

PACS: 74.25.Jb, 75.30.Kz

А.В. Головчан<sup>1,2</sup>, И.Ф. Грибанов<sup>1</sup>

## ВЛИЯНИЕ СЖАТИЯ РЕШЕТКИ НА МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА МАГНИТОКАЛОРИЧЕСКИХ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ MnNiGe.

### II. *Ab initio* АНАЛИЗ

<sup>1</sup>Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины  
ул. Р. Люксембург, 72, г. Донецк, 83114, Украина

<sup>2</sup>Донецкий национальный университет  
ул. Университетская, 24, г. Донецк, 83001, Украина

Статья поступила в редакцию 11 октября 2012 года

*С помощью ab initio расчетов электронной структуры MnNiGe и родственных соединений исследованы условия возникновения ферромагнитной (FM) фазы в MnNiGe и оценены парные обменные взаимодействия между магнитоактивными атомами. Получено, что простое сжатие решетки MnNiGe до уровня MnCoGe подавляет исходное гелимагнитное упорядочение и стабилизирует FM-состояние, что соответствует экспериментальным данным. Увеличение параметров решетки MnCoGe до уровня MnNiGe производит обратное действие. Выявлены короткодействующий характер межатомных обменных взаимодействий и большое влияние на них типа магнитного упорядочения в кристалле, что указывает на их негеЙзенберговскую природу. Обнаружена также возможность реализации полуметаллического FM-состояния в орторомбическом MnNiGe, а значит, и 100%-ной поляризации электронов в нем, важной для устройств спинтроники.*

**Ключевые слова:** электронная структура, полуметаллы, ферромагнетики, двойная спираль, межатомные обменные взаимодействия, магнитокалорический эффект

*За допомогою ab initio розрахунків електронної структури MnNiGe і родинних сполук досліджено умови виникнення FM-фази в MnNiGe й оцінено парні обмінні взаємодії між магнітоактивними атомами. Показано, що простий стиск ґратки MnNiGe до рівня MnCoGe пригнічує вихідне гелімагнітне упорядкування й стабілізує феромагнітний стан, що відповідає експериментальним даним. Збільшення параметрів ґратки MnCoGe до рівня MnNiGe має зворотню дію. Виявлено короткодіючий характер міжатомних обмінних взаємодій і великий вплив на них типу магнітного упорядкування в кристалі, що вказує на їх негеЙзенберґівську природу. Встановлено також можливість реалізації напівметалевого феромагнітного стану в орторомбічному MnNiGe, а отже, 100%-ної поляризації електронів у ньому, що є важливим для пристроїв спинтроники.*

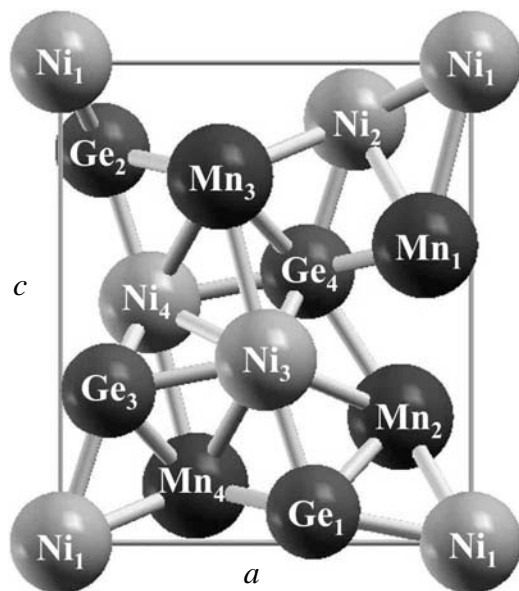
**Ключові слова:** електронна структура, напівметали, феромагнетики, подвійна спіраль, міжатомні обмінні взаємодії, магнитокалоричний ефект

Интерес к соединению MnNiGe и сплавам на его основе, проявляемый со стороны исследовательского сообщества в последнее время, обусловлен по крайней мере двумя возможными направлениями их практического применения, а именно:

а) в качестве рабочих материалов для магнитных рефрижераторов, действие которых основано на гигантском магнитокалорическом эффекте, сопровождающем индуцированные магнитным полем магнитные фазовые переходы беспорядок–порядок и порядок–порядок;

б) в качестве источников спин-поляризованных электронов в устройствах спинтроники, поскольку эти материалы в определенных условиях являются полуметаллическими ферромагнетиками.

