

Электронная структура и магнитные свойства соединений RT_4Al_8 ($R = Sc, Y, La, Lu$; $T = Fe, Mn, Cr$). Эффекты гидростатического давления

И.П. Журавлёва¹, Г.Е. Гречнев¹, А.С. Панфилов¹, А.А. Лёгенькая¹, А.В. Котляр¹,
А.В. Федорченко^{1,2}, А. Feher²

¹ *Физико-технический институт низких температур им. Б.И. Веркина НАН Украины
пр. Науки, 47, г. Харьков, 61103, Украина
E-mail: panfilov@ilt.kharkov.ua*

² *Institute of Physics, Faculty of Science, P.J. Šafárik University in Košice, Košice 04154, Slovakia*

Статья поступила в редакцию 25 февраля 2016 г., опубликована онлайн 25 апреля 2016 г.

Представлены результаты теоретических и экспериментальных исследований электронной структуры и магнитных свойств соединений RFe_4Al_8 , RMn_4Al_8 и RCr_4Al_8 с немагнитными элементами $R = Sc, Y, La, Lu$. Для парамагнитной фазы систем RT_4Al_8 проведены расчеты электронного спектра и индуцированного полем магнитного момента, а также их зависимости от объема элементарной ячейки. Расчеты дополнены измерениями магнитной восприимчивости представительных соединений RT_4Al_8 как функции температуры и гидростатического давления.

Представлено результати теоретичних та експериментальних досліджень електронної структури та магнітних властивостей сполук RFe_4Al_8 , RMn_4Al_8 та RCr_4Al_8 з немагнітними елементами $R = Sc, Y, La, Lu$. Для парамагнітної фази систем RT_4Al_8 проведено розрахунки електронного спектра та індукованого магнітним полем магнітного моменту, а також їх залежності від об'єму елементарної комірки. Розрахунки доповнені вимірюваннями магнітної сприйнятливості представницьких сполук RT_4Al_8 як функції температури та гідростатичного тиску.

PACS: 71.20.Eh Редкоземельные металлы и сплавы;

71.15.Mb Теория функционала плотности, локальная аппроксимация плотности, градиент и другие коррекции;

75.80.+q Магнитомеханические и магнитоэлектрические эффекты, магнитострикция.

Ключевые слова: RT_4Al_8 , магнитная восприимчивость, сверхпроводимость, магнитообъемный эффект.

1. Введение

Соединения RT_4Al_8 (R — редкоземельный элемент, $T = Fe, Mn, Cr$) кристаллизуются в тетрагональную кристаллическую структуру типа $ThMn_{12}$ (рис. 1) и обладают большим разнообразием магнитных свойств [1–5]. Это многообразие наиболее ярко проявляется в соединениях с $T = Fe$, где при понижении температуры подрешетка железа упорядочивается при 100–150 К, в то время как в R подрешетке магнитное упорядочение происходит при 10–30 К [3]. При этом оба перехода в большинстве случаев являются антиферромагнитными (АФМ) и характеризуются сложной магнитной структурой [6–9]. Наличие двух магнитных подсистем дает возможность изучать иерархию Fe–Fe, R–R и R–Fe обменных взаимодействий, что представляется несо-

мненно интересным как для фундаментальной физики магнитных явлений, так и для создания жестких магнитных материалов с высоким содержанием железа [5].

Заметим, что свойства соединений RT_4Al_8 с немагнитными R элементами группы лантана ($R = Sc, Y, La, Lu$) определяются преимущественно подрешеткой $3d$ -металла. Слабая зависимость магнитных свойств от элемента R наиболее наглядно выражена в соединениях RFe_4Al_8 , что объясняется доминирующим вкладом в их магнетизм $3d$ -состояний атомов железа. В этом случае общий вид температурной зависимости магнитной восприимчивости $\chi(T)$ имеет четко выраженный максимум вблизи температуры магнитного упорядочения, и ее поведение в парамагнитной области не подчиняется закону Кюри–Вейсса.

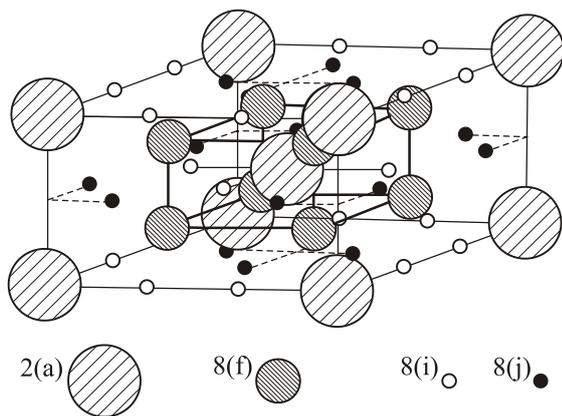


Рис. 1. Структура типа $ThMn_{12}$, в которой кристаллизуются соединения RT_4Al_8 : атомы R занимают положения 2(a), атомы T — 8(f), а атомы Al занимают два типа положений — 8(i) и 8(j).

Еще одной особенностью семейства RFe_4Al_8 является обнаружение следов сверхпроводящей фазы в соединениях $ScFe_4Al_8$ ($T_c = 6$ К), YFe_4Al_8 ($T_c = 6$ К) и $LuFe_4Al_8$ ($T_c \sim 24$ К) при исследовании температурной зависимости их поверхностного сопротивления и теплоемкости [10,11], а также в YFe_4Al_8 , по данным намагниченности [12]. И хотя не существует общепринятой точки зрения по этому вопросу [13], дальнейшее его исследование может оказаться полезным для изучения связи сверхпроводимости с магнитным состоянием данного типа соединений.

Необходимо отметить заметный разброс существующих литературных данных о магнитных свойствах соединений RFe_4Al_8 , что может быть обусловлено различиями технологии приготовления образцов и высокой чувствительностью их характеристик к отклонениям от стехиометрии. Более однозначные сведения о магнитных свойствах получены для соединений RMn_4Al_8 с немагнитными R элементами [14,15]. В этой системе не отмечается магнитного упорядочения, а максимумы в зависимости $\chi(T)$, наблюдаемые при высоких температурах (200–400 К), обусловлены, по-видимому, характером зонной структуры. Особенностью соединений RMn_4Al_8 является заметное проявление в их магнетизме эффектов химического давления, что подтверждается аномально высокой зависимостью магнитной восприимчивости $LaMn_4Al_8$ от внешнего давления [14]. Учет этого фактора представляется весьма важным при сравнении свойств системы RMn_4Al_8 и, возможно, всего семейства соединений RT_4Al_8 .

К сожалению, практически полностью отсутствуют сведения о магнетизме соединений RCr_4Al_8 , для которых известны лишь данные о зависимости $\chi(T)$ для $LuCr_4Al_8$ в ограниченном интервале температур [4]. Следует отметить, что природа магнитных свойств семейства RT_4Al_8 до настоящего времени изучена слабо. Это связано, в частности, и с отсутствием деталь-

ных теоретических расчетов электронной структуры этих соединений, за исключением работ [9,16], посвященных магнитоупорядоченному состоянию соединений YFe_4Al_8 и $LuFe_4Al_8$.

