

Магнитные фазовые переходы порядок–порядок в магнетиках с коллективизированными электронами: MnCoSi

В.И. Вальков, А.В. Головчан, Е.А. Дворников, Б.М. Тодрис

*Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины
ул. Р. Люксембург, 72, г. Донецк, 83114, Украина
E-mail: valkov09@gmail.com*

Статья поступила в редакцию 22 марта 2010 г., после переработки 13 мая 2010 г.

При использовании результатов расчета из первых принципов электронной структуры MnCoSi и модели спирального состояния проведен анализ индуцированных магнитным полем магнитных фазовых переходов порядок–порядок в MnCoSi под давлением до 2 кбар. Из результатов работы следует, что магнитные моменты Mn и Co в MnCoSi созданы коллективизированными d -электронами и стимуляция давлением индуцированных переходов порядок–порядок в этом материале может быть следствием структурных изменений плотности d -электронных состояний при увеличении давления. Описание индуцированных переходов порядок–порядок проведено с использованием однозонной модели спирального состояния, в которой заполнение зоны и немагнитная плотность электронных состояний подбираются на основе расчетов из первых принципов электронной структуры MnCoSi. В рамках модели показано, что низкотемпературные индуцированные магнитным полем состояния не являются коллинеарными ферромагнитными структурами, а могут представлять собой сосуществование ферромагнитной однородной и периодической спиральной компонент полного магнитного момента d -зоны. Чистое ферромагнитное состояние при низких температурах можно рассматривать как метастабильное.

При використанні результатів розрахунку з перших принципів електронної структури MnCoSi та моделі спірального стану проведено аналіз індукованих магнітним полем магнітних фазових переходів порядок–порядок в MnCoSi під тиском до 2 кбар. З результатів роботи випливає, що магнітні моменти Mn та Co в MnCoSi створено колективізованими d -електронами та стимуляція тиском індукованих переходів порядок–порядок у цьому матеріалі може бути наслідком структурних змін щільності d -електронних станів при збільшенні тиску. Опис індукованих переходів порядок–порядок проведено з використанням однозонної моделі спірального стану, у якій заповнення зони та немагнітна щільність електронних станів підбираються на основі розрахунків з перших принципів електронної структури MnCoSi. У рамках моделі показано, що низкотемпературні індуковані магнітним полем стани не є колінеарними феромагнітними структурами, а можуть являти собою співіснування феромагнітної однорідної та періодичної спіральної компонент повного магнітного моменту d -зони. Чистий феромагнітний стан при низьких температурах можна розглядати як метастабільний.

PACS: 75.30.Kz Магнитные фазовые границы;

75.50.-y Изучение специфических магнитных материалов.

Ключевые слова: переход порядок–порядок, спиральное состояние, ферромагнитное состояние.

Введение

Магнитокалорические явления, сопровождающие магнитные фазовые переходы первого рода порядок–беспорядок, интенсивно исследуются с целью практического применения в магнитных рефрижераторах [1]. В рамках спин-флуктуационных моделей процесс раз-

рушения магнитного порядка в переходных металлах и их сплавах рассматривается как разупорядочение локальных магнитных моментов, образованных коллективизированными электронами и реализуется путем последовательного изменения структуры плотности электронных состояний $G(E)$. Форма $G(E)$ изменяется вследствие возрастания термических флуктуаций

спиновой плотности при увеличении температуры [2,3]. При этом симметричное заполнение спиновых подзон возникает при меньших температурах, нежели в модели Стонера, где последнее ассоциируется с исчезновением локального магнитного момента [3]. Можно предположить, что смена типа магнитного порядка вдали от температур разупорядочения, для стимулированных давлением или температурой магнитных фазовых переходов порядок-порядок в магнетиках с коллективизированными электронами, также является следствием структурных изменений плотности электронных состояний, вызванных внешним давлением или температурой. Природа магнитокалорического эффекта в этом случае менее прозрачна, поскольку изменение магнитной части энтропии системы при переходах, результатом которых является изменение только типа магнитного упорядочения, может быть незначительным. Тогда существование магнитокалорического эффекта определяется дополнительным вкладом в изменение энтропии от магнитоупругого взаимодействия [4] или существенной разницей степени разупорядочения магнитоупорядоченных фаз [5]. Для определения скачка энтропии при индуцированных магнитным полем фазовых переходах измеряется серия изотерм намагничивания при последовательном повышении температуры (с небольшим шагом ΔT) вблизи точки фазового перехода [6]. Поэтому актуальным является установление взаимосвязи между особенностями кривых намагничивания и электронными характеристиками зонной структуры сплавов переходных металлов, к которым относятся, например, силициды $Mn_{2-x}Co_xSi$ [7,8].

В настоящей работе на примере теоретического анализа индуцированных магнитным полем переходов порядок-порядок в сплаве $MnCoSi$ показана ключевая роль структурных изменений плотности электронных состояний, обусловленных давлением, в формировании механизма этих переходов.

1. Экспериментальные сведения

Согласно данным нейтронографии [9], низкотемпературное антиферромагнитное состояние в $MnCoSi$ с орторомбической кристаллической структурой Co_2P (P_{nma}) является длиннопериодической спиральной структурой типа SS с вектором распространения вдоль оси c . Температура, давление [8,10], магнитное поле [6,8,9] стимулируют переход первого рода из антиферромагнитного в ферромагнитное состояние. Температурно-индуцированный переход порядок-порядок происходит при увеличении температуры до критического значения T_c . В интервале $T_c > T \geq T_c$ длиннопериодическая модуляция вектора ферромагнетизма, направленного вдоль оси b , затухает и восстанавливается однородное ферромагнитное (FM) состояние [9], которое, в свою очередь, исчезает

