

Влияние давления на магнитные свойства соединения MnSi

А. С. Панфилов

*Физико-технический институт низких температур им. Б. И. Веркина НАН Украины,
Украина, 310164, г. Харьков, пр. Ленина, 47
E-mail: panfilov@ilt.kharkov.ua*

Статья поступила в редакцию 14 декабря 1998 г., после переработки 5 февраля 1999 г.

Магнитная восприимчивость слабого зонного ферромагнетика MnSi ($T_C \approx 30$ К) в парамагнитном состоянии исследована в условиях гидростатических давлений до 2 кбар в интервале температур 78–300 К. Из анализа экспериментальных данных в рамках модифицированной с учетом спиновых флуктуаций модели Стонера получены оценки производных по объему от параметра эффективного электрон-электронного взаимодействия $d \ln J/d \ln V = -1,4 \pm 0,1$ и плотности электронных состояний на уровне Ферми $d \ln N(E_F)/d \ln V = 2 \pm 0,5$. Найденная заметная зависимость J от объема свидетельствует о существенной роли электронных корреляций в магнетизме данного соединения.

Магнітну сприйнятливості слабого зонного феромагнетика MnSi ($T_C \approx 30$ К) в парамагнітному стані досліджено в умовах гідростатичного тиску до 2 кбар в інтервалі температур 78–300 К. З аналізу експериментальних даних в рамках моделі Стонера, що модифікована з урахуванням спинових флуктуацій, отримано оцінки похідних по об'єму від параметра ефективної електрон-електронної взаємодії $d \ln J/d \ln V = -1,4 \pm 0,1$ та густини електронних станів на рівні Фермі $d \ln N(E_F)/d \ln V = 2 \pm 0,5$. Знайдена помітна залежність J від об'єму свідчить про суттєву роль електронних кореляцій у магнетизмі даної сполуки.

PACS: 75.20.En, 75.30.Cr, **75.80.+q**, 71.20.Be, 71.15.Mb

1. Введение

Интерметаллическое соединение MnSi (кубическая кристаллическая структура типа $B20$) является металлом, в котором происходит магнитное упорядочение при температуре ниже $T_C \approx 30$ К [1,2]. В отсутствие магнитных полей магнитоупорядоченное состояние характеризуется геликоидальной спиновой структурой с длиной волны 180 \AA вдоль направления $[111]$ и величиной спонтанного момента при нулевой температуре $M_0 = 0,4 \mu_B$ на атом Mn. В сравнительно слабых полях ($H \geq H_c \approx 0,6$ Тл при $T = 4,2$ К) геликоидальное упорядочение сменяется ферромагнитным, которому соответствуют довольно высокие значения восприимчивости парапроцесса ($\chi_{hf} \approx 2,9 \cdot 10^{-3}$ эме/моль [3]).

При $T > T_C$ температурная зависимость магнитной восприимчивости MnSi хорошо описывается законом Кюри–Вейсса вплоть до 300 К, заметно отклоняясь от него лишь при более высоких температурах [4]. Соответствующая величина эффективного момента на атом Mn $M_{\text{eff}} \approx 2,2 \mu_B$

намного превосходит величину спонтанного момента, что является типичным для зонных ферромагнетиков.

Расчеты электронной структуры парамагнитного состояния [5–7] показывают, что MnSi обладает высокой плотностью состояний на уровне Ферми и большим обменно-усиленным спиновым парамагнетизмом, однако критерий Стонера зонного ферромагнетизма в нем не выполняется. В то же время спин-поляризованный расчет [6] свидетельствует о том, что основное состояние является магнитоупорядоченным. С другой стороны, уровень Ферми парамагнитной фазы лежит вблизи минимума кривой плотности состояний $N(E)$. При условии доминирующей роли одночастичных возбуждений это должно было бы приводить к росту магнитной восприимчивости χ с повышением температуры [6,7], что, однако, экспериментально не наблюдается. Детальный анализ расчетов парамагнитной плотности состояний [8] показывает, что при небольшом смещении уровня Ферми (≈ -2 мРидб) достигается не только качественно правильный характер зависимости $\chi(T)$, но и

выполняется критерий Стонера за счет существенного увеличения плотности состояний на уровне Ферми. Тем не менее вопрос о возможности последовательного описания магнитных свойств MnSi при конечных температурах с помощью стандартной модели Стонера остается открытым.

