

PACS: 71.20.Be, 75.10.Hk

В.И. Вальков, А.В. Головчан, А.В. Росляк

ИЗМЕНЕНИЕ ОБМЕННЫХ ПАРАМЕТРОВ В Cr₂As ПОД ДАВЛЕНИЕМ

Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины
ул. Р. Люксембург, 72, г. Донецк, 83114, Украина
E-mail: golovchan1@yandex.ru

Исследована электронная структура антиферромагнитного (AF) Cr₂As. Обнаружена анизотропия обменного взаимодействия между подрешетками хрома ($J^{\uparrow\uparrow}(Cr_I - Cr_{II}) = -6.07 \cdot 10^{-3} \text{ eV}$, $J^{\uparrow\downarrow}(Cr_I - Cr_{II}) = -4.54 \cdot 10^{-3} \text{ eV}$). Проанализировано поведение обменных интегралов при сжатии решетки.

Ключевые слова: электронная структура, межатомные обменные интегралы, антиферромагнетики

Введение

Интерметаллические соединения 3d-металлов с As или Sb, обладающие тетрагональной кристаллической структурой типа Cu₂Sb (пространственная группа симметрии $D_{4h}^7 - P4/nmm$), привлекают внимание исследователей

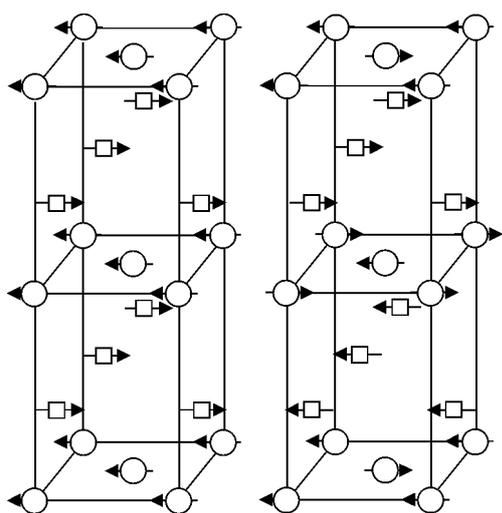


Рис. 1. Магнитная структура Cr₂As: *a* – FIM и *b* – AF: ○ – Cr_I, □ – Cr_{II} (атомы As не показаны)

разнообразием магнитных структур. Например, Mn₂Sb является ферромагнетиком [1], а Mn₂As [2], Fe₂As [3] и Cr₂As [4] – антиферромагнетики, различающиеся типом магнитной структуры. В этом ряду антиферромагнетик Cr₂As выделяется двумя аспектами: малыми магнитными моментами атомов ($M(Cr_I) = 0.4\mu_B$, $M(Cr_{II}) = 1.34\mu_B$ [4]) и своей магнитной структурой (рис. 1, *b*). Особенность последней состоит в том, что эффективное молекулярное поле между подсистемами Cr_I и Cr_{II} взаимокompенсруется в приближении изотропного обмена. Это должно приводить к некоррелированному упорядочению обеих подсистем,

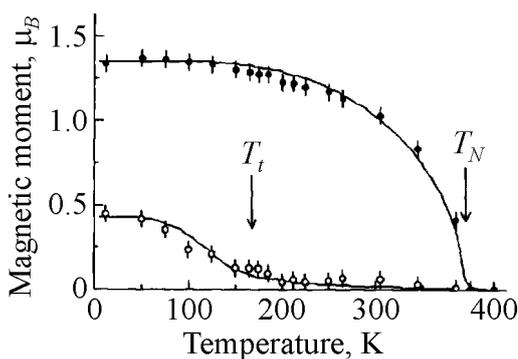


Рис. 2. Зависимость магнитных моментов атомов Cr в $\text{Cr}_{2.2}\text{As}$ от температуры [6]: \circ – Cr_I , \bullet – Cr_{II}

обменного взаимодействия Cr_I – Cr_{II} не является определяющей и «эффективно работает» только в области $T_t < T < T_N$, обеспечивая индуцирование малого магнитного момента Cr_I (рис. 2). Исходя из вышеизложенного, представляют интерес *ab initio* расчет и последующий анализ электронной структуры и межатомных обменных интегралов в Cr_2As .

