

01,11

Электронные и магнитные свойства сплавов DyFe_4Ge_2 в области фазового перехода

© М.В. Матюнина, М.А. Загрбин, В.В. Соколовский, В.Д. Бучельников

Челябинский государственный университет,
Челябинск, Россия

E-mail: matunins.fam@mail.ru

Поступила в Редакцию 30 декабря 2019 г.

В окончательной редакции 30 декабря 2019 г.

Принята к печати 10 января 2020 г.

Представлены результаты исследования из первых принципов электронных и магнитных свойств сплавов DyFe_4Ge_2 в области структурного фазового перехода $P4_2/mnm-Cmmm$. Вычисления проведены в приближении локальной спиновой плотности с учетом кулоновского взаимодействия в пределе сильной локализации и приближении среднего поля. Показано, что электронные и магнитные свойства тетрагональной структуры слабо меняются в зависимости от величины кулоновского и обменного взаимодействий, а также от выбора приближений. В случае орторомбической структуры изменение параметров кулоновского и обменного взаимодействий приводит к смене магнитного упорядочения: с ферромагнитного на ферримагнитное в пределе сильной локализации и с ферромагнитного на парамагнитное в приближении среднего поля.

Ключевые слова: первопринципные вычисления, $\text{LDA} + U$, плотность электронных состояний, фазовый переход.

DOI: 10.21883/FTT.2020.06.49331.26M

1. Введение

Сплавы с редкоземельными элементами Dy–Fe–Ge представляют интерес для научного сообщества благодаря наличию в них таких уникальных свойств как магнитокалорический эффект, магнитострикция, магнитосопротивление и др. [1–4]. Рентгеновский анализ данных сплавов при температуре 773 К [3] показал наличие на тройной фазовой диаграмме 24 однофазных областей, 51 двухфазную область и 27 трехфазных областей. В трехфазных областях выявлены следующие трехкомпонентные соединения: DyFe_4Ge_2 , DyFe_2Ge_2 , DyFe_6Ge_6 , $\text{Dy}_5\text{Fe}_2\text{Ge}_{10}$, и $\text{Dy}_{117}\text{Fe}_{52}\text{Ge}_{112}$. Среди них наиболее интересным является сплав DyFe_4Ge_2 из-за его специфических магнитных и структурных фазовых переходов [1,2,4]. Данное соединение кристаллизуется при комнатной температуре в тетрагональную структуру (пространственная группа $P4_2/mnm$, № 136). Последующее понижение температуры до $T = 55$ К приводит к магнитоструктурному переходу из парамагнитной тетрагональной структуры в орторомбическую магнитоупорядоченную структуру (пространственная группа симметрии $Cmmm$, № 65) [1,4].

Сплавы DyFe_4Ge_2 теоретически были исследованы в работе [2] методом линейаризованных маффин-тин орбиталей в приближении сильной связи (Tight-binding Linear Muffin-Tin Orbital Method — TB-LMTO), а также в рамках приближения локальной спиновой плотности с поправкой на кулоновское взаимодействие (local spin density approximation $\text{LSDA} + U$). Проведенные *ab initio* расчеты показали, что парамагнитная тетрагональная структура является устойчивой при высоких температурах, в то время как орторомбическая структура

устойчива при низких температурах в ферримагнитном состоянии.

С точки зрения первопринципных вычислений теория функционала плотности в рамках $\text{LDA} + U$ может успешно применяться для описания свойств сильно коррелированных систем, к которым относятся материалы, содержащие атомы переходных и/или редкоземельных элементов с частично заполненными *d*- (или *f*-оболочками). В данном приближении существенное влияние на результат оказывает выбор параметров кулоновского (U) и обменного (J) параметров взаимодействия между *d*(*f*) электронами.

Целью настоящей работы является исследование электронных и магнитных свойств сплава DyFe_4Ge_2 в области структурного фазового перехода $P4_2/mnm-Cmmm$ методом гриновских функций Коринги–Кона–Ростокера в приближении $\text{LDA} + U$ в зависимости от величины параметров кулоновского и обменного взаимодействий.

