

Магнитообъемный эффект в обменно-усиленном зонном парамагнетике YCo_2 : теория и эксперимент

И.П. Журавлёва, Г.Е. Гречнев, А.С. Панфилов, А.А. Лёгенькая

*Физико-технический институт низких температур им. Б.И. Веркина НАН Украины
пр. Науки, 47, г. Харьков, 61103, Украина
E-mail: izhuravleva@ilt.kharkov.ua*

Статья поступила в редакцию 5 сентября 2016 г., опубликована онлайн 24 марта 2017 г.

Детальное теоретическое исследование аномального магнитообъемного эффекта в обменно-усиленном парамагнетике YCo_2 выполнено на основе DFT расчетов электронной структуры во внешнем магнитном поле и дополнено экспериментальными данными о поведении магнитной восприимчивости χ в условиях высокого гидростатического давления. Результаты расчетов магнитной восприимчивости и величины магнитообъемного эффекта $d\ln\chi/d\ln V$ находятся в разумном согласии с данными эксперимента и свидетельствуют о близости соединения YCo_2 к ферромагнитной неустойчивости.

Детальне теоретичне дослідження аномального магнітооб'ємного ефекту в обмінно-посиленому парамагнетик YCo_2 виконано на основі DFT розрахунків електронної структури в зовнішньому магнітному полі і доповнено експериментальними даними про поведінку магнітної сприйнятливості χ в умовах високого гідростатичного тиску. Результати розрахунків магнітної сприйнятливості та величини магнітооб'ємного ефекту $d\ln\chi/d\ln V$ знаходяться в розумній згоді з даними експерименту і свідчать про близькість сполуки YCo_2 до феромагнітної нестійкості.

PACS: 71.20.Eh Редкоземельные металлы и сплавы;

71.15.Mb Теория функционала плотности, приближение локальной плотности, градиент и другие поправки;

75.80.+q Магнитомеханические и магнитоэлектрические эффекты, магнитострикция.

Ключевые слова: YCo_2 , обменно-усиленный зонный парамагнетизм, магнитообъемный эффект.

1. Введение

Интерметаллические соединения RCO_2 характеризуются большим разнообразием магнитных свойств [1–4], которые тесно связаны с особенностями их электронной структуры и иерархией R–R, Co–Co и R–Co обменных взаимодействий [5]. Свойства соединений с немагнитными элементами $R = Y, Lu$ определяются преимущественно подсистемой кобальта, детальное изучение которых важно для анализа свойств всего семейства RCO_2 .

Соединение YCo_2 известно как обменно-усиленный парамагнетик Паули, в котором экспериментально наблюдался метамагнитный переход системы коллективизированных электронов в ферромагнитную фазу в магнитных полях порядка 70 Тл [1]. Для этого соединения характерны сильная температурная зависимость магнитной восприимчивости $\chi(T)$ с максимумом при $T \approx 230$ К [1,2], а также большой магнитоэлектрический

эффект [1,4]. Близость соединения к ферромагнитной неустойчивости проявляется в сильной чувствительности его магнитных свойств к легированию [4,6,7] и воздействию высокого давления [8,9]. Отметим также экспериментальное обнаружение ферромагнитного упорядочения в приповерхностных слоях (111) монокристалла YCo_2 [10].

В данной работе с целью рассмотрения возможности количественного описания величины магнитообъемного эффекта в рамках зонного подхода проведены детальные расчеты электронной структуры и парамагнитной восприимчивости YCo_2 , включая их зависимость от объема элементарной ячейки, используя приближение функционала электронной плотности (DFT). Полученные теоретические результаты дополнены данными экспериментального исследования влияния на магнитную восприимчивость высокого гидростатического давления.

