

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 $\text{Fe}_{0,69}\text{Mn}_{1,31}\text{As}$

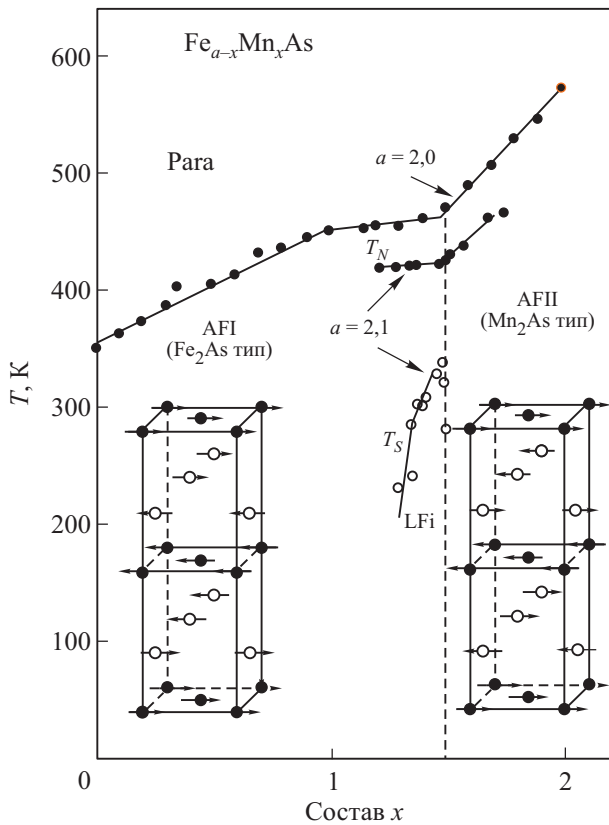


Рис. 1. Магнитная фазовая диаграмма системы $Fe_{2-x}Mn_xAs$ [2].

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-

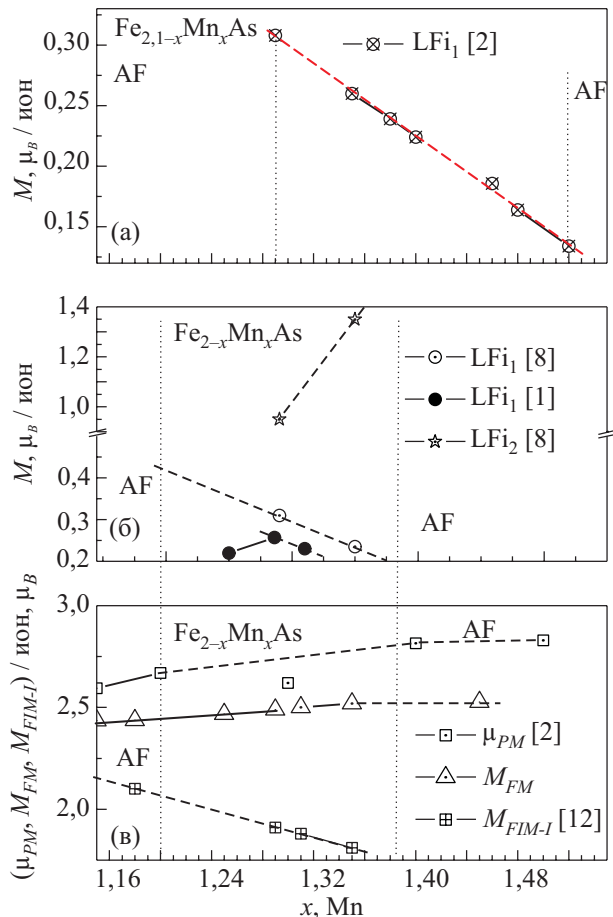


Рис. 2. Зависимости экспериментальных M , μ и вычисленных из первых принципов M_{FM} , M_{FIM-I} магнитных моментов систем $Fe_{2-x}Mn_xAs$ и $Fe_{2,1-x}Mn_xAs$ от содержания марганца: значения M взяты из данных [2] (а); значения M взяты из данных [1] и измерений полевых зависимостей намагниченности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