Как известно, MnNiGe характеризуется мартенситным фазовым переходом из низкотемпературной орторомбической структуры типа TiNiSi (пространственная группа  $Pnma$ ,  $c > a > b$ , рис. 1) в высокотемпературную гексагональную структуру типа Ni<sub>2</sub>In (пространственная группа  $P6_3/mmc$ ), температура которого при нагревании  $T_{str} \sim 470$  К [1]. В литературе отмечается сильная зависимость  $T_{str}$  от состава (и, возможно, от методики приготовления образцов), что приводит к разбросу ее значений у разных авторов ( $T_{str} = 493$  К [2]; 528 К [3]). При температурах ниже точки Нееля ( $T_N = 356$  К) возникает магнитное упорядочение типа «простая спираль» (SS) с волновым вектором  $Q = 0.228 \cdot 2\pi a^*$  при  $T = 293$  К, которое при температурах ниже  $T \sim 260$  К преобразуется в двойную спиральную структуру (DS) с волновым вектором  $Q = 0.185 \cdot 2\pi a^*$  и фазовым углом между ветвями спирали  $\phi = 50^\circ$  при 12 К [3].



**Рис. 1.** Кристаллическая решетка орторомбической фазы MnNiGe (пространственная группа  $Pnma$ , кристаллическая структура типа TiNiSi)

Магнитный фазовый переход из парамагнитного (PM) в спиральное состояние является типичным переходом 2-го рода [3].

При замещении катионов или анионов элементами, сжимающими решетку, а также под действием давления наблюдается возникновение FM-упорядочения [4–7]. Причем температурная область существования FM-фазы в некоторых случаях ограничена: при охлаждении может возникать последовательность переходов из парамагнитного в ферромагнитное и далее из ферромагнитного в антиферромагнитное (AF) или гелимагнитное состояние [4].

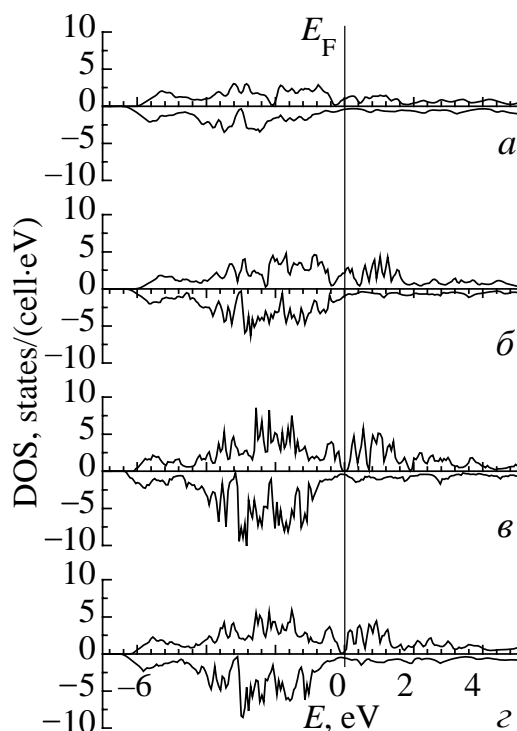
Интересной особенностью сплавов на основе MnNiGe является возможность смещения с помощью

специальной термообработки (заковки из твердого состояния) температуры структурного перехода вплоть до ее совмещения с температурой магнитного перехода РМ–FM [6] или FM–AF [4]. Возникающие в результате магнитоструктурные переходы беспорядок–порядок или порядок–порядок являются переходами 1-го рода и характеризуются большой крутизной и температурным гистерезисом. Соответствующие им индуцированные магнитным полем превращения РМ–FM и AF–FM сопровождаются большим скачком энтропии, сопоставимым по величине со скачками энтропии, которые наблюдаются в лучших известных магнитокалорических материалах [4,6]. Это и определяет интерес к всестороннему изучению магнитного поведения рассматриваемых сплавов, в том числе к анализу условий устойчивости наблюдаемых магнитных фаз и фазовых переходов между ними.

С другой стороны, MnNiGe относится к классу полугейслеровых сплавов MnNiZ (где Z – элемент с *sp*-валентностью), в которых ферромагнитное упорядочение может сочетаться с полуметаллическим характером проводимости [8], т.е. для электронов с разным направлением спинов обеспечивается либо металлический, либо полупроводниковый тип проводимости. Последнее означает наличие щели в одной половине спин-поляризованного энергетического спектра, приводящей к возможности 100%-ной спиновой поляризации электронов на уровне Ферми, и может быть использовано для создания источников спин-поляризованных электронов в устройствах спинтроники.