В качестве попыток выйти за рамки этой модели отметим предположение о наличии в MnSi медленно флуктуирующих локализованных моментов ($\sim 1 \mu_B$ по амплитуде), возникающих на атомах Mn по мере повышения температуры [9], высказанное для объяснения данных по парамагнитному диффузному рассеянию нейтронов и зависимости $\chi(T)$. В работе [10] эти индуцированные моменты представляются как термические возбуждения спиновых флуктуаций (СФ) в стонеровском континууме. Такая модификация модели Стонера с учетом СФ заметно улучшает совпадение теоретических и экспериментальных результатов для MnSi, в частности при рассмотрении $\chi(T)$ и величины T_C [10,11]. Это дает основание считать, что СФ играют существенную роль в температурной зависимости магнитных свойств рассматриваемого соединения.

Еще одной отличительной особенностью MnSi является большая чувствительность его магнитных характеристик к давлению. Так, давление $P \sim 15$ кбар полностью подавляет магнитоупорядоченное состояние [12,13]. Высокие экспериментальные значения производных по объему от температуры Кюри $d \ln T_C / d \ln V \sim 50$ [3,13,14] и спонтанного магнитного момента $d \ln M_0 / d \ln V = 16$ [3], подтверждающая зонную природу магнетизма MnSi, указывают также на важную роль тонкой структуры $N(E)$ вблизи уровня Ферми в определении особенностей его магнитных свойств [3].

В работе [6] в приближении локальной спиновой плотности (LSDA) проведен расчет спинполяризованного состояния в MnSi как функции параметра решетки a . Вытекающие из него оценки спонтанного магнитного момента $M_0 \approx 0,85 \mu_B$ на атом Mn и его производной по объему $d \ln M_0 / d \ln V \approx 3$, соответствующие экспериментальному значению $a = 8,60$ а.е., существенно отличаются от приведенных выше данных эксперимента. Отмеченное различие указывает на присущие LSDA методу проблемы описания спинполяризованного состояния и, в особенности, зависимости свойств последнего от объема. Так, предсказываемая LSDA слабая зависимость от межатомного расстояния параметра эффективного обменно-корреляционного взаимодействия электронов в переходных металлах и их соедине-

ниях [6,15,16] находится в противоречии с имеющимися данными исследований под давлением магнитной восприимчивости обменно-усиленных спиновых парамагнетиков [17] и магнитообъемного эффекта в зонных ферромагнетиках [18]. Чтобы выяснить вопрос о пригодности LSDA метода и используемых в нем приближений для описания магнитных свойств переходных металлов, требуется дополнительная экспериментальная информация для более широкого класса исследуемых объектов.

В настоящей работе изучено влияние давления на магнитную восприимчивость MnSi в парамагнитном состоянии. Для анализа экспериментальных данных использована модель Стонера с учетом СФ. Полученные оценки производных по объему от плотности состояний на уровне Ферми и параметра обменно-корреляционного взаимодействия электронов сравниваются с существующими для MnSi теоретическими расчетами. Предварительные результаты исследования приведены в работе [7].

2. Техника и результаты эксперимента

Магнитная восприимчивость χ монокристалла MnSi исследовалась в условиях гидростатических давлений до 2 кбар при фиксированных температурах 77,5; 115,4 и 300 К. Измерения выполнены с помощью маятникового магнитометра, размещенного непосредственно внутри ячейки высокого давления [19], в магнитном поле $H \approx 1,5$ Тл. Давление создавалось газообразным гелием с помощью мембранного компрессора [20]. Относительная погрешность измерений не превышала

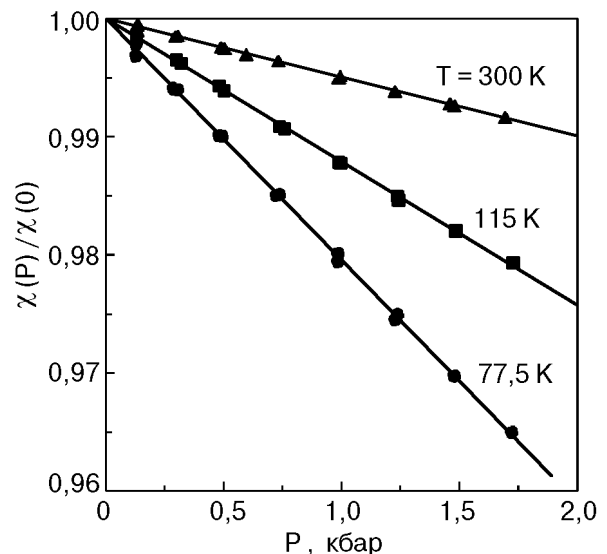


Рис. 1. Зависимости магнитной восприимчивости MnSi от давления при разных температурах, приведенные к значению восприимчивости при $P = 0$.

