

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

УДК 537.611.44

СВЯЗЬ МАГНЕТИЗМА СПЛАВОВ 3d-МЕТАЛЛОВ С ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРОЙ В ТЕОРИИ СТОНЕРА И В ДТСФ

© 2024 г. Н. Б. Мельников^{а, *}, А. С. Гуленко^а, Б. И. Резерв^б^а Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы, Москва, 119991 Россия^б Институт физики металлов УрО РАН, ул. С. Ковалевской, 18, Екатеринбург, 620108 Россия

* e-mail: melnikov@cs.msu.ru

Поступила в редакцию 24.08.2023 г.

После доработки 24.09.2023 г.

Принята к публикации 04.10.2023 г.

Исследуется зависимость магнитных свойств: температуры Кюри, среднего и локального магнитных моментов — от типа кристаллической решетки и среднего числа d-электронов на атом. Проблема рассматривается в двух приближениях: без учета спиновых флуктуаций, в теории среднего поля Стонера, и с учетом спиновых флуктуаций, в динамической теории спиновых флуктуаций (ДТСФ). В ДТСФ получен аналог кривой Слэтера-Полинга для среднего магнитного момента при конечных температурах. Численные результаты в ДТСФ находятся в качественном согласии с экспериментом: магнитной фазовой диаграммой и зависимостью магнитного момента от концентрации в ферромагнитных сплавах.

Ключевые слова: электронная структура, магнитные свойства, спиновые флуктуации, ферромагнитные сплавы

DOI: 10.31857/S0015323024010085, EDN: ZQRSXA

1. ВВЕДЕНИЕ

Анализ взаимосвязи электронной структуры и магнитных свойств 3d-металлов при конечных температурах остается важной проблемой в теории и приложениях и имеет большое значение при изучении магнитных свойств сплавов (см., напр., [1–3]).

В большинстве первопринципных расчетов в металлах при конечных температурах нелокальными спиновыми корреляциями либо пренебрегают (см., напр., [4–6]), либо описывают их с помощью адиабатической спиновой динамики и эффективных гамильтонианов с классическими спинами (см., напр., [7, 8]). Одновременный учет квантового характера и нелокальности спиновых флуктуаций реализован пока лишь в динамической теории спиновых флуктуаций (ДТСФ) [9, 10]. Использование ДТСФ позволяет получить зависимость температуры Кюри сплава $\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x$ от концентрации x , которая хорошо согласуется с экспериментом [11].

В настоящей работе исследуется зависимость магнитных свойств: температуры Кюри T_c , среднего магнитного момента m_z и локального магнитного момента m_L — от типа кристаллической решетки и среднего числа d-электронов на атом N_e . Проводится сравнение результатов теории

Стонера и ДТСФ с экспериментом для бинарных сплавов $\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x$ [12–14] и $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x$ [15].

Изложение построено следующим образом. В разделе 2 кратко описана расчетная схема в ДТСФ. В разделе 3 приведены результаты и обсуждение. В разделе 4 сформулированы выводы, которые можно сделать на основе выполненных расчетов.

2. ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ

Основные идеи и обоснования приближений ДТСФ приведены в работах [9, 10, 16, 17]. Напомним, что в ДТСФ при фиксированной температуре T (в энергетических единицах) решается система нелинейных уравнений для средних квадратов флуктуаций обменного поля на узле

$$\langle \Delta V_\alpha^2 \rangle = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{q}} \frac{UT}{2N_d \lambda_{\mathbf{q}}^\alpha} \frac{2}{\pi} \arctan \frac{U \Phi_{\mathbf{q}}^\alpha \pi^2 T}{6N_d \lambda_{\mathbf{q}}^\alpha}, \quad (1)$$

где N — число узлов решетки в кристалле, N_d — число d-полос на атом и спин,

$$\lambda_{\mathbf{q}}^\alpha = 1 - U \chi_{\mathbf{q}}^\alpha(0), \quad \Phi_{\mathbf{q}}^\alpha = \left. \frac{d \text{Im} \chi_{\mathbf{q}}^\alpha(\epsilon)}{d\epsilon} \right|_{\epsilon=0}, \quad \alpha = x, z,$$