2. Расчеты электронной структуры и магнитной восприимчивости соединения YCo_2

Соединение YCo_2 имеет кристаллическую структуру типа $C15$ (кубическая фаза Лавеса). Расчеты электронной структуры проводились с использованием модифицированного релятивистского метода LMTO с полным потенциалом (FP-LMTO, реализация RSPt [11–13]) и метода линейаризованных присоединенных плоских волн с полным потенциалом (FP-LAPW, реализация Elk [14]). Обменно-корреляционный потенциал учитывался в рамках приближения локальной плотности (LSDA) [14] теории функционала плотности. Для расчетов электронной структуры соединения YCo_2 использовались разложения по сферическим гармоникам базисных волновых функций внутри «muffin-tin» сфер с сохранением значений главного n и орбитального l квантовых чисел, соответствующих внешним электронным оболочкам атомов Y и Co.

Согласно результатам настоящих расчетов, минимальная полная энергия YCo_2 соответствует парамагнитной фазе. С целью анализа магнитоупругих свойств соединения YCo_2 были проведены расчеты объемной зависимости полной электронной энергии $E_{\text{tot}}(V)$. Модуль всестороннего сжатия B рассчитан путем параметризации $E_{\text{tot}}(V)$ с использованием известного уравнения Мурнагана:

$$E_{\text{tot}}(V) = E_0 + \frac{BV_0}{B'} \left(\frac{(V_0/V)^{B'-1}}{B'-1} + \frac{V}{V_0} - \frac{B'}{B'-1} \right), \quad (1)$$

где $B = B(V_0)$. Уравнение Мурнагана основано на предположении, что производная модуля всестороннего сжатия B по давлению B' является константой. Рассчитанное по (1) в рамках метода FP-LMTO-LSDA значение объемного модуля упругости B_{theor} для YCo_2 составляет 1,40 Мбар, что находится в разумном согласии с экспериментальными данными, $B_{\text{exp}} \approx 1,15$ Мбар [9], учитывая известную тенденцию завышения значений B , вычисляемых в рамках приближения DFT-LSDA [12].

Полная ($N(E)$) и парциальные плотности электронных состояний (DOS) YCo_2 в окрестности энергии Ферми E_F представлены на рис. 1. Существенная особенность электронного спектра соединения YCo_2 — сильная гибридизация $3d$ -состояний Co и $4d$ -состояний Y, при этом уровень Ферми находится вблизи локального минимума $N(E)$, несколько выше узкого и высокого пика DOS, в котором доминируют d -состояния кобальта.

В настоящей работе проведены также расчеты спин-поляризованной электронной структуры соединения YCo_2 во внешнем магнитном поле $H = 10$ Тл методом FP-LMTO, согласно [11,13]. При этом влияние внешнего магнитного поля на электронную структуру парамагнитной фазы учитывалось самосогласованным об-

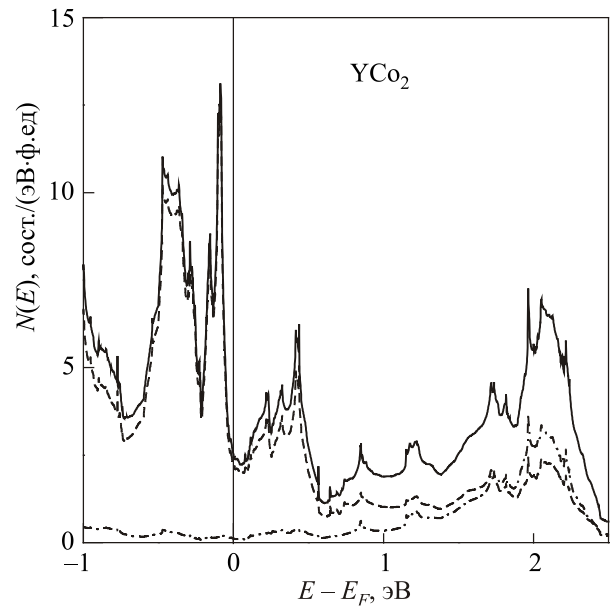


Рис. 1. Плотность электронных состояний (DOS) и ее парциальные вклады в соединении YCo_2 . Сплошная линия — полная DOS, пунктирная — вклад d -состояний кобальта, штрихпунктирная — вклад d -состояний иттрия. Уровень Ферми показан вертикальной линией.

