

Взаимосвязь между спиновым состоянием марганца и стабильностью кристаллической структуры соединений MnAs и MnP

В.И. Вальков, А.В. Головчан

*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 22 ноября 2004 г.

Исходя из первых принципов, методом FP-LMTO исследовано основное состояние арсенида и фосфида марганца, имеющих гексагональную $B8_1$ и искаженную ромбическую $B31$ кристаллические структуры. Показано, что в этих соединениях при изменении объема решетки происходит непрерывный переход от высокоспинового к низкоспиновому состоянию, причем магнитный момент атомов марганца оказывается одинаковым при одинаковых объемах. Исходя из результатов расчета полной энергии исследуемых систем как функции параметров структурных искажений, установлено, что высокоспиновое состояние подавляет структурные искажения, а низкоспиновое усиливает их. Показано, что различие кристаллической и магнитной структур арсенида и фосфида марганца вызвано только различными объемами решетки, т.е. замена мышьяка фосфором эквивалентна наложению внешнего гидростатического давления. Высказано предположение, что качественная интерпретация механизма магнитоструктурных переходов в MnAs должна исходить из представления о главенствующей роли степени заполнения «антисвязующих» состояний коллективизированных носителей магнетизма.

Виходячи з перших принципів, методом FP-LMTO досліджено основний стан арсеніду та фосфіду марганцю, що мають гексагональну $B8_1$ та спотворену ромбічну $B31$ кристалічні структури. Показано, що в цих сполуках при зміні об'єму ґратки відбувається безперервний перехід від високоспінового до низькоспінового стану, причому магнітний момент атомів марганцю виявляється однаковим при однакових об'ємах. Виходячи з результатів розрахунку повної енергії досліджуваних систем як функції параметрів структурних спотворень, з'ясовано, що високоспіновий стан пригнічує структурні викривлення, а низькоспіновий підсилює їх. Показано, що розходження кристалічної і магнітної структур арсеніду та фосфіду марганцю викликано тільки різними об'ємами ґратки, тобто заміна миш'яку фосфором еквівалентна накладенню зовнішнього гідростатичного тиску. Висловлено припущення, що якісна інтерпретація механізму магнітоструктурних переходів у MnAs повинна виходити з уявлення про провідну роль ступеня заповнення «антисв'язуючих» станів колективізованих носіїв магнетизму.

PACS: 71.20.Be, 75.10.Lp

Введение

Пниктиды переходных $3d$ -металлов, в частности MnAs, MnP и NiAs, изучаются десятки лет с неослабевающим интересом, который в последнее время еще более усилился в связи с возможностью технического использования свойств сплавов MnAs–GaAs, MnFeAs–MnFeP–MnFeSi [1–3]. От собственно пниктидов исследователи перешли к

квазибинарным системам на их основе, а в последние годы приоритетными стали эксперименты на пленках пниктид–полупроводник. Одной из характерных особенностей данного класса соединений является тесная взаимосвязь магнитной и структурной подсистем, изучение которой и является основной целью настоящей работы.

При атмосферном давлении и низких температурах арсенид марганца имеет гексагональную плотноупакованную (ГПУ) кристаллическую структуру $B8_1$ (группа симметрии $P6_3/mmc$) и обладает высокоспиновым (HS) ферромагнитным (FM) порядком. Повышение температуры приводит к последовательности магнитных и структурных фазовых переходов. При $T_C = 313$ К происходит переход первого рода из ферромагнитного HS [4,5] (магнитный момент марганца $|m| = m_H = 3,4 \mu_B$) — в HS парамагнитное (PM) [6] состояние. Этот переход сопровождается изменением кристаллической структуры от ГПУ $B8_1(P6_3/mmc)$ к ромбической $B31$ (группа симметрии $Pnma$) [7]. Восстановление гексагональной структуры происходит в результате структурного фазового перехода второго рода $B31(PM) \rightarrow B8_1(PM)$ при $T_t = 399$ К.

Ромбическую структуру $B31$ можно рассматривать как искаженную ГПУ $B8_1$ структуру, представленную в ромбической установке (рис. 1). Количественной мерой искажений являются параметры $\phi = \pm |g_z|/a\sqrt{3}$, $e = \pm |g_x|/c \ll \phi$ для мар-

