

PACS: 71.20.Be, 75.10.Lp

В.И. Вальков, А.В. Головчан

ИЗМЕНЕНИЕ ЭНЕРГИИ ОСНОВНОГО СОСТОЯНИЯ MnAs
ПРИ ИНДУЦИРОВАННЫХ ДАВЛЕНИЕМ МАГНИТОСТРУКТУРНЫХ
ПЕРЕХОДАХ «ВЫСОКИЙ СПИН–НИЗКИЙ СПИН»

Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины
ул. Р. Люксембург, 72, г. Донецк, 83114, Украина

Первопринципным методом FP-LMTO исследовалось основное состояние MnAs с гексагональной ($B8_1$) и искаженной ромбической ($B31$) кристаллической структурой. Показано, что в этом соединении при изменении объема решетки происходит непрерывный переход от высоко- к низкоспиновому состоянию. Исходя из результатов расчета полной энергии исследуемой системы как функции параметров структурных искажений, установлено, что высокоспиновое состояние подавляет структурные искажения, а низкоспиновое – наоборот, усиливает их. Предположено, что качественная интерпретация механизма магнитоструктурных переходов в MnAs должна исходить из представления о главенствующей роли степени заполнения «антисвязующих» состояний коллективизированных носителей магнетизма.

Введение

При атмосферном давлении основному состоянию MnAs соответствует «высокоспиновая» ферромагнитная (FM) фаза с никель-арсенидной кристаллической структурой $B8_1$ (группа $P6_3/mmc$). Под давлением $P \approx 8$ кбар наблюдается «низкоспиновая» FM-фаза с ромбической кристаллической структурой $B31$ (группа P_{nma}) [1,2]. Последняя может быть описана как искаженная $B8_1$ -структура (рис. 1). Количественной мерой искажения решетки $B8_1$ могут служить параметры $\varphi = \pm|g_z|/c$, $e = \pm|g_x|/a \ll \varphi$ для марганца и $\varphi_1 = \pm|a_{1x}|/a$, $e_1 = \pm|a_{1z}|/c \ll \varphi_1$ для мышьяка [3], где

$$\begin{aligned} g &= u_1 - u_2 + u_3 - u_4, \\ a &= u_1 - u_2 - u_3 + u_4; \end{aligned} \tag{1a}$$

$$\begin{aligned} g_1 &= u_5 - u_6 + u_8 - u_7, \\ a_1 &= u_5 - u_6 + u_7 - u_8; \end{aligned} \tag{16}$$

u_n – вектор смещения атомов n -й подрешетки.

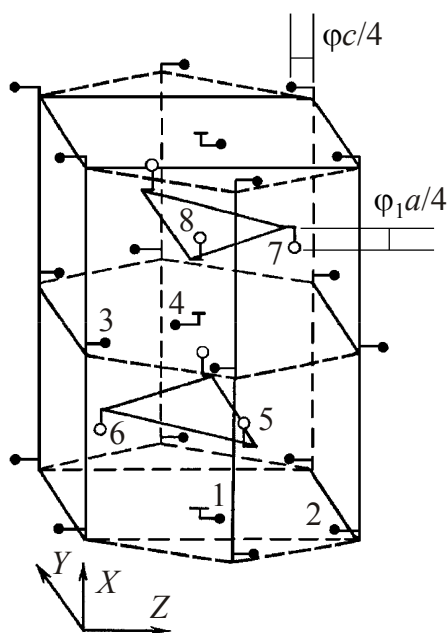


Рис. 1. Элементарная кристаллическая ячейка MnAs в ромбической установке. Атомы Mn (●) и As (○) показаны смещенными из своего положения в исходной никель-арсенидной решетке. a и c соответствуют обозначениям для структуры $B31$. Цифры – номера атомов базиса

Приближенно структурный фазовый переход $B8_1 \leftrightarrow B31$ можно описать, выбрав в качестве параметров структурного порядка безразмерные величины φ , φ_1 .