2. Детали вычислений

Расчеты выполнены в рамках теории функционала плотности методом Корринги–Кона–Ростокера, реализованного в пакете SPR-KKR (Spin Polarized Relativistic Korringa–Kohn–Rostoker) [5]. Обменно-корреляционные эффекты учитывались в приближении локальной плотности при наличии параметров кулоновского и обменного взаимодействия, которые позволяют также учесть электрон-электронные корреляции сильно локализованных *d*- и *f*-электронов сплавов DyFe_4Ge_2 .

Подход $\text{LDA} + U$ был введен Анисимовым и соавторами [6] для исследования сильно коррелирован-

Таблица 1. Параметры решеток и позиции Уайкова для тетрагональной и орторомбической структур сплавов DyFe₄Ge₂. (Данные определены методом нейтрографии [1] при температуре $T = 56$ K)

Структура	Параметры решетки (Å)	Позиции Уайкова	x	y
$P4_2/mnm$	$a = 7.2989$ $b = 7.2989$ $c = 3.8609$	Dy: $2b$ (0,0,0.5); Fe: $8i$ (x, y, 0); Ge: $4g$ (x, -x, 0)	$8i$: 0.0946; $4g$: 0.2141	$8i$: 0.3532; $4g$: -0.2141
$Cmmm$	$a = 10.3223$ $b = 10.3223$ $c = 3.8609$	Dy ₁ : $2d$ (0, 0, 0.5); Dy ₂ : $2b$ (0.5, 0, 0); Fe ₁ : $8p$ (x, y, 0); Fe ₂ : $8q$ (x, y, 0.5); Ge ₁ : $4g$ (x, 0, 0); Ge ₂ : $4j$ (0, y, 0.5)	$8p$: 0.1293; $8q$: 0.2761; $4g$: 0.2141; $4j$: 0	$8p$: 0.2239; $8q$: 0.1293; $4g$: 0; $4j$: 0.2859

Таблица 2. Полная энергия E (eV) тетрагональной и орторомбической структур сплавов DyFe₄Ge₂ в зависимости от величины параметров кулоновского (U , eV) и обменного (J , eV) взаимодействий

Структура	LDA + U-AL			LDA + U-MF		
	$U^{Dy} = 4$ $U^{Fe} = 1.5$ $J = 0.5$	$U^{Dy} = 5$ $U^{Fe} = 1.8$ $J = 0.6$	$U^{Dy} = 6$ $U^{Fe} = 2$ $J = 0.7$	$U^{Dy} = 4$ $U^{Fe} = 1.5$ $J = 0.5$	$U^{Dy} = 5$ $U^{Fe} = 1.8$ $J = 0.6$	$U^{Dy} = 6$ $U^{Fe} = 2$ $J = 0.7$
$P4_2/mnm$	-6300.54	-6297.12	-6297.22	-6300.67	-6300.67	-6300.67
$Cmmm$	-6302.52	-6304.44	-6297.27	-6300.84	-6304.67	-6300.67

Таблица 3. Парциальные (μ^{Fe} , μ^{Dy} , μ^{Ge} , $\mu_B/atom$) и полные (μ^{tot} , $\mu_B/f.u.$) магнитные моменты тетрагональной и орторомбической структур сплавов DyFe₄Ge₂ в зависимости от величины параметров кулоновского (U , eV) и обменного (J , eV) взаимодействий

Структура	Магнитный момент	LDA + U-AL			LDA + U-MF		
		$U^{Dy} = 4$ $U^{Fe} = 1.5$ $J = 0.5$	$U^{Dy} = 5$ $U^{Fe} = 1.8$ $J = 0.6$	$U^{Dy} = 6$ $U^{Fe} = 2$ $J = 0.7$	$U^{Dy} = 4$ $U^{Fe} = 1.5$ $J = 0.5$	$U^{Dy} = 5$ $U^{Fe} = 1.8$ $J = 0.6$	$U^{Dy} = 6$ $U^{Fe} = 2$ $J = 0.7$
$P4_2/mnm$	μ^{Fe}	1.79	1.74	1.79	1.64	1.64	1.64
	μ^{Dy}	-0.11	-2.23	-2.39	-0.11	-0.11	-0.11
	μ^{Ge}	-0.10	-0.03	-0.10	-0.10	-0.10	-0.10
	μ_{tot}	6.84	4.65	4.57	6.28	6.28	6.28
$Cmmm$	μ^{Fe_1}	1.75	1.77	1.85	1.53	1.53	0
	μ^{Fe_2}	1.82	1.76	1.83	1.48	1.52	0
	μ^{Dy_1}	4.21	4.22	-3.55	0.25	3.11	0
	μ^{Dy_2}	-0.1	4.22	-3.56	2.59	3.11	0
	μ^{Ge_1}	-0.10	-0.11	-0.14	-0.06	-0.11	0
	μ^{Ge_2}	-0.11	-0.11	-0.14	-0.09	-0.11	0
	μ_{tot}	9.0	11.08	3.51	7.3	8.99	0

