

Неколлинеарные ферримагнитные фазы в системе $\text{Fe}_{2-x}\text{Mn}_x\text{As}$

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: valkov@dpms.fti.ac.donetsk.ua

²Донецкий национальный университет, ул. Университетская, 24, г. Донецк, 83055, Украина

Статья поступила в редакцию 22 июня 2012 г., после переработки 13 августа 2012 г.

В рамках модельного подхода, использующего полученную из *ab initio* расчетов информацию о числе *d*-электронов и форме плотности их электронных состояний, рассмотрены механизмы стабилизации неколлинеарных магнитоупорядоченных фаз, наблюдаемых внутри интервала $1,19 \leq x \leq 1,365$ в системе $\text{Fe}_{2-x}\text{Mn}_x\text{As}$. Выяснено, что энергетическая стабильность неколлинеарных структур и род фазовых переходов порядок–порядок обусловлены электронным заполнением *d*-зоны и формой плотности *d*-электронных состояний, зависящих от содержания марганца. Показано, что барические особенности спонтанных и индуцированных магнитным полем переходов порядок–порядок связаны с характером перенормировок электронной структуры под давлением.

У рамках модельного підходу, що використовує отриману з *ab initio* розрахунків інформацію про число *d*-електронів та форму щільності їх електронних станів, розглянуто механізми стабілізації неколінеарних магнитоупорядкованих фаз, які спостерігаються усередині інтервалу $1,19 \leq x \leq 1,365$ в системі $\text{Fe}_{2-x}\text{Mn}_x\text{As}$. З'ясовано, що енергетична стабільність неколінеарних структур і рід фазових переходів порядок–порядок обумовлені електронним заповненням *d*-зони і формою щільності *d*-електронних станів, які залежать від вмісту марганцю. Показано, що баричні особливості спонтанних і індукованих магнітним полем переходів порядок–порядок пов'язані з характером перенормувань електронної структури під тиском.

PACS: 71.20.Be Переходные металлы и сплавы;
75.50.Ee Антиферромагнетики;
75.50.Gg Ферримагнетики;
75.10.Lp Зонные и коллективизированные модели.

Ключевые слова: антиферромагнетики, ферримагнетики, электронная структура, плотность электронных состояний.

1. Введение

Особое место системы $\text{Fe}_{2-x}\text{Mn}_x\text{As}$ среди множества антиферромагнитных (AF) пниктидов переходных металлов определяется реализацией в области $1,19 < x \leq 1,365$ магнитного фазового перехода порядок–порядок, в результате которого низкотемпературная фаза антиферромагнитных соединений рассматриваемой системы приобретает спонтанную намагниченность [1,2] (рис. 1). Подобный результат, нарушающий интуитивные представления об образовании основного магнитоупорядоченного состояния как антиферромагнитного при смешивании двух антиферромагнитных соединений, может быть обусловлен конкуренцией между спиновыми по-

ляризациями *d*-состояний Mn_I и Fe_I , находящихся в позициях с тетраэдрическим окружением мышьяка. Эта конкуренция является причиной формирования низкотемпературной слабоферримагнитной фазы LFi_1 (low-ferrimagnetic) как неколлинеарной (скошенной) структуры [3]. В скошенной ферримагнитной фазе LFi_1 с одной стороны сохраняются антиферромагнитные характеристики исходных антиферромагнитных соединений Fe_2As , MnFeAs , Mn_2As , с другой — появляется макроскопический некомпенсированный магнитный момент, свойственный ферримагнитному состоянию.

В работе [4] нами проведены расчеты из первых принципов электронной структуры коллинеарных магнитоупорядоченных состояний соединения $\text{Fe}_{0,69}\text{Mn}_{1,31}\text{As}$

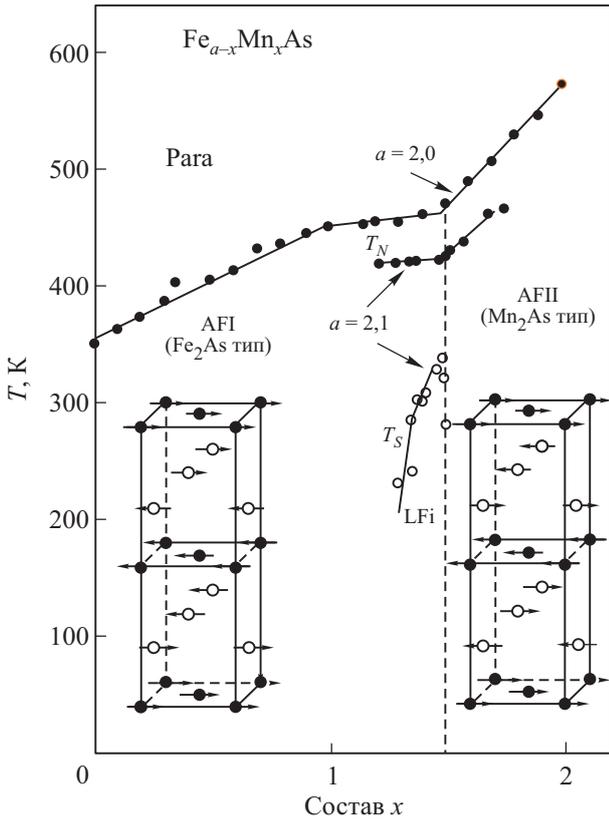


Рис. 1. Магнитная фазовая диаграмма системы $Fe_{2-x}Mn_xAs$ [2].

при различных видах гидростатического и одноосного давлений. При этом в рамках модельного подхода проведен качественный анализ каскада индуцированных магнитным полем фазовых переходов AF–LFI₁–LFI₂.

Особенность настоящей работы заключается в анализе не только условий появления скошенных LFI₁, LFI₂ фаз в ограниченном интервале концентраций Mn ($1,19 \leq x \leq 1,365$), но и в обосновании уменьшения величины спонтанной намагниченности и изменения рода переходов порядок–порядок от первого до второго при увеличении содержания марганца внутри этого интервала. В рамках модельного подхода вскрывается связь между особенностями поведения скошенных фаз под давлением и изменениями характеристик электронной структуры системы $Fe_{2-x}Mn_xAs$ вследствие барических деформаций решетки.

При этом в отличие от результатов [4], приведенных в относительных единицах, результаты настоящей работы оценены в реальных единицах измерения магнитной индукции B , магнитного момента M и энергии E .

2. Экспериментальные сведения

Приведем наиболее важные для нашего рассмотрения факты, известные из литературных данных.

1. Ограниченный по концентрации диапазон существования спонтанной низкотемпературной слабоферромагнитной LFI₁ фазы [1,2] (рис. 1).

2. Различие в роде спонтанных и индуцированных магнитным полем переходов из антиферромагнитного в слабоферромагнитное состояние на противоположных концах рассматриваемого диапазона концентраций марганца [2].

3. Существование обратимых индуцированных магнитным полем переходов между скошенными фазами LFI₁–LFI₂ [5,6], которые сопровождаются существенным увеличением намагниченности образцов.

4. Особенности смещений границ спонтанных и индуцированных переходов AF–LFI₁ при действии различного типа одноосных давлений [7] (рис. 3).

Приведенные на рис. 2 зависимости показывают, что по мере увеличения концентрации Mn в области существования фазы LFI₁ для систем $Fe_{2,1-x}Mn_xAs$ (рис. 2(a)) и $Fe_{2-x}Mn_xAs$ (рис. 2(б)) величины спонтанного магнитного момента m слабоферромагнитной фазы уменьшаются, а значения магнитного момента индуцированной сильным магнитным полем фазы LFI₂ возрастают. При этом, согласно рис. 2(в), m не дости-

