

Электронная структура и ферромагнитное поведение сплавов $Mn_{1-x}A_xAs_{1-y}B_y$

А.В. Головчан, И.Ф. Грибанов

Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины
ул. Р. Люксембург, 72, г. Донецк, 83114, Украина
E-mail: golovchan1@yandex.ru

Статья поступила в редакцию 30 мая 2008 г., после переработки 10 июля 2008 г.

Проведено систематическое исследование из первых принципов влияния катионного и анионного замещения на электронную структуру и локальные магнитные характеристики ферромагнитного MnAs. Показано, что большинство рассмотренных легирующих элементов, потенциально пригодных для модификации MnAs как рабочего материала магнитных рефрижераторов, приводят к уменьшению величины ферромагнитного момента. Но существуют варианты анионного замещения (например, замещение As на S и Se), при которых магнитный момент увеличивается.

Проведено систематичне дослідження з перших принципів впливу катіонного й аніонного заміщення на електронну структуру й локальні магнітні характеристики феромагнітного MnAs. Показано, що більшість розглянутих легуючих елементів, потенційно придатних для модифікації MnAs як робочого матеріалу магнітних рефрижераторів, приводять до зменшення величини феромагнітного моменту. Однак існують варіанти аніонного заміщення (наприклад, заміщення As на S і Se), при яких магнітний момент збільшується.

PACS: 71.20.Be Переходные металлы и сплавы.

Ключевые слова: электронная структура, анионное и катионное замещение, магнитное охлаждение, MnAs.

1. Введение

В последнее время магнитное охлаждение, основанное на магнитокалорическом эффекте (МКЭ), рассматривается как реальная альтернатива пароконпрессионным системам для работы в широкой области температур, включая комнатные. Это обусловлено более высокой энергетической эффективностью и сравнительной экологической чистотой магнитных рефрижераторов. Среди материалов, перспективных в качестве рабочих тел для магнитных рефрижераторов, арсенид марганца — один из наиболее привлекательных благодаря большому скачку энтропии, который сопутствует индуцированному магнитным полем фазовому переходу I рода из парамагнитного (ПМ) в ферромагнитное (ФМ) состояние вблизи точки Кюри $T_C = 318$ К ($\Delta S \approx -40$ Дж/(К·кг) при изменении магнитного поля H от 0 до 5 Тл (положительный МКЭ) [1]). Как известно [2], и спонтанные, и индуцированные магнитным полем переходы ПМ–ФМ в близком к стехиометрическому MnAs происходят с изменением

типа кристаллической структуры $B31 \rightarrow B8_1$ и сопровождаются большим гистерезисом (температурным или полевым), что мало приемлемо для практического использования. Проблема может быть решена путем подбора подходящего катионного или анионного замещения, обеспечивающего сохранение или небольшое увеличение параметров решетки $B8_1$. В противном случае при легировании в низкотемпературной области стабилизируется структура $B31$, что приводит к подавлению «высокоспинового» ферромагнитного состояния и исчезновению интересующего нас перехода ПМ–ФМ [1,2]. Выбор оптимального замещения является нетривиальной задачей из-за необходимости одновременного удовлетворения нескольким условиям: уменьшение гистерезиса перехода, сохранение или увеличение скачка намагниченности и высокой скорости ее изменения при переходе ПМ–ФМ, получение такого перехода в нужном диапазоне температур. Для поиска оптимального легирования арсенида марганца следует опираться на теоретические

представления, учитывающие изменение электронной структуры этого материала при легировании. В литературе имеется достаточно большое количество работ, посвященных расчетам электронной структуры бинарного MnAs (работы [3,4] и ссылки в них). Однако расчетам сплавов на основе MnAs, обладающих никель-арсенидной структурой, внимание практически не уделялось. В данной работе проведено систематическое изучение из первых принципов влияния анионного и катионного замещений, а также вариации параметров кристаллической решетки на электронную структуру и локальные магнитные характеристики ферромагнитного арсенида марганца со структурой $B8_1$.