разом в рамках локального приближения LSDA [15] путем включения в гамильтониан FP-LMTO оператора Зеемана:

$$\mathcal{H}_Z = \mu_B \mathbf{H} (2\hat{S} + \hat{I}), \quad (2)$$

где \hat{S} — оператор спина и \hat{I} — оператор орбитального углового момента. Вычисленные во внешнем поле \mathbf{H} индуцированные спиновый и орбитальный магнитные моменты позволили получить соответствующие компоненты магнитной восприимчивости χ_{spin} и χ_{orb} путем дифференцирования по полю индуцированных намагниченностей. Расчетные зависимости спиновой, орбитальной и полной магнитной восприимчивости соединения YCo_2 от параметра кубической кристаллической решетки представлены на рис. 2 и показывают доминирующую роль в магнетизме спинового вклада.

Необходимо заметить, что для систем с большим обменным усилением спинового парамагнетизма спин-поляризованные FP-LMTO-LSDA расчеты во внешнем поле становятся неустойчивыми. Это обусловлено неизбежными вариациями кристаллического потенциала в процессе самосогласования, когда данный процесс может выйти за пределы парамагнитного отклика на внешнее поле и сойтись к локальному минимуму полной энергии для спонтанного значения магнитного момента. В целях оценки спиновой восприимчивости систем, близких к ферромагнитному состоянию, может быть использована схема расчетов спин-поляризованной зонной структуры с фиксированными спиновыми моментами (FSM) [16–18]. В рамках этой схемы в ходе

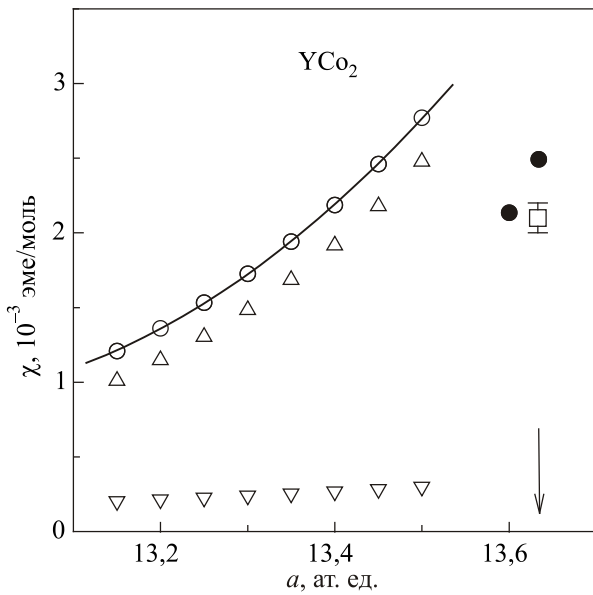


Рис. 2. Расчетные зависимости спиновой (Δ), орбитальной (∇) и полной (\circ) магнитной восприимчивости соединения YCo_2 от параметра кристаллической решетки методом FP-LMTO. (\bullet) — данные для спиновой восприимчивости методом FSM. (\square) — экспериментальное значение восприимчивости. Стрелкой отмечено экспериментальное значение параметра решетки.

самосогласованных расчетов вычисляется зависимость полной энергии от величины фиксированных моментов $E(M)$, а магнитная восприимчивость может быть затем найдена [17] как:

$$\chi = \partial M / \partial H = 1 / (\partial^2 E / \partial M^2). \quad (3)$$

Стационарные решения в схеме FSM соответствуют локальным минимумам на кривых $E(M)$, причем, если минимум встречается при конечном M , то имеется ферромагнитное основное состояние, а если минимум находится при $M = 0$, то система имеет парамагнитное основное состояние.

FSM метод был использован нами в рамках формализма FP-LAPW, реализация Elk [14]. Установлено, что расчеты по схеме FSM более стабильны при приближении системы к магнитной неустойчивости по сравнению с FP-LMTO-LSDA расчетами в малом внешнем магнитном поле. Отметим, однако, что имеющиеся реализации FSM в принципе не позволяют получить или оценить парамагнитный вклад χ_{orb} . Тем не менее вычисление χ в рамках схемы FSM представляется полезным инструментом для дополнения и верификации FP-LMTO-LSDA расчетов во внешнем магнитном поле. Результаты расчета магнитной восприимчивости YCo_2 методом FSM в окрестности экспериментального значения параметра решетки представлены на рис. 2 вместе с экспериментальным значением χ . Соответствующие расчетные значения объемной производной магнитной восприимчивости $d\ln\chi/d\ln V$ приведены на рис. 3.