для среднего обменного поля

$$\langle V_z \rangle = -U s_z, \quad s_z = (n_\uparrow - n_\downarrow) / 2, \quad (2)$$

и химического потенциала μ ,

$$n_e = n_{\uparrow} + n_{\downarrow}, \quad (3)$$

где

$$n_{\sigma} = \frac{1}{\pi} \int \text{Im} g_{\sigma}(\varepsilon) f(\varepsilon) d\varepsilon \quad (4)$$

— число электронов с проекцией спина $\sigma = \uparrow, \downarrow$ или ± 1 , а n_e — полное число электронов (на атом и полосу). В приведенных соотношениях $\chi_q^{\alpha}(\varepsilon)$ — динамическая восприимчивость, $f(\varepsilon) = [\exp((\varepsilon - \mu) / T) + 1]^{-1}$ — функция Ферми,

$$g_{\sigma}(\varepsilon) = \int \frac{v(\varepsilon')}{\varepsilon - \sigma \langle V_z \rangle - \Delta \Sigma_{\sigma}(\varepsilon) - \varepsilon'} d\varepsilon' \quad (5)$$

— средняя одноузловая функция Грина, где $v(\varepsilon)$ — немагнитная плотность электронных состояний (ПЭС) на атом, полосу и спин, а $\Delta \Sigma_{\sigma}(\varepsilon)$ — флуктуационный вклад в собственно-энергетическую часть, вычисляемый по формуле

$$\Delta \Sigma_{\sigma}(\varepsilon) = \frac{g_{\sigma}(\varepsilon) \langle \Delta V_z^2 \rangle}{1 + 2\sigma \langle V_z \rangle g_{\sigma}(\varepsilon)} + 2g_{\sigma}(\varepsilon) \langle \Delta V_x^2 \rangle. \quad (6)$$

При $T=0$ средние квадраты флуктуаций $\langle \Delta V_{\alpha}^2 \rangle$ обращаются в нуль, и система переходит в систему уравнений теории среднего поля Стонера (2) и (3). Это дает возможность найти эффективную константу U по известному магнитному моменту $m(0) = 2\mu_B N_d s_z(0)$, после чего при $T \neq 0$ исходная система решается методом продолжения по параметру [18] относительно переменных $\langle \Delta V_x^2 \rangle$, $\langle \Delta V_z^2 \rangle$, $\langle V_z \rangle$ и μ . Вычисление температурной зависимости магнитных характеристик выполняется с помощью программы MAGPROP 3.0, которая является обновленной версией программы [19].

Решая систему уравнений ДТСФ (1)–(3) при фиксированной температуре, находим средний магнитный момент $m_z(T) = 2\mu_B N_d s_z(T)$ и локальный магнитный момент

$$m_L(T) / m_L(0) = \left[\left(\langle V_z(T) \rangle^2 + \langle (\Delta V)^2 \rangle \right) / \langle V_z(0) \rangle^2 \right]^{1/2}. \quad (7)$$

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Немагнитные ПЭС железа, кобальта и никеля вычислены в приближении локальной плотности методом Корринги-Кона-Ростокера с самосогласованным потенциалом [20]. Полученные ПЭС сглажены с помощью свертки с функцией Лоренца полуширины $\Gamma = 0.005W$ для удаления нефизических пиков в зонном расчете, который полностью игнорирует затухание

одноэлектронных состояний (подробнее см. [9, 10, 17]). ПЭС металлов, нормированные на одно d-состояние (на атом, полосу и спин), изображены на рис. 1. Соответствующие значения ширины полосы W , константы взаимодействия U и числа d-электронов на атом N_e приведены в таблице 1.