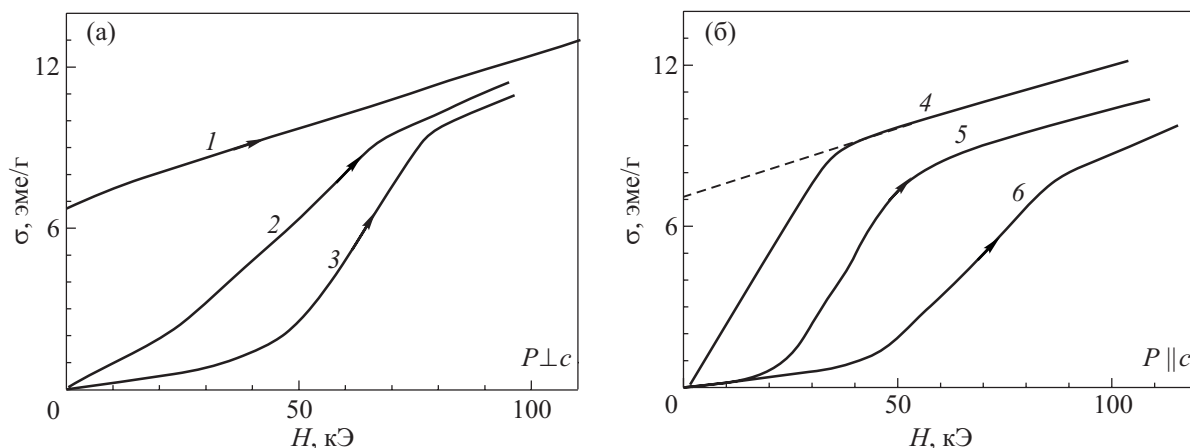


Рис. 3. Полевые зависимости намагничивания монокристаллического образца $\text{Fe}_{0,786}\text{Mn}_{1,414}\text{As}$ ($a = 2,2$) перпендикулярно (а) и вдоль (б) тетрагональной оси c при воздействии одноосного давления. 1, 4 — исходное слабоферромагнитное состояние; 2, 3, 5, 6 — антиферромагнитное состояние; 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

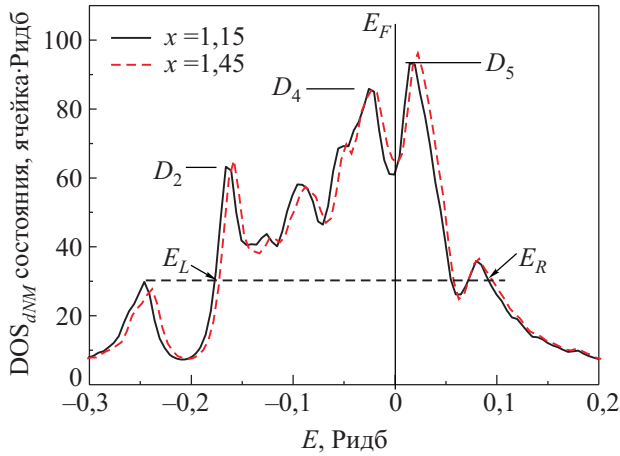


Рис. 4. Плотности d -электронных состояний некоторых соединений системы $\text{Fe}_{2-x}\text{Mn}_x\text{As}$ в немагнитной фазе, приведенные к единому уровню Ферми. Символами E_i , D_j отмечены характерные величины зависимости $\text{DOS}(E)$.