В настоящей работе исследованы особенности электронной структуры и магнитных свойств соединений RT_4Al_8 с немагнитными элементами ($R=Sc, Y, La$ и Lu), их эволюция в ряду 3d-металлов ($T=Cr, Mn, Fe$), а также их зависимости от межатомного расстояния. Экспериментальные исследования зависимости магнитной восприимчивости от температуры и всестороннего давления проведены для некоторых представительных соединений этого ряда. В рамках приближения функционала электронной плотности выполнены систематические расчеты электронной структуры и парамагнитной восприимчивости рассматриваемого семейства, включая их зависимость от объема элементарной ячейки.

2. Детали эксперимента и результаты

Измерения температурной зависимости магнитной восприимчивости поликристаллических образцов YFe_4Al_8 и YMn_4Al_8 проводились в интервале температур 4–300 К с использованием СКВИД-магнитометра.

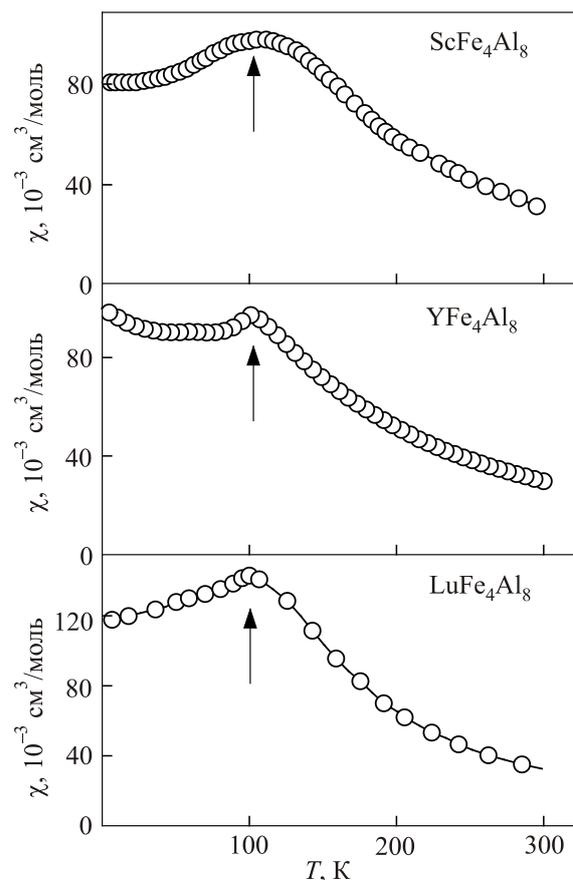


Рис. 2. Температурная зависимость магнитной восприимчивости для YFe_4Al_8 (настоящая работа) и для $ScFe_4Al_8$ и $LuFe_4Al_8$ из работ [17] и [2] соответственно.

Приведенные на рис. 2 зависимости $\chi(T)$ для YFe_4Al_8 вместе с литературными данными для ScFe_4Al_8 [17] и LuFe_4Al_8 [2] имеют похожий вид и характеризуются максимумом при температуре порядка 100 К, отождествляемой с температурой Нееля T_N . Положение максимума зависит от величины магнитного поля, и для удобства сравнения приведенные данные соответствуют примерно одинаковой величине поля около 20 кЭ. Близкий характер поведения $\chi(T)$ в соединениях RFe_4Al_8 (рис. 2) и его слабая зависимость от элемента R предполагает доминирующую роль подсистемы железа в магнетизме данного семейства. Отметим, что в парамагнитном состоянии ($T > T_N$) магнитная восприимчивость этих соединений лишь в грубом приближении подчиняется закону Кюри–Вейсса, проявляя более сильное падение с ростом температуры.

В отличие от семейства RFe_4Al_8 , соединения RMn_4Al_8 при отсутствии магнитного упорядочения вплоть до самых низких температур характеризуются примерно на порядок величины меньшим парамагнетизмом с существенно немонотонной температурной зависимостью восприимчивости. На рис. 3 (а) приведены экспе-

риментальные зависимости $\chi(T)$ для соединений LaMn_4Al_8 и YMn_4Al_8 , измеренные в магнитном поле 10 кЭ [14], и наши данные для YMn_4Al_8 , измеренные в поле 0,2 кЭ. Аналогичные зависимости $\chi(T)$ присущи также соединениям ScMn_4Al_8 и LuMn_4Al_8 [15]. Судя по имеющимся данным, для всех упомянутых соединений при низких температурах наблюдается существенный рост их восприимчивости, причиной которого принято считать наличие в образцах небольшого количества свободных ионов марганца [14,15]. Предполагается, что соответствующий вклад в восприимчивость имеет вид C/T , где примесную константу Кюри C можно определить, представляя низкотемпературные данные о восприимчивости как функцию обратной температуры. В частности, для нашего образца YMn_4Al_8 получена оценка $C = 0,06 \text{ К}\cdot\text{см}^3/\text{моль}$, исходя из которой количество примесных ионов марганца в образце не превышает 0,4%, если принять для их магнитного момента значение $\sim 5,9 \mu_B$. Вычитая найденный примесный вклад из измеряемых значений восприимчивости, находим истинную температурную зависимость $\chi(T)$ для образца YMn_4Al_8 , представленную на рис. 3(а) пунктирной линией и близкую к данным работы [18].

Что касается семейства RCr_4Al_8 с немагнитными R элементами, то информация о его магнитных свойствах практически отсутствует и представлена лишь данными для соединения LuCr_4Al_8 [4] в небольшом интервале температур (рис. 3(б)). Наши исследования этой системы ограничились изучением имеющегося в нашем распоряжении поликристаллического образца CeCr_4Al_8 . Зависимость его магнитной восприимчивости от температуры, измеренная с помощью магнитометра Фарадея в поле 2 кЭ, приведена на рис. 3(б). Она оказывается близкой к аналогичным данным для LuCr_4Al_8 как по характеру, так и по величине эффекта, что предполагает малость вклада ионов церия в магнетизм CeCr_4Al_8 . Как будет аргументировано ниже, ион церия в данном соединении действительно является немагнитным, поскольку находится в валентном состоянии Ce^{4+} .