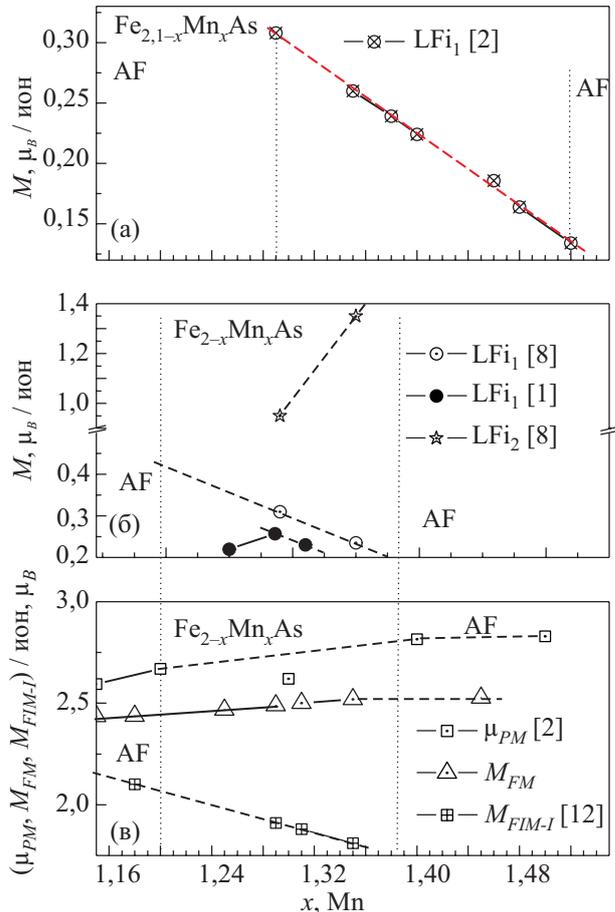


Рис. 2. Зависимости экспериментальных M , μ и вычисленных из первых принципов M_{FM} , M_{FIM-I} магнитных моментов систем $Fe_{2-x}Mn_xAs$ и $Fe_{2,1-x}Mn_xAs$ от содержания марганца: значения M взяты из данных [2] (а); значения M взяты из данных [1] и измерений полевых зависимостей намагниченности в [5] (б); μ_{PM} соответствует парамагнитному моменту (в).

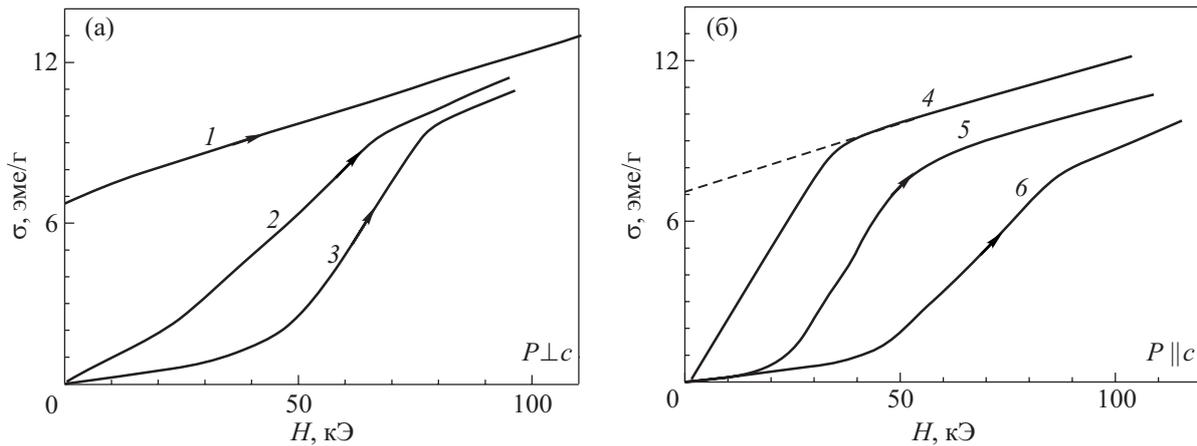


Рис. 3. Полевые зависимости намагничивания монокристаллического образца $\text{Fe}_{0,786}\text{Mn}_{1,414}\text{As}$ ($a = 2,2$) перпендикулярно (а) и вдоль (б) тетрагональной оси c при воздействии одноосного давления. 1, 4 — исходное слабоферромагнитное состояние; 2, 3, 5, 6 — антиферромагнитное состояние; одноосное давление направлено перпендикулярно тетрагональной оси (а); одноосное давление направлено параллельно тетрагональной оси (б). P , кбар: 1, 3, 4, 5 (0,001); 2 (0,52); 6 (0,48). T , К: 1 (321); 2, 3 (343); 4 (313); 5, 6 (331) [7].

гает величин парамагнитного момента μ_{PM} и магнитного момента насыщения коллинеарных ферромагнитной M_{FM} и ферримагнитной M_{FIM-I} фаз. Отметим также, что в образцах, относящихся к началу диапазона концентраций, переходы AF– LFi_1 сопровождаются резкими изменениями объема и параметров решетки c и a [2,8], т.е. являются фазовыми переходами первого рода. Это приводит за пределами нижней границы диапазона к необратимому скачкообразному возникновению состояния LFi_1 при увеличении магнитного поля [9]. Напротив, в конце диапазона величины c и a изменяются плавно [2], и возрастание магнитного поля за границей диапазона справа приводит к плавному обратимому возрастанию намагниченности.

Исследование устойчивости LFi_1 фазы относительно типа одноосного сжатия (рис. 3) обнаружило, что сжатие монокристаллического образца перпендикулярно тетрагональной оси c является стабилизирующим фактором. Согласно рис. 2(а), увеличение давления в этом случае приводит к смещению индуцированных магнитным полем переходов в область меньших полей. Возрастание одноосного давления вдоль оси c (рис. 3(б)) смещает кривую намагничивания в область больших полей сильнее аналогичного изменения гидростатического давления [7].

3. Расчеты из первых принципов электронной структуры системы $\text{Fe}_{2-x}\text{Mn}_x\text{As}$

Для *ab initio* расчетов нами использован полностью релятивистский метод ККР-ПКП (пакет программ SPRKKR [10]). В этом пакете расчет электронной структуры проводился в приближении когерентного потенциала для модели неупорядоченного сплава: предпо-

лагалось, что атомы Fe_I и Mn_I распределены хаотически по тетраэдрическим позициям. Постоянные кристаллической решетки для системы $\text{Fe}_{2-x}\text{Mn}_x\text{As}$ взяты из работы [11]. Из результатов предыдущих *ab initio* расчетов электронной структуры коллинеарных магнитоупорядоченных состояний, проведенных в [4,12], следует, что, например для $x = 1,29$, наименьшей энергией обладает антиферромагнитное состояние AF1-1 ($E(\text{AF1-1}) - E(\text{FM}) = -0,00309$ Ридб). Ближайшее по энергии состояние со спонтанной намагниченностью — ферримагнитное типа FIM-I — находится значительно выше по энергии ($E(\text{FIM-I}) - E(\text{FM}) = -0,0006$ Ридб). Таким образом, возникновение спонтанной намагниченности в системе $\text{Fe}_{2-x}\text{Mn}_x\text{As}$, вероятнее всего, обусловлено стабилизацией неколлинеарного ферримагнитного состояния в узком интервале содержания Mn ($1,19 \leq x \leq 1,365$). Предполагается, что выигрыш в энергии состояния LFi_1 по сравнению с AF1-1 возникает в результате конкуренции кинетической и обменной энергий d -электронов, которые по-разному зависят от формы плотности электронных состояний и степени заполнения магнитоактивной зоны. Однако, поскольку в настоящее время прямые расчеты неколлинеарных структур в системе $\text{Fe}_{2-x}\text{Mn}_x\text{As}$ весьма ресурсоемки, для интерпретации приведенных экспериментальных данных будем использовать модель, предложенную в [4]. Модельный подход использует информацию о числе d -электронов и форме их плотности электронных состояний в немагнитной фазе.

На рис. 4 приведены плотности d -электронных состояний как функции энергии для немагнитной фазы $\text{DOS}_{dNM}(E)$ в интервале $1,15 \leq x \leq 1,45$. Эти зависимости рассчитывались при условии $M(\text{Fe}_I) = M(\text{Mn}_I) = M(\text{Mn}_{II}) = M(\text{As}) = 0$ ($M(A)$ — магнитный момент

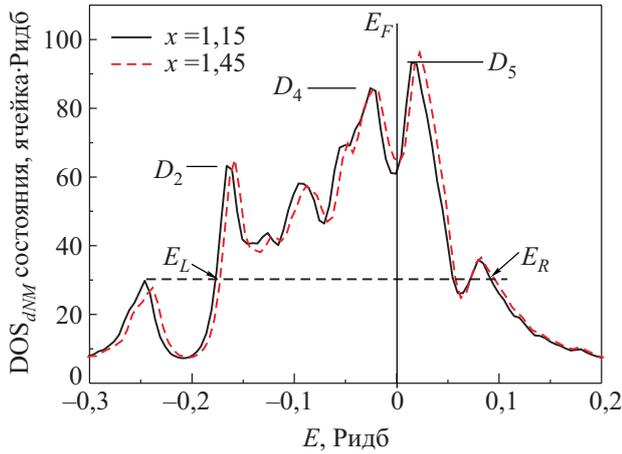


Рис. 4. Плотности d -электронных состояний некоторых соединений системы $\text{Fe}_{2-x}\text{Mn}_x\text{As}$ в немагнитной фазе, приведенные к единому уровню Ферми. Символами E_i , D_j отмечены характерные величины зависимости $\text{DOS}(E)$.

