

Особенности формирования магнитоупорядоченных фаз при анионном и катионном замещениях в системах $\text{MnFeAs}_y\text{P}_{1-y}$ и $\text{Mn}_{2-x}\text{Fe}_x\text{As}_{0,5}\text{P}_{0,5}$

В.И. Вальков¹, А.В. Головчан^{1,2}, Н. Szymczak³, В.П. Дьяконов¹

¹Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины
ул. Р. Люксембург, 72, г. Донецк, 83114, Украина

²Донецкий национальный университет, ул. Университетская, 24, г. Донецк, 83001, Украина

³Institute of Physics, PAS, Al. Lotnikow 32/46, Warsaw 02-668, Poland
E-mail: valkov09@gmail.com

Статья поступила в редакцию 21 марта 2011 г., после переработки 10 мая 2011 г.

Проведен анализ экспериментальных и теоретических результатов исследований изоструктурных систем $\text{MnFeAs}_y\text{P}_{1-y}$ ($0,15 \leq y \leq 0,66$) и $\text{Mn}_{2-x}\text{Fe}_x\text{As}_{0,5}\text{P}_{0,5}$ ($0,5 \leq x \leq 1,0$) с целью выяснения основных признаков, лежащих в основе механизма различного способа формирования антиферромагнитной фазы при анионном и катионном замещениях в каждой из двух рассматриваемых систем. Показано, что при катионном замещении основным вкладом в механизм изменения типа магнитоупорядоченных фаз в системе $\text{Mn}_{2-x}\text{Fe}_x\text{As}_{0,5}\text{P}_{0,5}$ является существенное изменение электронного заполнения магнитоактивной d -зоны. В системе $\text{MnFeAs}_y\text{P}_{1-y}$ с анионным замещением дестабилизация ферромагнитной и возникновение антиферромагнитной фазы при понижении концентрации мышьяка может быть обусловлена особенностями изменения плотности электронных состояний вследствие значительного понижения объема элементарной ячейки.

Проведено аналіз експериментальних та теоретичних результатів досліджень ізоструктурних систем $\text{MnFeAs}_y\text{P}_{1-y}$ ($0,15 \leq y \leq 0,66$) та $\text{Mn}_{2-x}\text{Fe}_x\text{As}_{0,5}\text{P}_{0,5}$ ($0,5 \leq x \leq 1,0$) з метою визначення ознак, які лежать в основі механізму різного способу формування антиферромагнітної фази при аніонному та катіонному заміщеннях в кожній з двох даних систем. Показано що при катіонному заміщенні основним вкладом у механізм зміни типу магнітоупорядкованих фаз в системі $\text{Mn}_{2-x}\text{Fe}_x\text{As}_{0,5}\text{P}_{0,5}$ є істотна зміна електронного заповнення магнітоактивної d -зони. У системі $\text{MnFeAs}_y\text{P}_{1-y}$ з аніонним заміщенням дестабілізація ферромагнітної і виникнення антиферромагнітної фази при зниженні концентрації миш'яку може бути обумовлена особливостями зміни щільності електронних станів внаслідок значного зменшення об'єму елементарної комірки.

PACS: 71.20.Be Переходные металлы и сплавы;
75.50.Ee Антиферромагнетики;
75.30.Fv Волны спиновой плотности.

Ключевые слова: антиферромагнетики, волны спиновой плотности, электронная структура, плотность электронных состояний.

Введение

Возможность прикладного использования гигантского магнитокалорического эффекта, обнаруженно-го в системе $\text{Mn}_{2-x}\text{Fe}_x\text{As}_y\text{P}_{1-y}$, послужила стимулом для интенсивного экспериментального исследования ее свойств [1]. При этом теоретические работы хотя и выходят за рамки прикладной мотивации [2–8], но не

акцентируют внимание на качественном различии в результатах двух направлений исследования этих систем. Первое [9–13] включает исследования анионного замещения при постоянном соотношении Mn/Fe, например $\text{MnFeAs}_y\text{P}_{1-y}$. Ко второму относятся работы по катионному замещению при заданном соотношении As/P (система $\text{Mn}_{2-x}\text{Fe}_x\text{As}_{0,5}\text{P}_{0,5}$) [4,5]. Объединяет эти системы наличие высокотемпературного ферро-

магнитного и низкотемпературного антиферромагнитного упорядочений при любом замещении (катионном ($0,5 \leq x \leq 1,0$) или анионном ($0,15 \leq y \leq 0,66$)), в пределах которого они сохраняют гексагональную структуру типа Fe_2P [4,12]. Однако последовательность возникновения магнитоупорядоченных фаз при изменении x, y и поведение антиферромагнитных фаз в сильных магнитных полях различны для систем $\text{MnFeAs}_y\text{P}_{1-y}$ и $\text{Mn}_{2-x}\text{Fe}_x\text{As}_0,5\text{P}_{0,5}$. В настоящей работе проводится обобщение и анализ результатов экспериментальных и теоретических исследований систем $\text{MnFeAs}_y\text{P}_{1-y}$ ($0,15 \leq y \leq 0,66$) и $\text{Mn}_{2-x}\text{Fe}_x\text{As}_0,5\text{P}_{0,5}$ ($0,5 \leq x \leq 1,0$) с целью выяснения причин этих различий.