2. Детали расчета

Расчеты электронной структуры и поведения локальных и полного магнитных моментов в MnAs при различных вариантах катионного и анионного замещения проведены полностью релятивистским ККР-ПКП методом (пакет программ SPRKKR [5]) для основного ферромагнитного состояния. Для кристаллического потенциала использовалось приближение атомных сфер. Обменно-корреляционная энергия вычислялась в приближении локальной плотности без учета градиентных поправок [6]. Базовые параметры кристаллической решетки взяты из эксперимента (никель-арсенидная гексагональная структура типа $B8_1$, группа симметрии $R6_3/mmc$, $a = 3,730 \text{ \AA}$, $c = 5,665 \text{ \AA}$, $c/a = 1,5188$. Атомы Mn занимают позиции типа $2a(0,0,0)$, атомы As — $2c(1/3,2/3,1/4)$. В структуре также имеются междоузлия (позиции $2d(1/3,2/3,3/4)$), в которых могут находиться избыточные атомы катионов [7]. Соответствующие этим параметрам парциальные плотности электронных состояний показаны на рис. 1. Нижние заполненные зоны содержат $4s$ -состояния As. Зона проводимости расположена выше $E = 0,1$ Ридб и образована в основном $3d$ -состояниями Mn и $4p$ -состояниями As, что указывает на сильную p - d -гибридизацию в исследуемой системе. Такого типа гибридные состояния присутствуют также вблизи уровня Ферми, являясь важной особенностью подобных материалов, влияющей на обменное расщепление $3d$ -состояний Mn. В целом, электронная структура характерна для пниктидов Mn и аналогична полученным в других работах (см., например, [8]). Рассчитанный магнитный момент атомов марганца $M_{Mn} = 3,36 \mu_B$, общий магнитный момент в расчете на формульную единицу $M_{MnAs} = 3,14 \mu_B$. Для сравнения, в [8] получены значения $M_{Mn} = 3,32 \mu_B$, $M_{MnAs} = 3,22 \mu_B$, а эксперимент (нейтронография) дает $M_{Mn} = (3,3 \pm 0,1) \mu_B$ при $T = 4,2 \text{ K}$ [9]. Как видим, согласие с экспериментом в обоих случаях вполне удовлетворительное.

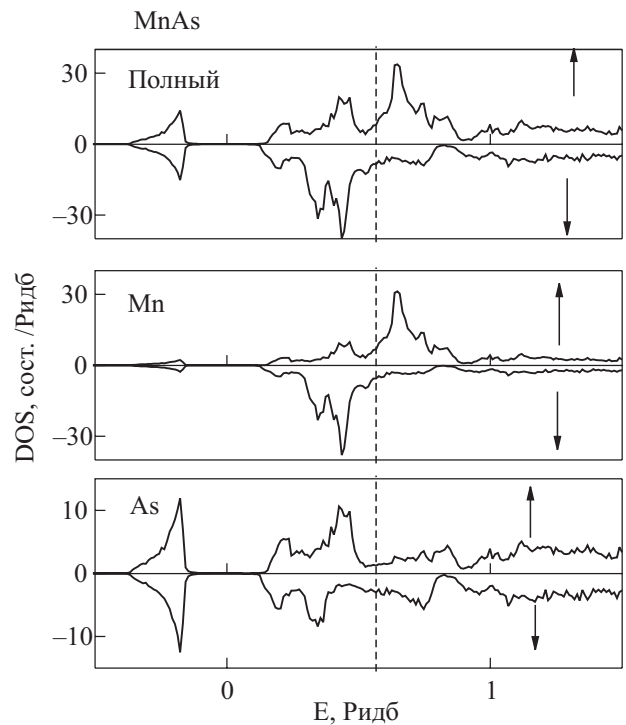


Рис. 1. Плотность электронных состояний MnAs. Уровень Ферми отмечен пунктиром.

3. Результаты и их обсуждение

3.1. Вариация параметров решетки

Влияние изменения параметров решетки на величины локальных и общего магнитных моментов арсенида марганца показано на рис. 2. В соответствии с результатами других авторов (см., например, [10]) наблюдается увеличение M_{Mn} и общего магнитного момента элементарной ячейки M_{total} при расширении решетки с явно выраженной тенденцией к насыщению. Величину момента насыщения $M_{Mn} \approx 4 \mu_B$ можно объяснить переносом заряда от Mn к As для заполнения электроотрицательной $4p$ -оболочки последнего. Остающиеся четыре валентных электрона атомов Mn формируют в соответствии с правилом Хунда магнитный момент $4 \mu_B$. При стартовых параметрах решетки имеет место только частичный зарядовый перенос из-за сильного p - d -взаимодействия, которое приводит также к большой отрицательной поляризации анионов ($-0,23 \pm 0,05 \mu_B$, нейтронография [11]). Расширение решетки ведет к уменьшению p - d -гибридизации и росту степени ионности системы. Заметим, что результаты, полученные для сжатой решетки, являются гипотетическими, поскольку фаза $B8_1$ (ФМ) уже при небольшом сжатии становится нестабильной.