К настоящему времени имеется достаточно много экспериментального и теоретического материала, чтобы полагать, что переходы «высокий спин–низкий спин» в MnAs и родственных ему соединениях связаны с изменением локального магнитного момента ионов марганца, создаваемого коллективизированными $3d$ -электронами. Следует отметить, что в рассматриваемом случае изменение полного спина Mn не связано с перераспределением локализованных электронов по атомным уровням под действием кристаллического поля. В пниктидах $3d$ -металлов, к которым относится MnAs, локальный магнитный момент определяется обменным расщеплением локальной спиновой плотности в результате жесткой конкуренции между внутриатомной обменной энергией и кинетической энергией электронов в кристалле. Эти энергии на несколько порядков превышают энергию

кристаллического поля. Изменение обменного расщепления, например, в результате увеличения ширины зоны приводит к изменению заселенности спиновых полос и, как следствие, к изменению магнитного момента всей системы электронов и локального магнитного момента атома в частности. Поэтому исторически устоявшиеся для MnAs термины «высокий спин», «низкий спин» [1,2] взяты в кавычки, поскольку не связаны с традиционным определением спиновых состояний в магнетиках с локализованными носителями магнетизма.

Целью настоящей работы является анализ механизма магнитоструктурных переходов «высокий спин–низкий спин» в MnAs под давлением на основе первопринципных расчетов полной энергии.

1. Исходные предпосылки и методики расчетов

Наиболее полный первопринципный расчет арсенида марганца был проведен в [4], где изучалась только структура $B8_1$. Нам не известны работы, в которых бы из первых принципов изучалась возможность структурного фазового перехода $B8_1 \leftrightarrow B31$ и появления «низкоспиновой» фазы $B31(FM)$.

Чтобы изучить влияние гидростатического давления на основное состояние системы, мы провели самосогласованный расчет энергии основного состояния MnAs как функции двух параметров структурного порядка φ и φ_1 при различных объемах элементарной ячейки, что позволило проследить условия устойчивости высокоспиновой ($B8_1$, $\varphi = \varphi_1 = 0$) и искаженной низкоспиновой ($B31$, $\varphi = \varphi_1 > 0$) магнитоупорядоченных фаз.

Расчеты проводили полнопотенциальным нерелятивистским методом FP-LMTO [5], который учитывает эффекты несферичности электронной плотности и кристаллического потенциала, определяющие структурный фазовый переход типа смещения. Спин-орбитальное взаимодействие для валентных состояний не учитывали. 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 проводили с использованием в ее неприводимой части 50 ($B8_1$) и 45 ($B31$) k -точек. Согласно эксперименту $(c/a)_{B8_1} = 1.532$, $(c/a)_{B31} = 0.8845$, $(b/a)_{B31} = 0.57735$. Поскольку нас интересовало влияние градиента электронной плотности (GGA) на соотношение между экспериментальными и расчетными значениями структурных параметров, полную энергию двух структурных фаз MnAs вычисляли в двух приближениях для обменно-корреляционного функционала: приближении локальной плотности (LDA) и GGA с параметризацией по Воско [6–8].

2. Результаты расчетов

На рис. 2 приведены зависимости полной энергии основного состояния гипотетического парамагнитного MnAs от параметров структурного порядка φ , φ_1 с использованием LDA- (*a*) и GGA- (*б*) приближений. При этом объем