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

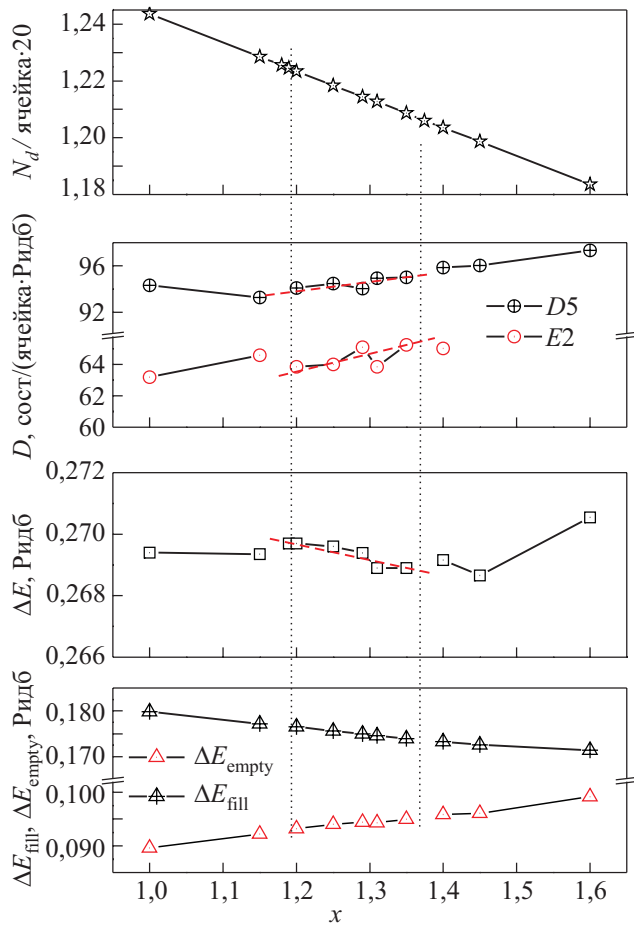


Рис. 5. Изменение электронного заполнения N_d и некоторых характеристик формы плотности электронных состояний DOS_{dNM} при изменении содержания Mn.

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-

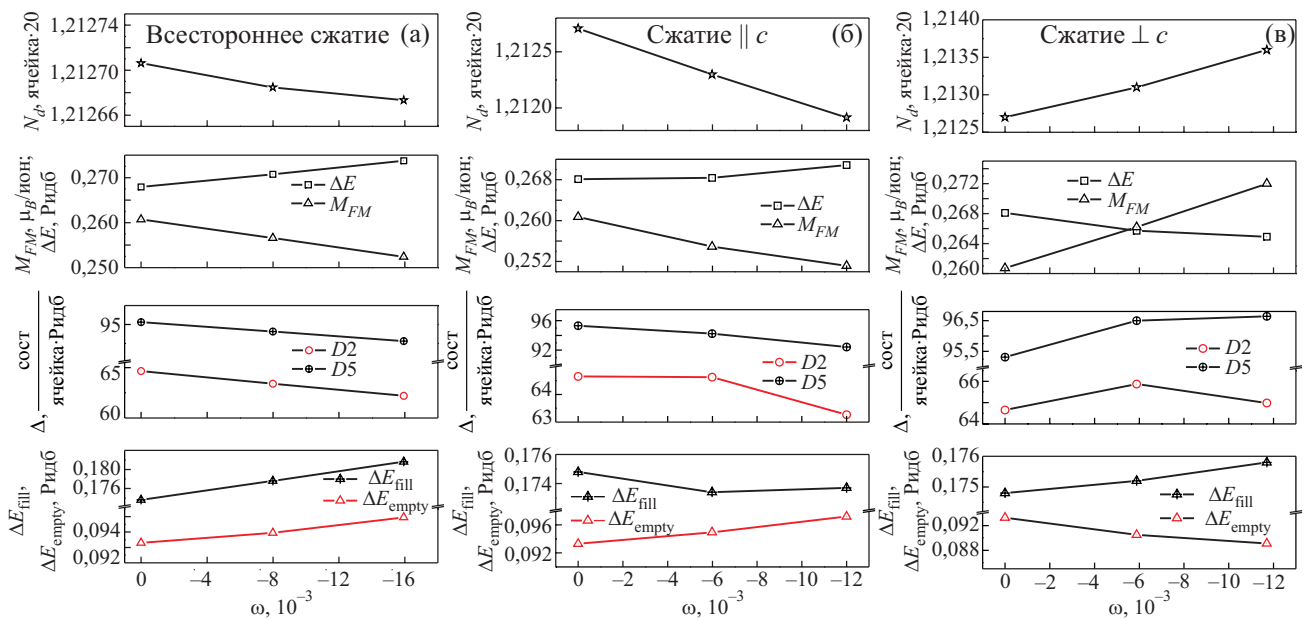


Рис. 6. Изменение электронного заполнения и характеристик формы плотности электронных состояний DOS_{dNM} при изменении относительного объема. Всестороннее сжатие ($c/a = \text{const}$) (a); одноосное сжатие вдоль оси c ($\Delta c < 0$, $\Delta a > 0$) (б); одноосное сжатие перпендикулярно оси c ($\Delta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