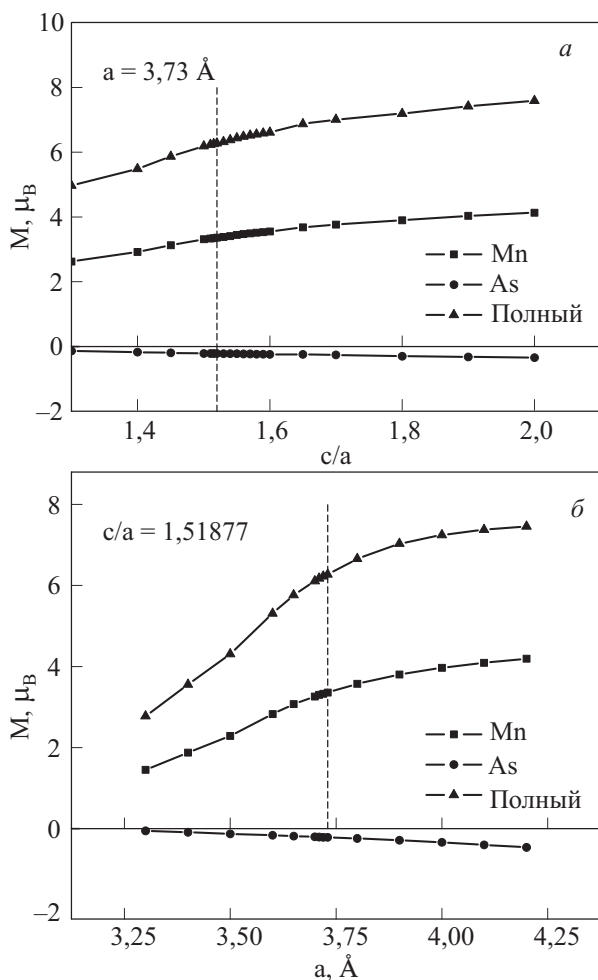


Рис. 2. Влияние изменения параметров решетки на магнитные моменты. Стартовые параметры отмечены пунктиром.

3.2. Катионные замещения

В данной работе мы ограничились рассмотрением $3d$ -переходных металлов в качестве элементов, замещающих атомы Mn в MnAs. Кроме того, проанализирован случай возникновения катионных вакансий. Как известно [2,12], при легировании MnAs большинство $3d$ -металлов вызывают сжатие кристаллической решетки и, как следствие, потерю устойчивости ферромагнитной $B8_1$ -фазы, стабилизацию кристаллической структуры $B31$ и магнитных фаз с «низкоспиновым» состоянием атомов марганца. Эксперименты показывают, что по мере приближения к границе устойчивости $B8_1$ -фазы (при наложении давления или легировании) наблюдается резкое увеличение скачка энтропии ΔS при индуцированном магнитным полем фазовом переходе I рода ПМ–ФМ, которое коррелирует с увеличением скачка объема почти на порядок. Так, при давлении $P = 2,23$ кбар для изменения магнитного поля от 0 до 5 Тл максимальное изменение энтропии $\Delta S \approx -270$ Дж/(кг·К), тогда как при $P = 0$ $\Delta S \approx -40$ Дж/(кг·К) [13]. Аналогично, при замещении

0,3% Mn на Cu скачок энтропии возрастает до $\Delta S \approx -170$ Дж/(кг·К) [14]. Такое поведение сопровождается увеличением гистерезиса спонтанного и индуцированного магнитным полем переходов ПМ–ФМ и обусловлено сильной связью между магнитной и решеточной подсистемами. Наличие больших температурного и полевого гистерезисов при фазовом переходе I рода препятствует использованию материала в качестве рабочего тела в магнитных рефрижераторах.

Как известно, уменьшение указанных гистерезисов в арсениде марганца имеет место при расширении кристаллической решетки [1,2]. Для рассматриваемых сплавов $Mn_{1-x}A_xAs$ (A — $3d$ -переходный металл) увеличение объема элементарной ячейки с ростом x реализуется только в случае $A = Ti$ [15]. При этом ферромагнитная фаза со структурой $B8_1$ сохраняется при достаточно больших x . Мы провели расчеты электронной структуры и магнитных характеристик сплавов $Mn_{1-x}Ti_xAs$ при фиксированных (базовых) параметрах решетки. Результаты, касающиеся поведения локальных магнитных моментов атомов и полного момента элементарной ячейки, приведены на рис. 3. Тут же для сравнения даны аналогичные результаты для случаев замещения атомов Mn вакансиями (Vc) или атомами Cu. Видно, что увеличение концентрации и Ti, и Cu, и Vc (Mn) приводит к уменьшению общего магнитного момента элементарной ячейки M_{total} , при этом наличие атомов Ti практически не влияет на локальный магнитный момент оставшихся атомов Mn, тогда как вакансии и атомы меди заметно подавляют его и в большей степени воздействуют на общий магнитный момент. Спиновая поляризация атомов As ведет себя в этих двух случаях с ростом x по-разному, уменьшаясь для $A = Ti$ и увеличиваясь для $A = Vc$ (Mn). Из рис. 3 следует, что в $Mn_{1-x}Ti_xAs$ уменьшение M_{total} с ростом x обусловлено, главным образом, уменьшением количества магнитоактивных атомов в кристалле.

