

# Электронный механизм спонтанной магнитострикции в слоистой системе $Mn_{2-x}Fe_xAs_{0,5}P_{0,5}$

В.И. Вальков<sup>1</sup>, А.В. Головчан<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины  
ул. Р. Люксембург, 72, г. Донецк, 83114, Украина  
E-mail: valkov09@gmail.com

<sup>2</sup>Донецкий национальный университет, ул. Университетская, 24, г. Донецк, 83055, Украина

Статья поступила в редакцию 20 февраля 2013 г., после переработки 3 апреля 2013 г.

На основе спин-флуктуационного подхода и расчетов из первых принципов электронной структуры проведен анализ механизма возникновения спонтанной магнитострикции, сопровождающей магнитные фазовые переходы первого рода ферромагнетизм–парамагнетизм в магнитокалорической системе  $Mn_{2-x}Fe_xAs_{0,5}P_{0,5}$ . При моделировании электронной структуры парамагнитной фазы состоянием с разупорядоченными локальными магнитными моментами показано, что основной вклад в возникновение гигантской анизотропной магнитострикции связан с разрушением локальных магнитных моментов железа в слоях с тетраэдрическим анионным окружением. На основе анализа вычислительных экспериментов установлено, что разрушение локальных магнитных моментов железа в парамагнитной фазе при сохранении локальных магнитных моментов марганца является следствием исчезновения дальнего ферромагнитного порядка в  $d$ -электронной подсистеме марганца.

На основі спин-флуктуаційного підходу і розрахунків з перших принципів електронної структури проведено аналіз механізму виникнення спонтанної магнітострикції, яка супроводжує магнітні фазові переходи першого роду ферромагнетизм–парамагнетизм в магнітокалоричній системі  $Mn_{2-x}Fe_xAs_{0,5}P_{0,5}$ . При моделюванні електронної структури парамагнітної фази станом із розупорядкованими локальними магнітними моментами показано, що основний вклад у виникнення велетенської анізотропної магнітострикції пов'язаний з руйнуванням локальних магнітних моментів заліза в шарах з тетраєдричним аніонним оточенням. На основі аналізу обчислювальних експериментів встановлено, що руйнування локальних магнітних моментів заліза в парамагнітній фазі при збереженні локальних магнітних моментів марганцю є наслідком зникнення далекого ферромагнітного порядку в  $d$ -електронній підсистемі марганцю.

PACS: 71.20.Be Переходные металлы и сплавы;  
75.50.Gg Ферромагнетики;  
75.10.Lp Зонные и коллективизированные модели;  
75.50.Lk Спиновые стекла и другие неупорядоченные магнетики.

Ключевые слова: ферромагнетики, разупорядоченные локальные моменты, электронная структура, плотность электронных состояний.

## Введение

Проявление гигантского магнитокалорического эффекта, сопровождающего магнитное разупорядочение [1], всегда обусловлено присутствием сильной взаимосвязи магнитной и кристаллической подсистем. Эта взаимосвязь, порождающая сильную спонтанную магнитострикцию [2], становится не только причиной изменения симметрии кристаллической структуры и рода магнитного превращения порядок–беспорядок от второго к первому [3,4], но и причиной гистерезисных явле-

ний, сопровождающих эти переходы по температуре, давлению и магнитному полю [5]. Физическая природа появления магнитострикции в различных типах магнетиков может качественно отличаться. В проводящих редкоземельных металлах с локализованными магнитными моментами, ориентированными в некотором преимущественном направлении относительно кристаллографических осей, спонтанные магнитострикционные деформации ( $\leq 1\%$  [6]) обусловлены связью магнито-кристаллической анизотропии и упругой энергии [6].

В твердых растворах переходных элементов с локализованными магнитными моментами и замороженным орбитальным моментом спонтанная магнитоупругость может определяться обменно-стрикционным механизмом, обусловленным магнитоупругим вкладом от пространственно-осциллирующего интеграла косвенного обменного взаимодействия Рудемана–Киттеля–Касуйя–Иосида (РККИ) [7]. Обменно-стрикционный механизм лежит и в основе феноменологических подходов при обосновании магнитного разупорядочения как переходов первого рода в ряде систем [4,7].

Совершенно другой механизм объясняет гигантскую магнитоупругость (> 1%), сопровождающую магнитное упорядочение в проводящих pnиктидах 3d-переходных металлов [8]. В этих материалах образование локального магнитного момента происходит при перераспределении коллективизированных d-электронов по спиновым подзонам под действием внутриатомного обменного взаимодействия. При этом, с одной стороны, повышается кинетическая энергия трансляционного движения электронов, что должно компенсироваться понижением обменной энергии между электронами с одинаковой спиновой поляризацией, а с другой — возникают нескомпенсированные силы, действующие на атомы, вследствие изменения соотношения между вкладами в межатомные взаимодействия от связующих и антисвязующих состояний. Компенсация избыточных сил может происходить путем установления новых равновесных межатомных расстояний и изменения типа симметрии кристаллической решетки. Например, при атмосферном давлении в арсениде марганца низкотемпературный необратимый магнитный фазовый переход первого рода порядок–порядок из «низкоспинового» ( $M_L \approx 2,2 \mu_B$ ) антиферромагнитного (AF) к «высокоспиновому» ( $M_L = 3,4 \mu_B$ ) ферромагнитному (FM) состоянию сопровождается не только увеличением объема элементарной ячейки до 11% [9], но и изменением симметрии решетки от ромбической (группа симметрии  $Pnma$ ) в AF фазе к гексагональной (группа симметрии  $P6_3/mmc$ ) в FM фазе. Последующий высокотемпературный переход из ферромагнитного в парамагнитное состояние (PM), при котором происходит незначительное уменьшение локального магнитного момента от  $3,4 \mu_B$  до  $3,2 \mu_B$  [10] сопровождается восстановлением ромбической симметрии и уменьшением объема на 1,8% [4]. Дальнейшее повышение температуры приводит к возрастанию амплитуды тепловых флуктуаций спиновой плотности и, как следствие, к плавному росту локального магнитного момента  $M_L$  в парамагнитной фазе [11]. При  $T_f = 398$  К величина  $M_L$  достигает своего низкотемпературного значения, что может быть причиной восстановления гексагональной кристаллической структуры путем структурного фазового перехода второго рода  $Pnma \rightarrow P6_3/mmc$ . Приведенный пример, а также результаты работы [3] указывают на ведущую роль локального

спинового состояния при стабилизации кристаллической структуры в системе с коллективизированными электронами.