1. Диаграммы состояний и магнитная структура ферромагнитной и антиферромагнитной фаз

Одним из обобщающих результатов измерений температурных зависимостей намагниченности, проведенных нами в системе $\text{Mn}_{2-x}\text{Fe}_x\text{As}_0,5\text{P}_{0,5}$ [4] и авторами [10] в системе $\text{MnFeAs}_y\text{P}_{1-y}$, являются фазовые диаграммы температура–концентрация, представленные на

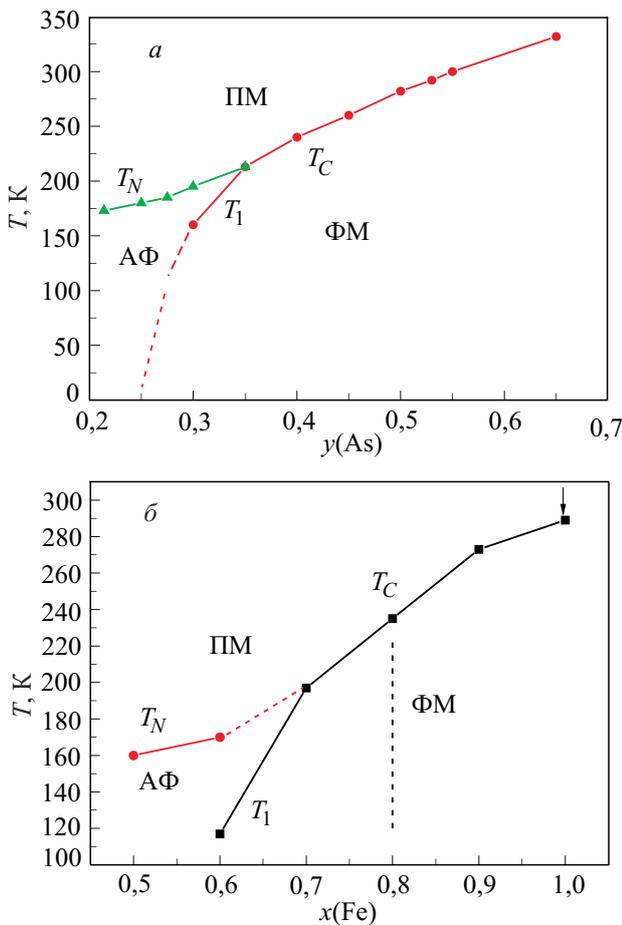


Рис. 1. Магнитные фазовые диаграммы систем $\text{Mn}_{2-x}\text{Fe}_x\text{As}_y\text{P}_{1-y}$, $\text{MnFeAs}_y\text{P}_{1-y}$ [10] (а); $\text{Mn}_{2-x}\text{Fe}_x\text{As}_0,5\text{P}_{0,5}$ [4] (б); T_C, T_N — температуры магнитного фазового перехода беспорядок–порядок ФМ, АФ–фаз; T_1 — температура переходов порядок–порядок.

рис. 1. Как несложно заметить, они сходны по структуре и не дают представления о качественных различиях в формировании антиферромагнитного состояния, которое возникает слева от общей точки ($x = 1, y = 0,5$), соответствующей ферромагнитному состоянию.

Прямые измерения магнитных структур методами нейтронной дифракции проводились М. Вастманн с соавторами только при анионном замещении в системе $\text{MnFeAs}_y\text{P}_{1-y}$ [9]. Согласно их данным, в ферромагнитной фазе магнитные моменты атомов марганца и железа направлены вдоль гексагональной оси c и составляют $M_{\text{Mn}} = (2,6-2,9) \mu_B$, $M_{\text{Fe}} = (1,0-1,5) \mu_B$ в зависимости от y . В антиферромагнитной фазе наблюдается сложная магнитная структура (рис. 2) с вектором распространения $\mathbf{Q} = (2\pi/a)[0, q_y, 0]$. В зависимости от температуры и состава q_y , изменяется от 0,293 до 0,35. Магнитные моменты атомов марганца M_{Mn} в пирамидальных позициях лежат в плоскости ac , перпендикулярной к вектору распространения магнитной структуры \mathbf{b}^* , и образуют геликоидальную спираль. Магнитные моменты атомов железа M_{Fe} в тетраэдрических позициях направлены вдоль гексагональной оси c и образуют синусоидальную волну спиновой плотности с амплитудой $(M_{\text{Fe}})_{\text{ampl}} = 0,43 \mu_B$, что значительно меньше магнитного момента атомов марганца в ферромагнитной фазе ($M_{\text{Mn}} = 2,41 \mu_B$). Структура антиферромагнитного состояния в системе $\text{Mn}_{2-x}\text{Fe}_x\text{As}_0,5\text{P}_{0,5}$, возникающая при $x \leq 0,6$, остается неизвестной. Экспериментальные исследования интегральных характеристик $\text{Mn}_{2-x}\text{Fe}_x\text{As}_0,5\text{P}_{0,5}$ позволяют отметить существенные различия между антиферромагнитными фазами в системах с анионным и катионным замещениями. Так, согласно работам R. Zach с сотрудниками [12,13], в антиферромагнитных образцах $\text{MnFeAs}_{0,25}\text{P}_{0,75}$, $\text{MnFeAs}_{0,26}\text{P}_{0,74}$ ферромагнитная фаза может стабилизироваться в результате необратимого индуцированного магнитным полем перехода первого рода АФ–ФМ. При этом намагниченность насыщения индуцированного