Одной из основных задач данной работы являлось изучение влияния гидростатического давления на магнитную восприимчивость рассматриваемых соединений. Исследования восприимчивости под давлением были проведены для образцов YFe_4Al_8 , YMn_4Al_8 и CeCr_4Al_8 с помощью магнитометра маятникового типа, механическая часть которого размещалась непосредственно в камере высокого давления [19]. В качестве передающей давление среды использовался газообразный гелий. Измерения под давлением P до 2 кбар были выполнены при фиксированных температурах 78, 150 и 300 К в магнитном поле 15–17 кЭ. Относительная погрешность измерений не превышала 0,1%. На рис. 4 представлены типичные экспериментальные зависимости

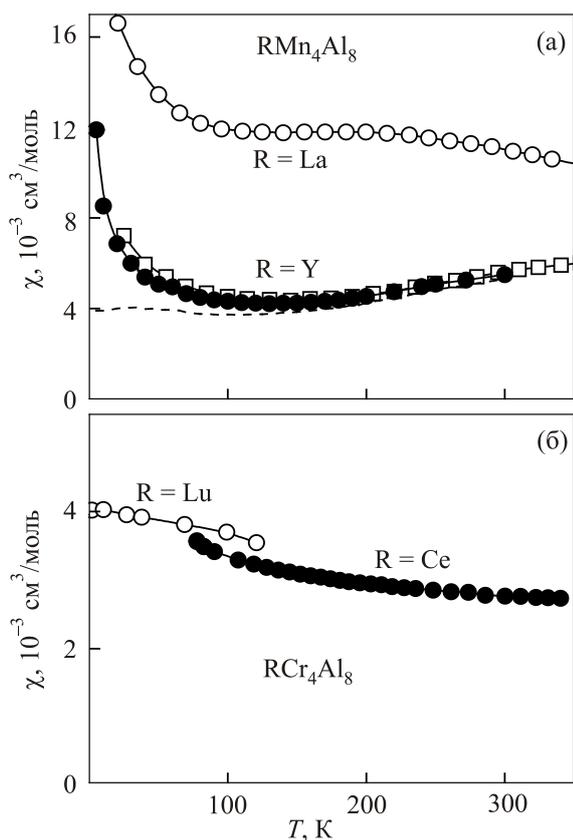


Рис. 3. Температурные зависимости магнитной восприимчивости для LaMn_4Al_8 (○) и YMn_4Al_8 (□) из работы [14]. (●) — данные для YMn_4Al_8 (настоящая работа); пунктирная линия — скорректированные данные за вычетом примесного низкотемпературного вклада (см. текст для деталей) (а); (○) — данные для LuCr_4Al_8 из работы [4], (●) — данные настоящей работы для CeCr_4Al_8 (б).

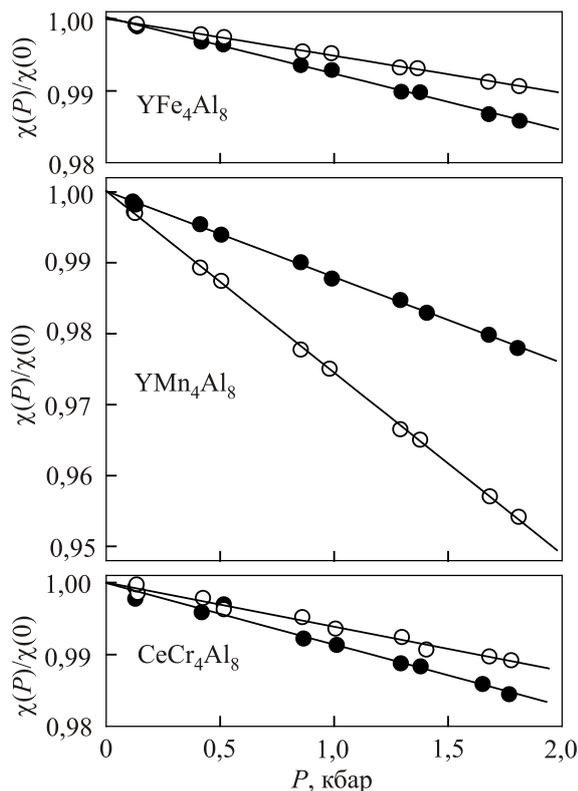


Рис. 4. Экспериментальные зависимости магнитной восприимчивости некоторых соединений RT_4Al_8 от давления, нормированные на величину восприимчивости при $P = 0$. Точки (○) и (●) соответствуют температурам 300 и 78 К.

сти $\chi(P)$, нормированные на величину магнитной восприимчивости при нулевом давлении. Как видно, в пределах ошибок измерений и используемого диапазона давлений величина эффекта является линейной функцией P . Соответствующие значения производных восприимчивости по давлению — $d \ln \chi/dP \equiv (\Delta\chi/\chi)/\Delta P$ — приведены в табл. 1 вместе с начальными значениями восприимчивости.

Для соединения YMn_4Al_8 в таблице приведены также скорректированные на примесный вклад собственные значения восприимчивости $\chi_0 = \chi - C/T$ и ее барической производной, определяемой как $d \ln \chi_0/dP = (\chi/\chi_0)d \ln \chi/dP$ в предположении независимости примесного вклада от давления.

Как видно на рис. 4 и в табл. 1, в соединениях YFe_4Al_8 и $CeCr_4Al_8$ эффект давления является умеренно большим и характерным как по знаку, так и величине для типичных обменно-усиленных зонных парамагнетиков (см., например, [20]). Что касается соединения YMn_4Al_8 , то наблюдаемая для него повышенная величина эффекта давления представляется довольно неожиданной и требует детального анализа.

Таблица 1. Экспериментальные значения магнитной восприимчивости χ ($10^{-3} \text{ см}^3/\text{моль}$) и ее барической производной $d \ln \chi/dP$ (Мбар^{-1}) в соединениях RT_4Al_8 вместе с соответствующими значениями этих величин для YMn_4Al_8 с учетом их коррекции на примесный вклад, χ_0 и $d \ln \chi_0/dP$ (см. текст для деталей)

Величина	$T, \text{ K}$	YFe_4Al_8	YMn_4Al_8	$CeCr_4Al_8$
χ	78	90,8	4,49	3,63
	150	67,6		
	300	28,9	5,50	2,69
$-d \ln \chi/dP$	78	$4,8 \pm 0,3$	$12,1 \pm 1$	$8,6 \pm 1$
	150	$7,8 \pm 0,4$		
	300	$5,1 \pm 0,2$	$25,6 \pm 1$	$6,2 \pm 1$
χ_0	78		3,74	
	300		5,30	
$-d \ln \chi_0/dP$	78		$14,5 \pm 1$	
	300		$26,5 \pm 1$	

3. Расчеты электронной структуры и магнитной восприимчивости соединений RT_4Al_8

Семейство RT_4Al_8 имеет объемно-центрированную тетрагональную кристаллическую структуру, которая относится к пространственной группе симметрии $I4/mmm$ [5]. Расчеты электронной структуры проводились с использованием модифицированного релятивистского метода LMTO с полным потенциалом (FP-LMTO, реализация RSPt [20–22]) и метода линейаризованных присоединенных плоских волн с полным потенциалом (FP-LAPW, реализация Elk [23]). Обменно-корреляционный потенциал учитывался как в рамках приближения локальной плотности (LDA) [24], так и в приближении обобщенного градиента (GGA) [25] теории функционала плотности (DFT). Для расчетов электронных структур соединений RT_4Al_8 использовались разложения по сферическим гармоникам базисных волновых функций внутри «muffin-tin» сфер с сохранением значений главного n и орбитального l квантовых чисел, соответствующих внешним электронным оболочкам атомов. В процессе проведения самосогласованных расчетов кристаллического потенциала состояния ионного остова вычислялись отдельно на каждой итерации, т.е. приближение «замороженного остова» не использовалось. Это позволило существенно повысить точность и надежность расчетов. В рамках используемых методов FP-LMTO и FP-LAPW с полным потенциалом никакие ограничения не накладывались на плотность заряда или потенциал, что особенно важно для анизотропных слоистых структур исследуемых соединений.

