

Теоретический анализ формирования магнитоупорядоченных фаз в системах $\text{MnFeAs}_y\text{P}_{1-y}$ и $\text{Mn}_{2-x}\text{Fe}_x\text{As}_{0,5}\text{P}_{0,5}$ в модели коллективизированных электронов

В.И. Вальков¹, А.В. Головчан^{1,2}, Д.В. Варюхин¹

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

E-mail: valkov09@gmail.com

²Донецкий национальный университет, ул. Университетская, 24, г. Донецк, 83001, Украина

Статья поступила в редакцию 11 августа 2011 г., после переработки 22 ноября 2011 г.

При использовании результатов расчетов из первых принципов и модельного подхода проведен анализ экспериментальных зависимостей намагниченности от магнитного поля в изоструктурных системах $\text{MnFeAs}_y\text{P}_{1-y}$ ($0,2 \leq y \leq 0,66$) и $\text{Mn}_{2-x}\text{Fe}_x\text{As}_{0,5}\text{P}_{0,5}$ ($0,5 \leq x \leq 1,1$). Показано, что основу электронного механизма изменения типа магнитоупорядоченных фаз в системе $\text{Mn}_{2-x}\text{Fe}_x\text{As}_{0,5}\text{P}_{0,5}$ при катионном замещении составляет изменение электронного заполнения магнитоактивной d -зоны. В системе $\text{MnFeAs}_y\text{P}_{1-y}$ с анионным замещением дестабилизация ферромагнитной и возникновение антиферромагнитной фазы при понижении концентрации As может быть обусловлено изменением ширины плотности электронных состояний вследствие значительного понижения объема элементарной ячейки.

При використанні результатів розрахунків з перших принципів та модельного підходу проведено аналіз експериментальних залежностей намагніченості від магнітного поля в ізоструктурних системах $\text{MnFeAs}_y\text{P}_{1-y}$ ($0,2 \leq y \leq 0,66$) та $\text{Mn}_{2-x}\text{Fe}_x\text{As}_{0,5}\text{P}_{0,5}$ ($0,5 \leq x \leq 1,1$). Показано, що основу електронного механізму зміни типу магнітоупорядкованих фаз в системі $\text{Mn}_{2-x}\text{Fe}_x\text{As}_{0,5}\text{P}_{0,5}$ при катіонному заміщенні складає зміна електронного заповнення магнітоактивної d -зони. У системі $\text{MnFeAs}_y\text{P}_{1-y}$ з аніонним заміщенням дестабілізація антиферромагнітної фази при пониженні концентрації As може бути обумовлена зміною ширини густини електронних станів внаслідок значного пониження об'єму елементарної комірки.

PACS: 71.20.Be Переходные металлы и сплавы;
75.50.Ee Антиферромагнетики;
75.30.Fv Волны спиновой плотности.

Ключевые слова: антиферромагнетики, волны спиновой плотности, электронная структура, плотность электронных состояний.

Введение

Идея создания холодильных устройств на основе использования гигантского магнитокалорического эффекта дала толчок исследованию ряда систем, в которых индуцированные магнитным полем фазовые переходы порядок–порядок, беспорядок–порядок сопровождаются значительными изменениями температуры образцов. Среди этих систем перспективными являются железомарганцевые пниктиды $\text{Mn}_{2-x}\text{Fe}_x\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ с гексагональной кристаллической структурой. Настоящая работа посвящена анализу различий в формировании спонтанных и индуцированных магнитным полем магнитоупорядоченных состояний в системах с анионным

$\text{MnFeAs}_y\text{P}_{1-y}$ и катионным $\text{Mn}_{2-x}\text{Fe}_x\text{As}_{0,5}\text{P}_{0,5}$ замещениями на основе результатов расчета из первых принципов спин-поляризованной электронной структуры и модельного подхода.

1. Магнитоупорядоченные фазы систем $\text{MnFeAs}_y\text{P}_{1-y}$, $\text{Mn}_{2-x}\text{Fe}_x\text{As}_{0,5}\text{P}_{0,5}$ и их устойчивость в магнитном поле

Характерная особенность магнитоупорядоченных фаз систем с анионным $\text{MnFeAs}_y\text{P}_{1-y}$ [1] и катионным $\text{Mn}_{2-x}\text{Fe}_x\text{As}_{0,5}\text{P}_{0,5}$ [2,3] замещениями — наличие спонтанного ферромагнетизма $0,3 \leq y \leq 0,66$ ($0,7 \leq x \leq 1,1$) и антиферромагнетизма $y \leq 0,26$ ($x < 0,6$) в пределах со-

ответствующих интервалов содержания мышьяка (железа). Прямые измерения магнитных структур методами нейтронной дифракции проводились М. Вастманн с соавторами только при анионном замещении в системе $MnFeAs_yP_{1-y}$ [4]. В ферромагнитной фазе магнитные моменты атомов марганца M_{Mn} и железа M_{Fe} направлены вдоль гексагональной оси c и составляют $2,6-2,9 \mu_B$ и $1,0-1,5 \mu_B$ в зависимости от y . Поскольку обе системы обладают гексагональной кристаллической структурой (группа симметрии $P\bar{6}2m-D_{3h}^3$), то можно полагать, что ферромагнитное (ФМ) состояние, исследованное авторами [4] в системе $MnFeAs_yP_{1-y}$, подобно по структуре ФМ состоянию в системе $Mn_{2-x}Fe_xAs_0,5P_{0,5}$.

Антиферромагнитная (АФМ) фаза, исследованная только для системы $MnFeAs_yP_{1-y}$, хотя и описывается одним волновым вектором $\mathbf{Q} = \frac{2\pi}{a}[0, q_y, 0]$, представляет собой сосуществование двух типов АФМ структур — спиральной и синусоидальной [4]. Геликоидальную спираль образуют магнитные моменты атомов марганца в пирамидальных позициях (3g), которые лежат в плоскости ac , перпендикулярной к вектору распространения структуры \mathbf{b}^* . Их величина $M_{Mn} = 2,41 \mu_B$ слабо отличается от таковой в ферромагнитной фазе. Магнитные моменты атомов железа в тетраэдрических позициях (3b) направлены вдоль гексагональной оси c и образуют синусоидальную волну спиновой плотности с амплитудой $M_{Fe} = 0,43 \mu_B$, что более чем в два раза меньше величины M_{Fe} в ферромагнитной фазе.

Структура АФМ фазы в системе $Mn_{2-x}Fe_xAs_0,5P_{0,5}$ при $x < 0,6$ напрямую не исследовалась. Однако можно констатировать существенные различия между реакциями АФМ состояний этих систем на воздействие сильного магнитного поля. Например, для системы с анионным замещением в антиферромагнитных образцах $MnFeAs_{0,25}P_{0,75}$, $MnFeAs_{0,26}P_{0,74}$ при возрастании напряженности магнитного поля ферромагнитная фаза может стабилизироваться в результате необратимого индуцированного магнитным полем перехода первого рода АФМ–ФМ (рис. 1,а). На приведенных в [5,6] фазовых $H-T$ -диаграммах подобный переход характеризуется конечной величиной критического поля возникновения ферромагнитной фазы ($\mu_0 H_{k1}(T) > 0$ во всем диапазоне температур) и отсутствием поля исчезновения ФМ фазы $\mu_0 H_{k2}$ при $T < T_{12} = 100$ К. При этом намагниченность насыщения индуцированного сильным магнитным полем состояния (определяется значением M_{exp} при $y = 0,25$, рис. 1,а) превосходит намагниченность насыщения спонтанного ФМ состояния ($y = 0,5$, $y = 0,3$). Антиферромагнитная фаза в магнитном поле для этих соединений является устойчивой, если понижение температуры образца происходит в полях ниже первого критического поля $\mu_0 H_{k1} \approx 4$ Тл.