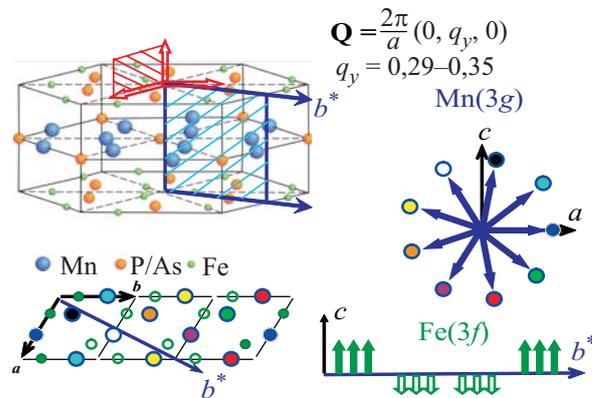


Рис. 2. Магнитная структура антиферромагнитной фазы $\text{MnFeAs}_{0,2}\text{P}_{0,8}$ по данным нейтронографии [9]. \mathbf{b} — вектор распространения магнитной структуры.

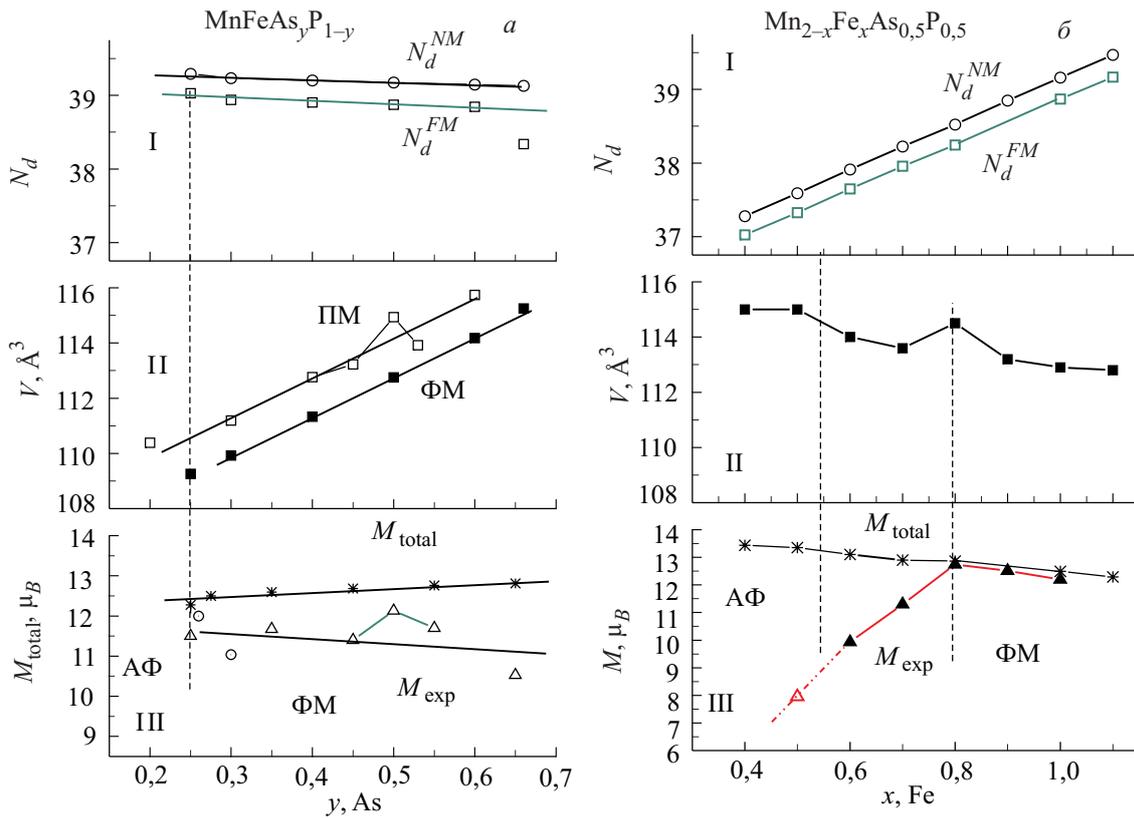


Рис. 3. Зависимости экспериментальных (M_{exp} , V) и рассчитанных из первых принципов характеристик $\text{Mn}_{2-x}\text{Fe}_x\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ от концентрации мышьяка (а) и железа (б). N_d^{NM} , N_d^{FM} — числа электронов в d -зоне в немагнитной ($M = 0$) и ферромагнитной фазах; значения $M_{\text{exp}}(\Delta)$ взяты из [11], $M_{\text{exp}}(\circ)$ — [12,13] в перерасчете на элементарную ячейку, значения величины объема элементарной ячейки $V(\blacksquare)$ в ФМ фазе при $T = 130$ К взяты из [12], $V(\square)$ для ПМ фазы из [11] (а); значения $M_{\text{exp}}(\blacktriangle)$ взяты из [18] при $T = 5$ К, значения $M_{\text{exp}}(\Delta)$ соответствуют экстраполяции намагниченности насыщения к нулевому полю для $T = 19$ К при измерениях индуцированных переходов порядок–порядок в [5] (б).