На рис. 5, 6 и 7 представлены рассчитанные плотности электронных состояний $N(E)$ в парамагнитной

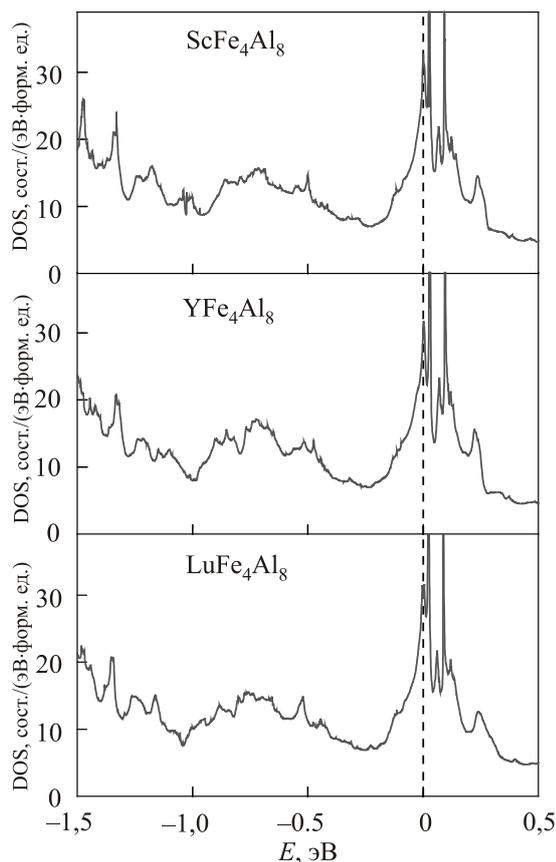


Рис. 5. Плотности электронных состояний соединений RFe_4Al_8 ($R = Sc, Y, Lu$). Уровень Ферми при $E = 0$ обозначен вертикальной штриховой линией.

(PM) фазе, которые дают представление об эволюции электронной структуры соединений RT_4Al_8 при изменении заполнения в ряду $T = Cr \rightarrow Mn \rightarrow Fe$. Вычисленные значения плотностей состояний соединений RT_4Al_8 на уровне Ферми и их производных по объему приведены в табл. 2. Отметим, что доминирующий вклад в $N(E_F)$ дают d -состояния $3d$ -металла.

Как видно на рис. 5, для PM фазы соединений RFe_4Al_8 уровень Ферми расположен на крутом участке зависимости $N(E)$, где плотность состояний быстро растет с энергией в самой непосредственной близости ($\sim 0,01$ эВ) от острого пика плотности электронных состояний. Плотности состояний изоэлектронных соединений RFe_4Al_8 весьма похожи и отличаются незначительными деталями.

С целью анализа магнитоупругих свойств соединений RT_4Al_8 были проведены расчеты объемной зависимости полной электронной энергии $E_{tot}(V)$ в приближении обобщенного градиента GGA [25], которое обеспечивает наиболее адекватное описание структурных и упругих свойств металлических систем (см. [21]). Модули всестороннего сжатия B в исследуемых соединениях были рассчитаны путем параметризации $E_{tot}(V)$ с использованием известного уравнения Мурнагана:

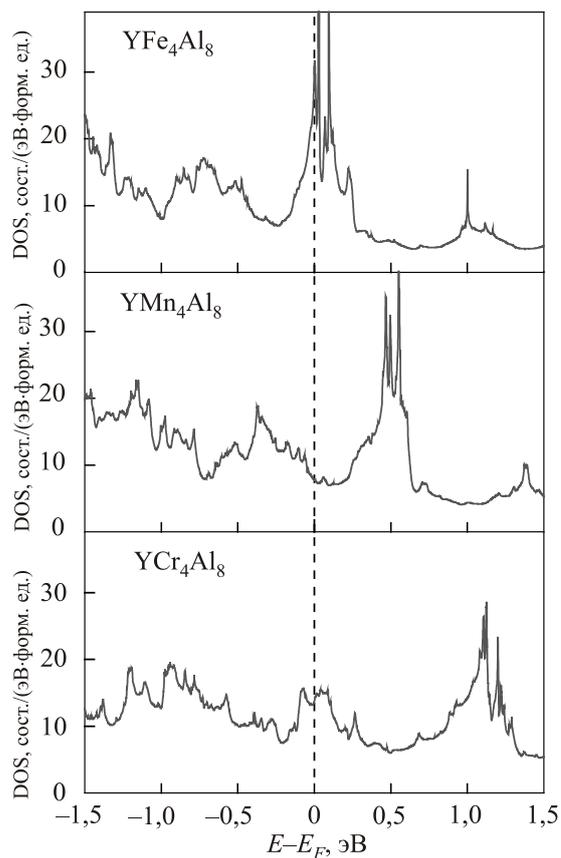


Рис. 6. Плотности электронных состояний $N(E)$ соединений YT_4Al_8 ($T = Cr, Mn, Fe$).

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

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

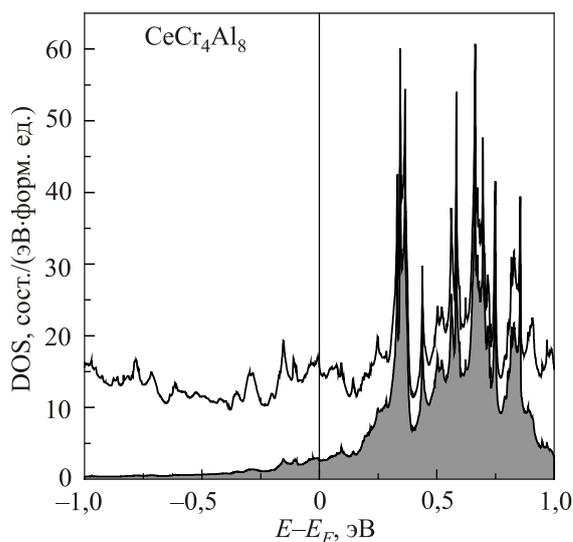


Рис. 7. Плотность электронных состояний соединения $CeCr_4Al_8$. Парциальный вклад $4f$ -состояний церия отмечен затемненной областью.