т.е. к существованию двух температур перехода. Первоначально экспериментальные исследования обнаруживали только одну критическую температуру $T_N = 393$ К [4], из чего делался вывод о значительной величине анизотропного обменного взаимодействия Cr_I – Cr_{II} [5]. Однако позднее в работе [6] была обнаружена вторая критическая температура $T_t = 175$ К (рис. 2), соответствующая упорядочению подсистемы Cr_I . Таким образом, анизотропная часть

Кристаллическая и электронная структуры Cr_2As

Расчеты электронной структуры и обменных интегралов в Cr_2As выполнены полностью релятивистским методом Корринги–Кона–Ростокера (KKR) (пакет программ SPRKKR [7]). Для кристаллического потенциала использовали приближение атомных сфер. Обменно-корреляционную энергию вычисляли в приближении локальной плотности без учета градиентных поправок [8]. Базовые параметры кристаллической и магнитной структур взяты из эксперимента [4,6]: Cu_2Sb – тетрагональная кристаллическая структура типа C38, группа симметрии D_{4h}^7 – $P4/nmm$, $a = 3.60$ Å, $c = 6.34$ Å. Атомы Cr_I занимают позиции типа $2a(0, 0, 0)$, Cr_{II} и As – позиции типа $2c(0, 0.5, z)$ с параметрами $z_{\text{Cr}} = 0.325$, $z_{\text{As}} = 0.725$ соответственно.

Расчет показал неустойчивость ферромагнитной фазы. Поэтому в качестве исходной точки рассматривали ферримагнитную (FIM) структуру типа Mn_2Sb (см. рис. 1,а). Электронная структура Cr_2As приведена на рис. 3. Зона проводимости расположена выше 0.25 Ry и образована преимущественно 3d-состояниями Cr и 4p-состояниями As, что указывает на сильную p-d-гибридизацию в данном соединении. В целом электронная структура характерна для пниктидов переходных металлов и согласуется с результатами других авторов [10]. Величины магнитных моментов хрома в ферримагнитной ($M(\text{Cr}_I) = -0.72\mu_B$, $M(\text{Cr}_{II}) = 1.45\mu_B$) и антиферромагнитной ($M(\text{Cr}_I) = 0.87\mu_B$, $M(\text{Cr}_{II}) = 1.65\mu_B$) фазах согласуются с экспериментальными данными [4] ($M(\text{Cr}_I) = 0.4\mu_B$, $M(\text{Cr}_{II}) = 1.34\mu_B$) и результатами расчетов методами LAPW [10] ($M(\text{Cr}_I) = 0.33\mu_B$, $M(\text{Cr}_{II}) = 1.37\mu_B$) и KKR [11] ($M(\text{Cr}_I) = 0.43\mu_B$,

$M(\text{Cr}_{\text{II}}) = 1.75\mu_B$). Завышенное значение магнитного момента Cr_{I} связано с используемым приближением для кристаллического потенциала [12].

