

Влияние нестехиометрии на магнитные свойства сплавов $\text{CeFe}_2 : \text{Mn}$ В. М. Зайнуллина^{*+1}), М. А. Коротин^{+ 1})^{*}Институт химии твердого тела Уральского отделения РАН, 620990 Екатеринбург, Россия⁺Институт физики металлов им. М. Н. Михеева Уральского отделения РАН, 620108 Екатеринбург, Россия

Поступила в редакцию 26 мая 2022 г.

После переработки 2 июня 2022 г.

Принята к публикации 2 июня 2022 г.

Неожиданными являются экспериментальные зависимости спонтанного магнитного момента на $3d$ -атом от концентрации примеси для легированных сплавов $\text{CeFe}_2 : \text{Mn}$. Расчетным методом когерентного потенциала изучены концентрационные зависимости спинового магнитного момента $3d$ -оболочки эффективного узла Fe, $\mu(3d\text{-Fe}^{\text{eff}})$, кубических фаз Лавеса $\text{Ce}_{1-\alpha}\text{Fe}_{2-\beta-x}\text{Mn}_x$. Показано, что уменьшению $\mu(3d\text{-Fe}^{\text{eff}})$ способствует лишь наличие вакансий в подрешетке Fe (β). Наличие примесных атомов Mn в узлах Fe (x) и вакансий в узлах Ce (α), наоборот, ведет к росту $\mu(3d\text{-Fe}^{\text{eff}})$. Предложены составы с определенным набором и соотношением концентраций вакансий и примеси Mn, позволившие впервые описать экспериментальные тенденции аномального изменения $\mu(3d\text{-Fe}^{\text{eff}})$ в $\text{CeFe}_2 : \text{Mn}$.

DOI: 10.31857/S1234567822140063, EDN: iyjlat

1. Введение. Особое место среди кубических (С15) фаз Лавеса $R\text{Fe}_2$ занимает ферромагнитная фаза CeFe_2 с аномально низкими значениями температуры Кюри $T_C = 230$ К, магнитострикции и эффективного магнитного момента $\mu_{\text{eff}} = 2.3 \mu_B/\text{f.u.}$ [1–4] в сравнении, например, с соединениями LuFe_2 ($T_C = 610$ К, $\mu_{\text{eff}} = 2.93 \mu_B/\text{f.u.}$) и YFe_2 ($T_C = 545$ К, $\mu_{\text{eff}} = 2.90 \mu_B/\text{f.u.}$). Абсолютные величины магнитного момента на атомах Ce $0.15 \mu_B$, на атомах Fe 1.20 – $1.32 \mu_B$, направления магнитных моментов на атомах Ce и Fe противоположны [1, 2].

Фаза Лавеса CeFe_2 кристаллизуется в кубическую структуру типа MgCu_2 (пространственная группа $N = 227$, $Fd\text{-}3m$, $Z = 8$, $a = 7.305 \text{ \AA}$ [2]), в которой атомы Ce размещаются в позициях $8(a)$ и атомы Fe – в позициях $16(d)$. Атомы Fe образуют каркас из Fe_4 тетраэдров, соединенных между собой вершинами. Атомы Ce заполняют пустые позиции между Fe_4 тетраэдрами. Каждый атом Fe имеет необычное ближайшее окружение из 6 атомов Fe с длиной связи $l(\text{Fe-Fe}) = 2.58 \text{ \AA}$ и 6 атомов Ce с длиной связи $l(\text{Ce-Fe}) = 3.028 \text{ \AA}$. Расстояние между ближайшими атомами Ce $l(\text{Ce-Ce}) = 3.163 \text{ \AA}$.

2. Постановка задачи. Замещение $3d$ -переходного или редкоземельного (РЗЭ) элемента в $R\text{Fe}_2$ атомом $3d$ -элемента и дефицит атомов Fe и РЗЭ (вакансии в позиции атомов) изменяет магнитные свойства сплавов в широких пределах. Так, в недавно синтезированных легированных образцах $\text{CeFe}_2 : \text{Mn}$