Аналогичные расчеты и сопоставление с экспериментом проведены для системы $Mn_{1-x}Ti_xAs$ при параметрах решетки, взятых из эксперимента [15]. Результаты приведены на рис. 4, в нижней части которого даны экспериментальные зависимости параметров решетки от x . Видно, что в рассматриваемом диапазоне концентраций M_{total} с ростом x уменьшается линейно и для $x = 0,1$ $\Delta M_{total} = -0,6 \mu_B$ ($\Delta M_{MnAs} = -0,3 \mu_B$). Эксперимент дает $\Delta M_{MnAs} = -0,4 \mu_B$ (магнитные измерения [2]). Сравнение рис. 3 и 4 показывает, что качественное различие наблюдается только для атомов Ti. Оставаясь очень малой, спиновая поляризация в первом случае растет с ростом x , во втором — уменьшается. В целом учет вариации параметров решетки в данном случае не оказывает заметного влияния на рассматриваемые магнитные характеристики.

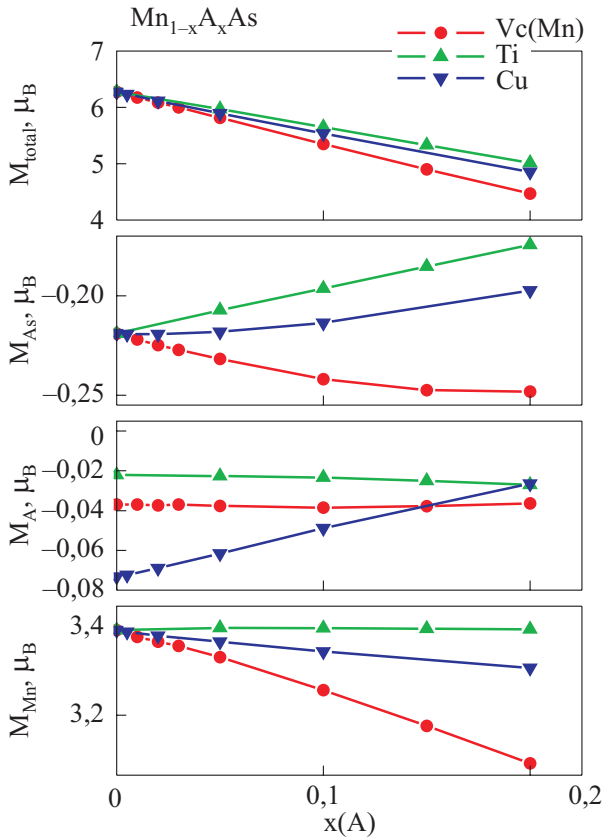


Рис. 3. Влияние катионного замещения на магнитные моменты.

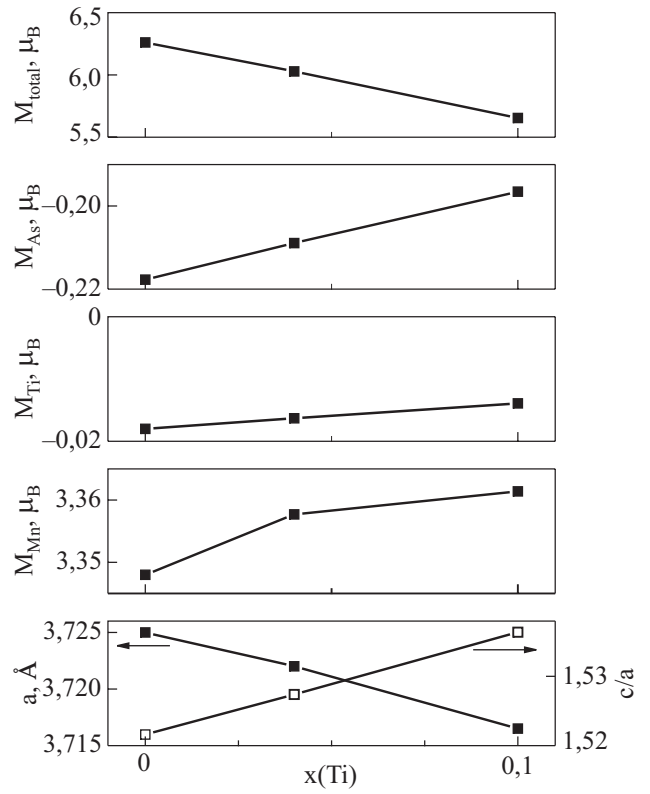


Рис. 4. Рассчитанные концентрационные зависимости магнитных моментов в системе $Mn_{1-x}Ti_xAs$ для экспериментальных параметров решетки.