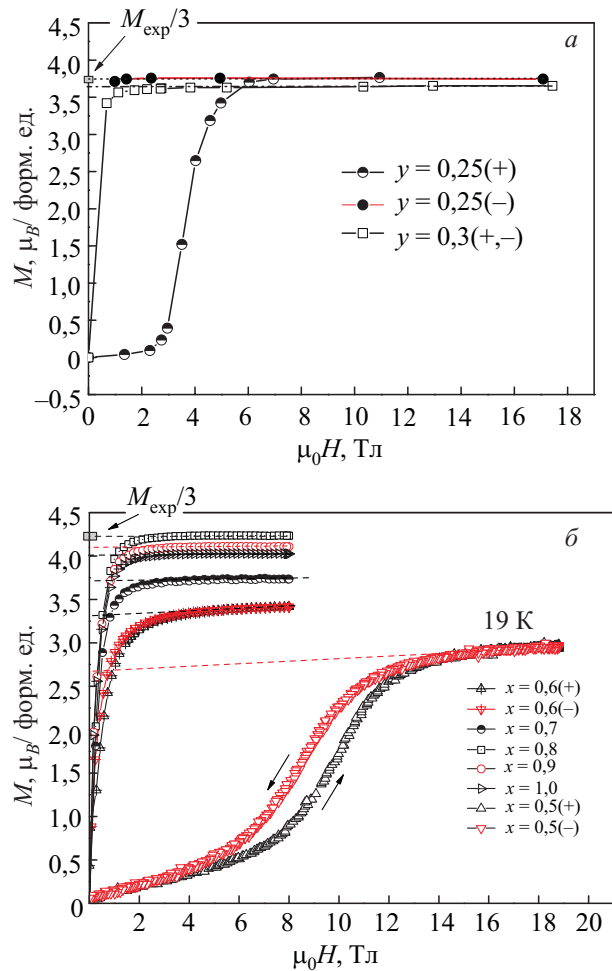


Рис. 1. Полевые зависимости намагниченности систем $Mn_{2-x}Fe_xAs_yP_{1-y}$. $MnFeAs_yP_{1-y}$ [4,5] (а); $Mn_{2-x}Fe_xAs_0,5P_{0,5}$ [7,8] (б).

Обратимые индуцированные переходы порядок–порядок наблюдаются только при $y \leq 0,2$. В этом случае намагниченность индуцированного состояния в постоянном магнитном поле $\mu_0 H_0 = 20$ Тл $> \mu_0 H_{k1}$ не достигает намагниченности насыщения спонтанного ферромагнитного состояния [5].

В системе $Mn_{2-x}Fe_xAs_0,5P_{0,5}$ с катионным замещением в АФМ соединении $Mn_{1,5}Fe_{0,5}As_0,5P_{0,5}$ (рис. 1,б) индуцированные магнитным полем переходы АФМ–ФМ являются обратимыми ($\mu_0 H_{k1} > 0$, $\mu_0 H_{k2} > 0$). При этом намагниченность насыщения индуцированной фазы, согласно рис. 1,б, почти в два раза меньше максимального значения намагниченности насыщения ФМ состояния, которое спонтанно реализуется в образце $Mn_{1,2}Fe_{0,8}As_0,5P_{0,5}$ [7,8].

2. Результаты расчетов электронной структуры систем $MnFeAs_yP_{1-y}$ и $Mn_{2-x}Fe_xAs_0,5P_{0,5}$

Для анализа причин качественных различий в поведении основных характеристик систем с анионным ($MnFeAs_yP_{1-y}$) и катионным ($Mn_{2-x}Fe_xAs_0,5P_{0,5}$) заме-

щениями нами рассчитана электронная структура обеих систем в ферромагнитном и немагнитном (НМ) состояниях [3]. Для исследования электронной структуры сплавов $Mn_{2-x}Fe_xAs_yP_{1-y}$ нами применялся полностью релятивистский метод Корринги–Кона–Ростокера (пакет SPRKKR [9]). При построении кристаллического потенциала использовалось приближение атомной сферы. Обменно-корреляционная энергия вычислялась в приближении локальной плотности без учета градиентных поправок [10].

Используя данные этих расчетов, приводим плотности электронных состояний в ферромагнитной ($M_{Fe} \neq 0$, $M_{Mn} \neq 0$, $M_{total} \neq 0$) (рис. 2) и немагнитной ($M_{Fe} \equiv 0$, $M_{Mn} \equiv 0$, $M_{total} \equiv 0$) фазах (рис. 3). В таблице 1 приведены значения рассчитанных величин локальных магнитных моментов атомов марганца M_{Mn} , железа M_{Fe} и полного магнитного момента элементарной ячейки M_{FM} для ряда образцов системы $MnFeAs_yP_{1-y}$.

Поскольку при низких температурах ферромагнитное состояние в образцах с $y = 0,25$ и $y = 0,26$ может быть необратимо индуцировано воздействием внешнего магнитного поля (рис. 2), т.е. существовать после окончания этого воздействия, это означает, что упорядоченные состояния ФМ и АФМ являются равновесными и соответствуют локальным минимумам термодинамического потенциала. Поэтому сравнение

электронных характеристик $MnFeAs_{0,25}P_{0,75}$ с аналогичными характеристиками образцов с единственно устойчивым ферромагнитным состоянием ($y \geq 0,3$) позволяет выяснить наиболее существенные изменения этих характеристик в процессе формирования АФМ состояния. На рис. 3,а для этого совмещены плотности электронных состояний образцов с $y = 0,25$ и $y = 0,66$, рассчитанные для реальных параметров $a(y)$, $c(y)$ кристаллической ячейки в НМ фазе. Анализ этих графиков позволил выяснить существенные особенности, сопровождающие тенденцию к формированию АФМ фазы при уменьшении содержания мышьяка. Как видно на рисунке, уменьшение содержания мышьяка приводит к локальной перестройке плотности электронных состояний. Для ферромагнитного сплава с $y = 0,66$ уровень Ферми находится в области максимума пика С. Для АФМ сплава с $y = 0,25$ происходит не только уменьшение высоты основных пиков А и С, но и возникает минимум вблизи уровня Ферми между этими пиками. Наблюдается также уширение d-зоны, коррелирующее с уменьшением объема элементарной ячейки, вследствие замещения части анионов с большим ионным радиусом (As) анионами меньшего радиуса (P) [3,11]. Отметим также незначительное увеличение числа d-электронов в ферромагнитной N_d^{FM} и немагнитной $N_d^{NM} > N_d^{FM}$ фазах по мере уменьшения y