ных систем как модификация LDA приближения, в котором в энергию вводится слагаемое внутриаомного отгалкивания Хаббарда U . В этом случае необходима поправка на двойной учет локального кулоновского взаимодействия, поскольку кулоновская энергия уже включена в функционал LDA. Было предложено несколько схем двойного учета. Самые распро-

страненные из них основаны на приближении сильной локализации (fully localized (or atomic) limit — FLL(AL)) и приближении среднего поля (around mean field — AMF) [6–9].

В рамках настоящей работы рассмотрены обе схемы в методе LDA + U , реализованные в программном пакете SPR-KKR, которые далее по тексту обозначаются как

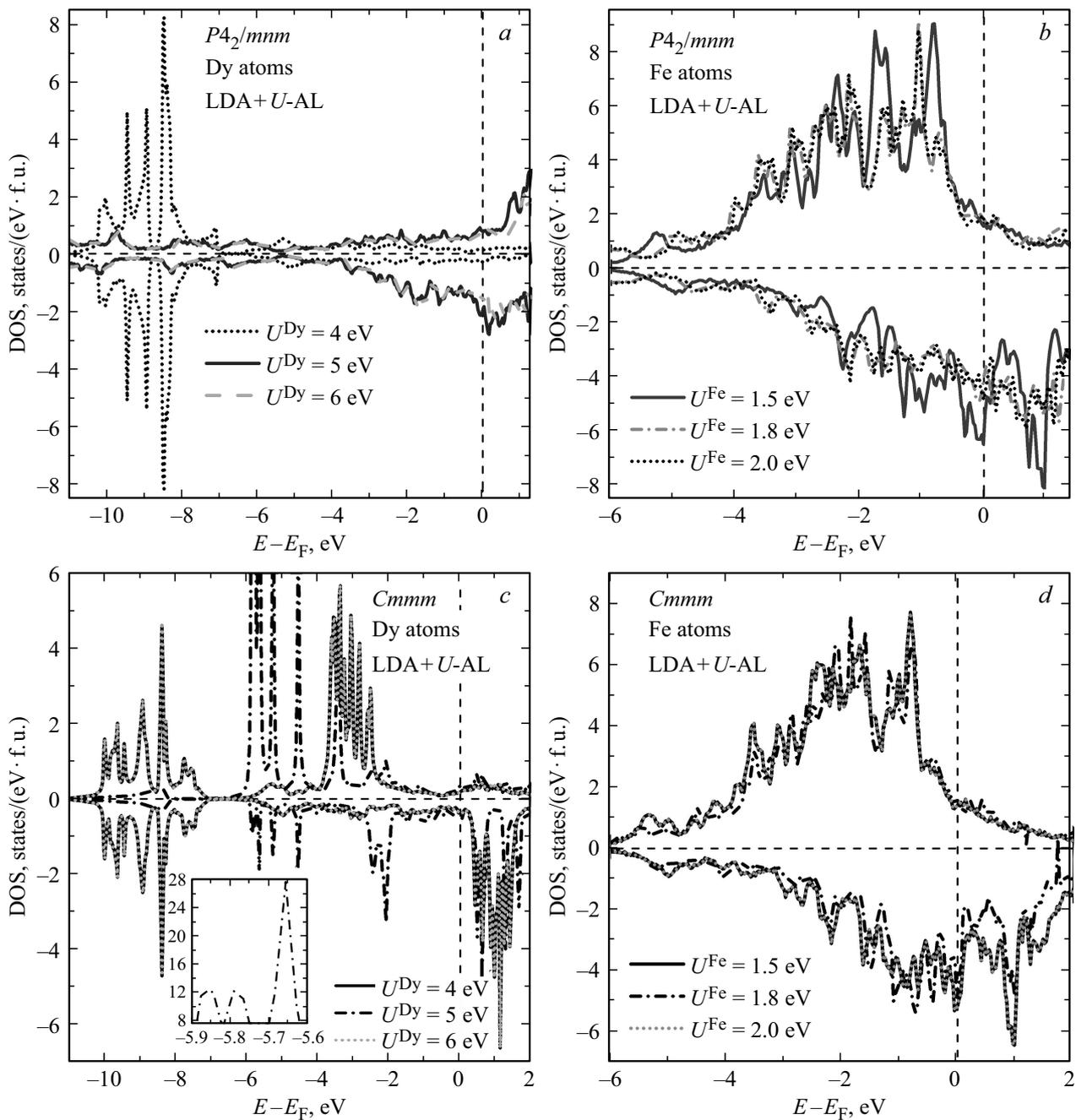


Рис. 1. Парциальные плотности состояний 3d-электронов атомов Fe и Dy тетрагональной и орторомбической структур сплавов DyFe_4Ge_2 для различных значений величины кулоновского и обменного взаимодействий в приближении LDA + U -AL. Величина обменного взаимодействия указана в табл. 2 и 3.

LDA + U -AL в первом случае и LDA + U -MF во втором случае. Расчеты для тетрагональной и орторомбической кристаллических структур основаны на экспериментально полученных данных для параметров решеток и позиций Уайкова [1], которые представлены в табл. 1.

Для достижения лучшей сходимости самосогласованных расчетов была использована схема BROYDEN2 [10,11]. Потенциалы рассчитывались при значении полного углового момента $l_{\text{max}} = 5$. Для самосогласованных циклов оператор рассеивания

вычислялся с помощью интегрирования зоны Бриллюэна на k -сетке $16 \times 16 \times 31$ с 720 k -точками для тетрагональной структуры и $12 \times 12 \times 23$ с 516 k -точками для орторомбической структуры. Порог сходимости самосогласованных расчетов достигался с точностью до 0.01 mRy. При расчете плотности электронных состояний (ПЭС) угловой момент выбирался равным 3, k -сетка для тетрагональной структуры составила $20 \times 20 \times 39$ (1320 k -точек), а для орторомбической структуры — $16 \times 16 \times 31$ (1168 k -точек).