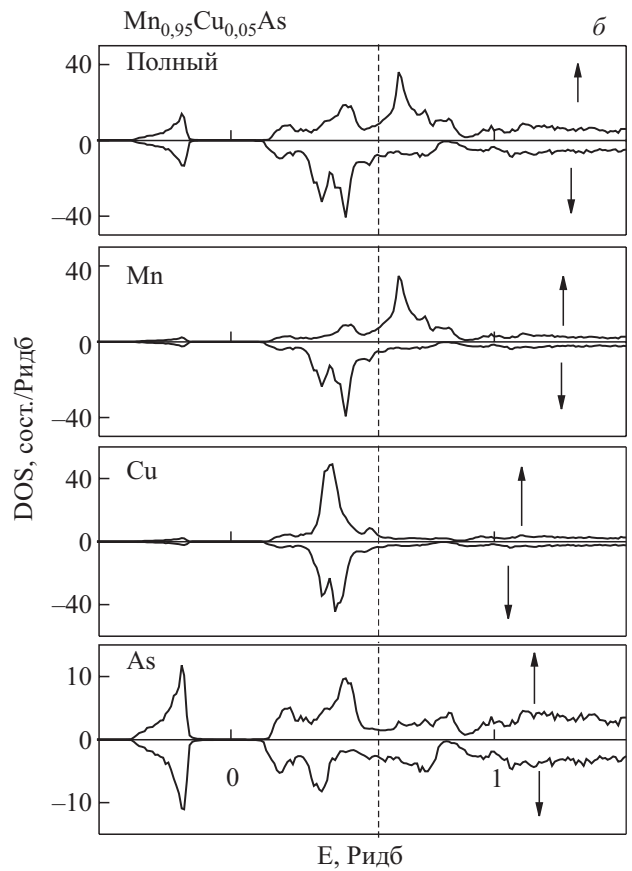
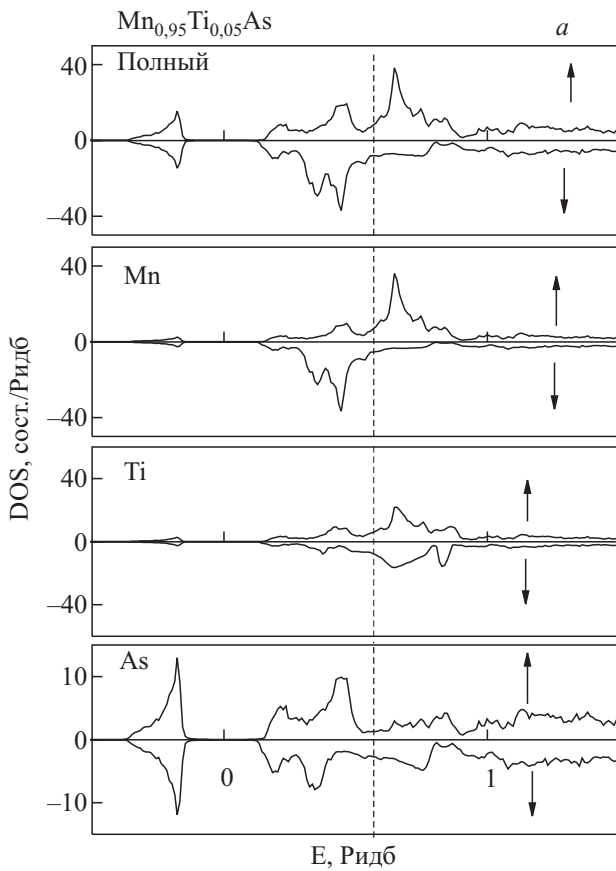


Рис. 5. Влияние катионного легирования на электронную структуру MnAs: легирование титаном (а), медью (б). Уровень Ферми отмечен пунктиром.

На рис. 5 показано влияние рассмотренного выше катионного замещения в MnAs на парциальные плотности электронных состояний. Видно, что состояния меди образуют довольно узкую зону и лежат, в основном, ниже уровня Ферми, тогда как зона, сформированная состояниями Ti, существенно шире и дает заметный вклад в общую плотность состояний на уровне Ферми.

В заключение подчеркнем, что замещение атомов Mn в арсениде марганца 3d-переходными металлами характеризуется тенденцией к уменьшению общего магнитного момента элементарной ячейки с ростом концентрации замещающего элемента.

3.3. Анионные замещения

В качестве анионных замещающих элементов выбраны некоторые элементы V и VI групп периодической таблицы, которые, судя по данным литературы, могут обеспечивать выполнение перечисленных выше условий рационального легирования MnAs. На рис. 6 представлены некоторые результаты расчетов, проведенных при фиксированных (базовых) параметрах решетки. Установлено, что часть из рассмотренных элементов с ростом концентрации у немного уменьшает магнитные моменты катиона и элементарной ячейки (это относится, в частности, к сурьме, выбранной для модифицирования арсенида марганца при экспериментальном исследовании МКЭ в нем [1]). Однако Se и S, замещая As в решетке MnAs, приводят к их заметному увеличению. Еще больший рост наблюдается при образовании вакансий в подрешетке As, но на практике такая ситуация, по-видимому, не реализуема, поскольку синтез MnAs с избытком Mn, скорее всего, приведет к выделению свободного металла на границах кристаллических зерен и на поверхности образца. Другая возможность, связанная с внедрением избыточных атомов Mn в тригонально-бипирамидальные междоузлия никель-арсенидной структуры (по аналогии с $Mn_{1+\delta}Sb$), маловероятна из-за сравнительно небольшого объема указанных междоузлий. Тем не менее такая возможность была проанализирована и получено, что наличие сверхстехиометрических атомов марганца в решетке приводит к уменьшению магнитных моментов M_{Mn} в основных катионных позициях и полного момента элементарной ячейки MnAs. Следует также отметить, что образование вакансий в подрешетке As должно вызывать сжатие решетки и подавление фазы $B8_1$ (ФМ). Заметим, что во всех случаях анионного замещения отрицательная спиновая поляризация атомов As уменьшается.

