

Особенности спонтанных и индуцированных магнитным полем магнитоупорядоченных фаз в сплавах системы $Mn_{2-x}Fe_xAs_{0,5}P_{0,5}$

В.И. Вальков, Д.В. Варюхин, 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 29 ноября 2007 г., после переработки 4 февраля 2008 г.

Проведено экспериментальное и теоретическое исследование фазовой диаграммы системы $Mn_{2-x}Fe_xAs_{0,5}P_{0,5}$. Обнаружено существование антиферромагнитной фазы для сплавов с $x < 0,7$. Показано, что в низкотемпературной фазе в области $0,5 < x < 0,8$, которая обладает спонтанной намагниченностью, могут сосуществовать ферромагнетизм и антиферромагнетизм. Эта фаза может быть описана как скошенная ферромагнитная структура. Рассчитана электронная структура сплава $Mn_{1,5}Fe_{0,5}As_{0,5}P_{0,5}$ в ферромагнитном и немагнитном состояниях. Сопоставление рассчитанных и экспериментальных значений магнитного момента формульной единицы показывает, что чистое ферромагнитное состояние реализуется только в сплавах с $x > 0,8$, для которых эти величины находятся в хорошем согласии. Построена модель, позволяющая корректно описать основные черты спонтанных и индуцированных магнитным полем магнитоупорядоченных состояний, наблюдаемых в исследуемой системе. В качестве параметров модели выступают степень заполнения d -зоны, немагнитная плотность электронных состояний и внутриатомный обменный интеграл. Их величины оцениваются по данным расчетов электронной структуры из первых принципов. Модель позволила предсказать и экспериментально обнаружить существование тройной точки на диаграмме состояний исследуемых сплавов.

Проведено експериментальне й теоретичне дослідження фазової діаграми системи $Mn_{2-x}Fe_xAs_{0,5}P_{0,5}$. Виявлено існування антиферромагнітної фази для сплавів з $x < 0,7$. Показано, що низькотемпературна фаза в області $0,5 < x < 0,8$, якій критична спонтанна намагніченість, може являти собою співіснування ферромагнетизму й антиферромагнетизму та описуватися як скошена ферромагнітна структура. Розраховано електронну структуру сплаву $Mn_{1,5}Fe_{0,5}As_{0,5}P_{0,5}$ у ферромагнітному й немагнітному станах. Зіставлення розрахованих і експериментальних значень магнітного моменту формульної одиниці показує, що чистий ферромагнітний стан реалізується тільки в сплавах з $x > 0,8$, для яких ці величини перебувають у гарній згоді. Побудовано модель, що дозволяє коректно описати основні риси спонтанних та індукованих магнітним полем магнітоупорядкованих станів, що спостерігаються у системі, що досліджується. Як параметри моделі виступають ступінь заповнення d -зони, немагнітна густина електронних станів і внутрішньоатомний обмінний інтеграл. Їхні величини оцінюються за даними розрахунків електронної структури з перших принципів. Модель дозволила передбачити й експериментально виявити існування потрійної точки на діаграмі станів сплавів, що досліджувались.

PACS: 71.20.Be Переходные металлы и сплавы;
75.50.Ee Антиферромагнетики;
75.50.Gg Ферромагнетики;
75.10.Lp Зонные и коллективизированные модели;
75.30.Kz Границы магнитных фаз.

Ключевые слова: антиферромагнетики, ферромагнетики, электронная структура, плотность электронных состояний, тройная точка.

Введение

Интерес к исследованиям физико-химических характеристик железомарганцевых пниктидов, в част-

ности сплавов системы $Mn_{2-x}Fe_xAs_{1-y}P_y$, обусловлен перспективой их использования в качестве рабочих материалов для магнитных рефрижераторов. Это связано с обнаруженным недавно в ряде сплавов

исследуемой системы гигантским магнитокалорическим эффектом (МКЭ), который сопровождается индуцированными магнитным полем фазовые переходы парамагнетизм–ферромагнетизм (ПМ–ФМ) [1]. Наиболее резкое изменение энтропии и сопутствующий ему резкий рост калорических эффектов происходит при индуцировании магнитным полем перехода ПМ–ФМ вблизи температуры спонтанных переходов в ферромагнитную фазу [1,2]. Магнитные охлаждающие устройства на базе индуцированных магнитных фазовых переходов беспорядок–порядок рассматриваются в настоящее время в качестве эффективной экологически чистой замены существующим парогазовым компрессионным холодильникам, работающим в области комнатных температур. Другое перспективное применение — получение и хранение жидкого водорода. Оно обусловлено глобальными планами ускоренного развития водородной энергетики и замены углеводородных энергоносителей на водород. Эффективное решение задачи магнитного охлаждения до низких температур требует наличия ряда рабочих материалов с широким диапазоном температур индуцируемых магнитных фазовых переходов, которым сопутствует гигантский МКЭ. В этом отношении перспективны исследования индуцированных магнитным полем переходов порядок–порядок, в которых одна из низкотемпературных фаз не обладает спонтанной намагниченностью. В роли такой фазы могут выступать антиферромагнитная (АФ) или спиральная структуры, возникновению которых в системе $Mn_{2-x}Fe_xAs_{0,5}P_{0,5}$ может предшествовать парамагнитная или ферромагнитная фаза. Однако наряду с прикладным значением исследования сплавов этой системы представляют фундаментальный интерес, поскольку свойства этих материалов обусловлены сильной взаимосвязью магнитной, кристаллической и электронной структур. Такая взаимосвязь, во-первых, часто приводит к стабилизации магнитоупорядоченных состояний, классификация которых выходит за рамки традиционных ферромагнетизма и антиферромагнетизма [3]; во-вторых, иногда порождает очень сильную или аномально слабую зависимость физических свойств от внешнего давления [4,5].

Эти и другие особенности, связанные с классификацией низкотемпературных спонтанных и индуцированных магнитным полем состояний в антиферромагнитных сплавах системы $Mn_{2-x}Fe_xAs_{0,5}P_{0,5}$, являются предметом настоящих исследований.

1. Методики эксперимента

Основные экспериментальные результаты получены при исследовании температурных зависимостей начальной восприимчивости $\chi(T)$ и изотермических

полевых зависимостей намагниченности $\sigma(H)$ поликристаллических сплавов системы $Mn_{2-x}Fe_xAs_{0,5}P_{0,5}$. Полевые зависимости $\sigma(H)$ измерены в импульсном магнитном поле напряженностью до 300 кЭ. Измерения в импульсном магнитном поле проводились с помощью индукционной методики на импульсном магнитометре, аналог которого описан в работе [6]. Индукционная методика использовалась также при измерениях начальной магнитной восприимчивости в слабом периодическом магнитном поле ($H \leq 100$ Э) в диапазоне звуковых частот. Температурные зависимости параметров кристаллической решетки измеряли на рентгеновском дифрактометре Дрон-1,5.

2. Экспериментальные результаты

Сплавы $Mn_{2-x}Fe_xAs_{0,5}P_{0,5}$ в изучаемом диапазоне концентраций ($0,5 \leq x < 1,0$) сохраняют гексагональную кристаллическую структуру типа Fe_2P (группа симметрии $P62m$), для которой характерно наличие двух неэквивалентных кристаллографических позиций, занятых атомами переходных металлов. В образцах этой системы с $x > 0,6$ при понижении температуры на линии $aebc$ (рис. 1) наблюдаются магнитные фазовые переходы первого рода, которые сопровождаются возникновением спонтанной намагниченности и анизотропным изменением параметров кристаллической решетки a и c [5]. Линия $aebc$ была построена на основе измерений температурных зависимостей начальной восприимчивости $\chi(T)$ в слабом переменном магнитном поле. При этом температура исчезновения спонтанной намагниченности определялась экстраполяцией зависимостей $\chi(T)$ к нулевым значениям. Зависимость намагниченности насыщения от

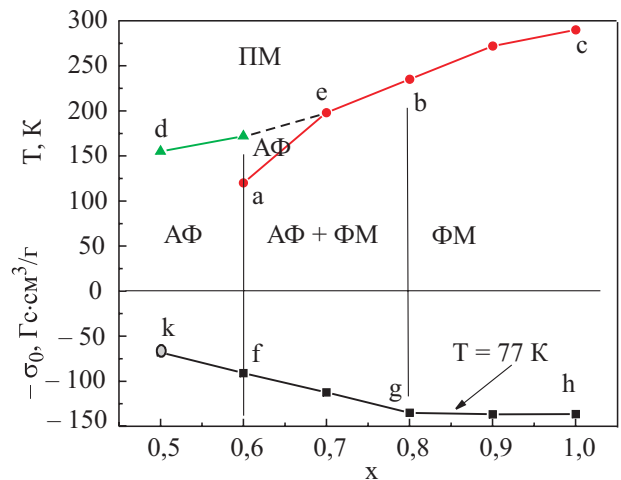


Рис. 1. Экспериментальная диаграмма состояний системы $Mn_{2-x}Fe_xAs_{0,5}P_{0,5}$; fgh — зависимость намагниченности насыщения спонтанно возникающей фазы при $T = 77$ К; точка k соответствует экстраполированной намагниченности насыщения, индуцированной магнитным полем фазы; $aebc$ — температуры возникновения спонтанной намагниченности; de — температура Нееля.

