01,11

Индуцированные флуктуациями фазовые переходы и скирмионы в сильно коррелированных $Fe_{1-x}Co_xSi$ с нарушенной кристаллической структурой типа B20

© А. А. Повзнер, А.Г. Волков, Т.А. Ноговицына, С.А. Бессонов

Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н.Ельцина,
Екатеринбург, Россия

E-mail: a.a.povzner@urfu.ru

Поступила в Редакцию 22 октября 2020 г.
В окончательной редакции 22 октября 2020 г.
Принята к публикации 28 октября 2020 г.

В рамках спин-флуктуационной теории и с учетом результатов LDA+U+SO расчетов плотности электронных состояний рассматриваются концентрационные и температурные переходы в сильно коррелированных сплавах $Fe_{1-x}CoxSi$ с взаимодействием Дзялошинского–Мория (ДМ). Показано, что концентрационные переходы порядок–порядок с изменением знака левой спиновой киральности (при $x < 0.2$) на правую (при $x \leq 0.2x < 0.65$), а при $x \geq 0.65$ вновь на левую, связаны с изменением знака параметра межмодового взаимодействия. При этом указано, что в области составов $Fe_{1-x}Co_xSi$ с $0.2 \leq x < 0.65$ возникают затянутые по температуре фазовые переходы первого рода, сопровождаемые возникновением промежуточной температурной области спинового ближнего порядка с нескомпенсированной локальной намагниченностью и ДМ-взаимодействием. Во внешнем магнитном поле в этой температурной области при $0.2 \leq x < 0.65$ возникают скирмионные микроструктуры. При $x = 0.65$ параметр межмодового взаимодействия становится равным нулю, дальний порядок становится ферромагнитным (т. к. из эксперимента следует компенсация ДМ-взаимодействия). Вместо затянутого перехода первого рода, при $x = 0.65$ возникает температурный переход второго рода. Построенные $(h-T)$-диаграммы магнитных состояний $Fe_{1-x}Co_xSi$ согласуются с экспериментом.

Ключевые слова: геликоидальный ферромагнетизм, киральность, спиновые флуктуации, электронная и кристаллическая структура, скирмионы.

DOI: 10.21883/FTT.2021.03.50579.227

1. Введение

Моносилициды и моногерманиды $3d$-переходных металлов с нарушенной вследствие потери инверсной симметрии кубической структурой B20, такие как MnSi [1], $Fe_{1-x}Co_xSi$ [2,3] и FeGe [4], относятся к группе веществ, в которых ДМ-взаимодействие приводит к спиральным спиновым структурам с фиксированной киральностью. В этих материалах, при фазовых переходах, наблюдается промежуточная (между геликоидальной и парамагнитной фазами) область спинового ближнего порядка, в которой реализуются флуктуации спирали, а во внешнем магнитном поле могут возникать скирмионы.

В MnSi и $Fe_{1-x}Mn_xSi$ с левой атомной и магнитной киральностью, наблюдаются фазовые переходы, приводящие к возникновению левокиральных скирмионов связанных с потерей устойчивости ферромагнетизма, вследствие подавления нулевых спиновых флуктуаций при заполнении сильно вырожденных электронных e_g-состояний в системе сильно коррелированных электронов с хаббардовским и гундовским внутриатомным взаимодействием. При этом оказывается, что энергетическое расстояние от уровня Ферми до области запрещенных энергий, сравнимо или меньше флуктуаций энергий эффективного обменного взаимодействий, что приводит к переходу первого рода, сопровождаемому скачкообразным подавлением нулевых спиновых флуктуаций [5].

В случае сильно коррелированных сплавов $Fe_{1-x}Co_xSi$ [6], $Mn_{1-x}Fe_xGe$ [7] и $Fe_{1-x}Co_xGe$ [8] и др. имеют место заметные концентрационные эффекты изменения кристаллического строения, сопровождающиеся изменением знака кристаллографической и спиновой киральности. Так, при рентгеновских и нейтронографических исследованиях $Fe_{1-x}Co_xSi$ [3] фиксируются различие знаков спиновой и кристаллографической киральности при $x < 0.65$, а также скачкообразное изменение их знаков с заменой частных позиций атомов кремния на частные позиции атомов металла при концентрации $x = 0.2$. В „точке“ с $x = 0.65$ параметр ДМ-взаимодействия обращается в нуль [3], а при $x \geq 0.65$ спиновая киральность в $Fe_{1-x}Co_xSi$ опять меняет знак [3]. Род температурных фазовых переходов с формированием во внешнем магнитном поле скирмионных микроструктур остается окончательно не установленным [9].

В сплавах $Fe_{1-x}Co_xSi$, уровень Ферми лежит в верхней зоне невырожденных t_{0g}-состояний, а нулевые флуктуации в широком диапазоне x геликоидального ферромагнетизма (от $x = 0.05$ до 0.8) становятся значительно слабее концентрационных [10]. Энергетическое „расстояние“ от уровня Ферми до запрещенной зоны, в этой области, заметно превышает энергии флуктуаций обменного взаимодействия и скачкообразного изменения концентрационных флуктуаций не должно возникать.

В настоящей работе на основе полученного функционала свободной энергии для геликоидальных ферромагнетиков с взаимодействием Дзялошинского−Мория (ДМ) [11], исследуются индуцированные концентрационными и температурными флуктуациями фазовые переходы. Показывается, что при концентрационном переходе порядок−порядок с изменением знака параметра взаимодействия мод спиновой плотности в функционале свободной энергии, возникает смена знака спиновой киральности. Обсуждаются причины возникновения скирмионов в геликоидальных ферромагнетиках $Fe_{1-x}Co_xSi$ с ДМ-взаимодействием в рамках представлений о затянутых по температуре фазовых переходах первого рода.

2. Модель

Рассмотрим сильно коррелированную электронную систему киральных магнетиков $Fe_{1-x}Co_xSi$ с гамильтонианом, учитывающим энергию зонного движения, внутриатомные кулоновские спиновые и зарядовые корреляции, с учетом различия внутриатомных и кулоновских взаимодействий на узлах занятых атомами Fe на Co. Из *ab initio* расчетов электронной структуры сплавов $Fe_{1-x}Co_xSi$ (рис. 1), следует, что во всем интервале концентраций моносилицида кобальта, уровень Ферми находится в верхней энергетической зоне, сформированной преимущественно t_{0g}-состояниями, в которой орбитальным вырождением и хундовским взаимодействием можно пренебречь. На этом основании, для расчетов используем гамильтониан не вырожденной модели Хаббарда [12]:

$$H = H_0 + \delta H_{\text{int}}, \tag{1}$$

где $H_0 = \sum_{\mathbf{k},\sigma} \varepsilon_{\mathbf{k},\sigma} a^+_{\mathbf{k},\sigma} a_{\mathbf{k},\sigma}$ — гамильтониан зонного движения сильно коррелированных d-электронов в t_0-орбитальном состоянии в однородном магнитном поле $\mathbf{h} = (0, 0, h^{(z)})$, $a^{(+)}_{\mathbf{k},\sigma}(a_{\mathbf{k},\sigma})$ — оператор рождения (уничтожения) электрона в t_0-зоне, $\mathbf{k}$ — вектор квазиимпульса, $\sigma(= \pm 1)$ — спиновый индекс, $\varepsilon_{\mathbf{k},\sigma} = \varepsilon^{(\text{LDA})}_{\mathbf{k}} + \sigma h^{(z)}$, $h^{(z)}$ — z-проекция однородного магнитного поля ($\mathbf{h}$), выраженного в единицах два магнетона Бора, $\varepsilon^{(\text{LDA})}_{\mathbf{k}}$ — электронный спектр d-электронов в t_0-орбитальном состоянии, рассчитанный в LDA+U+SO − приближении;