А-го атома) и дают общее представление о форме функций $\text{DOS}_{dNM}(E)$. Особенности изменения их структуры при изменении содержания Mn представлены на рис. 5. Здесь же представлена зависимость числа

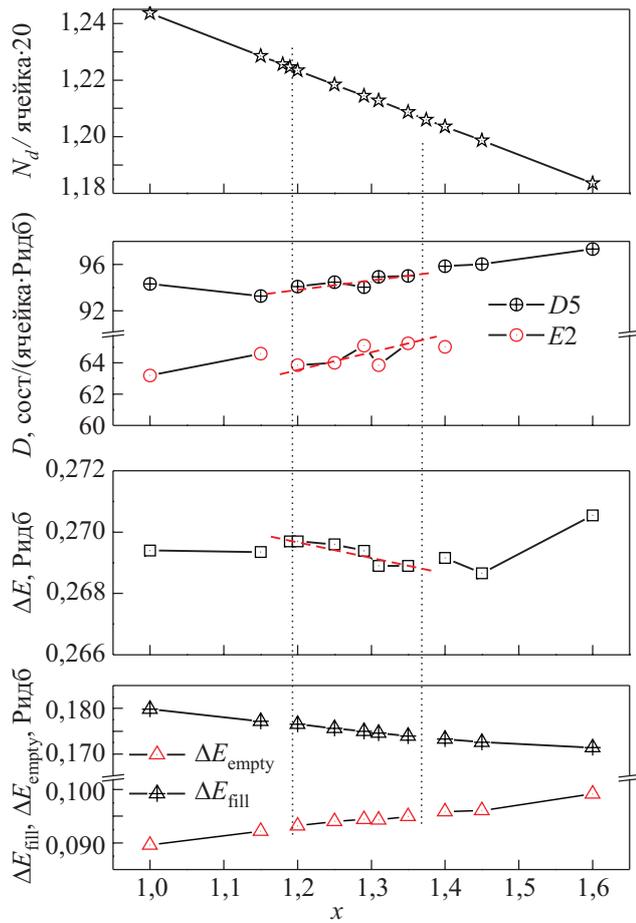


Рис. 5. Изменение электронного заполнения N_d и некоторых характеристик формы плотности электронных состояний DOS_{dNM} при изменении содержания Mn.

d -электронов на состояние $n(x) = N_d(x)/20$ от x , которая позволяет идентифицировать конкретное соединение по электронному заполнению d -зоны. Зависимость $N_d(x)$ рассчитывалась по формуле

$$N_d(x) = [2N_d(\text{Mn}_I)(x-1) + 2N_d(\text{Fe}_I)(2-x)(\text{Fe}_I) + 2N_d(\text{Mn}_{II})], \quad (1)$$

величины $N_d(\text{Mn}_I)$, $N_d(\text{Fe}_I)$, $N_d(\text{Mn}_{II})$ рассчитаны в настоящей работе для параметров кристаллической решетки, взятых из работы [11]. В отличие от нашей работы [4] в (1) мы пренебрегаем вкладами от d -состояний, распределенных вблизи ионов мышьяка $N_d(\text{As})$.

Полагаем, что степень заполнения магнитоактивной зоны в немагнитной фазе N_{dNM} и форма плотности электронных состояний $\text{DOS}_{dNM}(E)$ ответственны за дальнейшее формирование спонтанных и индуцированных магнитным полем скошенных фаз в интервале $1,19 \leq x \leq 1,365$. Изменение указанных выше характеристик при вариации содержания Mn приводит к изменению стабильности и структурных особенностей скошенных фаз, обнаруженных в [3]. К таковым относится угол Θ между ферромагнитной и антиферромагнитной компонентами полного магнитного момента ячейки.

Как видно на рис. 4 и 5, по мере увеличения x происходит такое изменение $\text{DOS}_{dNM}(E)$, что на фоне общего сужения d -зоны $\Delta E = E_R - E_L$ область заполненных состояний ΔE_{fill} сужается, а пустых ΔE_{empty} расширяется по энергии. Эти изменения сопровождаются увеличением высот второго D_2 и пятого D_5 пиков $\text{DOS}_{dNM}(E)$ и уменьшением общего числа d -электронов. На рис. 4 и 5 в качестве эффективной ширины заполненных и пустых состояний $\text{DOS}_{dNM}(E)$ выбраны интервалы энергий $\Delta E_{\text{fill}} = E_F - E_L$ и $\Delta E_{\text{empty}} = E_R - E_F$, измеренные на трети высоты $\text{DOS}_{dNM}(E)$. Интуитивно подобные изменения электронных характеристик вполне объяснимы: замещение части атомов Fe (ионный радиус 0,76 Å) атомами Mn с большим ионным радиусом (0,8 Å) и меньшим числом $3d$ -электронов должно приводить к уменьшению N_d , увеличению объема кристаллической ячейки и, как следствие, сужению d -зоны [13,14].

Исходя из экспериментальных фактов, можно заключить, что сочетание указанных выше параметров в образцах $\text{Fe}_{2-x}\text{Mn}_x\text{As}$ ($1,19 \leq x \leq 1,365$) должно приводить к существованию спонтанных и индуцированных магнитным полем слабоферромагнитных фаз LFi_1 , LFi_2 . С другой стороны, для образцов с $x < 1,19$ и $x > 1,365$ эти параметры таковы, что спонтанное возникновение скошенной фазы LFi_1 становится энергетически невыгодным (по сравнению с AF фазой).

Ab initio расчеты спин-поляризованной электронной структуры $\text{Fe}_{0,69}\text{Mn}_{1,31}\text{As}$ для различных вариантов сжатия элементарной ячейки [4] позволяют построить аналогичные зависимости параметров электронной струк-

туры в немагнитной фазе как функции относительных объемных деформаций $\omega = (V - V_0) / V_0$ (рис. 6).

Предполагается, что всестороннему сжатию соответствует пропорциональное уменьшение параметров ячейки. Сжатие вдоль тетрагональной оси ($P \parallel c$) моделировалось так, чтобы уменьшение параметра c сопровождалось увеличением параметра a при результирующем уменьшении объема; одноосное давление в базисной плоскости ($P \perp c$) моделировалось как равномерное уменьшение параметра a при увеличении параметра c и общем увеличении объема ячейки. В этом случае можно выделить наиболее общие закономерности изменения структуры немагнитной плотности электронных состояний и степени электронного заполнения как реакции на соответствующие типы деформации. Однородное или гидростатическое сжатие ($c/a = \text{const}$, $\omega < 0$) приводит к слабому уменьшению заселенности d -зоны N_d , увеличению параметров ΔE_{fill} , ΔE_{empty} , эффективной ширины d -зоны ΔE и уменьшению высоты пиков $D2$, $D5$ (рис. 6(a)). Сжатие вдоль оси c сильнее уменьшает заселенность d -зоны, сужает область заполненных ($d\Delta E_{\text{fill}}/d\omega < 0$) и расширяет область пустых состояний ($d\Delta E_{\text{empty}}/d\omega > 0$) при общем увеличении ширины зоны ΔE (рис. 6(б)). Одноосная деформация ($P \perp c$), которая приводит к увеличению объема ячейки ($\omega > 0$), сужает область пустых ($d\Delta E_{\text{empty}}/d\omega < 0$) при увеличении ширины области занятых ($d\Delta E_{\text{fill}}/d\omega > 0$) состояний таким образом, что эффективная ширина d -зоны сужается ($d\Delta E/d\omega < 0$). Это сопровождается также увеличением высот пиков $D2$, $D5$ и заселенности d -зоны N_d (рис. 6(в)).

Таким образом, изменения выделенных параметров электронной системы вследствие вариации химическо-

го состава или межатомных расстояний могут лежать в основе механизма изменения стабильности магнитоупорядоченных фаз. Особенности проявления каждого из двух факторов (формы плотности электронных состояний и числа d -электронов) удобно анализировать на качественной модели. С этой целью будем использовать двухузельную модель коллективизированных электронов.