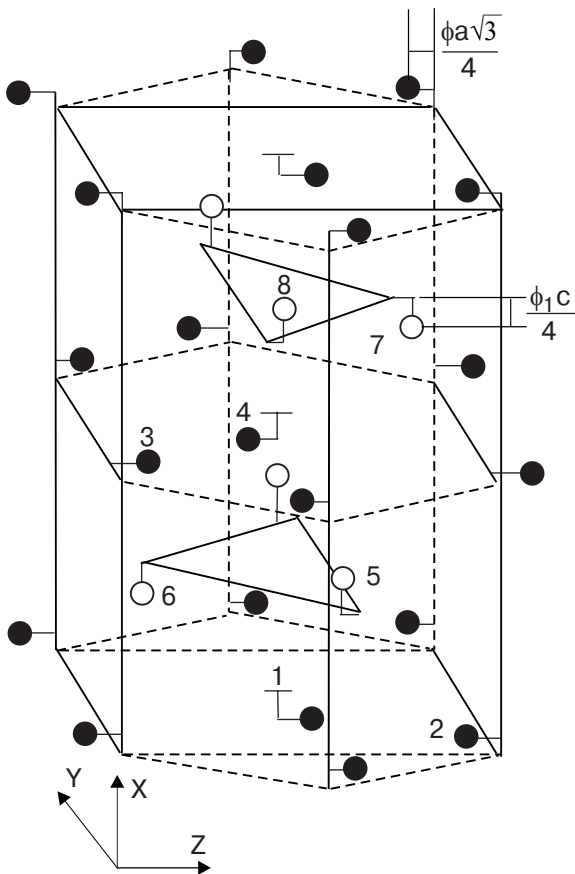


Рис. 1. Элементарная кристаллическая ячейка $MnAs$ в ромбической установке. Атомы Mn (●) и As (○) показаны смещенными из своего положения в исходной никель–арсенидной решетке; a и c соответствуют обозначениям параметров решетки для структуры $B8_1$.

ганца и $\phi_1 = \pm |a_{1x}|/c$, $e_1 = \pm |a_{1z}|/a\sqrt{3} \ll \phi_1$ для мышьяка [7],

$$\begin{aligned} \mathbf{g} &= \mathbf{u}_1 - \mathbf{u}_2 + \mathbf{u}_3 - \mathbf{u}_4, \\ \mathbf{a} &= \mathbf{u}_1 - \mathbf{u}_2 - \mathbf{u}_3 + \mathbf{u}_4, \end{aligned} \quad (1)$$

$$\begin{aligned} \mathbf{g}_1 &= \mathbf{u}_5 - \mathbf{u}_6 + \mathbf{u}_8 - \mathbf{u}_7, \\ \mathbf{a}_1 &= \mathbf{u}_5 - \mathbf{u}_6 + \mathbf{u}_7 - \mathbf{u}_8, \end{aligned} \quad (2)$$

где \mathbf{u}_n — вектор смещения атомов n -й подрешетки, a и $c \parallel x$ — обозначения параметров решетки для структуры $B8_1$.

Структурный фазовый переход $B8_1 \leftrightarrow B31$ можно приближенно описать, выбрав в качестве параметров структурного порядка безразмерные параметры ϕ , ϕ_1 .

В области высоких давлений $P > P_k = 2,2$ кбар и низких температур $T < 220$ К в $MnAs$ обнаружены низкоспиновые (LS) магнитоупорядоченные фазы (в том числе и ферромагнитная) [3,4] со структурой $B31$.

Основное состояние MnP имеет решетку $B31$ и вне зависимости от типа магнитного порядка и давления всегда является низкоспиновым ($|m| = m_L \approx 1,3 \mu_B$) [8]. При $T_N \approx 47$ К $< T < T_c \approx 290$ К MnP — ферромагнетик, при $T < T_N$ — магнитный порядок соответствует геликоидальной структуре типа двойной спирали (DS) [8,9]. Для того чтобы понять роль межатомного расстояния в формировании магнитного состояния и электронных свойств этих пниктидов, а также получить информацию о микроскопическом механизме структурных превращений в $MnAs$, представляется интересным провести теоретические исследования устойчивости структурного и спинового состояний $MnAs$ и MnP при изменении объема элементарной ячейки.

1. Исходные предпосылки и методики расчета

Поскольку полный первопринципный расчет арсенида марганца [5,10] ограничивался только структурой $B8_1$, а другие работы, в которых из первых принципов изучалась возможность структурного фазового перехода $B8_1 \leftrightarrow B31$ и появления низкоспиновой фазы $B31(FM)$ нам не известны, то актуальным, на наш взгляд, является проведение расчетов энергии спин-поляризованного состояния соединений $MnAs$ и MnP как функции параметров структурного порядка ϕ и ϕ_1 при вариации объема элементарной ячейки V_0 . Такой подход позволяет выделить особенности формирования взаимосвязи магнитного состояния системы с типом кристаллической структуры.

Расчеты проводили полно-потенциальным нерелятивистским методом FP-LMTO [11], который

учитывает эффекты несферичности электронной плотности и кристаллического потенциала, определяющие структурный фазовый переход типа смещения. Спин-орбитальное взаимодействие для валентных состояний не учитывалось. Максимальные значения углового момента в разложениях по сферическим гармоникам базисных функций внутри МТ сфер, в переразложениях МТ орбиталей вне МТ сфер, а также при разложении кристаллического потенциала и зарядовой плотности равны соответственно 2, 4 и 6. Интегрирование по зоне Бриллюэна проводилось с использованием в ее неприводимой части 50 ($B8_1$) и 45 ($B31$) k -точек. При расчетах использовали приближение локальной плотности (LDA) [12] для обменно-корреляционной энергии.