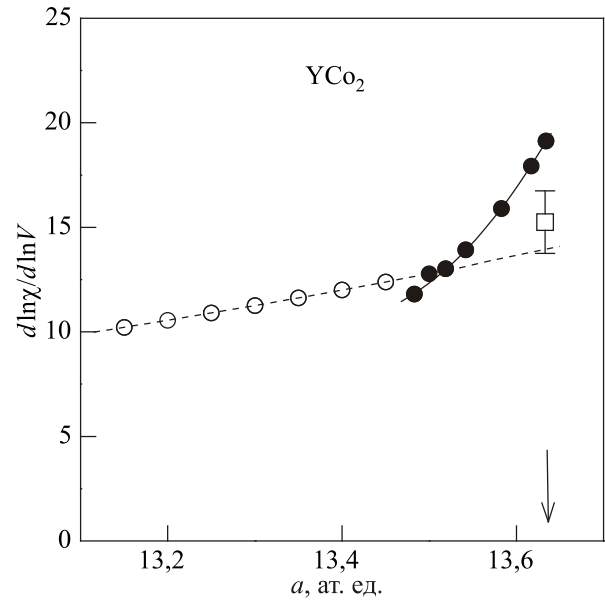


Рис. 3. Зависимость объемной производной магнитной восприимчивости $d\ln\chi/d\ln V$ в соединении YCo_2 от параметра кристаллической решетки. Приведены результаты расчетов методом FP-LMTO (\circ), пунктирная линия) и методом FSM (\bullet , сплошная линия). (\square) — экспериментальное значение $d\ln\chi/d\ln V$. Стрелкой отмечено экспериментальное значение параметра решетки.

3. Детали эксперимента и результаты

Поликристаллический образец соединения YCo_2 готовился электродуговой плавкой исходных элементов чистоты 99,9% в атмосфере аргона с последующим отжигом при 700 °C в течение двух недель. Структурный анализ методом рентгеновской дифракции показал, что доминирующей фазой является фаза Лавеса C15. Дальнейшее исследование магнитных свойств образца с помощью магнитометра маятникового типа [19] выявило присутствие в нем небольшого количества магнитоупорядоченных примесей, предположительно обусловленных выпадением свободного кобальта на поверхности образца.

Скорректированная на примесный вклад величина собственной восприимчивости образца χ определялась из измеряемой зависимости восприимчивости образца χ_{meas} от магнитного поля в рамках выражения

$$\chi_{\text{meas}}(H) = \chi + m/H, \quad (4)$$

где m — магнитный момент примесной фазы. В области больших полей, когда величина m достигает насыщения, эта зависимость является линейной функцией от $1/H$, и ее экстраполяция $1/H \rightarrow 0$ дает искомое значение χ . Полученные таким способом оценки χ по данным измерений в полях до 17 кЭ при температуре 78,153 и 300 К приведены в табл. 1 и на рис. 4 вместе с типичной для качественного образца YCo_2 температурной зависимостью магнитной восприимчивости из работы [6].

Таблица 1. Экспериментальные значения магнитной восприимчивости χ_{meas} при $P = 0$ (в единицах 10^{-6} эме/г) и ее барической производной $d\ln\chi_{\text{meas}}/dP$ (Мбар $^{-1}$) в соединении YCo_2 вместе с соответствующими значениями этих величин с учетом их коррекции на примесный вклад, χ и $d\ln\chi/dP$ (см. текст для деталей)

T, K	χ_{meas}	$d\ln\chi_{\text{meas}}/dP$	χ	$d\ln\chi/dP$	$d\ln\chi/d\ln V$
78	18,9	$-12,4 \pm 1$	15,4	$-15,2 \pm 1,5$	$17,5 \pm 1,5$
153	21,4	$-11,7 \pm 1$	18,5	$-13,5 \pm 1,5$	$15,2 \pm 1,5$
300	21,1	$-10,1 \pm 0,5$	19,2	$-11,1 \pm 0,7$	$11,9 \pm 0,7$

Хорошее согласие полученных результатов с литературными данными свидетельствует о достаточно высоком качестве нашего образца, в котором количество примесной магнитной фазы, по нашим оценкам, составляет несколько сотых процента.