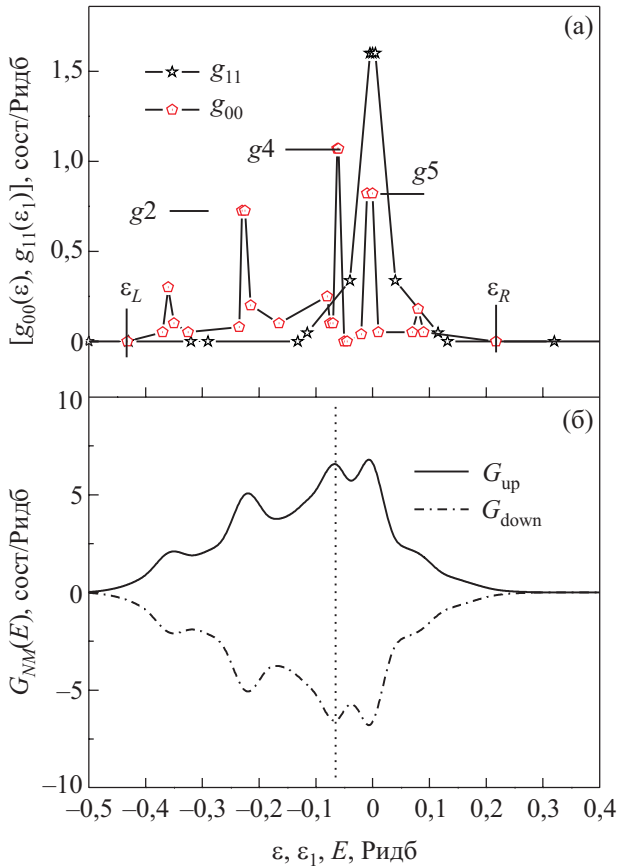


Рис. 7. Затравочные функции $g_{00}(\epsilon)$, $g_{11}(\epsilon)$ и модельная плотность электронных состояний. Вертикальной линией отмечен уровень Ферми при $n = 1,2128$ ($x = 1,31$).

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-

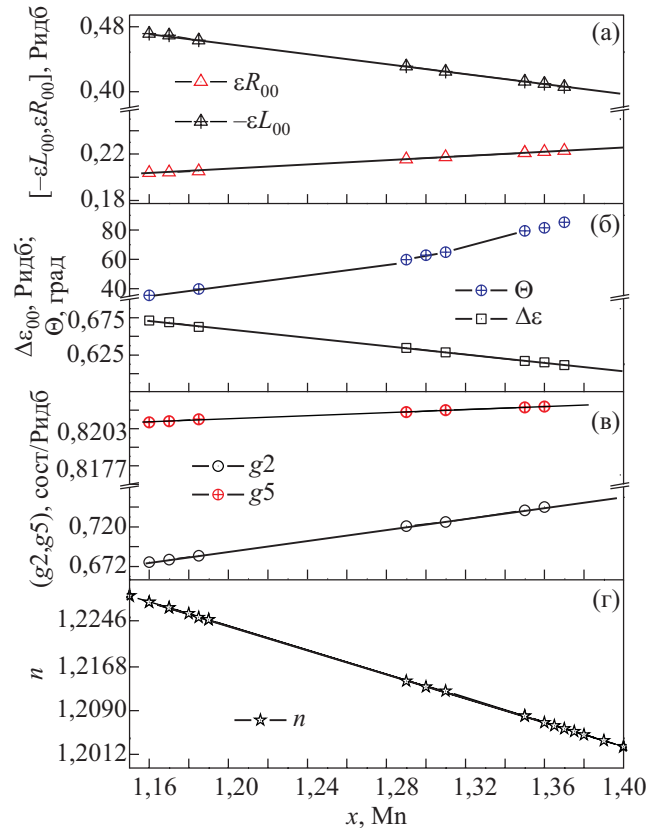


Рис. 8. Изменение характеристик формы модельной плотности электронных состояний $G_{NM}(E)$, электронного заполнения n и угла Θ при изменении содержания Mn.