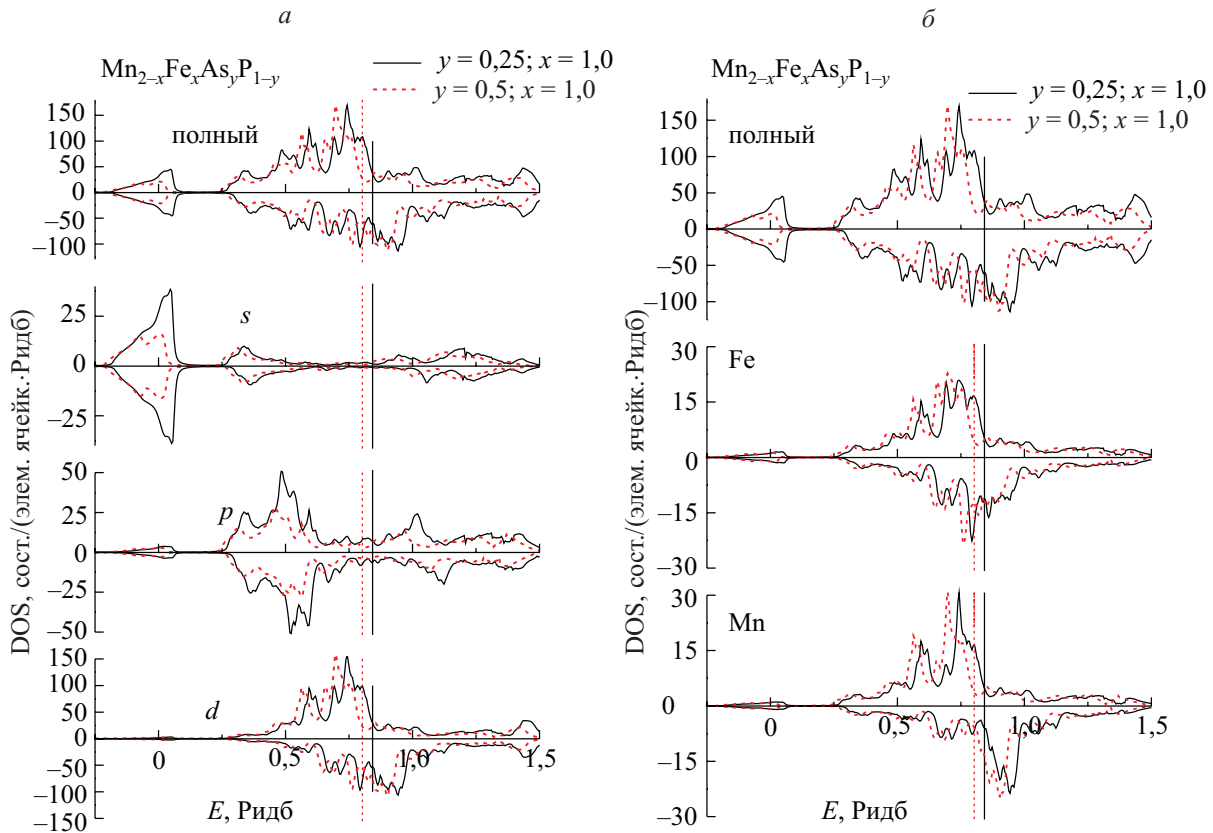


Рис. 2. Полная и парциальные плотности электронных состояний $MnFeAs_{0,25}P_{0,75}$ и $MnFeAs_{0,5}P_{0,5}$ в ферромагнитном состоянии. Вертикальной линией обозначен уровень Ферми. Положительным значениям соответствует направления спинов \uparrow (вверх), отрицательным \downarrow (вниз).

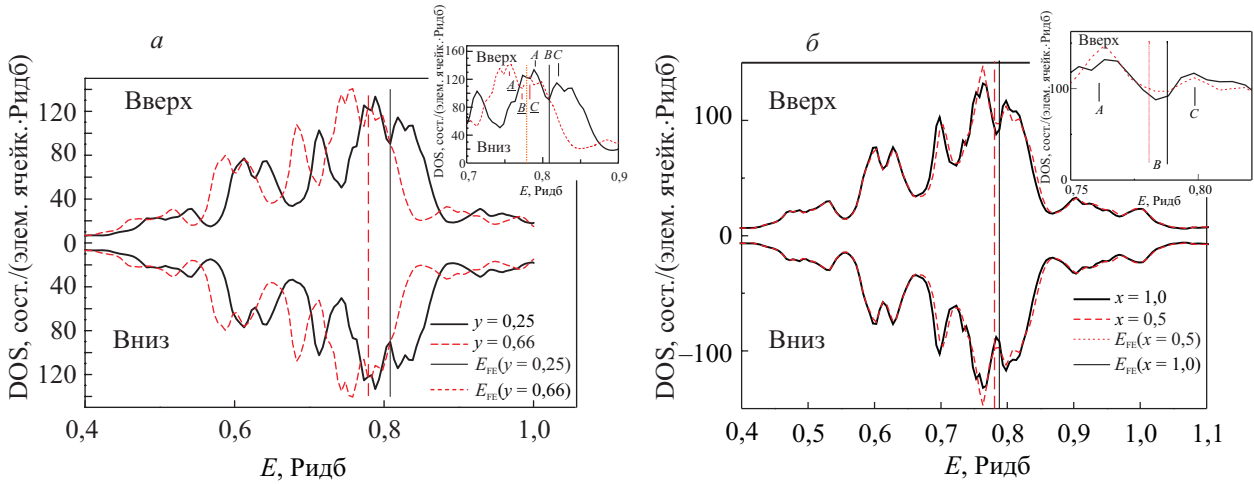


Рис. 3. Изменение плотности электронных состояний образцов систем $\text{MnFeAs}_y\text{P}_{1-y}$ и $\text{Mn}_{2-x}\text{Fe}_x\text{As}_{0.5}\text{P}_{0.5}$ в немагнитной фазе при изменении концентрации мышьяка (а) и железа (б). Вертикальные линии обозначают соответствующие уровни Ферми. На вставках детализировано положение уровня Ферми.

(табл. 1). Концентрационные зависимости вычисленных из первых принципов полного магнитного момента в ФМ состоянии — $M_{FM}(x,y)$, числа электронов в d -зоне в ФМ и НМ фазах — $N_d^{FM, NM}(x,y)$ и ширина d -зоны — $W_{NM}(x,y)$, измеренная на уровне 1/3 высоты центрального пика, совмещенные с экспериментальными зависимостями $M_{exp}(x,y)$ для системы с анионным (а) и катионным замещением (б), представлены на рис. 4,а. Для системы с катионным замещением результаты аналогичных вычислений иллюстрируют рис. 3,б и рис. 4,б. Видно, что уменьшение содержания железа не приводит к сужению d -зоны, но сопровождается изменением высоты пиков на плотности электронных состояний. Согласно рис. 2,б, это связано с изменением вклада от d -электронов атомов Fe. Отметим также, что не происходит качественной перестройки плотности состояний в районе уровня Ферми, который находится справа от минимума В для ферромагнитного ($x = 1$) и слева от него для антиферромагнитного ($x = 0,5$) сплавов (вставка на рис. 3,б).

Сравнение рис. 4,а и рис. 4,б показывает также, что в системе с анионным замещением значения величин $M_{exp}(y)$ и $M_{FM}(y)$ (с учетом точности экспериментальных данных) находятся в удовлетворительном согласии. В системе с катионным замещением зависимости $M_{exp}(x)$ и $M_{FM}(y)$ согласуются только в диапазоне $0,8 \leq x \leq 1,1$. Качественное расхождение этих кривых может свидетельствовать о возникновении энергетически более выгодной скошенной структуры, обладающей спонтанной намагниченностью в области $0,6 \leq x < 0,8$ и сохраняющейся в широком диапазоне напряженностей магнитного поля (в частности, при индуцированных переходах порядок–порядок для $x = 0,5$ [7]). Возникновение промежуточной магнитной структуры между ФМ и АФМ состояниями в системе с катионным замещением и ее отсутствие в системе с анионным за-

мещением может быть обусловлено качественными различиями в поведении концентрационных зависимостей заселенности d -зоны.

В работе [12], посвященной анализу диаграммы состояний системы $\text{Mn}_{2-x}\text{Fe}_x\text{As}_{0.5}\text{P}_{0.5}$, нами было показано, что изменение только электронного заполнения d -зоны в модели при неизменной форме плотности электронных состояний позволяет описать последовательную смену магнитоупорядоченных фаз при изменении концентрации железа. При этом в области значений $38,52 \geq N_d^{NM} \geq 37,91$, которые соответствуют значениям x от 0,8 до 0,6, возникает скошенная структура. Спонтанная стабилизация этой структуры в указанном диапазоне концентраций и является, согласно [8], причиной кардинального расхождения между зависимостями $M_{FM}(x)$ и $M_{exp}(x)$ (рис. 5,б, кривые III). При этом, как показано в [7,12] и [8], скошенная структура сохраняет устойчивость в экспериментально достижимом диапазоне напряженностей магнитного поля.

Поэтому можно предположить, что в системе $\text{MnFeAs}_y\text{P}_{1-y}$ существование только ФМ и АФМ фаз обусловлено относительно большим постоянным ($N_d^{NM} \approx 39$) значением электронного заполнения d -зоны. Это приводит к отсутствию промежуточной магнитной структуры и обуславливает удовлетворительное согласие между экспериментальными и вычисленными из первых принципов значениями ферромагнитной составляющей магнитного момента (рис. 4,а, кривая III). Тогда тенденция к возникновению АФМ состояния в этой системе может быть сопоставлена с формированием минимума плотности электронных состояний DOS(E) в области уровня Ферми и относительно сильным уширением функции DOS(E) в немагнитной фазе

$$[\Delta W_{NMN}/W_{NM} = W_{NM} [(y = 0,2) - W_{NM}(x = 0,66)]/W_{NM}(x = 0,2) W_{NM} = 7\%]$$

Таблица. 1. Модельные параметры (n , $\Delta\varepsilon_{00}$, J), расчетные ($M_{d,II}$, N) и экспериментальные (M^*_i) значения величин магнитных моментов $M(\mu_B)$ и число d -электронов (N) для соответствующих систем. M^* — значения, соответствующие данным нейтронографии [9].