Для проверки корректности используемого подхода проведены расчеты для изоструктурных сплавов MnA_8Sb ($A = Cr, Mn, Fe, Co$) при параметрах решетки,

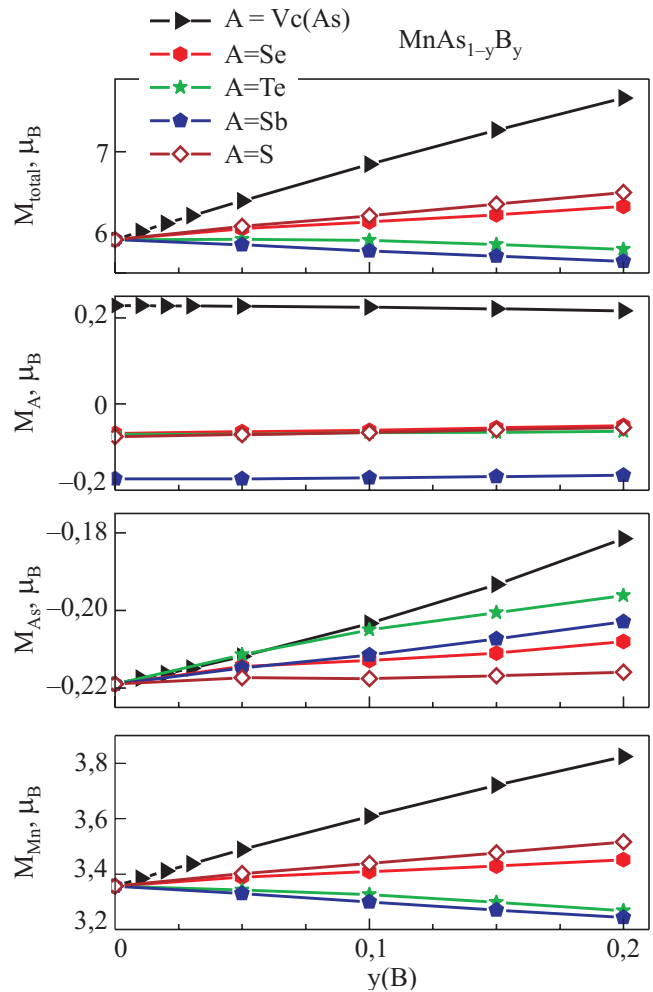


Рис. 6. Влияние анионного замещения на магнитные моменты.

взятых из эксперимента [16]. Для этих сплавов имеются данные нейтронографии, показывающие, что избыточные катионы располагаются в междоузлиях, причем атомы Cr и Mn в этих позициях не имеют магнитного момента, а атомы Fe и Co имеют магнитный момент $0,84 \mu_B$ [16]. Результаты расчетов и их сравнение с экспериментом приведены на рис. 7. Заметим, что во всех случаях увеличение концентрации δ ведет к увеличению параметра a гексагональной решетки и уменьшению c , так что объем элементарной ячейки немного растет, а c/a падает. Как видим, внедрение избыточных атомов в междоузлия приводит к уменьшению магнитных моментов Mn в основных позициях и уменьшению спиновой поляризации атомов Sb. Магнитные моменты атомов в междоузлиях во всех случаях близки к нулю (экспериментальная ситуация для $A = Fe$ и Co не воспроизводится). Расхождение рассчитанных величин локальных магнитных моментов примесей с экспериментальными данными, возможно, вызвано тем, что в расчете не учитывалось внутриатомное кулоновское отталкивание, которое в этом

