

: 71.20.-b, 75.30.Cr, 75.30.Kz

И.Ф. Грибанов, А.В. Головчан, В.И. Вальков

МАГНИТНОЕ ПОВЕДЕНИЕ НЕКОТОРЫХ ЖЕЛЕЗО-МАРГАНЦЕВЫХ
ПНИКТИДОВ ПРИ СЖАТИИ РЕШЕТКИ.
ВЫЧИСЛИТЕЛЬНЫЙ ЭКСПЕРИМЕНТ

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

Численными методами исследовано магнитное поведение гексагональных железо-марганцевых пниктидов с общей формулой $Mn_{2-x}Fe_xP_{1-y}As_y$ при сжатии решетки. Установлено, что гипотетическое замещение атомов As атомами P без изменения параметров решетки приводит к небольшому увеличению локальных магнитных моментов катионов и полного момента элементарной ячейки. Однако возникающее при этом в реальности сжатие решетки меняет картину на противоположную. В результате наблюдается общая тенденция к слабому уменьшению величин указанных моментов, что согласуется с экспериментом.

Тройные пниктиды $3d$ -переходных металлов $MM'X$ ($M, M' = 3d$ -переходные металлы, $X = As, P$) характеризуются большим разнообразием магнитных свойств. Они кристаллизуются в трех типах структур: Fe_2P (гексагональная, $P\bar{6}2m$), Cu_2Sb (тетрагональная, $P4/nmm$) и Co_2P (орторомбическая, $Pnma$). Общим для этих структур является наличие двух типов кристаллографических позиций металлических атомов (тетраэдрических и пирамидальных) с существенно различающимися локальными электронными и магнитными характеристиками [1]. Большой интерес, в том числе прикладной, представляет изучение возможности управляемого воздействия на указанные характеристики. С этой целью в настоящей работе с помощью расчетов из первых принципов исследовано влияние вариации химического состава и сжатия решетки как управляющих параметров на электронную структуру и соответственно величину магнитных моментов магнитоактивных атомов в гексагональных пниктидах с общей формулой $Mn_{2-x}Fe_xP_{1-y}As_y$, считающихся перспективными для использования в магнитных рефрижераторах [2,3]. Такая постановка задачи обусловлена тем, что величина калорических эффектов, связанных с упорядочением и разупорядочением магнитных моментов в процессе индуцированного магнитным полем фазового перехода 1-го рода между пара- (ПМ) и ферромагнитным (ФМ) состояниями, определяется как скоро-

стью изменения намагниченности, так и величиной этих моментов и, следовательно, локальной плотностью электронных состояний и обменным расщеплением спиновых подзон. Аналогичные расчеты проведены для изоструктурного Fe_2P – тестового соединения, для которого благодаря имеющимся в литературе данным возможно прямое сопоставление с реальным экспериментом.

Используемые в расчетах магнитные и кристаллографические характеристики интересующих нас сплавов получены в реальных экспериментах или взяты из литературы. Основное внимание в настоящей работе уделено сплавам $\text{Mn}_{2-x}\text{Fe}_x\text{P}_{1-y}\text{As}_y$, со значением x , близким к 1. Для них (в частности, для $\text{MnFeP}_{1-y}\text{As}_y$) установлено, что гексагональная кристаллическая структура типа Fe_2P реализуется в области $0.15 < y < 0.66$. При этом атомы Mn занимают пирамидальные позиции (3g), Fe – тетраэдрические (3f), атомы анионов – $2c(\text{As})$ и $1b(\text{P})$. При $0.32 < y < 0.66$ наблюдается фазовый переход 1-го рода ПМ–ФМ с температурой Кюри (T_c), меняющейся с ростом y в пределах $200 < T_c < 320$ К [4]. Кристаллографическая и магнитная фазовые диаграммы этой системы представлены на рис. 1.