Исследования магнитной восприимчивости YCo_2 под давлением были проведены с помощью магнитометра маятникового типа. Образец помещали внутрь небольшой компенсационной катушки, расположенной на нижнем конце стержня маятника. Тогда при включении магнитного поля величина тока через катушку, при которой магнитометр возвращается в свое исходное положение, является мерой магнитного момента образца. Для измерения эффектов давления механическая часть магнитометра располагается непосредственно внутри цилиндрической немагнитной барокамеры, которая, в свою очередь, помещена в криостат. Измерения под давлением газообразного гелия P до 2 кбар были выполнены в режиме фиксированных температур 78, 153 и 300 К, чтобы исключить влияние на восприимчивость изменений температуры в процессе приложения или снятия давления. Подробное опи-

сание конструкции магнитометра и анализа источников экспериментальных ошибок приведено в работе [19]. Относительная погрешность данных измерений в магнитном поле 17 кЭ не превышала 0,1%. В пределах этой погрешности никаких эффектов гистерезиса в зависимости $\chi(P)$ не наблюдалось.

На рис. 5 приведены типичные экспериментальные зависимости $\chi(P)$ при $T = 78$ и 300 К. Как видно, величина эффекта является линейной функцией P . Соответствующие значения производных восприимчивости по давлению $d\ln\chi_{\text{meas}}/dP \equiv (\Delta\chi_{\text{meas}}/\chi_{\text{meas}})/\Delta P$ представлены в табл. 1 вместе со значениями восприимчивости χ_{meas} при $P = 0$. Здесь же приведены скорректированные на примесный вклад значения барической производной восприимчивости, определяемой как $d\ln\chi/dP = (\chi_{\text{meas}}/\chi)d\ln\chi_{\text{meas}}/dP$, если пренебречь зависимостью примесного вклада от давления. Приведенные в табл. 1 значения производной восприимчивости по объему $d\ln\chi/d\ln V$ получены из соответствующих значений барической производной $d\ln\chi/dP$ с использованием экспериментальных данных о сжимаемости YCo_2 и ее температурной зависимости из работ [9,20], $k = (0,87-0,95)$ Мбар $^{-1}$.

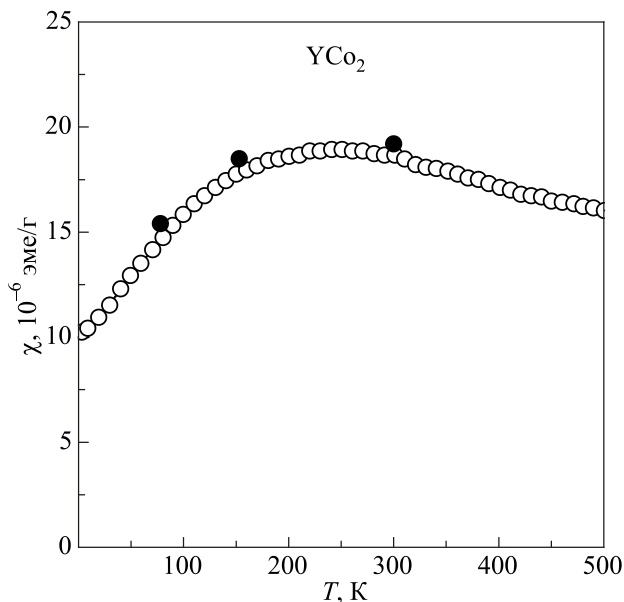


Рис. 4. Температурная зависимость магнитной восприимчивости соединения YCo_2 . (○) — данные из работы [6]; (●) — данные настоящей работы при нулевом давлении с учетом примесного вклада (см. текст для деталей).