2. Результаты расчетов

При исследовании арсенида марганца параметры исходной $B8_1$ структуры (см. табл. 1) выбраны близкими к экспериментальным параметрам кристаллической решетки $B8_1$ при комнатной температуре и атмосферном давлении [13], что соответствует объему, приходящемуся на формульную единицу $V_0 = 33,72 \text{ \AA}^3$.

Влияние объема элементарной ячейки на структуру плотности состояний немагнитного и ферромагнитного MnAs показано на рис. 2, а, б. В основном, сжатие решетки приводит к уширению зоны проводимости и некоторому изменению формы пиков плотности состояний. Появление структурных искажений вызывает качественное изменение формы плотности состояний — возникновение множества узких пиков (рис. 2, в). Такое поведение обусловлено снятием вырождения ветвей энергетического спектра на новых границах зоны Бриллюэна, которые возникают при изменении симметрии кристаллической решетки. Общим для всех кривых плотности состояний является их конечная величина на уровне Ферми в обеих подзонах. Это свидетельствует о металлическом характере ферромагнетизма в этих соединениях, что кардинально отличает их от соединений с полуметаллическим характером ферромагнетизма, где плотность состояний в одной из

спиновых подзон на уровне Ферми стремится к нулю [1].

Анализ плотности состояний MnP (рис. 2, з, д, е) свидетельствует, что электронная структура MnP ведет себя по отношению к давлению и структурным искажениям так же, как и MnAs при схожем объеме.

В гипотетическом немагнитном MnAs при $V = V_0$ расчет полной энергии системы как функции двух параметров структурного порядка $E(\phi, \phi_1)$ (рис. 3) показал, что минимуму полной энергии соответствует структура $B31$ с параметрами $\phi = 0,16$, $\phi_1 = 0,14$. В дальнейшем расхождении между этими величинами мы пренебрегали и исследования стабильности кристаллической решетки относительно структурных искажений проводили только вдоль линии $\phi = \phi_1$.

В этом случае для атмосферного давления и немагнитного (NM) состояния имеется минимум энергии $E(\phi, \phi_1 = \phi)$ для $\phi = \phi_1 = 0,15$, соответствующий структуре $B31$ (рис. 4, а). Под немагнитным состоянием подразумевается состояние, вырожденное по спину (плотности состояний со спином вверх (Up) и со спином вниз (Down) — тождественны). При самосогласованном учете обменного расщепления, минимум энергии соответствует высокоспиновому состоянию со структурой $B8_1$ ($\phi = \phi_1 = 0$). При этом расчетное значение величины магнитного момента марганца в высокоспиновом состоянии соответствует $m(\phi = 0) = m_H = 2,95 \mu_B$.

Аналогичные расчеты для «гидростатически» сжатого MnAs ($V/V_0 = 0,8$, рис. 4, б) показывают, что минимуму полной энергии соответствует низкоспиновая ($m_L \approx 1,5 \mu_B$) ферромагнитная структура $B31$. При этом возникновение LSFМ является стабилизирующим фактором для решетки $B31$. На рис. 4, б видно, что равновесные величины параметров структурного порядка в LSFМ состоянии больше, чем в NM состоянии.

При исследовании фосфида марганца параметры исходной $B31$ структуры (табл. 1) выбраны близкими к экспериментальным параметрам кристаллической решетки $B31$ (при комнатной температуре [13]), что соответствует объему элементарной ячейки на формульную единицу $V_0 = 24,69 \text{ \AA}^3$. Как видно из таблицы, объем элементарной ячейки MnP в

Таблица 1. Параметры кристаллических решеток соединений MnAs, MnP и NiAs.

Соединение	$a(B8_1)$, Å	$c(B8_1)$, Å	$a(B31)$, Å	$b(B31)$, Å	$c(B31)$, Å	$V_0/\text{форм. ед.}$, Å ³	r_{MT} (Mn), Å	r_{MT} (As), Å
MnAs	3,72	5,72	5,72	3,72	6,4356	33,72	1,2573	1,30866
MnP	—	—	5,917	3,173	5,260	24,689	1,1187	1,164
NiAs	3,5218	4,913	—	—	—	—	—	—