MnFeAs _y P _{1-y}						
y	0,2	0,25	0,275	0,3	0,5	0,66
M_{Fe}	1,4574	1,45		1,45	1,48	1,49
M^*_{Fe}	0,43(1,45 К)		1,2(1,45 К)	1,25(1,45 К)	1,48(200 К)	
M_{Mn}	2,779	2,81		2,82	2,84	2,87
M^*_{Mn}	2,41(1,45 К)		2,6(1,45 К)	2,55(1,45 К)	2,02(200 К)	
M_{FM}	12,387	12,44		12,5	12,68	12,81
N_d^{NM}	39,27	39,247		39,23	39,17	39,12
N_d^{FM}	38,97	38,956		38,94	38,87	38,824
$n = N_d^{NM} / 30$	1,309	1,308		1,3077	1,305	1,304
$\Delta\varepsilon_{00}$		0,146			0	-0,094
J		0,49			0,476	0,456
Mn _{2-x} Fe _x As _{0,5} P _{0,5}						
x	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0
M_{FeI}	1,6051	1,5702	1,5187	1,4887		1,4223
M_{MnI}	1,8662	1,7841	1,725	1,73		-
M_{MnII}	2,8244	2,821	2,8277	2,8621		2,8621
M_{FM}	13,3505	13,1041	12,9002	12,86	12,665	12,4964
N_d^{NM}	37,587	37,9105	38,22563	38,52	38,849	39,16
N_d^{FM}	37,32635	37,64748	37,95856	38,24321	38,557	38,86775
$n = N_d^{NM} / 30$	1,253	1,264	1,274	1,284	1,295	1,305
$\Delta\varepsilon_{00}$	0	0	0	0	0	0
J	0,449	0,453	0,46	0,465	0,47	0,476

(рис. 4,а). Аналогичное изменение ширины зоны в системе с катионными замещениями Mn_{2-x}Fe_xAs_{0,5}P_{0,5} по мере уменьшения содержания железа

$$\Delta W_{NMN} / W_{NM} = [W_{NM}(x = 0,4) - W_{NM}(x = 1,2)] / W_{NM}(x = 0,4)$$

не превосходит 1% (рис. 4,б). В настоящее время частичное подтверждение этих предположений может быть проиллюстрировано на основе однозонной модели, описывающей намагничивание спиральной структуры в системе с коллективизированными d -электронами [13].

3. Индуцированные магнитные фазовые переходы порядок–порядок в однозонной модели спиральной структуры

Описание сложной магнитной структуры коллективизированного магнетика проведем в рамках однозонной модели, в которой делокализованные электронные состояния характеризуются интегралами переноса, а

спиновая поляризация учитывается введением одноцентрового обменного взаимодействия. При этом предполагается, что особенности магнитоупорядоченных фаз системы Mn_{2-x}Fe_xAs_{1-y}P_y можно качественно учесть путем использования модельной плотности электронных состояний $G(E)$, подобной по форме плотности электронных d -состояний $DOS_d(E)$, рассчитанной из первых принципов для конкретного материала в немагнитной фазе. Значение величины одноцентрового обменного интеграла J , которое, как и число d -электронов на состояние n , приводится в соответствии с результатами *ab initio* расчетов. Модельный подход позволяет исследовать реакцию системы на магнитное поле и изменение формы функции $G(E)$ и параметров J , n .

При выборе направления оси Z вдоль волнового вектора спирали спиральная структура может быть описана гамильтонианом (1), который учитывает круговую спиновую поляризацию в базисной плоскости xu в присутствии внешних однородного $H_{jz} = H_0$ и периодического $H_{jx} = H_Q \cos(\mathbf{QR}_j)$, $H_{jy} = H_Q \sin(\mathbf{QR}_j)$ полей:

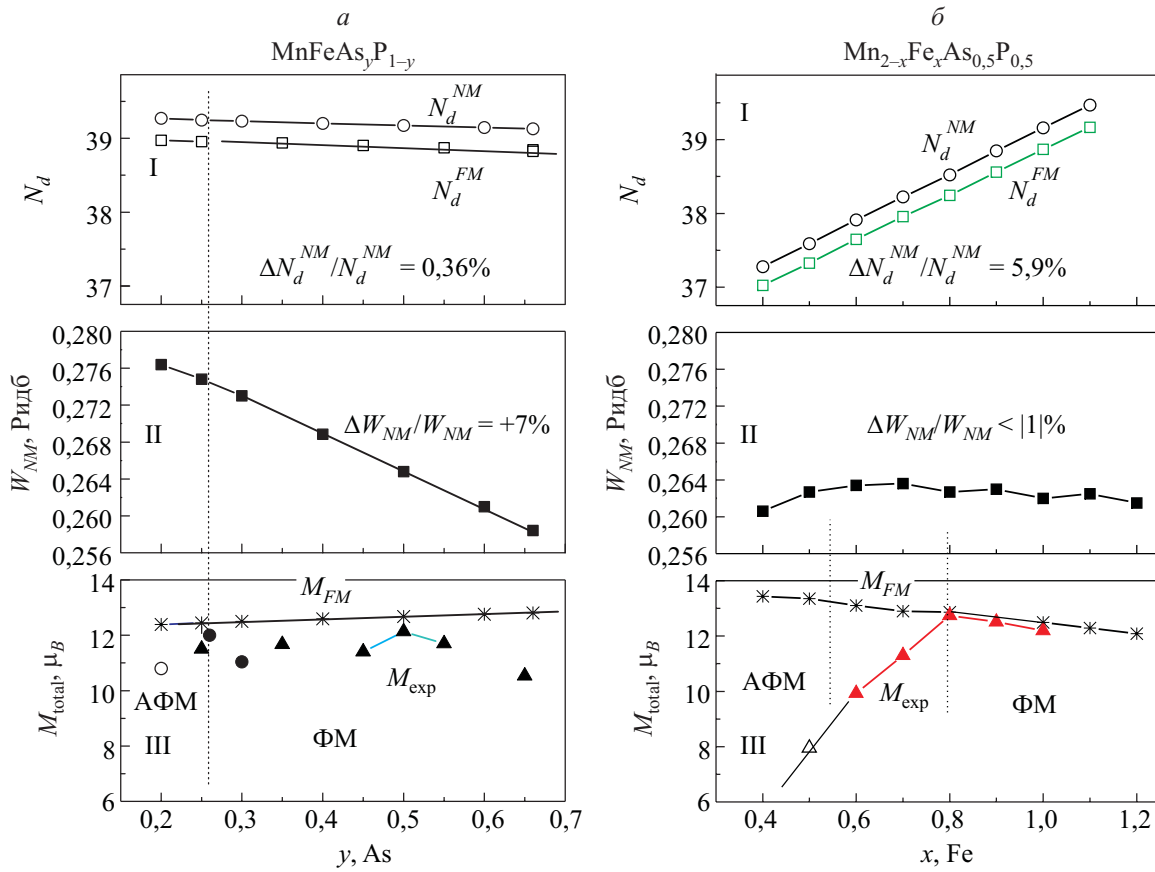


Рис. 4. Зависимости экспериментальных M_{exp} и рассчитанных из первых принципов W_{NM} , N_d^{NM} , N_d^{FM} , M_{FM} характеристик систем $MnFeAs_yP_{1-y}$ и $Mn_{2-x}Fe_xAs_{0,5}P_{0,5}$ от концентрации мышьяка (а) и железа (б). W_{NM} , N_d^{NM} , N_d^{FM} и M_{FM} — ширина d -зоны в немагнитной фазе ($M_{FM} = 0$), числа электронов в немагнитной и ферромагнитной фазах и рассчитанный магнитный момент на ячейку; значения M_{exp} (\blacktriangle), M_{exp} (\bullet), и M_{exp} (\blacksquare) взяты из [5,6,14], M_{exp} (\circ) — из построений $M(T)$ в [5] для $H = 20$ Тл; значения M_{exp} (\blacktriangle) взяты из [8] при $T = 5$ К, значения M_{exp} (Δ) соответствуют экстраполяции намагнитченности насыщения к нулевому полю для $T = 19$ К при измерениях индуцированных переходов порядок–порядок в [7].