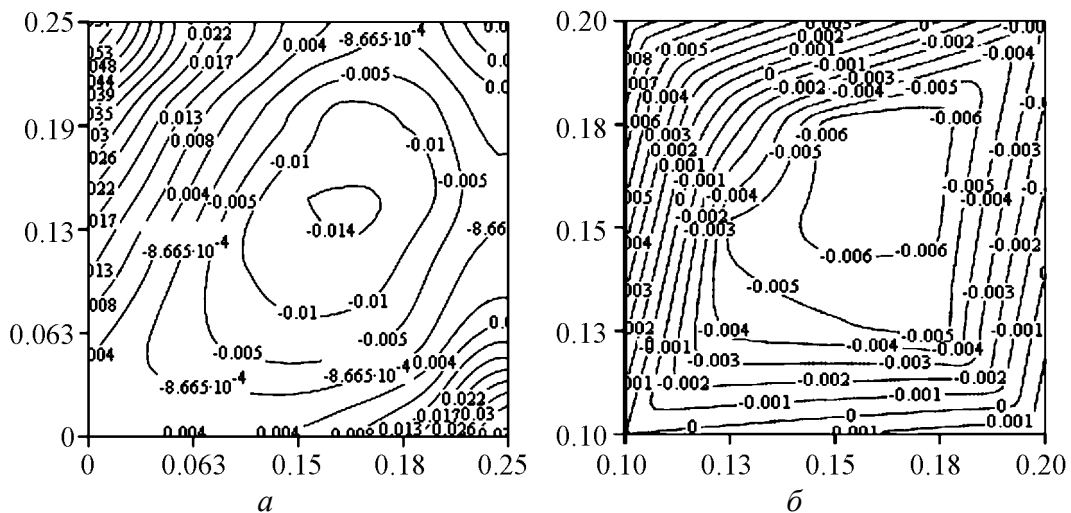


Рис. 2. Зависимость полной энергии $E(\varphi, \varphi_1) - E(0,0)$ от величины структурных искажений φ , φ_1 без учета (*a*) и с учетом (*б*) градиентных поправок

элементарной ячейки на формульную единицу V_0 выбран равным экспериментальному значению при комнатной температуре и атмосферном давлении 33.72 \AA^3 . Оба приближения дают минимум полной энергии при конечных значениях параметров структурного порядка: $\varphi = 0.16, \varphi_1 = 0.14$ (LDA), $\varphi \approx \varphi_1 = 0.17$ (GGA) и $\varphi = 0.2, \varphi_1 = 0.24$ (эксперимент [9]). Это означает, что при атмосферном давлении и отсутствии магнитного порядка MnAs в низкотемпературном состоянии должен иметь структуру $B31$. При этом расхождение расчетных ($T=0$) и экспериментальных ($314 < T < 400 \text{ K}$) значений параметров структурного порядка может быть вызвано как недостаточно полным учетом градиента электронной плотности, который только частично учтен в GGA, так и тем, что экспериментальные данные получены при конечных температурах.

В дальнейшем исследования устойчивости структуры $B31$ относительно структурного фазового перехода $B31 \leftrightarrow B8_1$ проводили вдоль линии $\varphi = \varphi_1$ с использованием LDA-приближения для обменно-корреляционного функционала. На рис. 3 приведены зависимости полной энергии от параметров структурного порядка при различных давлениях. При атмосферном давлении $V/V_0 = 1$ (рис. 3,а) существование метастабильной немагнитной фазы $B31$ с $\varphi = 0.15$ допустимо, однако энергетически более выгодной оказывается «высокоспиновая» искаженная FM-фаза $B8_1$ с $\varphi = 0$. Под давлением ($V/V_0 = 0.8$, рис. 3,б) ситуация меняется. Минимуму полной энергии соответствует искаженная «низкоспиновая» FM-фаза с $\varphi = 0.21$. Возможно также существование метастабильной немагнитной фазы $B31$ с $\varphi = 0.2$. Таким образом, в полном соответствии с экспериментальными данными [1,2] установлено:

1. При атмосферном давлении «высокоспиновый» FM-порядок не допускает существование стабильной искаженной структуры $B31$. Минимуму полной энергии соответствует «высокоспиновая» FM-фаза со структурой $B8_1$.

2. Гидростатическое давление стабилизирует «низкоспиновый» FM-порядок. Минимуму полной энергии соответствует «низкоспиновая» FM-фаза с искаженной структурой $B31$.