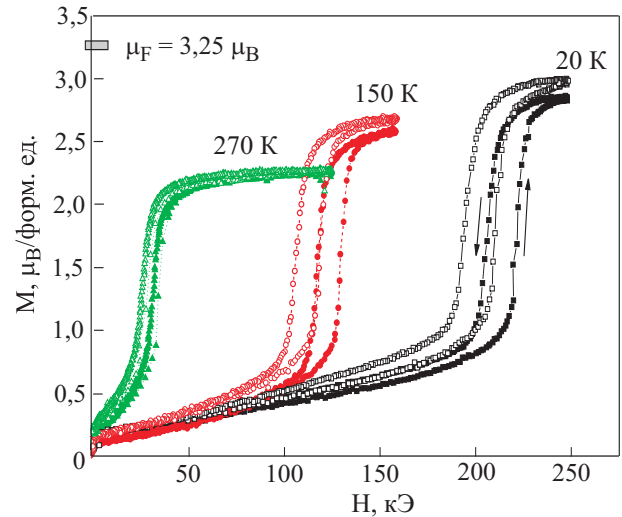


Рис. 1. Обратимые индуцированные магнитным полем переходы порядок-порядок в $MnCoSi$ при различных начальных температурах. Темные символы соответствуют атмосферному давлению, пустые — давлению в 1,9 кбар. $\mu_F = 3,25\mu_B$ соответствует рассчитанному из первых принципов значению момента FM фазы.

ет при T_c в результате перехода порядок-беспорядок. В области стабильности антиферромагнитного состояния ($T < T_c$) наложение импульсного магнитного поля вызывает индуцированные магнитным полем переходы первого рода AF-FM [6,8]. При этом, как видно на рис. 1, температурное и барическое стимулирование индуцированных переходов по-разному влияют на намагниченность насыщения индуцированной фазы. Рост температуры уменьшает не только критические поля, но и величины полевого гистерезиса и намагниченности насыщения индуцированной фазы. Напротив, увеличение давления наряду со снижением критических полей (рис. 2), сопровождается ростом полевого гистерезиса и намагниченности насыщения индуцированной фазы.

Полевые зависимости намагниченности измеряли в импульсном магнитном поле напряженностью до 300 кЭ с помощью индукционного магнитометра, аналогичного описанному 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.

2. Электронная структура $MnCoSi$

Исследуемое соединение обладает кристаллической структурой типа Co_2P (пространственная группа $P_{nma} = D_{2h}^{16}$) [9]. Атомы Mn, Co, Si занимают позиции типа $4c(x, \frac{1}{4}, z)$. В настоящей работе расчет проводили полностью релятивистским методом ККР (пакет SPRKKR [11]) с использованием приближения атомных

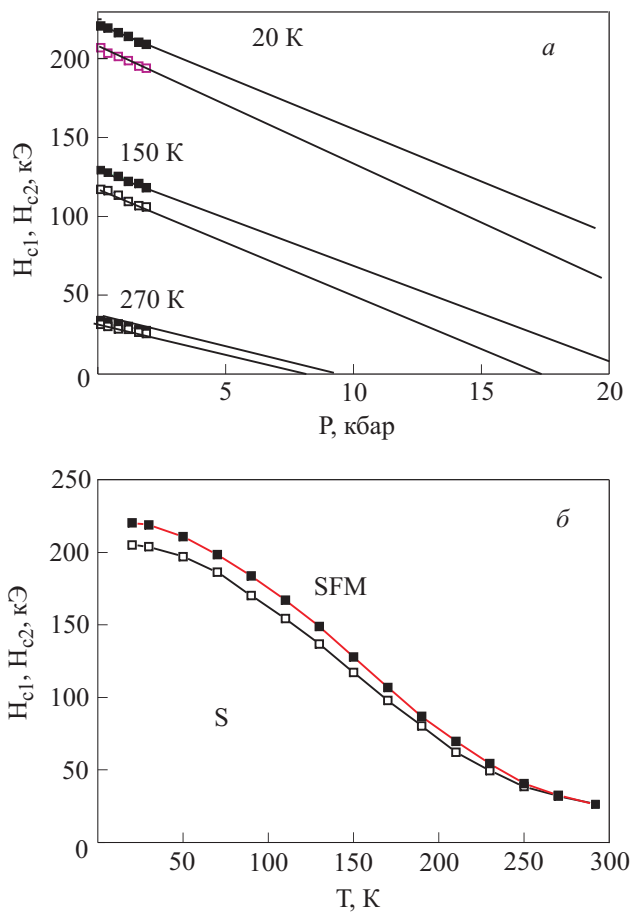


Рис. 2. Зависимости критических полей обратимых индуцированных магнитным полем переходов от давления (а) и температуры (б). Темные символы (H_{c1}) — критические поля перехода в новую фазу; светлые (H_{c2}) — поля возвращения в спиральную фазу.

сфер для обменно-кристаллического потенциала и приближения локальной плотности [12] для обменно-корреляционного потенциала. Базовые параметры кристаллической структуры взяты из эксперимента [9] ($a = 5,875 \text{ \AA}$, $b = 3,668 \text{ \AA}$, $c = 6,855 \text{ \AA}$, $x_{\text{Mn}} = 0,0068$, $z_{\text{Mn}} = 0,1806$, $x_{\text{Co}} = 0,1372$, $z_{\text{Co}} = 0,5526$, $x_{\text{Si}} = 0,7493$, $z_{\text{Si}} = 0,6181$). Соответствующие этим параметрам рассчитанные плотности электронных состояний (рис. 3) показывают, что d -электроны марганца и кобальта не только формируют магнитный момент, но и вносят основной вклад в прифермиевскую область и активно участвуют в процессах переноса тока. Тот же рисунок дает представление об изменениях плотности электронных состояний, электронного заполнения s, p, d -зон и величины магнитного момента под давлением. Рассчитанные величины локальных магнитных моментов составляют $2,63\mu_B$ и $0,75\mu_B$ для атомов Mn и Co соответственно, что согласуется с экспериментом ($M_{\text{Mn}} = 2,6\mu_B$, $M_{\text{Co}} = 0,4\mu_B$ [2]). Поскольку нам не удалось обнаружить работ, посвященных расчетам из первых принципов электронной струк-

туры MnCoSi, то мы не имели возможности провести сравнительный анализ полученных результатов.