Критерий Стонера $Uv(\varepsilon_F) > 1$ предсказывает наличие ферромагнитного состояния при условии, что уровень Ферми находится не слишком далеко от основного пика ПЭС $v(\varepsilon)$. Чтобы выя-

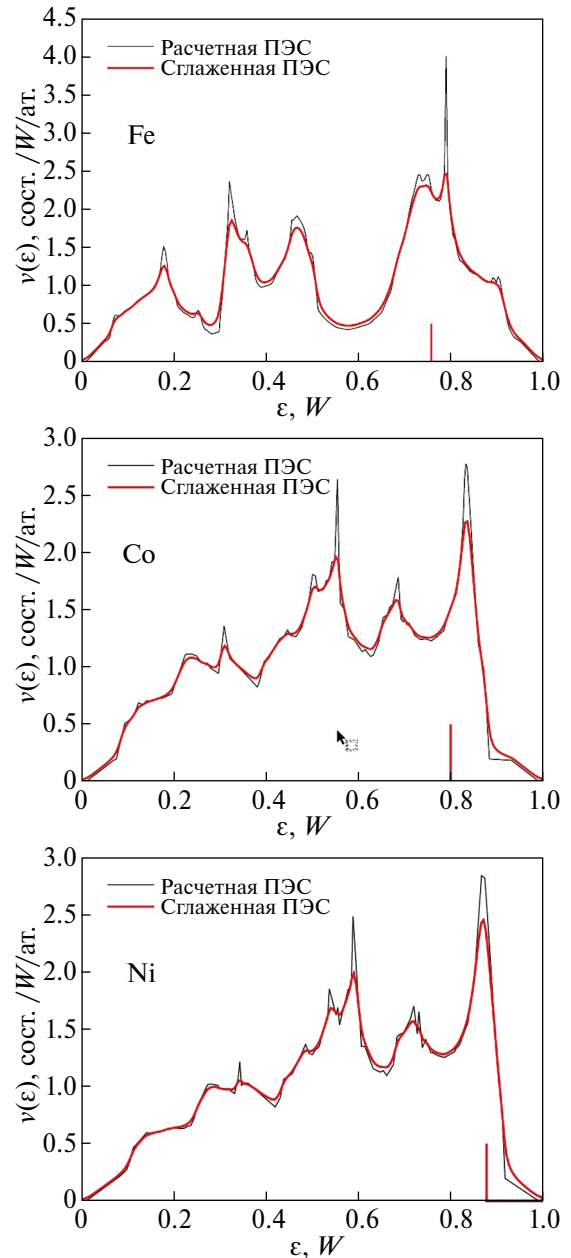


Рис. 1. ПЭС d-электронов железа, кобальта и никеля: исходная и сглаженная с помощью свертки с функцией Лоренца полуширины $\Gamma = 0.005W$. Энергии приведены в единицах ширины полосы (таблица 1). Вертикальной чертой обозначен уровень Ферми ε_F .

вить качественные особенности ферромагнетизма в сплавах 3d-металлов, мы фиксируем константу взаимодействия U и ПЭС металла $\nu(\epsilon)$ и варьируем число d-электронов на атом $N_e = N_d n_e$ (или, что то же самое, уровень Ферми ϵ_F) вблизи его значения для металла. Значение магнитного момента m_z при $T = 0$ получается из решения системы уравнений Стонера при фиксированном U (таблица 1). Значения m_z при $T = 0$, вычисленные нами при различных N_e для ПЭС железа, кобальта и никеля с помощью теории Стонера, ложатся на кривую Слэтера-Полинга (рис. 2). Как известно, кривая Слэтера-Полинга дает хорошее приближение для среднего магнитного момента в металлах и сплавах при $T = 0$ [14, 21, 22].

Таблица 1. Ширина полосы W , константа взаимодействия U и число d-электронов на атом N_e в ферромагнитных 3d-металлах