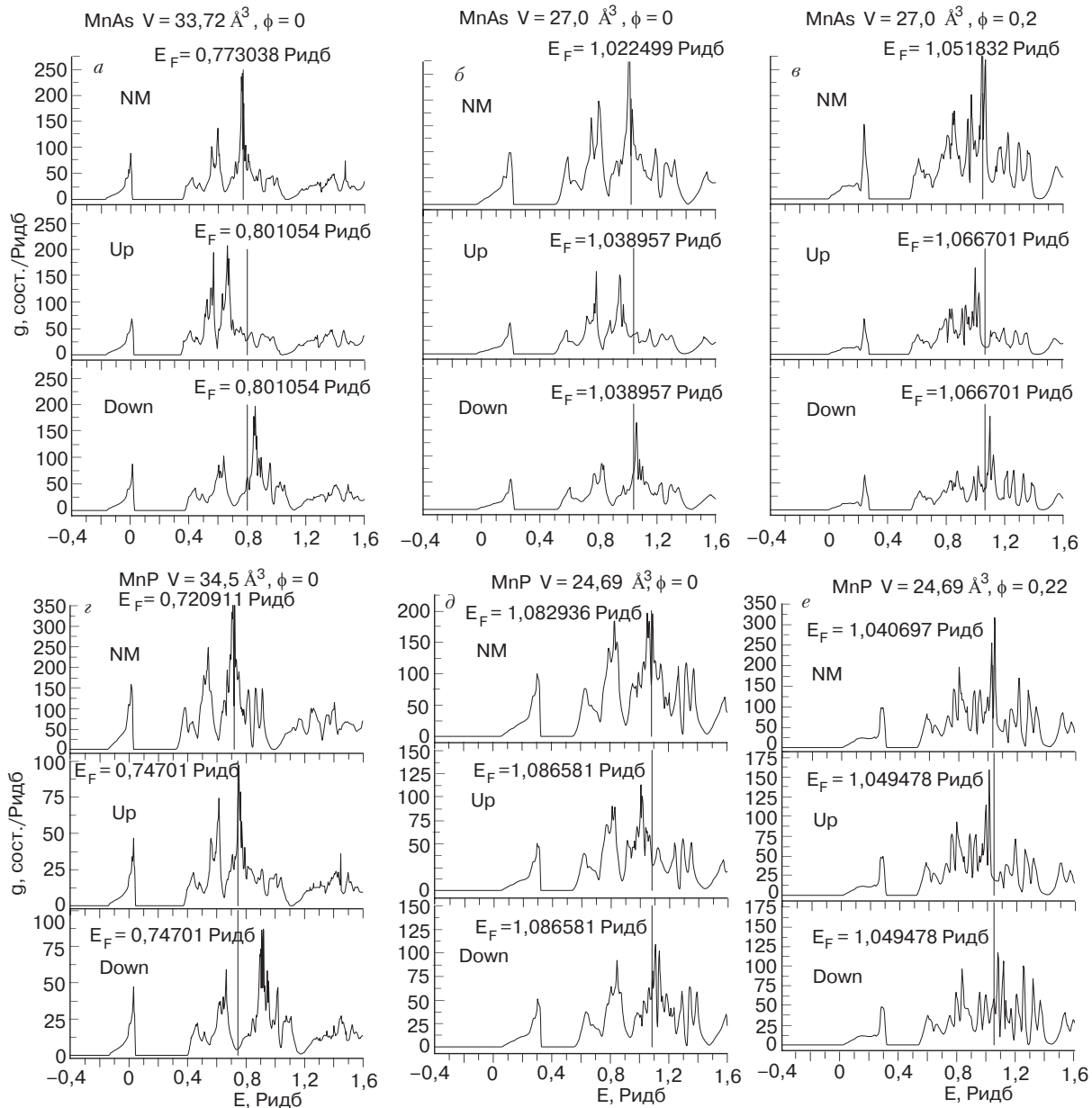


Рис. 2. Влияние объема элементарной ячейки V и структурных искажений ϕ на плотность состояний MnAs и MnP. Вертикальной линией показан уровень Ферми. NM плотность состояний в немагнитном случае.

расчете на формульную единицу меньше, чем таковой для MnAs.

Влияние «гидростатического» растяжения на взаимосвязь магнитного и структурного параметров порядка в MnP показано на рис. 5. Как и на рис. 4, тут приведена полная энергия системы как функция параметров структурного порядка при различных объемах элементарной ячейки. При атмосферном давлении ($V = V_0 = 24,69 \text{ \AA}^3$) в MnP реализуется искаженная низкоспиновая $B31$ (FM) структура (рис. 5) с магнитным моментом марганца $m = m_L = (1,3 - 1,4) \mu_B$ (рис. 6). Гипотетическое немагнитное ($m = 0$) состояние также имеет минимум, соответствующий искаженной кристаллической структуре. Однако наличие в

системе магнитного порядка приводит к росту структурных искажений и понижению энергии системы. С ростом объема V происходит увеличение магнитного момента m_L и уменьшение структурных искажений. Появление высокоспинового FM состояния ($m(\phi = 0) = m_H = 3,1 \mu_B$) при $V = 34,5 \text{ \AA}^3$ подавляет структурные искажения и обеспечивает стабилизацию неискаженной кристаллической структуры $B8_1$ ($\phi = 0$). В то же время немагнитное состояние допускает существование структурных искажений, однако, как и в MnAs при схожем объеме, энергетически более выгодным оказывается высокоспиновое ферромагнитное состояние с неискаженной кристаллической структурой $B8_1$.