концентрации $\sigma_0(x)$ описывается кривой *fgh* с изломом в окрестности точки *g* ($x \approx 0,8$). Величину $\sigma_0(x)$ измеряли при намагничивании образцов в импульсном магнитном поле при $T = 77$ К и определяли, как показано на рис. 2. Видно, что в образце $Mn_{1,5}Fe_{0,5}As_{0,5}P_{0,5}$ (рис. 2, $x = 0,5$) спонтанная намагниченность отсутствует, и намагниченность насыщения соответствует новой индуцированной магнитным полем фазе. Эта фаза существует только в полях с напряженностью, большей второго критического поля $H_{c2}(T) > 0$ во всем диапазоне температур. Величины первого $H_{c1} > H_{c2}$ и второго критических полей, измеряемые по положениям максимума полевых зависимостей производных $d\sigma/dH(H)$, определяют размеры полевого гистерезиса $\Delta H(T) = H_{c1} - H_{c2}$ при индуцированных магнитным полем переходах первого рода. Отметим, что для образцов с $x \geq 0,6$ индуцированные переходы первого рода также наблюдаются, но только выше линии *aebc*. На этой линии первое (H_{c1}) и второе ($H_{c2} \approx H_{c1}$) критические поля, описывающие границы возникновения и исчезновения индуцированной магнитным полем ФМ фазы, равны нулю. При этом точка *b* ($x = 0,8$) является началом излома зависимости $\sigma_0(x)$, которая на участке *bea* практически линейно понижается при уменьшении концентрации железа. Отсутствие спонтанной намагниченности при низких температурах для образцов с $x \leq 0,5$ можно связать с появлением антиферромагнитного порядка. Для исследуемого образца это подтверждается появлением пика на температурной зависимости магнитной восприимчивости $\chi(T)$, измеренной в переменном магнитном поле напряженностью $H \approx 60$ Э на частоте 1 кГц (рис. 3). Положение максимума этого пика на оси температур определяет температуру Нееля T_N [5]. Подобный вывод косвенно подтверждается данными нейтронографии [7] для сплавов родственной системы $MnFeP_{1-y}As_y$, в которых температурный диапазон стабильности антиферромагнитной фазы ограничен температурой появления пика $\chi(T)$. В работе [7] установлено, что магнитные моменты атомов железа и марганца

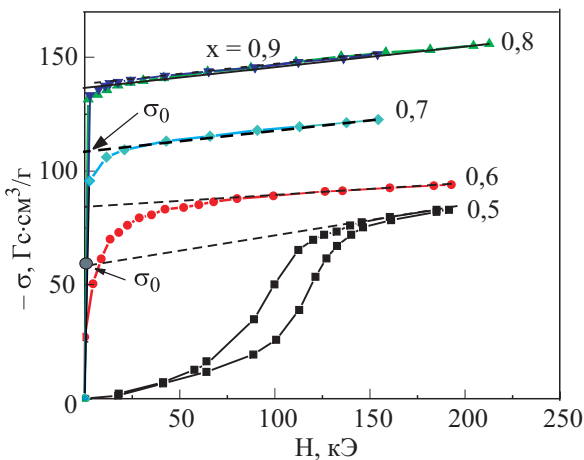


Рис. 2. Полевые зависимости намагниченности, измеренные при $T = 77$ К.

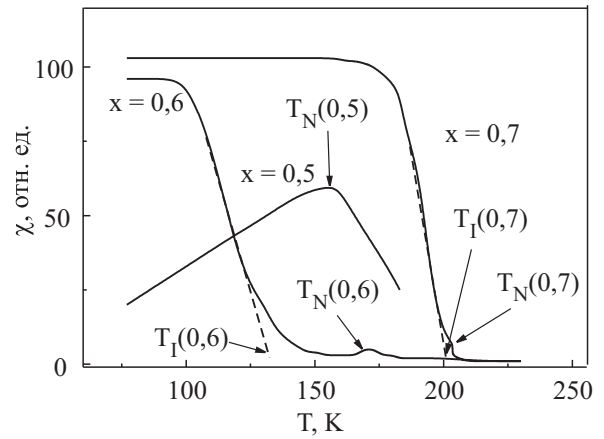


Рис. 3. Температурные зависимости магнитной восприимчивости для образцов системы $Mn_{2-x}Fe_xAs_{0,5}P_{0,5}$.

в ферромагнитной и антиферромагнитной фазах лежат в плоскости *a – c* гексагональной решетки *C22*, а волновой вектор антиферромагнитной структуры направлен вдоль оси *y*. Для образцов с $x = 0,6$ и $0,7$, в которых низкотемпературное состояние обладает спонтанной намагниченностью, аналогичные пики также возникают на зависимостях $\chi(T)$, однако только выше температуры исчезновения намагниченности (линия *ae* на рис. 1). При этом по мере увеличения концентрации железа пик трансформируется в уплощение ($x = 0,7$) и при $x > 0,8$ не наблюдается (рис. 3). Зависимость определенной таким образом температуры Нееля от концентрации железа $T_N(x)$ описывается кривой *de* (рис. 1).

Появление двух линий фазовых переходов беспорядок–порядок (линия *de*) и порядок–порядок (линия *ae*) для сплавов с концентрацией железа $x < 0,8$ в сочетании с появлением излома на концентрационной зависимости намагниченности насыщения может свидетельствовать об определенных изменениях магнитной структуры низкотемпературной фазы этих сплавов. Наиболее доступным способом проверки этого предположения стали теоретические исследования фазовой диаграммы системы $Mn_{2-x}Fe_xAs_{0,5}P_{0,5}$ на основе результатов расчета из первых принципов и модельных представлений.

3. Особенности кристаллической структуры, детали и результаты *ab initio* расчетов

Для исследования спин-поляризованной электронной структуры сплавов $Mn_{2-x}Fe_xAs_{0,5}P_{0,5}$ нами применен полностью релятивистский метод Корринги–Кона–Ростокера (пакет SPRKKR [8]). При построении кристаллического потенциала использовалось приближение атомной сферы. Обменно-корреляционную энергию вычисляли в приближении локальной плотности без учета градиентных поправок [9].

В сплавах $Mn_{2-x}Fe_xAs_{0,5}P_{0,5}$ при $x \leq 1$ атомы Fe и Mn_I занимают позиции с тетраэдрическим ($I \equiv 3f$, $(x(3f), 0, 0)$), Mn_{II} — с пирамидальным ($II \equiv 3g$, $(x(3g), 0, 1/2)$) окружением атомов мышьяка и фосфора, которые, в свою очередь, предполагаются равномерно распределенными по позициям $2c$ и $1b$ [7,10]. Таким образом, элементарная ячейка содержит три формульных единицы. Расчет спин-поляризованной электронной структуры сплавов для ферромагнитного порядка проводился нами в приближении когерентного потенциала для модели неупорядоченного сплава, в которой предполагалось, что атомы Fe_I и Mn_I распределены хаотически по тетраэдрическим позициям, а атомы As и P — хаотически по позициям $2c$ и $1b$. При этом объем элементарной ячейки был одинаков для всех концентраций железа и соответствовал экспериментальным данным для сплава с $x = 0,5$ при 300 К ($a = 6,13 \text{ \AA}$, $c = 3,49 \text{ \AA}$ [11]). Параметры позиций атомов железа и марганца: $x(3f) = 0,257$, $x(3g) = 0,580$.