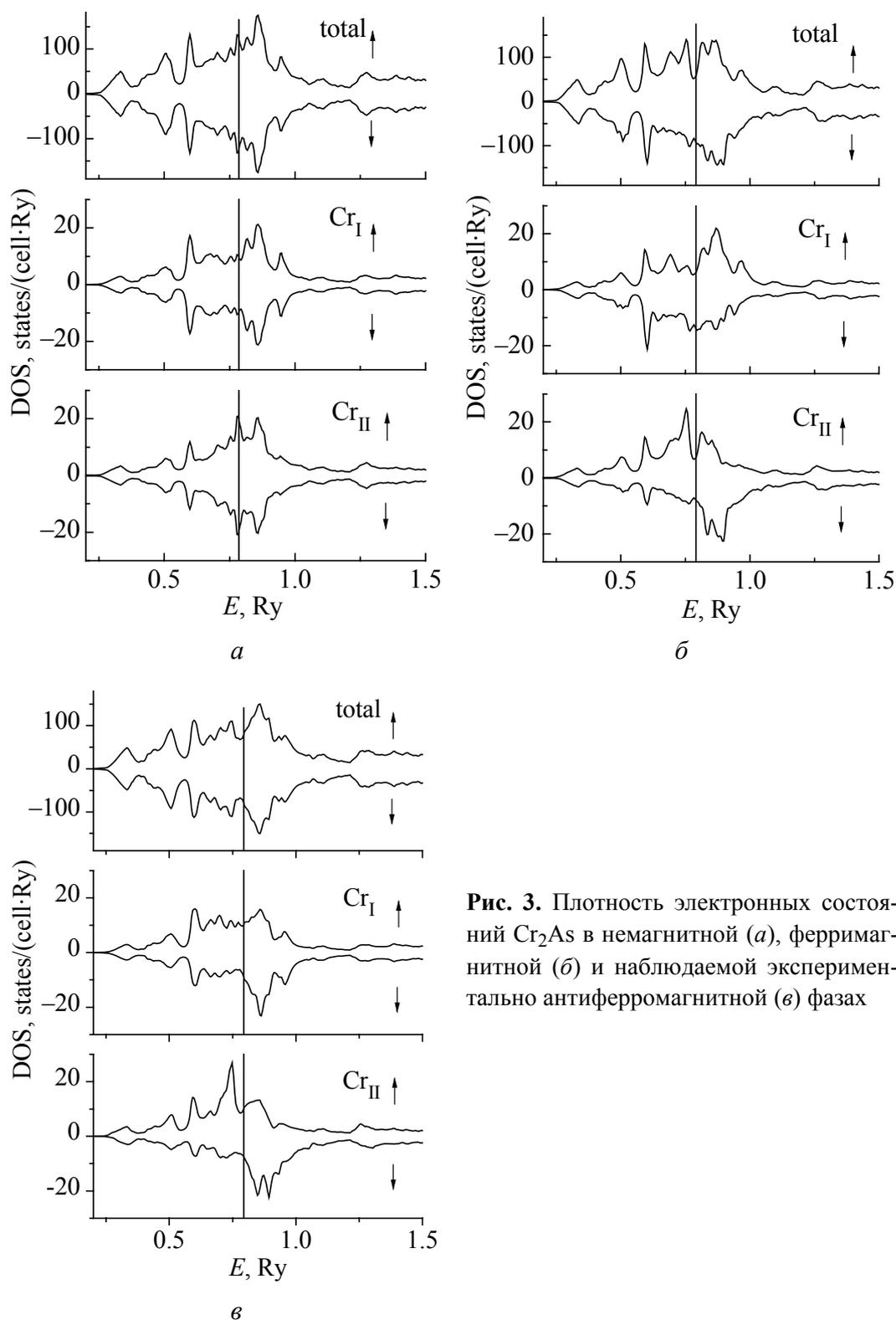


Рис. 3. Плотность электронных состояний Cr_2As в немагнитной (а), ферромагнитной (б) и наблюдаемой экспериментально антиферромагнитной (в) фазах

Межатомные обменные интегралы

Межатомные обменные интегралы рассчитывали по методике [9], основанной на расчете второй производной функционала полной энергии по отклонениям избранной пары спинов от положения равновесия. Их зависимость от межатомного расстояния приведена на рис. 4 для основных FIM- и AF-состояний. Обменное взаимодействие, обеспечивающее связь подрешеток Cr_I и Cr_{II} , составляет $-4.45 \cdot 10^{-3}$ eV в первой координационной сфере и быстро убывает в последующих (рис. 4,а). Отрицательное обменное взаимодействие между ближайшими атомами Cr_I ($-3.5 \cdot 10^{-3}$ eV) обеспечивает их «необычную» ориентацию в AF-структуре (в немагнитном кристалле атомы Cr_I симметрично-тождественны).