магнитным полем состояния (M_{exp} на рис. 3,а) превосходит намагниченность насыщения спонтанного ФМ состояния ($y = 0,5$, $y = 0,3$).

Как показано нами в [4,5], в системе с катионным замещением $\text{Mn}_{2-x}\text{Fe}_x\text{As}_{0,5}\text{P}_{0,5}$ в антиферромагнитном образце $\text{Mn}_{1,5}\text{Fe}_{0,5}\text{As}_{0,5}\text{P}_{0,5}$ индуцированные магнитным полем переходы порядок–порядок являются обратимыми. При этом согласно измерениям в импульсном магнитном поле [4,5] намагниченность насыщения индуцированной фазы в два раза меньше максимального значения намагниченности насыщения ФМ состояния, которое спонтанно реализуется в образце $\text{Mn}_{1,2}\text{Fe}_{0,8}\text{As}_{0,5}\text{P}_{0,5}$ [4,5]. Эти особенности дополняют основные качественные различия между зависимостями полного магнитного момента насыщения от концентраций железа $M_{\text{exp}}(x)$ и мышьяка $M_{\text{exp}}(y)$ (рис. 3). Как видно на рис. 3,а, $M_{\text{exp}}(y)$, построенная на основе данных [12,13], возрастает при уменьшении концентрации мышьяка и приближении к антиферромагнитной фазе ($y < 0,3$).

При катионном замещении в системе $\text{Mn}_{2-x}\text{Fe}_x\text{As}_{0,5}\text{P}_{0,5}$ возрастание $M_{\text{exp}}(x)$, измеренной нами при 77 К [4] и 5 К

[17], продолжается только до $x = 0,8$. В точке $x = 0,8$ зависимость $M_{\text{exp}}(x)$ терпит излом и далее монотонно уменьшается по мере уменьшения концентрации железа и приближения к антиферромагнитной фазе (рис. 3,б).

Для более глубокого анализа причин качественно различного формирования низкотемпературных магнитоупорядоченных состояний в системах с катионным $\text{Mn}_{2-x}\text{Fe}_x\text{As}_{0,5}\text{P}_{0,5}$ и анионным $\text{MnFeAs}_y\text{P}_{1-y}$ замещениями мы будем опираться на результаты расчетов спин-поляризованной электронной структуры обеих систем.

2. Электронная структура и детали расчета

Для исследования спин-поляризованной электронной структуры сплавов $\text{Mn}_{2-x}\text{Fe}_x\text{As}_{1-y}\text{P}_y$ нами применялся полностью релятивистский метод Коррингтона–Ростокера (пакет SPRKKR [13]). При построении кристаллического потенциала использовалось приближение атомной сферы. Обменно-корреляционная энергия вычислялась в приближении локальной плотности без учета градиентных поправок [14].

Согласно данным [9,15], в сплавах $Mn_{2-x}Fe_xAs_{1-y}P_y$ с гексагональной кристаллической структурой типа Fe_2P (группа симметрии $P\bar{6}2m - D_{3h}^3$), при $x \leq 1$ атомы катионов Fe и Mn занимают преимущественно позиции с тетраэдрическим ($I \equiv 3f, (x(3f), 0, 0)$), MnII — с пирамидальным ($II \equiv 3g, (x(3g), 0, 1/2)$) окружением атомов анионов — мышьяка и фосфора. Атомы анионов предполагаются равновероятно распределенными по позициям $2c(1/3, 2/3, 0)$ и $1b(0, 0, 1/2)$. Таким образом, элементарная ячейка содержит три формульные единицы (т.е. 12 атомов в элементарной кристаллографической ячейке). Поэтому расчет электронной структуры этих сплавов проводился только для наиболее простой магнитоупорядоченной структуры — ферромагнитной. При этом использовалось приближение когерентного потенциала для модели неупорядоченного сплава, т.е. предполагалось, что атомы FeI и MnI распределены хаотически по тетраэдрическим позициям, а атомы As и P хаотически распределены по позициям $2c$ и $1b$. Свободные параметры кристаллографических позиций атомов железа и марганца взяты из работы [8] ($x(3f) = 0,257$, $x(3g) = 0,580$). Параметры кристаллической структуры для системы $MnFeAs_yP_{1-y}$ взяты из [12] при температуре 130 К и из [11] для системы $Mn_{2-x}Fe_xAs_{0,5}P_{0,5}$ при комнатной температуре.