4. Двухузельная модель

В рассматриваемом модельном подходе [4] каждой исходной кристаллохимической ячейке $\text{Fe}_{2-x}\text{Mn}_x\text{As}$, содержащей две формульные единицы (4 магнитных атома, на которые приходится 20 коллективизированных d -состояний), ставится в соответствие двухатомная ячейка j с двумя s -подобными d -состояниями. Тогда в модельной ячейке, включающей два формально различных узла (a, b), ферромагнитную и антиферромагнитную поляризации электронного спектра можно описать пространственно однородными неприводимыми векторами ферромагнетизма M и антиферромагнетизма L , которые выступают в роли параметров магнитного порядка. Векторы $M = \langle \hat{F} \rangle$ и $L = \langle \hat{L} \rangle$, определяющие взаимную ориентацию магнитных моментов в позициях a и b , соответствуют статистическим средним операторов \hat{F}_j и \hat{L}_j по гамильтониану модельной системы (П.1).

В рамках метода функционального интегрирования и статического приближения [4] для жестко сориентированных обменных полей ξ , η при использовании модельной плотности состояний в немагнитной фазе $G_{NM}(E) = G(E(M=L=0))$ рассчитывается свободная энергия $\mathbf{F}(\xi, \eta)$ и находятся решения уравнений со-

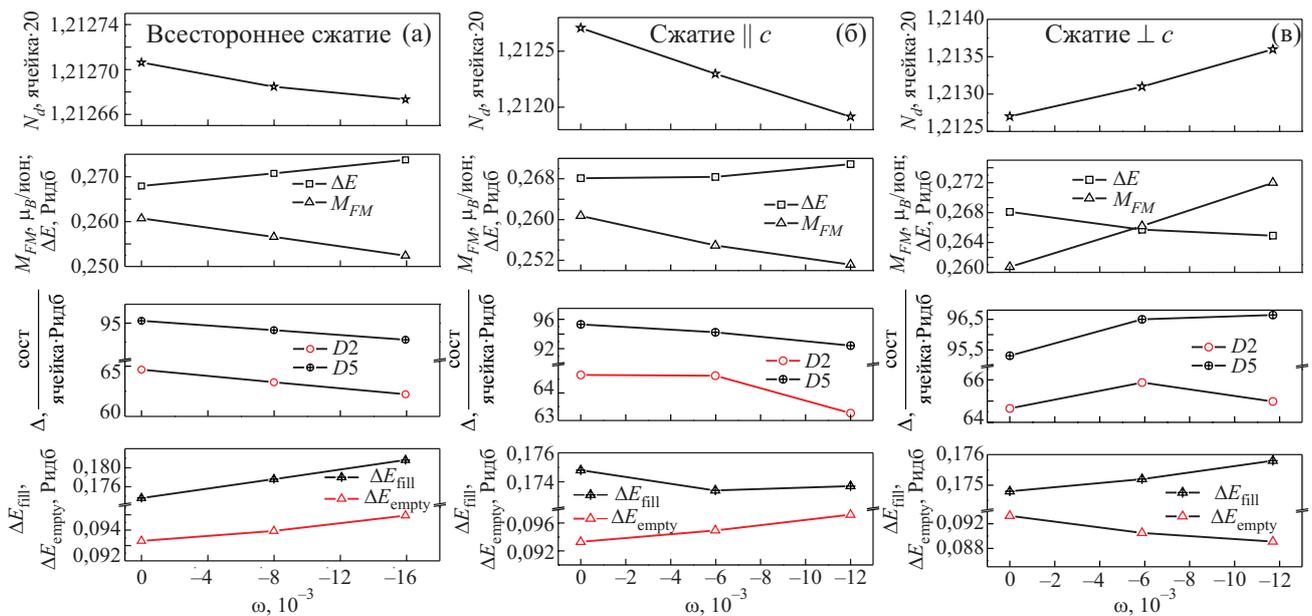


Рис. 6. Изменение электронного заполнения и характеристик формы плотности электронных состояний DOS_{dNM} при изменении относительного объема. Всестороннее сжатие ($c/a = \text{const}$) (a); одноосное сжатие вдоль оси c ($\Delta c < 0$, $\Delta a > 0$) (б); одноосное сжатие перпендикулярно оси c ($\Delta c > 0$, $\Delta a < 0$) (в).

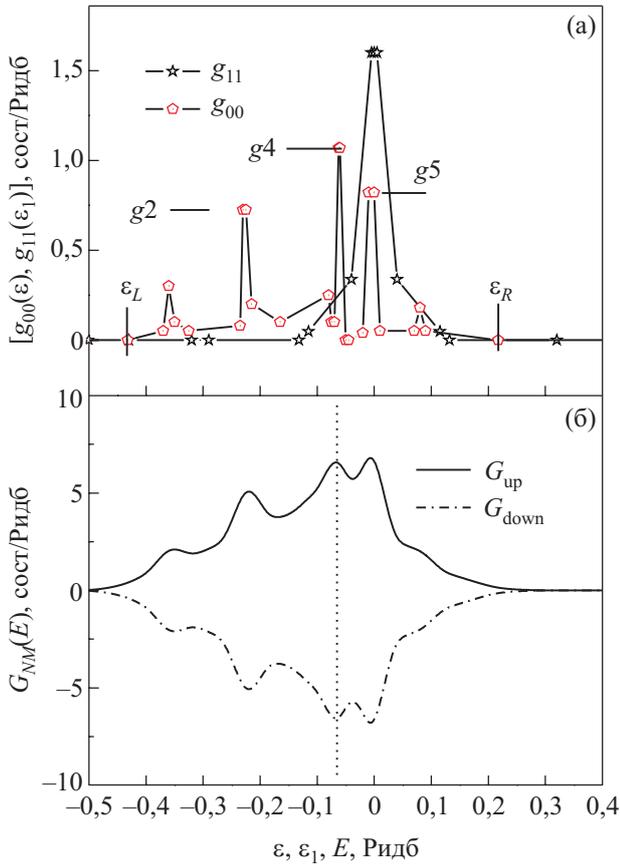


Рис. 7. Затравочные функции $g_{00}(\epsilon)$, $g_{11}(\epsilon)$ и модельная плотность электронных состояний. Вертикальной линией отмечен уровень Ферми при $n = 1,2128$ ($x = 1,31$).

стояния $\partial \mathbf{F} / \partial \xi = 0, \partial \mathbf{F} / \partial \eta = 0$ (П.11) в виде зависимостей $m_0(B) = g\mu_B M, m_Q(B) = g\mu_B L$ от внешнего магнитного поля $B = \mu_0 H_0$, ($\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7}$ Гн/м). Зависимости $m_0(B)$ сопоставляются с экспериментальными кривыми намагничивания сплавов исследуемой системы. Решения системы уравнений (П.11) ищутся при постоянном значении внутриатомного обменного интеграла J , одинаковом для всех исследуемых сплавов, и зависящих от состава и давления P_i числа электронов $n(x, P_i)$ и затравочных функций $g_{00}(\epsilon, P_i), g_{11}(\epsilon_1, P_i)$ (рис. 7(a)).

Величина внутриатомного обменного интеграла J оценивается из условия $J\mu = \Delta E_{EX}$, где μ — магнитный момент на одно d -состояние, а ΔE_{EX} — обменное расщепление, которое определяется как смещение центров плотностей d -электронных состояний «спин вверх» $DOS_{up}(E)$ и «спин вниз» $DOS_{down}(E)$, измеренных на высоте $1/3$ каждой из функций в ферромагнитной фазе. В интервале $1,15 \leq x \leq 1,4$ J не превышает 0,378 Ридб. В модельных вычислениях мы использовали значение 0,349 Ридб.

При этом предполагалось, что модельная плотность электронных состояний $G_{NM}(E)$ (рис. 7(б)) позволяет адекватно описать полевые зависимости $\sigma(H)$ (рис. 3) и $M(B)$ (рис. 10), если ее форма близка к форме плотно-

сти d -состояний $DOS_{dNM}(E)$, полученной из *ab initio* расчетов для выбранного соединения, например $Fe_{0,69}Mn_{1,31}As$. В рассматриваемой модели это достигается путем подбора затравочных функций $g_{00}(\epsilon), g_{11}(\epsilon_1)$, рис. 7(a), (П.12).

5. Модельное описание полевых зависимостей намагниченности при изменении содержания марганца

В интервале содержания марганца $1,19 \leq x \leq 1,365$ изменение x при постоянном объеме ($\omega = 0$) или объема ($|\omega| \neq 0$) при постоянном x моделируется соответствующим изменением числа электронов $n(x)$ ($1,224 < n < 1,206$) (1), угла Θ и характерных параметров $\epsilon_L, \epsilon_R, g_2, g_4, g_5$ функций $g_{00}(\epsilon)$ и $g_{11}(\epsilon)$ (рис. 8).