В настоящей работе с помощью первопринципных расчетов электронной структуры MnNiGe и кристаллографически изоструктурного MnCoGe исследованы условия устойчивости различных магнитных структур, возникающих в сплавах на основе MnNiGe, в том числе при сжатии решетки, а также характер обменных взаимодействий в них и влияние магнитного упорядочения на полуметаллические свойства этих сплавов.

Для расчета электронной структуры использован полнопотенциальный метод линейаризованных присоединенных плоских волн (FP-LAPW, пакет программ *elk* v.1.4.05). Обменно-корреляционный потенциал выбирали в приближении локальной плотности [9]. Интегрирование по зоне Бриллюэна выполняли на сетке  $4 \times 6 \times 4$ . Поскольку все атомные позиции кристаллической структуры типа TiNiSi содержат «свободные» параметры, то на первом этапе проводили оптимизацию положений атомов для однородного FM-состояния и экспериментальных значений параметров кристаллической решетки. На втором этапе исследовали зависимость энергии спирали от величины волнового вектора вдоль линии  $(Q, 0, 0)$ . Положения атомов и постоянные кристаллической решетки при этом считали неизменными. Межатомные обменные интегралы рассчитывали с помощью пакета программ SPRKKR по методу [10], основанному на расчете второй производной функционала полной энергии по малым отклонениям магнитных моментов избранной пары магнитоактивных атомов от положения равновесия. Полученные результаты и соответствующие выводы приведены ниже.



**Рис. 2.** Спин-поляризованная электронная структура некоторых полугейслеровых сплавов с орторомбической решеткой типа TiNiSi в гипотетическом (для MnNiGe и MnCoSi) и реальном (для MnCoGe) FM-состоянии. Расчеты проведены для экспериментальных низкотемпературных значений параметров решетки: *а* – MnCoGe (4.2 K), *б* – MnCoSi (4.2 K), *в* – MnNiGe (80 K), *г* – MnNiGe (4.2 K)

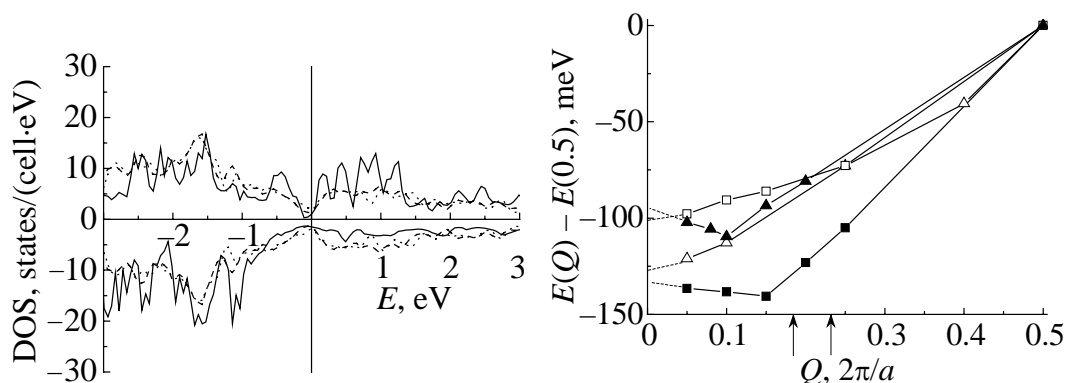
На рис. 2 представлены спин-поляризованные электронные структуры полугейслеровых сплавов MnCoGe, MnCoSi и MnNiGe, рассчитанные с использованием соответствующих экспериментальных значений параметров кристаллических решеток. Расчеты проведены для основного FM-состояния, которое является реальным для MnCoGe и гипотетическим для MnCoSi, MnNiGe (все сплавы при низких температурах имеют орторомбическую кристаллическую структуру типа TiNiSi). Как показывает анализ литературы, в настоящее время все эти соединения, а также сплавы на их основе с различными вариантами легирования активно изучаются как имеющие большой потенциал для практических приложений, связанных с возможной реализацией в этих сплавах ярко выраженных магнитоструктурных фазовых превращений. Сопутствующие этим превращениям эффекты магнестрикции, магнитосопротивления, гигантский магнитокалорический эффект, индуцированный полем эффект памяти формы и др. определяют широкую сферу их возможного применения.