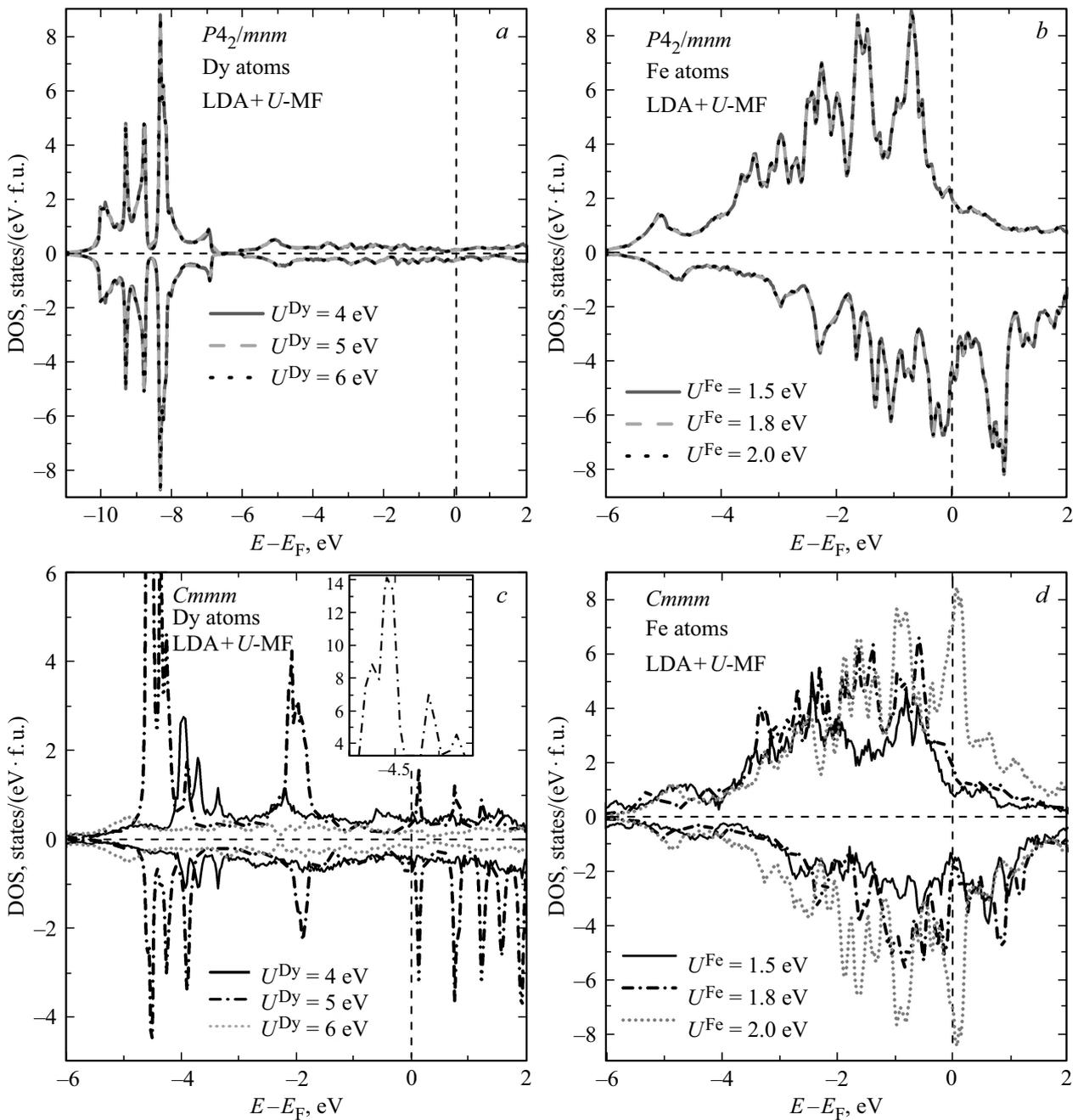


Рис. 2. Парциальные плотности состояний 3d-электронов атомов Fe и Dy тетрагональной и орторомбической структур сплавов DyFe_4Ge_2 при различных значениях кулоновского и обменного взаимодействий в приближении LDA + U-MF. Величина обменного взаимодействия указана в табл. 2 и 3.

3. Результаты и обсуждение

На первом этапе были выполнены самосогласованные расчеты энергии тетрагональной и орторомбической структур в зависимости от величины параметров кулоновского U и обменного J взаимодействий. Результаты расчетов представлены в табл. 2. Видно, что орторомбическая структура энергетически более стабильна как в приближении LDA + U-MF, так и в приближении LDA + U-AL; наименьшее значение энергии достигается

в случае $U^{\text{Dy}} = 5 \text{ eV}$ и $U^{\text{Fe}} = 1.8 \text{ eV}$. В приближении среднего поля энергия тетрагональной структуры не изменяется при увеличении параметров U и J для атомов железа и диспрозия.

В табл. 3 приведены значения парциальных и полных магнитных моментов кристаллических структур в зависимости от величины кулоновского и обменного параметров в приближениях среднего поля и сильной локализации. В тетрагональной фазе магнитные моменты атомов Dy отрицательны для всех наборов U^{Fe} и U^{Dy} .

В случае LDA + U -AL приближения μ^{Dy} с увеличением U^{Dy} уменьшается с $-0.11 \mu_{\text{B}}/\text{atom}$ до $-2.39 \mu_{\text{B}}/\text{atom}$. В то же время в приближении LDA + U -MF величина магнитных моментов не зависит от значений параметров кулоновского и обменного взаимодействий. В орторомбической фазе наибольший полный магнитный момент μ_{tot} и парциальный магнитный момент μ^{Dy} имеют место при $U^{\text{Dy}} = 5 \text{ eV}$ и $U^{\text{Fe}} = 1.8 \text{ eV}$ в приближении LDA + U -AL, и сама фаза обладает ферромагнитным упорядочением, так как видно, что магнитные моменты атомов железа и диспрозия одинакового знака. В экспериментальной работе [12] сообщается, что среднее значение магнитного момента атомов Dy при температуре $T = 4.2 \text{ K}$ составляет $10.17 \mu_{\text{B}}/\text{atom}$. Увеличение значения параметров U^{Dy} приводит к смене знака магнитного момента атомов Dy относительно атомов Fe, что приводит к смене магнитного упорядочения с ферромагнитного на ферримагнитный. Этот результат находится в согласии с экспериментальными данными [12].