Как стало ясно при обработке рассчитанных электронных спектров, наиболее удобными интегральными характеристиками, которые можно сопоставить с экспериментально измеряемыми свойствами системы $Mn_{2-x}Fe_xAs_{0,5}P_{0,5}$, являются степень заселенности магнитоактивной зоны (N_d^{NM} , N_d^{FM}) и магнитный момент элементарной ячейки в ФМ состоянии (M_0) (рис. 4), а также немагнитная и спин-поляризованная зависимости плотности электронных состояний от энергии (рис. 5). На рис. 5 видно, что исследуемые сплавы являются проводящими и $3d$ -электронные состояния на уровне Ферми дают наибольший вклад в транспортные свойства. Сопоставление рассчитанных M_0 и экспериментальных M_{0exp} зависимостей магнитного момента формульной единицы (M_{0exp} вычисляли из намагниченности насыщения σ_0 для каждого из образцов при 77 К) от концентрации железа показывает, что чистое ФМ состояние на практике реализуется только в сплавах с $x \geq 0,8$, для которых M_0 и M_{0exp} находятся в хорошем согласии (рис. 5). При меньших концентрациях железа экспериментальные и теоретические зависимости магнитного момента качественно расходятся: теоретическая зависимость M_0 продолжает возрастать, а экспериментальная M_{0exp} — понижаться. При этом число занятых d -состояний в немагнитном ($N_d^{NM}(x)$) и ферромагнитном ($N_d^{FM}(x)$) состояниях во всем диапазоне x — практически линейные возрастающие функции (рис. 4). Как показал детальный анализ, уменьшение числа d -электронов в ферромагнитном состоянии по сравнению с немагнитным обусловлено переходом части d -электронов в s, p -зоны в процессе ферромагнитной раздвижки спиновых d -зон. С учетом того, что при изменении концентрации железа форма плотности состояний меняется незначительно, величина N_d^{NM} становится

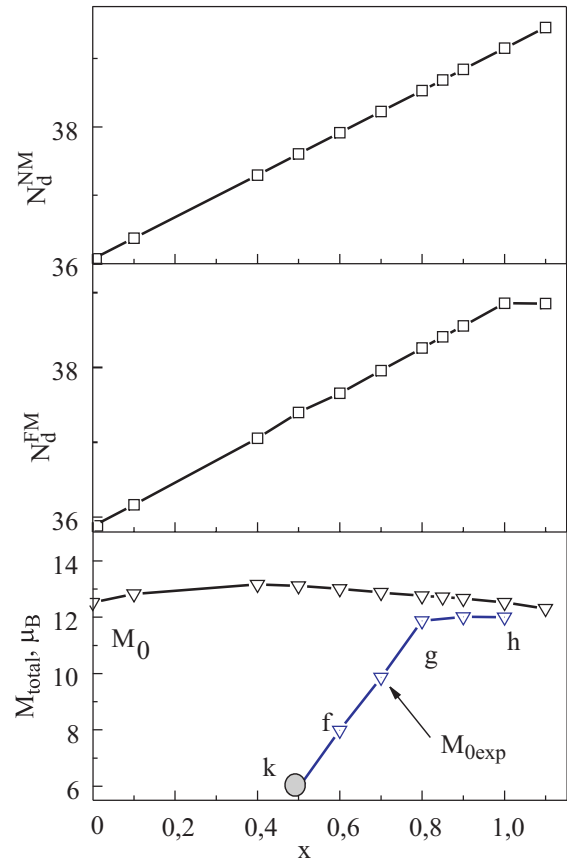


Рис. 4. Зависимости полного магнитного момента M и числа d -электронов в элементарной ячейке в немагнитной (N_d^{NM}) и ферромагнитной (N_d^{FM}) фазах от концентрации железа; M_0 и M_{0exp} — расчетные и экспериментальные значения магнитного момента кристаллохимической ячейки.

основным параметром электронной подсистемы, изменение которого коррелирует с кардинальными изменениями характеристик магнитоупорядоченных фаз в $Mn_{2-x}Fe_xAs_{0,5}P_{0,5}$. Рассчитанные локальные магнитные моменты для $Mn_{1,5}Fe_{0,5}As_{0,5}P_{0,5}$ составляют $M(Fe_I) = 1,5775 \mu_B$, $M(Mn_I) = 1,7927 \mu_B$, $M(Mn_{II}) = 2,7925 \mu_B$, что согласуется с данными нейтронографии [7] для $MnFeAs_{0,5}P_{0,5}$ ($M(Fe_I) = 1,48 \mu_B$, $M(Mn_{II}) = 2,02 \mu_B$).

Таким образом, сравнение результатов расчетов из первых принципов с данными эксперимента показало, что поведение сплавов системы $Mn_{2-x}Fe_xAs_{0,5}P_{0,5}$ только в диапазоне $0,8 \leq x \leq 1,0$ соответствует ФМ фазе. Можно сделать вывод, что переходы первого рода на линии bc (рис. 1) связаны с разупорядочением ферромагнитной фазы. Расхождение расчетов и экспериментальных данных для образцов с $x < 0,8$ может быть вызвано существованием антиферромагнитного вклада в магнитоупорядоченной фазе ниже линии aeb , аналогичного тому, который исследован в [7]. Косвенным доказательством этого служит кривая намагничивания низкотемпературного состояния для образца $Mn_{0,5}Fe_{0,5}As_{0,5}P_{0,5}$ (рис. 2) и аномальное поведение

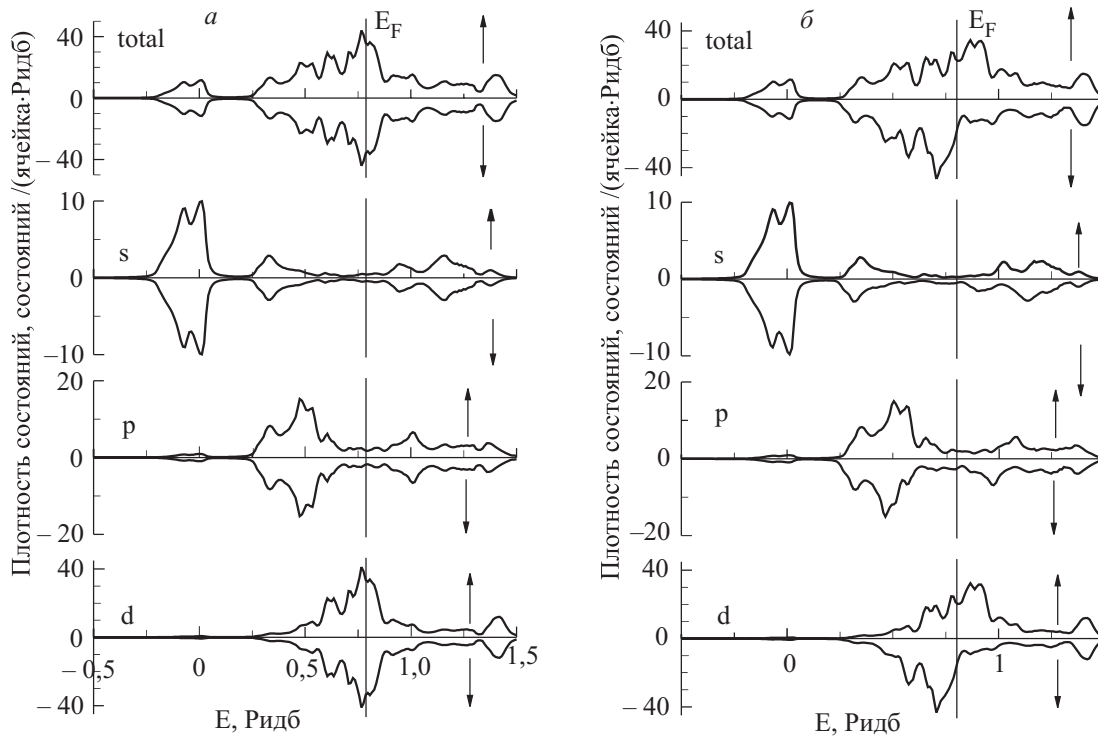


Рис. 5. Немагнитная (а) и ферромагнитная (б) полные и парциальные плотности электронных состояний $Mn_{1,5}Fe_{0,5}As_{0,5}P_{0,5}$. Вертикальной линией обозначен уровень Ферми.