Полученные нами результаты для спин-поляризованной плотности электронных состояний в рассматриваемых соединениях свидетельствуют о еще одном возможном направлении их использования – в качестве источника спин-поляризованных электронов в устройствах спинтроники. Это связано с возникновением при определенных условиях полуметаллического FM-состояния (по крайней мере, в MnNiGe, рис. 2,в). Очевидно, что конкретизация этих условий и экспериментальная проверка данного вывода требуют дополнительных исследований. Здесь же отметим, что согласно нашим данным полуметаллическое FM-состояние может возникать в реальном орторомбическом MnNiGe, что облегчает поиск путей реализации такого состояния. Ранее подобные результаты были получены только для гипотетической кубической фазы этого соединения, а также для ряда других полугейслеровых сплавов, имеющих кубическую кристаллическую структуру (реальную или гипотетическую) типа C1<sub>b</sub> [8].

Переход от ферромагнитной к спиральной структуре, характерной для основного состояния исходного нелегированного MnNiGe, приводит к исчезновению щели вблизи уровня Ферми в соответствующей половине локального спин-поляризованного электронного спектра (т.е. рассчитанного в системе координат, связанной с конкретными магнитоактивными атомами) и подавлению локального полуметаллического состояния, причем эффективность такого подавления растет с уменьшением периода магнитной структуры (рис. 3).

Анализ возможных механизмов возникновения FM-состояния в MnNiGe при определенном катионном и/или анионном замещении, а также под действием давления проводили, исходя из известных экспериментальных фактов, согласно которым в основном состоянии в кристаллографически изоструктурных MnNiGe и MnCoGe реализуются разные типы магнитного упорядочения, а именно: двойная спираль *a*-типа и FM-структура соответственно. Были рассчитаны зависимости энергии указанной двойной спирали от величины ее волнового вектора для MnNiGe и MnCoGe, причем каждый из таких расчетов проводили для двух наборов параметров орторомбической решетки, экспериментально определенных для MnNiGe и MnCoGe при  $T = 4.2$  К. Результаты представлены на рис. 4.

При соответствии параметров решетки, выбранных для расчета характеристик того или иного соединения, их экспериментальным значениям зависимость энергии спиральной структуры от величины волнового вектора имеет минимум при  $Q \approx 0.15 \cdot 2\pi/a$  для MnNiGe и при  $Q \approx 0$  для MnCoGe.



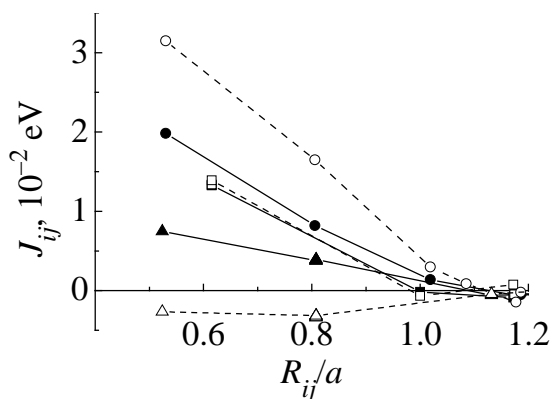
**Рис. 3.** Спин-поляризованная плотность электронных состояний MnNiGe вблизи уровня Ферми при различных значениях волнового вектора  $Q$  спиральной магнитной структуры. Параметры решетки соответствуют экспериментальным значениям при  $T = 4.2$  К: — —  $Q = 0$  (FM-фаза), --- —  $Q = 0.5\pi/a$ , ... —  $Q = \pi/a$

**Рис. 4.** Зависимость энергии спиральной магнитной структуры *a*-типа от величины волнового вектора для MnNiGe (■, □) и MnCoGe (▲, △). Темные символы соответствуют экспериментальным параметрам кристаллической решетки MnNiGe при  $T = 4.2$  К ( $a = 6.0435$  Å,  $b = 3.7165$  Å,  $c = 7.083$  Å); светлые символы – MnCoGe при  $T = 4.2$  К ( $a = 5.894$  Å,  $b = 3.798$  Å,  $c = 7.035$  Å). Стрелками отмечены экспериментальные значения  $Q$ , наблюдаемые в MnNiGe при 12 К ( $Q = 0.185 \cdot 2\pi/a$ ) и 293 К ( $Q = 0.228 \cdot 2\pi/a$ )

Если же указанные параметры решетки поменять местами (т.е. расчет соответствующих характеристик MnNiGe проводить с использованием параметров решетки MnCoGe, и наоборот), то результаты меняются на прямо противоположные. Теперь интересующая нас зависимость  $E(Q)$  имеет минимум при  $Q \approx 0.1 \cdot 2\pi/a$  для MnCoGe и при  $Q \approx 0$  для MnNiGe.