обнаружено необычное нелинейное понижение величины спинового магнитного момента $3d$ -оболочки эффективного узла Fe, $\mu(3d\text{-Fe}^{\text{eff}})$, в пределах области гомогенности $0 \leq x \leq 0.5$. Известно, что в соединениях $R\text{Mn}_2$ с РЗЭ начала лантаноидного ряда величина магнитного момента на атомах Mn достигает значений 2.0 – $3.0 \mu_B$ [4], в то время как в CeFe_2 магнитный момент на атомах Fe почти в два раза меньше [1, 2]. Наивные представления о том, что при наличии Mn (конфигурация d^7) с большим числом неспаренных электронов, чем у Fe (конфигурация d^8), магнитный момент легированного сплава $\text{CeFe}_2 : \text{Mn}$ должен расти, оказываются несостоятельными. Более того, наблюдаемые в эксперименте [2] концентрационные зависимости $\mu(3d\text{-Fe}^{\text{eff}})$ для двух серий образцов $\text{CeFe}_2 : \text{Mn}$ имеют нелинейный характер, а для второй серии дополнительно наблюдается резкий провал в значении $\mu(3d\text{-Fe}^{\text{eff}})$ при $x \sim 0.25$. Одной из возможных причин необычного изменения $\mu(3d\text{-Fe}^{\text{eff}})$ может быть структурный и/или магнитный переход. Другой – присутствие в легированных Mn сериях образцов дополнительных собственных атомных дефектов структуры – вакансий в подрешетке Fe или Ce.

Первая причина менее вероятна, поскольку экспериментально установлена только кубическая фаза с неупорядоченным распределением атомов Mn в первой серии $\text{CeFe}_{2-x}\text{Mn}_x$ и во второй серии CeFe_2Mn_x сплавов при $x \leq 0.5$ [2]. Для первой серии сплавов замещения наблюдается практически линейная зависимость параметра кубической решетки от concentra-

¹veronika@ihim.uran.ru; michael.korotin@imp.uran.ru

Таблица 1. Вычисленные потенциальные параметры ΔV и разность энергий магнитного расщепления E_H (эВ). LSDA расчет

Атомный дефект	$\Delta V(s)$	$\Delta V(p)$	$\Delta V(d)$	$\Delta V(f)$	$E_H(s)$	$E_H(p)$	$E_H(d)$	$E_H(f)$
Вакансия в узле Ce	-22.431	-25.500	31.447	64.069	0.025	0.007	0.086	0.097
Вакансия в узле Fe	-2.888	3.418	51.171		0.534	0.424	1.188	
Примесь Mn в узле Fe	1.528	-0.064	0.588		0.204	0.045	0.210	

ции Mn. Для второй серии сплавов установлено экстремальное понижение параметра решетки для состава $x \sim 0.25$. Авторы [2] интерпретируют данный эффект, предполагая появление вакансий или атомов Mn в подрешетке Ce. Возможный магнитный переход в эксперименте не обнаружен.

Таким образом, вторая причина – присутствие собственных атомарных дефектов – нам представляется более вероятной. Косвенным указанием на это являются имеющиеся в литературе экспериментальные данные о наличии вакансий в подрешетке Tb до $\gamma \leq 0.04$ в кубической фазе Лавеса состава $Tb_{1-\gamma}Ni_2Mn$ [5].

Экспериментально установленные концентрационные зависимости магнитных свойств $CeFe_2:Mn$ нуждаются в теоретической интерпретации. Это можно сделать на основе первопринципных зонных расчетов. Существуют два противоречивых результата расчета магнитных свойств Mn в узле Fe для $CeFe_2:Mn$, оба получены в приближении сверхъядерки в рамках различных зонных подходов. С одной точки зрения [7], магнитный момент на d -оболочке примесного атома Mn уменьшается по сравнению с магнитным моментом Fe, с другой [8] – увеличивается. Расчеты для данных сплавов, содержащих одновременно как примесь Mn, так и вакансии, до настоящего времени отсутствуют.

3. Метод расчета. Наиболее подходящим инструментом для изучения электронных и магнитных свойств нестехиометрических и легированных твердофазных соединений с неупорядоченным распределением примесей замещения в рамках зонных расчетов является метод когерентного потенциала (КП) [9]. Используемая в работе версия метода КП [10] позволяет изучать электронную структуру твердофазных соединений, легированных одной или несколькими примесями и вакансиями одновременно, при любых концентрациях неупорядоченных примесей и вакансий. Пример применения данного метода для решения подобных задач – [11].