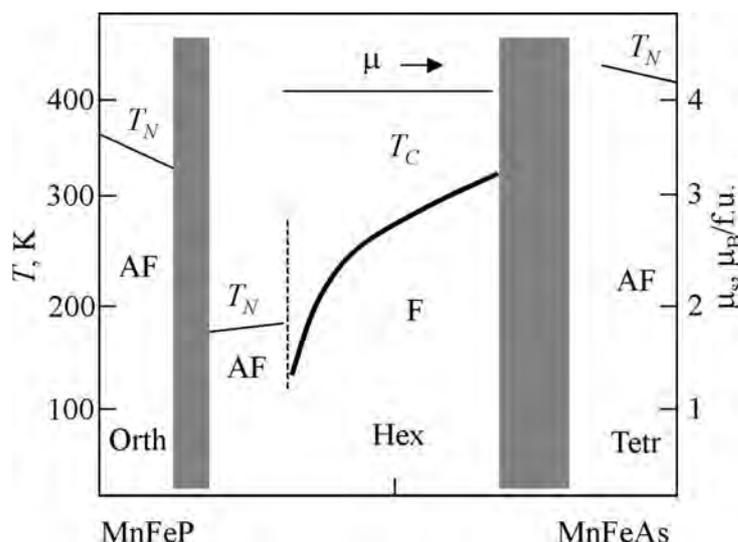


Рис. 1. Кристаллографическая и магнитная фазовые диаграммы системы $\text{MnFeP}_{1-y}\text{As}_y$. Orth, Hex, Tetr – орторомбическая, гексагональная и тетрагональная кристаллические структуры; AF, F – антиферромагнитная и ферромагнитная фазы; T_N , T_C – соответствующие температуры магнитного упорядочения; μ_s – намагниченность насыщения (магнитный момент, приходящийся на формульную единицу) ферромагнитной фазы

Расчеты электронных и магнитных характеристик в настоящей работе проводили для основного ферромагнитного состояния полностью релятивистским методом SPRKKR [5]. Для кристаллического потенциала использовали приближение атомной сферы. Обменно-корреляционную энергию вычисляли в приближении локальной плотности без учета градиентных поправок. При расчете сплавов $\text{Mn}_{2-x}\text{Fe}_x\text{P}_{1/3}\text{As}_{2/3}$ принимали, что атомы Fe и Mn в тетраэдрических позициях распределены случайным образом, тогда как

атомы As и P занимают соответственно позиции $2c$ и $1b$. Последнее значительно сокращает время счета и, как показали сравнительные вычисления, дает для магнитных характеристик практически те же результаты, что и соответствующее эксперименту равновероятное распределение атомов металлоидов по указанным позициям [6]. Заметные отличия выявляются при расчете полной энергии, причем упорядоченное распределение атомов As и P характеризуется более низкой энергией в сравнении с неупорядоченным (-24278.140614 Ry против -24201.480443 Ry для $\text{MnFeAs}_{2/3}\text{P}_{1/3}$). Стартовые параметры кристаллической структуры для соединения $\text{MnFeAs}_{2/3}\text{P}_{1/3}$ взяты из работы [6] ($a = 11.55$ а.е. = 6.112 Å, $c/a = 0.561$, $x(3g) = 0.58$, $x(3f) = 0.257$), что позволяет сравнить наши результаты с полученными в [7] методом линейных МТ-орбиталей в приближении сильной связи (ТВ–ЛМТО).

В качестве первого шага были рассчитаны электронные и магнитные характеристики тестового соединения $\text{MnFeAs}_{2/3}\text{P}_{1/3}$, а также $\text{Mn}_{1.1}\text{Fe}_{0.9}\text{As}_{2/3}\text{P}_{1/3}$. Основные особенности полученной электронной структуры обоих соединений близки и видны из кривых плотности состояний, приведенных на рис. 2. Спектр занятых состояний содержит s -полосу As и P вблизи $E \approx 0$ Ry. Зона проводимости располагается выше $E = 0.25$ Ry, имеет смешанный характер и образована s -, p -состояниями As и P и $3d$ -состояниями Mn и Fe, что указывает на их существенную гибридизацию. Прифермиевские состояния преимущественно d -типа. Рассчитанные величины полного магнитного момента M_{total} элементарной ячейки ($12.8\mu_B$) и локальных магнитных моментов атомов Mn ($2.84\mu_B$) и Fe ($1.35\mu_B$) для $\text{MnFeAs}_{2/3}\text{P}_{1/3}$ практически совпадают с полученными в [7] и удовлетворительно согласуются с экспериментом [6,7]. Различия в деталях кривых плотности состояний (в сравнении с [7]) связаны с особенностями методов расчета.