Металл	Fe	Co	Ni
W , эВ	7.27	7.35	6.01
U , W	0.73	0.82	0.85
N_e	7.43	8.47	9.35

Мы исследуем, как меняется кривая Слэтера-Полинга при *конечных* температурах. На рис. 3 приведены зависимости среднего магнитного момента m_z от числа d-электронов на атом N_e для ПЭС Fe, Co и Ni, рассчитанные в теории Стонера и в ДТСФ при различных значениях T . Максимум m_z отвечает основному пику ПЭС для каждого металла. Средний магнитный момент m_z убывает с увеличением T при каждом фиксированном N_e . Для удобства сравнения на каждом графике температура нормирована на расчетную температуру Кюри соответствующего металла. Как видно, область значений N_e , при которых сохраняется ферромагнитное упорядочение, в ДТСФ убывает намного быстрее, чем в теории Стонера (которая полностью игнорирует спиновые флуктуации). Особенно это заметно в Co и Ni. Кроме того, в отличие от теории Стонера, ДТСФ правильно предсказывает рост температуры Кюри при увеличении числа d-электронов на атом N_e для ПЭС Fe и Co и при уменьшении N_e для ПЭС Ni. Действительно, на рис. 3, справа, зеленая кривая, вычисленная в ДТСФ, находится правее вертикальной черты для ПЭС Fe и Co и левее для ПЭС Ni. Связано это с тем, что уровень Ферми находится левее основного пика ПЭС Fe и Co и правее основного пика ПЭС Ni (рис. 1).

На рис. 4 приведена зависимость температуры Кюри T_C от числа d-электронов на атом N_e для ПЭС железа, кобальта и никеля, полученная ва-

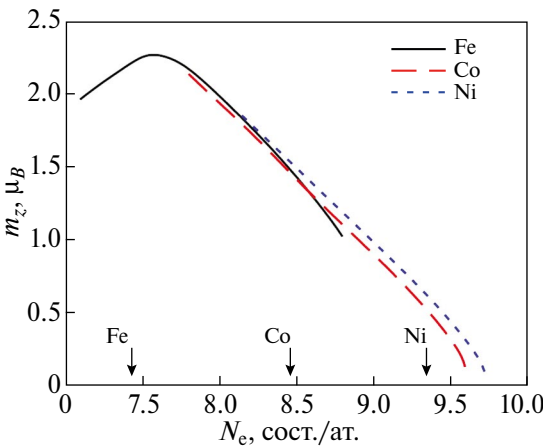


Рис. 2. Зависимость среднего магнитного момента m_z при $T = 0$ для ПЭС железа, кобальта и никеля от числа d-электронов на атом N_e в теории Стонера. Стрелками обозначены значения N_e железа, кобальта и никеля.

рьированием N_e как описано выше. В теории Стонера (рис. 4а) кривые $T_C(N_e)$ имеют лишь небольшие пики около 7.8 (Fe) и 8.8 (Co и Ni), которые отвечают положению уровня Ферми в окрестности основного пика ПЭС (см. рис. 1). В отличие от теории Стонера, в ДТСФ кривая $T_C(N_e)$ имеет ярко выраженный локальный максимум в окрестности основного пика ПЭС (рис. 4б). Такая же форма зависимости T_C от концентрации x наблюдается в эксперименте на магнитной фазовой диаграмме для сплавов $\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x$ [12, 13] и $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x$ [15]. Кроме того, в ДТСФ кривая $T_C(N_e)$ для ПЭС ОЦК железа резко отличается от кривых $T_C(N_e)$ для ПЭС ГЦК кобальта и никеля, которые близки между собой (рис. 4б). Аналогичное явление наблюдается в эксперименте на магнитной фазовой диаграмме сплавов $\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x$ и $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x$: кривые $T_C(x)$ образуют две различные ветви, отвечающие ОЦК и ГЦК-решеткам. При этом в нашем расчете на рис. 4б, как и в эксперименте для сплавов, значения T_C для ОЦК-фазы больше, чем для ГЦК.

Похожая ситуация наблюдается для кривой $m_z(N_e)$, вычисленной в ДТСФ при конечных температурах (рис. 5). Кривая $m_z(N_e)$ имеет ярко выраженный локальный максимум в окрестности основного пика ПЭС. Кроме того, кривая $m_z(N_e)$ для ПЭС ОЦК железа резко отличается от кривых для ПЭС ГЦК кобальта и никеля, которые близки между собой. Аналогичная зависимость наблюдается в экспериментальных кривых $m_z(N_e)$ для сплавов $\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x$ [12] и $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x$ [15]: кривые зависимости m_z от концентрации x образуют две различные ветви, отвечающие ОЦК и ГЦК-решеткам. При этом значения m_z на рис. 5, как и для сплавов, для ОЦК-фазы больше, чем для ГЦК. Наконец, отметим, что кри-