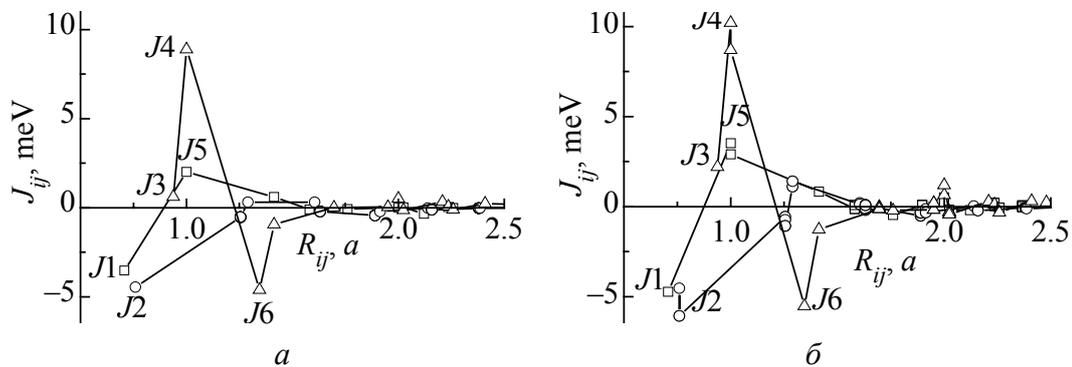


Рис. 4. Зависимость межатомного обменного взаимодействия в Cr_2As от расстояния (в единицах постоянной решетки a) в ферримагнитной (а) и антиферромагнитной (б) структурах: \square – Cr_I-Cr_I , \circ – Cr_I-Cr_{II} , \triangle – $Cr_{II}-Cr_{II}$

Основной интерес в Cr_2As представляет взаимосвязь двух подрешеток хрома, которая может быть обеспечена только за счет анизотропного обменного взаимодействия [5,6]. Для оценки его величины нами были рассчитаны межатомные обменные интегралы для основного AF-состояния (рис. 4,б). В этом случае для произвольного Cr_I у одной половины ближайших атомов Cr_{II} магнитные моменты параллельны магнитному моменту выбранного атома, а у второй – антипараллельны. Наблюдаемое различие обменных интегралов $J^{\uparrow\uparrow}(Cr_I-Cr_{II}) = -6.07 \cdot 10^{-3}$ eV и $J^{\uparrow\downarrow}(Cr_I-Cr_{II}) = -4.54 \cdot 10^{-3}$ eV подтверждает существование анизотропии обменного взаимодействия Cr_I-Cr_{II} . Однако ее величины недостаточно для обеспечения одновременного перехода подрешеток в магнитоупорядоченное состояние (см. рис. 2). Оценку температуры магнитного упорядочения подрешеток хрома проведем по формуле [9]:

$$T_i = \frac{2}{3} J_{0i},$$

справедливой для модели Гейзенберга с классическими спинами. Здесь $J_{0i} = \sum_{j \neq i} J_{ij}$ – эффективное обменное взаимодействие выбранного атома со

всем кристаллом. Эффективные температуры упорядочения составляют $T(\text{Cr}_I) = 180$ К и $T(\text{Cr}_{II}) = 382$ К против наблюдаемых экспериментально $T(\text{Cr}_I) = 175$ К и $T(\text{Cr}_{II}) = 393$ К.

Далее мы исследовали зависимость межатомных обменных интегралов и локальных магнитных моментов от всестороннего сжатия (рис. 5). Как видно, уменьшение параметров кристаллической решетки приводит к монотонному уменьшению величин локальных и полного магнитных моментов и обменных интегралов, которое должно сопровождаться понижением температуры Нееля. Однако нетривиальное поведение J_3 указывает на возможность появления под давлением сложной магнитной структуры.