При атмосферном давлении для заданных J, n и затравочных функций $g_{00}(\epsilon)$ и $g_{11}(\epsilon)$ существует два типа решений, которые определяют (рис. 9) соответствующие минимумы свободной энергии в отсутствие внешнего магнитного поля, а также спонтанные и индуцированные полем состояния (рис. 10). Величины, отмеченные на рисунках как m_{FM0} , являются решением уравнений (П.11) при $\eta = 0, B = 0$ и существуют при любых $n(x)$, определяя минимум свободной энергии $\mathbf{F}(m_0) \equiv \mathbf{F}(m_0, m_Q \equiv 0)$, который можно соп-

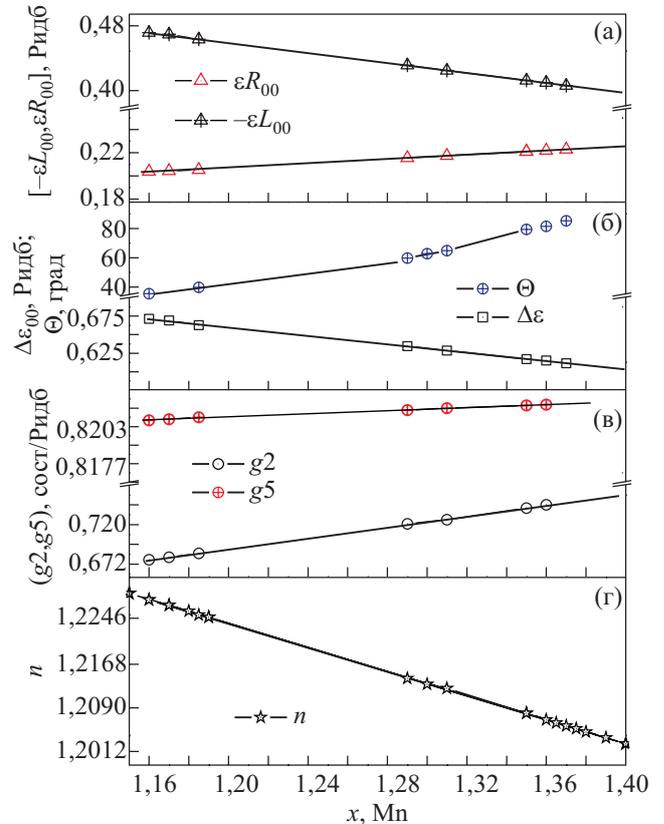


Рис. 8. Изменение характеристик формы модельной плотности электронных состояний $G_{NM}(E)$, электронного заполнения n и угла Θ при изменении содержания Mn.

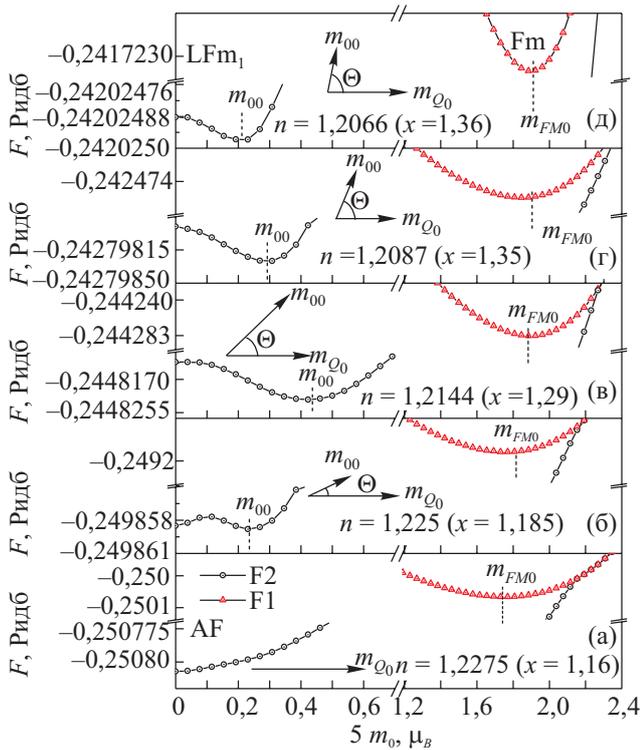


Рис. 9. Зависимость свободной энергии скошенного $\text{F2}(m_0)$ и коллинеарного ферромагнитного $\text{F1}(m_0)$ состояний от магнитного момента для различного электронного заполнения $n(x)$. Величины m_{00} и m_{FM0} соответствуют равновесным значениям соответствующих компонент магнитного момента при $B = 0$. На вставках показано, как изменяются равновесные значения векторов ферромагнетизма m_{00} и антиферромагнетизма m_{Q0} и угла Θ между ними по мере уменьшения заполнения d -состояния n (увеличения содержания марганца x).

ставить метастабильному FM состоянию, рассчитываемому из первых принципов для исследуемого диапазона концентраций и формирующему возрастающую зависимость $M_{FM}(x)$ (рис. 2), которая может быть использована для дополнительного контроля при выборе модельных параметров на рис. 8. Второе решение, обозначенное на рис. 9 как m_{00} , появляется при снятии ограничения $\eta \equiv 0$ и соответствует минимуму свободной энергии $\text{F2}(m_0) \equiv \text{F}(m_0, m_Q(m_0))$. Это решение описывает либо ферромагнитное состояние Fm при $m_0 = m_{FM}$, $m_Q = 0$, либо скошенные состояния LFm_1 , LFm_2 , когда $0 < |m_0| < |m_{FM}|$, $|m_Q| > 0$ (рис. 10(a)), которым можно поставить в соответствие экспериментально наблюдаемые слабоферромагнитные фазы LFi_1 , LFi_2 . На рис. 10(a) зависимости $m_{FM}(B)$, $m_0(B)$ для $n = 1,2246$ описывают последовательность индуцированных переходов $\text{AF-LFm}_1\text{-LFm}_2\text{-Fm}$, первый из которых моделирует экспериментально наблюдаемый необратимый переход AF-LFi_1 в системе $\text{Fe}_{1,95-x}\text{Mn}_x\text{As}$ при $x = 1,18$ [9]. Согласно этим зависимостям, увеличение ферромагнитной компоненты m_0 сопровождается