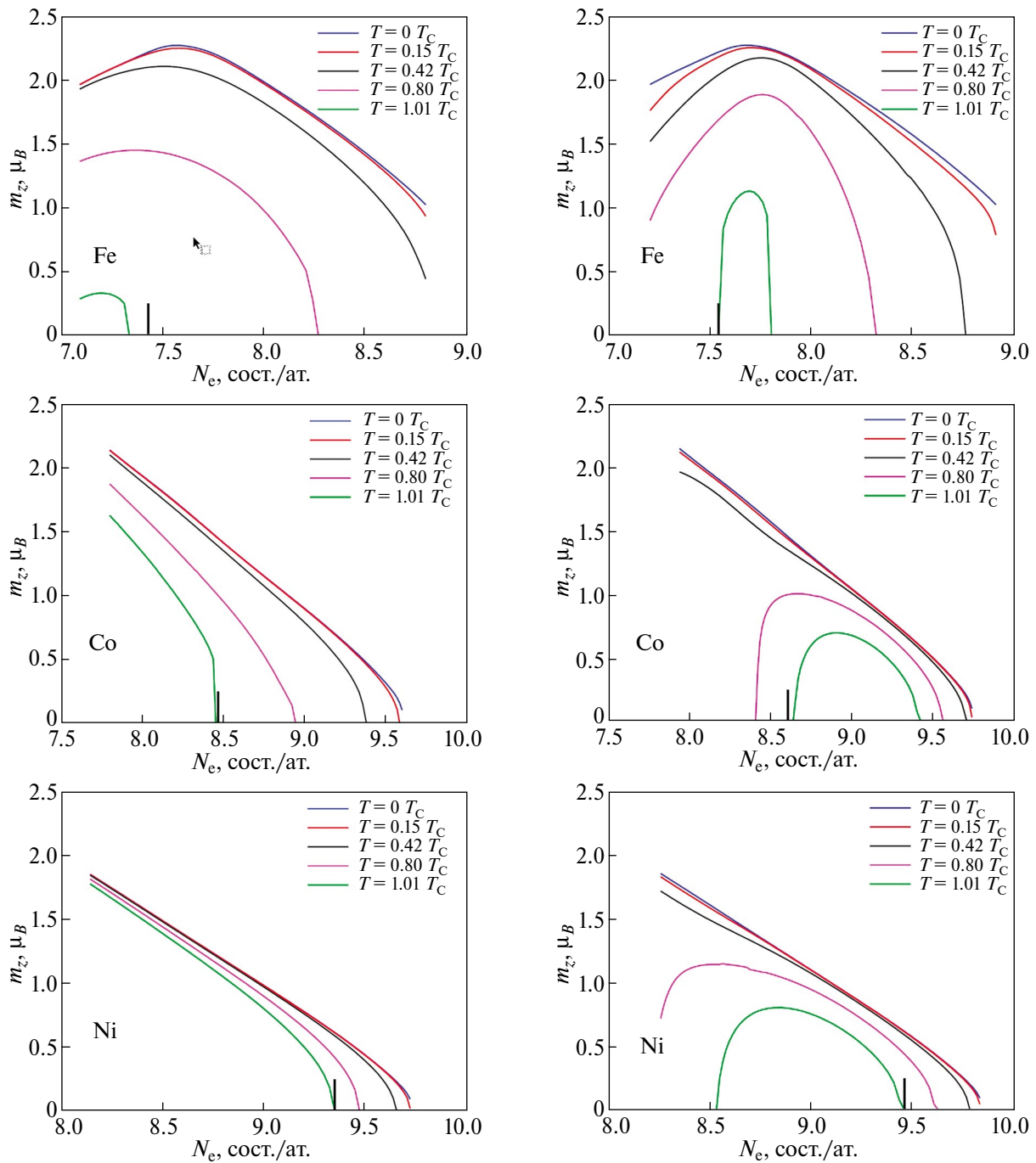


Рис. 3. Зависимость среднего магнитного момента m_z от числа d-электронов на атом N_e для ПЭС железа, кобальта и никеля в теории Стонера (слева) и в ДТСФ (справа) при различных T . Вертикальной чертой обозначено число d-электронов на атом N_e для соответствующего металла, а температура измеряется в единицах T_C соответствующего металла.

