

## Влияние давления на устойчивость магнитоупорядоченных состояний в сплавах системы $Mn_{2-x}Fe_xAs_{0,5}P_{0,5}$

В.И. Вальков, Д.В. Варюхин, А.В. Головчан, И.Ф. Грибанов,  
А.П. Сиваченко, В.И. Каменев, Б.М. Тодрис

Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины  
ул. Р. Люксембург, 72, г. Донецк, 83114, Украина  
E-mail: valkov@dpms.fti.ac.donetsk.ua

Статья поступила в редакцию 27 марта 2008 г., после переработки 23 апреля 2008 г.

Проведено экспериментальное и теоретическое исследование фазовой диаграммы системы  $Mn_{2-x}Fe_xAs_{0,5}P_{0,5}$  под давлением. Обнаружено, что спонтанная и индуцированная магнитным полем низкотемпературная фаза в области  $0,5 \leq x < 0,8$  не претерпевает значительных изменений при действии гидростатического давления до 2 кбар. На основе *ab initio* расчетов электронной структуры сплавов  $Mn_{1,5}Fe_{0,5}As_{0,5}P_{0,5}$  установлено изменение степени электронного заполнения  $3d$ -зоны при возникновении ферромагнитной поляризации и сжатии кристаллической решетки. Предложена модель, позволяющая учесть основные черты антиферромагнитной и скошенной ферромагнитной структур. В качестве параметров модели выступают степень заполнения  $d$ -зоны, немагнитная плотность электронных состояний и внутриатомный обменный интеграл. Их величины напрямую оцениваются по данным расчетов электронной структуры из первых принципов. В рамках модели показано, что устойчивость магнитных характеристик скошенной ферромагнитной структуры по отношению к давлению возникает вследствие увеличения числа электронов в магнитоактивной зоне при уменьшении объема элементарной ячейки.

Проведено експериментальне та теоретичне дослідження фазової діаграми системи  $Mn_{2-x}Fe_xAs_{0,5}P_{0,5}$  під тиском. Виявлено, що спонтанна і індукована магнітним полем низькотемпературна фаза в області  $0,5 \leq x < 0,8$  не зазнає значних змін при дії гідростатичного тиску до 2 кбар. На основі *ab initio* розрахунків електронної структури сплавів  $Mn_{1,5}Fe_{0,5}As_{0,5}P_{0,5}$  встановлено зміну ступеня електронного заповнення  $3d$ -зони при виникненні ферромагнітної поляризації та стиску кристалічної ґратки. Запропоновано модель, що дозволяє врахувати основні риси антиферромагнітної та скошеної ферромагнітної структур. Як параметри моделі виступають ступінь заповнення  $d$ -зони, немагнітна густина електронних станів і внутрішньоатомний обмінний інтеграл. Їхні величини прямо оцінюються за даними розрахунків електронної структури з перших принципів. У рамках моделі показано, що стійкість магнітних характеристик скошеної ферромагнітної структури стосовно до тиску виникає внаслідок збільшення числа електронів у магнітоактивній зоні при зменшенні об'єму елементарної комірки.

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

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

### Введение

Целенаправленные экспериментальные исследования гигантского магнитокалорического эффекта (МКЭ) в же-

лезомарганцевых пниктидах системы  $Mn_{2-x}Fe_xAs_{1-y}P_y$  [1,2] несколько отодвинули вопросы теоретического анализа особенностей магнитных фазовых диаграмм, вызванных изменением химического состава и внешними

изотермическими воздействиями. Если изменение типа магнитоупорядоченных состояний, сопровождающее изменение состава катионной подрешетки, еще можно связать с контролируемыми характеристиками электронной структуры [3], то механизм возникновения очень сильной или аномально слабой чувствительности магнитных свойств к внешнему магнитному полю и механическим напряжениям остается неясным. Так, при наличии значительной спонтанной магнитострикции, сопровождающей фазовые переходы [1], полной неожиданностью можно считать отсутствие заметной чувствительности основных характеристик исследуемых сплавов к воздействию гидростатического давления. И это при том, что намагниченность, критические температуры и критические поля двух- и трехкомпонентных железомарганцевых арсенидов и фосфидов проявляют иногда гигантскую чувствительность к внешнему давлению [4–7]. Экспериментальные исследования магнитной фазовой диаграммы системы  $Mn_{2-x}Fe_xAs_{0,5}P_{0,5}$  и анализ механизмов аномально слабой чувствительности магнитоупорядоченных состояний к внешнему давлению являются целью настоящей работы.

### 1. Методики измерений

В настоящей работе основные экспериментальные результаты получены при исследовании температурных  $\sigma(T)$  и полевых  $\sigma(H)$  зависимостей намагниченности, измеренных в статических и импульсных магнитных полях. Измерения в статическом магнитном поле напряженностью  $H$  до 10 кЭ проводили на весах типа Доменикали. Эти зависимости использовали для определения температур исчезновения намагниченности. Полевые зависимости намагниченности измеряли в импульсном магнитном поле напряженностью до 300 кЭ на основе индукционной методики в магнитометре, аналог которого описан в [8]. Образец с микросолоноидом находился внутри контейнера высокого давления, заполненного газообразным гелием. Сжатие гелия до 2 кбар осуществлялось газовым компрессором [8]. Для понижения температуры образца от 300 до 17 К сосуд высокого давления помещали в выносную ячейку гелиевого детандера. Индукционную методику использовали также при измерениях начальной магнитной восприимчивости в слабом переменном магнитном поле  $H \leq 100$  Э в диапазоне звуковых частот. Рентгеновские измерения температурных зависимостей параметров кристаллической решетки проводили на дифрактометре Дрон-1.5.

### 2. Экспериментальные результаты

Сплавы  $Mn_{2-x}Fe_xAs_{0,5}P_{0,5}$  сохраняют в изучаемом диапазоне концентраций ( $0,5 \leq x \leq 1$ ) гексагональную кристаллическую структуру типа  $Fe_2P$ . При повыше-

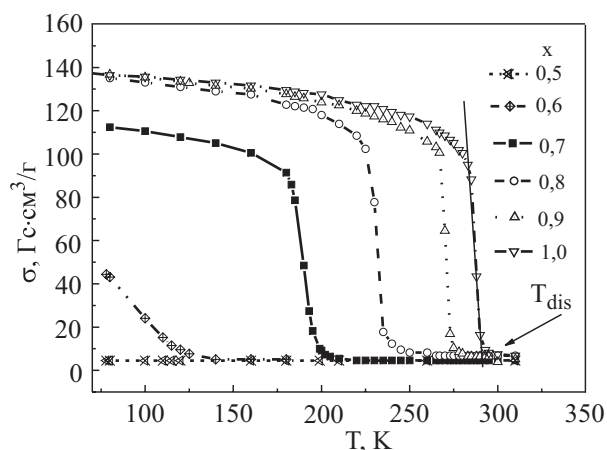


Рис. 1. Температурные зависимости намагниченности поликристаллических сплавов системы  $Mn_{2-x}Fe_xAs_{0,5}P_{0,5}$  в постоянном магнитном поле  $H = 10$  кЭ.

нии температуры в образцах с  $x > 0,6$  наблюдаются магнитные фазовые переходы I рода (рис. 1), которые сопровождаются исчезновением спонтанной намагниченности и изменением параметров кристаллической решетки  $a$  и  $c$  (рис. 2). Зависимости температуры исчезновения намагниченности  $T_{dis}(x)$  и величины намагниченности насыщения  $\sigma_0(x)$  от концентрации описы-

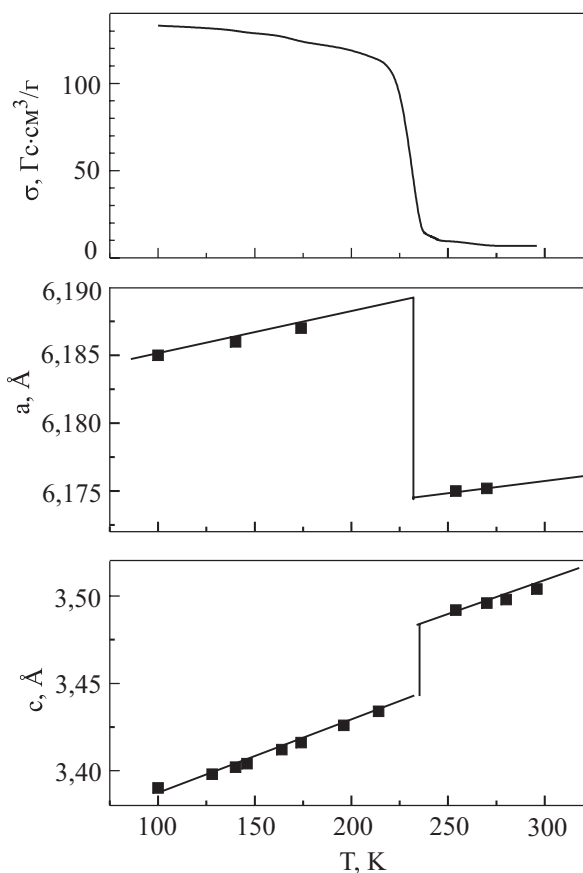


Рис. 2. Температурные зависимости намагниченности и параметров решетки для ферромагнитного сплава  $Mn_{1,2}Fe_{0,8}As_{0,5}P_{0,5}$ .