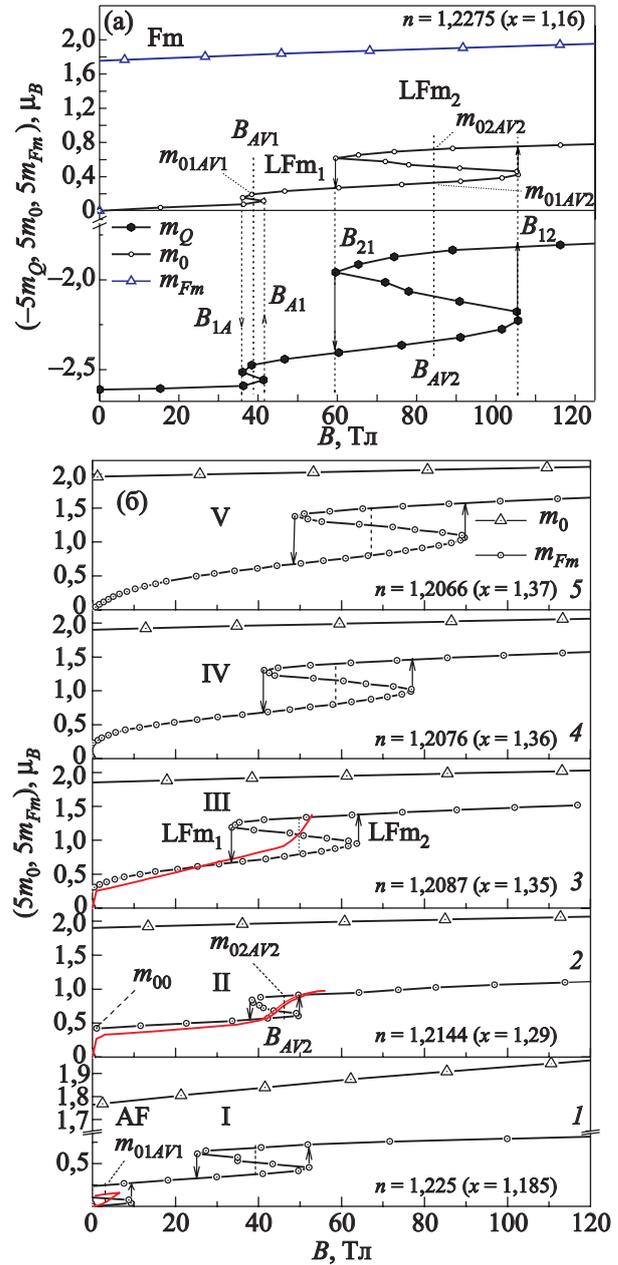


Рис. 10. Модельные кривые намагничивания для различного электронного заполнения n . Моделирование обратимых индуцированных магнитным полем переходов $\text{AF-LFi}_1\text{-LFi}_2$; зависимость $m_Q(B)$ описывает полевые изменения антиферромагнитной компоненты, которые сопровождают изменения ферромагнитной компоненты $m_0(B)$ для соответствующего значения n ; величины $5m_{FM}(n)$ сопоставляются с рассчитанными из первых принципов величинами магнитного момента $M_{FM}(x)$ на ион в фазе FM (рис. 2(в)) (а). Кривая I — необратимый переход AF-LFi_1 в соединении $\text{Fe}_{0,815}\text{Mn}_{1,185}\text{As}$ [9] (сплошная линия); кривые 2, 3 — обратимые переходы $\text{LFi}_1\text{-LFi}_2$ в соединениях $\text{Fe}_{0,71}\text{Mn}_{1,29}\text{As}$, $\text{Fe}_{0,65}\text{Mn}_{1,35}\text{As}$ [5,8] (сплошные линии) кривая 5 моделирует переходы второго (AF-LFi_1) и первого ($\text{LFi}_1\text{-LFi}_2$) рода, характерные для образцов с большим содержанием марганца (б). B_{AV1} (B_{AV2}) соответствуют индукциям, при которых равны свободные энергии состояний AF и LFm_1 (LFm_1 и LFm_2). Экспериментальные полевые зависимости I измерены в [9] при $T = 4,2$ К; 2 и 3 в [7] при $T = 13$ К и 77 К соответственно.

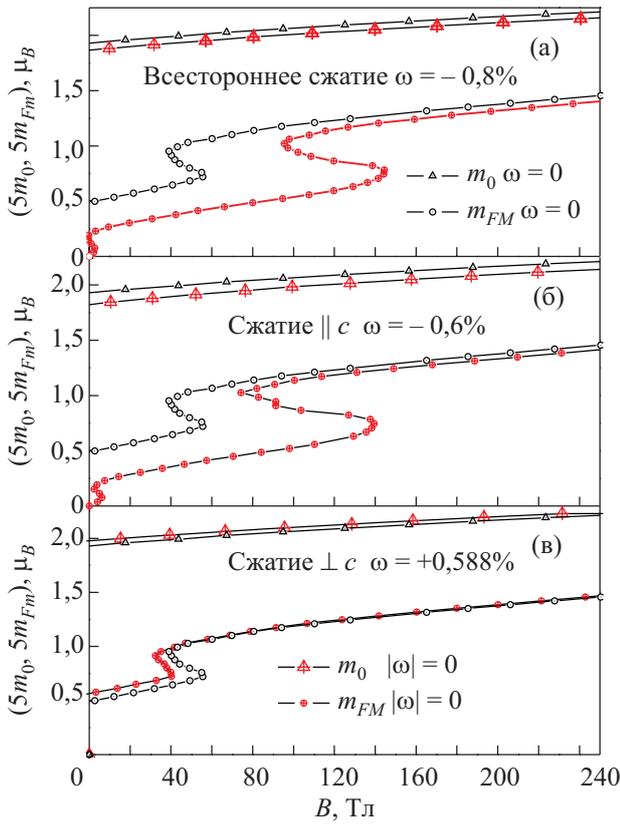


Рис. 11. Модельные кривые намагничивания в нормальном (пустые символы) и деформированном (зачеркнутые символы) состояниях при $n = 1,2128$ ($x = 1,31$) (а); сопоставление кривым 6, 2 на рис. 3 (б)(в).

ется уменьшением антиферромагнитной m_Q вплоть до ее полного исчезновения в полях $B \geq B_{3,2}$, когда решения $m_0(B)$ и $m_Q(B)$ сливаются. Как видно на рис. 9, скошенное состояние LFm₁ при $H_0 = 0$ соответствует абсолютному минимуму энергии F2 (m_0) только в ограниченном интервале параметров заселенности $n = 1,2245-1,207$, который, согласно (1), однозначно определяет интервал концентраций марганца $1,19 \leq x \leq 1,365$. Вне этого интервала при $n \geq 1,2245$ ($x \leq 1,19$) и $n < 1,207$ ($x > 1,365$) минимуму энергии соответствует AF фаза ($m_{00} = 0, |m_{Q0}| \neq 0$) и скошенные состояния LFm₁ могут возникать только в магнитном поле при индуцированных переходах порядок–порядок AF–LFm₁ (рис. 10). Этим переходам соответствуют необратимые и обратимые индуцированные магнитным полем переходы AF–LFi₁, обнаруженные в [5,9]. Следует отметить, что характер индуцированных магнитным полем переходов AF–LFm₁ на концах интервала существенно различается. В соответствии с экспериментальными данными [9], при малом содержании Mn ($n \geq 1,2236, x \leq 1,19$) индуцированные переходы являются ярко выраженными магнитными фазовыми превращениями первого рода с характерными для них большим скачком намагниченности и полевым гистерезисом

(рис. 10). Вблизи правого конца интервала ($n < 1,207, x > 1,365$) переходы AF–LFm₁ (рис. 10(б)) становятся ближе к фазовым переходам второго рода, что согласуется с экспериментальными данными о поведении системы Fe_{a-x}Mn_xAs при больших x [2].

Как уже указывалось, преимущество модельного подхода заключается в возможности оценки вкладов различных факторов в формирование скошенных фаз. Анализ показал, что существование скошенного состояния LFm₁, отождествляемого со слабоферримагнитной фазой LFi₁, обусловлено искажениями угловой структуры, которые, согласно модельной схеме, должны нарастать по мере увеличения заселенности d -состояний, сопровождающей уменьшение содержания марганца. В неискаженной симметричной фазе (угол Θ между ферромагнитной m_0 и антиферромагнитной m_Q компонентами магнитного момента или компонентами спиновых полей ξ, η в (П.5) равен 90° ($e_x = 1, \xi \cdot \eta = 0$)) состояние LFm₁ не реализуется. При отклонении угла Θ от 90° начинает работать дополнительный вклад в энергию $J^2(\xi\eta)^2$ (П.5), который приводит к асимметричной скошенной структуре, образованной ферромагнитной и антиферромагнитной компонентами магнитного момента (рис. 12) и, как следствие, стабилизации состояния LFm₁. На рис. 9 видно, что увеличение угла Θ , сопровождающее возрастание x , согласно рис. 8 приводит к смещению минимума энергии в область меньших m_{00} . Подобная тенденция определяет качественное различие характера дестабилизации состояния LFm₁ на концах интервала $1,19 \leq x \leq 1,365$. При уменьшении x приближение к границам лабильности состояния LFm₁ не сопровождается столь значительным изменением величины спонтанной ферромагнитной компоненты m_{00} , что является результатом конкуренции нескольких факторов: дестабилизирующее возрастание n частично компенсируется увеличением (уменьшением) $|\varepsilon_L|(\varepsilon_R)$ при уменьшении угла Θ . При движении по x вправо, к другому концу интервала, стабилизирующее влияние уменьшения n компенсируется уменьшением (увеличением) $|\varepsilon_L|(\varepsilon_R)$ при увеличении Θ . В этом случае приближение к границе лабильности состояния LFm₁ сопровождается сильным уменьшением ферромагнитной компоненты ($dm_{00}/dx < 0$)

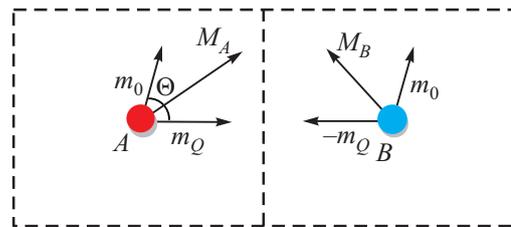


Рис. 12. Элементарная ячейка модели при неортогональном расположении векторов ферромагнетизма $g\mu_B \xi = m_0$ и антиферромагнетизма $g\mu_B \eta = m_Q$.

без поля $m_{00} \equiv m_0$ ($B = 0$) и монотонным ростом ($dm_{02AV2}/dx > 0$) ее значения m_{02AV2} , в состоянии LFm_2 при индуцированном магнитным полем переходе LFm_1 – LFm_2 в поле $B = B_{AV2}$ (рис. 10).