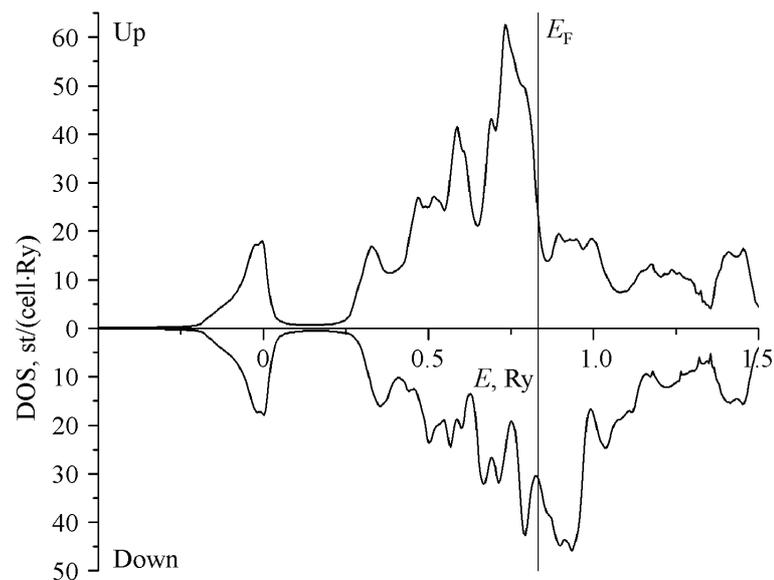


Рис. 2. Характерная спин-поляризованная электронная плотность состояний системы $\text{Mn}_{2-x}\text{Fe}_x\text{P}_{1/3}\text{As}_{2/3}$ при x , близких к 1

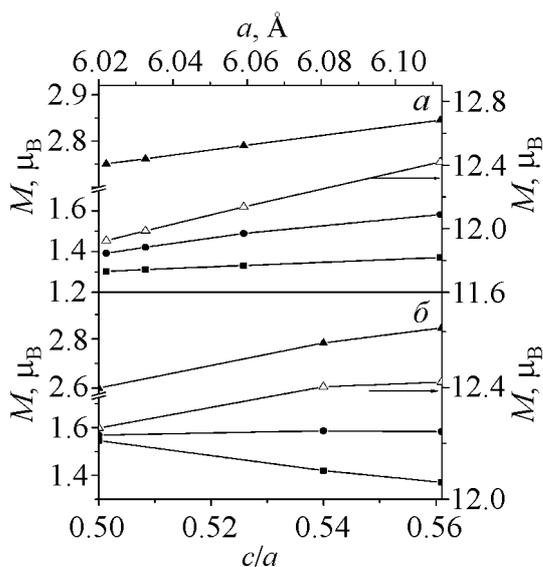


Рис. 3. Рассчитанные зависимости величин локальных и полного магнитных моментов сплава $\text{Mn}_{1.1}\text{Fe}_{0.9}\text{P}_{1/3}\text{As}_{2/3}$ в ферромагнитном состоянии от параметров a и c гексагональной решетки при ее сжатии: a – для $a = \text{var}$, $c = 3.429 \text{ \AA}$; b – для $c = \text{var}$, $a = 6.112 \text{ \AA}$; \blacksquare – $M(\text{Fe})$, \bullet – $M(\text{Mn}_I)$, Δ – M_{total} , \blacktriangle – $M(\text{Mn}_{II})$. Атомы Mn_I и Fe занимают тетраэдрические позиции, Mn_{II} – пирамидальные

тельных и реальных экспериментов, а также выяснения вклада различных механизмов в наблюдаемое магнитное поведение изучаемых сплавов проведены расчеты зависимости величин локальных и полного магнитных моментов от вариации анионного состава для сплавов системы $\text{MnFeP}_{1-y}\text{As}_y$ в двух случаях: а) при фиксированных значениях параметров кристаллической решетки, соответствующих $y = 0.66$; б) при реальных значениях этих параметров, взятых из работы [4] и соответствующих низкотемпературному ферромагнитному состоянию каждого из рассчитываемых составов (в пределах области существования гексагональной ферромагнитной фазы $0.3 < y < 0.66$, см. рис. 1). Результаты представлены на рис. 4. Как видно, гипотетическое замещение атомов мышьяка на атомы фосфора без изменения величины параметров кристаллической решетки приводит к небольшому увеличению рассматриваемых магнитных моментов (рис. 4,а), однако в реальности эффекты сжатия решетки при таком замещении превалируют, компенсируя это увеличение. В итоге и локальные магнитные моменты катионов, и полный магнитный момент элементарной ячейки слабо зависят от анионного состава, немного уменьшаясь с ростом отношения P/As (рис. 4,б), что удовлетворительно согласуется с экспериментом (см. рис. 1, зависимость $\mu_s(y)$).