$$\sigma \mathscr{H}_{\text{int}} = (U_{\text{Fe}} - U_{\text{Co}}) \sum_{\nu} \delta p_{\nu} \sum_{\sigma} \langle n_{\sigma} \rangle_0 \delta n_{\nu}/2$$
$$- \sum_{\nu} \Big(U_{\text{Fe}}(1 - p_{\nu}) + U_{\text{Co}} p_{\nu} \Big) \Big[(S^{(z)}_{\nu})^2 - (\delta n_{\nu})^2/4 \Big] \tag{2}$$

— поправка, включающая в себя флуктуации электронной плотности, которые обусловлены межэлектронными корреляциями и различием параметров хаббардовского взаимодействия на узлах, занятых атомами кобальта или железа (U_{Co} и U_{Fe} — соответственно); $\delta p_{\mathbf{v}} = p_{\mathbf{v}} - p$, p — концентрация атомов кобальта; $p_{\mathbf{v}}(p^2_{\mathbf{v}} = p_{\mathbf{v}})$ — проекционный оператор, который может принимать значения 0 на узле, занятом железом, и 1, если узел занят кобальтом; $n_{\mathbf{v},\sigma} = a^+_{\mathbf{v},\sigma} a_{\mathbf{v},\sigma}$, $S^{(z)}_{\nu} = \sum_{\sigma} \sigma n_{\nu,\sigma}/2$, $\delta n_{\nu} = n_{\nu} - \sum_{\sigma} \langle n_{\sigma} \rangle_0$, $n_{\nu} = \sum_{\sigma} n_{\nu,\sigma}$, $\langle n_{\nu,\sigma} \rangle_0 = \langle n_{\sigma} \rangle_0$ — числа заполнения спиновых d-состояний на узле в приближениях LDA+U+SO.

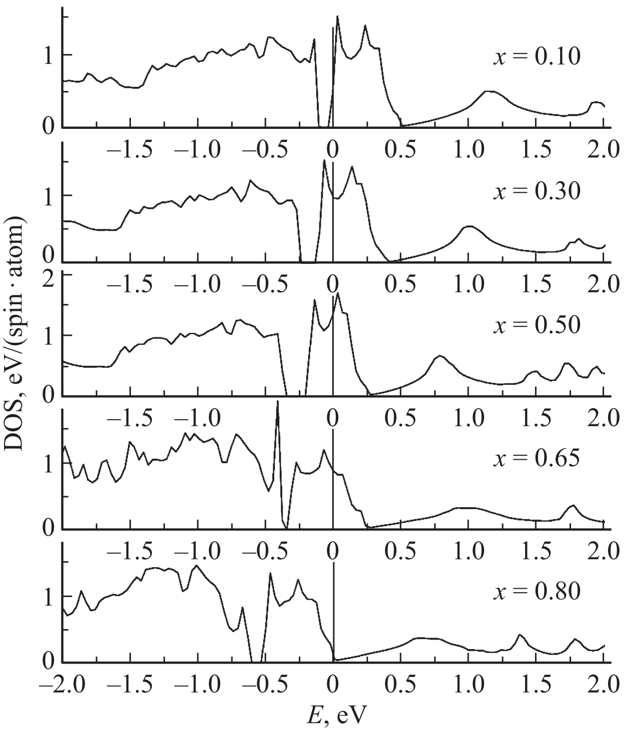

Рис. 1. Плотность электронных состояний сплавов $Fe_{1-x}Co_xSi$ с различной концентрацией кобальта (x). Положение уровня Ферми совпадает с началом отсчета энергии. Параметры хаббардовского взаимодействия задавались в приближении виртуального кристалла: $U = (1 - x)U_{\text{Fe}} + xU_{\text{Co}}$, $U_{\text{Co}} = 2.4\,\text{eV}$, $U_{\text{Fe}} = 1.2\,\text{eV}$, x — концентрация кобальта.

Для того чтобы описать ферромагнитное геликоидальное упорядочение, выражение для исходного гамильтониана (2) необходимо дополнить малой поправкой, которая описывает энергию ДМ-взаимодействия. При этом, в силу релятивистской малости ограничимся учетом ДМ-взаимодействия в приближении среднего поля

$$\mathscr{H} \to \mathscr{H} - \sum_{\mathbf{q} \pm \mathbf{q}_0} \mathbf{h}^{[D]}_{\mathbf{q}} \mathbf{S}_{-\mathbf{q}}. \tag{3}$$

Здесь: $\mathbf{h}_{\mathbf{q}_0} = \big[\mathbf{M}_{\mathbf{q}_0} \times \mathbf{d}_{\mathbf{q}_0}\big]$ — среднее поле Дзялошинского; $\mathbf{d}_{\mathbf{q}_0} = i d \mathbf{q}_0$, $d = (1 - x) d_{\text{Fe}} + x d_{\text{Co}}$ —- постоянная Дзялошинского−Мория для сплавов $Fe_{1-x}Co_xSi$, а d_{Fe} и d_{Co} — постоянные Дзялошинского−Мория для железа и кобальта соответственно; $\mathbf{M}_{\mathbf{q}_0}(= \langle \mathbf{S}_{\mathbf{q}_0} \rangle)$ — вектор неоднородной намагниченности на векторе $\mathbf{q}_0$.

Статистическую сумму рассматриваемой системы электронов можно представить в виде:

$$Z(x, \mathbf{h_q}) = SpT_\tau$$

$$\times \exp\Big\{-\int\limits_0^{T^{-1}} d\tau\Big(H_0(x) + \delta\mathscr{H}_{\text{int}}(\tau) + \sum_{\mathbf{q}\neq 0, \pm\mathbf{q}_0} \mathbf{h_q}\mathbf{S}_{-\mathbf{q}}(\tau)\Big)\Big\},$$