С вышеизложенных позиций мы подходим к обсуждению природы спонтанной анизотропной магнитоупругости, сопровождающей магнитное разупорядочение, в некоторых перспективных магнитокалорических системах с гексагональной кристаллической структурой типа  $Fe_2P$ . Настоящая работа посвящена исследованию изменения величин локальных магнитных моментов марганца и железа в системе  $Mn_{2-x}Fe_xAs_{0.5}P_{0.5}$  на основе расчетов из первых принципов электронной структуры ферромагнитного состояния и состояния с разупорядоченными магнитными моментами (DLM), которое выступает моделью парамагнитного состояния.

### 1. Анализ экспериментальных данных

Магнитные фазовые переходы FM–PM в системе  $Mn_{2-x}Fe_xAs_{0.5}P_{0.5}$  с катионными замещениями являются фазовыми превращениями первого рода и сопровождаются гигантским магнитокалорическим эффектом и магнитоупругими явлениями [12]. На рис. 1 сов-

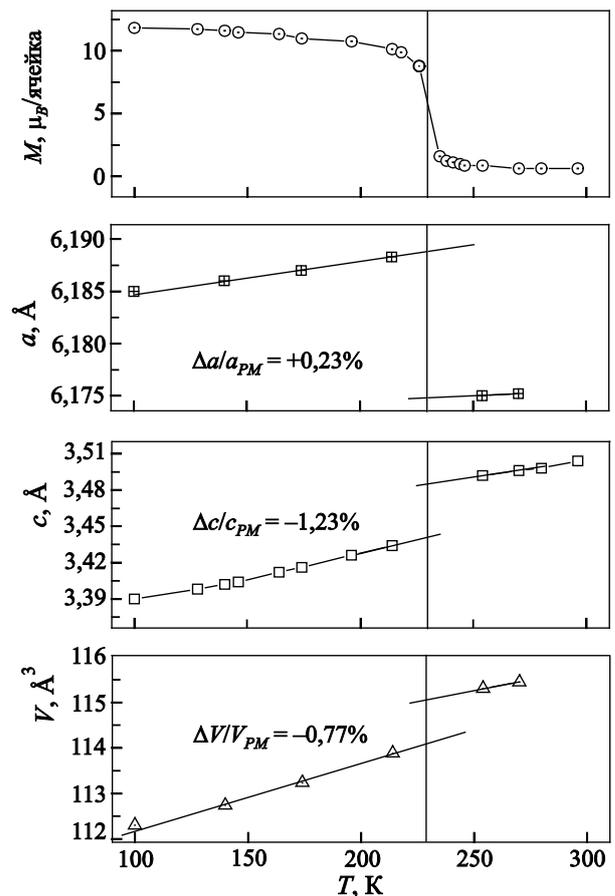


Рис. 1. Температурные зависимости полного магнитного момента элементарной ячейки в статическом поле  $H_0 = 10$  кЭ, параметров кристаллической решетки и ее объема для  $Mn_{1.2}Fe_{0.8}P_{0.5}As_{0.5}$  при атмосферном давлении в отсутствие внешнего поля.

мещены температурные зависимости намагниченности и параметров гексагональной решетки (кристаллическая структура типа  $Fe_2P$ , группа симметрии  $P\bar{6}2m$ ) соединения  $Mn_{1,2}Fe_{0,8}As_{0,5}P_{0,5}$  (рис. 2). Как видно на рисунке, магнитоэлектрические изменения параметров гексагональной решетки  $a$  и  $c$  качественно различаются. Возникновение намагниченности приводит к увеличению параметра  $a$  ( $\Delta a/a_{PM} = +0,23\%$ ), уменьшению параметра  $c$  ( $\Delta c/c_{PM} = -1,23\%$ ) и к отрицательной величине спонтанной объемной деформации ( $(\Delta V/V_{PM})_{sp} \approx 2\Delta a/a_{PM} + \Delta c/c_{PM} = -0,77\%$ ), которая для ряда других образцов  $Mn_{2-x}Fe_xAs_yP_{1-y}$  колеблется вблизи  $-0,4\%$ . Из этого можно было бы сделать ложный вывод, что уменьшение объема стимулирует появление ферромагнитной фазы. Однако экспериментальные данные [13,14] и результаты расчетов из первых принципов [13] показывают, что намагниченность насыщения  $M_0$  ( $dM_0/dP \approx -0,055 \mu_B/\text{форм.ед./кбар}$ ) и температура Кюри ( $T_C$ ) слабо убывают с ростом давления ( $dT_C/dP \approx -1,9$  град/кбар). Поэтому роль объемных изменений здесь, скорее всего, вторична.

Подобное поведение для слоистых гексагональных структур (рис. 2) может являться следствием сильной анизотропной взаимосвязи магнитных и кристаллографических свойств. Например, при переходе FM–PM в  $MnFeAs_{0,3}P_{0,7}$  исчезновение ферромагнетизма сопровождается уменьшением расстояний между ионами железа  $\Delta R(Fe-Fe)/R(Fe-Fe) = -3,8\%$  в базисной плоскости (позиции  $3f$ ) и увеличением средних расстояний между ионами Fe и Mn, находящихся на ближайших базисных плоскостях  $\Delta R(Mn-Fe)/R(Mn-Fe) = +0,36\%$ , а изменение объема  $\Delta V/V_{PM}$  не превышает  $-0,05\%$  [15].

Можно показать, что для гексагональных слоистых структур подобное поведение может обеспечиваться сильной зависимостью интегралов переноса  $d$ -электронов железа от среднего межатомного расстояния в базисной плоскости  $\Delta R(Fe-Fe)/R(Fe-Fe)$ . При этом из-

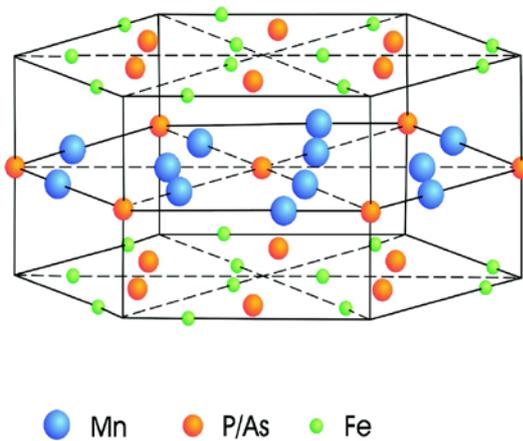


Рис. 2. Гексагональная кристаллическая структура типа  $Fe_2P$  (группа симметрии  $P\bar{6}2m$ ).