Далее мы исследовали зависимость локальных магнитных моментов $3d$ -центров и полного магнитного момента M_{total} от изменения параметров кристаллической решетки в $\text{Mn}_{1.1}\text{Fe}_{0.9}\text{As}_{2/3}\text{P}_{1/3}$ при ее сжатии. Результаты представлены на рис. 3. Как видно, уменьшение параметров решетки от указанных выше стартовых значений приводит к небольшому монотонному уменьшению величин локальных и полного магнитных моментов, за исключением зависимости магнитных моментов атомов Fe от параметра c . В целом это согласуется с установленным в реальных экспериментах очень слабым влиянием давления на магнитные характеристики (в частности, намагниченность насыщения и температуру Кюри) ферромагнитной фазы в исследуемой системе.

Для более корректного сопоставления результатов вычисления результатов и реальных экспериментов, а также выяснения вклада различных механизмов в наблюдаемое магнитное поведение изучаемых сплавов проведены расчеты зависимости величин локальных и полного магнитных моментов от вариации анионного состава для сплавов системы $\text{MnFeP}_{1-y}\text{As}_y$ в двух случаях: а) при фиксированных значениях параметров кристаллической решетки, соответствующих $y = 0.66$; б) при реальных значениях этих параметров, взятых из работы [4] и соответствующих низкотемпературному ферромагнитному состоянию каждого из рассчитываемых составов (в пределах области существования гексагональной ферромагнитной фазы $0.3 < y < 0.66$, см. рис. 1). Результаты представлены на рис. 4. Как видно, гипотетическое замещение атомов мышьяка на атомы фосфора без изменения величины параметров кристаллической решетки приводит к небольшому увеличению рассматриваемых магнитных моментов (рис. 4,а), однако в реальности эффекты сжатия решетки при таком замещении превалируют, компенсируя это увеличение. В итоге и локальные магнитные моменты катионов, и полный магнитный момент элементарной ячейки слабо зависят от анионного состава, немного уменьшаясь с ростом отношения P/As (рис. 4,б), что удовлетворительно согласуется с экспериментом (см. рис. 1, зависимость $\mu_s(y)$).

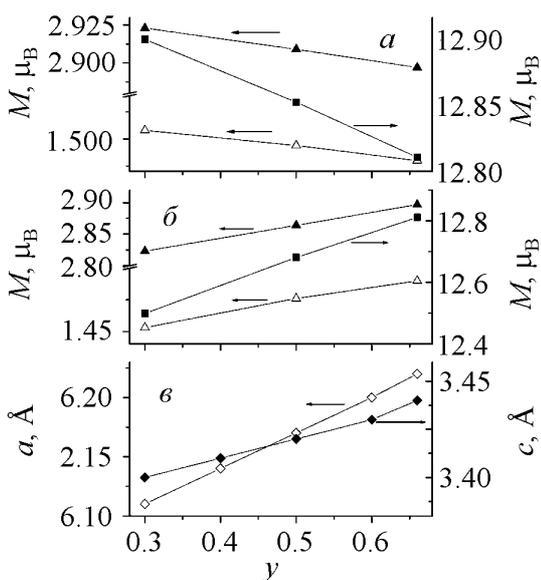


Рис. 4. Рассчитанные зависимости величин локальных и полного магнитных моментов от вариации анионного состава для $\text{MnFeP}_{1-y}\text{As}_y$: *a* – при фиксированных значениях параметров кристаллической решетки, соответствующих ферромагнитному состоянию $\text{MnFeP}_{0.34}\text{As}_{0.66}$; *b* – для реальных экспериментальных значений параметров решетки, соответствующих ферромагнитному состоянию каждого из рассчитываемых составов; *v* – экспериментальная зависимость параметров гексагональной решетки $\text{MnFeP}_{1-y}\text{As}_y$ от состава. Δ – $M(\text{Fe})$, \blacksquare – M_{total} , \blacktriangle – $M(\text{Mn})$