0,05%. Полученные экспериментальные зависимости $\chi(P)$ в пределах этой погрешности являются линейными (рис. 1). Соответствующие им производные $d \ln \chi/dP$ приведены в таблице. Для их пересчета в производные от восприимчивости по объему использованы модули объемного сжатия B из работы [21].

Таблица

Экспериментальные значения магнитной восприимчивости, ее производной по давлению и объему, а также модуля объемного сжатия для MnSi при различных температурах

T, K	$10^4 \cdot \chi$, эме/моль	$d \ln \chi/dP, d$ 1/Мбар	B , Мбар	$d \ln \chi/d \ln V$
77,5	128,1	$-20,4 \pm 1,0$	1,355	$27,7 \pm 1,5$
115,4	70,6	$-12,1 \pm 0,7$	1,350	$16,4 \pm 1,0$
300,0	23,4	$-5,0 \pm 0,4$	1,325	$6,6 \pm 0,5$

Феноменологическое описание объемных эффектов в магнитной восприимчивости MnSi при различных температурах может быть дано в рамках закона Кюри–Вейсса в терминах производных по объему от его параметров — константы Кюри C и парамагнитной температуры Кюри Θ :

$$\frac{d \ln \chi(T)}{d \ln V} = \frac{d \ln C}{d \ln V} + \frac{1}{T - \Theta} \frac{d \Theta}{d \ln V} \equiv \frac{d \ln C}{d \ln V} + \frac{\chi(T)\Theta}{C} \frac{d \ln \Theta}{d \ln V}. \quad (1)$$

Как видно на рис. 2, экспериментальные значения $d \ln \chi/d \ln V$ являются в соответствии с выражением (1) линейной функцией восприимчивости, определяющей параметры

$$\frac{d \ln C}{d \ln V} = 2 \pm 0,5, \quad \frac{d \ln \Theta}{d \ln V} = 45 \pm 5. \quad (2)$$

Для оценки последнего параметра использованы значения $C \approx 0,63 \text{ К} \cdot \text{эме/моль}$ и $\Theta \approx 28 \text{ К}$, соответствующие нашим и близкие к приведенным в работе [2] данным. Найденное выше значение $d \ln \Theta/d \ln V$ разумно согласуется с величинами $d \ln T_C/d \ln V \approx 53$ и 60 , полученными при исследовании под давлением намагниченности [3], а также электрического сопротивления и дифференциальной магнитной восприимчивости [14].

Отметим, что значения $d \ln \chi/d \ln V$, полученные в данной работе из прямых измерений

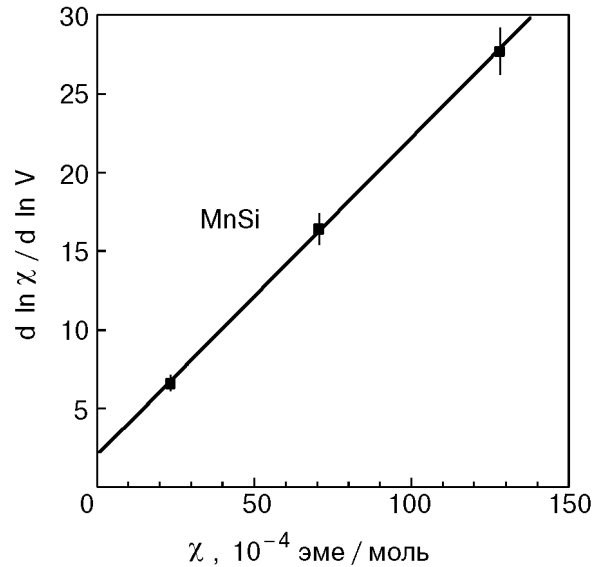


Рис. 2. Величина производной $d \ln \chi/d \ln V$ как функция магнитной восприимчивости.