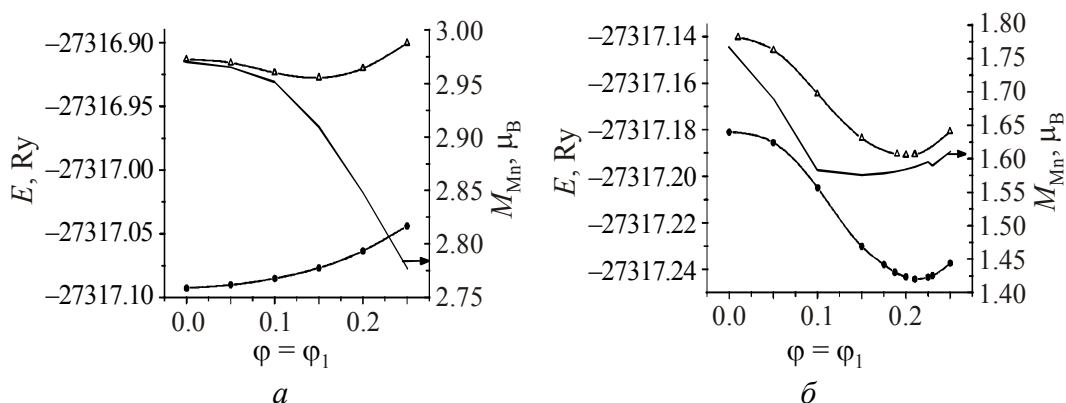


Рис. 3. Зависимости полной энергии E и магнитного момента марганца M_{Mn} (сплошная линия) от величины структурных искажений при $V = V_0$ (а) и $V = 0.8V_0$ (б) вдоль линии $\varphi = \varphi_1$ в LDA-приближении: Δ – $M = 0$, \bullet – FM

Выводы

На основе полученных результатов мы пришли к выводу, что качественная интерпретация механизма магнитоструктурных переходов в MnAs должна исходить из представления о главенствующей роли заполнения антисвязующих d -состояний. Под антисвязующими понимаются состояния, которые лежат выше середины d -зоны в немагнитном случае. При атмосферном давлении их вклад в плотность электронных состояний (рис. 4) приближенно описывается фрагментом кривой в интервале энергии от 0.75 до 1.1 Ry (рис. 4,а, NM). На этом рисунке нижний изолированный пик соответствует s -состояниям немагнитного элемента, а основная группа пиков, через которую проходит уровень Ферми, принадлежит p - d -гибридизированным состояниям ($4p$ -As, $3d$ -Mn). Основной вклад в плотность состояний на уровне Ферми вносят $3d$ -состояния Mn. Поскольку вклады состояний $4p$ -As незначительны, то приближенно можно полагать, что дну d -зоны соответствует 0.4 Ry, ее середине – 0.75 Ry, а потолку – 1.1 Ry.

При существенном заполнении антисвязующих состояний, возникающем в «высокоспиновой» фазе (например, для подзоны «спин-вверх» (Up), рис. 4,а) энергетические связи Mn–Mn обеспечивают минимум полной энергии для никель-арсенидной решетки ($\varphi = \varphi_1 = 0$). В немагнитной (рис. 4,а, NM) или