Электронное строение сплавов системы $MnFeAs_yP_{1-y}$ типично для пниктидов переходных металлов и слабо зависит от состава. Для иллюстрации мы приводим полную и парциальные плотности электронных состояний $MnFeAs_{0,25}P_{0,75}$ в ферромагнитном и немагнитном состояниях (рис. 4). Как видно на рис. 4, спектр занятых

состояний содержит s -полосу As и P вблизи $E \approx 0$ Ридб. Зона проводимости располагается выше $E = 0,25$ Ридб, имеет смешанный характер и образована s -, p -состояниями As и P и $3d$ -состояниями Mn и Fe, что указывает на их существенную гибридизацию (рис. 4,а). Как видно на рисунке, основной вклад в формирование магнитных свойств ферромагнитной фазы этих соединений дает d -зона, образованная коллективизированными d -электронами марганца и железа.

В таблице 1 приведены значения рассчитанных величин локальных магнитных моментов атомов марганца M_{Mn} , железа M_{Fe} и полного магнитного момента элементарной ячейки M_{total} для ряда образцов системы $MnFeAs_yP_{1-y}$. Наиболее удовлетворительно согласие между значениями M_{total} и экспериментальными результатами, полученными из измерения намагниченности насыщения при низких температурах, наблюдается для $y \leq 0,5$ (рис. 3,а). Локальные магнитные моменты анионов не превосходят $0,15\mu_B$, что свидетельствует об их индуцированном характере.

Сравнение плотности электронных состояний в ферромагнитном (рис. 4,а) и немагнитном (рис. 4,б) состояниях дает представление о влиянии спиновой поляризации. Из таблицы и рис. 4 следует, что исчезновение спиновой поляризации приводит к увеличению электронной заселенности d -зоны и исчезновению структурных различий между DOS_{up} и DOS_{down} . Если исходить из диаграмм состояний (рис. 1), то антиферромагнитное состояние можно рассматривать как промежуточное между ферромагнитным и немагнитным состояниями.

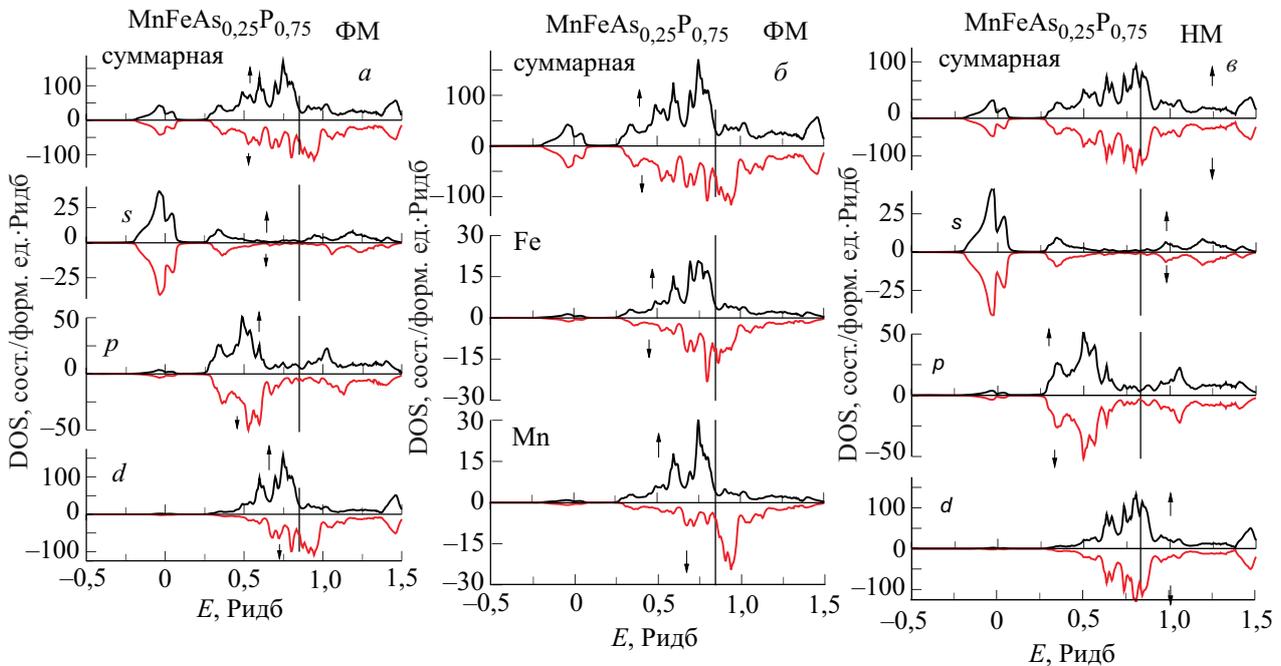


Рис. 4. Полная и парциальные плотности электронных состояний $MnFeAs_{0,25}P_{0,75}$ в ферромагнитном (а), (б) и немагнитном (в) состояниях. Вертикальной линией обозначен уровень Ферми. Стрелками указаны направления спинов в подзонах вверх (↑) и вниз (↓).