температурной зависимости магнитной восприимчивости в переменном магнитном поле, которая имеет пик вблизи $T = 160$ К, характерный для переходов парамагнетизм–антиферромагнетизм. Для теоретического исследования этого вопроса было бы целесообразно иметь спин-поляризованные электронные спектры для различных вариантов магнитной структуры в удвоенной кристаллохимической ячейке. Однако самосогласованный расчет из первых принципов электронной структуры шестикомпонентного неупорядоченного сплава с 18 атомами в (удвоенной) элементарной ячейке в настоящее время находится за гранью технических возможностей используемых нами методов. Поэтому при дальнейшем анализе фазовой диаграммы $Mn_{2-x}Fe_xAs_{0,5}P_{0,5}$ мы ограничились моделированием антиферромагнитной фазы, согласно модели, параметры которой возможно оценить по рассчитанной из первых принципов электронной структуре ферромагнитного и немагнитного состояний.

4. Модель скошенного антиферромагнетизма

В настоящей работе с целью более полного теоретического исследования диаграммы состояний сплавов системы $Mn_{2-x}Fe_xAs_{0,5}P_{0,5}$ используется комбинированный подход. Основная идея заключается в применении подходящей модели для описания спиновой поляризации электронной системы при использовании некоторых точных результатов, рассчитанных

из первых принципов. К последним можно отнести такие интегральные характеристики электронной зонной структуры, как немагнитная плотность электронных состояний $G(\epsilon)$ и число заполненных состояний магнитоактивной зоны в немагнитном состоянии $N_d^{NM}(x)$.

Модель строится следующим образом. Каждой элементарной ячейке исходного соединения, содержащей 9 атомов, поставим в соответствие один магнитоактивный узел, на котором электрон может находиться в двух состояниях: «спин вверх» и «спин вниз». Чтобы не заботиться об изменении симметрии решетки при возникновении антиферромагнитного упорядочения в системе, искусственно удвоим элементарную ячейку вдоль одной из осей. Теперь антиферромагнитное состояние можно учесть как частный случай ферромагнитного, если с каждым узлом a, b связать существование двух типов спиновых поляризаций электронного спектра: ферромагнитной (\mathbf{F}) (2) и антиферромагнитной (\mathbf{L}) (3). Им можно сопоставить такие макроскопические характеристики, как неприводимые векторы ферромагнетизма $\langle \mathbf{F} \rangle$ и антиферромагнетизма $\langle \mathbf{L} \rangle$. В системе $Mn_{2-x}Fe_xAs_{0,5}P_{0,5}$ ферромагнитный момент направлен вдоль оси Z , антиферромагнитный момент — вдоль оси X , а волновой вектор антиферромагнитной структуры — вдоль Y [7].

Гамильтониан Хаббарда для такой системы в однородном внешнем поле $\mathbf{H} = (0, 0, H_Z)$ имеет вид [3]

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & \sum_{\sigma=\pm,k} \gamma_k (a_{k\sigma}^+ a_{k\sigma} + b_{k\sigma}^+ b_{k\sigma}) + \\ & + \sum_{\sigma=\pm,k} t_k (a_{k\sigma}^+ b_{k\sigma} + b_{k\sigma}^+ a_{k\sigma}) - \\ & - 2\tilde{J} \sum_j (\mathbf{F}_j^2 + \mathbf{L}_j^2) + 2H_Z \sum_j F_j^Z, \end{aligned} \quad (1)$$

$$\mathbf{F}_j = \frac{\mathbf{S}_{a,j} + \mathbf{S}_{b,j}}{2}, \quad (2)$$

$$\mathbf{L}_j = \frac{\mathbf{S}_{a,j} - \mathbf{S}_{b,j}}{2}, \quad (3)$$

$$S_{\alpha,j}^X = \frac{(S_{\alpha,j}^+ + S_{\alpha,j}^-)}{2}, \quad S_{\alpha,j}^Y = \frac{(S_{\alpha,j}^+ - S_{\alpha,j}^-)}{2i},$$

$$S_{\alpha,j}^Z = \frac{\alpha_{j\uparrow}^+ \alpha_{j\uparrow} - \alpha_{j\downarrow}^+ \alpha_{j\downarrow}}{2},$$

$$S_{\alpha,j}^+ = \alpha_{j\uparrow}^+ \alpha_{j\downarrow}, \quad S_{\alpha,j}^- = \alpha_{j\downarrow}^+ \alpha_{j\uparrow},$$

$$\mathbf{S}_{\alpha,Q} = \sum_j \mathbf{S}_{\alpha,j} e^{i\mathbf{Q}\mathbf{R}j}, \quad S_{\alpha,Q}^+ = \sum_k \alpha_{k+Q\uparrow}^+ \alpha_{k\downarrow},$$

$$S_{\alpha,Q}^- = \sum_k \alpha_{k+Q\downarrow}^+ \alpha_{k\uparrow},$$

$$S_{\alpha,Q}^Z = \sum_k \frac{\alpha_{k+Q\uparrow}^+ \alpha_{k\uparrow} - \alpha_{k+Q\downarrow}^+ \alpha_{k\downarrow}}{2},$$

где индексами $\alpha = a, b$ обозначены позиции атомов в удвоенной кристаллохимической ячейке j ; $a_{k\sigma}, b_{k\sigma}$ — фурье-компоненты операторов уничтожения электронов в позициях a, b соответственно; $\sigma = \uparrow\downarrow \equiv +, -$ — спин электрона; $\mathbf{S}_{a,j}, \mathbf{S}_{b,j}$ — операторы спиновой плотности в соответствующих позициях j -й ячейки; \tilde{J} — эффективный внутриатомный обменный интеграл; t_k и γ_k — фурье-компоненты интегралов переноса электронов между ближайшими атомами разных сортов (ab, ba) и одного сорта (aa, bb) соответственно.

Рассмотрим наиболее близкую к реализуемой в системе $\text{Mn}_{2-x}\text{Fe}_x\text{As}_{0,5}\text{P}_{0,5}$ ситуацию [7], когда ферромагнитная компонента спиновой поляризации направлена вдоль оси Z , а антиферромагнитная — вдоль оси X . Удвоение ячейки происходит вдоль оси Y . Свободная энергия системы, описываемой гамильтонианом (1), в приближении среднего поля (по аналогии с [3]) имеет вид

$$\begin{aligned} \tilde{F} = & \tilde{E}(\langle F^Z \rangle, \langle L^X \rangle) + \tilde{J} \langle F^Z \rangle^2 + \tilde{J} N_0 \langle L^X \rangle^2 + \\ & + \left(\frac{V - V_0}{V_0} \right)^2 \frac{1}{2\tilde{\kappa}} + \tilde{P}V, \end{aligned} \quad (4)$$

$$\tilde{E}(\langle F^Z \rangle, \langle L^X \rangle) =$$

$$= \sum_{m=1}^4 \sum_k \Theta(\tilde{\mu} - \tilde{E}_m(\mathbf{k}, \langle F^Z \rangle, \langle L^X \rangle)) \tilde{E}_m(\mathbf{k}, \langle F^Z \rangle, \langle L^X \rangle), \quad (5)$$

$$\left\{ \begin{aligned} \tilde{E}_1(\mathbf{k}, \langle F^Z \rangle, \langle L^X \rangle) &= \gamma_k + \sqrt{\left[t_k - \tilde{J} \left(\langle F^Z \rangle - \frac{H_Z}{2\tilde{J}} \right) \right]^2 + \tilde{J}^2 \langle L^X \rangle^2} \\ \tilde{E}_2(\mathbf{k}, \langle F^Z \rangle, \langle L^X \rangle) &= \gamma_k - \sqrt{\left[t_k - \tilde{J} \left(\langle F^Z \rangle - \frac{H_Z}{2\tilde{J}} \right) \right]^2 + \tilde{J}^2 \langle L^X \rangle^2} \\ \tilde{E}_3(\mathbf{k}, \langle F^Z \rangle, \langle L^X \rangle) &= \gamma_k + \sqrt{\left[t_k + \tilde{J} \left(\langle F^Z \rangle - \frac{H_Z}{2\tilde{J}} \right) \right]^2 + \tilde{J}^2 \langle L^X \rangle^2} \\ \tilde{E}_4(\mathbf{k}, \langle F^Z \rangle, \langle L^X \rangle) &= \gamma_k - \sqrt{\left[t_k + \tilde{J} \left(\langle F^Z \rangle - \frac{H_Z}{2\tilde{J}} \right) \right]^2 + \tilde{J}^2 \langle L^X \rangle^2} \end{aligned} \right. , \quad (6)$$

где $\tilde{E}(\langle F^Z \rangle, \langle L^X \rangle)$ — зонная энергия электронов, $\tilde{\kappa}$ — сжимаемость, \tilde{P} — внешнее давление, \tilde{J} — внутриатомный обменный интеграл, $\tilde{E}_m(k, \langle F^Z \rangle, \langle L^X \rangle)$ — ветви электронного спектра; $\Theta(y)$ — функция Хэвсайда.