Таким образом, реализация того или иного магнитоупорядоченного состояния в нашем случае связана в основном с изменением параметров кристаллической структуры. Простое сжатие решетки MnNiGe до уровня MnCoGe подавляет гелимагнитное упорядочение и стабилизирует FM-состояние, что соответствует экспериментальным данным. Увеличение параметров решетки MnCoGe до уровня MnNiGe производит обратное действие. Таким образом, основной причиной наблюдаемого экспериментально возникновения FM-состояния при определенном замещении катионов или анионов в MnNiGe можно считать сжатие решетки под действием «химического» давления. Следует ожидать, что результирующие свойства получаемых сплавов должны зависеть от параметров указанного воздействия (анизотропии сжатия решетки, типа легирующего элемента и т.д.), а значит, более подробное прояснение рассматриваемой проблемы требует отдельного изучения.

В работе также сделана оценка величины парных межатомных обменных взаимодействий в MnNiGe для разных вариантов магнитного упорядочения в кристалле. Расчет зависимости этих взаимодействий от расстояния между магнитоактивными атомами выявил короткодействующий характер основных межатомных обменных интегралов и большое влияние на их величину типа задаваемого при расчетах магнитного упорядочения (рис. 5). Это указывает на негейзенберговский характер обменного взаимодействия, что резко контрастирует с литературными данными аналогичных расчетов для MnNiGe и других полугейслеровых сплавов с гипотетической (или реальной) кубической структурой типа  $C1_b$  [8]. С другой стороны, такой вывод согласуется с выводами, полученными ранее при анализе механизмов, обеспечивающих существование двойной спиральной структуры в орторомбических сплавах на основе MnAs (пространственная группа  $Pnma$ , решетка типа MnP) [11], и должен учитываться при построении адекватной модели



**Рис. 5.** Зависимость парных обменных взаимодействий между магнитоактивными атомами в MnNiGe от межатомного расстояния для гипотетических ферромагнитного (темные символы) и антиферромагнитного (светлые символы) состояний. Взаимодействующие пары: ■, □ – Mn<sub>1</sub>-Mn<sub>1</sub>; ●, ○ – Mn<sub>1</sub>-Mn<sub>2</sub>; ▲, Δ – Mn<sub>1</sub>-Mn<sub>3</sub>. Нумерация атомов соответствует рис. 1

магнитного упорядочения в исследуемых материалах. Последнее, в свою очередь, необходимо для корректного описания процессов намагничивания (и сопровождающих их физических эффектов) в рассматриваемых материалах и целенаправленного поиска путей улучшения их функциональных характеристик.

Работа выполнена при финансовой поддержке ГФФИ Украины, проект № Ф54.1/003.

Расчеты электронной структуры проведены с помощью академической грид-программы НАН Украины, проект № 232.

1. W. Bażela, A. Szytuła, J. Todorović, Z. Tomkowicz, A. Zieba, Phys. Status Solidi **A38**, 721 (1976).
2. S. Nizioł, A. Weselucha, W. Bażela, and A. Szytuła, Solid State Commun. **39**, 1081 (1981).
3. H. Fjellvag, A.F. Andresen, J. Magn. Magn. Mater. **50**, 291 (1985).
4. C. Zang, D. Wang, Q. Cao, S. Ma, H. Xuan, Y. Du, J. Phys. D: Appl. Phys. **43**, 205003 (2010).
5. W. Bażela, A. Szytuła, J. Todorović, A. Zieba, Phys. Status Solidi **A64**, 367 (1981).
6. И.Ф. Грибанов, А.П. Сиваченко, В.И. Каменев, В.И. Митюк, Л.И. Медведева, Е.А. Дворников, Т.С. Сиваченко, ФТВД (текущий номер).
7. R. Duraj, R. Zach, A. Szytuła, J. Magn. Magn. Mater. **73**, 69 (1985).
8. V.A. Dinh, K. Sato, H. Katayama-Yoshida, J. Phys. Soc. Jpn. **77**, 014705 (2008).
9. J.P. Perdew, Y. Wang, Phys. Rev. **B45**, 13244 (1992).
10. A.I. Liechtenstein, M.I. Katsnelson, V.P. Antropov, V.A. Gubanov, J. Magn. Magn. Mater. **67**, 65 (1987).
11. I.F. Griбанov, E.A. Zavadskii, J. Magn. Magn. Mater. **37**, 51 (1983).