где $\mathbf{h_q} = \mathbf{h}\delta_{\mathbf{q},0} + \mathbf{h}_\mathbf{q}^{(D)}$, τ — мацубаровское мнимое „время“, изменяющееся от 0 до T^{-1}, T_τ — оператор упорядочения по τ, $\mathbf{S}_q$ — Фурье-образ оператора спиновой плотности на узле $(\mathbf{S}_\nu(\tau) = \exp(-H_0\tau)\mathbf{S}_\nu \times \exp(H_0\tau))$, записанного в представлении взаимодействия; $\delta\mathscr{H}_{\text{int}})(\tau) = \exp(-H_0\tau)\delta\mathscr{H}_{\text{int}}\exp(H_0\tau)$. При этом, для восстановления вращательной инвариантности записи гамильтониана Хаббарда введем, аналогично [10,13], единичные по модулю вектора $\mathbf{e}_\nu(\tau)$, которые в момент мацубаровского „времени“ τ направлены вдоль оси квантования оператора спина на узле $\boldsymbol{\nu}$ $\mathbf{S}_\nu(\tau) = S_\nu^{(z)}(\tau)\mathbf{e}_\nu(\tau)$. В результате выражение для статистической суммы сводится к виду

$$Z\big(x, \mathbf{h}, \mathbf{h}_\mathbf{q}^{(D)}\big) = \int\limits_0^{4\pi} (d\Omega) SpT_\tau \exp\Bigg\{-H_0(x)/T$$

$$+ \int\limits_0^{T^{-1}} d\tau \sum_\nu (U_{\text{Fe}} - U_{\text{Co}})\delta p_\nu \sum_\sigma \langle n\rangle_\sigma \delta n_\nu(\tau)/2$$

$$- \sum_\nu (U_{\text{Fe}}(1-p_\nu) + U_{\text{Co}}p_\nu) \int\limits_0^{T^{-1}} d\tau \big[(\mathbf{e}_\nu(\tau)\mathbf{S}_\nu(\tau)/2)^2$$

$$- (\delta n_\nu(\tau)/2)^2\big] + \int\limits_0^{T^{-1}} d\tau \sum_\mathbf{q} \mathbf{h_q}\mathbf{S}_{-\mathbf{q}}(\tau)\Bigg\}, \tag{4}$$

где $(d\Omega) = \prod_\nu d\Omega_\nu$, $d\Omega_\nu$ — элемент телесного угла направлений единичного вектора $\mathbf{e}_\nu(\tau)$, $\nu = (\nu, \tau)$.

Далее для того чтобы свести многочастичные взаимодействия в (4) (которые соответствуют квадратичным слагаемым по оператору спиновой и зарядовой плотности) к взаимодействию электронов с флуктуирующими обменными (ξ) и зарядовыми (η) полями, используем процедуру преобразований Стратоновича–Хаббарда (см., например, [13]). Тогда выполняя замену переменных интегрирования: $\xi_q \to \xi_q - \mathbf{h}_q/c$, получим

$$Z(x, \mathbf{h_q}) = \int (d\xi d\eta)(d\Omega)$$

$$\times \exp\Big\{-\sum_q |\xi_q - \mathbf{h_q}/c|^2 - \sum_q |\eta_q|^2\Big\} Z(x, \xi_q, \rho_q), \tag{5}$$

где

$$Z(x, \xi, \rho) = SpT_\tau \exp\big(-T^{-1}H_0(x) - T^{-1}\tilde{\mathscr{H}}_{\text{eff}}\big),$$

$$(d\xi d\eta) = d\xi_0 d\eta_0 \prod_{q\neq 0, j=1,2} d\xi_q^{(j)} d\eta_q^{(j)}$$

(индекс j нумерует реальную и мнимую части стохастических ξ- и η-полей),

$$\tilde{\mathscr{H}}_{\text{eff}} = 2\sum_q \mathbf{S}_q \xi_{-\mathbf{q}} + i\sum_q n_q \rho_{-\mathbf{q}}/2, \tag{6}$$

$$\xi_{-q} = c\big(\xi_{-q}\mathbf{e}_{-q} + (2U)^{-1}(U_{\text{Co}} - U_{\text{Fe}})\sum_\nu \delta p_\nu \xi_\nu e^{i\mathbf{q}\nu}\big),$$

$$\rho_{-\mathbf{q}} = c\Big(\eta_{-q} - (2U)^{-1}(U_{\text{Co}} - U_{\text{Fe}})\sum_\nu \delta\rho_\nu \sum_\sigma \langle n_\sigma\rangle_0 e^{iq\nu}/4\Big),$$

$$c = (UT)^{1/2}, \qquad U = (1-x)U_{\text{Fe}} + xU_{\text{Co}}.$$

Отметим, что в исследуемых квазибинарных сплавах зарядовое упорядочение является невозможным, а флуктуации зарядовой плотности ведут к большим флуктуациям энергии, и, следовательно, являются маловероятными. Поэтому, при расчете $Z(x, \xi, \rho)$, слагаемыми, пропорциональными ρ_q с $q \neq 0$, в эффективном гамильтониане $\tilde{\mathscr{H}}_{\text{eff}}$ можно пренебречь.

Исследуя условия максимума статистической суммы, можно получить уравнения магнитного состояния как для области дальнего, так и ближнего магнитного порядка. В рассматриваемой задаче о фазовых переходах в киральных магнетиках с аномально большими периодами магнитной структуры, квантово-статистическое вычисление выражения для функционала свободной энергии $Z(x, \xi, \rho)$ выполняется в приближения однородных локальных полей [13].

Однако для исследования возникающих в исследуемой системе фазовых переходов, целесообразно рассмотреть выражение для функционала свободной энергии, которое в условиях отсутствия спин-флуктуационных перенормировок электронных энергий сводится к функционалу Гинзбурга–Ландау–Бразовского (см. [9] и ссылки в ней), описывающего фазовые первого и второго рода.

3. Функционал свободной энергии

Для определения функционала свободной энергии электронно-спиновой системы, учтем его связь со статистической суммой, определяемую известным соотношением

$$F = -T\ln Z(\mathbf{h}_q). \tag{7}$$

Вычисление функциональных интегралов в (5) осуществляется в приближении седловой точки

$$\partial\ln Z(\boldsymbol{\xi}_q, \rho_q.\langle n_\sigma\rangle_0)/\partial\big(\mathrm{Re}\,\xi_\mathbf{q}^{(\gamma)}\big) = 2\mathrm{Re}\,\big(\xi_\mathbf{q}^{(\gamma)} - h_\mathbf{q}^{(\gamma)}/c\big),$$

$$\partial\ln Z(\boldsymbol{\xi}_q, \rho_q.\langle n_\sigma\rangle_0)/\partial(\mathrm{Re}\,\eta_q) = 2\mathrm{Re}\,\eta_{-q},$$

$$\partial\ln Z(\xi_q, \rho_q.\langle n_\sigma\rangle_0)/\partial\big(\mathrm{Im}\,\xi_\mathbf{q}^{(\gamma)}\big) = 2\mathrm{Im}\,\big(\xi_\mathbf{q}^{(\gamma)} - \mathbf{h}_\mathbf{q}^{(\gamma)}/c\big),$$

$$\partial\ln Z(\xi_q, \rho_q.\langle n_\sigma\rangle_0)/\partial(\mathrm{Im}\,\eta_q) = 2\mathrm{Im}\,\eta_{-q},$$

$$\partial\ln Z(\xi_q, \rho_q.\langle n_\sigma\rangle_0)/\partial|\xi_q^{(\gamma)}| = 2|\xi^{(\gamma)_q}| - 1/|\xi_q^{(\gamma)}|,$$