В качестве масштаба энергии выберем W_0 , совпадающую по порядку величины с шириной немагнитной плотности состояний, и проведем «обезразмеривание» уравнений. Тогда в приближении среднего

поля безразмерная свободная энергия на атом $F = \tilde{F}/(N_0 W_0)$ примет вид

$$F = E(m, l) + J \left(m + \frac{h}{2J} \right)^2 + J l^2 + \frac{\omega^2}{2\kappa} + p(\omega + 1), \quad (7)$$

$$E(m, l) = \frac{1}{N_0} \sum_{m=1}^4 \sum_k \Theta(\mu - E_m(\mathbf{k}, m, l)) E_m(\mathbf{k}, m, l), \quad (8)$$

где $\omega = (V - V_0)/V_0$ — относительное изменение объема, $h = H_Z/W_0$, $J = \tilde{J}/W_0$, $\mu = \tilde{\mu}/W_0$, $m = \langle F^Z \rangle - H_Z/2\tilde{J}$, $l = \langle L^X \rangle$, $p = \tilde{P}V_0/W_0$, $\kappa = \tilde{\kappa} N_0 W_0$.

Если предположить, что $\gamma_k \approx \text{const}$ — почти не зависит от волнового вектора и просто определяет положение центра зоны, то удастся ввести «затравочную» плотность электронных состояний

$$g_0(\varepsilon) = \frac{V_{\text{cell}}}{(2\pi)^3} \int \delta(\varepsilon - t_k/W_0) d^3k, \quad \int g_0(\varepsilon) d\varepsilon = 1 \quad (9)$$

и перейти в (8) от суммирования по зоне Бриллюэна к интегрированию по энергии. При этом используется стандартное соотношение

$$\sum_k (\dots) = \frac{1}{2} \frac{V_{\text{cell}} N_0}{(2\pi)^3} \int (\dots) d^3k, \quad (10)$$

где V_{cell} — объем элементарной ячейки, N_0 — число элементарных кристаллохимических ячеек в кристалле. Множитель $1/2$ в (10) связан с тем, что суммирование производится по волновым векторам, лежащим внутри зоны Бриллюэна удвоенной ячейки, а число таких ячеек в два раза меньше числа кристаллохимических ячеек. Можно показать, что «затравочная» плотность состояний (с учетом сделанных выше приближений) в нашей модели отличается от немагнитной плотности электронных состояний только выбо-

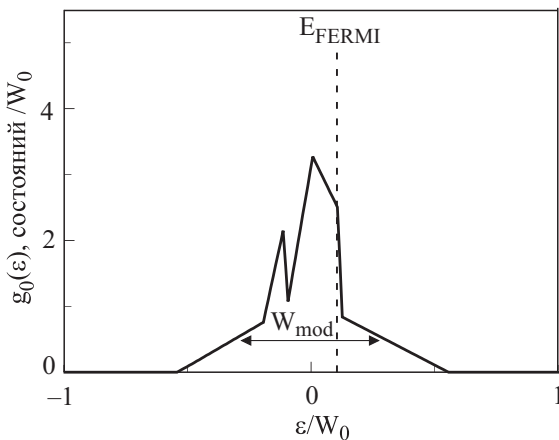


Рис. 6. Модельная «затравочная» плотность электронных состояний.

ром начала отсчета энергии. Поэтому можно учесть особенности электронного строения различных веществ, выбирая $g_0(\varepsilon)$ (рис. 6), которое повторяет основные черты немагнитной плотности d -электронных состояний $G(E)$, рассчитанной из первых принципов для исследуемого вещества (см. рис. 5,а). Влияние гидростатического давления на электронный спектр учтем через зависимость ширины «затравочной» плотности электронных состояний от относительного изменения объема ω :

$$g(\varepsilon, \omega) = g_0(\varepsilon(1 - \alpha\omega)^{-1}) / \int_{-\infty}^{\infty} g_0(\varepsilon(1 - \alpha\omega)^{-1}) d\varepsilon, \quad (11)$$

где α — постоянная, которая характеризует степень уширения зоны при сжатии решетки, а знаменатель обеспечивает сохранение полного числа состояний в зоне.

Величины m , l можно рассматривать как параметры магнитного порядка, равновесные значения которых минимизируют термодинамический потенциал (6). Полная система уравнений с условиями экстремума термодинамического потенциала $\partial F/\partial m = 0$, $\partial F/\partial l = 0$, уравнениями для равновесного объема $\partial F/\partial \omega = 0$ (16) и химического потенциала (17) имеет вид

$$F = E(m, l) + J \left(m + \frac{h}{2J} \right)^2 + J l^2 + \frac{\omega^2}{2\kappa} + p(\omega + 1), \quad (12)$$

$$E(m, l) = \frac{1}{2} \sum_{m=1}^4 \int g(\varepsilon, \omega) \Theta(\mu - E_m(\varepsilon, m, l)) E_m(\varepsilon, m, l) d\varepsilon, \quad (13)$$

$$\begin{cases} E_1(\varepsilon, m, l) = E_0 + \sqrt{(\varepsilon - Jm)^2 + J^2 l^2} \\ E_2(\varepsilon, m, l) = E_0 - \sqrt{(\varepsilon - Jm)^2 + J^2 l^2} \\ E_3(\varepsilon, m, l) = E_0 + \sqrt{(\varepsilon + Jm)^2 + J^2 l^2} \\ E_4(\varepsilon, m, l) = E_0 - \sqrt{(\varepsilon + Jm)^2 + J^2 l^2} \end{cases},$$

$$h = -2Jm - 2J \frac{\partial E(m, l)}{\partial m}, \quad (14)$$

$$0 = 2Jl + \frac{\partial E(m, l)}{\partial l}, \quad (15)$$

$$\frac{\omega}{\kappa} = -p - \frac{1}{2} \int \frac{\partial g(\varepsilon, \omega)}{\partial \omega} \sum_{m=1}^4 \Theta(\mu - E_m(\varepsilon, m, l)) E_m(\varepsilon, m, l) d\varepsilon, \quad (16)$$

$$n \equiv \frac{N}{N_0} = \frac{1}{2} \int g(\varepsilon, \omega) \sum_{m=1}^4 \Theta(\mu - E_m(\varepsilon, m, l)) d\varepsilon, \quad (17)$$

$$M = -\frac{\partial F}{\partial h} = -m - \frac{h}{2J}, \quad (18)$$

где $n \in [0, 2]$ — число электронов, приходящихся на один магнитоактивный атом в модели; M — магнитный момент (намагниченность) модели.

Решения системы уравнений (12)–(18) ищутся при условии постоянства числа электронов в зоне n и заданной «затравочной» плотности электронных состояний $g_0(\varepsilon)$, которые наряду с величинами J , α считаются «измеряемыми» параметрами модели. Как будет показано ниже, их можно оценить по данным расчетов из первых принципов, что может, на наш взгляд, служить некоторым оправданием модельного подхода и ряда сделанных нами упрощений.

5. Методика вычислений

Анализ решений системы уравнений (12)–(18) проводился при сравнении формы расчетных и экспериментальных кривых намагничивания, полученных для конкретной концентрации железа в сплавах системы $\text{Mn}_{2-x}\text{Fe}_x\text{As}_{0,5}\text{P}_{0,5}$. При этом «затравочная» плотность электронных состояний $g_0(\varepsilon)$ (рис. 6) повторяет основные черты строения немагнитной плотности электронных состояний $G(\varepsilon)$, вычисленной из первых принципов. Поскольку последняя, как показали расчеты, практически не зависит от концентрации, то основным параметром модели, зависящим от состава, является $n(x)$. Для сплава с заданной концентрацией железа x величина $n(x)$ вычисляется по формуле

$$n(x) = \{3N_d(\text{Mn}_{3f})(1-x) + 3N_d(\text{Fe}_{3f})x + 3N_d(\text{Mn}_{3g}) + 2 \cdot 0,5N_d(\text{P}_{2c}) + 2 \cdot 0,5N_d(\text{As}_{2c}) + 0,5N_d(\text{P}_{1b}) + 0,5N_d(\text{As}_{1b})\} / 30, \quad (19)$$

где первые два слагаемых в фигурных скобках соответствуют числу d -электронов, приходящихся на марганец и железо в тетраэдрических ($3f$) позициях кристаллохимической ячейки; третье слагаемое — число d -электронов в пирамидальных ($3g$) позициях марганца; четвертое и пятое слагаемые — число d -электронов в позициях As/P с симметрией $2c$, шестое и седьмое — число d -электронов в позициях As/P с симметрией $1b$. Все эти величины определялись напрямую по результатам расчетов из первых принципов.