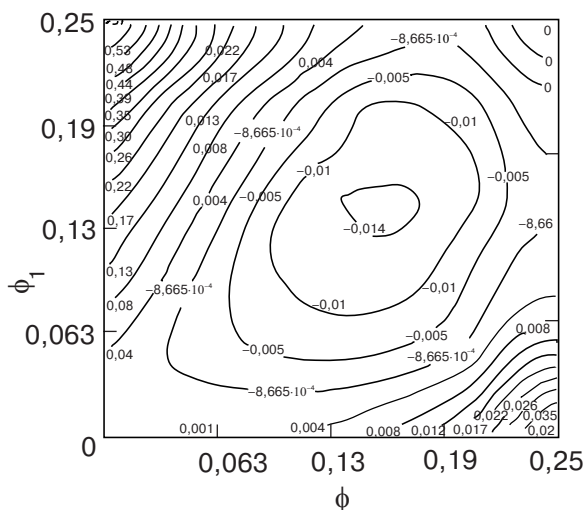


Рис. 3. Зависимость полной энергии $E(\phi, \phi_1) - E(0,0)$ от величины структурных искажений для арсенида марганца (ϕ — смещения Mn, ϕ_1 — смещения As).

Зависимость самосогласованного магнитного момента m от величины структурных искажений ϕ при различных объемах приведена на рис. 6. Эти расчетные кривые помогают идентифицировать спиновое состояние системы.

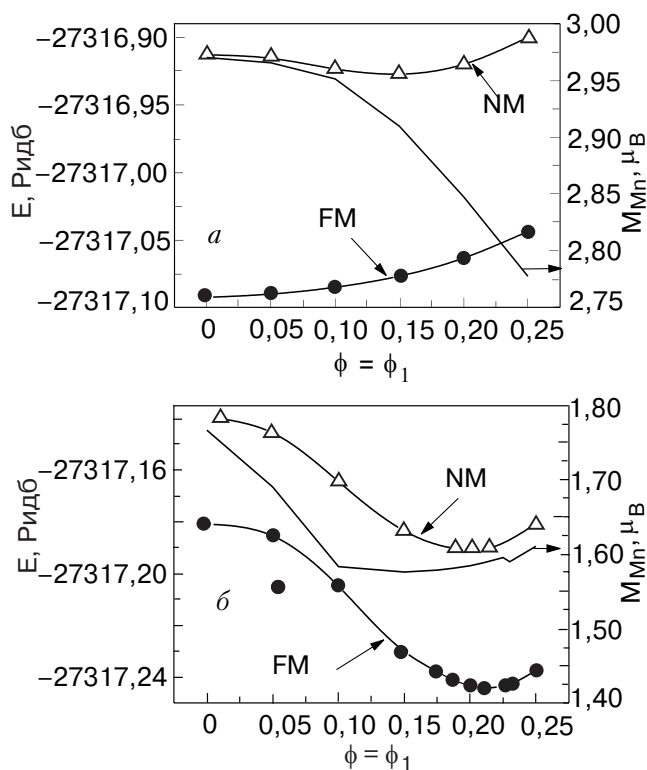


Рис. 4. Зависимость полной энергии и магнитного момента Mn от величины структурных искажений для арсенида марганца вдоль линии $\phi = \phi_1$, $V = V_0 = 33,72 \text{ \AA}^3$ (а), $V = 0,8V_0 = 27 \text{ \AA}^3$ (б).

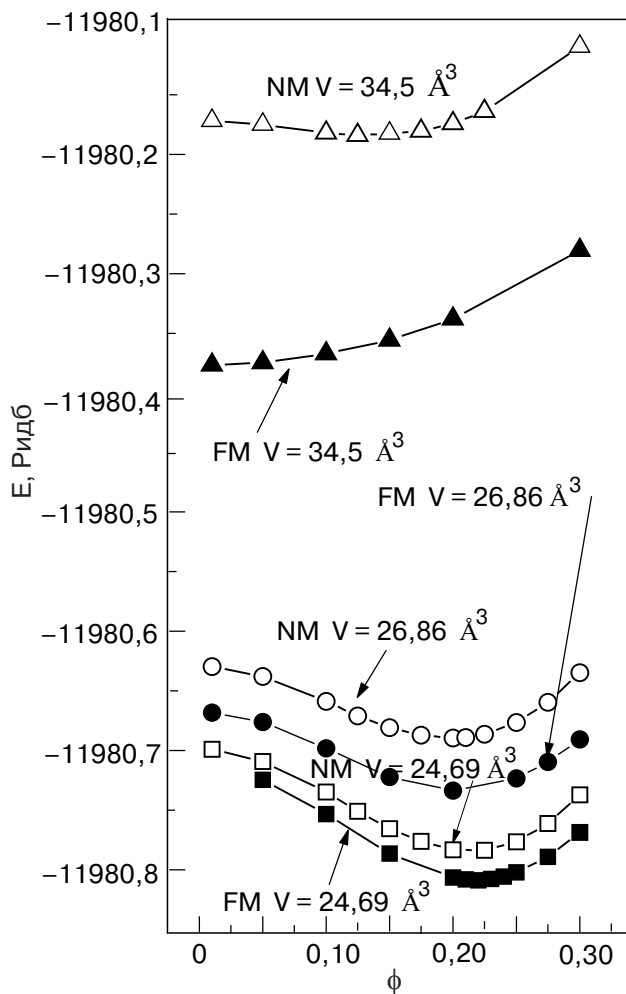


Рис. 5. Зависимость полной энергии атомов Mn в FM фазе от величины структурных искажений вдоль линии $\phi = \phi_1$ при различных объемах элементарной ячейки для фосфида марганца.