Таблица 2. Расчетные значения плотности электронных состояний на уровне Ферми $N(E_F)$ (сост. (эВ-форм. ед.)⁻¹), ее объемной производной $d \ln N(E_F)/d \ln V$ и модуля всестороннего сжатия B (Мбар) для ряда соединений RT_4Al_8

Соединение	$N(E_F)$	$d \ln N(E_F)/d \ln V$	B
YFe ₄ Al ₈	27,2	2,24	1,41
LuFe ₄ Al ₈	27,1	2,30	1,45
ScMn ₄ Al ₈	7,6	1,50	1,49
YMn ₄ Al ₈	7,8	1,48	1,45
LaMn ₄ Al ₈	8,7	1,38	1,40
LuMn ₄ Al ₈	7,8	1,56	1,46
YCr ₄ Al ₈	13,8	1,40	1,36
LuCr ₄ Al ₈	13,5	1,57	1,37
LaCr ₄ Al ₈	16,6	1,50	1,30
CeCr ₄ Al ₈	16,2	0,95	1,39

зультаты расчетов упругих модулей B соединений RT_4Al_8 представлены в табл. 2 и оказались близки к 1,4 Мбар. Необходимо отметить, что в литературе отсутствуют данные об упругих модулях систем RT_4Al_8 .

В настоящей работе были также проведены расчеты спин-поляризованной электронной структуры ряда соединений RMn_4Al_8 и RCr_4Al_8 во внешнем магнитном поле \mathbf{H} методом FP-LMTO, согласно [20]. При этом влияние внешнего магнитного поля на электронную структуру парамагнитной фазы учитывалось самосогласованным образом, в рамках локального приближения спиновой плотности LSDA [24], путем включения в гамильтониан FP-LMTO оператора Зеемана:

$$\mathcal{H}_Z = \mu_B \mathbf{H} \cdot (2\hat{\mathbf{s}} + \hat{\mathbf{l}}), \quad (2)$$

где $\hat{\mathbf{s}}$ — оператор спина и $\hat{\mathbf{l}}$ — оператор орбитального углового момента. Вычисленные во внешнем поле \mathbf{H} индуцированные спиновый и орбитальный магнитные моменты позволили получить соответствующие компоненты магнитной восприимчивости χ_{spin} и χ_{orb} путем

Таблица 3. Расчетные и экспериментальные значения магнитной восприимчивости χ (10^{-3} см³/моль) и ее объемной производной $d \ln \chi/d \ln V$ при $T = 78$ К для соединений RMn_4Al_8 (данные эксперимента скорректированы нами с учетом примесного вклада, предположительно обусловленного свободными ионами марганца и не зависящего от давления).

Величина	ScMn ₄ Al ₈	YMn ₄ Al ₈	LaMn ₄ Al ₈	LuMn ₄ Al ₈
Теория				
χ	2,1	4,35	13,8	3,1
$d \ln \chi/d \ln V$	13	26	33	18
Эксперимент				
$\chi(T \rightarrow 0\text{K})$	~ 2,5 [15]	4	~ 12 [14]	~ 3,5 [15]
$d \ln \chi/d \ln V$	—	20±2	~ 55 [14]	—

Таблица 4. Расчетные и экспериментальные значения магнитной восприимчивости χ (10^{-3} см³/моль) и ее объемной производной $d \ln \chi/d \ln V$ при $T = 78$ К для соединений RCr_4Al_8 .

Величина	YCr ₄ Al ₈	LaCr ₄ Al ₈	LuCr ₄ Al ₈	CeCr ₄ Al ₈
Теория				
χ	6,5	4,5	3,8	4,9
$d \ln \chi/d \ln V$	20	~ 15	16,5	11
Эксперимент				
$\chi(T \rightarrow 0\text{K})$	—	—	4,1 [4]	~ 4,5
$d \ln \chi/d \ln V$	—	—	—	12

дифференцирования по полю индуцированных намагниченностей. Отметим, что для систем RMn_4Al_8 и RCr_4Al_8 спиновые вклады в восприимчивость χ_{spin} примерно на порядок превосходят орбитальные χ_{orb} .

Результаты расчетов магнитных восприимчивостей соединений RMn_4Al_8 и RCr_4Al_8 и их производных по объему представлены в табл. 3 и 4 соответственно. Рассчитанные зависимости магнитных восприимчивостей соединений RMn_4Al_8 и RCr_4Al_8 от объема приведены на рис. 8 и 9. Необходимо отметить, что для соединений RFe_4Al_8 спин-поляризованные расчеты во внешнем поле оказались неустойчивыми. Вследствие больших значений $N(E_F)$ и близости этих систем к ферромагнитному состоянию не удалось получить парамагнитный отклик на внешнее магнитное поле, и самосогласованные расчеты спин-поляризованной электронной структуры дали значения момента на атоме железа около $1,3 \mu_B$.

4. Обсуждение полученных результатов

Прежде всего отметим, что приведенные на рис. 5 данные об особенностях плотности электронных состояний $N(E)$ в соединениях RFe_4Al_8 и их эволюции вдоль ряда $T = Fe, Mn, Cr$ на примере соединений YT_4Al_8 (рис. 6) в целом отражают поведение магнитных свойств рассматриваемой системы. Так, наблюдаемое в соединениях RFe_4Al_8 магнитное упорядочение и сильное уменьшение восприимчивости парамагнитной фазы с ростом температуры обусловлено острым пиком в $N(E)$ с высокой плотностью состояний вблизи уровня Ферми $N(E_F)$. В соединениях RMn_4Al_8 уровень Ферми расположен в минимуме $N(E)$, что коррелирует с наблюдаемым ростом восприимчивости в области умеренных температур, а наличие довольно плоского максимума $N(E)$ в соединениях RCr_4Al_8 определяет сравнительно слабое уменьшение их восприимчивости с ростом температуры. При этом существенно меньшие значения $N(E_F)$ в соединениях с марганцем и хромом объясняют отсутствие в них магнитного упорядочения.

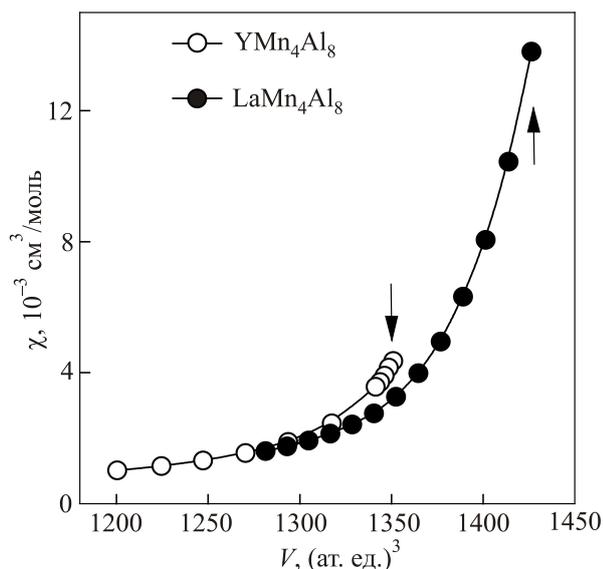


Рис. 8. Расчетные зависимости магнитной восприимчивости соединений RMn_4Al_8 от объема элементарной ячейки. Стрелками отмечены экспериментальные значения объема при нормальных условиях.