вые $T_C(N_e)$ и $m_z(N_e)$ в ДТСФ находятся в качественном согласии не только с экспериментом, но и с расчетными кривыми [23], полученными в статической теории когерентного потенциала (подробнее см. [24]).

На рис. 6 изображена зависимость *локального* магнитного момента m_L от числа d-электронов на атом N_e при конечной температуре. Как и на рис. 4 и 5, кривые $m_L(N_e)$ для ПЭС ГЦК кобаль-

та и никеля находятся близко друг к другу и резко отличаются от кривой для ПЭС ОЦК железа. Значения m_L для ОЦК-фазы больше, чем для ГЦК. Однако, в отличие от кривых $m_z(N_e)$, кривые $m_L(N_e)$ для ПЭС железа, кобальта и никеля лежат практически на одной прямой и при конечных температурах, а не только при $T = 0$, где кривая $m_L(N_e)$ просто совпадает с кривой Слэтера-Полинга (рис. 2).

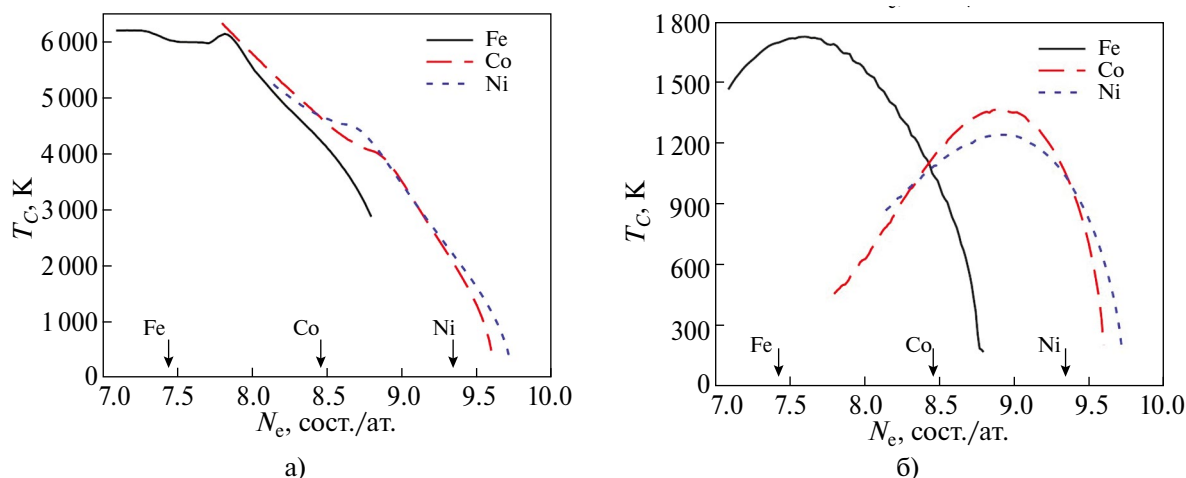


Рис. 4. Зависимость температуры Кюри T_C от числа d-электронов на атом N_e для ПЭС железа, кобальта и никеля: а) в теории Стонера и б) в ДТСФ. Стрелками обозначены значения N_e железа, кобальта и никеля.

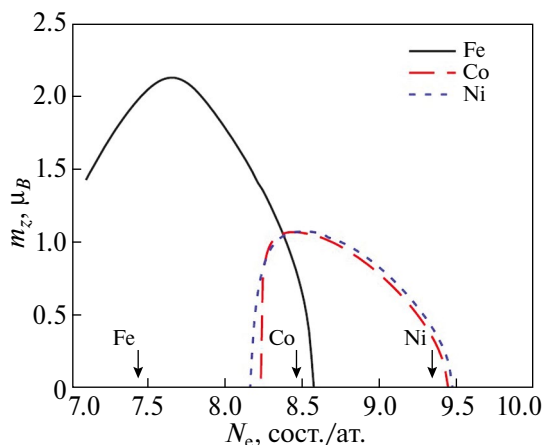


Рис. 5. Зависимость среднего магнитного момента m_z для ПЭС железа, кобальта и никеля от числа d-электронов на атом в ДТСФ при $T = 870$ K (соответствует максимальной T_C для ГЦК-фазы сплавов Fe-Ni [25]). Стрелками обозначены значения N_e железа, кобальта и никеля.