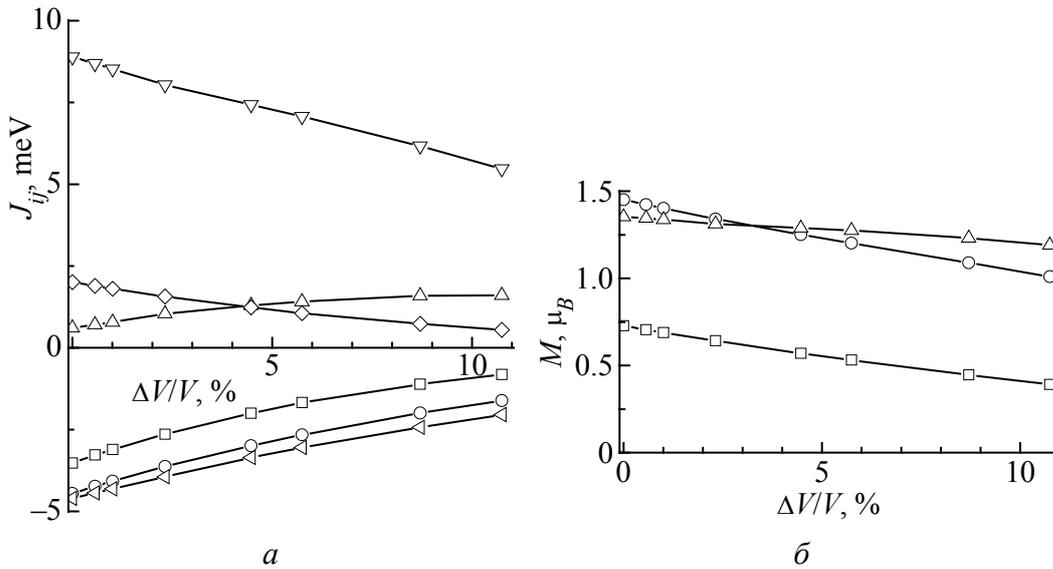


Рис. 5. Зависимость межатомных обменных интегралов (а) и локальных магнитных моментов (б) от сжатия: а: \square – J_1 , \circ – J_2 , \triangle – J_3 , ∇ – J_4 , \diamond – J_5 , \triangleleft – J_6 ; б: \square – $M(\text{Cr}_I)$, \circ – $M(\text{Cr}_{II})$, \triangle – M_{total}

В работе [13] выполнен теоретический анализ методом Берто [14] возможных магнитных структур и условий их реализации в магнетиках с тетрагональной решеткой типа Cu_2Sb . Однако применимость выводов [13] к описанию АF-структуры Cr_2As^* представляется сомнительной вследствие использованного для их получения приближения изотропного обмена.

Предварительный анализ магнитных структур по методу Берто [13] показал, что для реализации экспериментально наблюдаемой АF-структуры в Cr_2As существование анизотропии обменного взаимодействия ($J^{\uparrow\downarrow}(\text{Cr}_I - \text{Cr}_{II}) \neq J^{\uparrow\uparrow}(\text{Cr}_I - \text{Cr}_{II})$) является необходимым условием.

* В качестве определяющего параметра для существования АF-структуры автор [13] указывает на большую величину косвенного обмена $\text{Cr}_{II}-\text{As}-\text{Cr}_{II}$ (в наших обозначениях – J_6).

Робота виконана при фінансовій підтримці ДФФД України, проект № 41.1/038. Розрахунки виконані при підтримці академічної ґрид-програми НАН України, проект № 232.