В альтернативном случае ($d\Theta/dx \leq 0$) зависимость $m_{00}(x)$ в интервале $1,19 \leq x \leq 1,365$ перестает убывать и переход к AF состоянию не будет сопровождаться предварительным плавным уменьшением $m_{00}(x)$. Не будет также наблюдаться увеличение m_{02AV2} при индуцированных переходах LFm_1 – LFm_2 .

При модельном описании барических эффектов мы вычисляли кривые намагничивания для соответствующих наборов параметров n , ε_L , ε_R , g_2 , g_5 как функций относительных объемных деформаций ω различного типа. Изменения этих параметров сопоставлялись с рассчитанными из первых принципов изменениями $\Delta E_{\text{fill}}(\omega)$, $\Delta E_{\text{empty}}(\omega)$, $D_2(\omega)$, $D_5(\omega)$ (рис. 6). В качестве дополнительного контрольного результата сопоставлялись модельные зависимости $m_{FM}(\omega)$ с зависимостями $M_{FM}(\omega)$, рассчитанными из первых принципов в [4] для соединения $\text{Fe}_{0,69}\text{Mn}_{1,31}\text{As}$. При этом из-за отсутствия экспериментальных данных величина $\Theta(\omega)$ полагалась постоянной ($\approx 65^\circ$). Результаты расчетов приведены на рис. 11. Как видно на рисунках, модельные кривые качественно воспроизводят результаты воздействия как всестороннего, так и одноосных сжатий. В полном согласии с экспериментальными данными всестороннее сжатие и сжатие вдоль тетрагональной оси c оказывают дестабилизирующее воздействие на LFm_1 , LFm_2 и Fm (рис. 11(а),(б)). Количественное различие между воздействием одноосного ($\parallel c$) и всестороннего сжатий проявляется в большем (при равных относительных деформациях) смещении спонтанных и индуцированных магнитным полем переходов AF – LFm_1 – LFm_2 в область больших полей и более значительным изменением магнитного момента FM фазы. Согласно модельным представлениям, эти различия обусловлены разными факторами. При всестороннем сжатии (моделируется увеличением параметров ε_R , $|\varepsilon_L|$ и уменьшением g_2 , g_4 , g_5 , n (рис. 11(а)) дестабилизирующее уширение области пустых состояний ΔE_{empty} частично компенсируется стабилизирующим расширением области занятых состояний ΔE_{fill} (рис. 6(а)). Сжатие вдоль тетрагональной оси ($\omega = -0,6\%$) моделируется более значительным увеличением ε_R при одновременном уменьшении параметров n , $|\varepsilon_L|$ и g_4 (в соответствии с рис. 6(б)). Это приводит к более значительным смещениям всех состояний в область больших напряженностей магнитного поля. Величины $m_{FM}(B)$ при этом в полном соответствии с расчетами из первых принципов (рис. 6) лежат значительно ниже аналогичных величин для $\omega = 0$. Кривые $m_0(B)$ сопоставляются с экспериментальными зависимостями на рис. 3(б), где воздействие одноосного давления вдоль тетрагональной оси c приводит к смещению слабофер-

ромагнитной фазы LFm_1 в область больших магнитных полей.

В отличие от двух предыдущих случаев, сжатие в перпендикулярном к тетрагональной оси направлении приводит к стабилизации состояний LFm_1 , LFm_2 , Fm и проявляется в увеличении спонтанных магнитных моментов m_{10} , m_{FM} состояний LFm_1 , Fm и смещении индуцированных переходов LFm_1 – LFm_2 в область меньших магнитных полей (рис. 11(в)). Подобное поведение согласуется с рассчитанными из первых принципов величинами $M_{FM}(\omega)$ (рис. 6(в)) и экспериментальными данными [8] (рис. 3(а)) и моделируется уменьшением ε_R и увеличением n , g_4 и $|\varepsilon_L|$ при уменьшении их суммы $\Delta\varepsilon$ в соответствии с рис. 6(в).

6. Заключение

1. Установлено, что стабилизация спонтанных скопленных состояний в системе $\text{Fe}_{a-x}\text{Mn}_x\text{As}$ энергетически выгодна при неортогональном расположении ферромагнитной и антиферромагнитной компонент полного магнитного момента.

2. Понижение энергии за счет исчезновения спонтанной намагниченности и стабилизация антиферромагнитной фазы на концах интервала $1,19 \leq x \leq 1,365$ являются следствием изменения электронной заселенности d -зон и структурных элементов формы плотности электронных состояний.

3. Изменение характера переходов порядок–порядок в диапазоне $1,19 \leq x \leq 1,365$ обусловлено усилением тенденции к ортогональному расположению ферромагнитной и антиферромагнитной компонент магнитного момента.

4. Особенности поведения спонтанных и индуцированных магнитным полем переходов порядок–порядок под давлением связаны с характером барических перенормировок электронной заселенности d -зон и параметров формы плотности электронных состояний.

Работа выполнена в рамках конкурсного проекта ДФФДУ-БРФФД № Ф41.1/038. Расчеты электронной структуры выполнены при поддержке академической грид-программы НАН Украины, проект № 232.

Приложение

В рассматриваемом подходе гамильтониан модельной системы (П.1) с двумя s -подобными d -состояниями на ячейку j включает три вклада, которые описывают зонный характер d -состояний (П.2а), их взаимодействие друг с другом на атомном центре (П.2б) и с внешними полями (П.2в).

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_{\text{int}} + \hat{H}_{\text{ex}}, \quad (\text{П.1})$$

$$H_0 = \sum_{\sigma=+,-} \sum_k \gamma_k (a_{k\sigma}^+ a_{k\sigma} + b_{k\sigma}^+ b_{k\sigma}) + \sum_{\sigma=+,-} \sum_k t_k (a_{k\sigma}^+ b_{k\sigma} + b_{k\sigma}^+ a_{k\sigma}), \quad (\text{П.2а})$$

$$H_{\text{int}} = -J \sum_{j=1}^{N_0} (\hat{S}_{aj}^2 + \hat{S}_{bj}^2) \equiv -2J \sum_{j=1}^{N_0} (\hat{F}_j^2 + \hat{L}_j^2), \quad (\text{П.2б})$$

$$H_{\text{ex}} = g\mu_B \mathbf{H}_0 \sum_j (\mathbf{S}_{aj} + \mathbf{S}_{bj}) + g\mu_B \sum_j (\mathbf{H}_a \mathbf{S}_{aj} + \mathbf{H}_b \mathbf{S}_{bj}) \equiv g\mu_B \mathbf{H}_0 \sum_j \hat{\mathbf{F}}_j + g\mu_B \mathbf{H}_Q \sum_j \hat{\mathbf{L}}_j, \quad (\text{П.2в})$$

$$\hat{F}_j = \left(\frac{\hat{S}_{aj} + \hat{S}_{bj}}{2} \right), \hat{L}_j = \left(\frac{\hat{S}_{aj} - \hat{S}_{bj}}{2} \right), \quad (\text{П.2г})$$

$$\mathbf{H}_a = -\mathbf{H}_b = \mathbf{H}_Q,$$

где J — эффективный внутриатомный обменный интеграл; $\hat{S}_{aj}, \hat{S}_{bj}$ — спиновые операторы одноэлектронных атомов в позициях a, b , выраженные через фурье-компоненты $a_{k\sigma}^+, b_{k\sigma}^+$ фермиевских операторов $a_{j\sigma}^+, b_{j\sigma}^+$ рождения (уничтожения) электронов в ячейке j на узлах a, b ; N_0 — число ячеек,

γ_k, t_k — фурье-компоненты интегралов переноса внутри (aa, bb) и между (ab) плоскостями, образованными атомами a и b .

Участие фермиевских операторов $a_{k\sigma}^+, b_{k\sigma}^+$ в выражениях векторов ферромагнетизма \hat{F}_j и антиферромагнетизма \hat{L}_j определяет связь между электронными кинетическими и магнитными характеристиками системы.