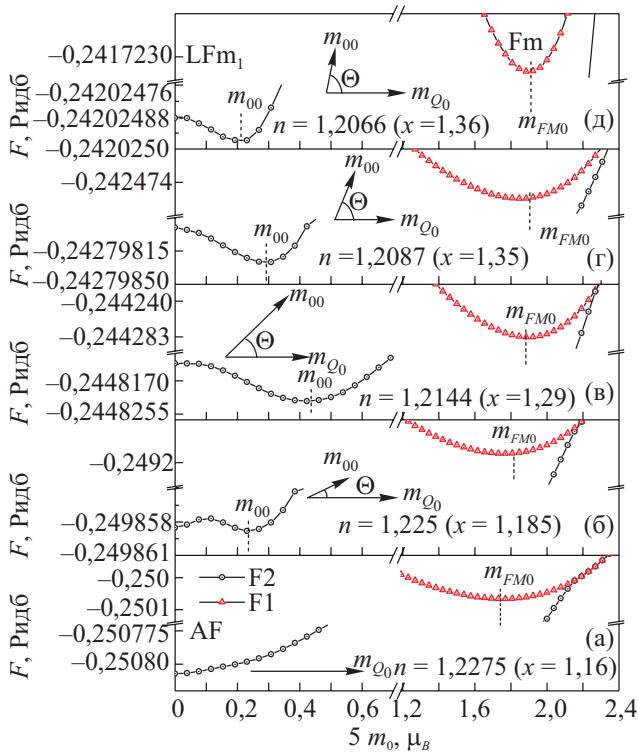


Рис. 9. Зависимость свободной энергии скошенного $\text{F2}(m_0)$ и коллинеарного ферромагнитного $\text{F1}(m_0)$ состояний от магнитного момента для различного электронного заполнения $n(x)$. Величины m_{00} и m_{FM0} соответствуют равновесным значениям соответствующих компонент магнитного момента 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