3. Обсуждение результатов расчетов и экспериментальных исследований

Как видно на рис. 3, магнитный момент d -зоны $\mu_d = 3,46\mu_B$ / форм. ед. дает основной вклад в полный ферромагнитный момент $\mu = 3,25\mu_B$ / форм. ед. соединения MnCoSi. Это значение ниже эффективного парамагнитного момента $\mu_{pm} = 4,2\mu_B$ / форм. ед. [4], но превышает экспериментальные значения магнитного момента $M \approx 2,86\mu_B$ / форм. ед., определенного при атмосферном давлении из намагниченности насыщения индуцированной магнитным полем фазы в поле 246 кЭ (рис. 1). Однако если эти расхождения носят количественный характер, то барическая зависимость намагниченности насыщения индуцированной магнитным полем фазы (рис. 1) и расчетная зависимость ферромагнитного момента от сжатия решетки ([8] и рис. 3) качественно расходятся. Действительно, как следует из данных на рис. 1 и 2 увеличение давления не просто смещает индуцированные переходы в область более низких напряженностей магнитного поля, но и увеличивает намагниченность насыщения индуцированной фазы. Такое поведение противоречит результатам *ab initio* расчетов электронной структуры MnCoSi, из которых следует, что величина ферромагнитного момента μ линейно уменьшается при сжатии элементарной ячейки (рис. 5 [8]). Разрешить эти противоречия возможно, предположив, что индуцированные магнитным полем состояния не являются коллинеарными ферромагнитными структурами. Тогда их электронная структура и, как следствие, магнитное поведение могут кардинально отличаться от поведения рассчитанной ферромагнитной структуры. Понимание механизмов реализации индуцированных переходов порядок–порядок можно получить при модельном описании индуцированных переходов. Последнее, однако, может быть плодотворным только при сопоставлении параметров модели с основными характеристиками электронной структуры материала. Если исходить из предположения, что магнитные фазовые переходы в коллективизированных магнетиках реализуются как реакция на структурные изменения плотности электронных состояний ($\text{DOS}(E)$), то она и является определяющим параметром.

Механизмы изменения $\text{DOS}(E)$ в магнетике могут быть различными: от спин-флуктуационного до электрон-фононного. При этом статическая часть длинноволнового электрон-фононного взаимодействия, соответствующая деформации элементарной ячейки под давлением, определяет изменение структуры плотности электронных состояний при барическом воздействии на переходы порядок–порядок. Однако если спин-

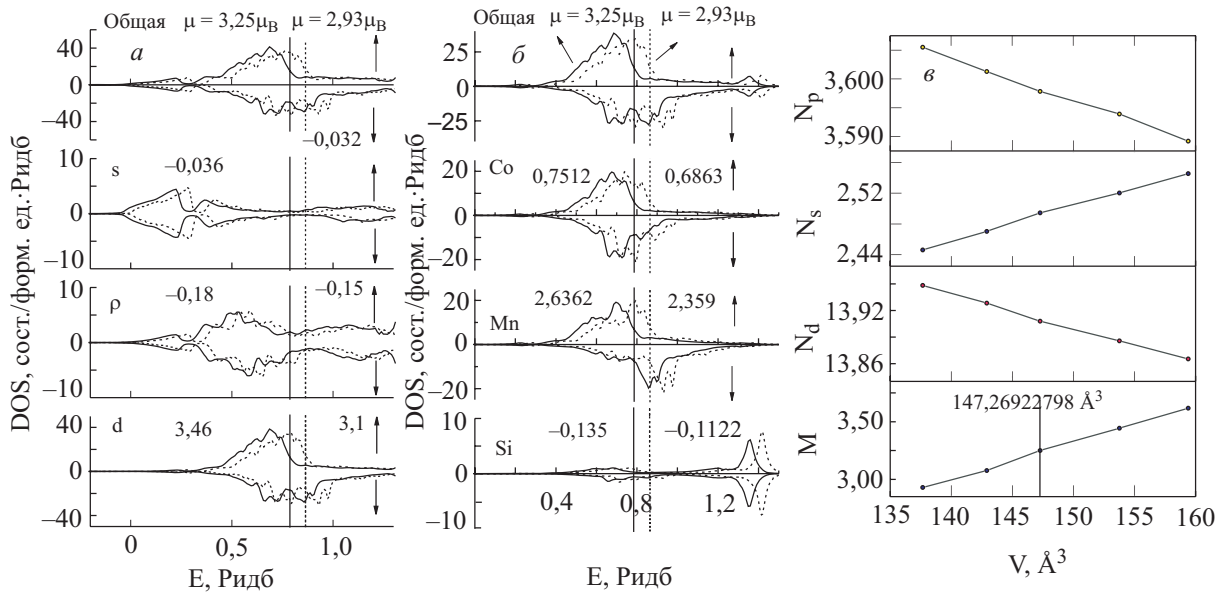


Рис. 3. Изменение парциальных плотностей состояний (DOS) (а) и (б), электронного заполнения и магнитного момента (в) при всестороннем сжатии MnCoSi. Числами обозначены парциальные вклады в магнитный момент на формульную единицу для нормальной (сплошные линии) и сжатой ($\Delta V/V = 0,08$ — пунктирные) ячеек (а), (б). Уровни Ферми обозначены вертикальными линиями. Объемные зависимости электронного заполнения $N_{s,p,d}$ зон в FM и NM состояниях и магнитного момента μ (в).

флуктуационная перенормировка $DOS(E)$ может быть рассчитана только в рамках модельных подходов [2,3], то ее барические изменения могут быть зафиксированы *ab initio* расчетами электронной структуры при различных степенях сжатия. Например, всестороннее сжатие кристаллической решетки сопровождается структурным изменением ферромагнитной (рис. 3,а,б) и немагнитной плотностей электронных состояний (рис. 4,б). На рис. 3,в видно, что в результате сжатия

происходит уширение основания, сжатие середины и уменьшение высоты $DOS_d(E)$. При этом увеличение заполнения d -зоны происходит за счет опустошения s -зоны (рис. 3,в).