3. Анализ полученных результатов

В результате проведенных численных экспериментов получены следующие результаты.

1. В арсениде марганца при атмосферном давлении высокоспиновый FM порядок не допускает существование стабильной структуры B31. Минимуму полной энергии соответствует «высокоспиновая» FM фаза с кристаллической структурой B8₁.

2. Уменьшение объема элементарной ячейки (экспериментально этого можно достигнуть при воздействии гидростатического давления или легирования MnAs железом, кобальтом, хромом, ванадием, фосфором [14]) является стабилизирующим фактором для структурных искажений. Начиная с некоторого «критического» объема $V < V_C < V_0$, минимуму полной энергии соответствует низкоспиновая FM фаза со структурой B31.

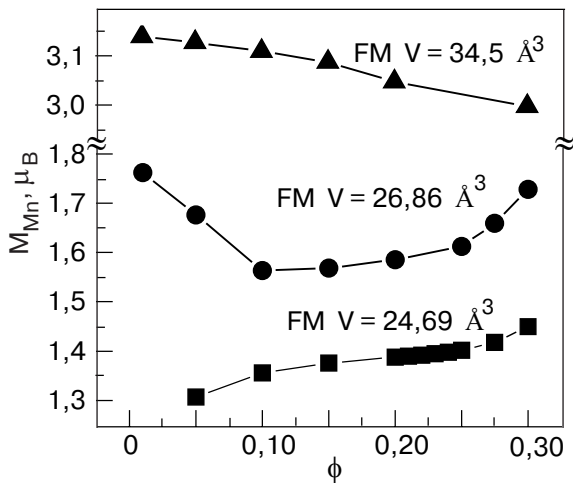


Рис. 6. Зависимость магнитного момента атомов Mn в FM фазе от величины структурных искажений вдоль линии $\phi = \phi_1$ при различных объемах элементарной ячейки для фосфида марганца.

3. В фосфиде марганца при атмосферном давлении $V_0 < V_C$ реализуется низкоспиновая FM фаза со структурой B31. Однако в модельном фосфиде марганца с объемом $V > V_C$ минимуму полной энергии соответствует высокоспиновая FM фаза с неискаженной кристаллической структурой.

Таким образом, изменение магнитных свойств арсенида марганца при замещении мышьяка фосфором обусловлено, в основном, сжатием кристаллической решетки.

Исходя из этих результатов, качественная интерпретация механизма магнитоструктурных переходов в MnAs должна, на наш взгляд, исходить из представления о главенствующей роли степени заполнения «антисвязующих» d -состояний- $N(m)$. Под «антисвязующими состояниями» мы понимаем состояния, которые лежат выше середины d -зоны в немагнитном случае. При достаточном заполнении этих состояний, превышающем некоторое критическое значение N_c , которое возникает в высокоспиновой фазе (для подзоны «спин-вверх»), энергетические связи Mn–Mn обеспечивают минимум полной энергии для никель-арсенидной решетки ($\phi = \phi_1 = 0$). В низкоспиновой фазе степень заполнения антисвязующих состояний $N(m_l) < N(m_H)$ недостаточна для стабилизации структуры B8₁.

Подобная точка зрения может быть основой для понимания магнитоструктурного B8₁(FM)–B31(PM) и структурного B31(PM)–B8₁(PM) превращений, реализующихся в высокоспиновой области фазовой диаграммы арсенида марганца при увеличении температуры [3].

Поскольку переход FM–PM в MnAs является ярко выраженным переходом первого рода с относительно слабым изменением магнитных характеристик ниже

температуры перехода T_C , то можно допустить, что возрастание амплитуд тепловых колебаний атомов в диапазоне $0 < T < T_C$ слабо изменяет электронные и структурные характеристики. Исчезновение намагниченности $M = \langle m_z \rangle$ при $T = T_C$ приводит к уменьшению среднего локального магнитного момента $\langle m^2(M) \rangle^{1/2}$ [15,16]. Уменьшение этой величины осуществляется в результате перехода части электронов с антисвязующих на связующие состояния. Для коллективизированного магнетизма $\langle m^2(M) \rangle^{1/2}$ определяется обменным расщеплением локальной плотности состояний на узле и слабо изменяется как функция M [16]. Поэтому высокоспиновое состояние ионов марганца в PM фазе сохраняется. Тем не менее такое незначительное уменьшение степени заселенности антисвязующих состояний, сопровождающее уменьшение $\langle m^2 \rangle^{1/2}$, может привести к дестабилизации исходной структуры B8₁ и реализации магнитного фазового перехода как магнитоструктурного превращения B8₁(FM)–B31(PM). (Очевидно, что в полной мере опустошение антисвязующих состояний происходит с увеличением давления при изотермическом переходе высокий спин–низкий спин, когда величина $\langle m^2(M) \rangle^{1/2}$ изменяется почти в два раза [17]. Легко видеть, что в этом случае основной вклад в механизм структурного превращения определяется только перераспределением электронной плотности по состояниям, поскольку влияние фоновой подсистемы можно исключить.)