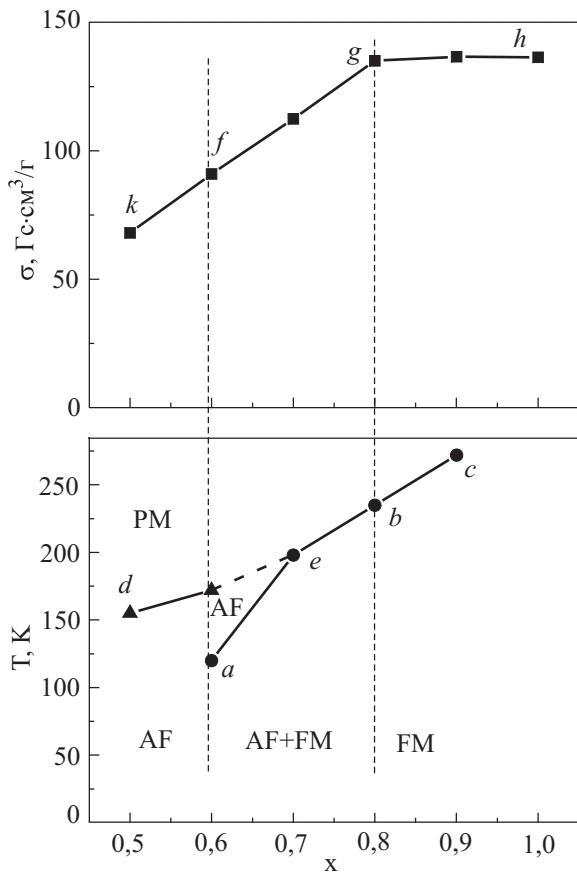


Рис. 3. Зависимости намагниченности насыщения и температур устойчивости магнитоупорядоченных состояний системы  $Mn_{2-x}Fe_xAs_{0,5}P_{0,5}$  от концентрации железа. Точка  $k$  определена из экстраполяции значения зависимости  $\sigma_0(H)$  к нулевому полю при индуцированных магнитным полем переходах AF–CFM.

ваются на рис. 3 кривыми  $aebc$  и  $kfgh$  соответственно. Величину  $\sigma_0(x)$  измеряли при намагничивании образцов в импульсном магнитном поле при  $T = 77$  К и определяли экстраполяцией намагниченности насыщения к нулевому полю (рис. 4,  $a$ ). Величину  $T_{dis}$  определяли так, как показано на рис. 1. Кривая  $de$  на рис. 3 описывает изменение температуры Нееля  $T_N(x)$ , которая, согласно [3], отождествлялась с температурой пика магнитной восприимчивости. В образце  $Mn_{1,5}Fe_{0,5}As_{0,5}P_{0,5}$  ( $x = 0,5$ ) спонтанная намагниченность отсутствует, и намагниченность насыщения для этого образца на рис. 3 соответствует новой индуцированной магнитным полем фазе. Последняя реализуется в магнитных полях с большой напряженностью и характеризуется критическими полями возникновения  $H_{k1}(T)$  и исчезновения  $H_{k2}(T) \leq H_{k1}(T)$  (рис. 5). Отметим, что для образцов с  $x > 0,6$  индуцированные переходы первого рода также наблюдаются, однако только выше линии  $aebc$  (рис. 3).

Возвращаясь к кривой  $kfgh$  на рис. 3, видим, что она обнаруживает два линейных участка, разделенных точ-

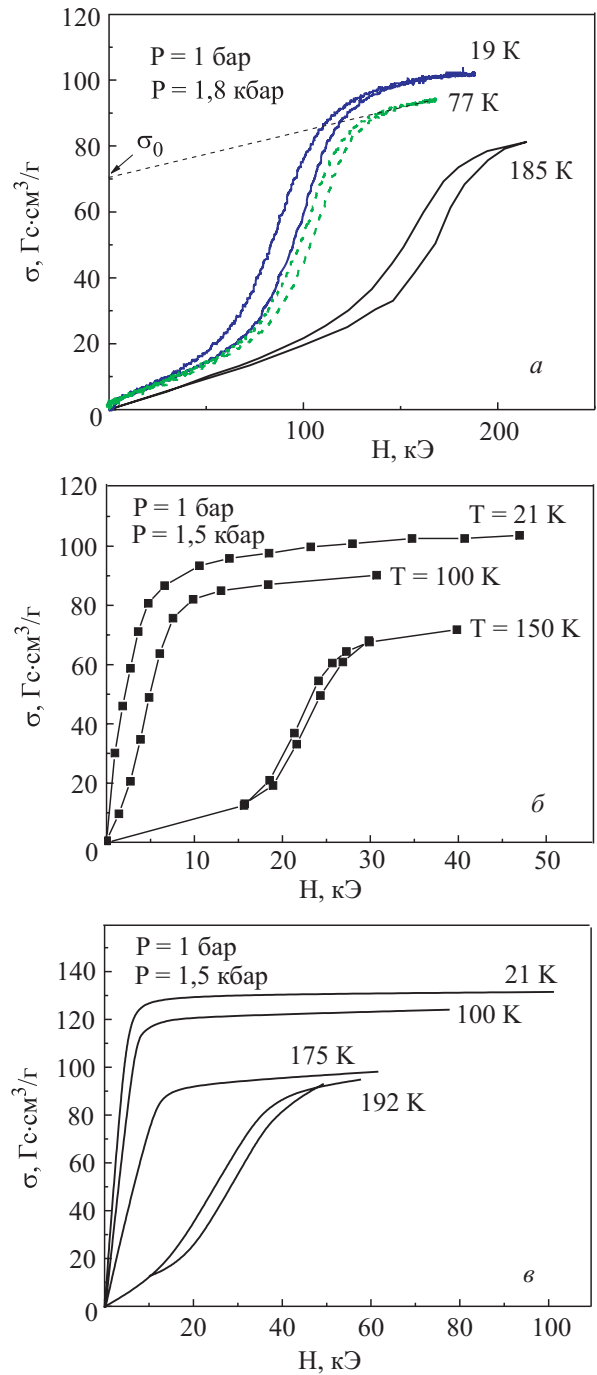


Рис. 4. Изобарические зависимости намагниченности от поля для образцов системы  $Mn_{2-x}Fe_xAs_{0,5}P_{0,5}$  при  $x$ : 0,5( $a$ ), 0,6( $b$ ), 0,7( $v$ ).

кой  $g(x = 0,8)$ . Расчеты из первых принципов электронной структуры сплавов системы  $Mn_{2-x}Fe_xAs_{0,5}P_{0,5}$ , проведенные в [3], показали, что при понижении концентрации железа от  $x = 1,1$  до  $x = 0,8$  точка  $g$  соответствует началу принципиального отклонения (резкому изменению наклона) экспериментальной зависимости магнитного момента  $M(x)$  от данных расчетов [3] для ферромагнитного состояния. Отсюда, согласно [3], был сделан вывод, что в области  $0,6 \leq x < 0,8$  низкотемпературная фаза, обладающая спонтанной намагниченнос-

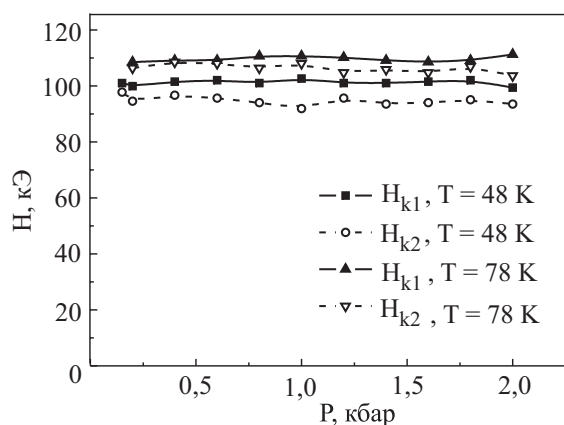


Рис. 5. Изотермические зависимости критических полей от давления при  $T = 48$  и  $78$  К для  $\text{Mn}_{1,5}\text{Fe}_{0,5}\text{As}_{0,5}\text{P}_{0,5}$ .

тью, в сплавах системы  $\text{Mn}_{2-x}\text{Fe}_x\text{As}_{0,5}\text{P}_{0,5}$  не является коллинеарным ферромагнетиком, а представляет собой сосуществование ферромагнетизма и антиферромагнетизма. Магнитная структура этой фазы рассматривалась в [3] как скошенная ферромагнитная — CFM. При этом, согласно экспериментальной диаграмме на рис. 3, появление антиферромагнитной фазы для образцов с  $0,6 \leq x < 0,7$  предшествует появлению низкотемпературной фазы CFM. Отсюда также следует, что спонтанное возникновение намагниченности на участках  $ae$  и  $bc$  соответствует магнитным фазовым переходам разного типа. На линии  $ae$  возникновение намагниченности является результатом перехода порядок–порядок. Температура пика магнитной восприимчивости  $T_N(x)$  для образцов с  $0,7 \leq x < 0,8$  и температура возникновения спонтанной намагниченности становятся неразличимыми, поскольку по мере увеличения концентрации железа пик трансформируется в уплощение ( $x = 0,7$ ) и практически не наблюдается при  $x > 0,7$ .

Экспериментальные исследования воздействия гидростатического давления на спонтанные и индуцированные переходы в системе  $\text{Mn}_{2-x}\text{Fe}_x\text{As}_{0,5}\text{P}_{0,5}$  [6] показали отсутствие заметного влияния давления на спонтанные и индуцированные переходы. Кривые намагничивания (рис. 4), температуры переходов  $T_{\text{dis}}$  и критические поля  $H_k$  (рис. 5) практически не изменяются при наложении гидростатического давления до 2 кбар. В [6] дано качественное объяснение независимости величины  $T_{\text{dis}}$  от давления на основе уравнения Клапейрона–Клаузиуса

$$dT_{\text{dis}}/dP = \frac{2\Delta a/a + \Delta c/c}{\Delta S}, \quad (1)$$

где  $\Delta S$ ,  $\Delta a/a$ ,  $\Delta c/c$  — изменение энтропии и относительные изменения параметров гексагональной кристаллической решетки при переходе соответственно. Поскольку для исследуемых материалов  $\Delta a/a = 0,9 \cdot 10^{-2}$ ,  $\Delta c/c = -1,8 \cdot 10^{-2}$  (рис. 2, [1]), то  $dT_{\text{dis}}/dP \approx 0$ . Однако

глубинный механизм этого явления скрывается в сложной энергетической взаимосвязи электронной, решеточной и магнитной подсистем. Анализ этой взаимосвязи в сплавах системы  $\text{Mn}_{2-x}\text{Fe}_x\text{As}_{0,5}\text{P}_{0,5}$  будет проведен ниже с использованием расчетов из первых принципов спин-поляризованного электронного спектра при различной степени сжатия решетки с привлечением модельных представлений.