$$\begin{aligned} \hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_{int} + \hat{H}_{ex} &\equiv \sum_{\sigma=+,-} \sum_k \varepsilon_k a_{k\sigma}^+ a_{k\sigma} - J \sum_{j,\alpha} |S_{j\alpha}^2| + g\mu_B \left\{ \sum_j [H_0 S_{jz} + H_{jx} S_{jx} + H_{jy} S_{jy}] \right\} \equiv \\ &\equiv \sum_{\sigma=+,-} \sum_k \varepsilon_k a_{k\sigma}^+ a_{k\sigma} - J \sum_{q,\alpha=x,y,z} |S_{q\alpha}^2| + g\mu_B [H_0 S_{0z} + H_Q (S_Q^+ + S_Q^-)]; \\ S_Q^- &= \sum_k a_{k\downarrow}^+ a_{k+Q\uparrow}, \quad S_Q^- = \sum_k a_{k+Q\downarrow}^+ a_{k\uparrow}, \quad S_Q^+ = \sum_k a_{k\uparrow}^+ a_{k+Q\downarrow}, \quad S_{0z} = \frac{1}{2} \sum_k (a_{k\uparrow}^+ a_{k\uparrow} - a_{k\downarrow}^+ a_{k\downarrow}). \end{aligned} \quad (1)$$

Первое слагаемое (\hat{H}_0) соответствует кинетической энергии системы невзаимодействующих электронов; второе (\hat{H}_{int}) описывает обменную энергию на центрах и третье (\hat{H}_{ex}) — энергию взаимодействия с внешними полями; H_Q , $a_{k\uparrow}^+$, $a_{k+Q\downarrow}$, — фурье-компоненты периодических полей и операторов уничтожения электронов в состояниях спин-вверх, спин-вниз соответственно, J — эффективный внутриатомный обменный интеграл; ε_k — фурье-компоненты интегралов переноса.

Используя метод функционального интегрирования, выражение для термодинамического потенциала

$F(\xi, \eta) = \tilde{F}(\xi, \eta) / N_0$ системы, описываемой гамильтонианом (2), при $T = 0$ может быть приведено к виду [13]

$$\begin{aligned} F(\xi, \eta) &= E(\xi, \eta) + J(\xi - g\mu_B H_0 / 2J)^2 + \\ &+ J(\eta - g\mu_B H_Q / 2J)^2, \end{aligned} \quad (2)$$

где N_0 — число магнитоактивных атомов; $E(\xi, \eta)$ — зависящая от n энергия спин-поляризованных электронов, вычисляется при учете структурных характеристик модельной плотности электронных состояний с помощью введения функций $g_0(\varepsilon)$ и $g_1(\varepsilon)$ [3]:

$$E(\xi, \eta) = \sum_{m=1,2} \int d\varepsilon d\varepsilon_1 E_m(\varepsilon, \varepsilon_1, \xi, \eta) \times \Theta(\mu - E_m(\varepsilon, \varepsilon_1, \xi, \eta)) g_0(\varepsilon) g_1(\varepsilon_1), \quad (3)$$

$$E_{1,2}(\varepsilon, \varepsilon_1, \xi, \eta) = \varepsilon \pm \sqrt{[\varepsilon_1 - J\xi]^2 + J^2\eta^2}, \quad (4)$$

где $g_0(\varepsilon)$ и $g_1(\varepsilon)$ связаны с основными характеристиками модельного электронного спектра (5) соотношениями (6) и (7):

$$E_{1,2}(k, \xi, \eta) = (\varepsilon + \varepsilon_{k+Q}) / 2 \pm \sqrt{[(\varepsilon_k - \varepsilon_{k+Q}) / 2 - J\xi]^2 + J^2\eta^2}, \quad (5)$$

$$g_{00}(\varepsilon) = \int dk_{XY} \delta\left(\varepsilon - \frac{\varepsilon_{k_{XY}} + \varepsilon_{k_{XY}+Q}}{2}\right), \quad (6)$$

$$g_{11}(\varepsilon_1) = \int dk_Z \delta\left(\varepsilon_1 - \frac{\varepsilon_{k_Z} - \varepsilon_{k_Z+Q}}{2}\right). \quad (7)$$

Связь между нормированной модельной плотностью электронных состояний $G(E, \xi, \eta)$ и функциями $g_{00}(\varepsilon)$ и $g_{11}(\varepsilon)$ определяется выражением

$$G(E, \xi, \eta) = \sum_{n=1,2} \int d\varepsilon d\varepsilon_1 \delta(E - E_n(\varepsilon, \varepsilon_1, \xi, \eta)) g_0(\varepsilon) g_1(\varepsilon_1), \quad (8)$$

$$g_o(\varepsilon) = g_{00}(\varepsilon) / \int d\varepsilon g_{00}(\varepsilon),$$

$$g_1(\varepsilon_1) = g_{11}(\varepsilon_1) / \int d\varepsilon_1 g_{11}(\varepsilon_1).$$

Решения уравнений состояния $\partial F / \partial \xi = 0$, $\partial F / \partial \eta = 0$, дополненные уравнением для химического потенциала (9), ищутся при постоянных J , n , $g_{00}(\varepsilon)$, $g_{11}(\varepsilon_1)$:

$$H_0 / J = 2\xi + \sum_{m=1}^2 \int g_1(\varepsilon_1) g_0(\varepsilon) \partial E_m(\varepsilon, \varepsilon_1, \xi, \eta) / \partial \xi [\Theta(\mu - E_m(\varepsilon, \varepsilon_1, \xi, \eta))] d\varepsilon d\varepsilon_1, \quad (9a)$$

$$0 = 2\eta + \sum_{m=1}^2 \int g_1(\varepsilon_1) g_0(\varepsilon) \partial E_m(\varepsilon, \varepsilon_1, \xi, \eta) / \partial \eta [\Theta(\mu - E_m(\varepsilon, \varepsilon_1, \xi, \eta))] d\varepsilon d\varepsilon_1, \quad (9b)$$

$$n = \int g_1(\varepsilon_1) g_0(\varepsilon) \cdot \sum_{m=1}^2 [\Theta(\mu - E_m(\varepsilon, \varepsilon_1, \xi, \eta))] d\varepsilon d\varepsilon_1. \quad (9в)$$

Связь статических компонент $\tilde{\xi} = \xi_{q=0,z}$, $\tilde{\eta} = \eta_{q=Q}$ спиновых полей со средними значениями пространственно однородного ($q=0$) значения ферромагнитного момента ($-g\mu_B \langle S_z \rangle = \tilde{m}_0$) и амплитуды спирали ($-g\mu_B \langle S_{q=Q}^+ \rangle = -g\mu_B \langle S_{q=-Q}^- \rangle = -g\mu_B S_Q = \tilde{m}_Q$) определяется выражениями

$$\tilde{m}_0 = g\mu_B \left(\tilde{\xi} - \frac{g\mu_B H_0}{2J} \right), \quad \tilde{m}_Q = g\mu_B \left(\tilde{\eta} - \frac{g\mu_B H_Q}{2J} \right). \quad (10)$$

Эти выражения позволяют сопоставить решения уравнений системы (9) $\xi, \eta = \eta(\xi)$ и, согласно (10), значения $m_0 = m_0(\xi)$, $m_Q = m_Q(\eta)$ с экспериментально измеряемыми полевыми зависимостями намагниченности.

