

ВАРИАЦИЯ ЛОКАЛЬНЫХ МАГНИТНЫХ МОМЕНТОВ В СПЛАВАХ ДЛЯ МАГНИТНОГО ОХЛАЖДЕНИЯ $Mn_{1+x}Fe_{1-x}As_yP_{1-y}$

Грибанов И.Ф., Головчан А.В., Вальков В.И.
Донецкий физико – технический институт им. А.А.Галкина
Национальной академии наук Украины
valkov@dpms.fti.ac.donetsk.ua

Усилившийся в настоящее время интерес к магнитным рефрижераторам, работающим в области комнатных температур, обусловлен обнаружением в некоторых сплавах гигантского магнитокалорического эффекта(МКЭ), связанного с индуцированием магнитным полем фазового перехода первого рода из парамагнитного(ПМ) в ферромагнитное(ФМ) состояние. Указанное индуцирование порождает большое изменение энтропии и, соответственно, резкое увеличение калорических эффектов, ассоциируемых с упорядочением и разупорядочением магнитных моментов[1,2]. Именно к таким материалам относятся сплавы системы $MnFeAs_yP_{1-y}$, которые, наряду с яркими магнитокалорическими свойствами, характеризуются низкой стоимостью сырьевых компонент. Это делает их реальными кандидатами в рабочие материалы для коммерческих холодильных машин. Отсюда следует необходимость всестороннего изучения физико-химических свойств этих сплавов для оптимизации их служебных характеристик. В рамках такого подхода в настоящей работе проведено численное исследование влияния параметров кристаллической решетки и катионного замещения на величину магнитных моментов(ММ) магнитоактивных атомов в сплавах системы $Mn_{1+x}Fe_{1-x}As_{2/3}P_{1/3}$ в ферромагнитном состоянии. Эта величина, наряду со скоростью изменения намагниченности, определяет изменение магнитной части энтропии (а значит и МКЭ) в процессах индуцированного магнитным полем упорядочения магнитных моментов.

Установлено, что сплавы $MnFeAs_yP_{1-y}$ в области $0.15 \leq y \leq 0.66$ имеют гексагональную кристаллическую структуру типа Fe_2P (группа $P\bar{6}2m$), причем атомы Mn занимают пирамидальные позиции(3g), Fe - тетраэдрические(3f), As - 2c и P - 1b. При $0.32 \leq y \leq 0.6$ наблюдается фазовый переход I рода ПМ \leftrightarrow ФМ с температурой Кюри, меняющейся с ростом y в пределах $200K < T_C < 300K$ [3].

Представленные ниже результаты получены для основного ферромагнитного состояния полностью релятивистским ККР методом SPRKKR[4]. Для кристаллического потенциала использовалось приближение атомной сферы. Обменно-корреляционная энергия вычислялась в приближении локальной плотности без учета градиентных поправок. При расчете сплавов $Mn_{1+x}Fe_{1-x}As_{2/3}P_{1/3}$ принималось, 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[5]. Заметные отличия выявляются при расчете полной энергии, причем упорядоченное распределение атомов As и P характеризуется более низкой энергией в сравнении с неупорядоченным(-24278.140614Ru против -24201.480443 Ru для $MnFeAs_{2/3}P_{1/3}$). Стартовые параметры кристаллической структуры для соединения

$MnFeAs_{2/3}P_{1/3}$ взяты из работы [6] ($a = 11.55 a.u. = 6.112 \text{ \AA}$, $c/a = 0.561$, $x(3g) = 0.58$,

$x(3f) = 0.257$), что позволяет сравнить наши результаты с полученными в [6] методом линейных МТ-орбиталей в приближении сильной связи(ТВ-LMTO). При расчете эффектов катионного замещения в системе $Mn_{1+x}Fe_{1-x}As_{2/3}P_{1/3}$ указанные параметры сохранились неизменными.