Следует отметить, что в системе с локализованными носителями магнетизма $\langle m^2 \rangle^{1/2}$ — постоянная величина, и разрушение магнитного порядка не связано с перераспределением электронной плотности, а потому не может повлечь за собой значительного изменения энергии связи между атомами.

Последующее повышение температуры от T_C сопровождается не только дальнейшим возрастанием амплитуд тепловых колебаний атомов, но и увеличением заселенности антисвязующих состояний (об этом свидетельствует возрастание величины $\langle m^2(0) \rangle^{1/2}$ [15,16]). Поэтому при некоторой температуре $T_t \ll E_F$ сохранение отличных от нуля средних смещений $\langle u_n \rangle$, определяющих параметр структурного порядка (2), становится энергетически невыгодным [18]. В результате происходит восстановление более симметричной B8₁ структуры. Подобный механизм парамагнитного структурного перехода B31(PM) ↔ B8₁(PM) в MnAs может проявляться как размораживание некоторых фоновых мод [19].

В фосфиде марганца, который при атмосферном давлении находится в низкоспиновом состоянии, заселенность антисвязующих состояний незначительна ($N \ll N_C$) и структура B31 изначально является энергетически наиболее выгодной. Поэтому темпе-

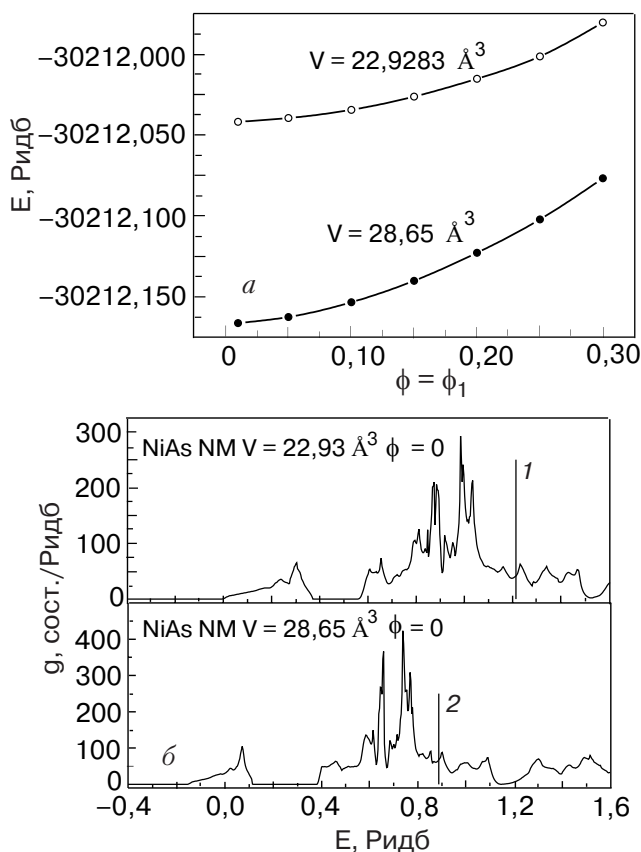


Рис. 7. Влияние объема элементарной ячейки на стабильность кристаллической структуры (а) и на плотность состояний (б) немагнитного арсенида никеля. $E_F = 1,209391$ Ридб (1), $E_F = 0,889218$ Ридб (2).

ратурное разрушение параметра структурного порядка ϕ за счет увеличения амплитуды тепловых колебаний атомов маловероятно (T_l может превышать температуру плавления соединения MnP).

Изменение спинового состояния от LS к HS, сопутствующее увеличению объема, сопровождается увеличением степени заселенности антисвязующих состояний выше критического значения N_c , что приводит к изменению типа решетки от $B31$ к $B8_1$. С другой стороны, если вне зависимости от наличия магнитного порядка антисвязующие состояния достаточно заселены, то появление структуры $B31$ должно быть исключено в принципе. На практике подобная ситуация реализуется в арсениде никеля, имеющем решетку $B8_1$. Атом Ni имеет восемь $3d$ -электронов, т.е. антисвязующие состояния d -зоны почти полностью заселены и поэтому, согласно нашим представлениям, тут не должна возникать кристаллическая структура $B31$. Расчеты зависимости полной энергии NiAs как функции параметров структурного порядка подтверждают это. Зависимость $E(\phi = \phi_1)$ при сжатиях до $V = 0,8V_0$ имеет один минимум $\phi = 0$, рис. 7,а.