### 3. Особенности кристаллической структуры и детали *ab initio* расчета

Для исследования спин-поляризованной электронной структуры сплавов  $\text{Mn}_{2-x}\text{Fe}_x\text{As}_{0,5}\text{P}_{0,5}$  применяли полностью релятивистский метод Корринги–Кона–Ростокера (пакет SPRKKR [9]). При построении кристаллического потенциала использовали приближение атомной сферы. Обменно-корреляционную энергию вычисляли в приближении локальной плотности без учета градиентных поправок [10].

Сплавы системы  $\text{Mn}_{2-x}\text{Fe}_x\text{As}_{0,5}\text{P}_{0,5}$  обладают гексагональной кристаллической структурой типа  $\text{Fe}_2\text{P}$  (группа симметрии  $P\bar{6}2m$ ), причем при  $x \leq 1$  атомы Fe и Mn<sub>I</sub> занимают позиции с тетраэдрическим ( $I \equiv 3f$ ,  $(x, 0, 0)$ ), Mn<sub>II</sub> — пирамидальным ( $II \equiv 3g$ ,  $(x, 0, 1/2)$ ) окружением атомов мышьяка и фосфора, которые, в свою очередь, предполагаются равновероятно распределенными по позициям  $2c$  и  $1b$  [1,7]. Таким образом, элементарная ячейка содержит три формульных единицы. Расчет спин-поляризованной электронной структуры сплавов для ферромагнитного порядка проводили в приближении когерентного потенциала для модели неупорядоченного сплава, в которой предполагали, что атомы Fe<sub>I</sub> и Mn<sub>I</sub> распределены хаотически по тетраэдрическим позициям, а атомы As и P — хаотически распределены по позициям  $2c$  и  $1b$ . Параметры позиций атомов железа и марганца:  $x(3f) = 0,257$ ,  $x(3g) = 0,580$  [7].

Полученные в результате расчетов немагнитная и спин-поляризованная зависимости плотности электронных состояний от энергии DOS( $E$ ) (рис. 6) показывают, что исследуемые сплавы являются проводящими магнетиками и  $3d$ -электронные состояния на уровне Ферми дают наибольший вклад в транспортные свойства. Как видно на рисунке, эта интегральная характеристика существенно не меняется при изменении концентрации железа и параметров кристаллической решетки. Поэтому поведение рассчитанных зависимостей ферромагнитного момента формульной единицы  $M_0(x)$  от концентрации железа при фиксированных параметрах кристаллической решетки ( $V = V(x = 0,5)$ , рис. 7,а,б) и с учетом их экспериментальной зависимости от концентрации железа  $x$  ( $V = V(x)$ , рис. 7,в,г) качественно совпадает. Сопоставление рассчитанных  $M_0(x)$  и

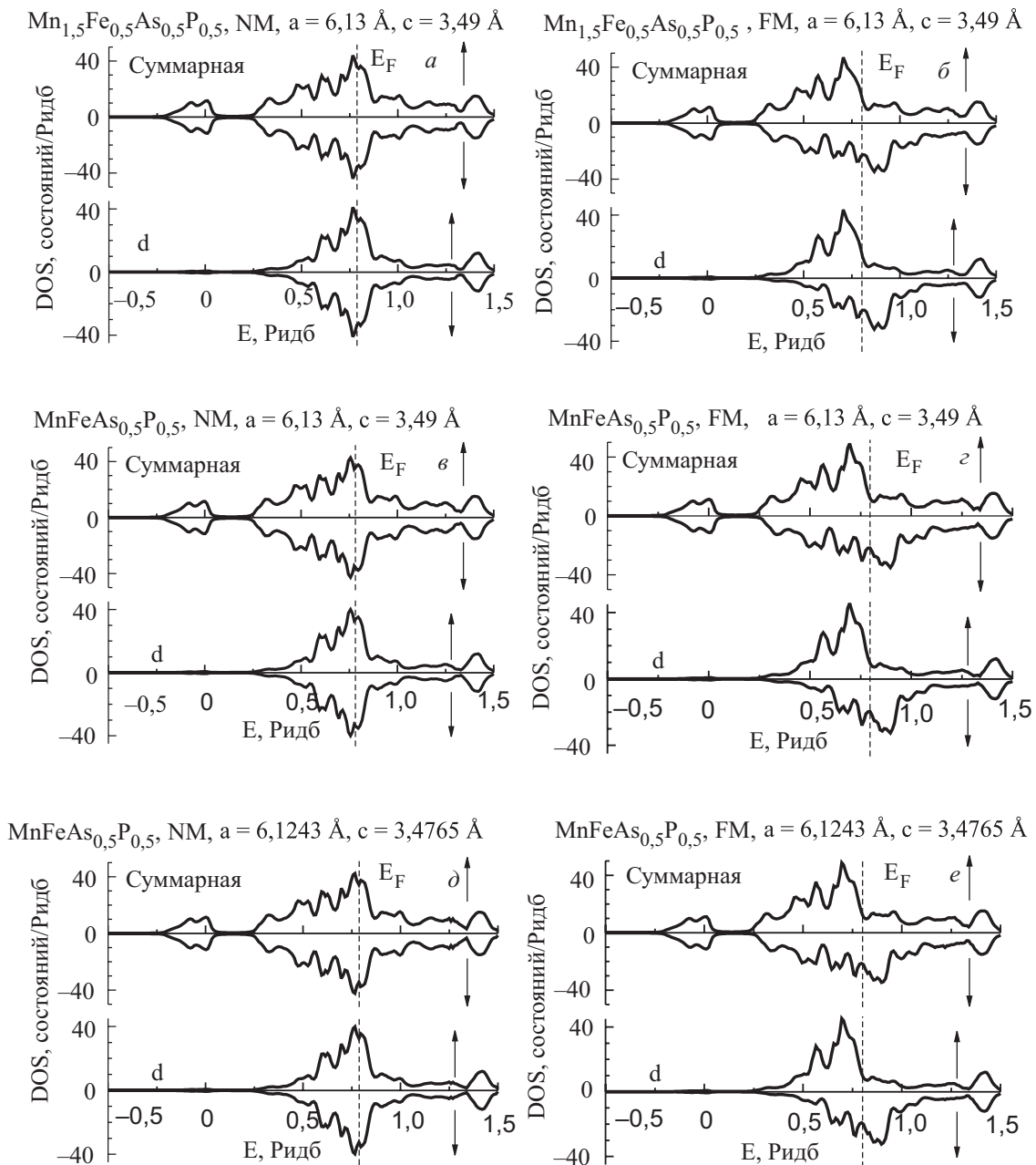


Рис. 6. Немagnetная (а,в,д) и ферромагнитная (б,г,е) полные и *d*-парциальные плотности электронных состояний некоторых сплавов системы  $Mn_{2-x}Fe_xAs_{0,5}P_{0,5}$  при различных параметрах ячейки. (---) — уровень Ферми.

экспериментальных  $M_{0\text{exp}}(x)$  зависимостей показало, что хорошее согласие этих кривых наблюдается только в области  $0,8 \leq x \leq 1,0$ . Поэтому можно предположить, что FM состояние реализуется только в сплавах с  $x \geq 0,8$ . При меньших концентрациях железа экспериментальные и теоретические зависимости магнитного момента  $M(x)$  качественно различаются: теоретическая  $M_0(x)$  при уменьшении  $x$  продолжает возрастать, а экспериментальная  $M_{0\text{exp}}(x)$  понижаться. При этом число занятых *d*-состояний в немагнитном ( $N_d^{NM}(x)$ ) и ферромагнитном ( $N_d^{FM}(x) < N_d^{NM}(x)$ ) состояниях монотонно возрастает с ростом  $x$  (рис. 7). Такое поведение

качественно сохраняется и при сжатии элементарной ячейки. Как видно на рис. 7,а,б, относительное уменьшение объема на 5% приводит к смещению зависимостей  $N_d^{NM}(x)$ ,  $N_d^{FM}(x)$  в область больших значений. Напротив, зависимость  $M_0(x)$  смещается в область меньших значений. Как показал детальный анализ парциальных вкладов в плотность электронных состояний, увеличение числа занятых *d*-состояний в результате деполяризации электронного спектра обусловлено смещением по энергии центров перекрывающихся *s*-, *p*-, *d*-зон, которое приводит к энергетической выгоде перехода части электронов из *s*-, *p*-зоны в магнито-

Таблица 1. Зависимость числа  $d$ -электронов от сжатия.

$x$	Зоны	$\Delta V/V_0 = 0\%$		$M_0, \mu_B$	$\Delta V/V_0 = -5\%$		$M_0, \mu_B$
		$N^{NM}$	$N^{FM}$		$N^{NM}$	$N^{FM}$	
0,5	$s$	7,927	7,985	13,119	7,838	7,892	10,663
	$p$	12,967	13,162		12,967	13,138	
	$d$	37,606	37,353		37,695	37,470	
		$\Sigma = 58,5$			$\Sigma = 58,5$		
0,7	$s$	7,935	7,991	12,8764	7,847	7,902	11,6215
	$p$	12,944	13,151		12,946	13,132	
	$d$	38,225	37,958		38,311	38,072	
		$\Sigma = 59,1$			$\Sigma = 59,1$		
0,9	$s$	7,935	7,997	12,665	7,847	7,902	11,9279
	$p$	12,922	13,145		12,926	13,134	
	$d$	38,842	38,557		38,927	38,665	
		$\Sigma = 59,7$			$\Sigma = 59,7$		
1,0	$s$	7,937	7,999	12,519	7,849	7,904	12,0111
	$p$	12,911	13,138		12,916	13,137	
	$d$	39,15	38,857		39,235	38,959	
		$\Sigma = 60$			$\Sigma = 60$		

активную  $d$ -зону (табл. 1). Аналогично, при сжатии решетки подобное смещение зон происходит в результате уширения прежде всего обеих спиновых  $d$ -зон и, как следствие, увеличения  $N_d^{NM}(x)$ ,  $N_d^{FM}(x)$  (табл. 1). Форма немагнитной и спин-поляризованной плотности электронных состояний при этом практически не меняется (рис. 6).