4. Индуцированные магнитные фазовые переходы порядок-порядок в однозонной модели антиферромагнитной структуры

Учитывая вышеизложенное, описание сложной магнитной структуры коллективизированного магнетика будем проводить в рамках однозонной модели, полагая при этом, что особенности реальных материалов можно качественно учесть использованием модельной немагнитной плотности электронных состояний $G(E)$, структурно-подобной немагнитной плотности d -состояний $DOS_d(E)$, рассчитанной из первых принципов для конкретного материала. При этом спиновая поляризация учитывается введением одноцентрового обменного взаимодействия \tilde{J} , которое, как и число d -электронов на состояние (n), приводится в соответствие с результатами *ab initio* расчетов. Модельный подход позволяет исследовать реакцию системы на структурное изменение функции $G_{mod}(E)$ и остальных параметров (\tilde{J}, n).

Итак, в модельном подходе каждой исходной кристаллохимической ячейке MnCoSi, содержащей 12 атомов (четыре формульные единицы, содержащие 40 коллективизированных d -состояний), ставится в соответствие одноатомная ячейка с одним состоянием. Тогда число электронов на одно «немагнитное» состояние

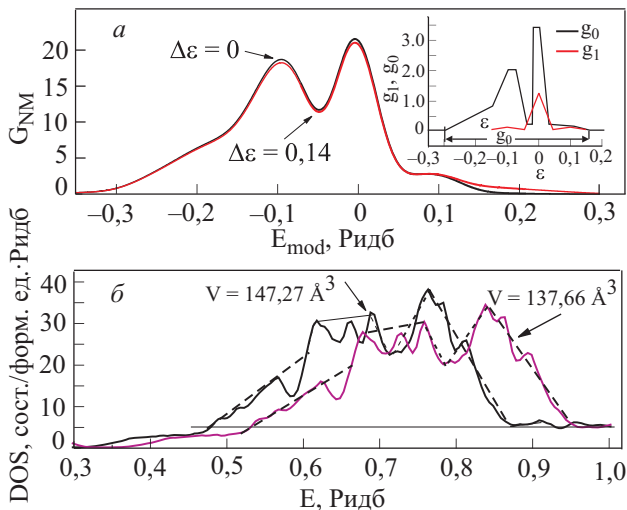


Рис. 4. Изменение структуры, рассчитанной *ab initio* (б), и модельной (а) немагнитных плотностей электронных состояний при сжатии ячейки (б) и при увеличении параметра ε_{g0} (а).

$$n = [4N_d(\text{Mn}) + 4N_d(\text{Co}) + 4N_d(\text{Si})] / 40 = 1,397, \quad (1)$$

где $N_d(\text{Mn}) = 5,7317$, $N_d(\text{Co}) = 7,7553$, $N_d(\text{Si}) = 0,4845$ — числа электронов от d -состояний Mn, Co, Si, полученные из *ab initio* расчетов (табл. 1) немагнитного MnCoSi при атмосферном давлении ($V = 147,27 \text{ \AA}^3$). При всестороннем сжатии ячейки до $V = 137,66 \text{ \AA}^3$ имеем $n = 1,399$.

Таблица 1. Магнитный момент и заселенность подзон MnCoSi

Элементы	Подзоны	FM		
		NM	FM	
		N	N	M
Mn	<i>s</i>	0,5430	0,5508	0,0107
	<i>p</i>	0,7674	0,7855	-0,0077
	<i>d</i>	5,7317	5,6647	2,6331
	Total	7,0421	7,0009	2,6362
Co	<i>s</i>	0,6526	0,6577	-0,0242
	<i>p</i>	0,8812	0,8914	-0,0502
	<i>d</i>	7,7553	7,7696	0,8256
	Total	9,2892	9,3186	0,7512
Si	<i>s</i>	1,2813	1,2859	-0,0223
	<i>p</i>	1,9028	1,9209	-0,1204
	<i>d</i>	0,4845	0,4736	0,0077
	Total	3,6687	3,6804	-0,1350

В MnCoSi спиральная структура с волновым вектором $\mathbf{Q} \parallel 0z$ может быть описана гамильтонианом

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

который учитывает круговую спиновую поляризацию в базисной (x - y)-плоскости в присутствии внешних однородного $H_{jz} = H_0$ и периодического $H_{jx} = H_Q \cos(\mathbf{QR}_j)$, $H_{jy} = H_Q \sin(\mathbf{QR}_j)$ полей. Тут

$$\begin{aligned} S_Q^+ = \sum_k a_{k\uparrow}^+ a_{k+Q\downarrow}, \quad S_Q^- = \sum_k a_{k\downarrow}^+ a_{k+Q\uparrow}, \\ S_Q^- = \sum_k a_{k+Q\downarrow}^+ a_{k\uparrow}, \quad S_{0z} = \frac{1}{2} \sum_k (a_{k\uparrow}^+ a_{k\uparrow} - a_{k\downarrow}^+ a_{k\downarrow}) \end{aligned}$$

Первое слагаемое (\hat{H}_0) соответствует кинетической энергии системы невзаимодействующих электронов; второе (\hat{H}_{int}) — описывает обменную энергию на центрах и третья (\hat{H}_{ex}) — энергию взаимодействия с внешними полями; H_Q , $a_{k\uparrow}$, $a_{k+Q\downarrow}$, фурье-компоненты периодических полей и операторов уничтоже-

ния электронов в состояниях спин-вверх, спин-вниз соответственно. \tilde{J} — эффективный внутриатомный обменный интеграл; ε_k — фурье-компоненты интегралов переноса.