Таблица.1. Расчетные $M_{\text{цп}}$, N и экспериментальные M_i^* значения величин магнитных моментов $M_{\mu B}$ и чисел электронов в d -зоне N для соответствующих систем. M^* — значения, соответствующие данным нейтронографии [9]

MnFeAs _y P _{1-y}						
y	0,2	0,25	0,275	0,3	0,5	0,66
M_{Fe}		1,42		1,45	1,48	1,49
M_{Fe}^*	0,43(1,45 K)		1,2(1,45 K)	1,25(1,45 K)	1,48(200K)	
M_{Mn}		2,77		2,82	2,84	2,87
M_{Mn}^*	2,41(1,45 K)		2,6(1,45 K)	2,55(1,45 K)	2,02(200 K)	
M_{total}		12,28		12,5	12,68	12,81
N_d^{NM}		39,293		39,23	39,17	39,12
N_d^{FM}		39,029		38,94	38,87	38,34
Mn _{2-x} Fe _x As _{0,5} P _{0,5}						
x	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0
M_{FeI}	1,6051	1,5702	1,5187	1,4887	1,46	1,4223
M_{MnI}	1,8662	1,7841	1,725	1,73	1,68	—
M_{MnII}	2,8244	2,821	2,8277	2,8621	2,86	2,621
M_{total}	13,3505	13,1041	12,9002	12,86	12,665	12,4964
N_d^{NM}	37,587	37,9105	38,22563	38,52	38,849	39,16
N_d^{FM}	37,32635	37,64748	37,95856	38,24321	38,557	38,86775

В рассматриваемом образце ($y = 0,25$), как и в образце с $y = 0,26$, основное состояние является антиферромагнитным и возникает в результате спонтанного перехода беспорядок–порядок при понижении температуры. Однако при низких температурах ферромагнитное состояние в этих образцах может быть необратимо индуцировано воздействием внешнего магнитного поля, т.е. существовать после окончания этого воздействия. Это означает, что в образцах с $y = 0,25$ и $y = 0,26$ упорядоченные состояния ФМ и АФ соответствуют равновесным состояниям. Поэтому сравнение электронных характеристик MnFeAs_{0,25}P_{0,75} с аналогичными характеристиками образцов с единственно устойчивым ферромагнитным состоянием ($y \geq 0,3$) позволяет выяснить наиболее существенные изменения этих характеристик в процессе формирования АФ состояния. На рис. 5 для такого сравнения совмещены плотности электронных состояний образцов с $y = 0,25$, $y = 0,3$ и $y = 0,5$ в ферромагнитном состоянии. Как видно на рисунке, уменьшение содержания мышьяка приводит к уширению плотности электронных состояний и, как следствие, к уменьшению ее высоты. Число d -электронов в ферромагнитном N_d^{FM} и немагнитном $N_d^{NM} > N_d^{FM}$ состояниях при уменьшении y незначительно увеличивается, а значение полного момента в ФМ состоянии M_{total} уменьшается (табл. 1). Общее представление об изменениях расчетных $M_{\text{total}}(y)$, $N_d^{FM, NM}(y)$ и экспериментальных $V(y)$, $M_{\text{exp}}(y)$ характеристик системы как функциях содержания мышьяка дает рис. 3,а.

Результаты наших вычислений [4,5] электронных характеристик $M_{\text{total}}(x)$, $N_d^{FM, NM}(x)$, совмещенные с экспериментальными зависимостями $V(x)$, $M_{\text{exp}}(x)$ для

системы с катионным замещением Mn_{2-x}Fe_xAs_{0,5}P_{0,5}, представлены на рис. 3,б.

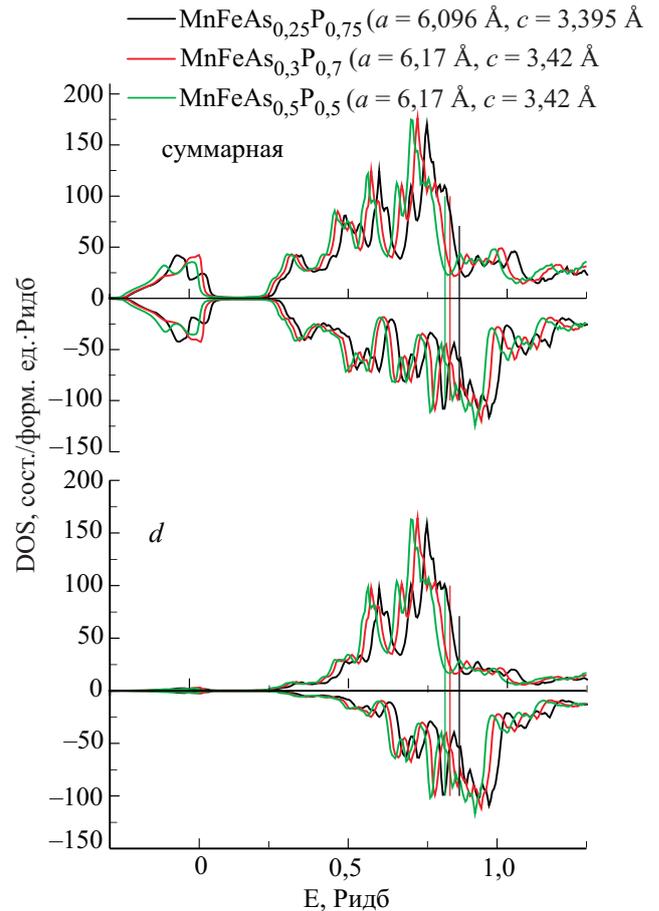


Рис. 5. Изменение плотности электронных состояний в ферромагнитной фазе при изменении состава. Параметры a и c соответствуют параметрам кристаллической ячейки в ФМ фазе; вертикальными линиями обозначены соответствующие уровни Ферми.