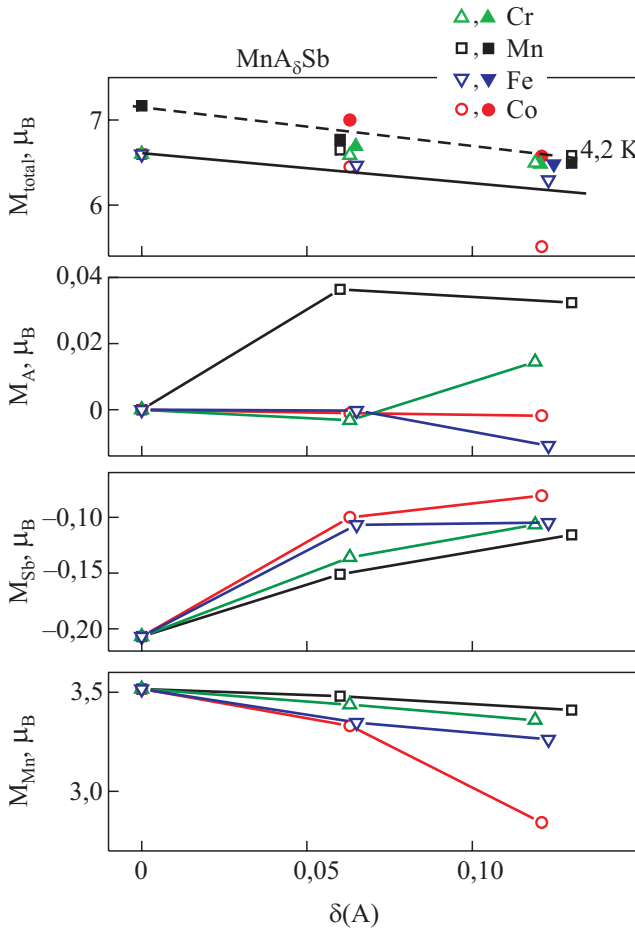


Рис. 7. Влияние концентрации избыточных катионов на величину магнитных моментов. Пустые значки — расчет, заполненные — эксперимент; пунктир — эксперимент.

случае, по-видимому, играет существенную роль. Тем не менее рассчитанное поведение полного магнитного момента элементарной ячейки достаточно хорошо согласуется с экспериментом.

Таким образом, проведенный анализ показал, что халькогениды S и Se могут обеспечить рациональное легирование MnAs. Однако в литературе имеются сведения о малой растворимости указанных элементов в арсениде марганца [13]. В связи с этим мы проанализировали возможность образования сплава $MnAs_{1-y}Se_y$ ($0 \leq y \leq 0,2$) со структурой $B8_1$ для случая фиксированных параметров кристаллической решетки и с учетом ее возможного расширения при замещении мышьяка селеном. Мы исходили из кристаллографических параметров гексагональных фаз, реализующихся при низких температурах в MnAs и MnSe [17] и считали, что в сплавах $MnAs_{1-y}Se_y$ эти параметры изменяются линейно в зависимости от концентрации y . Заметим, что при температуре выше ≈ 270 К MnSe имеет кристаллическую структуру типа NaCl [17].

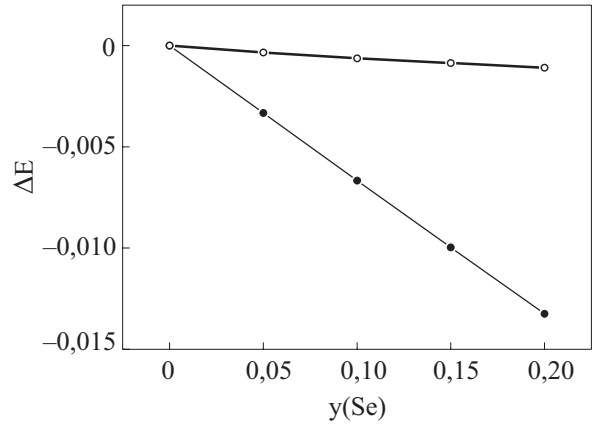


Рис. 8. Энергия образования сплава $MnAs_{1-y}Se_y$ при фиксированных (●) и линейно изменяющихся (○) параметрах гексагональной кристаллической решетки.

Следуя [18], для нескольких значений y была рассчитана энергия образования сплава ΔE :

$$\Delta E = E(MnAs_{1-y}Se_y) - (1-y)E(MnAs) - yE(MnSe),$$

где $E(MnAs_{1-y}Se_y)$ — полная энергия сплава, $E(MnAs)$ — полная энергия MnAs со структурой $B8_1$, $E(MnSe)$ — полная энергия MnSe со структурой NaCl (параметры кристаллической решетки взяты из [17] при 300 К). Все энергии берутся в расчете на формульную единицу.

Результаты приведены на рис. 8. Как видим, при фиксированных параметрах кристаллической решетки образование сплава выгоднее, чем существование двухфазной системы. Однако учет расширения кристаллической решетки значительно уменьшает выигрыш в энергии при образовании сплава и делает его малым в сравнении с энергией kT , соответствующей температуре спекания. Поэтому получение сплавов $MnAs_{1-y}Se_y$ стандартным методом порошковой металлургии представляется проблематичным, что согласуется с [13] и подтверждается предварительными результатами проведенных нами рентгенодифракционных исследований сплавов $MnAs_{1-y}Se_y$ ($0 \leq y \leq 0,2$), выявивших двухфазность полученных спеканием образцов. Исправить ситуацию, по-видимому, можно с помощью альтернативных методов получения образцов, например, методом высокоскоростной закалки из жидкой фазы, обеспечивающей гомогенное распределение элементов.