3.1. Подбор основных параметров модели

Важным параметром модели, сопоставляемым с данными *ab initio* расчетов, является число электронов в зоне $n(x, y)$

$$n(x, y) = \{3N_d^{NM}(\text{Mn}_{3f})(1-x) + 3N_d^{NM}(\text{Fe}_{3f})x + 3N_d^{NM}(\text{Mn}_{3g}) + 2(1-y)N_d^{NM}(\text{P}_{2c}) + 2yN_d^{NM}(\text{As}_{2c}) + (1-y)N_d^{NM}(\text{P}_{1b}) + yN_d^{NM}(\text{As}_{1b})\} / 30. \quad (11)$$

В (11) 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 марган-

ца; четвертое и пятое слагаемые — число d -электронов, совместимых с позициями As/P с симметрией $2c$, шестое и седьмое — число d -электронов, совместимых с позициями As/P с симметрией $1b$. Все эти величины определялись напрямую по результатам расчетов из

первых принципов (табл. 1). Таким образом, формула (11) связывает число электронов, приходящихся на одно состояние в нашей модели, с полным числом электронов $N_d^{NM}(x, Y)$, приходящихся на 30 d -состояний в кристаллохимической ячейке конкретного сплава $Mn_{2-x}Fe_xAs_{1-y}P_y$ в НМ фазе (с одинаковым электронным заполнением спиновых вверх (вниз) полос). Подбором функций $g_{00}(\epsilon)$ и $g_{11}(\epsilon)$ модельная плотность электронных состояний $G_{NM}(E) = G(E(\xi = \eta = 0))$ (рис. 5) может быть приближена по форме к полученной из *ab initio* расчетов 1/30 плотности электронных состояний $DOS_{dNM}(E)$ в немагнитной фазе (рис. 3). Введение этих двух функций создает более реалистические предпосылки для модельного описания магнитоупорядоченных состояний в системе $Mn_{2-x}Fe_xAs_{1-y}P_y$ по сравнению с модельным подходом в нашей работе [7], где учитывалась только функции $g_{11}(\epsilon)$. В подходе [7] приходилось использовать только centrosymmetric плотность электронных состояний. Величина обменного интеграла $J(x, y)$ оценивается из соотношения (12)

$$\Delta E_{FM}(x, y) = 2J \langle S_z \rangle = J \tilde{\mu}_d^{FM}(x, y) / \mu_B, \quad (12)$$

где обменное расщепление ΔE_{FM} определяется из смещений плотностей электронных состояний $DOS_{UP}(E)$ и $DOS_{DOWN}(E)$ в ФМ фазе. Оценка этого смещения в $MnFeAs_{0,5}P_{0,5}$ дает значения в пределах 0,13(0,20) Ридб. Первое значение отождествляется с расстоянием между центрами спиновых подзон на высоте 1/3 каждой из функций $DOS_{UP}(E)$ ($DOS_{DOWN}(E)$). Второе соответствует расстоянию между центральными пиками $DOS_{UP}(E)$ ($DOS_{DOWN}(E)$). Для $MnFeAs_{0,5}P_{0,5}$ (при учете, что средний ферромагнитный момент на одно d -состояние равен

$$\begin{aligned} \tilde{\mu}_d^{FM}(x=1, y=0,5) &= M_{FM}(x=1, y=0,5) / 30 = \\ &= 12,91 \mu_B / 30 = 0,43 \mu_B \end{aligned}$$

получим $J = 0,285(0,476)$ Ридб. В модельных расчетах мы использовали значение $J = 0,476$ Ридб, которое приводит к жесткому смещению модельных плотностей электронных состояний $G_{UP}(E)$ и $G_{DOWN}(E)$ в фазе ФМ на величину 0,15 Ридб (рис. 5).

3.2. Анализ решений уравнений состояния

Решение уравнений состояния (9) проведено для заданных затравочных функций $g_{00}(\epsilon)$ и $g_{11}(\epsilon)$, которые определяют нормированную модельную плотность электронных состояний (рис. 5), и заданного числа d -электронов n , которое дает однозначное соответствие с химическим составом. В интервале исследуемого диапазона концентраций катионов $0,5 \leq x \leq 1,0$ при $y = 0,5$ и анионов ($0,25 \leq y \leq 0,66$) при $x = 1,0$ изменение концентрации электронов n , согласно (11), однозначно определяется интервалом $1,253 \leq n \leq 1,308$. Для

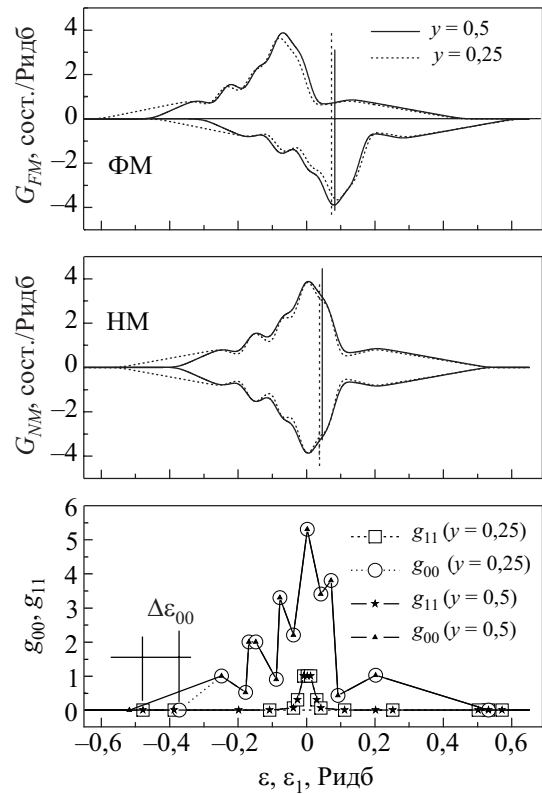


Рис. 5. Затравочные функции $g_{11}(\epsilon_1)$ и $g_{00}(\epsilon)$ и модельные плотности электронных состояний в немагнитной (НМ) и ферромагнитной (ФМ) фазах. Параметр $\Delta\epsilon_{00}$ показывает меру уширения основания функций $g_{00}(\epsilon, y, x)$ по сравнению с «эталонной» $g_{00}(\epsilon, y = 0,5, x = 1,0)$.

каждого из J, n и затравочных функций $g_{00}(\epsilon)$ и $g_{11}(\epsilon)$ существует два типа решений, которые определяют на рис. 6 и 7 соответствующие минимумы энергии при $H = 0$. Величины, отмеченные на рисунках как m_{FM} , являются решением уравнений (9) при $\eta \equiv 0$. Эти решения существуют при любых значениях $n(x, y)$ и соответствуют ферромагнитному состоянию, которое рассчитывается из первых принципов для исследуемого диапазона концентраций и формирует зависимость $M_{FM}(x, y)$ (рис. 4). Второе решение, обозначенное на рис. 6 и рис. 7 как m_0 , связано со снятием ограничения $\eta \equiv 0$. Это решение может описывать либо ферромагнитное состояние при $m_0 = m_{FM}$, $m_Q = 0$, либо скошенное состояние, когда $0 < m_0 < m_{FM}$, $|m_Q| > 0$. Как видно на рис. 6, моделирование системы с анионными замещениями, в которой уменьшение содержания мышьяка приводит к значительному уширению d -зоны W_{NM} , осуществляется путем увеличения параметра $\Delta\epsilon_{00}(y)$. В этом случае на фоне почти постоянного значения параметра $n \approx 1,307$ одновременного сосуществования величин m_0 и $m_Q(m_0)$ при $H = 0$ не наблюдается. Это означает, что антиферромагнитный вклад m_Q в полный магнитный момент при возникновении намагниченности равен нулю.