менение межплоскостных расстояний является следствием внутривоскостных изменений. Это можно наглядно проиллюстрировать на примере спин-флуктуационного разрушения магнитного порядка. В этом случае в приближении однородных локальных полей [16] термодинамический потенциал  $F$  ферромагнитной системы из  $N$  электронов с одноцентровыми обменными взаимодействиями  $J$  можно представить в виде [17]

$$F(\eta) = L(\eta) - T \sum_{q\omega \neq 0} \sum_{\alpha=x,y,z} \ln r_{q\omega}^{\alpha} + J \left( \eta_0 - \frac{g\mu_B H_0}{2J} \right)^2 + \sum_{q\omega \neq 0} (X_{q\omega}^{ZZ} |r_{q\omega}^Z|^2 + X_{q\omega}^{+-} |r_{q\omega}^{\perp}|^2) - T \sum_{q\omega \neq 0} \sum_{\alpha=x,y,z} \ln r_{q\omega}^{\alpha} + \mu N, \quad (1)$$

$$L(\eta) = -\beta^{-1} \sum_k \{1 + \exp[-\beta(E_{\sigma}(k, \eta) - \mu)]\}, \quad (2)$$

$$\eta = \sqrt{\eta_0^2 + x}, \quad \eta_0 = r_{q=0, \omega=0}^z, \quad (3)$$

$$x = \sum_{q, \omega \neq 0} |r_{q\omega}^z|^2 + \sum_{q, \omega \neq 0} |r_{q\omega}^x|^2 + \sum_{q, \omega \neq 0} |r_{q\omega}^y|^2. \quad (4)$$

Четвертый член в (1) описывает поправки второго порядка к приближению однородных локальных полей [16], в рамках которого энергетический спектр электронов имеет вид

$$E_{\sigma}(k, \eta) = \tilde{\epsilon}_k + \sigma J \eta. \quad (5)$$

Температурная зависимость спектра определяется продольной  $\sum_{q\omega \neq 0} |r_{q\omega}^z|^2$  и поперечной  $\sum_{q, \omega \neq 0} |r_{q\omega}^x|^2 + \sum_{q, \omega \neq 0} |r_{q\omega}^y|^2$  среднеквадратичными флуктуациями обменных полей  $x$  (4).

В присутствии внешнего поля  $H_0 \equiv H_{q=0}^z$  статические однородные ( $q = 0, \omega = 0$ ) фурье-компоненты обменных полей  $\eta_0$  связаны с ферромагнитной ( $M_0$ ) фурье-компонентой магнитного момента системы соотношением

$$M_0 = -g\mu_B \langle S_0^z \rangle = -\frac{\partial F}{\partial H_0} = g\mu_B \left( \eta_0 - \frac{g\mu_B H_0}{2J} \right). \quad (6)$$

Величина  $\eta^2$  определяет среднеквадратичную локальную амплитуду спиновой плотности [8] и может быть сопоставлена с фурье-компонентой локального магнитного момента  $M_L$ :

$$M_L = g\mu_B \eta. \quad (7)$$

Величины  $\eta_0, x, \mu$  для заданного заполнения зоны  $N$  определяются из уравнений

$$\eta_0 \left( J + \frac{\partial L}{2\partial \eta} \frac{1}{\eta} \right) - \frac{H_0}{2} g \mu_B = 0, \quad (8)$$

$$r_{q\omega}^Z \left( J + X_{q\omega}^{ZZ} + \frac{\partial L}{2\partial \eta} \frac{1}{\eta} \right) - \frac{T}{2r_{q\omega}^Z} = 0, \quad (9)$$

$$r_{q\omega}^{X,Y} \left( J + X_{q\omega}^{+-} + \frac{\partial L}{2\partial \eta} \frac{1}{\eta} \right) - \frac{T}{2r_{q\omega}^{X,Y}} = 0, \quad (10)$$

$$N - \frac{\partial L}{\partial \mu} = 0. \quad (11)$$

$\Delta F_u$  — упругая энергия слоистого магнетика с гексагональной симметрией при гидростатическом сжатии [18]

$$\Delta F_u = \frac{1}{2} c_{33} u_{zz}^2 + \frac{1}{2} c_{11} (u_{xx}^2 + u_{yy}^2) + c_{12} u_{xx} u_{yy} + c_{13} u_{zz} (u_{xx} + u_{yy}) + P \sum_i u_{ii}, \quad (12)$$

$u_{ij}$  и  $c_{ij}$  — компоненты тензора деформаций и тензора упругости (модули упругости),  $P$  — внешнее давление. Равновесные значения компонент тензора деформаций определяются из условий  $(\partial/\partial u_{ij})F = 0$ . Рассматриваем простой вариант зависимости фурье-компоненты интеграла переноса  $\tilde{\varepsilon}_k$  в виде [19]

$$\tilde{\varepsilon}_k = \varepsilon_k \exp[-\alpha(u_{xx} + u_{yy})] \equiv \varepsilon_k W. \quad (13)$$

Учитывая, что

$$\begin{aligned} \delta(\tilde{\varepsilon} - \varepsilon_k W - \sigma J \eta) &= \frac{1}{W} \delta(\tilde{\varepsilon}/W - \varepsilon_k - \sigma J \eta/W) = \\ &= \frac{1}{W} \delta(\varepsilon - \varepsilon_k - \sigma J \eta/W), \end{aligned}$$

определяем плотность электронных состояний

$$g(\tilde{\varepsilon}/W - \sigma J \eta/W) = g(\varepsilon - \sigma J \eta/W),$$

$$\begin{aligned} \frac{1}{W} g(\tilde{\varepsilon}/W - \sigma J \eta/W) d\tilde{\varepsilon} &= \frac{1}{NW} \sum_k \tilde{\delta}(\tilde{\varepsilon}/W - \varepsilon_k - \sigma J \eta/W) d\tilde{\varepsilon} = \\ &= g(\varepsilon - \sigma J \eta/W) d\varepsilon. \end{aligned} \quad (14)$$

Тогда

$$\begin{aligned} L(\eta) &= -\beta^{-1} \sum_{\sigma} \sum_k \ln \{ 1 + \exp[-\beta(E_{\sigma}(k, \eta) - \mu)] \} = \\ &= -\beta^{-1} \sum_{\sigma} \int_{-\infty}^{\infty} \ln \{ 1 + \exp[-\beta(\varepsilon W - \mu)] \} g(\varepsilon - \sigma J \eta/W) d\varepsilon. \end{aligned} \quad (15)$$

Равновесное значение компонент тензора деформаций получим из системы уравнений

$$\left( \frac{\partial L}{\partial W} \right) \frac{\partial W}{\partial u_{ii}} + \frac{\partial \Delta F_u}{\partial u_{ii}} = 0. \quad (16)$$

При

$$\frac{1}{W} \approx 1 + \alpha(u_{xx} + u_{yy}), \quad \alpha > 0 \quad (17)$$

в отсутствие внешнего магнитного поля ( $H_0 = 0$ )

$$\begin{aligned} u_{zz} &= -[2J(\eta_0^2 + x) + \langle E \rangle] 2\alpha \frac{c_{13}}{D} - P \frac{c_{11} + c_{12} - c_{13}}{D}, \\ u_{xx} &= [2J(\eta_0^2 + x) + \langle E \rangle] \alpha \frac{c_{33}}{D} - P \frac{c_{33} - c_{12}}{D}, \end{aligned} \quad (18)$$

$$\langle E(\eta) \rangle = \sum_{\sigma} \int_{-\infty}^{\infty} \varepsilon f(\varepsilon W - \mu) g(\varepsilon - \sigma J \eta/W) d\varepsilon.$$