Для проверки корректности используемого подхода при анализе влияния изменения решеточных параметров (например, под действием давления) на интересующие магнитные характеристики аналогичные расчеты проведены для ферромагнитного основного состояния изоструктурного Fe_2P – хорошо изученного соединения, для которого возможно прямое сопоставление с экспериментом. Стартовые значения параметров кристаллической решетки Fe_2P взяты из работы [8], их изменение под действием давления определяли с учетом анизотропии сжимаемости [9]. Расчеты для давлений больше 15 kbar соответствуют гипотетическому ферромагнитному состоянию (реально при таких давлениях в основном состоянии возникает антиферромагнитное упорядочение [10], однако расчеты для такого типа упорядочения не проводили ввиду отсутствия необходимых для сопоставления экспериментальных данных). На рис. 5 представлены полученные зависимости величин магнитных моментов атомов железа в тетраэдрических ($M(\text{Fe}_I)$) и пирамидальных ($M(\text{Fe}_{II})$) позициях, а также (M_{total}). Как видно, тенденция к небольшому уменьшению магнитных моментов при сжатии решетки сохраняется и в этом случае. С учетом погрешности измерений согласие с экспериментом

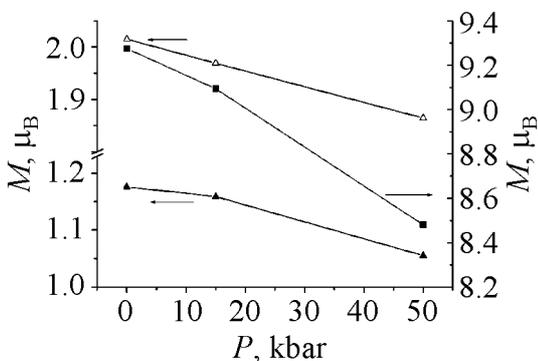


Рис. 5. Рассчитанные зависимости величин локальных и полного магнитных моментов от давления для Fe_2P в основном ферромагнитном состоянии. Атомы Fe_I и Fe_{II} занимают соответственно тетраэдрические и пирамидальные позиции. В расчетах использованы реальные значения параметров решетки с учетом анизотропии сжимаемости. \blacktriangle – $M(\text{Fe}_I)$, \blacksquare – M_{total} , Δ – $M(\text{Fe}_{II})$

можно считать удовлетворительным – реальная намагниченность насыщения ферромагнитной фазы при низких температурах практически неизменна в исследованном диапазоне давлений до 15 kbar [11].

Таким образом, можно заключить, что, во-первых, используемый расчетный метод позволяет корректно анализировать поведение рассматриваемых железомарганцевых пниктидов при вариации параметров решетки; во-вторых, в гексагональных сплавах системы $Mn_{2-x}Fe_xP_{1-y}As_y$ имеет место общая тенденция к небольшому уменьшению величин локальных магнитных моментов катионов и полного магнитного момента элементарной ячейки при сжатии решетки.

Работа выполнена при финансовой поддержке Государственного фонда фундаментальных исследований Украины (проект № 10.01/051).