Таким образом, результаты расчетов из первых принципов показали, что в диапазоне  $0,8 \leq x \leq 1,0$ , в котором поведение сплавов системы  $Mn_{2-x}Fe_xAs_{0,5}P_{0,5}$  удовлетворительно описывается FM фазой, увеличение сжатия решетки приводит к возрастанию числа электронов в магнитоактивной зоне, уширению пика плотности электронных состояний и слабому уменьшению ферромагнитного момента  $M_0(x)$  (рис. 7). В сплавах с концентрацией железа  $0,5 \leq x \leq 0,7$  сжатие решетки сильнее уменьшает  $M_0(x)$ . Поэтому именно в этой области можно было бы ожидать заметного изменения магнитных свойств при воздействии даже небольших гидростатических давлений. Действительно, если положить объемную сжимаемость исследуемых сплавов такой же, как и у  $MnAs$  в никель-арсенидной фазе —  $2,8 \cdot 10^{-3}$  кбар<sup>-1</sup>, то пятипроцентному сжатию решетки соответствует давление порядка 18 кбар. Тогда, согласно приведенным расчетам, относительное изменение намагниченности на кбар может достигать для

образцов с  $x < 0,8$ , например  $Mn_{1,5}Fe_{0,5}As_{0,5}P_{0,5}$ , 1%. В используемом нами диапазоне давлений (1,8 кбар) это составляет порядка  $2,7 \text{ Гс} \cdot \text{см}^3/\text{Г}$ . В то же время для образцов с  $x \geq 0,8$ , например  $Mn_{1,1}Fe_{0,9}As_{0,5}P_{0,5}$ , подобная величина не превосходит 0,3% и для 1,8 кбар не достигает  $1 \text{ Гс} \cdot \text{см}^3/\text{Г}$ , что граничит с погрешностью измерений при импульсном намагничивании образцов в камере высокого давления. Поэтому мы ожидали, что наиболее эффективным окажется воздействие гидростатического давления на низкотемпературные спонтанные ( $0,5 < x \leq 0,8$ ) и индуцированные магнитным полем ( $x \leq 0,5$ ) переходы порядок–порядок. Однако, как видно на рис. 4 и 5, экспериментальные изотермы намагничивания этих образцов, температуры спонтанных переходов в антиферромагнитную фазу (линия  $ae$ ) и величины критических полей (рис. 8) для индуцированных магнитным полем переходов, измеренные под давлением до 2 кбар, не показывают заметных отличий от своих аналогов при атмосферном давлении.

Причина такого расхождения обусловлена тем, что величины  $M_0$  для образцов с низкой концентрацией железа в сплавах системы  $Mn_{2-x}Fe_xAs_{0,5}P_{0,5}$  ( $x < 0,8$ ) не описывают намагниченность низкотемпературной фазы сосуществования ферромагнетизма и антиферромагнетизма, поскольку ее поведение, определяемое взаимосвязью антиферромагнитной и ферромагнитной компонент магнитного момента, может коренным образом отличаться от поведения намагниченности коллинеарного ферромагнетика. Тогда естественно, что расчетные зависимости  $M_0(\Delta V/V)$  (табл. 1) могут качественно отличаться от экспериментальных зависимостей намагниченности от давления.

Можно предположить, что сохранение стабильной намагниченности низкотемпературной фазы CFM связано с подстройкой электронной структуры к сжатию решетки. Основным количественным показателем этого процесса является барическое увеличение степени электронного заполнения магнитоактивной зоны  $N_d^{NM}(x)$ ,  $N_d^{FM}(x)$  (табл. 1), сопровождающее увеличение ширины основного пика плотности электронных состояний при сжатии кристалла (рис. 9). Например, для  $x = 0,5$  относительное увеличение ширины  $d$ -зоны  $\Delta W/W = 8\%$  (рис. 9), вызванное пятипроцентным сжатием решетки, сопровождается возрастанием  $N_d^{NM}(x)$  от 37,606 до 37,695. И хотя в процентном отношении это небольшая величина ( $\Delta N_d^{NM}/N_d^{NM} \approx 0,24\%$ ), но на фоне дестабилизирующего фактора, которым, согласно представлениям зонной теории, является уширение магнитоактивной зоны, монотонное возрастание числа магнитоактивных электронов при увеличении сжатия решетки может быть основой формирования механизма стабилизации магнитного порядка.

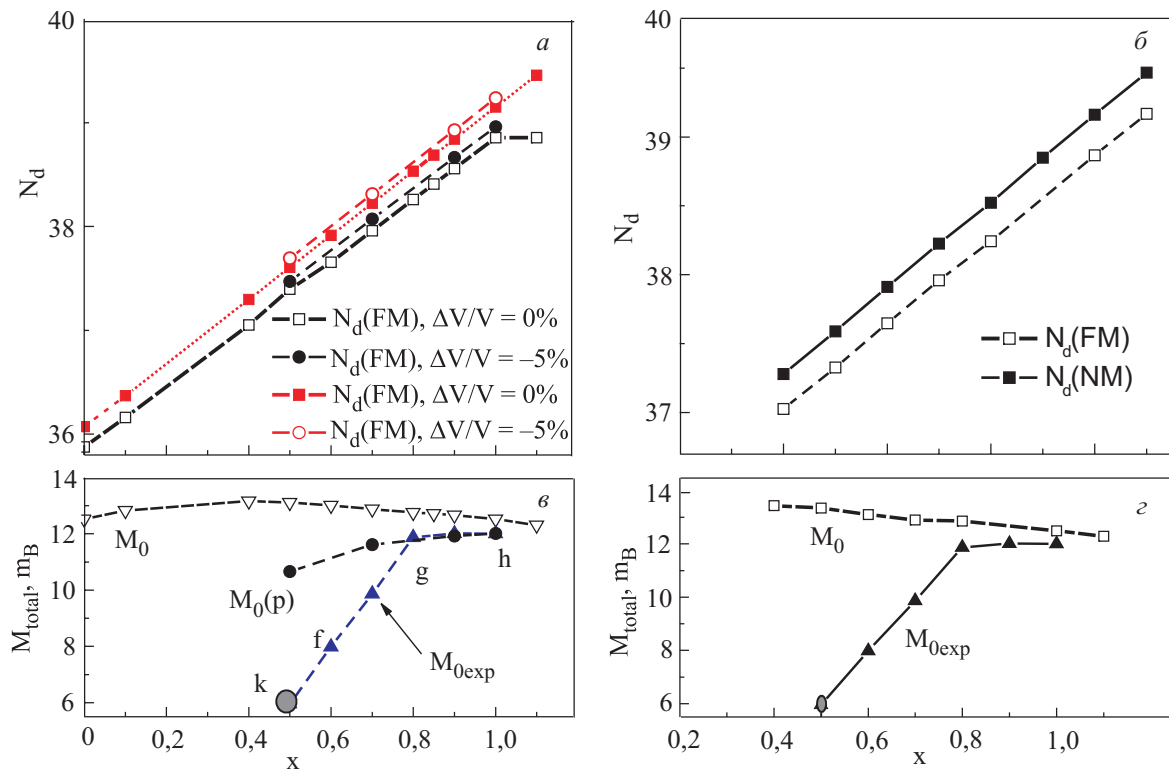


Рис. 7. Зависимости экспериментальных  $M_{0exp}$  и расчетных  $M_0$  значений магнитного момента на ячейку от содержания железа.  $M_0(P)$ ,  $M_0(0)$ ,  $N_d(P)$ ,  $N_d(0)$  — магнитный момент и число  $d$ -электронов в сжатой ( $\Delta V/V = -0,05$ ) и недеформированной решетке; а, б — параметры ячейки для всех  $x$  одинаковы и соответствуют  $x = 0,5$ ; в, г — параметры ячейки соответствуют рентгеновским данным для каждого значения  $x$ . Значения экспериментальных величин одинаковы при  $p = 0$  и  $p = 2$  кбар.

Однако на вопрос, является ли возрастание параметра  $N_d$  в действительности причиной компенсации воздействия гидростатического сжатия можно будет ответить только после проведения расчетов из первых принципов влияния сжатия решетки для различных типов неферромагнитных структур с магнитными ячейками, несовпадающими с кристаллохимическими. Подобные расчеты четырехкомпонентного неупорядоченного сплава с элементарной ячейкой, содержащей три фор-

мульные единицы с 4 неэквивалентными позициями для атомов (3f, 3g, 2c, 1b), при наших технических возможностях не могли быть осуществлены. Поэтому для выяснения роли реакции электронной структуры на процесс стабилизации магнитоупорядоченных состояний системы  $Mn_{2-x}Fe_xAs_{0,5}P_{0,5}$  под давлением мы использовали модельный подход, развитый в [3]. Такой подход, обобщенный на случай конечных давлений (см. Приложение), напрямую позволяет учесть влияние изменения величин  $N_d$  на устойчивость скошенной структуры при воздействии гидростатического сжатия.

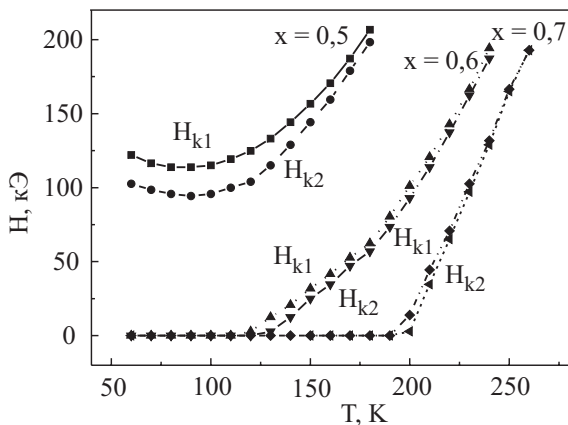


Рис. 8. Температурные зависимости критических полей в некоторых сплавах системы  $Mn_{2-x}Fe_xAs_{0,5}P_{0,5}$ .