Формула (19) связывает полное число (N_d^{NM} , N_d^{FM}) d -электронов в кристаллохимической ячейке с числом магнитоактивных электронов n , приходящихся на один узел в нашей модели для сплавов системы $\text{Mn}_{2-x}\text{Fe}_x\text{As}_{0,5}\text{P}_{0,5}$ с концентрацией железа $x \leq 1,0$.

Величину обменного интеграла выбирали так, чтобы отношение обменного расщепления в модели ($2Jm$) к «эффективной ширине» основного пика модельной

плотности состояний W_{mod} был близко к данным расчетов из первых принципов ($\Delta W/W$), где ΔW — относительное смещение спиновых подзон для ФМ состояния ($0,8 < x \leq 1,2$). В качестве «эффективной ширины» W_{mod} и величины W выбирали ширину зоны проводимости на четверти максимальной высоты. В нашей модели $J = 0,525$, $W_{\text{mod}} = 0,62$, $\alpha = 0,2$.

Магнитоупорядоченные состояния системы $\text{Mn}_{2-x}\text{Fe}_x\text{As}_{0,5}\text{P}_{0,5}$ исследованы по зависимости намагниченности $M(h)$ и параметра порядка $l(h)$ в нашей модели от величины внешнего магнитного поля h и степени заполнения магнитоактивной зоны $n(x)$ при атмосферном давлении ($p = 0$).

Для построения зависимости намагниченности от внешнего поля $M(h)$ решаем систему уравнений (12)–(18), т.е. для данного h находим m , l , ω , минимизирующие свободную энергию (12) при условии постоянства n .

Для сопоставления экспериментально наблюдаемых магнитоупорядоченных состояний с их описанием в терминах параметров магнитного порядка модели примем следующее. Полагаем, что антиферромагнитное состояние соответствует решению $m = 0$, $l \neq 0$ при $h = 0$. Ферромагнитное состояние описывается решением $l = 0$, $m \neq 0$ при $h = 0$. Система (12)–(18) также допускает решение, описывающее сосуществование ферромагнетизма и антиферромагнетизма (СФМ, «скошенное состояние»): $m \neq 0$, $l \neq 0$, $0 \leq h \leq h_c$, где h_c — граница устойчивости «скошенного состояния». В полях $h > h_c$ возможно существование только ФМ состояния.

6. Анализ решений

Используя зависимость числа электронов от концентрации $n(x)$, полученную по данным расчетов из первых принципов согласно (19), приведем графики $M(h)$, $l(h)$ для нескольких решений системы (12)–(18) с заданными «затравочной» плотностью электронных состояний (рис. 6) и величиной $J = 0,525$. Для более точной идентификации основного состояния системы приведены графики зависимости свободной энергии от M при $h = 0$.

6.1. Антиферромагнитная фаза

Согласно экспериментальным данным (рис. 2), сплавы системы $\text{Mn}_{2-x}\text{Fe}_x\text{As}_{0,5}\text{P}_{0,5}$ в области $x \leq 0,5$ не обладают спонтанным магнитным моментом в отсутствие внешнего поля. Число электронов в d -зоне элементарной ячейки для $x = 0,5$ составляет $N_d^{NM} = 37,606$ и $N_d^{FM} = 37,398$ для немагнитного и ферромагнитного состояний соответственно. Согласно (19), этому соответствует $n = 1,2535 = N_d^{NM}/30$ в исследуемой модели. На рис. 7,а приведены зависимости намагниченности $M(h)$, вектора антиферромагнетизма $l(h)$ от приложен-

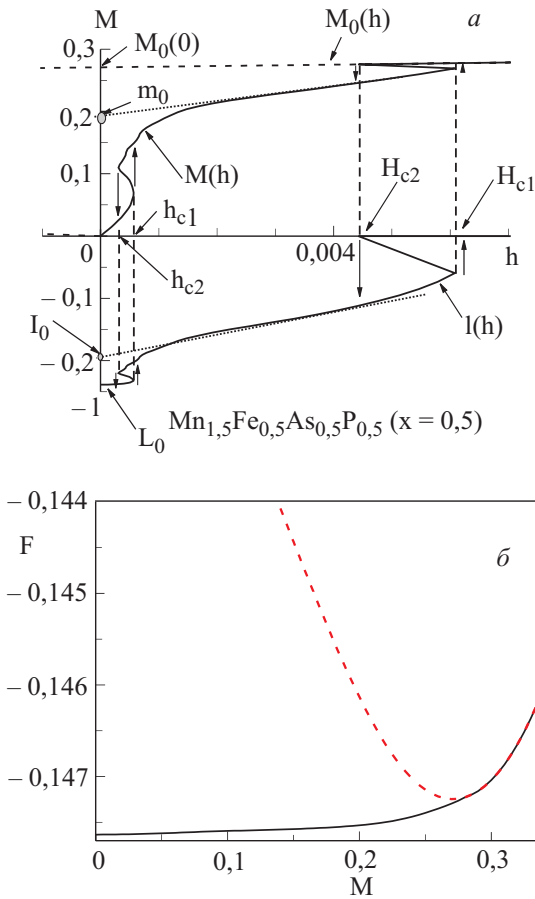


Рис. 7. Расчетные полевые зависимости параметров магнитного порядка (а) и энергетическая устойчивость фаз (б), вычисленные при $n = 1,2535$. Штриховой линией обозначены кривые, относящиеся к ФМ фазе ($l \equiv 0$).

ного магнитного поля, а также зависимость намагниченности для ФМ состояния $M_0(h)$. Приведенные графики можно интерпретировать следующим образом. В полях значительно меньших первого критического поля (h_{c1}) система (12)–(18) допускает «подмагниченное» антиферромагнитное ($0 < m \ll m_0, 0 < l < l_0$) и энергетически менее выгодное чистое ферромагнитное ($l \equiv 0, M_0(h)$) решения. В магнитных полях с напряженностью большей h_{c1} происходит переход первого рода в фазу сосуществования ферромагнетизма и антиферромагнетизма, результатом чего является скачкообразное увеличение параметра m и уменьшение параметра l . В новой фазе намагниченность насыщения увеличивается при возрастании магнитного поля и экстраполированное значение зависимости $M(h)$ к нулевому полю равно $m_0 > 0$. В экспериментально недостижимой области полей с напряженностью $h \approx H_{c1}$ происходит скачкообразное индуцирование ФМ состояния ($l \equiv 0, m \neq 0$), сопровождающееся исчезновением компоненты l . Ферромагнитное состояние метастабильно в отсутствие внешнего поля (рис. 7,б). Таким образом, в полном соответствии с экспериментальными данными (рис. 2 и 4) и

расчетами из первых принципов ($N_d^{NM} = 37,605$) исходное состояние образца $Mn_{2-x}Fe_xAs_{0.5}P_{0.5}$ является антиферромагнитным, а наблюдаемые индуцированные переходы (рис. 2) соответствуют переходам порядок–порядок. При этом индуцированное состояние может быть фазой сосуществования ферромагнетизма и антиферромагнетизма, к рассмотрению которой мы перейдем ниже.