Используя метод функционального интегрирования (Приложение), «обезразмеренное» выражение термодинамического потенциала $F(\xi, \eta) = \tilde{F}(\xi, \eta) / N_0 \Delta E_{\text{mod}}$ системы, описываемой гамильтонианом (2), при $T = 0$ может быть приведено к виду (П.5)

$$\begin{aligned} F(\xi, \eta) = E(\xi, \eta) + J(\xi - g\mu_B H_0 / 2J)^2 + \\ + J(\eta - g\mu_B H_Q / 2J)^2, \quad (4) \end{aligned}$$

где $J = \tilde{J} / (\Delta E_{\text{mod}})$, N_0 — число магнитоактивных атомов; ΔE_{mod} — ширина основания немагнитной модельной плотности состояний; $E(\xi, \eta)$ — безразмерная, зависящая от n энергия спин-поляризованных электронов, вычисляется при учете структурных характеристик модельной плотности электронных состояний с помощью введения двух функций $g_0(\varepsilon)$ и $g_1(\varepsilon)$ (П.6);

$$\begin{aligned} E(\xi, \eta) = \sum_{m=1,2} \int d\varepsilon d\varepsilon_1 E_m(\varepsilon, \varepsilon_1, \xi, \eta) \Theta(\mu - \\ - E_m(\varepsilon, \varepsilon_1, \xi, \eta)) g_0(\varepsilon) g_1(\varepsilon_1), \quad (5) \end{aligned}$$

$$E_{1,2}(\varepsilon, \varepsilon_1, \xi, \eta) = \varepsilon \pm \sqrt{([\varepsilon_1 - J\xi]^2 + J^2 \eta^2)}, \quad (6)$$

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

$$\begin{aligned} g_0(\varepsilon) = \int dk \delta\left(\varepsilon - \frac{\varepsilon_k + \varepsilon_{k+Q}}{2}\right), \\ g_1(\varepsilon_1) = \int dk \delta\left(\varepsilon_1 - \frac{\varepsilon_k - \varepsilon_{k+Q}}{2}\right). \quad (7) \end{aligned}$$

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

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

Решения уравнений состояния $\partial F / \partial \xi = 0$, $\partial F / \partial \eta = 0$, дополненные уравнением для химического потенциала (П.12), ищутся при постоянных J , n , $g_0(\varepsilon)$, $g_1(\varepsilon)$.

Связь статических компонент $\xi = \xi_{q=0,z}$, $\eta = \eta_{q=Q}$ спиновых полей со средними значениями намагниченности ($-g\mu_B \langle S_z \rangle = M_0$) и амплитуды спирали ($-g\mu_B \langle S_Q^+ \rangle = -g\mu_B \langle S_Q^- \rangle = -g\mu_B S_Q = M_Q$) определяется соотношениями

$$M_0 = g\mu_B \left(\xi - \frac{H_0}{2J} \right), \quad M_Q = g\mu_B \left(\eta - \frac{H_Q}{2J} \right), \quad (9)$$

которые позволяют сопоставить решения уравнения состояний (П12) с экспериментально измеряемыми полевыми зависимостями намагниченности.

5. Анализ решений уравнений состояния

Подбором функций $g_0(\varepsilon)$ и $g_1(\varepsilon)$ модельная немагнитная плотность электронных состояний $G_{NM}(E) = G(E(\xi = \eta = 0))$ (рис. 4,б) может быть приближена по форме к полученной из *ab initio* расчетов при атмосферном давлении ($V_0 = 147,27 \text{ \AA}^3$) немагнитной плотности электронных состояний $DOS_{dNM}(E)$ (рис 4,а). Величина обменного интеграла \tilde{J} определяется из сопоставления отношения ферромагнитного расщепления к эффективной ширине $DOS_{dNM}(E) \Delta E_F / \Delta E$, взятого из расчета (см. рис. 3,а), с отношением модельных параметров $\tilde{J}\tilde{\mu}_F(d) / (\Delta E_{\text{mod}}\mu_B)$. Для MnCoSi (при учете, что средний ферромагнитный момент на одно d -состояние равен $\tilde{\mu}_F(d) = 0,346\mu_B$) получим $J = \tilde{J} / \Delta E_{\text{mod}} = 0,42$. В качестве ΔE_{mod} использовалась ширина основания немагнитной плотности состояний (рис. 4,б).

Влияние всестороннего сжатия решетки, вызывающего характерные структурные изменения $DOS_{dNM}(E)$ (рис. 4,а), моделируется аналогичными структурными изменениями $G_{NM}(E)$, рис. 4,б. Как показал анализ правой части выражения (8), этого можно добиться путем уширения основания ε_{g_0} функции $g_0(\varepsilon)$ (вставка на рис. 4,а). Как видно на рисунке, увеличение ε_{g_0} на $\Delta\varepsilon = 0,14$ приводит к качественно правильному воспроизведению $G_{NM}(E)$ основных особенностей изменения структуры немагнитной плотности электронных состояний $DOS_{dNM}(E)$ при сжатии решетки (смещение в область больших энергий, уширение d -зоны, а также уменьшение высоты основных пиков, рис. 4,а). Решение уравнений состояния ищутся при $H_Q = 0$ для подобранных значений J , n , функций $g_0(\varepsilon)$, $g_1(\varepsilon)$ и представляются как полевые зависимости $M_0(H_0/2J)$ и $M_Q(H_0/2J)$ при различных значениях $\Delta\varepsilon$ (рис. 5). При этом на каждую пару $M_0(H_0), M_Q(H_0)$ приводится зависимость $\mu_F(H_0)$, описывающая решение уравнений состояния при $M_Q \equiv 0$. Это решение соответствует локальному минимуму термодинамического потенциала с более высокой энергией, чем антиферромагнитное (S) решение ($M_0(H_0 = 0) = 0, |M_Q(M_0 = 0)| > 0$) (рис. 6) и может быть сопоставлено с рассчитанным из первых принципов FM состоянием для MnCoSi.

Зависимости $M_0(H_0), M_Q(H_0)$ на рис. 5 описывают индуцированные магнитным полем переходы первого рода из спирального состояния в состояние (SFM) с сосуществующими однородной и периодической компонентами магнитного момента $|M_0| > 0, |M_Q| > 0$. Это состояние не является смесью ферро-

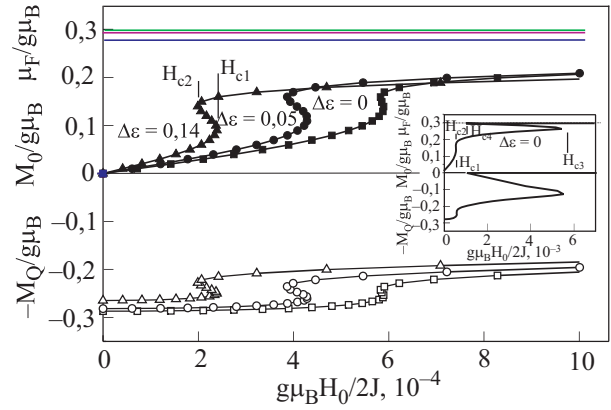


Рис. 5. Полевые зависимости параметров порядка модели при различных степенях искажения плотности состояний $\Delta\varepsilon$. Линии без символов соответствуют зависимости $\mu_F(H_0)$ для чистого состояния FM. Темные символы — зависимости $M_0(H_0)$, светлые — $M_Q(H_0)$. На вставке показан переход SFM–FM в сверхсильных магнитных полях (H_{c3} порядка 540 Тл).