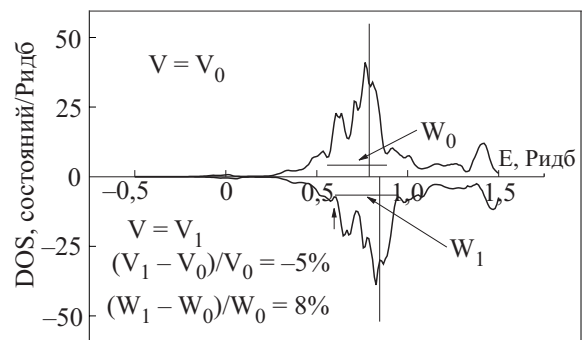


Рис. 9. Изменение немагнитной плотности состояний при относительном уменьшении объема ячейки до 5%.

#### 4. Методика и анализ результатов вычислений в модельном подходе

Напомним, что основная идея модельного подхода [3] заключается в применении подходящей модели для описания спиновой поляризации электронной системы при использовании некоторых точных результатов, рассчитанных из первых принципов. Из последних удобно использовать такие интегральные характеристики электронной структуры как немагнитная плотность электронных состояний  $G(\varepsilon)$ , число магнитоактивных электронов в немагнитном состоянии  $N_d^{NM}(x)$  и изменение этих величин при сжатии решетки.

Согласно [3], в модельном подходе в качестве элементарной ячейки рассматривается ячейка с удвоенным вдоль оси  $y$  периодом, совпадающим с направлением волнового вектора антиферромагнитной структуры, обнаруженной в родственной системе  $MnFeP_{1-y}As_y$  [7]. При этом каждой исходной кристаллохимической ячейке, содержащей 9 атомов в элементарной ячейке, ставится в соответствие один магнитоактивный узел  $\alpha$ , на котором электрон может находиться в двух состояниях: «спин вверх» и «спин вниз». Тогда в модельной ячейке, включающей два формально различных узла ( $\alpha \in a, b$ ), ферромагнитную и антиферромагнитную поляризации электронного спектра можно описать неприводимыми векторами ферромагнетизма  $\langle \mathbf{F} \rangle || OZ$  и антиферромагнетизма  $\langle \mathbf{L} \rangle || OX$ . Эти векторы, определяющие взаимную ориентацию магнитных моментов в позициях  $a$  и  $b$ , соответствуют термодинамическим средним операторов  $\mathbf{F}_j$  и  $\mathbf{L}_j$  по гамильтониану модельной системы (П. 1):

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

Свободная энергия в приближении среднего поля (П. 2), (П.3) имеет вид

$$F = E(m, l) + J \left( m + \frac{h}{2J} \right)^2 + J l^2 + \frac{\omega^2}{2\kappa} + p(\omega + 1), \quad (3)$$

где  $E(m, l)$  — средняя энергия зонных электронов,  $\omega = (V - V_0)/V_0$  — относительное изменение объема,  $W_0$  — масштаб энергии,  $h = H_Z/W_0$ ,  $J = \tilde{J}/W_0$ ,  $\mu = \tilde{\mu}/W_0$ ,  $m = \langle F^Z \rangle - H_Z/(2\tilde{J})$ ,  $l = \langle L^X \rangle$ ,  $p = \tilde{P}V_0/W_0$ ,  $\kappa = \tilde{\kappa}N_0W_0$ . Условия  $\partial F/\partial m = 0$ ,  $\partial F/\partial l = 0$ ,  $\partial F/\partial \omega = 0$  определяют уравнения (П.10) для нахождения равновесных значений параметров порядка  $m$ ,  $l$  и относительного объема  $\omega$ . Для учета перехода части  $s$ -электронов в  $d$ -зону при сжатии решетки (табл. 1) была введена зависимость числа магнитоактивных электронов в зоне от объема в виде  $n(\omega) = n_0 + a\omega$ , которая дополняет уравнение для химического потенциала (П. 17).

Решения системы уравнений (П.12), (П.13) так же, как и в [3] ищутся при не зависящих от  $x$  «затравочной» плотности электронных состояний  $g_0(\varepsilon)$  (рис. 15), постоянных параметрах  $J, \alpha$  и заданных для каждого  $x$  начальным значениям  $n_0(x)$ . Для сплава с концентрацией железа  $x$  величина  $n_0(x)$  вычисляется по формуле

$$n_0(x) = \{ 3N_d(Mn_{3f})(1-x) + 3N_d(Fe_{3f})x + 3N_d(Mn_{3g}) + 2 \cdot 0,5N_d(P_{2c}) + 2 \cdot 0,5N_d(As_{2c}) + 0,5N_d(P_{1b}) + 0,5N_d(As_{1b}) \} / 30, \quad (4)$$

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

Таким образом, формула (4) связывает число электронов, приходящихся на один узел в нашей модели, с полным числом  $d$ -электронов в кристаллохимической ячейке сплава  $Mn_{2-x}Fe_xAs_{0,5}P_{0,5}$  в немагнитном состоянии  $N_d^{NM}(x)$ . Величина обменного интеграла выбиралась так, чтобы отношение обменного расщепления в модели ( $2Jm$ ) к «эффективной ширине» основного пика модельной плотности состояний  $W_{mod}$  ( $2Jm/(W_{mod})$ ) была близка к данным расчетов из первых принципов ( $\Delta W/W$ ), где  $\Delta W$  — относительное смещение спиновых подзон для  $FM$  состояния ( $x \geq 0,8$ ). В качестве «эффективной ширины» и величины  $W$  выбирали ширину зоны проводимости на четверти максимальной высоты. В нашей модели  $J = 0,525$ ,  $W_{mod} = 0,62$ ,  $\alpha = 0,2$ .

Как и в [3], исследование магнитоупорядоченных состояний модельной системы при  $T = 0$  проведено на основе расчета зависимостей намагниченности  $M(h)$  и параметра антиферромагнитного порядка  $l(h)$  от величины внешнего магнитного поля  $h$  при заданных значениях безразмерного давления  $p$  и величины  $n_0(x)$ . Значение последней, согласно рис. 7, однозначно определяет магнитные свойства сплава в системе  $Mn_{2-x}Fe_xAs_{0,5}P_{0,5}$ . Тогда кривые  $M(h)$ , рассчитанные для заданного  $n_0(x_0)$ , можно сопоставлять с экспериментальными полевыми зависимостями намагниченности для конкретного сплава с концентрацией железа  $x_0$ .

Для построения зависимости намагниченности от внешнего поля  $M(h)$  надо решить систему уравнений (П.12), (П.13), т.е. для данного  $h$  надо найти  $m, l, \omega, n(\omega)$ , минимизирующие свободную энергию (П.12) при заданном значении  $n_0(x)$ .



При сопоставлении экспериментально наблюдаемых магнитоупорядоченных состояний с их описанием в терминах параметров магнитного порядка модели исходим из следующих определений. Полагаем, что антиферромагнитное состояние (AF) соответствует решению  $m = 0, l \neq 0$  при  $h = 0$ . Ферромагнитное решение (FM), которое соответствует  $l \equiv 0, m = M(x)_0 \neq 0$  при

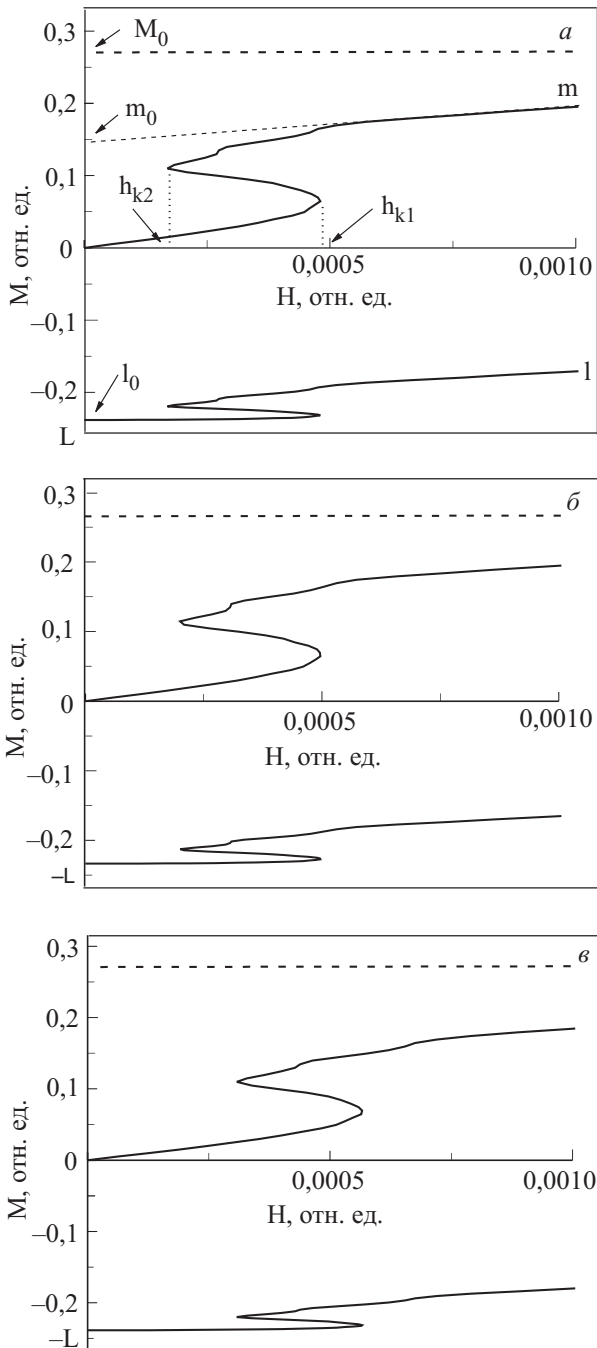


Рис. 10. Расчетные полевые зависимости параметров магнитного порядка для случая  $n_0 = 1,2535$  ( $x = 0,5$ ) при  $p = 0, a = -0,06$  (а),  $p = 0,05, a = -0,06$  (б),  $p = 0,05, a = 0$  (е). Штриховой линией обозначены кривые  $M(h)$ , соответствующие метастабильному FM состоянию ( $l \equiv 0$ ),  $L$  — вектор антиферромагнетизма.