Рассчитанные для соединений RT_4Al_8 значения плотностей электронных состояний на уровне Ферми $N(E_F)$ (см. табл. 2) могут быть сопоставлены с имеющимися экспериментальными данными о коэффициентах электронной теплоемкости γ_{exp} , представленными в табл. 5. При этом отличие γ_{calc} и γ_{exp} обычно объясняют перенормировкой эффективных масс одноэлектронного спектра вследствие электрон-фононного взаимодействия,

$$\gamma_{exp} = (1 + \lambda)\gamma_{calc}, \quad (3)$$

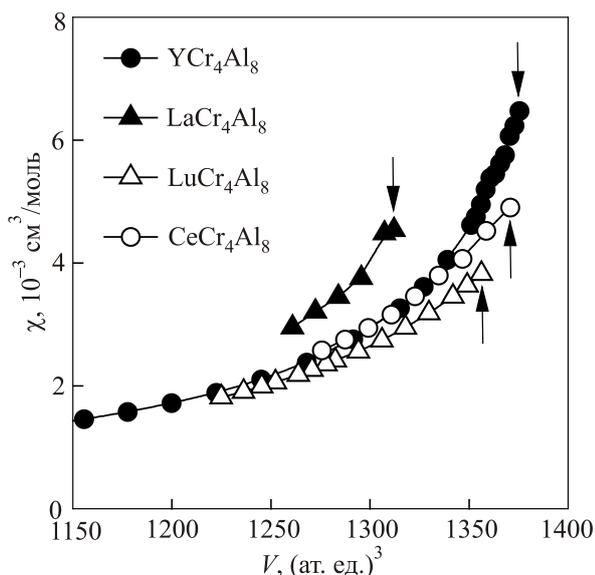


Рис. 9. Расчетные зависимости магнитной восприимчивости соединений RCr_4Al_8 от объема элементарной ячейки. Стрелками отмечены экспериментальные значения объема при нормальных условиях.

что дает возможность определить соответствующий параметр перенормировки λ (см. табл. 5).

Для соединений YFe_4Al_8 и $LuFe_4Al_8$ значения γ_{calc} в табл. 5 соответствуют плотностям электронных состояний на уровне Ферми для антиферромагнитной фазы, которые были рассчитаны в работе [16]. Соответствующие экспериментальные значения γ_{exp} в табл. 5 также получены для АФМ состояния систем YFe_4Al_8 и $LuFe_4Al_8$ в области низких температур. Согласно (3), параметр перенормировки эффективных масс одноэлектронного спектра для этих соединений составляет $\lambda \approx 1$, что качественно согласуется с наблюдением сверхпроводимости в $LuFe_4Al_8$ и YFe_4Al_8 [10,11]. Следует, однако, учитывать вклад в λ и спин-флуктуационного слагаемого λ_{sf} , $\lambda = \lambda_{el-ph} + \lambda_{sf}$, которое может быть достаточно большим для систем с высокими значениями $N(E_F)$ [20]. В силу этого оценка электрон-фононной перенормировки λ_{el-ph} остается неопределенной, как и вопрос о проявлении сверхпроводимости в соединениях RFe_4Al_8 . Заметим также, что наблюдаемые в некоторых соединениях аномально высокие значения γ_{exp} , например в $LaMn_4Al_8$, могут быть обусловлены как спин-флуктуационным механизмом, так и возможным присутствием в исследованных образцах магнитных примесей и структурных дефектов.

Самосогласованные FP-LMTO-LSDA расчеты спин-поляризованной электронной структуры во внешнем магнитном поле дали значения магнитной восприимчивости в системах RMn_4Al_8 и RCr_4Al_8 в хорошем согласии с экспериментальными данными (см. табл. 3 и 4). Такой метод расчета χ обеспечивает корректный учет неоднородного распределения спиновой плотности в элементарной ячейке и эффектов обменно-корреляционного взаимодействия (см. [20]), что существенно улучшает согласие вычисленной восприимчивости с экспериментом. Согласно проведенным расчетам, определяющим вкладом в магнитную восприимчивость соединений RT_4Al_8 является обменно-усиленный спиновый

Таблица 5. Расчетные и экспериментальные значения коэффициента электронной теплоемкости γ (в единицах мДж/моль·К²) и параметра $\lambda = \gamma_{exp}/\gamma_{calc} - 1$ для ряда соединений RT_4Al_8

Соединение	γ_{calc}	γ_{exp}	λ
YFe_4Al_8	34 [16]	60 [26]	0,8
$LuFe_4Al_8$	33 [16]	75 [10]	1,3
YMn_4Al_8	18,4	95 [27], 83 [28]	4,2; 3,5
$LaMn_4Al_8$	20,5	265 [28]	12
YCr_4Al_8	32,5	220 [11]	5,8
$LaCr_4Al_8$	39,1	58 [26]	0,5
$CeCr_4Al_8$	38,2	62 [26], 180 [29]	0,6; 4,7

парамагнетизм χ_{spin} . Приближенная оценка параметров, характеризующих этот вклад, может быть получена в рамках модели Стонера:

$$\chi_{spin} = \frac{\chi_P}{1 - \alpha\chi_P} \equiv S\chi_P, \quad (4)$$

где $\chi_P = \mu_B^2 N(E_F)$ — восприимчивость Паули, $\alpha = J/2\mu_B^2$ — константа молекулярного поля, J — обменный интеграл, S — фактор Стонера. Типичные значения параметров выражения (4), оцененные для некоторых соединений RT_4Al_8 с использованием расчетных значений χ_P и χ_{spin} , приведены в табл. 6.

Сравнение расчетных χ_{spin} (табл. 6) и теоретических значений полной восприимчивости $\chi = \chi_{spin} + \chi_{orb}$ (табл. 3 и 4) показывает, что в исследованных системах RMn_4Al_8 и RCr_4Al_8 орбитальный вклад Ван-Флека χ_{orb} доходит до 10% от полной восприимчивости и должен учитываться при количественном анализе экспериментальных данных. Отметим, что рассчитанный для $CeCr_4Al_8$ вклад χ_{orb} составляет около 20% от полной восприимчивости и определяется в основном электронными состояниями атома церия, где $4f$ -электрон предполагается делокализованным ввиду сильной гибридизации с валентными d -состояниями и участвующим в химической связи (см. рис. 7). В пользу принятого предположения свидетельствует хорошее согласие с экспериментом расчетных значений параметров решетки и магнитной восприимчивости соединения $CeCr_4Al_8$.

С использованием модуля объемного сжатия $B \approx 1,4$ Мбар пересчитанные в объемные производные экспериментальные барические зависимости χ для систем RMn_4Al_8 и RCr_4Al_8 приведены в табл. 3 и 4 вместе с теоретическими значениями $d \ln \chi / d \ln V$, соответствующими зависимостям на рис. 8 и 9. Как видно из таблиц, расчетные значения $d \ln \chi / d \ln V$ хорошо согласуются с данными экспериментальных исследований магнитной восприимчивости под давлением. Кроме того, для наиболее изученной системы RMn_4Al_8

Таблица 6. Расчетные значения параметров χ_P и χ_{spin} ($10^{-3} \text{ см}^3/\text{моль}$), константы молекулярного поля α ($10^{-3} \text{ см}^3/\text{моль}$) и фактора Стонера S в соединениях RT_4Al_8 (для YFe_4Al_8 оценка α получена из критерия Стонера для магнитного упорядочения в выражении (4), $\alpha\chi_P \geq 1$).