Сравнение рис. 3,а и 3,б показывает, что в системе с анионным замещением значения величин $M_{\text{exp}}(y)$ и $M_{\text{total}}(y)$ (с учетом точности экспериментальных данных) находятся в удовлетворительном согласии. В системе с катионным замещением зависимости $M_{\text{exp}}(y)$ и $M_{\text{total}}(y)$ согласуются только в диапазоне $0,8 \leq x \leq 1,1$. Качественное расхождение этих кривых при $x < 0,8$ может свидетельствовать о возникновении скошенной структуры, обладающей спонтанной намагниченностью в области $0,6 \leq x < 0,8$ и сохраняющейся в широком диапазоне напряженностей магнитного поля (в частности, при индуцированных переходах порядок–порядок для $x = 0,5$ [4,5]). Возникновение промежуточной магнитной структуры между ФМ и АФ состояниями в системе с катионным замещением и ее отсутствие в системе с анионным замещением может быть обусловлено качественными различиями в поведении концентрационных зависимостей заселенности d -зоны.

Действительно, поскольку, как показано нами в работе [5], зависимость $M_{\text{total}}(x(a,c))$ слабо зависит от изменения параметров кристаллической решетки (a и c), то возникновение нового, энергетически более устойчивого, магнитоупорядоченного состояния, которое формирует экспериментальную кривую $M_{\text{exp}}(x)$, можно сопоставить со значительным уменьшением заселенности d -зоны при понижении концентрации железа (относительное изменение числа электронов в d -зоне $\Delta N_d^{NM,FM} / N_d^{NM,FM} \approx -5\%$).

В работе [4], посвященной анализу диаграммы состояний системы $\text{Mn}_{2-x}\text{Fe}_x\text{As}_{0,5}\text{P}_{0,5}$, нами было показано, что изменение только электронного заполнения d -зоны в модели при неизменной форме плотности электронных состояний позволяет описать последовательную смену магнитоупорядоченных фаз при изменении концентрации железа. При этом в области значений $N_d^{NM} \in 38,52 - 37,91$, которые соответствуют концентрациям железа x от 0,8 до 0,6, возникает скошенная структура. Спонтанная стабилизация этой структуры в указанном диапазоне концентраций и является, согласно [4], причиной кардинального расхождения между зависимостями $M_{\text{total}}(x)$ и $M_{\text{exp}}(x)$ (рис. 3,б, кривые III). При этом, как показано в [4] и [18], скошенная структура сохраняет устойчивость в экспериментально достижимом диапазоне напряженности магнитного поля.

Поэтому можно предположить, что в системе $\text{MnFeAs}_y\text{P}_{1-y}$ существование только ферромагнитной и антиферромагнитной фаз обусловлено относительно большим постоянным ($N_d^{NM} \approx 39$) значением электронного заполнения d -зоны. Это приводит к отсутствию промежуточной магнитной структуры и обуславливает удовлетворительное согласие между экспериментальными и вычисленными из первых принципов значениями ферромагнитной составляющей магнитного момента (рис. 3,а, кривая III). Тогда тенденция к

возникновению состояния АФ в этой системе может возникать из-за возрастания уширения плотности электронных состояний (рис. 5) как следствия относительно сильного уменьшения объема элементарной ячейки ($\Delta V / V = -4,9\%$), рис. 3,а кривая II.

Заключение

1. Изменение типа магнитоупорядоченных состояний в системе с катионными замещениями $\text{Mn}_{2-x}\text{Fe}_x\text{As}_{0,5}\text{P}_{0,5}$ при уменьшении концентрации железа обусловлено значительным уменьшением электронного заполнения d -зоны.

2. Между ферромагнитным ($0,8 \leq x \leq 1,1$) и антиферромагнитным ($x < 0,6$) состояниями в системе с катионным замещением $\text{Mn}_{2-x}\text{Fe}_x\text{As}_{0,5}\text{P}_{0,5}$ реализуется промежуточная структура ($0,6 \leq x < 0,8$), обладающая спонтанной намагниченностью и сохраняющая устойчивость при воздействии магнитного поля.

3. Ферромагнитное и антиферромагнитное состояния в системе с анионными замещениями $\text{MnFeAs}_y\text{P}_{1-y}$ являются ближайшими по энергии конкурирующими фазами.

4. Стабилизация АФ фазы при понижении концентрации мышьяка на фоне сохранения заселенности d -зоны может быть следствием локальных изменений плотности электронных состояний, обусловленных изменениями в размерных характеристиках ионов мышьяка и фосфора.

Работа выполнена в рамках конкурсного проекта ДФФДУ-БРФФД №41.1/038, а также финансово поддержана European Fond for Regional Development (ContractNo. UDA-POIG.01.03.01-00-058/08/00).