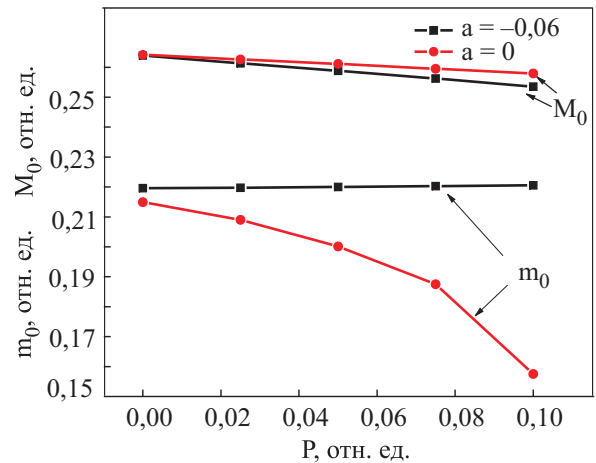


Рис. 11. Расчетные барические зависимости магнитного момента для  $n_0 = 1,2638$  ( $x = 0,6$ ) в метастабильном ферромагнитном ( $M_0$ ) и скошенном ( $m_0$ ) состояниях при различных значениях параметра  $a$ .

$h = 0$ , можно сопоставить со спин-поляризованным состоянием, рассчитанным *ab initio*. Кроме них, система (П.12) допускает решение, описывающее сосуществование ферромагнетизма и антиферромагнетизма в виде «скошенного состояния» — CFM. Этому состоянию соответствуют решения  $m \neq 0, l \neq 0, 0 \leq h \leq h_{F1}$ .  $h_{F1}$  — граница устойчивости «скошенного состояния». В полях, больших  $h_{F1}$ , возможно существование только FM состояния.

### 5. Анализ полученных результатов

Наиболее яркой иллюстрацией роли электронного заполнения магнитоактивной зоны в механизме блокировки воздействия давления на магнитные структуры системы  $Mn_{2-x}Fe_xAs_{0,5}P_{0,5}$  являются расчетные зависимости  $M(h)$  для начальных значений параметра  $n_0$  в пределах  $1,25353 \leq n_0 < 1,28445$  ( $0,5 \leq x < 0,8$ ). В этом диапазоне

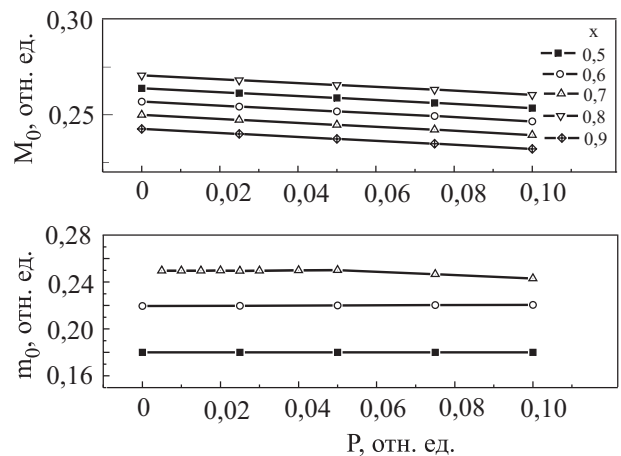


Рис. 12. Расчетные барические зависимости магнитного момента в ферромагнитном ( $M_0$ ) и скошенном ( $m_0$ ) состояниях для различных значений  $n_0(x)$  при  $a = -0,06$ .

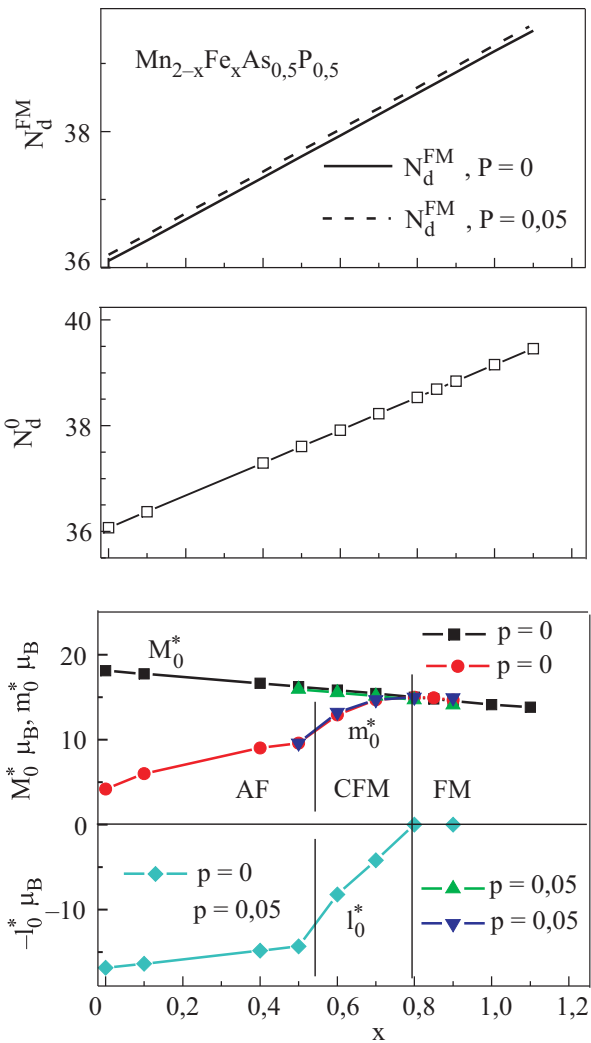


Рис. 13. Изменение модельной  $N, M, l-x$  диаграммы состояний под давлением. Значения величин  $m_0^*$  в области стабильного антиферромагнетизма ( $x \leq 0,5$ ) получены из экстраполяции кривых  $m(h)$  к нулевому полю (рис. 11).

концентраций железа, согласно рис. 3, реализуются индуцированные магнитным полем ( $n_0 \leq 1,25353$  ( $x = 0,5$ )) и спонтанные ( $1,2638 \leq n_0 < 1,28445$  ( $0,6 \leq x < 0,8$ )) переходы в скошенную магнитную структуру CFM. Как видно на рис. 10, кривые намагничивания, описывающие индуцированный переход из антиферромагнитного состояния в состояние со скошенной структурой CFM без давления ( $a$ ) и под давлением  $p = 0,05$  ( $b$ ), практически одинаковы, если учесть, что при сжатии решетки происходит увеличение числа магнитоактивных электронов. Это увеличение обеспечивается, согласно (П.18), параметром  $a = -0,06$ . В противном случае, когда магнитоактивная зона не пополняется электронами при сжатии решетки ( $a = 0$ ), кривая  $M(h)$  смещается в область больших полей (рис. 10,  $e$ ). Для  $n_0 = 1,2638$ , которое соответствует концентрации  $x = 0,6$ , скошенная структура при  $T = 0$  является основным состоянием. На рис. 11 приведены барические зависимости магнитного момента ( $M_0$ ) мета-

стабильного для этого  $x$  ферромагнитного состояния и спонтанного магнитного момента  $m_0$  в скошенном состоянии при двух значениях коэффициента  $a$ . Для  $a = -0,06$ , при котором обеспечивается пополнение магнитоактивной зоны электронами, величина  $m_0$  практически не зависит от давления. Величина  $M_0$ , напротив, более активно уменьшается с ростом давления. Аналогичное поведение эти магнитные характеристики обнаруживают и для  $n_0 = 1,2741$ , соответствующего  $x = 0,7$ . Подобное поведение находится в точном соответствии с экспериментальными данными (рис. 4 и 8) и расчетами из первых принципов (рис. 7,  $a$ ). В области ферромагнитного упорядочения  $1,28445 \leq n_0 \leq 1,30504$  ( $0,8 \leq x \leq 1,0$ ), которое соответствует решениям  $l = 0$ ,  $m_0 = M_0$ , наблюдается слабое уменьшение магнитного момента  $M_0$  при возрастании давления (рис. 12). При этом  $\partial M_0 / \partial p$  увеличивается при увеличении модуля параметра  $a$ .

Общее представление об изменении электронных и магнитоупорядоченных состояний под давлением дает  $N, M, l-x$  диаграмма состояний модели, рассчитанная для  $p = 0$  и  $p = 0,05$  (рис. 13). На этом рисунке значения магнитных моментов увеличены в 60 ( $M_0^* = 60 M_0$ ,  $m_0^* = 60 m_0$ ), а числа магнитоактивных электронов в 30 раз ( $N_d^{FM} = 30 n^{FM}$ ,  $N_d^0 = 30 n_0$ ). При этом  $n^{FM}$  является решением уравнений (П.12)–(П.18) при  $l \equiv 0$ ,  $m_0 = M_0(x)$  для заданного значения  $n_0 = n_0(x)$ . В приближении эквивалентных зон [11] величины  $M_0^*$ ,  $m_0^*$ ,  $N_d^{FM}$ ,  $N_d^0$  описывают магнитные и электронные характеристики системы с ячейкой из двух однотипных атомов, на которых центрированы 30 вырожденных  $d$ -состояний. Сравнение этой диаграммы с экспериментальными и рассчитанными из первых принципов зависимостями магнитного момента от концентрации (рис. 7,  $a$ ) при некотором количественном расхождении показывает очевидное качественное сходство в поведении  $M_0(x)$  и  $M_{0mod}^*(x)$ ,  $M_{0exp}(x)$   $m_0^*(x)$  при сжатии решетки.