по переменным $\eta_0 \equiv \mathrm{Re}\,\eta_0$ $(\mathrm{Im}\,\eta_0 = 0)$, $\mathrm{Re}\,\eta_q$ и $\mathrm{Im}\,\eta_q$ с $q \neq 0$, $\xi_0^{(\gamma)} \equiv \mathrm{Re}\,\xi_0^{(\gamma)}$ $(\mathrm{Im}\,\xi_0^{(\gamma)} = 0)$, $\mathrm{Re}\,\xi_\mathbf{q}^{(\gamma)}$ и $\mathrm{Im}\,\xi_\mathbf{q}^{(\gamma)}$

с $\mathbf{q} \neq 0$, $|\xi_q^{(\gamma)}|$ с $q = (\mathbf{q}, \omega_{2n})$ при $\omega_{2n} \neq 0$. При этом можно показать (см. [13]), что получаемые перевальные значения обменных полей связаны с Фурье-образами локальной намагниченности и спиновыми корреляторами соотношениями: $\xi_{\mathbf{q}}^{(\gamma)} = Tc^{-1}M_{\mathbf{q}}^{(\gamma)} + U^{-1}h_{\mathbf{q}}^{(\gamma)}$ и, $|\xi_q^{(\gamma)}|^2 = 2^{-1}(\langle T_\tau |S_q^{(\gamma)}|^2\rangle + 1)$, $\gamma = (x, y, z)$. Тогда, после выполнения в (5) квантово-статистического шпурирования, выражение для свободной энергии рассматриваемых сильно взаимодействующих магнитной и электронной подсистем при конечных температурах запишется в виде

$$F = F_{mag} + F_{el} + F_{fl}, \tag{8}$$

где сильно связанные между собой киральные спиновая и электронная подсистемы с ДМ взаимодействием описываются слагаемыми

$$\begin{aligned} F_{mag}/U = &\sum_{\mathbf{q}} \big(1 - U\chi^{\perp}\big)|\mathbf{M}_{\mathbf{q}}|^2 + \sum_{\mathbf{q}} X(\mathbf{q}, 0)|\mathbf{M}_{\mathbf{q}}|^2 \\ &+ \kappa \sum_{\mathbf{q}_1 \neq \mathbf{q}_2, \mathbf{q}_3 \neq \mathbf{q}_4} (\mathbf{M}_{\mathbf{q}_1}\mathbf{M}_{\mathbf{q}_2})(\mathbf{M}_{\mathbf{q}_3}\mathbf{M}_{\mathbf{q}_4})\delta_{\mathbf{q}_1+\mathbf{q}_2+\mathbf{q}_3+\mathbf{q}_4;0} \\ &- U^{-1}\sum_{\mathbf{q}} \mathbf{h}_{\mathbf{q}}\mathbf{M}_{\mathbf{q}}, \end{aligned} \tag{9a}$$

$$\begin{aligned} F_{el}/U = &\sum_{\mathbf{q}} \Big(U \sum_{\mathbf{q}} \chi^{\perp}|\mathbf{M}_{\mathbf{q}}|^2 + \sum_{\alpha(=\pm 1)} \int g_\alpha(\varepsilon, x, M) \\ &\times \ln\big(1 + \exp T^{-1}(\mu - \varepsilon)\big)d\varepsilon\Big), \end{aligned} \tag{9b}$$

соответственно, а флуктуационный вклад описывается выражением

$$\begin{aligned} F_{fl} = &\sum_{\mathbf{q}} \int_0^\infty \mathrm{cth}(\omega/2T) \\ &\times \mathrm{Im}\,\ln\big(D^{-1} + 2\kappa|M_{\mathbf{q},\gamma}|^2 + X(\mathbf{q}, \omega)\big)d\omega. \end{aligned} \tag{9c}$$

Здесь, $g_\alpha(\varepsilon, x, m) = g^{(0)}(\varepsilon + \alpha Um, x)$, $g^{(0)}(\varepsilon, x)$ — LDA+U+SO-плотность электронных d-состояний (DOS) твердых растворов $Fe_{1-x}Co_xSi$, $\mathbf{M}_{\mathbf{q}}$ — Фурье локальная намагниченность электронов выражается в единицах $2\mu_B$,

$$\begin{aligned} D^{-1} = &1 - U\chi_\perp(m) \\ &+ \big(1 + x(1-x)U^{-1}(U_{\mathrm{Co}} - U_{\mathrm{Fe}})\big)\kappa\big(\langle \mathbf{m}^2\rangle\big)/3 \end{aligned} \tag{10}$$

— фактор обменного усиления однородной магнитной восприимчивости;

$$\kappa = (U/m^2)[\chi_\perp(m) - \chi_\parallel(m)] \tag{11}$$

— коэффициент межмодовой;

$$\chi_\parallel = 2\big(\sum_{\alpha=\pm 1} g_\alpha(\varepsilon, x, \mu)\big)^{-1} \prod_{\alpha=-\pm 1} g_\alpha(\varepsilon, x, m)$$

и

$$\chi_\perp = (2Um)^{-1}\Delta n,$$

причем

$$\Delta n = \sum_{\alpha=\pm 1} \alpha \int_{-\infty}^{\infty} g_\alpha(\varepsilon, x, m) f(\varepsilon - \mu) d\varepsilon;$$

$f(\varepsilon - \mu)$ — функция Ферми–Дирака;

$$m^2 = N_0^{-1}\sum_\nu \mathbf{M}_\nu^2 + \langle \mathbf{m}^2\rangle_x + \langle \mathbf{m}^2\rangle \tag{12}$$

— среднеквадратический магнитный момент, приходящийся на узел, включающий в себя средние квадраты амплитуд локальной намагниченности $\big(N_0^{-1}\sum_\nu \mathbf{M}_\nu^2\big)$, концентрационных и термодинамических флуктуаций спиновой плотности:

$$\langle \mathbf{m}^2\rangle_x = U^{-1}(U_{\mathrm{Co}} - U_{\mathrm{Fe}})N_0^{-1}\sum_\nu (\delta p_\nu \mathbf{M}_\nu)^2$$

и

$$\langle \mathbf{m}^2\rangle = (T/U) \sum_{\mathbf{q}, \gamma, \omega_{2n}(\neq 0)} |\xi_q^{(\gamma)}|^2.$$

Причем можно использовать перевальное уравнение относительно $|\xi_q^{(\gamma)}|^2$ (определяющее квадрат амплитуды динамических спиновых флуктуаций):

$$\begin{aligned} 2\big|\xi_q^{(\gamma)}\big|^2\Big(&D^{-1} + 2\kappa|M_{\mathbf{q}_0}^{(\gamma)}|^2 + 2\kappa x(1-x)U^{-1}(U_{\mathrm{Co}} - U_{\mathrm{Fe}}) \\ &\times \Big(\big|M_{\mathbf{q}_0}^{(\gamma)}\big|^2 + \big(M_0^{(\gamma)}\big)^2\Big) + X_q\Big) = 1/2. \end{aligned}$$

Отметим, что при записи выражение для статистической суммы электронной системы с гамильтонианом (1) вычислялось в приближении однородных локальных полей, в котором пространственно-временные неоднородности спиновой системы, учтены в вершинных частях второго порядка, сводящихся к обобщенной паулиевской восприимчивости. Необходимость такого учета связана с тем, что это позволяет учесть аномально сильную $\mathbf{q}$-зависимости фактора стонеровского усиления при фазовых переходах в зонных ферромагнетиках. При этом использовалась модель функции Линдхарда (см., например, [13]):

$$\begin{aligned} X(\mathbf{q}, \omega) &= U\big(\chi^{(0)}(0, 0) - \chi^{(0)}(\mathbf{q}, \omega)\big) \\ &= \big(A\mathbf{q}^2 - iC\omega\theta(\omega_0 - \omega)/|\mathbf{q}|\big), \end{aligned} \tag{13}$$

где $|\mathbf{q}|$ — в единицах $2k_F$, параметры A и C выражаются через значения DOS и ее производных на энергии Ферми [13] при нормальном давлении, $\omega_0 = 2V_F k_F$, V_F — скорость на поверхности Ферми.