В статическом пределе при использовании преобразования Стратоновича–Хаббарда и метода передела выражение для расчета свободной энергии $\mathbf{F}(\xi, \eta) = \mathbf{F}(\xi, \eta) / 2N_0$, приходящейся при $T \rightarrow 0$ на одно состояние, имеет вид [4]

$$\mathbf{F}(\xi, \eta) = E(\xi, \eta) + J(\xi - h)^2 + J(\eta - h_Q)^2, \quad (\text{П.3})$$

$$E(\xi, \eta) = \frac{V_0}{16\pi^3} \sum_{m=1}^4 \int d^3k \left\{ \left[E^m(k, \xi, \eta) \Theta(\mu - E^m(k, \xi, \eta)) \right] \right\} \quad (\text{П.4})$$

где $\Theta(x)$ — функция Хэвисайда; ξ, η — обменные поля, сопряженные $\hat{\mathbf{F}}$ и $\hat{\mathbf{L}}$ соответственно; $E^m(k, \xi, \eta)$ — ветви энергетического спектра, определяемые из решения секулярного уравнения

$$\begin{vmatrix} \gamma_k - E & J(\xi_x + i\xi_y + \eta) & t_k^* & 0 \\ J(\xi_x - i\xi_y + \eta) & \gamma_k - E & 0 & t_k^* \\ t_k & 0 & \gamma_k - E & J(\xi_x + i\xi_y - \eta) \\ 0 & t_k & J(\xi_x - i\xi_y - \eta) & \gamma_k - E \end{vmatrix} = 0$$

$$E^{1,2}(k, \xi, \eta) = \gamma_k \pm \sqrt{t_k^2 + J^2(\eta^2 + \xi^2) + 2J\sqrt{t_k^2 \xi^2 + J^2(\xi\eta)^2}}$$

$$E^{3,4}(k, \xi, \eta) = \gamma_k \pm \sqrt{t_k^2 + J^2(\eta^2 + \xi^2) - 2J\sqrt{t_k^2 \xi^2 + J^2(\xi\eta)^2}}. \quad (\text{П.5})$$

Обменные поля ξ, η для заданных значений направляющих косинусов e_x, e_y связаны со средними значениями ферромагнитной $m_0 = g\langle \hat{F} \rangle \mu_B$ и антиферромагнитной $m_Q = g\langle \hat{L} \rangle \mu_B$ компонент магнитного момента атома (направленными вдоль соответствующих полей H_0, H_Q) соотношениями, полученными из условий $m_0 = -\partial \mathbf{F} / \partial H_0, m_Q = -\partial \mathbf{F} / \partial H_Q$,

$$m_0 = (\xi - h)g\mu_B, \quad (\text{П.6а})$$

$$m_Q = (\eta - h_Q)g\mu_B, \quad (\text{П.6б})$$

$$\text{где } h = \frac{g\mu_B H_0}{2J}, h_Q = \frac{g\mu_B H_Q}{2J}.$$

Полагая, что электронный спектр системы в приближении ближайших соседей допускает факториза-

цию по \mathbf{k} (например, t_k зависит только от k_z , а γ_k — только от k_x, k_y), можно перейти от трехмерного интегрирования по \mathbf{k} к «двумерному», введя функции

$$g_{00}(\varepsilon) = \left(\frac{V_0}{8\pi^3} \right)^{2/3} \int dk_x dk_y \delta(\varepsilon - \gamma_k), \quad (\text{П.7а})$$

$$g_{11}(\varepsilon_1) = \left(\frac{V_0}{8\pi^3} \right)^{1/3} \int dk_z \delta(\varepsilon_1 - t_k). \quad (\text{П.7б})$$

Тогда для (П.4) получим

$$E(\xi, \eta) = \frac{1}{2} \sum_m \int d\varepsilon d\varepsilon_1 E^m(\varepsilon, \varepsilon_1, \xi, \eta) \Theta[\mu - E^m(\varepsilon, \varepsilon_1, \xi, \eta)] g_0(\varepsilon) g_1(\varepsilon_1), \quad (\text{П.8})$$

где ветви электронного спектра $E^m(\varepsilon, \varepsilon_1, \xi, \eta)$ можно записать в виде

$$E^{1,2}(\varepsilon, \varepsilon_1, \xi, \eta) = \varepsilon \pm \sqrt{\varepsilon_1^2 + J^2(\eta^2 + \xi^2) + 2J\sqrt{\varepsilon_1^2\xi^2 + J^2(\xi\eta)^2}}, \quad (\text{П.9а})$$

$$E^{3,4}(\varepsilon, \varepsilon_1, \xi, \eta) = \varepsilon \pm \sqrt{\varepsilon_1^2 + J^2(\eta^2 + \xi^2) - 2J\sqrt{\varepsilon_1^2\xi^2 + J^2(\xi\eta)^2}}, \quad (\text{П.9б})$$

$$g_0(\varepsilon) = \frac{g_{00}(\varepsilon)}{\int g_{00}(\varepsilon) d\varepsilon}, \quad g_1(\varepsilon_1) = \frac{g_{11}(\varepsilon_1)}{\int g_{00}(\varepsilon_1) d\varepsilon_1}, \quad (\text{П.10})$$

Уравнения состояния $\partial\mathbf{F}/\partial\xi = 0$ (П.11а), $\partial\mathbf{F}/\partial\eta = 0$ (П.11б) при $H_Q = 0$, дополненные уравнениями для химического потенциала (П.11в), имеют вид

$$h = \xi + \frac{1}{2J} \frac{\partial E(\xi, \eta)}{\partial \xi} \quad (\text{П.11а})$$

$$0 = \eta + \frac{1}{2J} \frac{\partial E(\xi, \eta)}{\partial \eta} \quad (\text{П.11б})$$

$$n = \frac{1}{2} \int g_1(\varepsilon_1) g_0(\varepsilon) \sum_m \left[\Theta(\mu - E_m(\varepsilon, \varepsilon_1, \xi, \eta)) \right] d\varepsilon d\varepsilon_1 = \frac{1}{2} \int G(E) dE. \quad (\text{П.11в})$$

Связь между модельной плотностью электронных состояний $G(\varepsilon)$ и функциями $g_0(\varepsilon)$, $g_1(\varepsilon_1)$ определяется выражением

$$G(E) = \sum_{m=1}^4 \int d\varepsilon d\varepsilon_1 \delta(E - E_m(\varepsilon, \varepsilon_1, \xi, \eta)) g_0(\varepsilon) g_1(\varepsilon_1). \quad (\text{П.12})$$

1. R.M. Rosenberg, W.H. Cloud, F.J. Darnell, R.B. Flippen, and S.R. Butler, *J. Appl. Phys.* **40**, 1361 (1969).
2. T. Kanomata, T. Goto, and H. Ido, *J. Phys. Soc. Jpn.* **43**, 1178 (1977).
3. V. Baron, M. Neronin, H. Rundlof, and R. Tellgren, *J. Magn. Magn. Mater* **169**, 271 (1997).
4. В.И. Вальков, А.В. Головчан, В.П. Дьяконов, Н. Szymczak, *ФНТ* **37**, 397 (2011) [*Low Temp. Phys.* **37**, 309 (2011)].
5. K. Sugiyama, T. Kanomata, H. Ido, and M. Date, *J. Phys. Soc. Jpn.* **57**, 1558 (1988).
6. В.И. Вальков, Э.А. Завадский, Е.П. Стефановский, *ФТВД* **2**, 19 (1992).

7. С.А. Бужинский, В.И. Вальков, Н.А. Романова, *ФТТ* **33**, 1936 (1991).
8. В.И. Вальков, Э.А. Завадский, В.И. Каменев, В.М. Кирбитов, *ФТТ* **26**, 870 (1984).
9. В.И. Вальков, А.В. Головчан, И.Ф. Грибанов, Б.М. Тодрис, *ФНТ* **31**, 1277 (2005) [*Low Temp. Phys.* **31**, 971 (2005)].
10. The Munich SPR-KKR package, version 3.6, H. Ebert *et al.*, <http://olymp.cup.uni-muenchen.de/ak/eber/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 (2000).
11. L. Hollan, *Ann. Chim.* **1**, 437 (1966).
12. В.И. Вальков, А.В. Головчан, *ФНТ* **34**, 53 (2008) [*Low Temp. Phys.* **34**, 43 (2008)].
13. У. Харрисон, *Электронная структура и свойства твердых тел*, Мир, Москва (1983), т. 1.
14. Т. Мория, *Спиновые флуктуации в магнетиках с коллективизированными электронами*, Мир, Москва (1983).

Noncollinear ferromagnetic phases in the $\text{Fe}_{2-x}\text{Mn}_x\text{As}$ system

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

The mechanisms of stabilization of noncollinear magnetically ordered phases observed in the interval $1.19 \leq x \leq 1.365$ in the $\text{Fe}_{2-x}\text{Mn}_x\text{As}$ are considered in the framework of a model approach that uses the information on the number of d -electron and the shape of density of electronic states derived from *ab initio* calculations. It is found that the energy stability of noncollinear structures and the order of order–order phase transitions depend on electron filling of the d -band and shape of the density of d -electron states, which depend on manganese concentration. It is shown that the baric characteristics of spontaneous and magnetic field induced order–order phase transitions are associated with the nature of renormalization of the electronic structure under pressure.

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

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