Таким образом, использование модельного подхода позволило установить, что степень заполнения магнитоактивных зон отвечает не только за формирование диаграммы состояний системы  $Mn_{2-x}Fe_xAs_{0,5}P_{0,5}$ , но и играет важную роль в механизме взаимосвязи между магнитной и решеточной подсистемами. Некоторое представление об искажениях электронной структуры, возникающих при использовании модельного подхода, дает рис. 14. На этом рисунке сопоставляются спин-поляризованные плотности электронных состояний  $G(E(m, l))$ , вычисленные в рамках модельного подхода (П.19)–(П.21) и *ab initio* расчетов DOS( $E$ ) на основе теории функционала плотности с использованием пакета SPRKKR. Как видно на графиках, модельный подход приводит к жесткому смещению одинаковых по форме спиновых подзон в

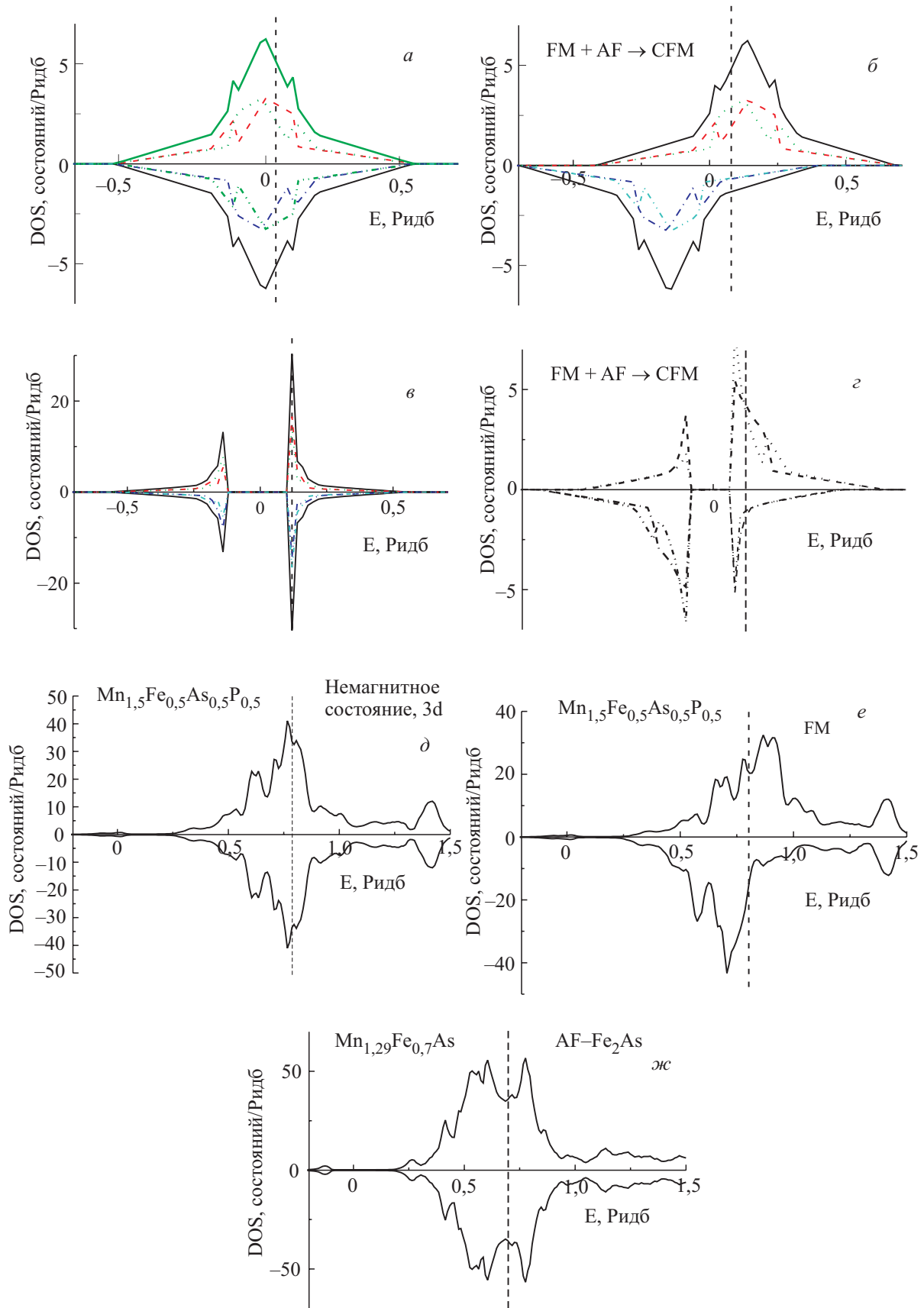


Рис. 14. Влияние различных типов обменного расщепления на электронную структуру в модельной системе (а), (б), (в), (г) и в реальных веществах (д), (е), (ж). (---) — уровень Ферми.

ферромагнитной фазе (рис. 14,б) и появлению участков с нулевым значением плотности состояний  $G(E(m, l))$  (щелей) в антиферромагнитном состоянии (рис. 14,в). В фазе сосуществования ферромагнетизма и антиферромагнетизма (рис. 14,г) наблюдается как жесткое смещение зон по энергии, так и присутствие щелей в верхней и нижней зонах.

Гибридизированные спиновые зоны для  $DOS(E)$  практически не сдвигаются по энергии в фазе FM (рис. 14,е), но амплитуды одних и тех же пиков в плотности состояний оказываются разными. В AF фазе вместо щелей на  $DOS(E)$  возникают участки (провалы) с пониженным, но конечным значением этой величины (рис. 14,ж). При этом на рис. 14 для иллюстрации антиферромагнитной  $DOS(E)$  использовались данные спин-поляризованных расчетов AF структуры типа  $Fe_2As$ , приведенные для образца  $Mn_{1,29}Fe_{0,71}As$  [12].

Появление щелей на модельных зависимостях  $G(E(m, l \neq 0))$  (П.19)–(П.21), вычисленных при условии  $\gamma_k = \text{const}$ , связано с возникновением энергетической щели в одномерном, по сути, спектре  $E_r(\mathbf{k}, m, l \neq 0)$  в результате появления новой границы зоны Бриллюэна вдоль направления вектора антиферромагнитной структуры. Предварительные расчеты спин-поляризованных зависимостей  $G(E(m, l))$ , в которых выражения для  $\tilde{E}_r(\mathbf{k}, m, l)$  учитывают дисперсию  $\gamma_k$ , вместо щелей показывают провалы с пониженным, но конечным значением плотности состояний. Жесткая раздвижка спиновых подзон может быть следствием грубого допущения о независимости параметра обменного взаимодействия  $J$  от энергии [13].

Поскольку для исследуемого диапазона концентраций электронов уровень Ферми находится в области с отличной от нуля плотностью состояний  $G(E(m, l))$ , то наличие искажений, привнесенных модельным подходом, в конечном итоге не приводит к кардинальному изменению магнитных и резистивных свойств. Недостатки подхода при этом компенсируются возможностью исследования влияния вариации параметров электронной структуры на магнитную подсистему.

### Заключение

В настоящей работе использование комбинированного подхода, в котором учитывается сосуществование различных типов спиновой поляризации электронной структуры и ее трансформация при объемном сжатии кристаллической решетки, показало, что магнитная фазовая диаграмма состояний системы  $Mn_{2-x}Fe_xAs_{0,5}P_{0,5}$  наряду с ферромагнитным и антиферромагнитным состояниями включает в себя промежуточную область со скошенной ферромагнитной структурой. При этом электронный механизм стабилизации различных магнитоупорядоченных состояний связан с изменением числа электронов в магнито-

активной зоне при изменении концентрации железа и объема элементарной ячейки. В рамках подхода удалось установить, что устойчивость магнитных характеристик скошенной ферромагнитной структуры по отношению к давлению возникает из-за увеличения числа электронов в магнитоактивной зоне при сжатии решетки.

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

### Приложение

Согласно [3], в модельном подходе в качестве элементарной ячейки рассматривается ячейка с удвоенным вдоль оси  $y$  периодом, совпадающим с направлением волнового вектора антиферромагнитной структуры, обнаруженной в родственной системе  $MnFeP_{1-y}As_y$  [7]. При этом каждой исходной кристаллохимической ячейке, содержащей 9 атомов в элементарной ячейке, ставится в соответствие один магнитоактивный узел  $\alpha$ , на котором электрон может находиться в двух состояниях: «спин вверх» и «спин вниз». Тогда в модельной ячейке, включающей два формально различных узла ( $\alpha \in a, b$ ), ферромагнитную и антиферромагнитную поляризации электронного спектра можно описать неприводимыми векторами ферромагнетизма  $\langle \mathbf{F} \rangle \parallel OZ$  и антиферромагнетизма  $\langle \mathbf{L} \rangle \parallel OX$ . Эти векторы, определяющие взаимную ориентацию магнитных моментов в позициях  $a$  и  $b$ , соответствуют термодинамическим средним операторов  $\mathbf{F}_j$  и  $\mathbf{L}_j$  по гамильтониану модельной системы:

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

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

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

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

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

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

$$S_{\alpha,Q} = \sum_j S_{\alpha,j} e^{iQR_j},$$

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

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

$$\langle A \rangle = \frac{\text{Sp} \{ A e^{-\beta(\hat{H} - \mu \hat{N})} \}}{\text{Sp} \{ e^{-\beta(\hat{H} - \mu \hat{N})} \}},$$

где индексами  $\alpha = a, b$  обозначены позиции атомов в удвоенной кристаллохимической ячейке —  $j$ ;  $a_{k\sigma}$ ,  $b_{k\sigma}$  — фурье-компоненты операторов уничтожения электронов в позициях  $a, b$  соответственно;  $\sigma = \uparrow \downarrow \equiv +, -$  — спин электрона;  $S_{a,j}$ ,  $S_{b,j}$  — операторы спиновой плотности в соответствующих позициях  $j$ -й ячейки;  $\tilde{J}$  — эффективный внутриатомный обменный интеграл;  $t_k$  и  $\gamma_k$  — фурье-компоненты интегралов переноса электронов между ближайшими атомами разных сортов ( $ab$ ,  $ba$ ) и одного сорта ( $aa, bb$ ) соответственно.  $\mathbf{H} = (0, 0, H_Z)$  — однородное внешнее магнитное поле.