Для слоистых гексагональных кристаллов [18] справедливы условия

$$D = c_{33}(c_{11} + c_{12}) - 2c_{13}^2 > 0, \quad c_{11}, c_{12} \gg c_{33} > c_{13}. \quad (19)$$

Присутствие магнитоупругого вклада  $\sigma J \eta/W$  в (14), обусловленное зависимостью (13), усиливает тенденцию к протеканию магнитного разупорядочения как фазового превращения I рода за счет перенормировки величин исходных коэффициентов  $a_i$  ( $\alpha = 0$ ) разложения свободной энергии  $f(M_0)$  в ряд по намагниченности к коэффициентам  $\tilde{a}_i = a_i - \alpha \Delta a_i(P, x)$ .

$$f(M_0) = \frac{1}{2} (\tilde{a}_1) M_0^2 + \frac{1}{4} (\tilde{a}_3) M_0^4 + \frac{1}{6} (\tilde{a}_5) M_0^6 + \dots, \quad (20)$$

где выражения для исходных коэффициентов  $a_i$  без учета слабой квадратичной зависимости от температуры совпадают с аналогичными выражениями, приведенными Шмицу в [20],

$$a_1 = [-2J + 2/g(\mu)] / (g\mu_B)^2,$$

$$\alpha \Delta a_1 = [4\alpha^2(2Jx + \langle E \rangle) c_{33} - 4\alpha P(c_{33} - c_{12})] / g(\mu) (g\mu_B)^2, \quad (21)$$

$$a_3 = 2[(g'(\mu)/g(\mu))^2 - g''(\mu)/3g(\mu)] / (g\mu_B)^{-4} g(\mu)^3,$$

$$\alpha \Delta a_3 \approx 8\alpha^2 c_{33} / [JD(g(\tilde{\mu}))^3 (g\mu_B)^{-4}], \quad (22)$$

$$\tilde{\mu} = \mu/W(\eta = 0). \quad (23)$$

Перенормировка первого коэффициента выражается через зависимость обратной восприимчивости  $\chi^{-1}(x, p) = [-2J + 2/g(\mu)](g\mu_B)^{-2} - \alpha\Delta a_1(P, x)$  от давления и среднеквадратичной флуктуации обменного поля  $x(T)$ . Температура Кюри в этом случае определяется из условия  $\chi^{-1}(x(T_C), P) = 0$ .

При  $a_3 < \alpha\Delta a_3$  коэффициент при  $M_0^4$  после перенормировки оказывается отрицательным и магнитное разупорядочение реализуется как превращение первого рода.

На основании вышеизложенного, можно сделать три вывода.

1. Возникновение магнитного порядка ( $\eta_0 \neq 0$ ) в слоистом магнетике может приводить к сильным анизотропным изменениям линейных размеров элементарной ячейки ( $u_{xx}, u_{yy} > 0, u_{zz} < 0$ ) на фоне более слабых изменений объема ( $\omega = u_{xx} + u_{yy} + u_{zz} < u_{xx} + u_{yy}, |u_{zz}|$ ).

2. При магнитных фазовых переходах присутствие сильной анизотропной взаимосвязи магнитных и кристаллографических свойств особенно эффективно, когда изменения магнитного порядка сопровождаются изменением локальных магнитных характеристик. В этом случае, согласно формуле (18), исчезновение локального магнитного момента при магнитном разупорядочении ( $M_L^2 = x = \eta_0 = 0$ ) приводит к существенному усилению магнитострикционных явлений.

3. Внешнее давление  $P$ , уменьшая постоянные решетки, увеличивает ширину  $d$ -зоны и потому усиливает тенденцию к разрушению не только магнитного порядка, но и локального магнитного момента.

Для определения механизма возможных изменений величин локальных магнитных моментов катионов в слоистом гексагональном ферромагнетике мы исследовали из первых принципов вариации электронной структуры сплавов  $Mn_{1,2}Fe_{0,8}As_{0,5}P_{0,5}$  и  $MnFeAs_{0,5}P_{0,5}$  при разрушении ферромагнитного состояния.

## 2. Методика расчетов

Сплавы системы  $Mn_{2-x}Fe_xAs_{0,5}P_{0,5}$  обладают гексагональной кристаллической структурой типа  $Fe_2P$  (группа симметрии  $\bar{P}62m$ ), причем при  $x \leq 1$  атомы Fe и Mn занимают позиции с тетраэдрическим ( $3f, (x, 0, 0)$ ), Mn — с пирамидальным ( $3g, (x, 0, 1/2)$ ) окружением атомов мышьяка и фосфора, которые, в свою очередь, предполагаются равновероятно распределенными по позициям  $2c$  и  $1b$  [15]. Таким образом, элементарная ячейка содержит три формульных единицы. Параметры позиций атомов железа и марганца:  $x(3f) = 0,257$ ,  $x(3g) = 0,580$  [15].

Для исследования электронной структуры нами применялся полностью релятивистский метод Корринги–Кона–Ростокера (пакет SPRKKR [21]). При построении кристаллического потенциала использовалось приближение атомной сферы. Обменно-корреляционная энергия вычислялась в приближении локальной плотности без учета градиентных поправок [22].

Для моделирования поведения локальных магнитных моментов Mn и Fe при разрушении ферромагнитного состояния (переход FM→PM) мы провели расче-

Таблица 1. Электронные и магнитные характеристики сплавов системы  $Mn_{2-x}Fe_xAs_{0,5}P_{0,5}$