В качестве первого шага были рассчитаны электронные и магнитные характеристики тестового соединения $MnFeAs_{2/3}P_{1/3}$, а также $Mn_{1.1}Fe_{0.9}As_{2/3}P_{1/3}$. Основные особенности полученной электронной структуры обоих соединений близки и видны из кривых плотности состояний, приведенных на рис.1. 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 ММ элементарной ячейки ($12.8 \mu_B$) и локальных ММ атомов Mn ($2.84 \mu_B$) и Fe ($1.35 \mu_B$) для $MnFeAs_{2/3}P_{1/3}$ практически совпадают с полученными в [6] и удовлетворительно согласуются с экспериментом[5,6]. Различия в деталях кривых плотности состояний(в сравнении с [6]) связаны с особенностями методов расчета.

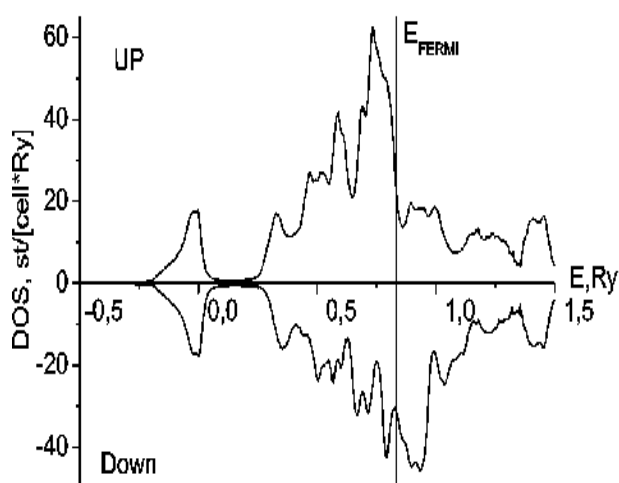


Рис.1. Характерная плотность состояний системы $Mn_{1+x}Fe_{1-x}As_{2/3}P_{1/3}$ при малых x . (рис. соответствует $x=0.1$)

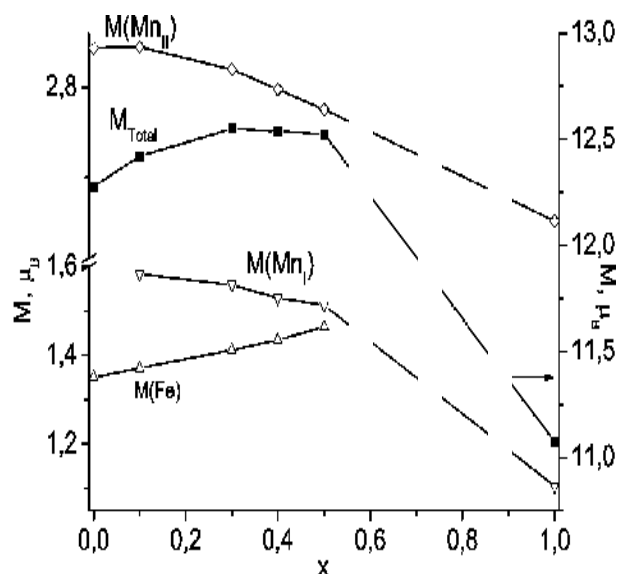


Рис.2. Влияние катионного состава на величину локальных и полного магнитных моментов в сплавах $Mn_{1+x}Fe_{1-x}As_{2/3}P_{1/3}$. Атомы Fe и Mn_I занимают тетраэдрические позиции, а Mn_{II} - пирамидальные.

Далее мы исследовали зависимость локальных ММ $3d$ -центров и общего ММ от изменения катионного состава в сплавах $Mn_{1+x}Fe_{1-x}As_{2/3}P_{1/3}$, а также от вариации параметров кристаллической решетки в $Mn_{1.1}Fe_{0.9}As_{2/3}P_{1/3}$. Результаты представлены на рис.2-4. Как видно из рис.2, атомы Mn , замещающие атомы Fe в тетраэдрических позициях, имеют, в сравнении с ними, больший ММ, что приводит к увеличению полного ММ с ростом x . В то же время ММ атомов Mn в пирамидальных позициях уменьшается и при $x \geq 0.3$, полный

ММ начинает уменьшаться, т.е. существует оптимальный с точки зрения максимальной намагниченности состав по катионам, соответствующий $x \approx 0.3$.

Изменение параметров решетки в обе стороны от указанного выше стартового значения также приводит к вариации полного и локальных ММ, причем на зависимости ММ атомов Fe от c/a имеется неглубокий минимум вблизи $c/a \approx 0.58$. Остальные кривые выявляют монотонный рост ММ при увеличении параметров c и a , т.е. при расширении решетки (рис.3,4), реализуемого, например, путем подходящего замещения анионов.