Соединение	χ_P	χ_{spin}	α	S
YFe_4Al_8	0,880	—	$\geq 1,1$	—
YMn_4Al_8	0,252	4,04	3,72	16
$LaMn_4Al_8$	0,282	13,3	3,47	47
YCr_4Al_8	0,446	6,16	2,08	14
$LaCr_4Al_8$	0,537	4,30	1,63	8
$CeCr_4Al_8$	0,524	3,87	1,65	7,4

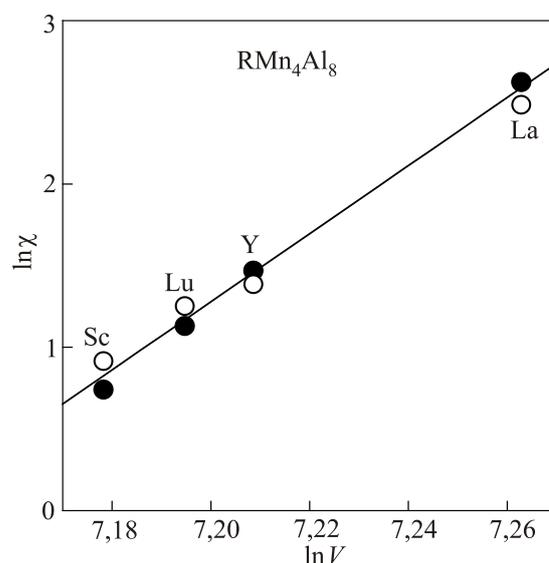


Рис. 10. Экспериментальные (O) и расчетные (●) значения магнитной восприимчивости соединений RMn_4Al_8 как функция объема элементарной ячейки в логарифмической шкале (χ в единицах $10^{-3} \text{ см}^3/\text{моль}$, V в (ат. ед.)³).

данные расчета коррелируют с зависимостью магнитной восприимчивости в ряду $R = Sc, Y, La, Lu$ от объема элементарной ячейки при нормальных условиях (рис. 10), которая в логарифмических координатах оказывается близкой к линейной и определяется производной $d \ln \chi / d \ln V \sim 20$. Полученная оценка эффекта химического давления сопоставима с расчетными и экспериментальными значениями объемной производной $d \ln \chi / d \ln V$ в этом ряду (см. табл. 3), что указывает на существенную роль межатомного расстояния в магнетизме соединений RMn_4Al_8 .

В рамках модели Стонера (4) в системах с доминирующим вкладом в восприимчивость спинового парамагнетизма ($\chi \approx \chi_{spin}$) величина магнитообъемного эффекта определяется выражением:

$$\frac{d \ln \chi}{d \ln V} \approx \frac{d \ln \chi_P}{d \ln V} + \alpha\chi \left(\frac{d \ln \alpha}{d \ln V} + \frac{d \ln \chi_P}{d \ln V} \right), \quad (5)$$

которое пригодно для описания температурной зависимости магнитообъемного эффекта, определяемой, главным образом, зависимостью $\chi(T)$. Подстановка в (5) экспериментальных значений $d \ln \chi / d \ln V$ при $T = 300 \text{ K}$ для YMn_4Al_8 (~ 37 , настоящая работа) и для $LaMn_4Al_8$ (~ 55 [14]), а также расчетного значения $d \ln \chi_P / d \ln V \equiv d \ln N(E_F) / d \ln V \approx 1,5$ позволяет оценить величину объемной производной константы молекулярного поля α в соединениях RMn_4Al_8 , лежащую в пределах

$$\frac{d \ln \alpha}{d \ln V} = 0 - 0,3. \quad (6)$$

Близкое значение производной $d \ln \alpha / d \ln V \sim 0,4$ вытекает из (5) и для CeCr_4Al_8 при использовании соответствующих экспериментальных данных при $T = 78$ К.

Отметим, что для CeCr_4Al_8 расчетное значение объемной производной χ оказалось примерно в 1,5 раза меньше соответствующих производных для других соединений RCr_4Al_8 (табл. 3). По-видимому, это связано с четырехвалентным состоянием иона церия в CeCr_4Al_8 и отличием в заполнении зоны проводимости по сравнению с системами RCr_4Al_8 , где ионы Y, La и Lu трехвалентны. Приведенные выше данные об относительно слабой зависимости от объема величины α в соединениях RMn_4Al_8 и RCr_4Al_8 разительно контрастируют с типичными значениями $d \ln \alpha / d \ln V \equiv d \ln J / d \ln V = -(0,7-1,5)$ для сильных зонных парамагнетиков [30,31] и со значением

$$\frac{d \ln \alpha}{d \ln V} \approx -2 \quad (7)$$

для соединения YFe_4Al_8 , полученного согласно (5) с использованием соответствующих экспериментальных значений $d \ln \chi / d \ln V$ при $T = 300$ К и расчетных значений $d \ln \chi_P / d \ln V = 2,24$ и $\alpha \approx 1,1 \cdot 10^3$ моль/см³. Одна из возможных причин столь различного и трудно объяснимого поведения обменного взаимодействия в рассматриваемых однотипных соединениях — это ограниченная применимость использованной здесь модели Стонера в системах с сильно неоднородной электронной плотностью. Эта неоднородность характерна, в частности, для квазиодномерных цепочек эквидистантно расположенных атомов $3d$ -металла в структуре соединений RT_4Al_8 [15], в которых расстояние между этими атомами вдоль кристаллической оси c значительно меньше расстояния между соседями в перпендикулярных направлениях. Следует, однако, заметить, что модель Стонера довольно разумно описывает поведение экспериментально наблюдаемого эффекта давления при изменении температуры, которое, согласно (5), определяется зависимостью $\chi(T)$.

5. Заключение

В настоящей работе впервые проведены систематические расчеты электронной структуры и магнитных свойств семейства RT_4Al_8 , где R — немагнитные элементы Sc, Y, La, Lu и T = Fe, Mn, Cr. В рамках методов DFT рассчитаны электронный спектр и магнитная восприимчивость соединений в парамагнитной фазе и их поведение при вариациях параметров решетки. Полученные результаты указывают на доминирующий вклад в магнитную восприимчивость всего семейства RT_4Al_8 обменно-усиленного спинового парамагнетизма и аномально большую величину магнитообъемного эффекта $d \ln \chi / d \ln V$ в системах RMn_4Al_8 и RCr_4Al_8 . Расчетные значения разумно согласуются с экспериментальными данными о магнитной восприимчивости и ее зависимо-

сти от давления, что подтверждает адекватность DFT метода для описания магнетизма сложных интерметаллических соединений $3d$ -металлов.