Mn <sub>1,2</sub> Fe <sub>0,8</sub> As <sub>0,5</sub> P <sub>0,5</sub>												
С. с.	T, К	a, Å	c, Å	V, Å <sup>3</sup>	-E <sub>total</sub> , Ридб.	μ(Mn <sub>3f</sub> ), μ <sub>B</sub>	μ(Fe <sub>3f</sub> ), μ <sup>*</sup> (Fe <sub>3f</sub> ), μ <sub>B</sub>	μ(Mn <sub>3g</sub> ), μ <sup>*</sup> (Mn <sub>3g</sub> ), μ <sub>B</sub>	M <sub>total</sub> (M <sup>*</sup> <sub>total</sub> ), μ <sub>B</sub>	M <sub>exp</sub> , μ <sub>B</sub>	N <sub>d</sub>	К. с.
FM	174	6,187	3,416	113,24	22224,22892	1,72	1,58	2,85	13,04	12,74	38,26489	FM
FM	254	6,175	3,492	115,31	22224,20467	1,76	1,52	2,88	12,99		38,22903	FM
NM	174	6,187	3,416	113,24	22224,10350	0	0	0	0		38,55194	NM
NM	254	6,175	3,492	115,31	22224,08508	0	0	0	0		38,513	NM
Mn <sub>1,0,6</sub> Mn <sub>1,0,6</sub> Fe <sub>1,0,4</sub> Fe <sub>1,0,4</sub> As <sub>0,5</sub> P <sub>0,5</sub>												
DLM	174	6,187	3,416	113,24	22224,17755	0,38	0	2,83	0		38,27314	DLM
DLM	254	6,175	3,492	115,31	22224,15896	0,74	<0,019	2,88	0		38,22464	DLM
Fe <sub>1,0,5</sub> Fe <sub>1,0,5</sub> Mn <sub>1,0,5</sub> Mn <sub>1,0,5</sub> As <sub>0,5</sub> P <sub>0,5</sub>												
DLM	200	6,17	3,42	112,75	22361,00416	-	0	2,82	0	12,13	38,8718	DLM
FeMn <sub>1,0,5</sub> Mn <sub>1,0,5</sub> As <sub>0,5</sub> P <sub>0,5</sub>												
DLM	200	6,17	3,42	112,75	22361,00416	-	0	2,82	0	12,13	38,8718	DLM
Fe <sub>1,0,5</sub> Fe <sub>1,0,5</sub> MnAs <sub>0,5</sub> P <sub>0,5</sub>												
DLM	200	6,17	3,42	112,75	22361,08311	-	1,4635	2,84	12,58	12,13	38,85395	FM
FeMnAs <sub>0,5</sub> P <sub>0,5</sub>												
FM	200	6,17	3,42	112,75	22361,08311	-	1,4636	2,84	12,58	12,13	38,85395	FM

Примечание: μ\* — значения, соответствующие данным нейтронографии [16] при T = 200 К. С. с. — стартовое состояние. К. с. — конечное состояние.

ты состояния разупорядоченных локальных моментов (disordered local moments, DLM) [23,24]. Используемый подход состоит в рассмотрении магнитного беспорядка, свойственного парамагнитной фазе, как конфигурационного путем введения искусственной многокомпонентной системы и исследовании ее свойств стандартным методом ККР–ПКП [21]. В простейшем случае каждый магнитоактивный атом  $A$  заменяется двумя компонентами  $A_{\uparrow 0,5}A_{\downarrow 0,5}$ , магнитные моменты которых направлены противоположно, а суммарный магнитный момент системы равняется нулю. В частности, для  $MnFeAs_{0,5}P_{0,5}$  DLM состояния имеет структуру  $Mn_{\uparrow 0,5}Mn_{\downarrow 0,5}Fe_{\uparrow 0,5}Fe_{\downarrow 0,5}As_{0,5}P_{0,5}$ .

Рассчитанная таким образом фаза DLM позволила моделировать два варианта описания разрушения FM порядка в материалах с коллективизированными носителями магнетизма:

— «гейзенберговский» вариант, для которого в парамагнитной фазе сохраняются обменное расщепление вдоль разориентированных атомных локальных осей квантования и, как следствие, локальные магнитные моменты.

— «стонеровский» вариант полностью немагнитного (NM) состояния, для которого характерно исчез-

новение локального обменного расщепления на атомах и разрушение локального магнитного момента.

### 3. Результаты и их обсуждение

Электронная структура FM, NM и DLM состояний рассчитывались нами для нескольких значений параметров решетки, две пары из которых соответствуют температурам стабильности парамагнитной ( $T = 254$  К) и ферромагнитной ( $T = 174$  К) фаз. Представления о локальных обменных расщеплениях и электронном заполнении спиновых подзон FM, NM и DLM состояний дают зависимости плотности электронных состояний от энергии DOS( $E$ ), приведенные на рис. 3, 4. Основные электронные и магнитные характеристики вышеуказанных состояний приведены в табл. 1. Для FM состояния магнитные моменты Mn и Fe в позициях  $3f$  и  $3g$  вполне соизмеримы и удовлетворяют неравенству  $\mu(Fe_{3f}) < \mu(Mn_{3f}) < \mu(Mn_{3g})$  для рассматриваемых наборов параметров, соответствующих  $T = 254$  К ( $a = 6,175$  Å,  $c = 3,492$  Å,  $V = 115,31$  Å<sup>3</sup>) и  $T = 174$  К ( $a = 6,187$  Å,  $c = 3,416$  Å,  $V = 113,24$  Å<sup>3</sup>). При этом следует отметить, что расчетные значения магнитного момента ячейки  $M_{total}$  полностью соответствуют ранее высказанному предположению о вторичной