Расчетная схема КП предполагает самосогласованное нахождение когерентного потенциала, описывающего эффективную среду, содержащую примеси (вакансии). Исходными данными для расчетов методом КП являются гамильтониан беспримесной систе-

мы $H_0(k)$ и потенциальные параметры ΔV для s -, p -, d - и f -состояний, описывающие влияние одиночного “примесного” атома на состояния “собственного” атома, замещаемого примесью. Гамильтониан $H_0(k)$ был получен в `tb-lmto-asa` расчетах [12] для кубической ячейки $CeFe_2$ с экспериментальными параметрами, взятыми из работы [2]. Величины ΔV (табл. 1) определялись как разность центров s -, p -, d - и f -зон примеси (вакансии) и наиболее удаленного от примеси атома Fe или Ce, вычисленную в 8-кратной сверхъядерке $CeFe_2$. Базисный набор `lmto` функций включал валентные $6s$ -, $6p$ -, $5d$ -, $4f$ -орбитали Ce; $4s$ -, $4p$ -, $3d$ -орбитали Fe и $1s$ -орбитали пустых сфер, заполняющих пустоты в кристаллической решетке $CeFe_2$. Радиусы маффин-тин сфер были выбраны 2.5, 2.2 и 0.81–1.33 а.е. для Ce, Fe и пустых сфер разных типов соответственно. В магнитных расчетах для обменно-корреляционного потенциала использовали приближение локальной спиновой плотности (LSDA). В работах [13, 14] показано, что LSDA приближение лучше описывает экспериментальный спектр $CeFe_2$, чем LSDA + U подход, учитывающий корреляции явным образом. Интегрирование по зоне Бриллюэна (ЗБ) в процессе самосогласования выполнялось для 145 k точек в неприводимой части зоны Бриллюэна из 4096 k точек на полную ЗБ. Самосогласование по полной энергии проводилось до значений менее чем 10^{-5} Ry. Вычисленные величины магнитных моментов, $\mu_{calc}(Fe3d) = 1.297 \mu_B$, $\mu_{calc}(Ce4f) = -0.258 \mu_B$ в нелегированном $CeFe_2$ близки к экспериментальным значениям, $\mu_{exp}(Fe3d) = 1.32 \mu_B$ [2] и $1.20 \mu_B$ [1], $\mu_{exp}(Ce4f) = -0.15 \mu_B$ [1]. Вычисленная в приближении LSDA плотность электронных состояний (положение основных максимумов $Fe3d$ - и $Ce4f$ -подзон) стехиометрического $CeFe_2$ хорошо описывает экспериментальный спектр [13].

4. Модельные сплавы. Расчеты модельных составов с одним и несколькими типами атомных дефектов одновременно были выполнены для интервала концентраций дефектов от 0.05 до 0.50. Составы с одним типом дефекта содержали вакансии в подрешетке Ce с концентрацией α ; вакансии в узлах Fe с концентрацией β ; и атомы Mn в подрешетке Fe с концентрацией x . В случае многокомпонентного легирования изучены разные наборы и соотношения кон-

центраций атомов Mn в узле Fe и вакансий в обеих подрешетках CeFe_2 . Результаты расчетов величины $\mu(3d\text{-Fe}^{\text{eff}})$ от состава $\text{Ce}_{1-\alpha}\text{Fe}_{2-\beta-x}\text{Mn}_x$ в приближении метода КП приведены на рис. 1–4.

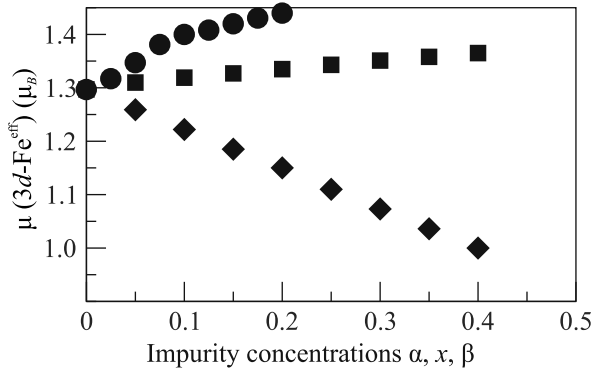


Рис. 1. Концентрационные зависимости вычисленных спиновых моментов $3d$ -оболочки эффективного узла Fe, $\mu(3d\text{-Fe}^{\text{eff}})$, в неупорядоченных фазах с одним типом дефекта: $\text{Ce}_{1-\alpha}\text{Fe}_2$ (кружки), $\text{CeFe}_{2-x}\text{Mn}_x$ (квадраты) и $\text{CeFe}_{2-\beta}$ (ромбы)