магнитных и антиферромагнитных областей, а представляет собой однородную магнитоупорядоченную фазу, которая в сильных полях переходит в чистую FM фазу (вставка на рис. 5). Намагниченность насыщения индуцированной (SFM) фазы меньше таковой для ферромагнитного состояния. Изменение $\Delta\varepsilon$ оказывает различное влияние на FM и SFM состояния. Стабильность S и FM состояний понижается (рис. 6) при увеличении $\Delta\varepsilon$, что сопровождается уменьшением M_Q и μ_F . Напротив, при возрастании $\Delta\varepsilon$ намагниченность насыщения индуцированного SFM состояния может

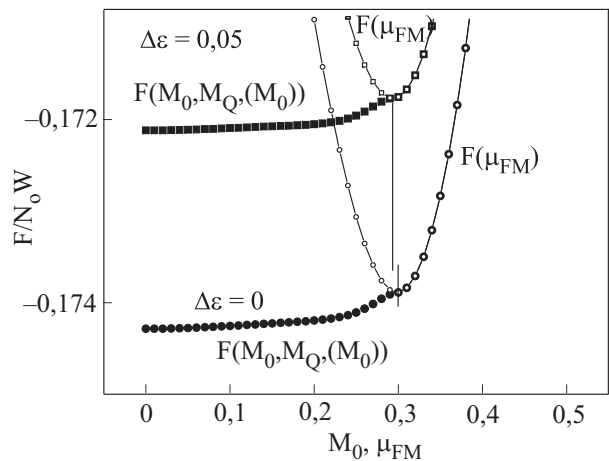


Рис. 6. Изменение стабильности магнитоупорядоченных состояний при изменении параметра $\Delta\varepsilon$. Кривые с темными символами описывают зависимости свободной энергии $F(M_0, M_Q) \equiv F(M_0(\xi), M_Q(\eta(\xi)))$; кривые со светлыми символами — свободные энергии чистого ферромагнитного состояния $F(\mu_{FM}) \equiv F(M_0 \equiv \mu_{FM}, M_Q \equiv 0)$. Вертикальные линии указывают значения μ_{FM} , которые минимизируют зависимости $F(\mu_{FM})$.

расти, сопровождаясь увеличением полевого гистерезиса (рис. 5), а намагниченность FM состояния падает. Эти результаты коррелируют с результатами экспериментальных исследований низкотемпературных индуцированных переходов (рис. 1 и 2) и согласуются со снижением расчетных значений ферромагнитных моментов μ_F при сжатии решетки (рис. 3)

Характерные плотности электронных состояний модели для различных типов магнитоупорядоченных состояний приведены на рис. 7. Эти результаты позволяют не только сопоставить модельные и рассчитываемые ферромагнитные плотности электронных состояний, но и увидеть распределение электронных состояний по энергии для выделенных спиновых направлений в SFM и S фазах. Как видно на рисунке, в немагнитном (NM) и спиральном (S) состояниях отсутствует раздвижка по энергии спиновых подзон, характерная для FM и SFM состояний. Однако если в NM и FM состояниях структура G для спиновых подзон не изменяется, то в S и SFM состояниях появляются дополнительные пики, обусловленные появлением периодической спиновой поляризации. При этом в SFM состоянии можно ожидать однополярного типа проводимости, поскольку плотность состояний на уровне Ферми $G_{\text{down}}(E_F) \gg G_{\text{up}}(E_F)$. Эти графики позволяют также понять причину значительного расхождения в значении величин ферромагнитного момента на состояние. Так, согласно рис. 3, средний ферромагнитный момент на одно d -состояние равен $\bar{\mu}_F(d) = 0,346\mu_B$ ($3,46/10$); при том что для одного состояния d -зоны Mn или Co эта величина составляет $\bar{\mu}_F(\text{Mn}) = 0,527\mu_B$ и $\bar{\mu}_F(\text{Co}) = 0,165\mu_B$ (табл. 1). Эти различия определяются не только разницей в числах заполнения d -зон марганца ($N_d(\text{Mn}) = 5,7317$) и кобальта ($N_d(\text{Co}) = 7,7553$), но, по-видимому, и разницей во внутрizonных значениях обменных интегралов

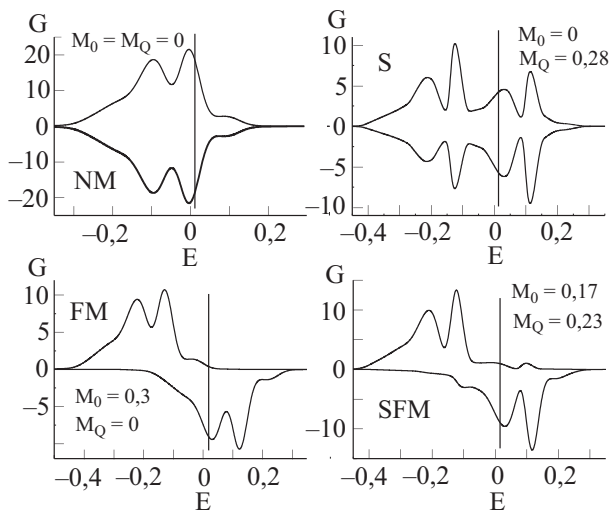


Рис. 7. Изменение структуры модельной плотности состояний при изменении типа магнитного порядка.