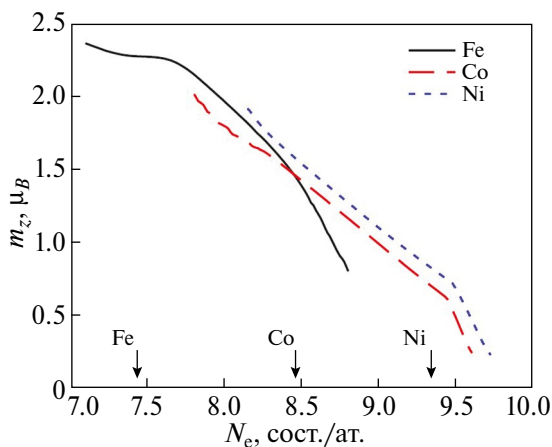


Рис. 6. Зависимость локального момента m_L для ПЭС железа, кобальта и никеля от числа d-электронов на атом в ДТСФ при $T = 870$ K. Стрелками обозначены значения N_e железа, кобальта и никеля.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Теория Стонера дает кривую Слэтера-Полинга при нулевой температуре, но не дает удовлетворительного описания магнитного момента при конечных температурах, а магнитная фазовая диаграмма в теории Стонера даже качественно отличается от эксперимента. Последовательный учет квантового и нелокального характера спиновых флуктуаций в ДТСФ позволяет получить вид кривой Слэтера-Полинга при конечных температурах, магнитную фазовую диаграмму и зависимость других магнитных характеристик от числа d-электронов на атом.

Варьируя значение числа d-электронов на атом N_e вблизи основного пика ПЭС железа, кобальта и никеля, мы показали, что зависимость среднего магнитного момента $m_z(N_e)$ и температуры Кюри $T_C(N_e)$ имеет ярко выраженный локальный максимум в окрестности основного пика ПЭС. Кроме того, кривые $m_z(N_e)$ и $T_C(N_e)$ для ПЭС ОЦК железа резко отличаются от кривых для ПЭС ГЦК кобальта и никеля, которые близки между собой. Аналогичная зависимость наблюдается в экспериментальных кривых $m_z(N_e)$ и $T_C(N_e)$ для сплавов Fe-Ni и Fe-Co. Кривые локального момента $m_L(N_e)$ для ПЭС железа, кобальта и никеля слабо зависят от температуры и лежат практически на одной прямой при всех T .

Отметим, что кривая Слэтера-Полинга относится как к двойным сплавам 3d-металлов [14], так и к более сложным сплавам, например тройным [26]. Детальное изучение связи магнетизма с электронной структурой для ферромагнитных сплавов в ДТСФ является задачей для дальнейшего исследования.

БЛАГОДАРНОСТИ

Мы благодарны рецензентам за полезные замечания. Работа выполнена в рамках госзадания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема “Квант” № 122021000038-7).