4. Заключение

Проведено систематическое *ab initio* исследование влияния легирования на электронную структуру и некоторые магнитные характеристики арсенида марганца. Из сравнения полученных результатов с имеющи-

мися в литературе экспериментальными данными следует, что используемый метод позволяет достаточно корректно анализировать поведение магнитных моментов в сплавах замещения на основе MnAs в зависимости от концентрации замещающих элементов и изменения параметров решетки. Проведенный анализ показал, что большинство рассмотренных легирующих элементов, потенциально пригодных для модификации MnAs как рабочего материала магнитных рефрижераторов, приводят к уменьшению величины общего момента ФМ фазы. Тем не менее существует несколько вариантов анионного замещения (например, S, Se), позволяющих этот момент увеличить, что может представлять интерес для практики.

Вопрос экспериментальной реализации указанных вариантов требует специального изучения, эксперименты указывают на малую растворимость халькогенидов (S, Se) в MnAs [14].

Работа выполнена в рамках исследований по проекту №14.1/024 ГФФИ Украины.

1. H. Wada and Y. Tanabe, *Appl. Phys. Lett.* **79**, 3302 (2001).
2. Э.А. Завадский, В.И. Вальков, *Магнитные фазовые переходы*, Наукова Думка, Киев (1980).
3. M.-F. Li, T. Ariurumi, K. Koyangi, and S. Suzuki, *Jpn. J. Appl. Phys.* **46**, 3455 (2007).
4. I. Rungger and S. Sanvito, *Phys. Rev.* **B74**, 024429 (2006).
5. 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. Dreysse (ed.), *Lecture Notes in Physics*, vol. 535, p. 191, Springer, Berlin.
6. S.H. Vosko, L. Wilk, and M. Nusair, *Can. J. Phys.* **58**, 1200 (1980).
7. A.F. Andresen, H. Fjellvag, and B. Lebech, *J. Magn. Mater.* **43**, 158 (1984).
8. L.M. Sandratskii and E. Sasioglu, *Phys. Rev.* **B74**, 214422 (2006).
9. A. Zieba, K. Selte, A. Kjekshus, and A.F. Andresen, *Acta Chem. Scand.* **A32**, 173 (1978).
10. S. Sanvito and N.A. Hill, *arXiv:cond-mat/0004184*.

11. Y. Yamaguchi and H. Watanabe, *J. Magn. Mater.* **31–34**, 619 (1983).
12. K. Selte, A. Kjekshus, A.F. Andresen, and A. Zieba, *J. Phys. Chem. Solids* **38**, 719 (1977).
13. S. Gama, A.A. Coelho, A. de Campos, A.M.G. Carvalho, F.C.G. Gandra, P. von Ranke, and N.A. de Oliveira, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 237202 (2004).
14. D.L. Rocco, A. de Campos, A.M.G. Carvalho, L. Caron, A.A. Coelho, S. Gama, F.C.G. Gandra, A.O. dos Santos, L.P. Cardoso, P.J. von Ranke, and N.A. de Oliveira, *Appl. Phys. Lett.* **90**, 242507 (2007).
15. A. Zieba, R. Zach, H. Fjellvag, and A. Kjekshus, *J. Phys. Chem. Solids* **48**, 79 (1987).
16. Y. Yamaguchi and H. Watanabe, *J. Phys. Soc. Jpn.* **46**, 1138 (1979).
17. J.B.C. Efreem D'Sa, P.A. Bhohe, K.R. Priolkar, A. Das, P.S.R. Krishna, P.R. Sarode, and R.B. Prabhu, *Pramana* **63**, 227 (2004).
18. В.И. Анисимов, В.П. Антропов, В.А. Губанов и др., *Электронная структура примесей и дефектов в переходных металлах, их сплавах и соединениях*, Наука, Москва (1989).

Electronic structure and ferromagnetic behavior of $Mn_{1-x}A_xAs_{1-y}B_y$ alloys

A.V. Golovchan and I.F. Gribanov

Systematic *ab initio* investigation of doping influence on electronic structure and local magnetic moments of ferromagnetic MnAs is carried out. It is shown that the majority of the substitutional elements, considered, that are potentially suitable for modification of MnAs as a working material of magnetic refrigerators, cause the ferromagnetic moment to decrease. There are variants of anionic substitution (for example, substitution of S and Se for As) where the magnetic moment grows.

PACS: 71.20.Be Transition metals and alloys.

Keywords: electronic structure, anionic and cationic substitution, magnetic refrigeration, MnAs.