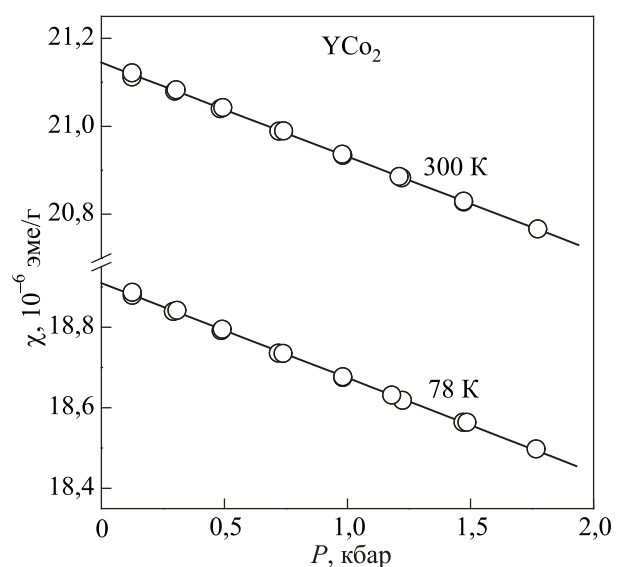


Рис. 5. Зависимость магнитной восприимчивости соединения YCo_2 от давления при $T = 78$ и 300 К.

4. Обсуждение результатов и заключение

Рассчитанное для соединения YCo_2 значение плотности электронных состояний на уровне Ферми $N(E_F) \approx 2,53$ сост./эВ ф.ед.) может быть использовано для оценки коэффициента электронной теплоемкости $\gamma_{\text{calc}} \approx 6$ мДж/К²·моль и сопоставления с его экспериментальным значением $\gamma_{\text{exp}} \approx 36$ мДж/К²·моль [21]:

$$\gamma_{\text{exp}}/\gamma_{\text{calc}} = (1 + \lambda) \approx 6, \quad \lambda \approx 5. \quad (5)$$

При этом отличие γ_{calc} и γ_{exp} обычно объясняют перенормировкой эффективных масс одноэлектронного спектра вследствие электрон-фононного взаимодействия, что дает возможность определить соответствующий параметр перенормировки λ . Следует, однако, учитывать вклад в λ также спин-флуктуационного слагаемого λ_{sf} , $\lambda = \lambda_{\text{el-ph}} + \lambda_{\text{sf}}$, которое может быть достаточно большим и доминирующим в системах, близких к магнитной неустойчивости [11]. По-видимому, это справедливо для рассматриваемого соединения YCo_2 , где ряд наблюдаемых явлений качественно согласуется с наличием сильных спиновых флуктуаций (см., например, [1,22]).

Самосогласованные FP-LMTO-LSDA и FSM расчеты спин-поляризованной электронной структуры во внешнем магнитном поле дали значения магнитной восприимчивости в YCo_2 при $T = 0$ К и расчетных значениях параметра решетки $\chi(0) = (2,5 \pm 0,5) \cdot 10^{-3}$ эме/моль (см. рис. 2), которые разумно согласуются с экспериментальными данными $\chi_{\text{exp}}(0) \approx 2,1 \cdot 10^{-3}$ эме/моль, принимая во внимание чувствительность расчетов к выбору равновесного значения параметра решетки. И использованные методы обеспечивают корректный учет неоднородного распределением спиновой плотности в элементарной ячейке и эффектов обменно-корреляционного взаимодействия (см. [11]), что существенно улучшает согласие расчетных данных с экспериментом.