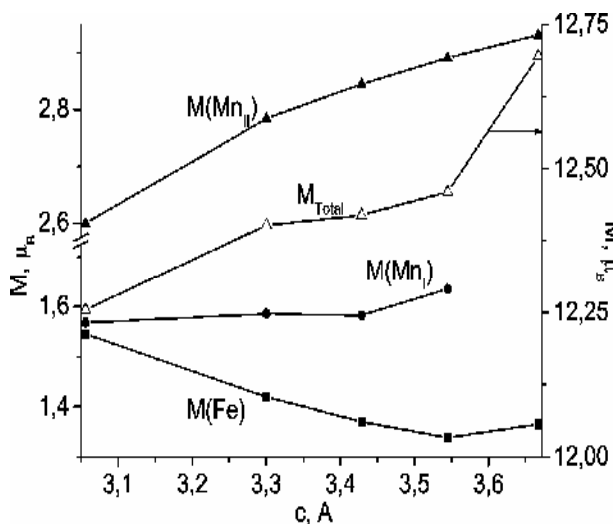


Рис. 3. Зависимость величины магнитных моментов $Mn_{1.1}Fe_{0.9}As_{2/3}P_{1/3}$ от c при постоянном $a = 6.112 \text{ \AA}$. Обозначения идентичны приведенным на рис.2.

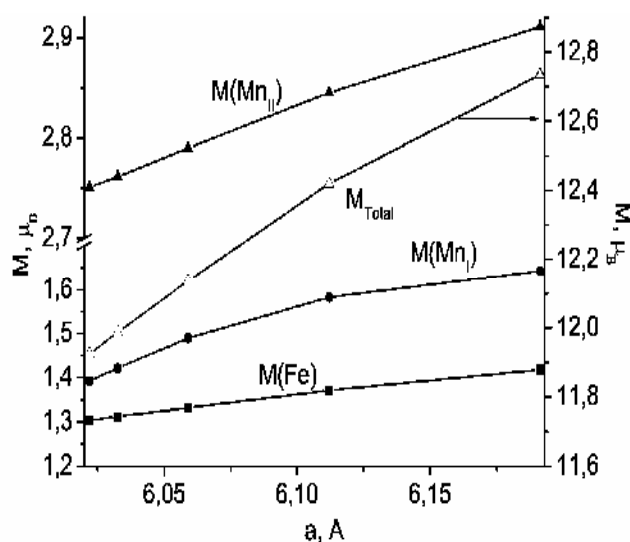


Рис.4. Зависимость величины магнитных моментов $Mn_{1.1}Fe_{0.9}As_{2/3}P_{1/3}$ от параметра a при постоянном $c = 3.429 \text{ \AA}$.

Таким образом, проведенные вычислительные эксперименты свидетельствуют о возможности оптимизации характеристик рассматриваемых материалов для более эффективной работы в магнитных рефрижераторах, причем наличие нескольких управляющих параметров предполагает большую гибкость этого процесса. Однако реальная картина может оказаться сложнее из-за присущего данному классу материалов многообразия магнитных и кристаллических структур, возникающих при определенном изменении внешних условий (химсостава, давления и т.д.). Прояснение этого вопроса, не затронутого в настоящей работе, требует дальнейших исследований, в том числе экспериментальных.

1. V.K. Pecharsky, K.A. Gschneidner, Jr. Phys.Rev.Lett **78**, 4494 (1997)
2. O.Tegus, E.Bruck, K.H.J. Buschow, F.R. de Boer. Nature(London), **415**, 150(2002)
3. R.Zach, M.Guillot, R.Fruchart. JMMM, **89**, 221(1990)
4. The Munich SPR-KKR package, version 2.1, 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, editor: H. Dreyss'e, Lecture Notes in Physics, vol. 535, p. 191, Springer Berlin.
5. M.Bacmann, J.-L. Soubeyroux, R.Barrett, et.al. JMMM, **134**, 59(1994)
6. G.D. Samolyuk, V.P. Antropov. J.Appl.Phys., **93**, 10, 6882(2003)