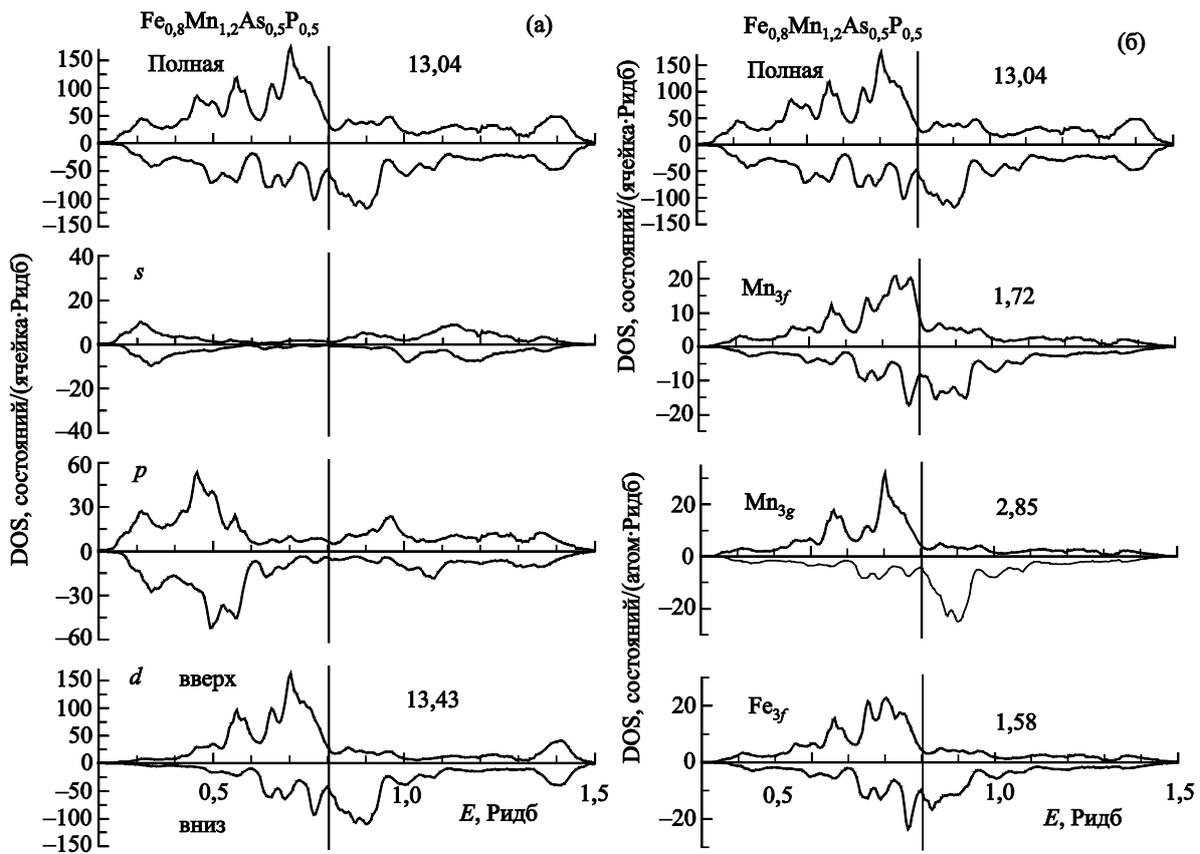


Рис. 3. Полная и парциальные плотности электронных состояний в FM фазе. Цифрами указаны значения полного магнитного момента на ячейку (а) и магнитных моментов  $d$ -атомов (б) в ед.  $\mu_B$ .

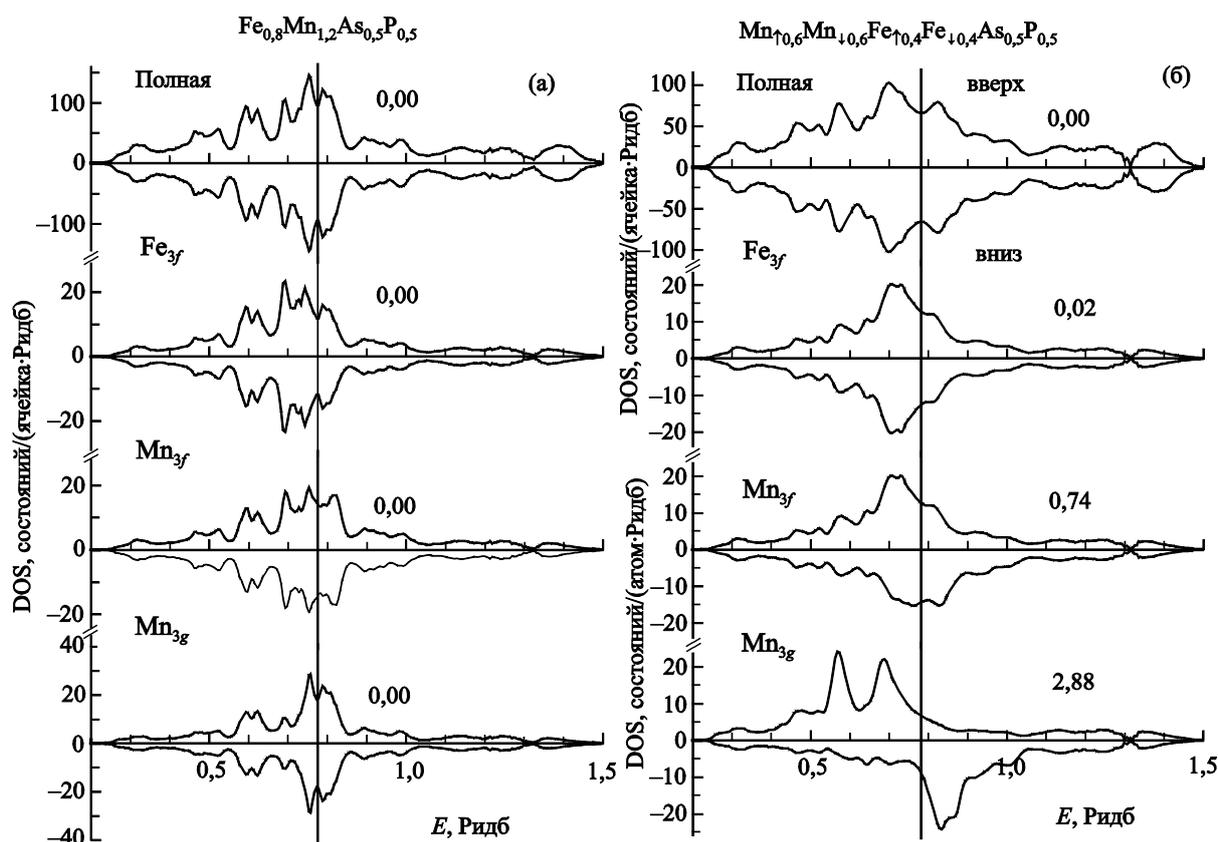


Рис. 4. Полная и парциальные плотности электронных состояний в немагнитной (а) и DLM (б) фазах. Цифрами указаны значения полного магнитного момента на ячейку (а) и магнитных моментов  $d$ -атомов (б) в ед.  $\mu_B$ .

роли влияния объемных деформаций на величину  $M_{total}$ . Действительно, несмотря на то что при гидростатическом сжатии образцов системы  $Mn_{2-x}Fe_xAs_0.5P_{0.5}$  (когда  $\Delta a/a = \Delta c/c < 0$  при  $\Delta V/V < 0$ )  $dM_{total}/dV > 0$  [13], при анизотропном изменении параметров решетки  $M_{total}$  возрастает (см. табл. 1) от  $12,98 \mu_B$  (при  $a = 6,175 \text{ \AA}$ ,  $c = 3,492 \text{ \AA}$ ,  $V = 115,31 \text{ \AA}^3$ ) до  $13,04 \mu_B$  (при  $a = 6,187 \text{ \AA}$ ,  $c = 3,416 \text{ \AA}$ ,  $V = 113,24 \text{ \AA}^3$ ). Такое поведение, коррелирующее с возрастанием  $\mu(Fe_{3f})$ , может быть следствием изменения характеристик  $d$ -зоны железа при увеличении среднего межатомного расстояния в базисной плоскости.