На рисунке 1 показаны вычисленные концентрационные зависимости $\mu(3d\text{-Fe}^{\text{eff}})$ для модельных составов $\text{Ce}_{1-\alpha}\text{Fe}_2$, $\text{CeFe}_{2-x}\text{Mn}_x$ и $\text{CeFe}_{2-\beta}$ с одним типом дефекта. С увеличением концентрации вакансий в подрешетке Ce для составов $\text{Ce}_{1-\alpha}\text{Fe}_2$ наблюдается резкое, на $0.15 \mu_B$, повышение величины $\mu(3d\text{-Fe}^{\text{eff}})$ в интервале концентраций вакансий в подрешетке Ce $0 \leq \alpha \leq 0.2$. При легировании CeFe_2 по подрешетке Fe атомами Mn обнаружен более плавный, на $0.07 \mu_B$, линейный рост величины $\mu(3d\text{-Fe}^{\text{eff}})$ от состава фаз $\text{CeFe}_{2-x}\text{Mn}_x$ ($0 \leq x \leq 0.4$). Только в дефицитных по Fe составах $\text{CeFe}_{2-\beta}$ наблюдается тенденция понижения величины $\mu(3d\text{-Fe}^{\text{eff}})$ от концентрации вакансий в узле Fe. Величина $\mu(3d\text{-Fe}^{\text{eff}})$ понижается более чем на $0.3 \mu_B$ в ряду фаз от CeFe_2 до $\text{CeFe}_{1.6}$ и имеет линейный характер.

Практически линейные зависимости вычисленных величин $\mu(3d\text{-Fe}^{\text{eff}})$ от состава модельных фаз $\text{CeFe}_{2-\beta-x}\text{Mn}_x$ при одновременном легировании узла Fe как Mn, так и вакансиями, представлены на рис. 2. Для простоты были зафиксированы отношения концентраций вакансий и примесных атомов Mn как $\beta = x/2$ и $\beta = x$. Увеличение концентрации вакансий β в $\text{CeFe}_{2-\beta-x}\text{Mn}_x$ при $\beta = x$ в сравнении с составами при $\beta = x/2$ приводит к более резкому понижению величин $\mu(3d\text{-Fe}^{\text{eff}})$.

Итак, расчет модельных сплавов показывает, что 1) вакансии в узлах Ce и примесь Mn в узлах Fe увеличивают значения $\mu(3d\text{-Fe}^{\text{eff}})$ с ростом концентрации дефектов, причем влияние вакансии в узлах Ce существенно больше; 2) только вакансии в узле

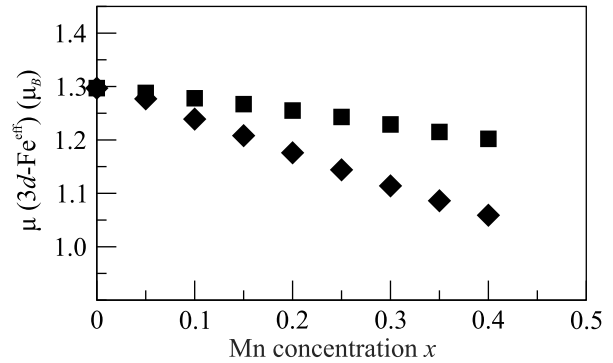


Рис. 2. Вычисленные концентрационные зависимости $\mu(3d\text{-Fe}^{\text{eff}})$ в неупорядоченных фазах $\text{CeFe}_{2-\beta-x}\text{Mn}_x$ с двумя типами дефектов одновременно с фиксированным соотношением $\beta = x/2$ (квадраты) и $\beta = x$ (ромбы)

Fe приводят к понижению $\mu(3d\text{-Fe}^{\text{eff}})$ при увеличении концентрации дефектов; это понижение по абсолютной величине больше, чем повышение при легировании Mn; 3) одновременное наличие вакансий и примесных атомов Mn в узле Fe понижает значение $\mu(3d\text{-Fe}^{\text{eff}})$, причем тем больше, чем больше относительное содержание вакансий β по сравнению с x . Все полученные зависимости имеют линейный характер. Однако из результатов расчетов модельных сплавов становится ясным, каким образом возможна интерпретация экспериментальных данных.