6.2. Фаза сосуществования ферромагнетизма и антиферромагнетизма

Согласно экспериментальным данным, в области $0,6 \leq x \leq 0,8$ сплавы $Mn_{2-x}Fe_xAs_{0.5}P_{0.5}$ обладают спонтанным магнитным моментом, величина которого увеличивается с ростом концентрации железа. Число d -электронов в элементарной ячейке меняется от $N_d^{NM} = 37,915$ и $N_d^{FM} = 37,655$ до $N_d^{NM} = 38,534$ и $N_d^{FM} = 38,259$ для $x = 0,6$ и $0,8$ соответственно. Поэтому в исследуемой области $1,2638 \leq n \leq 1,2845$. Анализ решений системы (12)–(18) в указанном диапазоне n (остальные параметры считались неизменными) показал, что энергетически наиболее выгодной (см. рис. 8,б) является

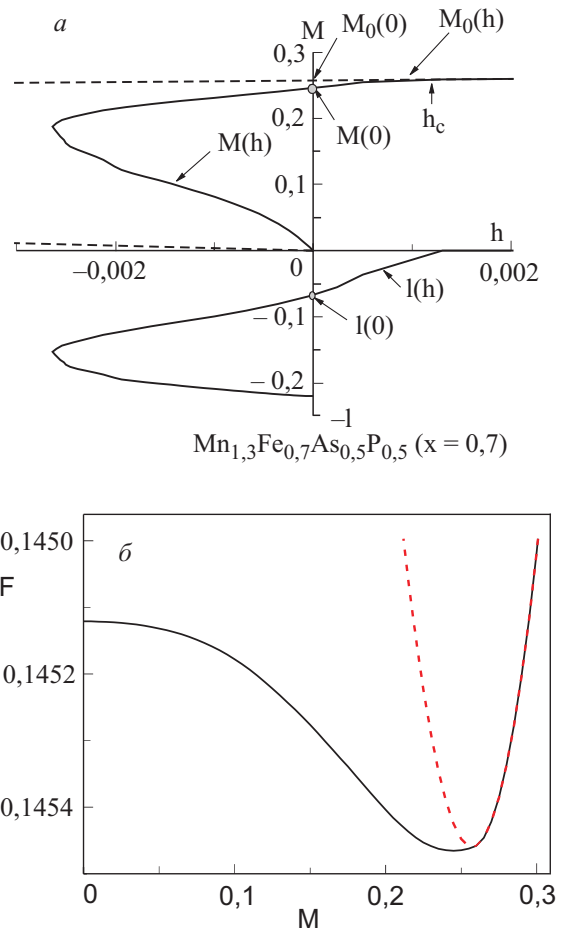


Рис. 8. Расчетные полевые зависимости параметров магнитного порядка (а) и энергетическая устойчивость фаз (б), вычисленные при $n = 1,2741$. Штриховой линией обозначены кривые, относящиеся к ФМ фазе ($l \equiv 0$).

ся фаза сосуществования ферромагнетизма и антиферромагнетизма (СФМ, $m \neq 0, l \neq 0, 0 \leq h \leq h_c$, рис. 8,а). Причем исчезновение этих компонент при изменении внешних условий может происходить путем последовательности магнитных фазовых превращений. В данном случае, поскольку низкотемпературной является фаза СФМ, при повышении температуры было бы случайным совпадением, если бы оба фазовых превращения (исчезновение одного из параметров порядка m или l) происходили при единой температуре для любого n из указанного интервала. Более вероятным, на наш взгляд, является следующая последовательность магнитных фазовых переходов: СФМ \rightarrow АФ \rightarrow ПМ. Следовательно, линия $ae\bar{b}$ ($0,6 \leq x \leq 0,8$) на рис. 1 должна соответствовать температуре перехода порядок–порядок (СФМ–АФ) и выше нее должна быть линия переходов порядок–беспорядок (АФ–ПМ). Тогда излом кривой $fg\bar{h}$ в точке g на рис. 1 и 4 при $x = 0,8$ может означать тройную точку (начало разделение фаз ФМ и СФМ). Именно это предположение побудило нас провести более тонкие экспериментальные исследования температурного участка выше линии $ae\bar{b}$ и обнаружить дополнительную линию de , описывающую зависимость температуры разрушения антиферромагнитного порядка от концентрации. Исходя из фазовой диаграммы (рис. 1) можно полагать, что для образцов с $x < 0,8$ возникновение спонтанной намагниченности на линии ab является следствием магнитного фазового перехода порядок–порядок (СФМ–АФ). Линия af — зависимость температуры устойчивости АФ фазы $T_1(x)$ от концентрации железа.

6.3. Ферромагнитная фаза

В области концентраций $0,8 \leq x \leq 1,0$ система $Mn_{2-x}Fe_xAs_{0,5}P_{0,5}$ обладает спонтанным магнитным моментом, который почти не зависит от x . Число d -электронов в элементарной ячейке меняется от $N_d^{NM} = 38,534$ и $N_d^{FM} = 38,259$ до $N_d^{NM} = 39,456$, $N_d^{FM} = 38,855$ для $x = 0,8$ и $1,1$ соответственно. В исследуемой области ($1,2845 \leq n \leq 1,3152$) наименьшей энергией в нулевом поле обладает ферромагнитное ($m \neq 0, l = 0$, рис. 9,б) решение системы (12)–(18). Таким образом, для образцов с $x > 0,8$ возникновение спонтанной намагниченности на линии bc является магнитным фазовым переходом первого рода беспорядок–порядок, в роли магнитоупорядоченной фазы выступает ферромагнитная фаза, а линия bc — зависимость температуры Кюри от концентрации железа $T_C(x)$. Тогда индуцированные магнитным полем переходы первого рода выше T_C также являются переходами беспорядок–порядок (ПМ \leftrightarrow ФМ) и подобны переходам в арсениде марганца [2]. Именно они в системе $Mn_{2-x}Fe_xAs_{0,5}P_{0,5}$ могут оказаться наиболее пригодными для практического использования высокотемпературного магнитокалорического эффекта, поскольку наряду с удобным

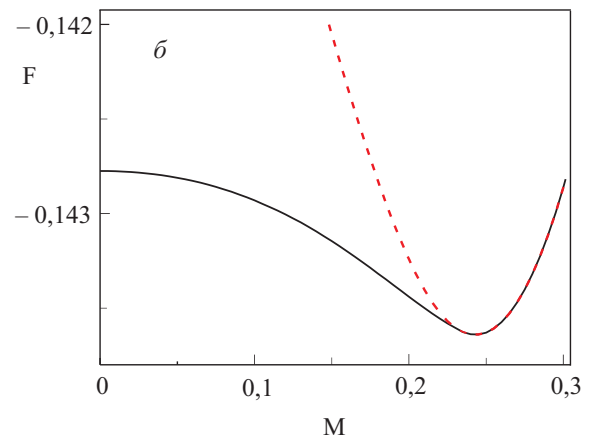
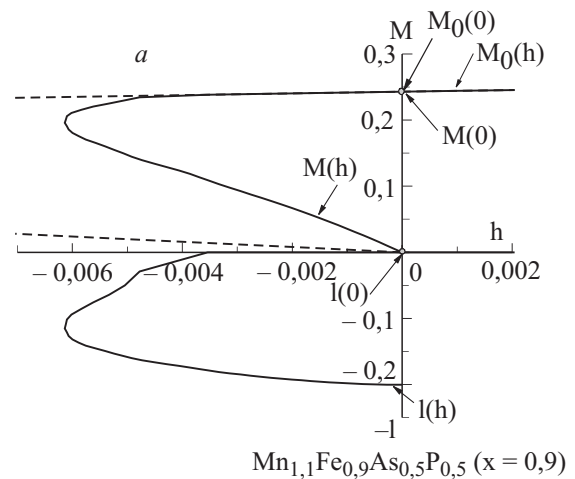


Рис. 9. Расчетные полевые зависимости параметров магнитного порядка (а) и энергетическая устойчивость фаз (б), вычисленные при $n = 1,2948$. Штриховой линией обозначены кривые, относящиеся к ФМ фазе ($l = 0$).

температурным интервалом они сопровождаются значительным изменением намагниченности в процессе индуцированного перехода $\Delta\sigma \sim \sigma_0$ и большой крутизной спонтанного перехода $d\sigma/dT$, что важно для практического использования. От этих характеристик, согласно [2], зависит абсолютная величина магнитокалорического эффекта.