Совершенно другая ситуация возникает в фазе DLM. Как видно на рис. 4(б), обменное расщепление и магнитный момент в этой фазе сохраняются только для Mn. При этом на фоне почти неизменной величины магнитного момента марганца в позициях  $3g$  ( $\mu(Mn_{3g}) = 2,88 \mu_B$ ) происходит полное исчезновение магнитного момента железа ( $\mu(Fe_{3f}) \approx 0 \mu_B$ ) и более чем двукратное уменьшение магнитного момента марганца ( $\mu(Mn_{3f}) = 0,74 \mu_B$ ) в позициях  $3f$ . Отметим также, что NM фаза, в которой полностью отсутствуют локальное обменное расщепление и локальные магнитные моменты (рис. 4(а), табл. 1), имеет более высокую энергию чем DLM (рис. 4(б)) и поэтому последняя более адекватно описывает парамагнитную фазу в  $Mn_{1,2}Fe_{0,8}As_{0,5}P_{0,5}$ . Можно констатировать, что

значительное усиление спонтанной магнитострикции при переходах порядок–беспорядок в многокомпонентном сплаве  $Mn_{1,2}Fe_{0,8}As_{0,5}P_{0,5}$  обеспечивается, согласно (18), исчезновением локального магнитного момента железа в  $3f$ -позициях. Такое поведение может быть следствием нарушения условия спонтанного формирования локального магнитного момента в электронной подсистеме железа (критерий Стонера) при возникновении разупорядочения или DLM состояния в электронной подсистеме марганца.

С целью проверки этого предположения рассчитана электронная структура сплава  $MnFeAs_0.5P_{0.5}$ , в котором ионы марганца занимают только позиции  $3g$ , а железа —  $3f$ , что позволяет не учитывать хаотичность распределения  $Mn_{3f}$  и  $Fe_{3f}$  в слоях с тетраэдрическим окружением для сплавов  $Mn_{2-x}Fe_xAs_0.5P_{0.5}$  с  $x < 1$ . В остальном этот сплав подобен рассмотренному ранее. Возникновение магнитного беспорядка сопровождается скачкообразным исчезновением намагниченности, гигантскими анизотропными изменениями параметров решетки ( $\Delta a/a = -0,67\%$ ,  $\Delta c/c = 1,72\%$ ) и незначительным увеличением объема ( $\Delta V/V = 0,4\%$ ) [25]. Учитывая, что в  $MnFeAs_0.5P_{0.5}$  возможно исключить влияние конфигурационного беспорядка, мы исследовали три варианта формирования DLM состояния.

В первом варианте рассчитана спин-поляризованная электронная структура  $Fe_{10.5}Mn_{10.5}Mn_{10.5}Mn_{10.5}As_0.5P_{0.5}$ . Как видно из данных табл. 1 и рис. 5(а), локальный магнитный момент атомов железа равняется нулю.

Во втором варианте расчет проводился по схеме  $Mn_{10.5}Mn_{10.5}FeAs_0.5P_{0.5}$ , в которой DLM конфигурация относилась только к ионам марганца. В этом случае самосогласованная электронная структура соответствует фазе DLM с нулевым магнитным моментом железа ( $\mu(Fe_{3f}) = 0$ , рис. 5(б)).

В третьем варианте исследовалась схема  $MnFe_{10.5}Fe_{10.5}As_0.5P_{0.5}$ . Здесь DLM конфигурация относилась только к ионам железа. Самосогласованный результат, согласно рис. 5(в), соответствует не DLM, а ферромагнитному состоянию.

Проведенные вычисления показывают, что разрушение локального магнитного момента железа в фазе DLM происходит в результате исчезновения дальнего ферромагнитного порядка в подрешетке марганца. Это означает, что в сплавах  $Mn_{2-x}Fe_xAs_0.5P_{0.5}$  со слоистой кристаллической структурой существуют две группы коллективизированных электронов, магнитное разупорядочение в которых происходит согласно гейзенберговской или стонервской схеме (сохранение или разрушение локального магнитного момента в PM фазе). Об этом впервые указано в [26] на примере родственной изоструктурной системы  $Mn_xFe_{1.95-x}P_{1-y}Si_y$ . Однако в [26] расчет «парамагнитной» фазы был проведен не вполне корректно, поскольку разупорядоченное состояние описывалось двухподрешеточной антиферромагнитной структурой с удвоенным периодом и пространственно-разнесенными подрешетками.

### Заключение

На основе спин-флуктуационного подхода показано, что зависимость интеграла переноса системы  $d$ -электронов от межатомного расстояния может обеспечить реализацию магнитного разупорядочения в слоистой гексагональной системе  $Mn_{2-x}Fe_xAs_0.5P_{0.5}$  как магнитного превращения первого рода. Анизотропная спонтанная магнитоупругость, сопровождающая переход в разупорядоченную фазу, становится гигантской, если исчезновение намагниченности сопровождается разрушением локального магнитного момента  $3d$ -ионов. При этом компоненты деформаций вдоль осей элементарной ячейки могут значительно превосходить объемные деформации всей ячейки.

Расчеты из первых принципов электронной структуры ряда образцов системы  $Mn_{2-x}Fe_xAs_0.5P_{0.5}$  подтвердили, что в фазе DLM, моделирующей парамагнитное состояние, сохраняются локальные магнитные моменты марганца и разрушаются локальные магнитные моменты железа. Исчезновение локальных магнитных характеристик одного из  $3d$ -ионов свидетель-

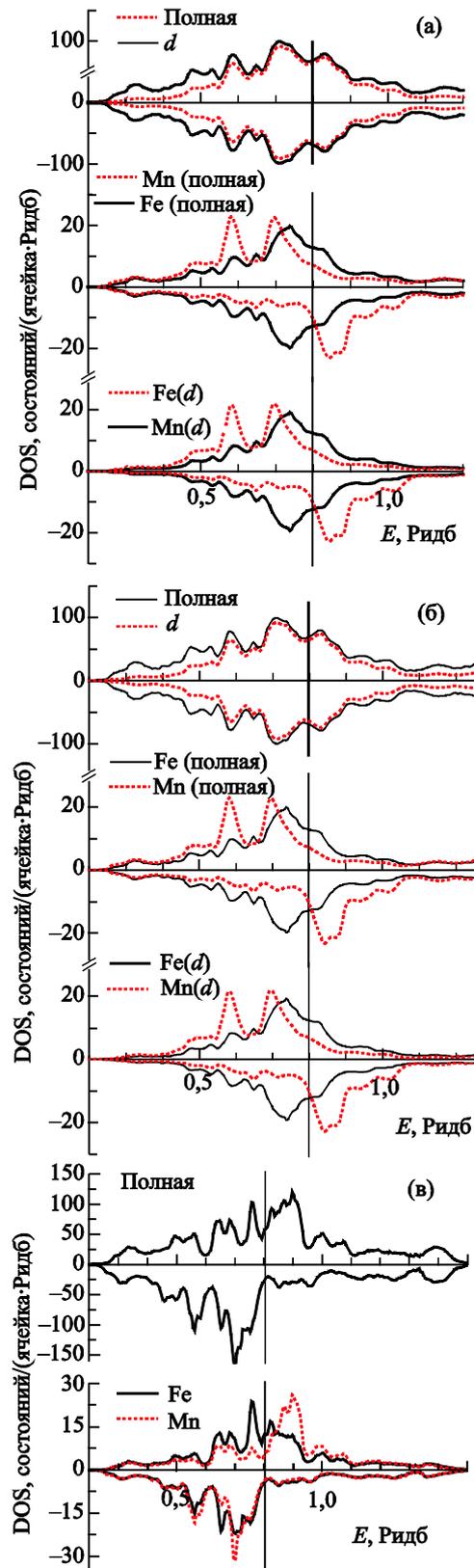


Рис. 5. Полная и парциальные плотности электронных состояний в различных вариантах расчетов DLM фазы:  $Fe_{10.5}Mn_{10.5}Mn_{10.5}Mn_{10.5}As_0.5P_{0.5}$  (а),  $Mn_{10.5}Mn_{10.5}FeAs_0.5P_{0.5}$  (б),  $MnFe_{10.5}Fe_{10.5}As_0.5P_{0.5}$  (в).