В приближении среднего поля [14] при  $T = 0$  свободная энергия Гиббса системы (П.1) имеет вид

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

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

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

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

В качестве масштаба энергии выберем величину  $W_0$ , совпадающую по порядку с шириной немагнитной плотности состояний, и проведем «обезразмеривание» уравнений. Тогда в приближении среднего поля безразмерная свободная энергия на атом  $F = \tilde{F}/(N_0 W_0)$  примет вид

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

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

$$= \frac{1}{2} \frac{V_{\text{cell}}}{(2\pi)^3} \sum_{r=1}^4 \int \Theta(\mu - E_r(\mathbf{k}, m, l)) E_r(\mathbf{k}, m, l) d^3 k, \quad (\text{П.8})$$

$$E_r(\mathbf{k}, m, l) = \frac{\tilde{E}_r(\mathbf{k}, \langle F^Z \rangle, \langle L^X \rangle)}{W_0}, \quad (\text{П.9})$$

где  $\omega = (V - V_0)/V_0$  — относительное изменение объема,  $h = H_Z/W_0$ ,  $J = \tilde{J}/W_0$ ,  $\mu = \tilde{\mu}/W_0$ ,

$$m = \langle F^Z \rangle - \frac{H_Z}{2\tilde{J}}, \quad l = \langle L^X \rangle, \quad p = \frac{\tilde{P} V_0}{W_0},$$

$$\kappa = \tilde{\kappa} N_0 W_0, \quad \sum_k (\dots) = \frac{1}{2} \frac{V_{\text{cell}} N_0}{(2\pi)^3} \int (\dots) d^3 k,$$

где  $V_{\text{cell}}$  — объем элементарной ячейки,  $N_0$  — число элементарных кристаллохимических ячеек в кристалле. Множитель  $1/2$  в (П.8) связан с тем, что суммиро-

вание производится по волновым векторам, лежащим внутри зоны Бриллюэна удвоенной ячейки, а число таких ячеек в два раза меньше числа кристаллохимических ячеек.

«Затравочная» плотность электронных состояний  $g_0(\varepsilon)$ , как и в [3], вводится в предположении, что  $\gamma_k \approx \text{const} = E_0 W_0$ , и ее величина определяет положение центра зоны

$$g_0(\varepsilon) = \frac{V_{\text{cell}}}{(2\pi)^3} \int \delta(\varepsilon - t_k/W_0) d^3k, \quad (\text{П.10})$$

$$\int g_0(\varepsilon) d\varepsilon = 1,$$

Это позволяет, не только перейти в (П.8) от интегрирования по зоне Бриллюэна к интегрированию по энергии, но и использовать в дальнейшем в качестве  $g_0(\varepsilon)$  зависимость (рис. 15), повторяющую основные черты немагнитной плотности  $d$ -электронных состояний  $G(E)$ , рассчитанной из первых принципов для исследуемого вещества (рис. 6). И, таким образом, учесть особенности электронного строения реальной системы  $\text{Mn}_{2-x}\text{Fe}_x\text{As}_{0,5}\text{P}_{0,5}$ .

Для описания влияния гидростатического давления на электронную структуру модельной системы учтем зависимость ширины «затравочной» плотности электронных состояний  $g(\varepsilon, \omega)$  от относительного изменения объема  $\omega = (V - V_0)/V_0$

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

где  $\alpha$  — постоянная, которая характеризует степень уширения зоны при сжатии решетки, а знаменатель обеспечивает сохранение полного числа состояний в зоне. Также примем во внимание переход части  $s$ -электронов в  $d$ -зону при сжатии решетки (табл. 1)

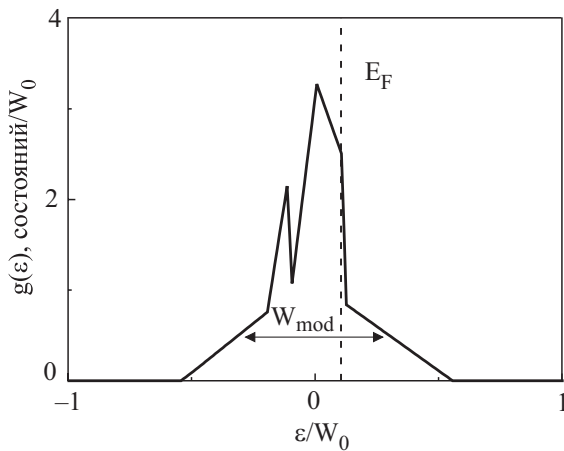


Рис. 15. Модельная «затравочная» плотность электронных состояний.

$$n(\omega) = n_0 + a\omega,$$

где  $n_0$  — число магнитоактивных электронов для немагнитного недеформированного ( $\omega = 0$ ) состояния,  $a$  — константа, характеризующая зависимость заселенности магнитоактивной зоны от объема.

Величины  $m, l$  можно рассматривать как параметры магнитного порядка, равновесные значения которых минимизируют термодинамический потенциал (П.7). Полная система уравнений с условиями экстремума термодинамического потенциала  $\partial F/\partial m = 0$ ,  $\partial F/\partial l = 0$ , уравнениями для равновесного объема  $\partial F/\partial \omega = 0$  (П.16) и химического потенциала (П.17) имеет вид

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

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

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

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

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

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

$$n \equiv \frac{1}{2} \int g(\varepsilon, \omega) \sum_{r=1}^4 \Theta(\mu - E_r(\varepsilon, m, l)) d\varepsilon = n_0(x) + a\omega, \quad (\text{П.17})$$

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

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

Связь между «затравочной»  $g(\varepsilon, \omega)$  и парциальными модельными плотностями электронных состояний  $G(E, m, l)$  дается выражением

$$G_r(E, m, l) = \frac{V_{\text{cell}}}{(2\pi)^3} \int \delta(E - E_r(k, m, l)) d^3k =$$

$$= \int \delta(E - E_r(\varepsilon, m, l)) g(\varepsilon, \omega) d\varepsilon. \quad (\text{П.19})$$

Комбинация этих величин попарно по индексу зоны  $r$  дает два типа плотностей электронных состояний, которые при  $m \neq 0$ ,  $l = 0$  ведут себя как подзоны «спин вверх» и «спин вниз» (происходит их жесткая раздвижка по энергии)

$$G_{\uparrow}(E, m, l) = G_1(E, m, l) + G_2(E, m, l), \quad (\text{П.20})$$

$$G_{\downarrow}(E, m, l) = G_3(E, m, l) + G_4(E, m, l). \quad (\text{П.21})$$

1. R. Zach, M. Guillot, J.C. Picoche, and R. Fruchart, *IEEE Transact. Magnet.* **29**, 3252 (1993).
2. O. Tegus, E. Bruck, K.H.J. Buschow, and F.R. de Boer, *Nature (London)* **415**, 150 (2002).
3. В.И. Вальков, А.В. Головчан, Д.В. Варюхин, *ФНТ* **34** 536 (2008).
4. В.И. Вальков, С.А. Бужинский, Н.А. Романова, *ФТТ* **33**, 1936 (1991).
5. В.И. Вальков, А.В. Головчан, *ФНТ* **33**, 1109 (2007).
6. В.И. Вальков, Д.В. Варюхин, И.Ф. Грибанов, Б.М. Тодрис, А.П. Сиваченко, *ФТВД* **16**, 148 (2006).
7. M. Vasman, J.-L. Soubeyroux, R. Darrett, D. Fruchart, R. Zach, S. Niziol, and R. Fruchart, *J. Magn. Magn. Matter* **134**, 59 (1994).
8. А.Ф. Вуль, Б.М. Тодрис, *ПТЭ* **5**, 208 (1989).
9. The Munich SPR-KKR package, version 3.6, H. Ebert et al., <http://olymp.cup.uni-muenchen.de/ak/ebert/SPRKKR>; H. Ebert, in: *Electronic Structure and Physical Properties of Solids, Lecture Notes in Physics*, H. Dreyssé (ed.), Springer New York (2000), v. 535, p. 191.
10. S.H. Vosko and L. Wilk, *Phys. Rev.* **B22**, 3812(1980).
11. А.А. Повзнер, А.Г. Волков, *ФММ* **66**, 1073 (1988).
12. В.И. Вальков, А.В. Головчан, *ФНТ* **34**, 53 (2008).
13. В.А. Губанов, А.И. Лихтенштейн, А.В. Постников, *Магнетизм и химическая связь в кристаллах*, Наука, Москва (1985).
14. P. Fazekas, *Lecture Notes on Electron Correlation and Magnetism*, World Scientific Publishing, London (1999).

Influence of pressure on stability of magnetically ordered states in  $Mn_{2-x}Fe_xAs_{0.5}P_{0.5}$  system alloys

V.I. Val'kov, D.V. Varyukhin, A.V. Golovchan, I.F. Gribov, A.P. Sivachenko, V.I. Kamenev, and B.M. Todris

Experimental and theoretical investigations of the phase diagram of the  $Mn_{2-x}Fe_xAs_{0.5}P_{0.5}$  system under pressure have been carried out. It has been revealed that for  $0.5 \leq x < 0.8$  the spontaneous and magnetic-field induced low-temperature phase does not undergo considerable changes under hydrostatic pressure up to 2 kbar. On the basis of *ab initio* calculations of the electronic structure of  $Mn_{1.5}Fe_{0.5}As_{0.5}P_{0.5}$  alloys it is found that the degree of electronic filling of the  $d$ -band is changed at ferromagnetic polarization and compression of the crystal lattice. A model is proposed which considers the basic features of antiferromagnetic and canted ferromagnetic structures. The model parameters are degree of  $d$ -band filling, nonmagnetic density of electronic states and intratomic exchange integral. Their values can be estimated directly from the first-principle calculations of the electronic structure. Using the model it is shown that the stability of magnetic characteristics of the canted ferromagnetic structure under pressure arises from the increase in the number of electrons in the magnetically active band with reducing the unit-cell volume.

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

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