1. O. Tegus, E. Bruck, K.H.J. Buschow, and F.R. de Boer. *Nature* **415**, 150 (2002).
2. N.A de Oliveira and P.J von Ranke. *J. Phys.: Condens. Matter* **17**, 3325(2005).
3. А.В. Головчан, И.Ф.Грибанов, *ФНТ* **34**, 1177 (2008). [*Low Temp. Phys.* **34**, 930 (2008)].
4. В.И. Вальков, Д.В. Варюхин, А.В. Головчан, *ФНТ* **34**, 536 (2008) [*Low Temp. Phys.* **34**, 427 (2008)].
5. В.И. Вальков, Д.В. Варюхин, А.В. Головчан, И.Ф. Грибанов, А.П. Сиваченко, В.И. Каменев, Б.М. Тодрис, *ФНТ* **34**, 927 (2008) [*Low Temp. Phys.* **34**, 734 (2008)].
6. R. Zach, M. Bacmann, D. Fruchart, P. Wolfers, R. Fruchart, M. Guillot, S. Kaprzyk, S. Niziol, and J. Tobola, *J. Alloys Compounds* **262–263**, 508(1997).
7. J. Tobola, M. Bacmann, D. Fruchart, S. Kaprzyk, A. Koumina, S. Niziol, J.-L. Soubeyroux, P. Wolfers, and R. Zach, *JMMM* **157–158**, 708 (1996).
8. G.D. Samolyuk and V.P. Antropov, *J. Appl. Phys.* **93**, 6882 (2003).
9. M. Bacman, J.-L. Soubeyroux, R. Darrett, D. Fruchart, R. Zach, S. Niziol, and R. Fruchart, *JMMM* **134**, 59 (1994).

10. R. Zach, M. Guillot, J.C. Picoche, and R. Fruchart, *IEEE Transact. Magnet.* **29**, 3252(1993).
11. O. Tegus, *Novel Materials for Magnetic Refrigeration: Ph.D. Thesis, Amsterdam* (2003).
12. R. Zach, M. Guillot, and R. Fruchart, *JMMM* **89**, 221 (1990).
13. R. Zach, M. Guillot, J.C. Picoche, and R. Fruchart, *J. Magn. Mater.* **140**, 1541 (1995).
14. The Munich SPR-KKR package, version 3.6, H. Ebert et al, <http://olymp.cup.uni-muenchen.de/ak/ebert/SPRKKR>; H Ebert, *Fully Relativistic Band Structure Calculations for Magnetic Solids – Formalism and Application, in Electronic Structure and Physical Properties of Solids*, H. Dreyse (ed.) *Lecture Notes in Physics*, vol. **535**, p. 191, Springer, Berlin (2000).
15. S.H Vosko, L. Wilk, and M. Nusair, *Can. J. Phys.* **58**, 1200 (1980).
16. A. Koumina, M. Bacmann, D. Fruchart, M. Mesnaoui, and P. Wolfers, *Moroccan J. Cond. Matter* **5**, 117 (2004).
17. E. Bruck, J. Kamarad, V. Sechovsky, Z. Arnold, O. Tegus, and F.R. de Boer, *JMMM* **310**, e1008 (2007).
18. И.Ф. Грибанов, А.В. Головчан, Д.В. Варюхин, В.И. Вальков, В.И. Каменев, А.П. Сиваченко, С.Л. Сидоров *ФНТ* **35**, 1004 (2009) [*Low Temp. Phys.* **35**, 786 (2009)].

Peculiarities of magnetically ordered phase formation during anion and cation substitutions in $\text{MnFeAs}_y\text{P}_{1-y}$ and $\text{Mn}_{2-x}\text{Fe}_x\text{As}_{0.5}\text{P}_{0.5}$ systems

V.I. Valkov, A.V. Golovchan, H. Szymczak, and V.P. Dyakonov

Experimental and theoretical results for $\text{MnFeAs}_y\text{P}_{1-y}$ ($0.15 \leq y \leq 0.66$) and $\text{Mn}_{2-x}\text{Fe}_x\text{As}_{0.5}\text{P}_{0.5}$ ($0.5 \leq x \leq 1.0$) systems have been analysed to determine the factors that may be a basis of the mechanism by which the antiferromagnetic phase is formed in each of the two systems. It is shown that in the case of cation substitution the main contribution to the mechanism of changing the magnetically ordered phase type in the $\text{Mn}_{2-x}\text{Fe}_x\text{As}_{0.5}\text{P}_{0.5}$ system is made by a considerable change of electron filling of the magnetically active *d*-band. As for the $\text{MnFeAs}_y\text{P}_{1-y}$ system with anion substitution, the destabilization of ferromagnetic phase and the formation of antiferromagnetic one with decreasing *y* may be due to the changes in the density of electronic states because of a considerable reduction of the unit cell volume.

PACS: 71.20.Be Transition metals and alloys;
75.50.Ee Antiferromagnetics;
75.30.Fv Spin-density waves.

Keywords: antiferromagnetics, spin-density waves, electronic structure, density of electronic states.