1. A. Koumina, M. Bacmann, D. Fruchart, M. Mesnaoui, P. Wolfers, M. J. Condensed Matter **5**, 117 (2004).
2. O. Tegus, E. Bruck, K.H.J. Buschow, F.R. de Boer, Nature (London) **415**, 150 (2002).
3. V.K. Pecharsky, K.A. Gschneidner, Jr., Phys. Rev. Lett. **78**, 4494 (1997).
4. R. Zach, M. Guillot, R. Fruchart, J. Magn. Magn. Mater. **89**, 221 (1990).
5. The Munich SPR-KKR package, version 2.1, H. Ebert et al., <http://olymp.cup.uni-muenchen.de/ak/ebert/SPRKKR>; H. Ebert, Formalism and Application in Electronic Structure and Physical Properties of Solids, H. Dreyss'e (ed.), Lecture Notes in Physics, Springer, Berlin, vol. 535, p. 191.
6. M. Bacmann, J.-L. Soubeyroux, R. Barrett, D. Fruchart, R. Zach, S. Niziol, R. Fruchart, J. Magn. Magn. Mater. **134**, 59 (1994).
7. G.D. Samolyuk, V.P. Antropov, J. Appl. Phys. **93**, 6882 (2003).
8. S. Ishida, S. Asano, J. Ishida, J. Phys. F: Met. Phys. **17**, 475 (1987).
9. H. Fujiwara, M. Nomura, H. Kadomatsu, N. Nakagiri, T. Nishizaka, Y. Yamamoto, H. Fujii, T. Okamoto, J. Phys. Soc. Jpn. **50**, 3533 (1981).
10. H. Fujiwara, H. Kadomatsu, K. Tohma, H. Fujii, T. Okamoto, J. Magn. Magn. Mater. **21**, 262 (1980).
11. H. Kadomatsu, K. Tohma, H. Fujii, T. Okamoto, H. Fujiwara, Phys. Lett. **A84**, 442 (1981).

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

MAGNETIC BEHAVIOR OF SOME MM'X Pnictides UNDER LATTICE COMPRESSION. COMPUTATIONAL EXPERIMENT

Numerical methods have been used to study the magnetic behavior of hexagonal iron-manganese pnictides of the general formula $Mn_{2-x}Fe_xP_{1-y}As_y$ upon compression of the lattice. It has been found that hypothetical substitution of As atoms for P atoms with no changes in lattice parameters results in a negligible increase of the local magnetic moments of cations and of the total moment of the unit cell. But, in reality, the compression

of lattice gives the opposite picture. There is the common tendency of low decrease in values of the above moments upon lattice compression, which is in agreement with experiment.

Fig. 1. Crystallographic and magnetic phase diagrams of the $\text{MnFeP}_{1-y}\text{As}_y$ system. Orth, Hex, Tetr – orthorhombic, hexagonal and tetragonal crystalline structures; AF, F – antiferromagnetic and ferromagnetic phases; T_N , T_C – corresponding temperatures of magnetic ordering; μ_s – saturation magnetization (magnetic moment per formula unit) of ferromagnetic phase

Fig. 2. Characteristic spin-polarized electronic density of states of the $\text{Mn}_{2-x}\text{Fe}_x\text{P}_{1/3}\text{As}_{2/3}$ system for x close to 1

Fig. 3. Calculated dependences of the values of local and totals magnetic moments of the $\text{Mn}_{1.1}\text{Fe}_{0.9}\text{P}_{1/3}\text{As}_{2/3}$ alloy in ferromagnetic state on parameters a and c of compressed hexagonal lattice: a – for $a = \text{var}$, $c = 3.429 \text{ \AA}$; b – for $c = \text{var}$, $a = 6.112 \text{ \AA}$; ■ – $M(\text{Fe})$, ● – $M(\text{Mn}_I)$, Δ – M_{total} , ▲ – $M(\text{Mn}_{II})$. The Mn_I and Fe atoms occupy tetrahedral positions, Mn_{II} – pyramidal

Fig. 4. Calculated dependences of the values of local and total magnetic moments on anionic-composition variation for $\text{MnFeP}_{1-y}\text{As}_y$: a – for fixed values of crystal-lattice parameters corresponding to ferromagnetic state of $\text{MnFeP}_{0.34}\text{As}_{0.66}$; b – for real experimental values of lattice parameters corresponding to ferromagnetic state of each calculated composition; c – experimental dependence of $\text{MnFeP}_{1-y}\text{As}_y$ hexagonal lattice parameters on composition. Δ – $M(\text{Fe})$, ■ – M_{total} , ▲ – $M(\text{Mn})$

Fig. 5. Calculated dependences of the values of local and total magnetic moments on pressure for Fe_2P in the ground ferromagnetic state. The Fe_I and Fe_{II} atoms occupy tetrahedral and pyramidal positions, respectively. Real values of lattice parameters allowing for compressibility anisotropy have been used in calculations. ▲ – $M(\text{Fe}_I)$, ■ – M_{total} , Δ – $M(\text{Fe}_{II})$