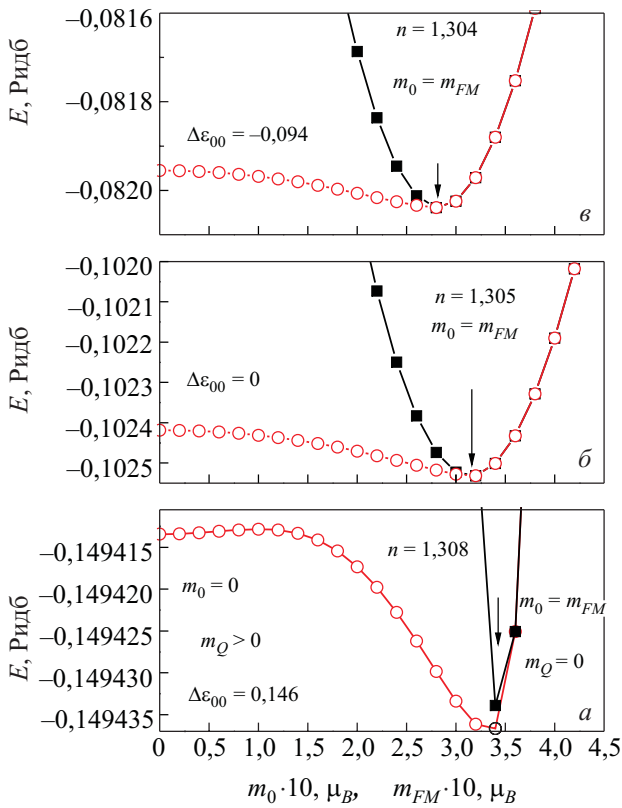


Рис. 6. Модельное изменение энергетической стабильности магнитоупорядоченных состояний при изменении параметра $\Delta\varepsilon_{00}$. $y = 0,25$ ($n = 1,308$) (а); $y = 0,5$ ($n = 1,305$) (б); $y = 0,66$ ($n = 1,304$) (в).

Качественно другая ситуация наблюдается для значительных изменений числа электронов n при неизменной ширине плотности электронных состояний ($\Delta\varepsilon_{00}(x) = 0$) (рис. 7). Такая ситуация характерна для системы с катионными замещениями (рис. 4,б). Как видно на рис. 7, здесь, наряду с ферромагнитным состоянием ($m_0 = m_{FM}, |m_Q| > 0$) для $n \approx 1,305$ по мере уменьшения n (содержания железа) может стабилизироваться скошенное состояние (СФ) с отличными от нуля значениями ферромагнитной $m_0 < m_{FM}$ и антиферромагнитной $|m_Q| > 0$ компонентами магнитного момента. Например, для $n = 1,264$ наиболее глубокий минимум энергии соответствует скошенному состоянию с сосуществующими ферромагнитным (m_0) и антиферромагнитным (m_Q) вкладами. Подобный случай, по-видимому, реализуется в системе $Mn_{2-x}Fe_xAs_{0,5}P_{0,5}$ при $0,5 < x < 0,8$, в частности при $x = 0,6$ ($n = 1,264$).

Антиферромагнитное состояние ($m_0 = 0, |m_Q| > 0$) реализуется при $n = 1,253$ ($\Delta\varepsilon_{00} = 0$) для системы с катионными замещениями ($x = 0,5$) (рис. 7,а) и для $n = 1,308$ ($\Delta\varepsilon_{00} = 0,146$) для системы с анионными замещениями ($y = 0,25$) (рис. 6,а). Как показывают модельные расчеты, в первом случае минимум энергии при $m_0 = 0, |m_Q| > 0$ обусловлен снижением электронного заполнения зоны n . В последнем случае при

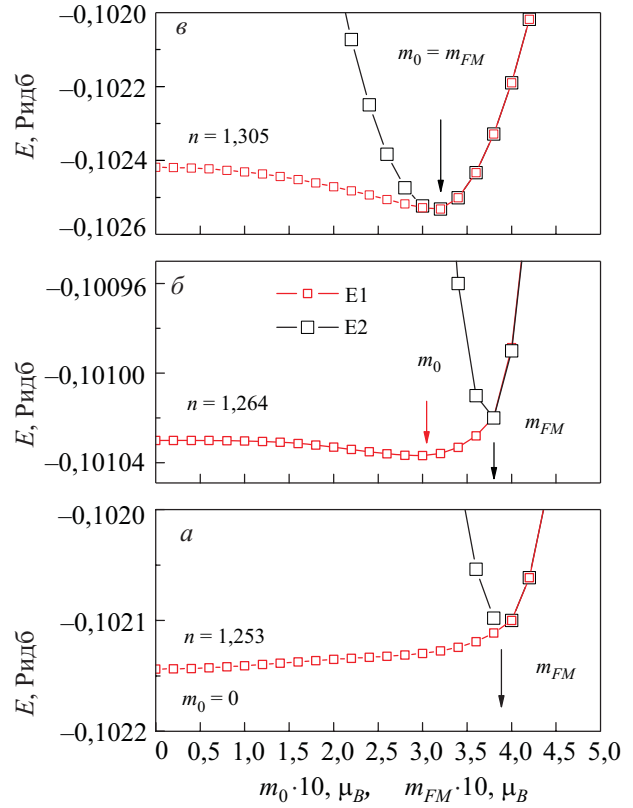


Рис. 7. Модельное изменение энергетической стабильности магнитоупорядоченных состояний при изменении электронного заполнения зоны n и $\Delta\varepsilon_{00} = 0$. $x = 0,5$ ($n = 1,253$) (а); $x = 0,6$ ($n = 1,264$) (б); $x = 1,0$ ($n = 1,305$) (в).

больших значениях n АФМ состояние обусловлено большим значением параметра $\Delta\varepsilon_{00}$, который в модели сопоставляется с уширением d -зоны W_{NM} . При этом минимумы для АФМ и ФМ состояний разделены потенциальным барьером. Это особая ситуация, в которой каждое из этих состояний может сохраняться в отсутствие поля. На рис. 8 оба эти случая представлены в виде полевых зависимостей намагниченности, которые моделируют необратимый (рис. 8,а) и обратимый (рис. 8,б) переходы порядок–порядок, наблюдаемые в обеих системах экспериментально (рис. 1)

Как видно на рис. 8, по мере возрастания напряженности магнитного поля зависимости $m_0(H)$ (кривая 2), $m_Q(H)$ (кривая 1) описывают два качественно различных перехода первого рода порядок–порядок. На рис. 8,а при увеличении напряженности магнитного поля плавное возрастание компоненты m_0 , сопровождающееся уменьшением компоненты m_Q , нарушается при достижении H значения первого критического поля H_1 . В этом поле реализуется необратимый переход первого рода АФМ–ФМ, результатом которого является скачкообразное возрастание компоненты m_0 до значения m_{FM} и полное исчезновение компоненты m_Q . При снижении напряженности магнитного поля обратный переход не происходит. Кривые намагничивания

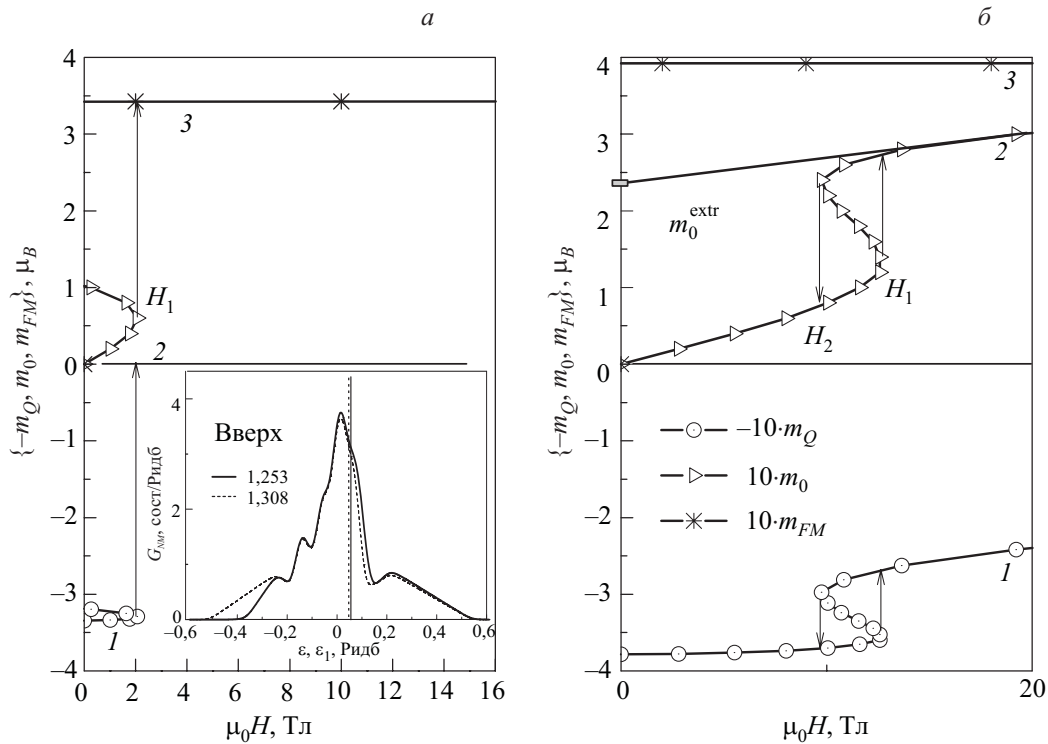


Рис. 8. Модельное описание индуцированных магнитным полем переходов порядок–порядок применительно к сплавам $\text{MnFeAs}_{0.25}\text{P}_{0.75}$ (а), $\text{Mn}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{As}_{0.5}\text{P}_{0.5}$ (б). На вставке к рис. 8,а приведены исходные плотности электронных состояний, используемые при вычислении кривых намагничивания.