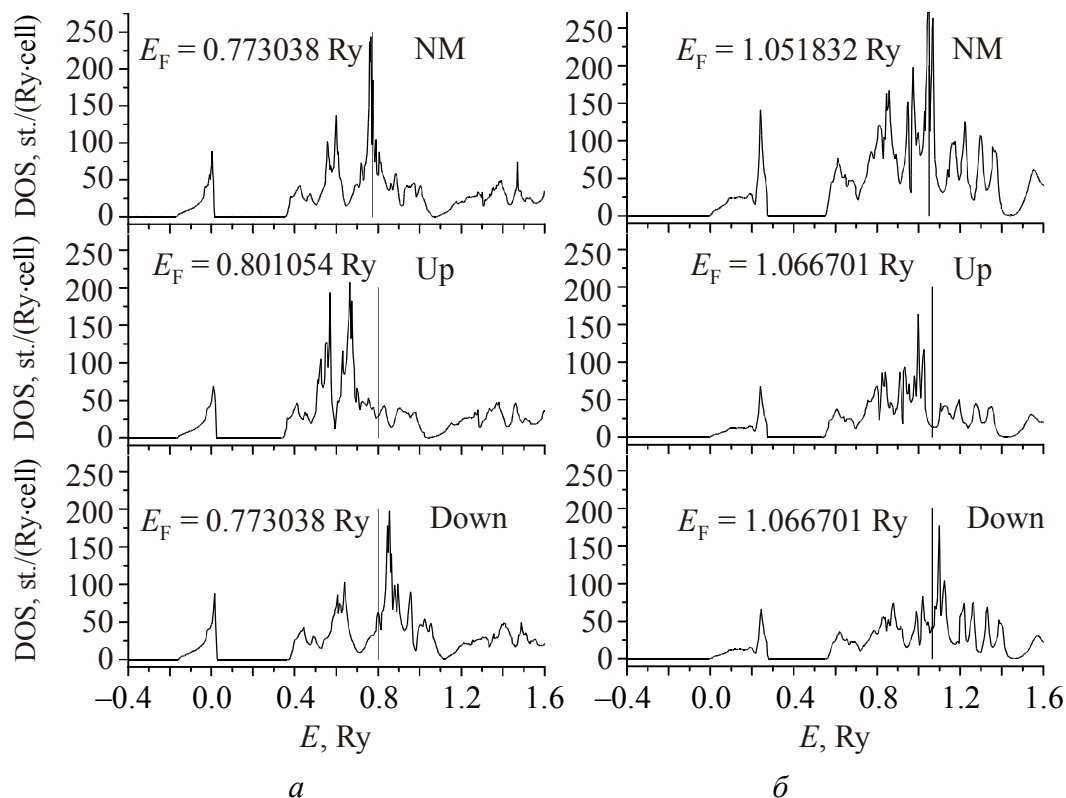


Рис. 4. Влияние гидростатического давления и структурных искажений на плотность состояний MnAs: а – $V = V_0$, $\varphi = 0$; б – $V = 0.8V_0$, $\varphi = 0.2$. Вертикальной линией показан уровень Ферми E_F

слабомагнитной «низкоспиновой» (рис. 4,б) фазе указанные связи ослабевают из-за частичного опустошения антисвязующих состояний. Это приводит к повышению роли других типов связей, обеспечивающих минимум полной энергии для структуры $B31$ (см. рис. 3,а, $M = 0$ или рис. 3,б, FM).

1. S. Haneda, N. Kazama, Y. Yamaguchi, H. Watanabe, J. Phys. Soc. Japan. **42**, 1212 (1977).
2. Э.А. Завадский, Е.Г. Галкина, Б.М. Тодрис, В.И. Каменев, В.И. Вальков, ДАН УССР № 12, 52 (1981).
3. В.И. Вальков, А.В. Головчан, ФНТ **30**, 945 (2004).
4. S. Sanvito, N.A. Hill, cond-mat/0004184.
5. S.Yu. Savrasov, D.Yu. Savrasov, Phys. Rev. **B46**, 12181 (1992); MindLab, <http://physics.njit.edu/~savrasov/>
6. S.H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, Can. J. Phys. **58**, 1200 (1980).
7. С. Лундквист, Н. Марч, Теория неоднородного электронного газа, Мир, Москва (1987).
8. J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. **77**, 3865 (1996).
9. K. Selte, A. Kjekshus, P.G. Petterzens, A.F. Andersen, Acta Chem. Scand. **A30**, 671 (1976).

V.I. Val'kov, A.V. Golovchan

CHANGE IN THE ENERGY OF MnAs GROUND STATE UNDER THE PRESSURE-INDUCED «HIGH SPIN–LOW SPIN» MAGNETOSTRUCTURAL TRANSITIONS

The first-principles method FP-LMTO was used to investigate the ground state of MnAs with the hexagonal ($B8_1$) and distorted rhombic ($B31$) crystal structure. It is shown that in the compound, during the change of lattice volume, there occurs a continuous transition from the high- to the low-spin state. Basing on the results of calculation of the total energy of the investigated system as a function of parameters of structure distortions, it has been determined that the high-spin state suppresses structure distortions, while the low-spin one enhances the same. It is assumed that a qualitative interpretation of the mechanism of magnetostructural transitions in MnAs should proceed from the idea of the predominant role of the degree of filling the «antibonding» states of collective magnetism carriers.

Fig. 1. Unit cell of rhombic MnAs structure. Mn (●) and As (○) atoms are displaced from their position in the initial nickel-arsenide lattice, a and c correspond to notation for structure $B31$. Numerals stand for numbers of basal-plane atoms

Fig. 2. Dependence of the total energy $E(\varphi, \varphi_1) - E(0,0)$ on value of structure distortions φ , φ_1 with no allowance (a) and with allowance (b) for gradient corrections

Fig. 3. Dependences of the total energy E and magnetic moment of manganese M_{Mn} (solid line) on value of structure distortions for $V = V_0$ (a) and $V = 0.8V_0$ (b) along line $\varphi = \varphi_1$ within the LDA-approximation: $\Delta - M = 0$, ● – FM

Fig. 4. Influence of hydrostatic pressure and structure distortions on density of MnAs states: $a - V = V_0$, $\varphi = 0$; $b - V = 0.8V_0$, $\varphi = 0.2$. The vertical line shows the Fermi level E_F