В приближении LDA + U -MF в случае $U^{\text{Dy}} = 6 \text{ eV}$ и $U^{\text{Fe}} = 2 \text{ eV}$ тетрагональная фаза $P4_2/mnm$ является ферромагнитной, а орторомбическая фаза $Smnm$ находится в парамагнитном состоянии. Отметим, что представленные результаты отличаются от результатов, полученных в работе [2], в которой тетрагональная фаза найдена парамагнитной. Это, по-видимому, может быть объяснено следующими несколькими причинами. Во-первых, в расчетах в работе [2] использовались экспериментальные данные со структурными параметрами, определенными для фазы $P4_2/mnm$ при температуре $T = 60 \text{ K}$, а для фазы $Smnm$ — при температуре $T = 10 \text{ K}$ [2]. В то время как, в настоящей работе при расчетах были использованы структурные параметры для температуры $T = 56 \text{ K}$ (в случае обеих фаз). Во-вторых, в расчетах работы [2] использовался больший параметр кулоновского взаимодействия $U^{\text{Dy}} = 6.7 \text{ eV}$. Отсюда следует, что величина U влияет на магнитные моменты. В-третьих, в работе [2] для расчетов был использован метод линеаризованных маффин-тин орбиталей в приближении сильной связи.

Плотности парциальных состояний $3d$ -электронов атомов Fe и Dy в зависимости от величины кулоновского и обменного параметров в приближениях LDA + U -AL и LDA + U -MF представлены на рис. 1 и 2 соответственно. Отметим, что вклад $4f$ электронов атомов Dy вблизи уровня Ферми составляет не более 0.1 sts./eV f.u. для обеих структурных фаз.

Из рис. 1, *a* можно видеть, что при $U^{\text{Dy}} = 4 \text{ eV}$ основной вклад атомов Dy наблюдается в интервале от -8 до -10 eV . В этом случае наблюдается практически одинаковая заселенность уровней, что приводит к малому магнитному моменту Dy $\mu^{\text{Dy}} = -0.11 \text{ eV}$. При дальнейшем увеличении значения параметра кулоновского взаимодействия изменяется профиль ПЭС в целом и в этом случае основные вклады наблюдаются вблизи уровня Ферми (порядка 2.5 sts./eV f.u.), а также наблюдается поляризация электронов в состоянии „спин-вниз“, что приводит к отрицательному магнитному моменту

атомов Dy. Величина параметра кулоновского взаимодействия атомов Fe (рис. 1, *b*) изменяет профиль состояний „спин-вниз“ в сторону уменьшения ПЭС вблизи уровня Ферми.

В случае орторомбической структуры (рис. 1, *c, d*), для $U^{\text{Dy}} = 4$ и 6 eV наблюдается существенный вклад (порядка 6.5 sts./eV f.u.) в плотность состояний „спин-вниз“ в зоне проводимости вблизи 1 eV и в валентной зоне (порядка 5.6 sts./eV f.u.) на уровне -3.6 eV . Значение $U^{\text{Dy}} = 5 \text{ eV}$ приводит к значительному вкладу в состояния „спин-вниз“ как в зоне проводимости, так и в валентной зоне. В интервале от -4 до -6 eV наблюдаются пики в состояниях „спин-вверх“ высота которых составляет $12, 28, 8$ и 6 sts./eV f.u.

В случае атомов Fe при $U^{\text{Fe}} = 1.8 \text{ eV}$ наблюдается смещение профиля ПЭС в сторону зоны проводимости и уменьшение высоты пиков вблизи уровня Ферми.

На рис. 2, *a, b* в случае тетрагональной структуры в приближении LDA + U -MF изменение параметров кулоновского и обменного взаимодействий для атомов Dy и Fe не приводит к изменениям в профилях ПЭС. Отметим, что профили ПЭС атомов Fe и Dy повторяют профиль, полученный в приближении LDA + U -AL для случая $U^{\text{Dy}} = 4 \text{ eV}$ и $U^{\text{Fe}} = 1.5 \text{ eV}$.