Согласно проведенным расчетам, определяющим вкладом в магнитную восприимчивость YCo_2 является обменно-усиленный спиновый парамагнетизм χ_{spin} . Приближенная оценка фактора Стонера S , характеризующая эффект усиления, вытекающая из экспериментального значения магнитной восприимчивости $\chi_{\text{exp}}(0) \approx 2,1 \cdot 10^{-3}$ эме/моль, с использованием расчетных значений орбитального вклада $\chi_{\text{orb}} \approx 0,33 \cdot 10^{-3}$ эме/моль, и восприимчивости Паули $\chi_P = \mu_B^2 N(E_F) \approx 0,82 \cdot 10^{-4}$ эме/моль, составляет:

$$S \equiv \chi_{\text{spin}}/\chi_P \approx (\chi_{\text{exp}}(0) - \chi_{\text{orb}})/\chi_P \approx 22. \quad (6)$$

Отметим, что вследствие большого эффекта обменного усиления спинового парамагнетизма величина восприимчивости YCo_2 проявляет сильную зависимость от параметра кристаллической решетки a , уси-

ливающейся с ростом a (рис. 2). Вероятно, это обуславливает реализацию ферромагнитного упорядочения в приповерхностных слоях (111) монокристалла YCo_2 [10], где возможны существенные вариации межатомного расстояния. Соответствующая экспериментальному значению параметра решетки средняя величина объемной производной восприимчивости для $T = 0$ К, по данным расчетов методами FP-LMTO-LSDA и FSM, $d\ln\chi/d\ln V = 16,5 \pm 2$ (рис. 3), совпадает в пределах погрешностей с ее экспериментальным значением $d\ln\chi/d\ln V \approx 15$ (рис. 6).

В заключение отметим, что результаты проведенных в работе детальных расчетов магнитных и магнитообъемных свойств YCo_2 при $T = 0$ К разумно согласуются с экспериментом, что подтверждает адекватность использованного зонного подхода для описания магнетизма металлических систем, близких к ферромагнитной неустойчивости. Приведенные в работе для YCo_2 теоретические оценки при $T = 0$ К и экспериментальные данные о величине магнитообъемного эффекта при конечных температурах могут быть использованы при анализе аналогичных свойств двухподрешеточных магнетиков RCo_2 для учета в этих системах доминирующего вклада, обусловленного обменными взаимодействиями Co-Co.

Публикация содержит результаты исследований, проведенных при грантовой поддержке Государственного фонда фундаментальных исследований по конкурсному проекту «Ф73-24121».

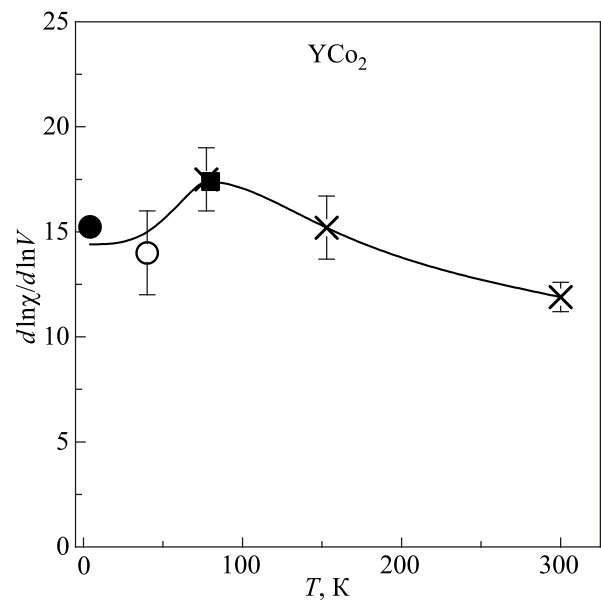


Рис. 6. Экспериментальные значения магнитообъемного эффекта $d\ln\chi/d\ln V$ в соединении YCo_2 при различных температурах: (●) и (■) — оценки по данным магнитострикции из работ [4] и [1] соответственно; (○) — данные работы [8]; (×) — настоящая работа. Сплошная линия — приведена для удобства восприятия.

Авторы выражают благодарность проф. Hitoshi Sugawara за любезное предоставление образца соединения YCo_2 .

Работа выполнена с использованием вычислительных ресурсов грид-кластера ФТИИТ им. Б.И. Веркина НАН Украины, Харьков.