Химический потенциал определяется уравнением электронейтральности, вытекающим из условий перевала по зарядовым полям

$$x = \sum_\alpha \int f(\varepsilon - \mu)\big(g_\alpha(\varepsilon, x, m) + g^{(sp)}(\varepsilon)\big)d\varepsilon. \tag{14}$$

4. Уравнение магнитного состояния

Из условий минимума свободной энергии (5) по однородной и неоднородной намагниченности, получаем уравнения магнитного состояния для локальной и неоднородной намагниченностей

$$M_{\mathbf{q}}^{(\gamma)}\Big(D^{-1}+\kappa x(1-x)U^{-1}(U_{\mathrm{Co}}-U_{\mathrm{Fe}})\sum_{\mathbf{q}}\big|M_{\mathbf{q}}^{(\gamma)}\big|^2$$

$$+X(\mathbf{q},0)\Big)+\kappa M_{-\mathbf{q}}^{(\gamma)}(\mathbf{M}_{\mathbf{q}})^2(1-\delta_{q,0})\approx h_{\mathbf{q},\gamma}/U, \quad (15)$$

где $\mathbf{M}_{\mathbf{q}_0}(=\mathbf{M}^*_{-\mathbf{q}_0})=2^{-1}\big(\mathbf{i}M_{\mathbf{q}_0}^{(x)}+\mathbf{j}M_{\mathbf{q}_0}^{(y)}+\mathbf{k}M_{\mathbf{q}_0}^{(z)}\big)$, $\mathbf{i},\mathbf{j}$ и $\mathbf{k}$ — орты декартовой системы координат.

В рассматриваемом случае неупорядоченных сплавов имеем два типа решений уравнения магнитного состояния. Когда параметры межмодового взаимодействия ($\kappa>0$) и ДМ-взаимодействия положительны, а фактор обменного усиления $D^{-1}<-3d|\mathbf{q}_0|/2$, решения уравнения магнитного состояния (15) соответствуют ферромагнитному геликоиду, в котором вектор амплитуды геликоидальной структуры фиксирован, а его пространственное вращение описывается левой гелимагнитной спиралью

$$\mathbf{M}_\nu=\mathbf{i}M_{|\mathbf{q}_0|}^{(x)}\cos(\mathbf{q}_0\boldsymbol{\nu})+\mathbf{j}M_{|\mathbf{q}_0|}^{(y)}\sin(\mathbf{q}_0\boldsymbol{\nu}).$$

Таким образом, для области дальнего магнитного порядка имеем[1].

1. При условиях: $\kappa>0$, $d>0$ и $D^{-1}<-3d|\mathbf{q}_0|/2$ — решения отвечают спиновой спирали левой киральности:

$$M_{\mathbf{q}_0}^{(x)}=M_S,\quad M_{\mathbf{q}_0}^{(y)}=\mathrm{sgn}(\mathbf{q}_0)iM_S,\quad M_{\pm\mathbf{q}_0}^{(s)}=0,\quad \mathbf{M}_0=\chi\mathbf{h}. \quad (16a)$$

2. При условиях, когда параметр межмодового взаимодействия оказывается отрицательным: $\kappa<0$, а $d>0$ и $D^{-1}<-3d|\mathbf{q}_0|/2$, решение уравнения (15) описывается правой гелимагнитной спиралью ($\mathbf{M}_\nu=\mathbf{i}M_{|\mathbf{q}_0|}^{(x)}\sin(\mathbf{q}_0\boldsymbol{\nu})+\mathbf{j}M_{|\mathbf{q}_0|}^{(y)}\cos(\mathbf{q}_0\boldsymbol{\nu})$) и реализуется правая магнитная киральность:

$$M_{\mathbf{q}_0}^{(x)}=\mathrm{sgn}(\mathbf{q}_0)iM_S,\quad M_{\mathbf{q}_0}^{(y)}=M_S,\quad M_{\pm\mathbf{q}_0}^{(z)}=0,\quad \mathbf{M}_0=\chi\mathbf{h}. \quad (16b)$$

При этом средний модуль локальной неоднородной намагниченности $M_S=N_0^{-1}\sum_\nu M_\nu^{(\gamma)}$ определяется уравнением

$$M_S=\Big(2|\kappa|\big(1+x(1-x)U^{-1}(U_{\mathrm{Co}}-U_{\mathrm{Fe}})\big)\Big)^{-1/2}$$

$$\times\Big(\big(D^{-1}+\kappa x(1-x)U^{-1}(U_{\mathrm{Co}}-U_{\mathrm{Fe}})\mathbf{M}_0^2$$

$$+X(\mathbf{q}_0,0)\big)^2-(d|\mathbf{q}_0|/U)^2\Big)^{1/4}. \quad (17)$$

[1] При смене знака d, описанные условия реализации левой или правой магнитной киральности меняются на противоположные.

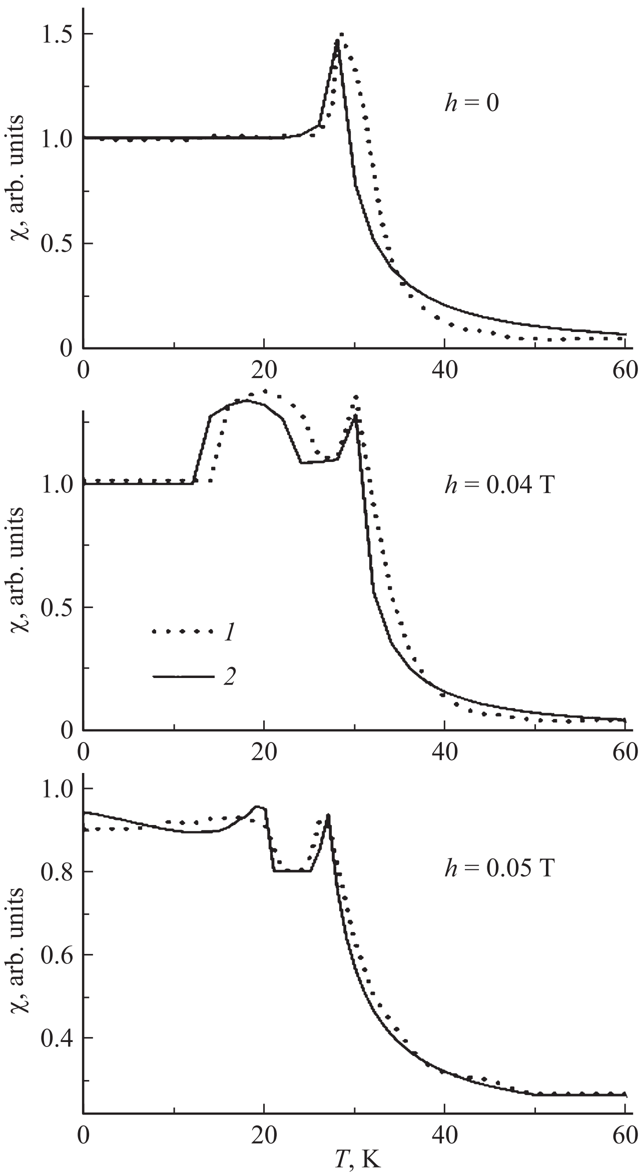

Рис. 2. Температурная зависимость магнитной восприимчивости сплава $Fe_{0.8}Co_{0.2}Si$ при разных значениях внешнего магнитного поля. *1* — экспериментальные данные [9], *2* — расчет в настоящей работе. Параметр $A=1/12$; параметр $C=1.3$.

