of non-magnetic and ferrimagnetic states. The results suggest that the order–order transitions are caused by insignificant transformation of the electron density of states and by changes in the band filling. Such changes may result from pressure and temperature fluctuations of spin density. The role of pressure and magnetostriction contribution to the order–order transitions is discussed.

PACS: 75.60.Ej Magnetization curves, hysteresis, Barkhausen and related effects;  
75.50.Ee Antiferromagnetics;  
75.50.Gg Ferrimagnetics.

Keywords: band structure, magnetic phase transitions, pnictides, magnetic field induced phase transitions.