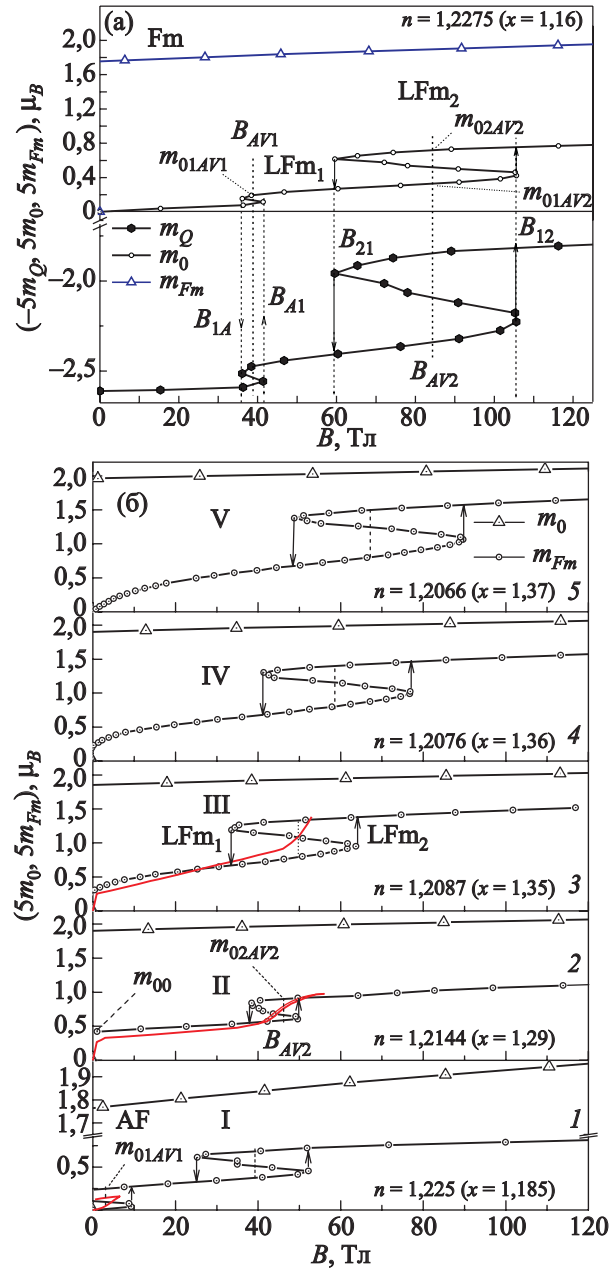


Рис. 10. Модельные кривые намагничивания для различного электронного заполнения n . Моделирование обратимых индуцированных магнитным полем переходов $\text{AF-LFi}_1\text{-LFi}_2$; зависимость $m_Q(B)$ описывает полевые изменения антиферромагнитной компоненты, которые сопровождают изменения ферромагнитной 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.

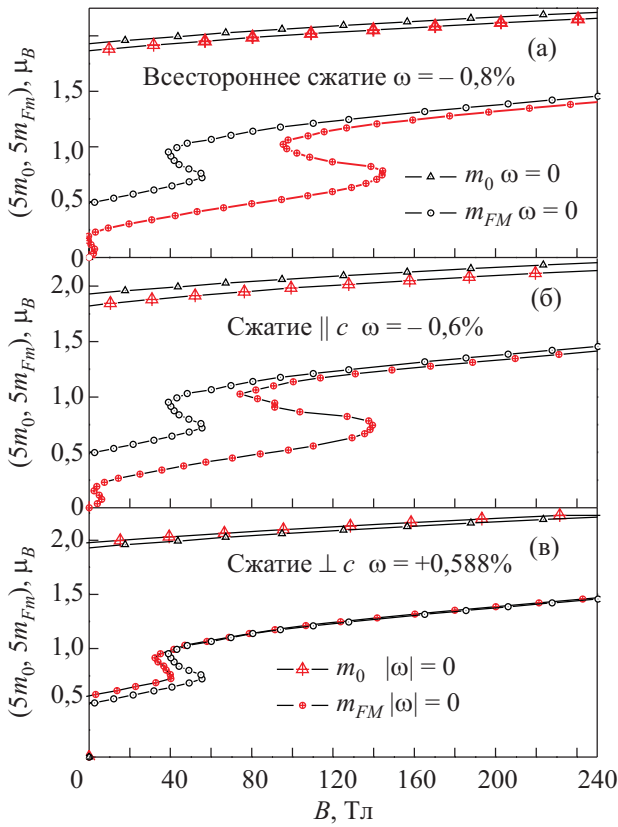


Рис. 11. Модельные кривые намагничивания в нормальном (пустые символы) и деформированном (зачеркнутые символы) состояниях при $n = 1,2128$ ($x = 1,31$) (а); сопоставление кривым 6, 2 на рис. 3 (б)(в).

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 ($dm_{00}/dx < 0$)

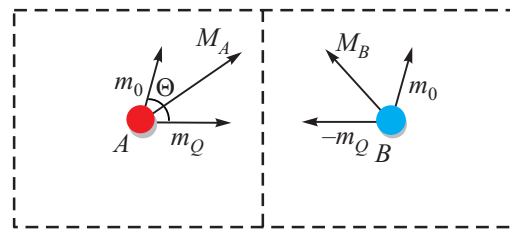


Рис. 12. Элементарная ячейка модели при неортогональном расположении векторов ферромагнетизма $g\mu_B\xi = m_0$ и антиферромагнетизма $g\mu_B\eta = m_Q$.

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

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

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

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

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/evert/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.