$J_{\text{Mn}}(E)$ и $J_{\text{Co}}(E)$. Отсюда можно понять причину расхождения среднего ферромагнитного момента на одно d -состояние $\bar{\mu}_F(d) = 0,346\mu_B$ с модельным значением $\mu_F = 0,6\mu_B$, рис. 5. Оно, вероятно, связано со спецификой однозонного подхода, в котором использование однородного параметра обменного взаимодействия $J(E) = J = \text{const}$ приводит к однородной жесткой раздвижке единой d -зоны (рис. 7) и как, следствие, к завышенному значению $\mu_F = 0,6\mu_B$.

6. Заключение

Удовлетворительное качественное согласие между модельными и экспериментальными кривыми намагничивания позволяет сделать ряд предложений.

1. Низкотемпературные индуцированные магнитным полем состояния в MnCoSi не являются ферромагнитными, а представляет собой сосуществование ферромагнитной однородной и периодической спиральной компонент полного магнитного момента d -зоны.

2. Барическое стимулирование индуцированных переходов реализуется вследствие структурных изменений плотности электронных состояний.

4. Чистое ферромагнитное состояние, обоснованное расчетами из первых принципов, можно рассматривать как метастабильное.

5. В магнетиках с коллективизированными носителями магнетизма структурные изменения плотности электронных состояний, обусловленные внешними воздействиями, дают основной вклад в механизм магнитных фазовых переходов порядок–порядок.

Работа выполнена в рамках ведомственной бюджетной темы НАН Украины № 323 и конкурсного проекта ДФФДУ-БФФД № 29.1/016.

Приложение

В статическом пределе при использовании преобразования Стратоновича–Хаббарда

$$\exp [aS^2] \equiv (\alpha / \pi)^{1/2} \int_{-\infty}^{\infty} d\xi \exp [-a\xi^2 - 2a\xi S]$$

свободная энергия системы, описываемой гамильтонианом (2), при низких температурах, когда можно пренебречь термическими флуктуациями спиновых полей ($\xi_{q \neq 0}, \eta_{q \neq Q}$), может быть представлена в виде функционального интеграла только по компонентам однородных спиновых полей $\xi_{q=0,z} \equiv \xi, \eta_{q=Q} \equiv \eta$ [3]:

$$\tilde{F} = -\beta^{-1} \ln \int \prod d\eta d\xi \exp (-\beta \psi \{ \bar{\eta}, \xi \}) + \bar{\mu} N,$$

$$\psi (\xi, \eta) = \psi_0 + \psi_1,$$

$$\psi_1 (\xi, \eta) = -\beta^{-1} \ln \text{Tr} \exp (-\beta (\tilde{H}_0 + \tilde{H}_{\text{int}})) \quad (\text{II.1})$$

$$\psi_0(\xi, \eta) = N_0 J \left\{ \left(\xi - \frac{g\mu_B H_0}{2J} \right)^2 + \left(\eta_Q - \frac{g\mu_B H_Q}{2J} \right)^2 \right\}, \quad (\text{П.2})$$

$$\tilde{H}_{\text{int}} = -2J \left(\xi S_{0z} + \frac{1}{2} \eta (S_Q^+ + S_Q^-) \right), \quad (\text{П.3})$$

где фурье-компоненты операторов спиновой плотности определяются через операторы рождения ($a_{k\sigma}^+$) и уничтожения ($a_{k\sigma}$) электронов известными соотношениями [3]:

$$\begin{aligned} S_Q^+ &= \sum_k a_{k\uparrow}^+ a_{k+Q\downarrow}, \\ S_Q^- &= \sum_k a_{k\downarrow}^+ a_{k+Q\uparrow} = \sum_k a_{k+Q\downarrow}^+ a_{k\uparrow}, \\ S_{0z} &= \frac{1}{2} \sum_k (a_{k\uparrow}^+ a_{k\uparrow} - a_{k\downarrow}^+ a_{k\downarrow}), \end{aligned} \quad (\text{П.4})$$

$\tilde{H}_0 = H_0 - \tilde{\mu} N$, $\tilde{\mu}$ — химический потенциал, $N(N_0)$ — полное число электронов (атомов). В этом случае $\psi_1(\xi, \eta)$ легко вычисляется и свободная энергия в расчете на атом $F = \tilde{F}/(N_0 W)$ в пределе $T \rightarrow 0$ приобретает вид

$$\begin{aligned} F(\xi, \eta) &= E(\xi, \eta) + J(\xi - g\mu_B H_0 / 2J)^2 + \\ &+ J(\eta - g\mu_B H_Q / 2J)^2, \end{aligned} \quad (\text{П.5})$$

$$E(\xi, \eta) = \frac{V_0}{16\pi^3} \sum_{m=1}^2 \int d^3k \{ [(E_m(k, \xi, \eta) - \mu)\Theta(\mu - E_k^m(\xi, \eta))] \} \quad (\text{П.6})$$

где $\Theta(x)$ — функция Хэвисайда, а ветви электронного спектра

$$\begin{aligned} E_{1,2}(k, \xi, \eta) &= (\varepsilon + \varepsilon_{k+Q}) / 2 \pm \\ &\pm \sqrt{\{[(\varepsilon_k - \varepsilon_{k+Q}) / 2 - J\xi]^2 + J^2\eta^2\}} \end{aligned} \quad (\text{П.7})$$

определяются из секулярного уравнения:

$$\begin{vmatrix} \varepsilon_k - J\xi - E & -J\eta \\ -J\eta & \varepsilon_{k+Q} + J\xi - E \end{vmatrix} = 0. \quad (\text{П.8})$$

Если электронный спектр системы допускает факторизацию по \mathbf{k} (например, $\varepsilon_k + \varepsilon_{k+Q}$ зависит только от k_z , а $\varepsilon_k - \varepsilon_{k+Q}$ — только от k_x, k_y), то возможно перейти от трехмерного интегрирования по \mathbf{k} к двумерному, введя функции

$$\begin{aligned} g_0(\varepsilon) &= \left(\frac{V_0}{16\pi^3} \right)^{1/3} \int dk_z \delta \left(\varepsilon - \frac{\varepsilon_k + \varepsilon_{k+Q}}{2} \right), \\ g_1(\varepsilon_1) &= \left(\frac{V_0}{16\pi^3} \right)^{2/3} \int dk_x dk_y \delta \left(\varepsilon_1 - \frac{\varepsilon_k - \varepsilon_{k+Q}}{2} \right). \end{aligned} \quad (\text{П.9})$$