Из (15) следует возможность затянутого по температуре фазового перехода при $\kappa=0$ и $D^{-1}=-3d|\mathbf{q}_0|/2$ (в точке T_C). При этом в возникающей области ближнего геликоидального порядка вплоть до температуры T_S, определяемой из условия $D^{-1}(T_S)=0$, сохраняется локальная намагниченность. Согласно (17)

$$T_S^2=T_C^2+\left(\frac{U_{\mathrm{Co}}^{1/2}-U_{\mathrm{Fe}}^{1/2}}{2U^{1/2}}\right)^2\frac{d^2}{UA}x(1-x),$$

причем $D^{-1}(T_C)=-3d|\mathbf{q}_0|/2$.

Аналогично [14] можно показать, что решения для флуктуаций спирали справедливы в области ферромаг-

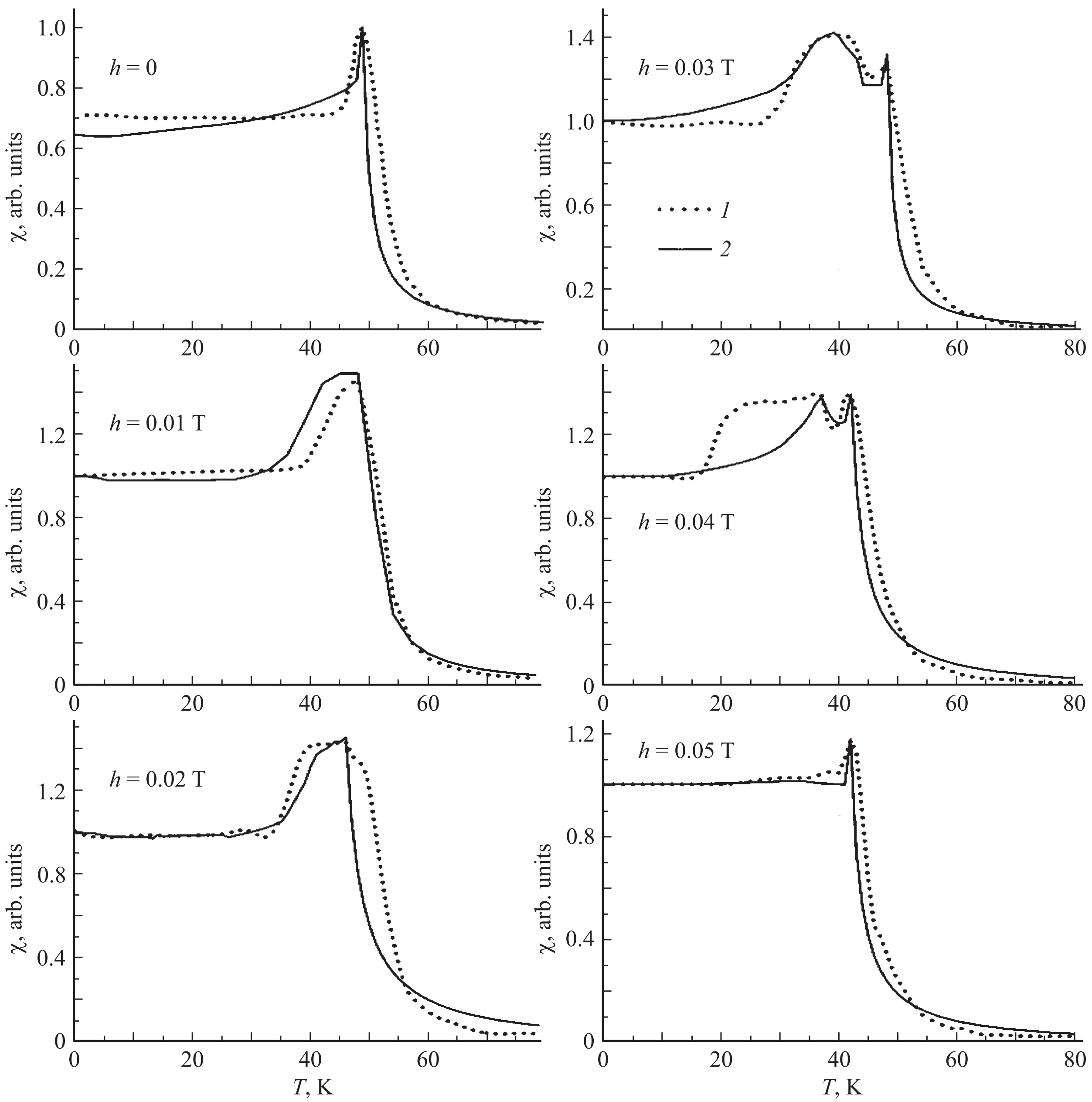

Рис. 3. Температурная зависимость магнитной восприимчивости сплава $Fe_{0.7}Co_{0.3}Si$ при разных значениях внешнего магнитного поля. *1* — экспериментальные данные [16], *2* — расчет в настоящей работе. Параметр $A = 1/12$; параметр $C = 0.95$. Уменьшение параметра C $\left(\sim \sqrt{m^*/m_0}\right)$ с увеличением концентрации x, связано с уменьшением эффективной массы электронов (m^*) по мере удаления от запрещенной зоны.