на рис. 8,а моделируют экспериментально наблюдаемый необратимый переход первого рода, который реализуется в $\text{MnFeAs}_{0.25}\text{P}_{0.75}$ (рис. 1,а).

Аналогичные зависимости на рис. 8,б при нарастании магнитного поля демонстрируют переход первого рода из антиферромагнитного в скошенное состояние (АФМ–СФ), при котором параметр m_0 хотя и резко возрастает, но не достигает значения m_{FM} , а изменение компоненты m_Q не приводит к ее полному исчезновению. Этот переход является обратимым, поскольку для него характерны наличие двух критических полей H_1 и H_2 , и при снижении напряженности магнитного поля происходит восстановление АФМ состояния. Эти кривые моделируют обратимый переход первого рода, наблюдаемый в системе с катионными замещениями в образце $\text{Mn}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{As}_{0.5}\text{P}_{0.5}$ (рис. 1,б).

Отметим также, что для $n = 1,309$ и еще большем увеличении параметра $\Delta\epsilon_{00}$ намагничивание спиральной структуры реализуется как обратимый переход АФМ–СФ. При этом наблюдается значительное уменьшение намагниченности насыщения индуцированной фазы. Этот модельный результат не противоречит экспериментальным данным, характерным для образцов системы $\text{MnFeAs}_y\text{P}_{1-y}$ с содержанием мышьяка ниже 0,25 [6].

Заключение

Изменение типа магнитоупорядоченных состояний в системе с катионными замещениями $\text{Mn}_{2-x}\text{Fe}_x\text{As}_{0.5}\text{P}_{0.5}$ при уменьшении концентрации железа обусловлено значительным уменьшением электронного заполнения d -зоны.

Между ферромагнитным ($0,8 \leq x \leq 1,1$) и антиферромагнитным ($x < 0,6$) состояниями в системе с катионным замещением $\text{Mn}_{2-x}\text{Fe}_x\text{As}_{0.5}\text{P}_{0.5}$ реализуется промежуточная фаза ($0,6 \leq x \leq 0,8$), обладающая спонтанной намагниченностью и сохраняющая устойчивость при воздействии магнитного поля. Появление этой фазы связано с промежуточным значением электронной заселенности d -зоны по мере понижения концентрации железа.

В системе с анионными замещениями $\text{MnFeAs}_y\text{P}_{1-y}$ при $0,25 \leq y \leq 0,66$ ферромагнитное и антиферромагнитное состояния являются ближайшими по энергии конкурирующими фазами.

Стабилизация АФМ фазы при понижении концентрации мышьяка на фоне сохранения заселенности d -зоны может быть следствием уширения плотности электронных состояний, обусловленной уменьшением объема элементарной ячейки.

Работа выполнена в рамках конкурсного проекта ДФФДУ–БРФФД №41.1/038.

1. R. Zach, M. Guillot, J.C. Picoche, and R. Fruchart, *IEEE Transact. Magnet.* **29**, 3252 (1993).
2. В.И. Вальков, Д.В. Варюхин, А.В. Головчан, *ФНТ* **34**, 536 (2008) [*Low Temp. Phys.* **34**, 427 (2008)].
3. В.И. Вальков, А.В. Головчан, Н. Szymczak, В.П. Дьяконов, *ФНТ* **38**, 62 (2012) [*Low Temp. Phys.* **38**, 54 (2012)].
4. M. Vacman, J.-L. Soubeyroux, R. Darrett, D. Fruchart, R. Zach, S. Niziol, and R. Fruchart, *J. Magn. Magn. Mater.* **134**, 59 (1994).
5. R. Zach, M. Guillot, and R. Fruchart *J. Magn. Magn. Mater.* **89**, 221(1990).
6. R. Zach, M. Guillot, J.C. Picoche, and R. Fruchart *J. Magn. Magn. Mater.* **140–144**, 1541 (1995).
7. В.И. Вальков, Д.В. Варюхин, А.В. Головчан, И.Ф. Грибанов, А.П. Сиваченко, В.И. Каменев, Б.М. Тодрис *ФНТ* **34**, 927 (2008) [*Low Temp. Phys.* **34**, 734 (2008)].
8. И.Ф. Грибанов, А.В. Головчан, Д.В. Варюхин, В.И. Вальков, В.И. Каменев, А.П. Сиваченко, С.Л. Сидоров *ФНТ* **35**, 1004 (2009) [*Low Temp. Phys.* **35**, 786 (2009)].
9. The Munich SPR-KKR package, version 3.6, H. Ebert, <http://olymp.cup.uni-muenchen.de/ak/eibert/SPRKKR>; H. Ebert, *Fully Relativistic Band Structure Calculations for Magnetic Solids – Formalism and Application, in Electronic Structure and Physical Properties of Solids*, H. Dreysse, (ed.) *Lecture Notes in Physics*, **V. 535**, Springer Berlin (2000), p. 191.
10. S.H Vosko, L. Wilk, and M. Nusair, *Can. J. Phys.* **58**, 1200 (1980).
11. В.И. Вальков, А.В. Головчан, *ФНТ* **31**, 695 (2005) [*Low Temp. Phys.* **31**, 528 (2005)].
12. В.И. Вальков, Д.В. Варюхин, А.В. Головчан *ФНТ* **34**, 536 (2008) [*Low Temp. Phys.* **34**, 427 (2008)].
13. В.И. Вальков, А.В. Головчан, Е.А. Дворников, Б.М. Тодрис, *ФНТ* **36**, 1320 (2010) [*Low Temp. Phys.* **36**, 1064 (2010)].
14. O. Tegus, *Novel Materials for Magnetic Refrigeration: Ph.D. Thesis*, Amsterdam (2003), p. 118.

Theoretical consideration of magnetic phase formation in $\text{MnFeAs}_y\text{P}_{1-y}$ and $\text{Mn}_{2-x}\text{Fe}_x\text{As}_{0.5}\text{P}_{0.5}$ systems in collective electron model

V.I. Valkov, A.V. Golovchan, and D.V. Varyukhin

The experimental magnetic field dependences of magnetization in isostructural systems $\text{MnFeAs}_y\text{P}_{1-y}$ ($0.2 \leq y \leq 0.66$) and $\text{Mn}_{2-x}\text{Fe}_x\text{As}_{0.5}\text{P}_{0.5}$ ($0.5 \leq x \leq 1.1$) are analysed by using the results of calculations from the first principles and the model approach. It is shown that the basis of the electronic mechanism of changing the type of magnetic phases in the system $\text{Mn}_{2-x}\text{Fe}_x\text{As}_{0.5}\text{P}_{0.5}$ with cationic substitution is the change in the filling of the d -band. In the system $\text{MnFeAs}_y\text{P}_{1-y}$ with anionic substitution the destabilization of the ferromagnetic phase and the occurrence of an antiferromagnetic one with decreasing the arsenic concentration can be caused by a change of the width of density of electronic states, owing to a considerable reduction of the unit-cell volume.

PACS: 71.20.Be Transition metals and alloys;
75.50.Ee Antiferromagnetics;
75.30.Fv Spin-density waves.

Keywords: antiferromagnetics, spin-density waves, electronic structure, density of electronic states