восприимчивости MnSi под давлением, находятся в согласии с магнестрикционными данными при $T > T_C$ из работы [22]. Последние, в свою очередь, примерно вдвое ниже аналогичных данных из работы [23]. Примерно вдвое отличаются и значения магнитообъемной константы магнитоупругой связи $C_V = \partial \ln V(T, H)/\partial M^2(T, H)$ для парамагнитного и ферромагнитного состояний: $C_V = 0,56 \cdot 10^{-10} (\text{эме/моль})^{-2}$ при $T = 77,5 \text{ К}$ (данная работа) и $0,93 \cdot 10^{-10} (\text{эме/моль})^{-2}$ при $T = 4,2 \text{ К}$ (магнестрикционные данные для $H \geq H_c$ [23]). Причины отмеченных различий не ясны.

3. Обсуждение результатов

Упрощенная версия модификации модели Стонера с учетом индуцированных температурой спиновых флуктуаций дает для обменно-усиленной спиновой восприимчивости χ выражение [24–26]

$$\frac{1}{\chi(T)} = \frac{1}{\chi_P} - J + \lambda_0 T, \quad (3)$$

где $\chi_P = \mu_B^2 N(E_F)$ — невозмущенная спиновая восприимчивость Паули, слабо зависящая от температуры; $N(E_F) \equiv N$ — плотность состояний на уровне Ферми; J — параметр эффективного обменно-корреляционного взаимодействия между зонными электронами; $\lambda_0 T$ — СФ вклад, в котором постоянная λ_0 определяется свойствами зонной структуры [26]. В этом случае температурная зависимость восприимчивости, предположительно

обусловленная СФ, характеризуется законом Кюри–Вейсса с параметрами

$$C = \lambda_0^{-1}, \quad \Theta = \frac{C}{\chi_P} (J\chi_P - 1). \quad (4)$$

Дифференцируя (3) по объему, для величины магнитообъемного эффекта $d \ln \chi / d \ln V$ получаем выражение

$$\begin{aligned} \frac{d \ln \chi(T)}{d \ln V} = & \frac{d \ln N}{d \ln V} + \\ & + J\chi(T) \left[\frac{d \ln N}{d \ln V} + \frac{d \ln J}{d \ln V} - \frac{\lambda_0 T}{J} \left(\frac{d \ln \lambda_0}{d \ln V} + \frac{d \ln N}{d \ln V} \right) \right]. \end{aligned} \quad (5)$$

Будем считать, что выражение (5) применимо в случае соединения MnSi. В самом деле, наблюдаемая линейная зависимость экспериментальных значений $d \ln \chi / d \ln V$ от χ (рис. 2) находится в согласии с выражением (5), если считать входящие в него параметры $d \ln N / d \ln V$, J и $d \ln J / d \ln V$ постоянными, а вклад $(\lambda_0 T / J) (d \ln \lambda_0 / d \ln V + d \ln N / d \ln V)$, обусловленный СФ механизмом, опустить. Малость последнего в MnSi определяется двумя факторами. Во-первых, малостью множителя $\lambda_0 T / J$ в рассматриваемом интервале температур. Предполагая, что $\chi(T)$ определяется в основном СФ эффектами (см. (3) (4)), и используя значение константы Кюри $C = 0,63$ К·эме/моль и расчетное значение $J = 1,05 \cdot 10^4$ моль/эме [7], находим $\lambda_0 T / J \leq 0,05 \ll 1$ для $T \leq 300$ К. Более того, исходя из близости величин $d \ln C / d \ln V$ и $d \ln N / d \ln V$, вытекающей из сопоставления выражений (1) и (5) при $\chi = 0$, имеем $(d \ln \lambda_0 / d \ln V + d \ln N / d \ln V) \approx 0$. Таким образом, с учетом сказанного выше выражение для величины магнитообъемного эффекта в MnSi приобретает вид

$$\frac{d \ln \chi(T)}{d \ln V} \approx \frac{d \ln N}{d \ln V} + J\chi(T) \left(\frac{d \ln N}{d \ln V} + \frac{d \ln J}{d \ln V} \right). \quad (6)$$

Оно не содержит в явном виде конкретных механизмов термических возбуждений, определяющих входящую в него величину $\chi(T)$, и справедливо для любых типов возбуждений при условии, что их температурнозависимые добавки к стонеровскому произведению $J\chi_P$ сравнительно малы.