ствуется о сосуществовании двух групп коллективизированных  $3d$ -электронов, формирующих сильный и слабый зонный ферромагнетизм. Подобное сосуществование является, на наш взгляд, причиной возникновения гигантской спонтанной магнитострикции при переходах FM–PM в этих материалах и вносит существенный вклад в формирование механизма протекания рассматриваемых переходов как магнитоструктурных превращений первого рода.

Работа выполнена в рамках конкурсного проекта ДФФДУ-БРФФД № Ф54.1/003. Расчеты электронной структуры проведены с помощью академической грид-программы НАН Украины, проект №232.

1. O. Tegus, E. Bruck, K.H.J. Buschow, and F.R. de Boer, *Nature* **415**, 150 (2002).
2. С.В. Вонсовский, *Магнетизм*, Наука, Москва (1984).
3. В.И. Вальков, А.В. Головчан, *ФНТ* **31**, 695 (2005) [*Low Temp. Phys.* **31**, 528 (2005)].
4. С.Р. Bean and D.S. Rodbell, *Phys. Rev.* **126**, 104 (1962).
5. В.Г. Барьяхтар, И.М. Витебский, Д.А. Яблонский, *ФТТ* **23**, 1448 (1981).
6. К. Тейлор, М. Дарби, *Физика редкоземельных соединений*, Мир, Москва (1974).
7. Е.В. Кузьмин, Г.А. Петраковский, Э.А. Завадский, *Физика магнитоупорядоченных веществ*, Наука, Новосибирск (1976).
8. Т. Мория, *Спиновые флуктуации в магнетиках с коллективизированными электронами*, Мир, Москва (1988).
9. В.И. Вальков, Е.Г. Галкина, Э.А. Завадский, В.И. Каменев, Б.М. Тодрис, *ФТТ* **23**, 2209 (1981).
10. L.H. Schwartz, E.L. Hall, and G.P. Felcher, *J. Appl. Phys.* **42**, 1621 (1971).
11. К. Motizuki and К. Katoh, *J. Phys. Soc. Jpn.* **53**, 735 (1984); К. Katoh and К. Motizuki, *J. Phys. Soc. Jpn.* **53**, 3166 (1984).
12. И.Ф. Грибанов, А.В. Головчан, Д.В. Варюхин, В.И. Вальков, В.И. Каменев, А.П. Сиваченко, С.Л. Сидоров, В.И. Митюк, *ФНТ* **35**, 1004 (2009) [*Low Temp. Phys.* **35**, 786 (2009)].
13. 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)].
14. E. Bruck, J. Kamarad, V. Sechovsky, Z. Arnold, O. Tegus, and F.R. de Boer, *J. Magn. Magn. Mater.* **310**, e1008 (2007).
15. M. Vacmann, J.-L. Soubeyroux, R. Barrett, D. Fruchart, R. Zach, S. Niziol, and R. Fruchart, *J. Magn. Magn. Mater.* **134**, 59 (1994).
16. А.А. Повзнер, А.Г. Волков, П.В. Гельд, *ФММ* **58**, 47 (1984).
17. В.И. Вальков, И.Ф. Грибанов, А.В. Головчан, Б.М. Тодрис, *ФНТ* **31**, 1277 (2005) [*Low Temp. Phys.* **31**, 971 (2005)].
18. Г.Л. Бельский, Э.Ю. Салаев, Р.А. Сулейманов, *УФН* **155**, 89 (1988).
19. M. Cyrol and P. Lacour-Gayet, *Solid State Commun.* **11**, 1767 (1972).
20. M. Shimizu, *Rep. Prog. Phys.* **44**, 329 (1981).
21. The Munich SPR-KKR package, version 3.6, H. Ebert et al., <http://olymp.cup.uni-muenchen.de/ak/ebert/SPRKKR>; H. Ebert, in: *Lecture Notes in Physics*, H. Dreyse (ed.), Springer, Berlin (2000), Vol. 535, p. 191.
22. S.H. Vosko, L. Wilk, and M. Nusair, *Can. J. Phys.* **58**, 1200 (1980).
23. H. Akai and P.H. Dederichs, *Phys. Rev. B* **47**, 8739 (1993).
24. V.A. Ding, K. Sato, and H. Katayama-Yoshida, *J. Phys. Soc. Jpn.* **77**, 014705 (2008).
25. V.I. Val'kov, A.V. Golovchan, D.V. Varyukhin, V.I. Mitsiuk, and V.M. Ryzhkovskii, *J. Magn. Magn. Mater.* **324**, 3043 (2012).
26. N.H. Dung, Z.Q. Ou, L. Caron, L. Zhang, D.T.C. Thanh, G.A. de Wijs, and R.A. de Groot, *Adv. Energy Mater.* **1**, 1215 (2011).

### Electronic mechanism of spontaneous magnetostriction in the layered system $Mn_{2-x}Fe_xAs_{0.5}P_{0.5}$

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

Based on the spin-fluctuation approach and the first-principles calculations of electronic structure, the mechanism of spontaneous magnetostriction accompanying the first order ferromagnetism–paramagnetism transitions in the  $Mn_{2-x}Fe_xAs_{0.5}P_{0.5}$  magnetocaloric system are analyzed. When simulating the electronic structure of paramagnetic phase by the state with disordered local moments, it was shown that the main contribution to the emergence of a giant anisotropic magnetostriction was associated with the destruction of local magnetic moments of iron in the layers with tetrahedral anion environment. Relying on the analysis of numerical experiments it was established that the destruction of the local magnetic moments of Fe in the paramagnetic phase with the local Mn magnetic moments conserved was a consequence of disappearance of the long-range ferromagnetic order in the  $d$ -electron subsystem of manganese.

PACS: 71.20.Be Transition metals and alloys;  
75.50.Gg Ferrimagnetics;  
75.10.Lp Band and itinerant models;  
75.50.Lk Spin glasses and other random magnets.

Keywords: ferromagnetics, disordered local moments, electronic structure, density of electronic states.