нитных спиновых корреляций, радиус которых описывается выражением

$$R_C = k_{\mathrm{F}}^{-1} A^{1/2}\Big(|\kappa|\big(|\mathbf{M}_{|\mathbf{q}_0|}|^2 + \langle m^2\rangle\big)\Big)^{1/2}.$$

Температура исчезновения решений, описывающих геликоидальный дальний порядок, соответствует температуре максимума однородной магнитной восприимчивости, которая согласно уравнениям (15) имеет вид

$$\chi = 2U^{-1}\Big[\big(X(\mathbf{q}_0, 0) + \kappa\big(|\mathbf{M}_{|\mathbf{q}_0|}|^2 + \langle m^2\rangle\big)\big)^{-1} - 1\Big]. \quad (18)$$

При этом для значений внешнего однородного магнитного поля, определяемых неравенством

$$h^{(z)}(1 + M_S) > d|\mathbf{q}_0|M_S/(4|\kappa|),$$

решения уравнений (15) относительно локальной намагниченности соответствуют скирмионной микроструктуре

$$M_\nu^{(x)} = M_S \cos(\mathbf{q}_0'\nu + \varphi) \quad \text{и} \quad M_\nu^{(y)} = M_S \sin(\mathbf{q}_0'\nu + \varphi), \quad (19a)$$

$$M_{\nu}^{(z)} = |M_{\mathbf{q}_0'}^{(z)}| \cos(\mathbf{q}_0'\nu + \varphi) + \chi h^{(z)}, \qquad (19b)$$

$$|M_{\mathbf{q}_0'}^{(z)}|^2 = \left(M_0^{(z)} + h^{(z)}/U\right)^2 - \left[d|\mathbf{q}_0|M_S/(4U|\kappa|)\right]^2, \quad (19c)$$

где из-за исчезновения ферромагнитной оси квантования волновой вектор $\mathbf{q}_0'$ фиксирован только по модулю: $|\mathbf{q}_0'| \equiv |\mathbf{q}_0|$, а фаза φ меняется стохастически. В области ферромагнитных корреляций, значения фазы φ оказываются фиксированными в пределах радиуса корреляций: $R_C \sim \chi^{1/2}$. Полученные решения описывают скирмионные состояния, которым соответствуют изменяющиеся на замкнутой траектории фазы Берри и амплитуды намагниченности. Изменение модуля намагниченности связано с нарушением условия квазигомеополярности, возникающего при повороте волнового вектора спиновой сверхструктуры.

Модуль волнового вектора геликоидального упорядочения $\mathbf{q}_0$ определяется условием максимума для модуля вектора амплитуды неоднородной намагниченности. В модели Линдхарда для паулиевской восприимчивости, имеем:

$$|\mathbf{q}_0| \approx d/2UA.$$

5. Анализ эксперимента в модели DOS $Fe_{1-x}Co_xSi$

Для численного анализа полученных выражений были использованы плотности электронных состояний, рассчитанные в методе LDA+U+SO при фиксированных значениях $x = 0.05$, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.65, 0.7 и 0.8 [10]. При этом ранее в [10] не было учтено, что согласно структурным данным [3] при $x \geq 0.2$ наблюдается изменение знака кристаллографической (атомной) киральности, при котором положения атомов металла и кремния меняются местами. Однако проведенные расчеты, с учетом изменения кристаллографической киральности не привели к сколько-нибудь заметному изменению DOS. Соответствующие результаты представлены на рис. 1. При этом видим, что при $0.2 \leq x < 0.65$ энергия Ферми располагается в области локального минимума DOS (рис. 1). Кроме того, согласно полученным результатам, DOS всех рассматриваемых составов $Fe_{1-x}Co_xSi$ ($x \geq 0$) состоит из двух подзон, разделенных энергетической щелью, а подзона, в которой находится уровень Ферми, формируется синглетными t_{0g}-электронными состояниями.

Используя (11,14) и результаты LDA+U+SO-расчетов можно показать, что при $x = 0.2$ возникает смена знака κ, а в области концентраций с $0.2 \leq x < 0.65$ — резкое усиление концентрационных флуктуаций в области низких температур и тепловых флуктуаций в области магнитного фазового перехода. Действительно, используя (12,13), получаем выражения для среднеквадратических флуктуаций спиновой плотности

$$\langle m^2 \rangle_x = x(1-x)U^{-1}(U_{\mathrm{Co}} - U_{\mathrm{Fe}})(M_S^2 + \mathbf{M}_0^2),$$

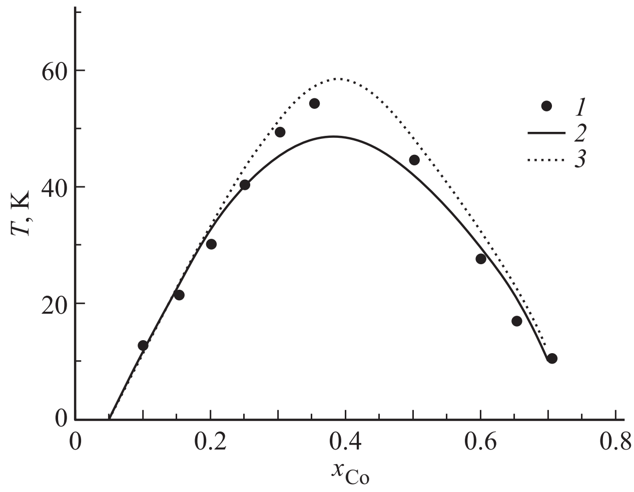

Рис. 4. Концентрационная зависимость характерных температур сплавов $Fe_{1-x}Co_xSi$: *1* экспериментальные данные по T_S [3]; *2* — критическая температура T_C, рассчитанная в настоящей работе; *3* — температура T_S, полученная в настоящей работе.

$$\langle m^2 \rangle_T = (3/4)C(T/U)^2$$
$$\times \left\{ \left(D^{-1} + 2\kappa M_S^2 + 2\kappa U^{-2}(U\mathbf{M}_0 + \mathbf{h})^2\right)^2 + A^2/2 \right\}^{-1},$$

где значения параметров функции Линдхарда: A и C, можно определить из сопоставления результатов расчетов магнитной восприимчивости (18) с экспериментальными данными (рис. 2, 3) при $\mathbf{h} = 0$. Значения параметров Дзялошинского–Мория, использованные при расчетах, были заимствованы из работы [15].

Учет концентрационных флуктуаций приводит к решениям уравнения магнитного состояния (16) описывающий изменение знака спиновой киральности в области геликоидального ферромагнитного порядка при $x = 0.2$. Геликоидальный ферромагнетизм с правой спиновой киральностью (16) реализуется в области температур меньших температуры Кюри–Нееля при значениях концентрации кобальта: $0.2 \leq x < 0.65$.

Поскольку смена знака κ при температуре равной T_C, согласно (17), не сопровождается исчезновением локального магнитного момента, постольку магнитные фазовых переходы в интервале концентраций $0.2 \leq x < 0.65$ оказываются растянутыми по температуре. При этом в интервале температур от $T_C(x)$ до $T_S(x)$ возникает область геликоидального ближнего порядка с ненулевой локальной намагниченностью (19). Эта область, возникающая между кривыми концентрационных зависимостей $T_C(x)$ и $T_S(x)$, приведена на рис. 4. При $x = 0.65$ параметр d становится равным нулю [3], согласно (15) реализуется переход ферромагнетик–парамагнетик с формированием в парамагнитной области температур ферромагнитного ближнего порядка.