Подгонка параметров (6) к эксперименту (рис. 2) дает

$$\frac{d \ln N}{d \ln V} + \frac{d \ln J}{d \ln V} = 0,19 \pm 0,05, \quad (7)$$

$$\frac{d \ln N}{d \ln V} = 2 \pm 0,5. \quad (8)$$

Использованное при этом расчетное значение $J = 1,05 \cdot 10^4$ моль/эме [7] согласуется с данными других работ ($1,14 \cdot 10^4$ моль/эме [27] и $1,37 \cdot 10^4$ моль/эме [6]).

Полученная оценка объемной производной плотности состояний (8) совпадает в пределах погрешности ее определения с расчетными значениями $d \ln N / d \ln V = 1,60$ [6] и $1,66$ [7]. Среднее значение последних ($1,63 \pm 0,03$), как более точная по сравнению с (8) оценка $d \ln N / d \ln V$, было использовано в (7) для нахождения объемной производной параметра взаимодействия

$$\frac{d \ln J}{d \ln V} = -1,4 \pm 0,1. \quad (9)$$

Приведенная величина (9) хорошо согласуется со значением $-1,3 \pm 0,1$, полученным в аналогичных исследованиях для родственной MnSi системы сплавов $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Si}$ [28], что подтверждает ее надежность. В то же время она существенно отличается от значения $\approx -0,1$, рассчитанного для MnSi в рамках LSDA метода [6]. Это является еще одним свидетельством непригодности локального приближения функционала спиновой плотности для описания магнитных свойств систем с большой пространственной неоднородностью электронной плотности, таких как d -металлы и их соединения.

Предполагается, что в системах с узкими зонами существенную роль играют корреляционные эффекты, более адекватно представленные моделью Хаббарда [29,30]. В этой модели связь параметра взаимодействия J с шириной d -зоны W определяется балансом между выигрышем в потенциальной энергии внутриатомного кулоновского отталкивания U электронов и проигрышем в их кинетической (зонной) энергии и объемная зависимость J определяется выражением [29,30]

$$\frac{d \ln J}{d \ln V} = \frac{d \ln W}{d \ln V} f(U/W, Q). \quad (10)$$

Здесь коэффициент $f(\leq 1)$ зависит от отношения U/W , заполнения d -зоны Q и типа кристаллической структуры, а внутриатомная величина U предполагается не зависящей от объема. Как следует из (10), зависимость J от изменений объема определяется шириной d -зоны. Для $U \gg W$ она становится единственным энергетическим параметром, с которым коррелирует поведение J [32],

что определяет нижний предел значений $d \ln J/d \ln V \geq d \ln W/d \ln V = -5/3$ [33].

Полученная для MnSi в данной работе величина $d \ln J/d \ln V \approx -1,4$ подтверждает заметную объемную зависимость J , предсказываемую моделью Хаббарда. Это указывает на существенную роль электронных корреляций в магнетизме MnSi и свидетельствует в пользу применимости модели для переходных металлов. Вместе с тем согласие экспериментальных данных об объемной зависимости J в конкретных d -металлах и их соединениях с имеющимися расчетами в рамках модели Хаббарда [29–31] носит преимущественно качественный характер [34]. Для таких систем дальнейшие экспериментальные и теоретические исследования свойств электрон-электронных взаимодействий представляют несомненный интерес.

В заключение автор выражает признательность А. А. Фролову, любезно предоставившему монокристаллический образец MnSi, а также профессору И. В. Свечкареву за полезные замечания при обсуждении работы.