1. E. Gratz and A.S. Markosyan, *J. Phys.: Condens. Matter* **13**, R385 (2001).
2. J.J.M. Franse and R.J. Radwanski, *Magnetic Properties of Binary Rare-earth 3d-Transition-Metal Intermetallic Compounds*, in: *Handbook of Magnetic Materials*, Vol. 7, K.H.J. Buschow (ed.), Amsterdam: Elsevier/ North Holland (1993), p. 307.
3. E. Burzo and R. Lemaire, *Solid State Commun.* **84**, 1145 (1992).
4. T. Goto and M.I. Bartashevich, *J. Phys.: Condens. Matter* **10**, 3625 (1998).
5. S. Khmelevskiy and P. Mohn, *J. Phys.: Condens. Matter* **12**, 9453 (2000).
6. K. Yoshimura, M. Mekata, M. Takigawa, Y. Takahashi, and H. Yasuoka, *Phys. Rev. B* **37** 3593 (1988).
7. T. Goto, H. Aruga Katori, T. Sakakibara, H. Mitamura, K. Fukamichi, and K. Murata, *J. Appl. Phys.* **76**, 6682 (1994).
8. J. Voiron, J. Beille, D. Bloch, and C. Vettier, *Solid State Commun.* **13**, 201 (1973).
9. T. Goto and N.V. Mushnikov, *J. Magn. Magn. Mater.* **226–230**, 956 (2001).
10. Yu.S. Dedkov, C. Laubschat, S. Khmelevskiy, J. Redinger, P. Mohn, and M. Weinert, *Phys. Rev. Lett.* **99**, 047204 (2007).
11. G.E. Grechnev, *Fiz. Nizk. Temp.* **35**, 812 (2009) [*Low Temp. Phys.* **35**, 638 (2009)].
12. J.M. Wills, M. Alouani, P. Andersson, A. Delin, O. Eriksson, and A. Grechnev, *Full-Potential Electronic Structure Method. Energy and Force Calculations with Density Functional and Dynamical Mean Field Theory*. Springer Series in Solid-State Sciences, Springer Verlag, Berlin (2010), Vol. 167.
13. <http://fplmto-rspt.org/>
14. <http://elk.sourceforge.net/>
15. U. von Barth and L. Hedin, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **5**, 1629 (1972).
16. K. Schwarz and P. Mohn, *J. Phys. F: Met. Phys.* **14**, L129 (1984).
17. V.L. Moruzzi and P.M. Marcus, *Phys. Rev. B* **39**, 471 (1989).
18. J. Kübler, *Theory of Itinerant Electron Magnetism*, Oxford University Press (2009).
19. A.C. Панфилов, *ФHT* **41**, 1318 (2015) [*Low Temp. Phys.* **41**, 1029 (2015)].
20. M. Brouha and K.H.J. Buschow, *J. Phys. F: Metal Phys.* **3**, 2218 (1973).
21. Y. Muraoka, M. Shiga, and Y. Nakamura, *J. Phys. Soc. Jpn.* **42**, 2067 (1977).
22. S. Hirooka, *J. Phys.: Condens. Matter* **12**, 5669 (2000).

Magnetovolume effect in the exchange-enhanced itinerant paramagnet YCo_2 : theory and experiment

I.P. Zhuravleva, G.E. Grechnev, A.S. Panfilov,
and A.A. Lyogenkaya

The detailed theoretical study of the anomalous magnetovolume effect in the exchange-enhanced itinerant paramagnet YCo_2 was carried out on the basis of DFT calculations of the electronic structure in external magnetic field. This study was complemented with the experimental data of the behavior of magnetic susceptibility χ under high hydrostatic pressure. The results of calculations of magnetic susceptibility and the magnetovolume effect $d\ln\chi/d\ln V$ are in a reasonable agreement with the experimental data, indicating the proximity of YCo_2 to the ferromagnetic instability.

PACS: 71.20.Eh Rare earth metals and alloys;
71.15.Mb Density functional theory, local density approximation, gradient and other corrections;
75.80.+q Magnetomechanical effects, magnetostriction.

Keywords: YCo_2 , exchange-enhanced itinerant paramagnetism, magnetovolume effect.