Тогда

$$\begin{aligned} E(\xi, \eta) &= \sum_{m=1,2} \int d\varepsilon d\varepsilon_1 E_m(\varepsilon, \varepsilon_1, \xi, \eta) \times \\ &\times \Theta(\mu - E_m(\varepsilon, \varepsilon_1, \xi, \eta)) g_0(\varepsilon) g_1(\varepsilon_1), \end{aligned} \quad (\text{П.10})$$

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

а связь между модельной плотностью электронных состояний $G(E)$ и функциями $g_0(\varepsilon)$ и $g_1(\varepsilon)$ определяется выражением

$$G(E) = \sum_{m \in 1,2} \int d\varepsilon d\varepsilon_1 \delta(E - E_m(\varepsilon, \varepsilon_1, \xi, \eta)) g_0(\varepsilon) g_1(\varepsilon_1). \quad (\text{П.11})$$

Формально выражение (П.5) можно рассматривать как неравновесный термодинамический потенциал, зависящий от неравновесных параметров порядка ξ, η , равновесные значения которых определяются из уравнений состояния $\partial F / \partial \xi = 0$, $\partial F / \partial \eta = 0$, совпадающих с уравнениями перевала при $H_Q = 0$.

$$\begin{aligned} H_0 / J &= 2\xi + \sum_{m=1}^2 \int g_1(\varepsilon_1) g_0(\varepsilon) \partial E_m(\varepsilon, \varepsilon_1, \xi, \eta) / \partial \xi \times \\ &\times [\Theta(\mu - E_m(\varepsilon, \varepsilon_1, \xi, \eta))] d\varepsilon d\varepsilon_1 \end{aligned} \quad (\text{П.12a})$$

$$\begin{aligned} 0 &= 2\eta + \sum_{m=1}^2 \int g_1(\varepsilon_1) g_0(\varepsilon) \partial E_m(\varepsilon, \varepsilon_1, \xi, \eta) / \partial \eta \times \\ &\times [\Theta(\mu - E_m(\varepsilon, \varepsilon_1, \xi, \eta))] d\varepsilon d\varepsilon_1 \end{aligned} \quad (\text{П.12б})$$

$$n = \int g_1(\varepsilon_1) g_0(\varepsilon) \sum_{m=1}^2 [\Theta(\mu - E_m(\varepsilon, \varepsilon_1, \xi, \eta))] d\varepsilon d\varepsilon_1. \quad (\text{П.12в})$$

Переход к использованию немагнитной плотности электронных состояний (П.11) позволяет сопоставлять решения уравнений состояния (П.12) с изменением немагнитной плотности электронных состояний системы, полученной из результатов *ab initio* расчетов.

1. N.T. Trung, V. Biharie, L. Zhang L. Caron, K.H.J. Buschow, and E. Brücka, *Appl. Phys. Lett.* **96**, 162507 (2010).
2. А.А. Сивенцев, Ю.П. Ирхин, *ФТТ* **35**, 1965 (1993).
3. В.И. Гребенников, Ю.П. Прокопьев, О.Б. Соколов, Е.А. Туров, *ФММ* **54**, 896 (1982).
4. T. Kanomata, K. Shirakava, and T. Kaneko, *Phys. Lett.* **124**, 100 (1987).
5. В.И. Вальков, Э.А. Завадский, Е.П. Стефановский, *ФТВД* **2**, 19 (1992).
6. K.G. Sandeman, R. Daou, S. Ozcan, J.H. Durrell, N.D. Mathur, and D.J. Fray, *Phys. Rev.* **B74**, 224436 (2006).
7. H. Binczycka, A. Szytula, J. Todorovic, T. Zaleski, and A. Zieba, *Phys. Status Solidi* **35**, K69 (1976).
8. В.И. Вальков, И.Ф. Грибанов, Е.А. Дворников, А.П. Сиваченко, Б.М. Тодрис, А.В. Головчан, В.И. Митюк, *ФТВД* **19**, №3, 36 (2009).

9. S. Nizol, H. Binczycka, A. Szytula, J. Todorovic, R. Fruchart, J.P. Senateur, and D. Fruchart, *Phys. Status Solidi* **45**, 591(1978).
10. Л.И. Медведева, *УФЖ* **24**, 1752 (1979).
11. 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*, H. Dreysse (ed.), *Lecture Notes in Physics*, Springer, New York (2000), v. 535, p. 191.
12. S.H. Vosko, L. Wilk, and M. Nusair, *Can. J. Phys.* **58**, 1200 (1980).

Order–order magnetic phase transitions in itinerant electron magnetics: MnCoSi

V.I. Valkov, A.V. Golovchan, E.A. Dvornikov,
and B.M. Todris

With the results of *ab initio* calculation of MnCoSi electronic structure and the model of spiral state the magnetic field-induced order–order magnetic phase transitions in MnCoSi under pressure to 2 kbar have been analyzed. It follows that the magnetic moments

of Mn and Co in MnCoSi are created by itinerant *d*-electrons and that stimulation of induced order–order phase transitions in this material by pressure may be a consequence of structural changes in density of *d*-electronic states with pressure increase. The induced order–order transitions are described with the single-band spiral state model in which band filling and nonmagnetic density of electronic states are based on the electronic structure calculations from the first principles for MnCoSi. Within the model it is shown that the low-temperature phases induced via magnetic field are non-collinear ferromagnetic structures, and represent the coexistence of homogeneous ferromagnetic and periodic spiral components of the total magnetic moment of *d*-band. At the low temperatures a pure ferromagnetic state is considered as a metastable one.

PACS: 75.30.Kz Magnetic phase boundaries;
75.50.-y Studies of specific magnetic materials.

Keywords: order–order transition, spiral state, ferromagnetic state.