В заключение отметим, что полученные результаты корректируют симметричные представления о

роли магнитного порядка в формировании структуры решетки. Симметричное описание магнитоструктурного перехода в арсениде марганца учитывает связь магнитной и решеточной подсистем через взаимодействие магнитного и структурного параметров порядка [20]. Исходя из рассмотренного выше, это взаимодействие действительно можно выделить, основываясь на представлении о перераспределении электронной плотности по связующим и антисвязующим состояниям. Однако источником существования подобного взаимодействия является изменение степени заполнения d -зон. Так, при половинном заполнении d -зоны, изменение магнитного момента и намагнитченности сильно изменяет степень заполнения антисвязующих состояний, что приводит к структурному переходу. При заполнении d -зоны, значительно превышающем половинное, появление или исчезновение магнитного момента и магнитного порядка кардинально не изменяет степень заполнения антисвязующих состояний и поэтому не приводит к изменению типа кристаллической структуры.

1. B. Sanyal, L. Bergqvist, and O. Eriksson, *cond-mat/0308524*.
2. G.D. Samolyuk and V.P. Antropov, *J. Appl. Phys.* **93**, 6882 (2003).
3. O. Tegus, E. Bruck, W. Dagula, X.W. Li, L. Zhang, K.H.J. Buschow, and F.R. de Boer, *J. Appl. Phys.* **93**, 7655 (2003).
4. N. Menyuk, J.A. Kafalas K., Dwight, and J.B. Goodenough, *Phys. Rev.*, **177**,177 (1969).
5. L.M. Sandratskii, R.F. Egorov, and A.A. Berdyshev, *Phys. Status Solidi* **B103**, 511(1981); E. Sasioglu, I. Galanakis, L.M. Sandratskii, and P. Bruno, *cond-mat/0503*.
6. S. Haneda, N. Kazama, Y. Yamaguchi, and H. Watanabe, *J. Phys. Soc. Jpn* **42**, 1211 (1977); S. Haneda, N. Kazama, Y. Yamaguchi, and H. Watanabe, *J. Phys. Soc. Jpn.* **42**, 1212 (1977); S. Haneda, N. Kazama, Y. Yamaguchi, and H. Watanabe, *J. Phys. Soc. Jpn.* **42**, 31 (1977).
7. В.И. Вальков, А.В. Головчан, *ФНТ* **30**, 945 (2004).
8. E.E. Huber, Jr. and D.H. Ridgley, *Phys. Rev.* **135**, A1033 (1964).
9. J.B. Forsyth, S.J. Pichart, and P.J. Brown, *Proc. Phys. Soc.* **88**, 333 (1966).
10. S. Sanvito, and N.A. Hill, *cond-mat/0004184*.
11. S.Yu. Savrasov and D.Yu. Savrasov, *Phys. Rev.* **B46**, 12181 (1992); MindLab, <http://physics.njit.edu/savrasov/>.
12. S.H. Vosko, L. Wilk, and M. Nusair, *Can. J. Phys.* **58**, 1200 (1980).
13. Э.А. Завадский, В.И. Вальков, *Магнитные фазовые переходы*, Наукова думка, Киев (1980).
14. K. Selt, A. Kjekshus, A. Andresen, and A. Zieba, *J. Phys. Chem. Solids* **38**, 719 (1977).

15. Т. Мория, *Спиновые флуктуации в магнетиках с коллективизированными электронами*, Мир, Москва (1988).
16. В.И. Гребенников, Ю.И. Прокопьев, О.В. Соколов, Е.А. Туров, *ФММ* **52**, 679 (1981).
17. В.И. Вальков, Е.Г. Галкина, Э.А. Завадский, В.И. Каменев, Б.М. Тодрис, *ДАН УССР*, №12, 52 (1981).
18. М. Б. Смирнов, J. Hlinka, *ФТТ* **42**, 2219 (2000).
19. G.L. Hua, T.R. Welberry, and R.L. Withers, *J. Phys.* **C21**, 3863 (1988).
20. И.М. Витебский, В.И. Каменев, Д.А. Яблонский, *ФТТ* **23**, 215 (1981).

Interaction between spin state of manganese and stability of MnAs and MnP crystal structures

V.I. Valkov and A.V. Golovchan

The abinitio FP-LMTO method was used to investigate the ground state of manganese arsenide and phosphide of hexagonal $B8_1$ and distorted rhombic $B31$ crystal structures. It is

shown that as the volume of the lattice is changed in these compounds there occurs a continuous transition from the high-spin state to a low-spin one, and the magnetic moment of the manganese atoms turns out to be the same for equal volumes. Based on the calculated results of the total energy of the systems in question as a function of parameters of structure distortions, it has been revealed that the high-spin state suppresses the structure distortions, while the low-spin one enhances them. It is also shown that the difference in crystal and magnetic structures of manganese arsenide and phosphide is solely due to the difference in volumes of the lattices (i.e. the substitution of arsenic by phosphorus is equivalent to the application of external hydrostatic pressure). It is supposed that the qualitative interpretation of the mechanism of magnetostructural transitions in MnAs should be based on the idea of dominating role of the occupancy of «antibonding» states of itinerant carriers of magnetism.