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Köbler U. Sample-size dependent temperature dependence of the spontaneous magnetization // J. Magn. Mater. 2019. V. 491. P. 165632.
2. Leedahl B., Korolev A.V., Zhidkov I.S., Skorniyakov S.L., Anisimov V.I., Belozerov A.S., Kukharensko A.I., Kurmaev E.Z., Grokhovskii V.I., Cholakh S.O., Moewes A. Searching for pure iron in nature: the Chelyabinsk meteorite // RSC Adv. 2016. V. 6. P. 85844–85851.
3. Mushnikov N., Popov A., Gaviko V., Protasov A., Kleinerman N., Golovnya O., Naumov S. Peculiarities of phase diagram of Fe-Ni system at Ni concentrations 0–20 at.% // Acta Mater. 2022. V. 240. P. 118330.
4. Lichtenstein A.I., Katsnelson M.I., Kotliar G. Finite-temperature magnetism of transition metals: An ab initio dynamical mean-field theory // Phys. Rev. Lett. 2001. V. 87. P. 067205.
5. Kakehashi Y. Modern Theory of Magnetism in Metals and Alloys. Berlin: Springer, 2013.
6. Belozerov A.S., Leonov I., Anisimov V.I. Magnetism of iron and nickel from rotationally invariant Hirsch-Fye quantum Monte Carlo calculations // Phys. Rev. B. 2013. V. 87. P. 125138.
7. Ruban A.V., Khmelevskiy S., Mohn P., Johansson B. Temperature-induced longitudinal spin fluctuations in Fe and Ni // Phys. Rev. B. 2007. V. 75. P. 054402.
8. Gambino D., Brännvall M.A., Ehn A., Hedström Y., Alling B. Longitudinal spin fluctuations in bcc and liquid Fe at high temperature and pressure calculated with a supercell approach // Phys. Rev. B. 2020. V. 102. P. 014402.
9. Melnikov N.B., Reser B.I. Magnetism of metals in the dynamic spin-fluctuation theory // Phys. Met. Metallogr. 2016. V. 117, no. 13. P. 1328–1383.
10. Melnikov N., Reser B. Dynamic Spin Fluctuation Theory of Metallic Magnetism. Berlin, Springer, 2018.
11. Paradezhenko G.V., Yudin D., Pervishko A.A. Random iron-nickel alloys: From first principles to dynamic spin fluctuation theory // Phys. Rev. B. 2021. V. 104. P. 245102.
12. Swartzendruber L.J., Iikin V.P., Alcock C.B. The Fe-Ni (Iron-Nickel) System // J. Phase Equilibria. 1991. V. 12. P. 288–312.
13. Xiong W., Zhang H., Vitos L., Selleby M. Magnetic phase diagram of the Fe–Ni system // Acta Mater. 2011. V. 59. no. 2, P. 521–530.
14. Ebert H., Mankovsky S., Wimmer S. “Electronic structure: Metals and insulators” in Handbook of Magnetism and Magnetic Materials (M. Coey and S. Parkin, eds.). Berlin: Springer, 2020. P. 1–73.
15. Ayuela A., March N.H. The magnetic moments and their long-range ordering for Fe atoms in a wide variety of metallic environments // Int. J. Quantum Chem. 2010. V. 110. P. 2725–2733.
16. Grebennikov V.I. The dynamic theory of thermal spin fluctuations in magnets // Phys. Solid State. 1998. V. 40. P. 79–86.
17. Reser B.I., Grebennikov V.I. Effect of dynamic nonlocal spin fluctuations on the temperature dependence of magnetic properties of ferromagnetic metals // Phys. Met. Metallogr. 1998. V. 85. P. 20–27.
18. Paradezhenko G.V., Melnikov N.B., Reser B.I. Numerical continuation method for nonlinear system of scalar and functional equations // Comp. Math. Math. Phys. 2020. V. 60. P. 404–410.
19. Reser B.I., Paradezhenko G.V., Melnikov N.B. Program suite MAGPROP 2.0. // Russian Federal Service for Intellectual Property (ROSPATENT), 2018.
20. Moruzzi V.L., Janak J.F., Williams A.R. Calculated Electronic Properties of Metals. New York, Pergamon, 1978.
21. Slater J.C. Quantum Theory of Molecules and Solids, Vol. 4: The Self-Consistent Field for Molecules and Solids. New York, McGraw-Hill, 1974.
22. Bozorth R.M. Ferromagnetism. New York/Piscataway, NJ, Wiley-IEEE, 2nd ed., 1993.
23. Kakehashi Y. Magnetism in amorphous transition metals // Phys. Rev. B. 1991. V. 43. P. 10820.
24. Ehrenreich H., Schwartz L.M. “The electronic structure of alloys” in Solid State Physics: Advances in Research and Applications (H. Ehrenreich and F. S.D. Turnbull, eds.). New York: Academic, 1976. V. 31. P. 149–286.
25. Nelson J., Sanvito S. Predicting the Curie temperature of ferromagnets using machine learning // Phys. Rev. Mater. 2019. V. 3. P. 104405.
26. Rao Z., Ponge D., Körmann F., Ikeda Y., Schneeweiss O., Friák M., Neugebauer J., Raabe D., Li Z. Invar effects in FeNiCo medium entropy alloys: From an Invar treasure map to alloy design // Intermetallics. 2019. V. 111. P. 106520.