A.V. Golovchan, I.F. Griбанov

## EFFECT OF LATTICE COMPRESSION ON MAGNETIC PROPERTIES OF THE MnNiGe-BASED MAGNETOCALORIC ALLOYS.

### II. *Ab initio* STUDY

Within the *ab initio* calculations of the spin-polarized electronic structure of MnNiGe and related compounds, the reasons and the conditions for transition from a spiral magnetic structure stable in the ground state to the ferromagnetic ordering are investigated. Such transitions are observed experimentally at certain kinds of cationic and anionic substitution in MnNiGe, and under pressure. It is shown that simple contraction of the MnNiGe lattice to the level of MnCoGe is sufficient for the emergence and stabilization of the ferromagnetic state. In the case of MnCoGe, the increase of the lattice parameters to the MnNiGe level produces inverse action, that is, the observed change in the type of magnetic ordering determined mainly by changing the parameters of the crystal lattice.

The estimations of the value of pair interatomic exchange interactions between magnetic atoms in orthorhombic MnNiGe were done. Short-range nature of these interactions

strongly affected by the type of magnetic ordering in the crystal is found, which indicates their non-Heisenberg nature and should be considered in the correct modeling of magnetic behavior of these materials. Attainability of the half-metallic ferromagnetic state in orthorhombic MnNiGe is detected which means 100% of electron polarization that can be used in spintronics.

**Keywords:** electronic structure, semi-metals, ferromagnets, double helix, interatomic exchange interactions, magnetocaloric effect.

**Fig. 1.** Crystal lattice of the MnNiGe orthorhombic phase (spatial group  $Pnma$ , crystal structure of the TiNiSi type)

**Fig. 2.** Spin-polarized electron structure of certain semi-Heisler alloys with orthorhombic lattice of the TiNiSi type in hypothetic (for MnNiGe and MnCoSi) and real (for MnCoGe) FM-state. Calculations were performed for experimental low-temperature values of lattice parameters:  $a$  – MnCoGe (4.2 K),  $\delta$  – MnCoSi (4.2 K),  $\epsilon$  – MnNiGe (80 K),  $z$  – MnNiGe (4.2 K)

**Fig. 3.** Spin-polarized density of the electron states of MnNiGe near Fermi level at varied wave vector  $Q$  of the spiral magnetic structure. Lattice parameters correspond to the experimental values at 4.2 K: — —  $Q = 0$ , --- —  $Q = 0.5\pi/a$ , ... —  $Q = \pi/a$

**Fig. 4.** Wave vector dependence of the energy of spiral magnetic structure of  $a$ -type for MnNiGe (■, □) and MnCoGe (▲, △). Dark symbols correspond to the experimental lattice parameters of MnNiGe at  $T = 4.2$  K ( $a = 6.0435$  Å,  $b = 3.7165$  Å,  $c = 7.083$  Å); blank symbols mark MnCoGe at  $T = 4.2$  K ( $a = 5.894$  Å,  $b = 3.798$  Å,  $c = 7.035$  Å). The arrows indicate experimental values of  $Q$  observed in MnNiGe at 12 K ( $Q = 0.185 \cdot 2\pi/a$ ) and 293 K ( $Q = 0.228 \cdot 2\pi/a$ )

**Fig. 5.** Interatomic distance dependence of pair exchange interactions between magnetoactive atoms in MnNiGe for hypothetic FM-state (dark symbols) and AF-state (blank symbols). The interacting pairs: ■, □ – Mn<sub>1</sub>–Mn<sub>1</sub>; ●, ○ – Mn<sub>1</sub>–Mn<sub>2</sub>; ▲, △ – Mn<sub>1</sub>–Mn<sub>3</sub>. Numbering of atoms corresponds to that of Fig. 1