1. H. J. Williams, J. H. Wernick, R. C. Sherwood, and G. K. Wertheim, *J. Appl. Phys.* **37**, 1256 (1966).
2. Y. Ishikawa, K. Tajima, D. Bloch, and M. Roth, *Solid State Commun.* **19**, 525 (1976).
3. D. Bloch, J. Voiron, V. Jaccarino, and J. H. Wernick, *Phys. Lett.* **51A**, 259 (1975).
4. H. Yasuoka, V. Jaccarino, R. C. Sherwood, and J. H. Wernick, *J. Phys. Soc. Jpn.* **44**, 842 (1978).
5. O. Nakanishi, A. Yanase, and A. Hasegawa, *J. Magn. Magn. Mater.* **15–18**, 879 (1980).
6. P. Lerch and T. Jarlborg, *J. Magn. Magn. Mater.* **131**, 321 (1994).
7. G. E. Grechnev, A. S. Panfilov, and I. V. Svechkarev, *J. Magn. Magn. Mater.* **157/158**, 711 (1996).
8. G. E. Grechnev, *to be published*.
9. D. M. Edwards, *J. Phys.* **F12**, 1789 (1982).
10. S. N. Evangelou and D. M. Edwards, *J. Phys.* **C16**, 2121 (1983).
11. G. G. Lonzarich and E. Taillefer, *J. Phys.* **C18**, 4339 (1985).
12. J. D. Thompson, Z. Fisk, and G. G. Lonzarich, *Physica* **B161**, 317 (1989).
13. C. Pfleiderer, R. H. Friend, G. G. Lonzarich, N. R. Bernhoeft, and J. Flouquet, in: *Proc. Int. Conf. on Physics of Transition Metals*, Darmstadt, Germany, 1992, World Scientific, P. M. Oppeneer, and J. Kübler (eds.), (1993), V. 2, p. 887.
14. C. Pfleiderer, G. J. McMullan, S. R. Julian, and G. G. Lonzarich, *Phys. Rev.* **B13**, 8330 (1997).
15. O. K. Andersen, J. Madsen, U. K. Poulsen, O. Jepsen, and J. Kollar, *Physica* **B86–88**, 249 (1977).
16. Y. Ohta and M. Shimizu, *J. Phys.* **F13**, L123 (1983).
17. A. S. Panfilov, I. V. Svechkarev, in: *Proc. Int. Conf. on Physics of Transition Metals*, Darmstadt, Germany, 1992, World Scientific, P. M. Oppeneer and J. Kübler (eds.), (1993), V. 2, p. 699.
18. M. Shimizu, *J. Magn. Magn. Mater.* **20**, 47 (1980).
19. А. С. Панфилов, *Физика и техника высоких давлений* **2**, 61 (1992).
20. М. Д. Бондаренко, *ИТЭ* № 4, 223 (1973).
21. G. P. Zinoveva, L. P. Andreeva, and P. V. Geld, *Phys. Status Solidi* **A23**, 711 (1974).
22. E. Fawcett, J. P. Maita, and J. H. Wernick, *J. Magn. Magn. Mater.* **1**, 29 (1970).
23. M. Matsunaga, Y. Ishikawa, and T. Nakajima, *J. Phys. Soc. Jpn.* **51**, 1153 (1982).
24. Y. Ishikawa, Y. Noda, Y. J. Uemura, C. F. Majkrzak, and G. Shirane, *Phys. Rev.* **B31**, 5884 (1985).
25. T. Moriya and A. Kawabata, *J. Phys. Soc. Jpn.* **34**, 63 (1973); *ibid* **35**, 669 (1973).
26. M. Shimizu, *Physica* **159**, 26 (1989).
27. M. Shimizu, A. Kunihara, and A. Tamaoki, *Phys. Lett.* **99A**, 107 (1983).
28. А. С. Панфилов, И. В. Свечкарев, Л. Ф. Ромашева, *ФНТ* **19**, 284 (1993).
29. A. B. Kaiser, A. M. Oleś, and G. Stollhoff, *Phys. Scr.* **37**, 935 (1988).
30. P. Fulde, *Physica* **B159**, 50 (1989).
31. G. Stollhoff, A. M. Oleś, and V. Heine, *Phys. Rev.* **B41**, 7028 (1990).
32. N. D. Lang and H. Ehrenreich, *Phys. Rev.* **168**, 605 (1968).
33. V. Heine, *Phys. Rev.* **153**, 673 (1967).
34. A. B. Kaiser, *Physica* **161**, 311 (1989).

Effect of pressure on magnetic properties of MnSi compound

A. S. Panfilov

Magnetic susceptibility of the weak itinerant-electron ferromagnet MnSi ($T_C \approx 30$ K) in the paramagnetic state was studied under hydrostatic pressure up to 2 kbar in the temperature range 78–300 K. Analysis of the experimental data in the framework of the Stoner model modified by taking into account the spin fluctuations made it possible to estimate the volume derivative for the parameter of the effective electron-electron interaction, $d \ln J/d \ln V = -1.4 \pm 0.1$, and the density of electronic states at the Fermi level, $d \ln N(E_F)/d \ln V = 2 \pm 0.5$. The noticeable volume dependence of J obtained suggests an essential role of electron correlations in magnetism of the compound.