1. *F.J. Darnell, W.H. Cloud, H.A. Jarrett*, Phys. Rev. **130**, 647 (1963).
2. *A.E. Austin, E. Adelson*, J. Appl. Phys. **33**, 1356 (1962).
3. *H. Katsuraki, N. Achiwa*, J. Phys. Soc. Japan **21**, 2238(1966).
4. *Y. Yamaguchi, H. Watanabe, H. Yamaguchi, S. Tomiyoshi*, J. Phys. Soc. Japan **32**, 958 (1972).
5. *В.И. Вальков, Е.П. Стефановский*, ФТТ **34**, 49 (1992).
6. *K. Ishimoto, M. Okonogi, K. Ohoyama et al.*, Physica **B213–214**, 336 (1995).
7. *H. Ebert et al.*, The Munich SPR-KKR package, version 3.6, <http://olymp.cup.uni-muenchen.de/ak/eibert/SPRKKR>.
8. *S.H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair*, Can. J. Phys. **58**, 1200 (1980).
9. *A.I. Liechtenstein, M.I. Katsnelson, V.P. Antropov, V.A. Gubanov*, JMMM **67**, 65 (1987).
10. *M. Shirai, T. Kawamoto, K. Motizuki*, Int. J. Mod. Phys. **B7**, 770 (1993).
11. *J. Tobola, S. Kapryzk, D. Fruchart, M. Bacmann, P. Wolfers, R. Fruchart*, J. Alloys. Comp. **262–263**, 65 (1997).
12. *T. Yildirim*, Physica **C469**, 425 (2009).
13. *D. Fruchart*, Solid State Sci. **7**, 767 (2005).
14. *A. Kaller, H. Boller, E.F. Beratut*, J. Phys. Chem. Solids **35**, 1139 (1974).

V.I. Valkov, O.V. Golovchan, G.V. Roslyak

ЗМІНЕННЯ ОБМІННИХ ПАРАМЕТРІВ В Cr₂As ПІД ТИСКОМ

Досліджено електронну структуру антиферомагнітного (AF) Cr₂As. Виявлено анізотропію обмінної взаємодії між підґратками хрому ($J^{\uparrow\uparrow}(\text{Cr}_I - \text{Cr}_{II}) = -6.07 \cdot 10^{-3}$ eV, $J^{\uparrow\downarrow}(\text{Cr}_I - \text{Cr}_{II}) = -4.54 \cdot 10^{-3}$ eV). Проаналізовано поведінку обмінних інтегралів під час стиснення кристалічної ґратки.

Ключові слова: електронна структура, міжатомні обмінні інтеграли, антиферомагнетика

V.I. Valkov, A.V. Golovchan, A.V. Roslyak

PRESSURE DEPENDENCE OF INTERATOMIC EXCHANGE INTEGRALS IN Cr₂As

The electronic structure of antiferromagnetic (AF) Cr₂As is calculated. An anisotropy of exchange interaction between chrome sublattices is determined ($J^{\uparrow\uparrow}(\text{Cr}_I - \text{Cr}_{II}) = -6.07 \cdot 10^{-3}$ eV,

$J^{\uparrow\downarrow}(\text{Cr}_I - \text{Cr}_{II}) = -4.54 \cdot 10^{-3}$ eV). The behavior of exchange integrals at lattice compression is analysed.

Keywords: electronic structure, interatomic exchange integrals, antiferromagnetics

Fig. 1. Magnetic structure of Cr_2As : a – FIM and \bar{b} – AF: \circ – Cr_I , \square – Cr_{II}

Fig. 2. Temperature dependence of magnetic moments of Cr atoms in $\text{Cr}_{2.2}\text{As}$ [6]: \circ – Cr_I , \bullet – Cr_{II}

Fig. 3. Density of electronic states of Cr_2As for nonmagnetic (a), ferromagnetic (\bar{b}) and experimentally observed antiferromagnetic (\bar{c}) phases

Fig. 4. Dependence of interatomic exchange interactions in Cr_2As from the interatomic distance (in lattice units a) in ferromagnetic (a) and antiferromagnetic (\bar{b}) structures: \square – Cr_I – Cr_I , \circ – Cr_I – Cr_{II} , Δ – Cr_{II} – Cr_{II}

Fig. 5. Volume dependence of interatomic exchange integrals (a) and local magnetic moments (\bar{b}) in Cr_2As : a : \square – J_1 , \circ – J_2 , Δ – J_3 , ∇ – J_4 , \diamond – J_5 , \triangleleft – J_6 ; \bar{b} : \square – $M(\text{Cr}_I)$, \circ – $M(\text{Cr}_{II})$, Δ – M_{total}