Для уточнения магнитных характеристик семейства RT_4Al_8 и природы большого магнитообъемного эффекта в соединениях с марганцем и хромом, предположительно обусловленного необычной зависимостью параметра J от объема, необходимы дальнейшие детальные экспериментальные исследования на высококачественных монокристаллических образцах, наряду с развитием теоретических подходов описания магнитных свойств при конечных температурах.

Авторы выражают благодарность И.Д. Щербе и А.В. Терехову за предоставление образцов RT_4Al_8 .

Работа частично поддержана Словацким агентством в рамках проекта VEGA 1/0145/13. Работа выполнена с использованием вычислительных ресурсов грид-кластера ФТИИТ им. Б.И. Веркина НАН Украины, Харьков.

1. K.H.J. Buschow, J.H.N. van Vucht, and W.W. van den Hoogenhof, *J. Less-Common Met.* **50**, 145 (1976).
2. K.H.J. Buschow and A.M. van der Kraan, *J. Phys. F: Metal Phys.* **8**, 921 (1978).
3. I. Felner and I. Nowik, *J. Phys. Chem. Solids* **39**, 951 (1978).
4. I. Felner and I. Nowik, *J. Phys. Chem. Solids* **40**, 1035 (1979).
5. W. Suski, in: K.A. Gschneidner Jr., and L. Eyring (eds.), *Handbook on Physics and Chemistry of Rare Earths*, Elsevier, Amsterdam, Vol. 22, Chap. 149 (1996), p. 143.
6. J.A. Paixão, S. Langridge, S.Aa. Sorensen, B. Lebech, A.P. Gonçalves, G.H. Lander, P.J. Brown, P. Burlet, and E. Talik, *Physica B* **234–236**, 614 (1997).
7. J.A. Paixão, M. Ramos Silva, J.C. Waerenborgh, A.P. Gonçalves, G.H. Lander, P.J. Brown, M. Godinho, and P. Burlet, *Phys. Rev. B* **63**, 054410 (2001).
8. P. Schobinger-Papamantellos, K.H.J. Buschow, and C. Ritter, *J. Magn. Magn. Mater.* **186**, 21 (1998).
9. C. Cardoso, T. Gasche, and M. Godinho, *J. Phys.: Condens. Matter* **18**, 8817 (2006).
10. А.М. Гуревич, В.М. Дмитриев, В.Н. Еропкин, Л.А. Ищенко, Н.Н. Пренцлау, Л.В. Шлык, *ФНТ* **25**, 15 (1999) [*Low Temp. Phys.* **25**, 10 (1999)].
11. А.М. Гуревич, В.М. Дмитриев, В.Н. Еропкин, Б.Ю. Котур, Н.Н. Пренцлау, В. Суски, А.В. Терехов, Л.В. Шлык, *ФНТ* **27**, 1308 (2001) [*Low Temp. Phys.* **27**, 967 (2001)].
12. H. Drulis, P. Gaczyński, W. Iwasieczko, W. Suski, and B. Ya. Kotur, *Solid State Commun.* **123**, 391 (2002).
13. B. Andrzejewski, A. Kowalczyk, and T. Toliński, *Acta Phys. Pol. A* **109**, 561 (2006).
14. H. Nakamura, Y. Muro, S. Giri, J. Umemura, H. Kobayashi, T. Koyama, and T. Kohara, *J. Phys. Soc. Jpn.* **74**, 2421 (2005).
15. Y. Muro, H. Nakamura, and T. Kohara, *J. Phys.: Condens. Matter* **18**, 3931 (2006).

16. A.B. Логоша, Г.Е. Гречнев, А.А. Легенькая, А.С. Панфилов, *ФНТ* **40**, 405 (2014) [*Low Temp. Phys.* **40**, 311 (2014)].
17. P. Gaczyński, F.G. Vagizov, W. Suski, B. Kotur, W. Iwasieczko, and H. Drulis, *J. Magn. Magn. Mater.* **225**, 351 (2001).
18. H. Nakamura, S. Giri, and T. Kohara, *J. Phys. Soc. Jpn.* **73**, 2971 (2004).
19. А.С. Панфилов, *ФНТ* **41**, 1318 (2015) [*Low Temp. Phys.* **41**, 1029 (2015)].
20. G.E. Grechnev, *Fiz. Nizk. Temp.* **35**, 812 (2009) [*Low Temp. Phys.* **35**, 638 (2009)].
21. J.M. Wills, M. Alouani, P. Andersson, A. Delin, O. Eriksson, and A. Grechnev, *Full-Potential Electronic Structure Method. Energy and Force Calculations with Density Functional and Dynamical Mean Field Theory*. Springer Series in Solid-State Sciences, Springer Verlag, Berlin, Vol. 167 (2010).
22. <http://fplmto-rspt.org/>
23. <http://elk.sourceforge.net/>
24. U. von Barth and L. Hedin, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **5**, 1629 (1972).
25. J.P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
26. I.H. Hagmusa, *Heat Effects of Magnetic Phase Transitions in Intermetallic Compounds*. PhD Thesis, WZI, Amsterdam (2000).
27. J.Y. Kim, J.G. Park, and B.K. Cho, *J. Appl. Phys.* **99**, 08F506 (2006).
28. I.H. Hagmusa, J.C.P. Klaasse, E. Brück, F.R. de Boer, and K.H.J. Buschow, *J. Alloys Comp.* **297**, 21 (2000).
29. H. Ido, T. Nishioka, and M. Kontani, *J. Magn. Magn. Mater.* **177–181**, 385 (1998).
30. A.S. Panfilov and I.V. Svechkarev, *Proc. Int. Conf. Phys. Transition Metals*. Darmstadt, Germany 2, 699 (1992).
31. P.E. Brommer, G.E. Grechnev, J.J.M. Franse, A.S. Panfilov, Yu.Ya. Pushkar, and I.V. Svechkarev, *J. Phys.: Condens. Matter* **7**, 3173 (1995).

Electronic structure and magnetic properties of RT_4Al_8 ($R = Sc, Y, La, Lu$; $T = Fe, Mn, Cr$) compounds. Hydrostatic pressure effect

I.P. Zhuravleva, G.E. Grechnev, A.S. Panfilov, A.A. Lyogenkaya, O.V. Kotlyar, A.V. Fedorchenko, and A. Feher

We present results of theoretical and experimental studies of the electronic structures and magnetic properties of RFe_4Al_8 , RMn_4Al_8 and RCr_4Al_8 compounds with non-magnetic elements, $R = Sc, Y, La, Lu$. The calculations of electronic spectra and field induced magnetic moments, and also their dependences on the unit cell volume, were carried out for the paramagnetic phases of RT_4Al_8 systems. These calculations were supplemented with measurements of magnetic susceptibilities of representative RT_4Al_8 compounds as functions of temperature and hydrostatic pressure.

PACS: 71.20.Eh Rare earth metals and alloys;
71.15.Mb Density functional theory, local density approximation, gradient and other corrections;
75.80.+q Magnetomechanical effects, magnetostriction.

Keywords: RT_4Al_8 , magnetic susceptibility, superconductivity, magnetovolume effect.