5. Реальные сплавы. Экспериментальные концентрационные зависимости $\mu(3d\text{-Fe}^{\text{eff}})$ нелинейны. Для воспроизведения нелинейной зависимости первой серии экспериментальных образцов были выполнены расчеты составов $\text{CeFe}_{2-\beta-x}\text{Mn}_x$ при росте отношения β/x с увеличением x . Результаты представлены на рис. 3 в сравнении с экспериментом [2]. Результаты расчета демонстрируют, что экспериментальная тенденция понижения $\mu(3d\text{-Fe}^{\text{eff}})$ первой серии синтезированных образцов определяется одновременным присутствием вакансий и примесных атомов Mn в подрешетке Fe и ускоренным ростом концентрации вакансий по сравнению с ростом концентрации примеси Mn.

Описание аномального поведения $\mu(3d\text{-Fe}^{\text{eff}})$ второй экспериментальной серии образцов возможно при учете дополнительных вакансий в подрешетке Ce (рис. 4). Резкий провал в значении $\mu(3d\text{-Fe}^{\text{eff}})$ при $x = 0.25$ можно связать с максимально высокими значениями соотношений β/x и α/x в присутствии вакансий одновременно в двух подрешетках $\text{Ce}_{1-\alpha}\text{Fe}_{2-\beta-x}\text{Mn}_x$.

Представленные расчеты были выполнены для неизменной постоянной решетки, соответствующей

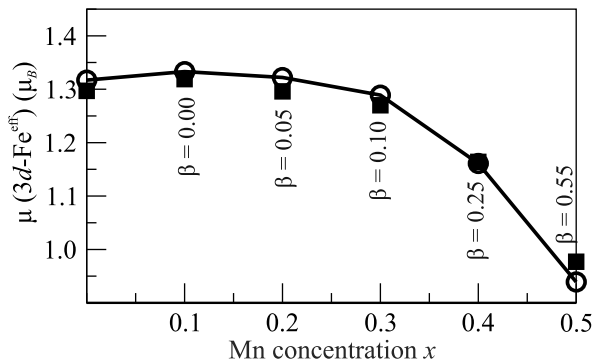


Рис. 3. Вычисленные концентрационные зависимости $\mu(3d\text{-Fe}^{\text{eff}})$ в неупорядоченных фазах $\text{CeFe}_{2-\beta-x}\text{Mn}_x$ с ростом соотношения β/x (квадраты). Экспериментальные зависимости [2] для первой серии синтезированных образцов показаны открытыми кружками

нелегированному CeFe_2 . В эксперименте постоянная решетки для двух серий синтезированных образцов изменяется от $a = 7.305 \text{ \AA}$ до $a = 7.326 \text{ \AA}$ [2]. Эти изменения, учтенные в тестовом расчете, привели к слабому уменьшению магнитного момента на ионах Fe. При этом установленные для постоянной решетки $a = 7.305 \text{ \AA}$ концентрационные тенденции сохраняются, становясь более пологими. Поэтому все выводы настоящего исследования остаются неизменными.

Еще одним из упрощений, принятых в данной работе, было предположение о коллинеарном магнетизме на всем рассмотренном интервале концентраций Mn, что не подразумевало явного учета спин-орбитального взаимодействия. Однако существуют экспериментальные свидетельства [2] о том, что при $x \geq 0.3$ магнитная структура $\text{CeFe}_2:\text{Mn}$ становится неколлинеарной. Возможно, что при $x \geq 0.3$ появляются дополнительные физические механизмы, влияющие на объяснение обсуждаемых зависимостей.