В случае орторомбической структуры (рис. 2, *c, d*), профиль плотности состояний атомов Fe при $U^{\text{Fe}} = 2 \text{ eV}$ симметричен в состоянии „спин-вниз“ и „спин-вверх“, что определяет нулевой вклад в магнитные моменты. Аналогичная симметрия наблюдается и для атомов Dy при $U^{\text{Dy}} = 6 \text{ eV}$.

4. Заключение

В настоящей работе исследованы электронные и магнитные свойства сплавов DyFe_4Ge_2 при помощи метода Корринги–Кона–Ростокера с учетом кулоновского взаимодействия (LDA + U) в рамках двух схем: в пределе сильной локализации (LDA + U -AL) и приближении среднего поля (LDA + U -MF). Показано, что наиболее устойчивой является орторомбическая структура, наименьшее значение энергии достигается в случае $U^{\text{Dy}} = 5 \text{ eV}$ и $U^{\text{Fe}} = 1.8 \text{ eV}$. В случае орторомбической фазы наибольшие полный магнитный момент μ_{tot} и парциальный магнитный момент μ^{Dy} имеют место при $U^{\text{Dy}} = 5 \text{ eV}$ и $U^{\text{Fe}} = 1.8 \text{ eV}$. Дальнейшее увеличение параметра U для атомов Dy и Fe приводит к смене магнитного упорядочения: с ферромагнитного на ферримагнитное в приближении LDA + U -AL и с ферромагнитного на парамагнитное в приближении LDA + U -MF. Характер поведения атомов Dy в зависимости от параметров U и J в пределе сильной локализации соответствует экспериментально наблюдаемым данным [12]. Профили плотности электронных состояний атомов Dy и Fe в тетрагональной фазе не изменяются (в приближении LDA + U -MF) или изменяются незначительно (в приближении LDA + U -AL) с изменением величин параметров U и J . Поведение профилей ПЭС

в орторомбической фазе зависит как от изменения параметров кулоновского и обменного взаимодействий, так и от выбора схемы приближения LDA + U .

Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке гранта Российского научного фонда (Проект № 18-12-00283).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] P. Schobinger-Papamantellos, J. Rodríguez-Carvajal, G. André, K.H.J. Buschow. *J. Magn. Magn. Mater.* **300**, 333 (2006).
- [2] J. Liu, D. Paudyal, Y. Mudryk, J.D. Zou, K.A. Gschneidner, Jr., V.K. Pecharsky. *Phys. Rev. B* **88**, 014423 (2013).
- [3] Y.H. Zhuang, C.H. Ma, K.F. Li, X. Chen. *J. Alloys Compd.* **467**, 154 (2009).
- [4] P. Schobinger-Papamantellos, J. Rodríguez-Carvajal, K.H.J. Buschow, E. Dooryhee, A.N. Fitch. *J. Magn. Magn. Mater.* **300**, 315 (2006).
- [5] H. Ebert, D. Ködderitzsch. *J. Minár. Rep. Prog. Phys.*, **74**, 096501 (2011).
- [6] V.I. Anisimov, J. Zaanen, O.K. Andersen. *Phys. Rev. B* **44**, 943 (1991).
- [7] V.I. Anisimov, F. Aryasetiawan, A.I. Lichtenstein. *J. Phys.: Condens. Matter* **9**, 767 (1997).
- [8] F. Lechermann, M. Fähnle, B. Meyer, C. Elsässer. *Phys. Rev. B* **69**, 165116 (2004).
- [9] E.R. Ylvisaker, W.E. Pickett, K. Koepernik. *Phys. Rev. B* **79**, 035103 (2009).
- [10] C.G. Broyden. *Math. Comput.* **19**, 577 (1965).
- [11] W.N. Press, S.A. Teukolsky, W.T. Vetterling, B.P. Flannery. *Numerical Recipes in Fortran 77: the Art of Scientific Computing* 2nd ed. Cambridge University Press, Cambridge (1992). 973 p.
- [12] A.M. Mulders, P.C.M. Gubbens, Q.A. Li, F.R. de Boer, K.H.J. Buschow. *J. Alloys Compd.*, **221**, 197 (1995).

Редактор К.В. Емцев