Модельная фазовая диаграмма (M_{0mod}, m_0, l_0) — x на рис. 10 дает общее представление о границах магнитоупорядоченных фаз системы $Mn_{2-x}Fe_xAs_{0,5}P_{0,5}$. На рис. 10 величины магнитных моментов приведены к их аналогам в кристаллохимической ячейке с шестью магнитоактивными атомами, каждый из которых содержит пять (предположительно) эквивалентных d -орбиталей. Сравнение этой диаграммы с экспериментальными и расчетными зависимостями магнитного момента от концентрации (рис. 4) при некотором количественном расхождении показывает очевидное качественное сходство в поведении зависимостей $M_0(x)$ и $M_{0mod}(x)$, $M_{0exp}(x)$ и $m_0(x)$. Учитывая взаимосвязь

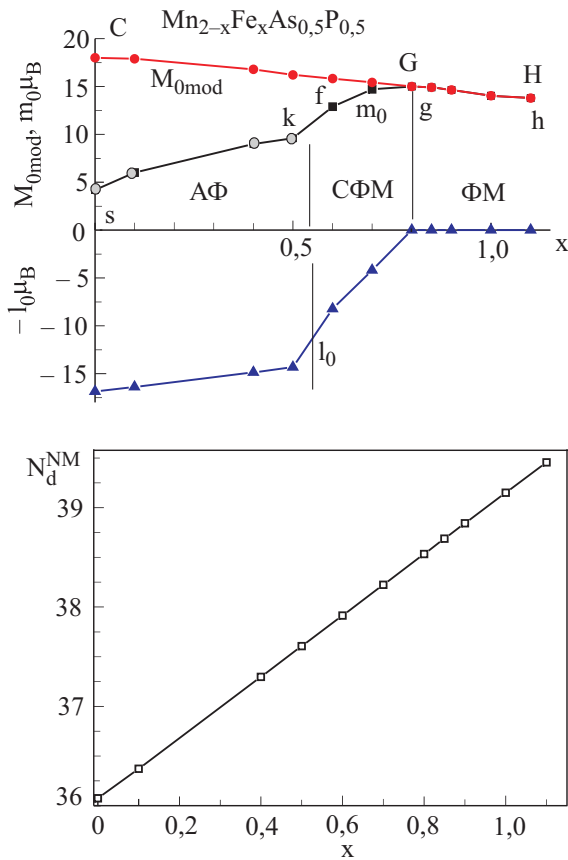


Рис. 10. Диаграмма состояний модели. Линия sk — экстраполированная к нулю зависимость намагниченности насыщения индуцированной магнитным полем фазы СФМ (рис. 7); fg — намагниченность насыщения спонтанно возникающей фазы СФМ; CGH — намагниченность метастабильной (CG) и стабильной (GH) фаз ФМ ($l \neq 0$); параметр антиферромагнитного порядка $l(x)$ рассчитывали в нулевом поле.

поведения $m_0(x)$ и $l_0(x)$, можно идентифицировать участки экспериментальной диаграммы hg , gf на рис. 4 с позиции предельно допустимых в системе $Mn_{2-x}Fe_xAs_{0.5}P_{0.5}$ концентраций железа для ферромагнитной фазы ($0,8 \leq x \leq 1,1$), фазы сосуществования ферромагнетизма и антиферромагнетизма ($0,6 \leq x < 0,8$) и чистой антиферромагнитной фазы $x \leq 0,5$. Слияние кривых CGH и $skfg$ на рис. 10 и почти полное совпадение аналогичных линий на рис. 4 означает, что в диапазоне концентраций железа $0,8 \leq x \leq 1,1$ число электронов в магнитоактивной зоне допускает только ферромагнитное решение системы (12)–(18). Кардинальное расхождение этих кривых в области $x < 0,8$ на обоих рисунках можно связать с появлением антиферромагнитного вклада в магнитный момент системы. Этот вклад нарастает с понижением концентрации железа и описывается кривой $l(x)$ на рис. 10. Кривая sk дает представление о величинах магнитного момента индуцированной фазы СФМ в области абсолютной

устойчивости антиферромагнитной фазы. Эти данные позволяют дать сравнительную оценку величин магнитокалорических эффектов при индуцированных переходах порядок–порядок (АФ–СФМ) и беспорядок–порядок (ПМ–ФМ), которые можно наблюдать (рис. 2) при различных содержаниях железа в системе $Mn_{2-x}Fe_xAs_{0.5}P_{0.5}$.

7. Заключение

В данной работе расчеты электронной структуры системы $Mn_{2-x}Fe_xAs_{0.5}P_{0.5}$ проводились для параметров кристаллической ячейки, соответствующих сплаву с $x = 0,5$. Предварительные расчеты с учетом экспериментальной зависимости параметров решетки $c(x)$, $a(x)$ для каждого из исследуемых образцов не дают качественных отличий. Форма плотности состояний, величина магнитных моментов в ФМ фазе и число электронов в d -зоне близки в количественном отношении. Это дает основания полагать, что основные приближения используемого подхода не вносят существенных искажений в особенности магнитного поведения исследуемой системы и интерпретация основного состояния сплавов в диапазоне $0,6 \leq x \leq 0,8$ как фазы сосуществования ферромагнетизма и антиферромагнетизма соответствует действительности.

В заключение отметим, что использование комбинированного подхода, в котором учитывается сосуществование различных типов спиновой поляризации электронной структуры, показало, что фундаментальные изменения магнитных свойств основного состояния при изменении содержания железа в исследуемой системе обусловлены только изменением степени заполнения магнитоактивной зоны. При конечных температурах это является причиной появления последовательности магнитных фазовых переходов по температуре для образцов с $x < x_c$ и тройной точки при $x = x_c \approx 0,7-0,8$ (рис. 1 и 10), что оказывается важным в прикладном плане, поскольку предсказывает различные типы магнитокалорических эффектов в сплавах с различным содержанием исходных компонентов системы $Mn_{2-x}Fe_xAs_{0.5}P_{0.5}$.

Работа выполнена в рамках проекта №14.1/024 ГФФИ Украины.

1. R. Zach, M. Guillot, J.C. Picoche, and R. Fruchart, *IEEE Transact. Magnet.* **29**, 3252 (1993).
2. O. Tegus, E. Bruck, K.H.J. Buschow, and F.R. de Boer, *Nature (London)* **415**, 150 (2002).
3. В.И. Вальков, А.В. Головчан, *ФНТ* **33**, 1109 (2007).
4. В.И. Вальков, И.Ф. Грибанов, А.В. Головчан, Б.М. Тодрис, *ФНТ* **31**, 1277 (2005).
5. В.И. Вальков, Д.В. Варюхин, И.Ф. Грибанов, Б.М. Тодрис, А.П. Сиваченко, *ФТВД* **16**, 148 (2006).
6. А.Ф. Вуль, Б.М. Тодрис, *ПТЭ* **5**, 208 (1989).

7. M. Bacmann, J.-L. Soubeyrou, R. Darrett, D. Fruchart, R. Zach, S. Niziol, and R. Fruchart, *J. Magn. Magn. Mater.* **134**, 59 (1994).
8. *The Munich SPR-KKR package, version 3.6*, H. Ebert et al., <http://olymp.cup.uni-muenchen.de/ak/ebert/SPRKKR>; H. Ebert, Fully relativistic band structure calculations for magnetic solids — Formalism and Application, in *Electronic Structure and Physical Properties of Solids*, H. Dreyse (ed.), Lecture Notes in Physics, vol. 535, p. 191, Springer New York (2000).
9. S.H. Vosko and L. Wilk, *Phys. Rev.* **B22**, 3812 (1980).
10. A. Koumina, M. Bacmann, D. Fruchart, M. Mesnaoui, and P. Wolfers, *M.J. Cond. Matter* **5**, 117 (2004).
11. В.И. Каменев, не опубликовано.

Peculiarities of spontaneous and magnetic field-induced magnetically ordered phases in alloys of a $\text{Mn}_{2-x}\text{Fe}_x\text{As}_{0.5}\text{P}_{0.5}$ system

V.I. Val'kov, D.V. Varyukhin, and A.V. Golovchan

The magnetic phase diagram of the $\text{Mn}_{2-x}\text{Fe}_x\text{As}_{0.5}\text{P}_{0.5}$ system is studied experimentally and theoretically. It is found that alloys with $x < 0.7$ has an antiferromagnetic phase. It is shown that for $0.5 < x < 0.8$ the low-temperature phase possessing a spontaneous magnetization can be considered as a co-existence of ferromagnetism and antiferromagnetism

and described as a canted ferromagnetic structure. The electronic structure of $\text{Mn}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{As}_{0.5}\text{P}_{0.5}$ alloy in ferromagnetic and nonmagnetic states is calculated. The comparison of measured and calculated values of magnetic moment per formula unit shows that a pure ferromagnetic state is realized only for alloys with $x > 0.8$ where the above values are in good agreement. A model describing correctly the basic features of spontaneous and field-induced magnetically ordered states, observed in the system under consideration is constructed. The model parameters are the number of electrons in d band, density of electronic states for nonmagnetic system and intra-atomic exchange integral. Their values can be estimated directly by the data on electronic structure calculated from the first principles. The model has allowed predicting and observing the existence of a triple point in the magnetic phase diagram of the alloys under study.

PACS: 71.20.Be Transition metals and alloys;
75.50.Ee Antiferromagnetics;
75.50.Gg Ferrimagnetics;
75.10.Lp Band and itinerant models;
75.30.Kz Magnetic phase boundaries.

Keywords: antiferromagnetics, ferrimagnetics, electronic structure, density of electronic states, triple point.