6. Заключение. Методом когерентного потенциала выполнены расчеты магнитных свойств неупорядоченных моно- и комплексно легированных фаз $\text{Ce}_{1-\alpha}\text{Fe}_{2-\beta-x}\text{Mn}_x$ в широкой области гомогенности $0 \leq x \leq 0.5$. Установлены практически линейные концентрационные зависимости $\mu(3d\text{-Fe}^{\text{eff}})$ монолегированных составов от нестехиометрии в подрешетках Fe и Ce и примеси Mn в подрешетке Fe. Только в составах, дефицитных по атомам Fe, величина $\mu(3d\text{-Fe}^{\text{eff}})$ уменьшается. Показано, что тенденция нелинейного понижения величины $\mu(3d\text{-Fe}^{\text{eff}})$ первой серии синтезированных составов $\text{CeFe}_{2-\beta-x}\text{Mn}_x$ связана с одновременным присутствием вакансий и атомов Mn в подрешетке Fe и ростом отношения β/x при увеличении x . Аномально низкое значение $\mu(3d\text{-Fe}^{\text{eff}})$ при $x = 0.25$ второй серии нестехиометрических со-

ставов можно объяснить максимальной концентрацией вакансий одновременно как в узлах Fe, так и в узлах Ce, в фазах состава $\text{Ce}_{1-\alpha}\text{Fe}_{2-\beta-x}\text{Mn}_x$.

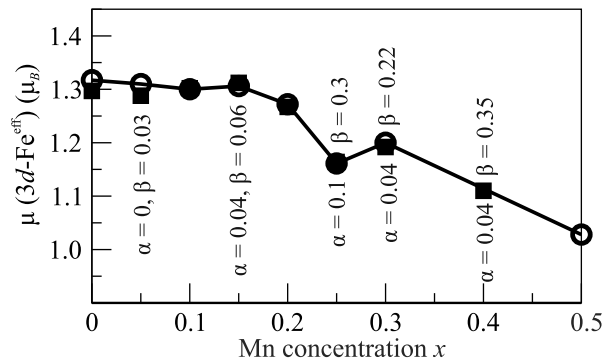


Рис. 4. Вычисленные концентрационные зависимости $\mu(3d\text{-Fe}^{\text{eff}})$ в неупорядоченных фазах $\text{Ce}_{1-\alpha}\text{Fe}_{2-\beta-x}\text{Mn}_x$ при вариациях β/x и α/x (квадраты). Экспериментальные зависимости [2] для второй серии синтезированных образцов показаны открытыми кружками

Авторы благодарят Н. В. Мушникову за полезные обсуждения и критические замечания.

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки России (тема 0320-2021-0004, # AAAA-A19-119031890028-0 и тема “Электрон”, # 122021000039-4).

1. L. Paolasini, B. Ouladdiaf, N. Bernhoeft, J.-P. Sanchez, P. Vulliet, G. H. Lander, and P. Canfield, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 057201 (2003).
2. S. P. Naumov, N. V. Mushnikov, P. B. Terentev, V. S. Gaviko, N. M. Kleinerman, V. R. Galakhov, K. Kuepper, and F. G. Vagizov, *J. Alloys Comp.* **854**, 156982 (2021).
3. S. P. Naumov, N. V. Mushnikov, P. B. Terentev, V. S. Gaviko, N. M. Kleinerman, and N. V. Nikolaeva, *Phys. Metals Metallogr.* **120**, 1373 (2019).
4. Г. А. Политова, А. Б. Михайлова, М. А. Ганин, Г. С. Бурханов, *Физика и механика материалов* **43**, 30 (2020).
5. K. Yoshimura and Y. Y. Nakamura, *J. Magn. Magn. Mater.* **40**, 55 (1983).
6. J. L. Wang, C. Marquina, M. R. Ibarra, and G. H. Wu, *Phys. Rev. B* **73**, 094436 (2006).
7. P. K. Khowash, *Phys. Rev. B* **43**, 6170 (1991).
8. R. Das, G. P. Das, and S. K. Srivastava, *J. Phys. D* **49**, 165004 (2016).
9. P. Soven, *Phys. Rev.* **156**, 809 (1967).
10. M. A. Korotin, N. A. Skorikov, and A. O. Anokhin, *Phys. B* **526**, 14 (2017).

11. V. M. Zainullina and M. A. Korotin, Письма в ЖЭТФ **114**, 346 (2021).
12. O. K. Andersen and O. Jepsen, Phys. Rev. Lett. **53**, 2571 (1984).
13. T. Konishi, K. Morikawa, K. Kobayashi, T. Mizokawa, A. Fujimori, K. Mamiya, F. Iga, H. Kawanaka, Y. Nishihara, A. Delin, and O. Eriksson, Phys. Rev. B **62**, 14304 (2000).
14. V. N. Antonov, L. V. Bekenov, and A. N. Yaresko, Adv. Condens. Matter Phys. **2011**, 298928 (2011).