В концентрационных областях: $0.05 < x < 0.2$ и $0.65 \leq x < 0.8$, согласно (15), имеет место темпера-

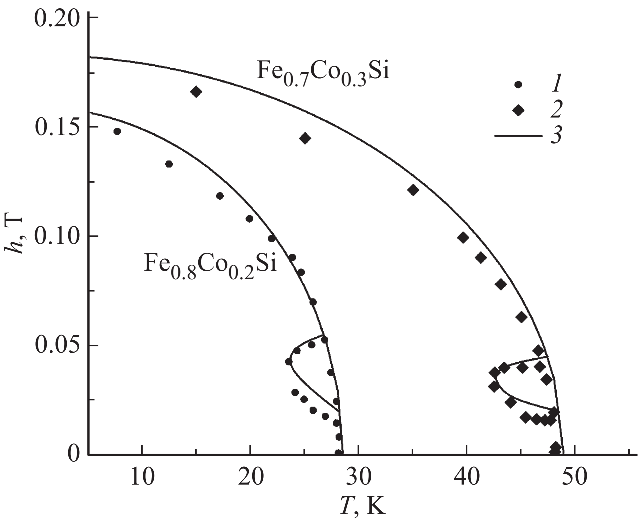

Рис. 5. Фазовая диаграмма сплавов $Fe_{1-x}Co_xSi$ с $x = 0.2$, 0.3: *1* — экспериментальные данные [17]; *2* — экспериментальные данные [16]; *3* — расчет в настоящей работе.

турный фазовый переход второго рода геликоидальный ферромагнетик−парамагнетик, при $T_C(= T_S)$.

Кроме того, мы получаем, что для составов $0.20 \leq x < 0.65$ в интервале температур $T_C(x) < T < T_S(x)$ при ненулевом значении однородного внешнего магнитного поля (направленного вдоль оси $0z$: $h^{(z)} \equiv h$): $h(1 + M_S) > d|\mathbf{q}_0|M_S/(4|\kappa|)$ на фазовых $(h{-}T)$-диаграммах формируются скирмионные „карманы“. Примеры таких фазовых диаграмм представлены на рис. 5.

Границы (h_1 и h_2) этого интервала полей определяются уравнением: $h(1 + M_S(h)) = d|\mathbf{q}_0|M_S(h)/(4|\kappa(h)|)$ и отвечают возникновению спиновых конических структур. За температурными границами области существования скирмионной фазы, согласно (15)−(19) реализуются флуктуации спирали, которые наблюдаются при нейтронографических исследованиях [3,17].

6. Заключение

В настоящей работе показано, что в киральных ферромагнетиках на основе квазибинарных сплавов переходных металлов, концентрационные флуктуации магнитных моментов, приводят к концентрационным превращениям, при которых возможна смена знака параметра мода−мода. При этом из уравнений магнитного состояния следует, что при этом возникает концентрационный переход порядок-порядок, сопровождаемый сменой знака спиной киральности. Согласно закону сохранения топологического заряда это означает изменение кристаллографической киральности. Как следует из эксперимента такое изменение должно сопровождаться заполнением частных позиций занимаемых (при $x < 0.2$) кремнием, атомами металла. И наоборот заполнение позиций атомов металл, атомами кремния. Используя гамильтониан Хаббарда, расширенный учетом различия параметров внутриатомного взаимодействия для железа и кобальта, рассмотрены основные особенности концентрационно-температурных зависимостей магнитных свойств киральных ферромагнетиков $Fe_{1-x}Co_xSi$ с кристаллической структурой B20. Полученные температурные зависимости магнитной восприимчивости при различных концентрациях согласуются с экспериментальными данными в области магнитного фазового перехода первого и второго рода (см. рис. 2, 3). При этом получено, что во внешнем магнитном поле возникает провал на температурных зависимостях магнитной восприимчивости, а уравнение магнитного состояния имеет скирмионные решения. Расчеты описывают возникновения скирмионных фаз на $h{-}T$-диаграммах и указывают на то, что скирмионные состояния возникают в интервале от 0.2 до 0.65 концентраций моносилицида кобальта в $Fe_{1-x}Co_xSi$.

При $x = 0.65$ параметр мода-мода становится равным нулю, причем как указано в [3], ДМ-взаимодействие исчезает. Поскольку причины резкого обнуления параметра ДМ-взаимодействия окончательно не выяснены, остается открытым вопрос о природе геликоидального порядка при $x > 0.65$.

Финансирование работы

Результаты были получены в рамках задания министерства образования и науки Российской Федерации FEUZ-2020-0020.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

[1] J. Beille, J. Voiron, F. Towfiq, M. Roth, Z.Y. Zhang. J. Phys. F **11**, 2153 (1981).
[2] С.В. Григорьев, В.А. Дядькин, С.В. Малеев, D. Menzel, J. Schoenes, D. Lamago, Е.В. Москвин, H. Eckerlebe. ФТТ **52**, 852 (2010).
[3] S.-A. Siegfried, E.V. Altynbaev, N.M. Chubova, V. Dyadkin, D. Chernyshov, E.V. Moskvin, D. Menzel, A. Heinemann, A. Schreyer, S.V. Grigoriev. Phys. Rev. B **91**, 184406 (2015).
[4] J. Gayles, F. Freimuth, T. Schena, G. Lani, P. Mavropoulos, R. Duine, S. Blugel, J. Sinova, Y. Mokrousov. arXiv:1503.04842v1 [cond-mat.mtrl-sci].
[5] А.А. Повзнер, А.Г. Волков, Т.М. Нуретдинов. ФТТ **62**, 776 (2020).
[6] Y. Onose, N. Takeshita, C. Terakura, H. Takagi, Y. Tokura. Phys. Rev. B **72**, 224431 (2005).
[7] E. Altynbaev, S.-A. Siegfried, E. Moskvin, D. Menzel, C. Dewhurst, A. Heinemann, A. Feoktystov, L. Fomicheva, A. Tsvyashchenko, S. Grigoriev. Phys. Rev. B **94**, 174403 (2016).
[8] G.J. Li, E.K. Liu, H.G. Zhang, Y.J. Zhang, J.L. Chen, W.H. Wang, H.W. Zhang, G.H. Wu, S.Y. Yu. arXiv:1211.6815v1 [cond-mat.mtrl-sci].

[9] A. Bauer, M. Garst, C. Pfleiderer. Phys. Rev. B **93**, 235144 (2016).
[10] А.А. Повзнер, А.Г. Волков, Т.А. Ноговицына, С.А. Бессонов. ФТТ **62**, 71 (2020).
[11] И.Е. Дзялошинский, П.С. Кондратенко. ЖЭТФ **70**, 1987 (1976). [I.E. Dzyaloshinskii, P.S. Kondratenko, Sov. Phys. JETP **43**, 1036 (1976)].
[12] J. Hubbard. Proc. Roy. Soc. A **276**, 238 (1963).
[13] T. Moriya. Spin Fluctuations in Itinerant Electron Magnetism, Springer-Verlag, Berlin (1985).
[14] А.А. Повзнер, А.Г. Волков, Т.М. Нуретдинов, Т.А. Ноговицына. ФТТ **60**, 1882 (2018).
[15] А.А. Повзнер, А.Г. Волков, Т.А. Ноговицына. ФТТ **60**, 227 (2018).
[16] T.Y. Ou-Yang, G.J. Shu, C.D. Hu, F.C. Chou. J. Appl. Phys. **117**, 123903 (2015).
[17] L.J. Bannenberg, K. Kakurai, F. Qian, E. Lelievre-Berna, C.D. Dewhurst, Y. Onose, Y. Endoh, Y. Tokura, C. Pappas. Phys. Rev. B **94**, 104406 (2016).

Редактор Ю.Э. Китаев