

Каскад фазовых переходов под давлением в BaMn_2P_2 и BaMn_2As_2 Н. С. Павлов^{†*1)}, И. Р. Шеин[×], И. А. Некрасов^{†*}[†]Институт электрофизики Уральского отделения РАН, 620016 Екатеринбург, Россия^{*}Физический институт им. П. Н. Лебедева РАН, 119991 Москва, Россия[×]Институт химии твердого тела Уральского отделения РАН, 620108 Екатеринбург, Россия

Поступила в редакцию 5 июня 2024 г.

После переработки 14 июня 2024 г.

Принята к публикации 14 июня 2024 г.

В рамках DFT + U метода изучено изменение кристаллической структуры, электронных, термодинамических и магнитных свойств при приложении гидростатического давления от 0 до 140 ГПа в соединениях BaMn_2P_2 и BaMn_2As_2 – структурных аналогах сверхпроводников на основе железа. Фазовый переход второго рода от антиферромагнитного изолятора к антиферромагнитному металлу наблюдается при давлении 6.4 ГПа для BaMn_2P_2 и 8.3 ГПа для BaMn_2As_2 . Возможно, при допировании BaMn_2P_2 и BaMn_2As_2 могут оказаться сверхпроводниками выше 6–8 ГПа с критической температурой, которая растет под давлением. Более того, дальнейшее увеличение давления приводит к серии магнитоструктурных фазовых переходов первого рода между различными антиферромагнитными фазами, после которых происходит переход в состояние ферромагнитного металла и, наконец, немагнитного металла.

DOI: 10.31857/S1234567824140106, EDN: WXXJZY

Введение. Интерес к семейству высокотемпературных сверхпроводящих пниктидов и халькогенидов на основе железа (см. обзоры [1–3]) привел к поиску новых семейств химических и/или структурных аналогов данных систем (см., например, [4, 5]). Одним из таких семейств являются материалы с полным замещением атомов Fe другими химическими элементами, например, марганцем. Таким образом, важно изучить возможность возникновения сверхпроводимости в данных системах.

Первое наблюдение сверхпроводимости в системе на основе Mn было сделано в 2021 г., для соединения MnSe была зафиксирована $T_c \sim 9$ К при 35 ГПа [6]. Для другого соединения BaMn_2As_2 , структурного аналога BaFe_2As_2 , наблюдался экспериментально переход в металлическое состояние с резким падением сопротивления при температуре ниже 17 К и давлении 5.8 ГПа (см. работу [7]). Магнитные измерения в работе [7] не проводились. Таким образом, возможность сверхпроводимости в BaMn_2As_2 до сих пор детально не изучена. При атмосферном давлении электронные свойства системы BaMn_2As_2 довольно хорошо изучены (см., например, [8–11]), однако, нам не известно об исследованиях электронных свойств под давлением. Кроме того, изоструктурное и изовалентное соединение BaMn_2P_2 под давлени-

ем также еще не исследовано ни теоретически, ни экспериментально.

В данной работе в рамках DFT + U подхода исследованы электронные, термодинамические, магнитные и структурные свойства соединений BaMn_2P_2 и BaMn_2As_2 при внешних гидростатических давлениях до 140 ГПа. Фазовый переход второго рода из антиферромагнитного (antiferromagnetic – AFM) изолятора в AFM-металлическое состояние наблюдается при давлении 6.4 ГПа для BaMn_2P_2 и 8.3 ГПа для BaMn_2As_2 . При дальнейшем повышении давления обнаружена серия магнитоструктурных фазовых переходов первого рода между несколькими АФМ металлическими фазами, затем переход в ферромагнитный металл и, наконец, в немагнитный металл. Легированные АФМ фазы потенциально могут быть сверхпроводящими под давлением (свыше 6–8 ГПа), причем критическая температура растет с давлением, возможно, вплоть до типичных значений, соответствующих пниктидам железа.

Методы. Расчеты проводились в рамках DFT + U метода с использованием программного пакета VASP [12]. Обменно-корреляционный функционал был выбран в виде Пердю–Берк–Эрнцерхоф (Perdew–Burke–Ernzerhof – PBE) [13] с учетом обобщенной градиентной поправки (generalized gradient approximations – GGA). Сильное локальное кулоновское взаимодействие Mn-3d электронов было

¹⁾e-mail: pavlov@iep.uran.ru

учтено в рамках подхода Дударева [14]. Значения величин кулоновского взаимодействия U были взяты: $U = 1.4$ эВ для BaMn_2As_2 и $U = 1.2$ эВ для BaMn_2P_2 . Приложение гидростатического давления моделировалось уменьшением объема элементарной ячейки. Положения ионов и параметры решетки для фиксированного объема элементарной ячейки получены в ходе DFT-оптимизации. Программный пакет Gibbs2 [15] использовался для получения параметров уравнения состояния Берча–Мурнагана [16].

Результаты и обсуждение. В данной работе рассмотрены наиболее типичные коллинеарные магнитные структуры для пространственной группы симметрии $I4/mmm$: немагнитные (non-magnetic – NM), ферромагнитные (ferromagnetic – FM) и антиферромагнитные (antiferromagnetic – AFM-A, AFM-C, AFM-G типы, в которых чередующиеся ферромагнитные плоскости перпендикулярны 001, 110 и 111 направлениям соответственно, например, см. [17]). Основной задачей было определить, какая из упомянутых выше фаз является основным состоянием при заданном давлении P (т.е. найти минимум полной энергии $E(P)$).

С точки зрения зонного расчета объем элементарной ячейки V является четко определенным параметром, тогда как соответствующее значение давления P необходимо каким-то образом определить. Первое, что можно сделать, – это вычислить зависимость полной энергии E как функции V в окрестности минимума $E(V)$, положение которого было получено при полной GGA + U оптимизации решетки. Соответствующие результаты представлены на рис. 1 для всех рассматриваемых фаз. Сплошные линии получены как интерполяция GGA + U данных с помощью уравнения состояния Берча–Мурнагана [16]. Теперь, зная уравнение состояния, можно получить величину полной энергии E как функции давления P .

На рисунке 2 для всех рассмотренных фаз представлены значения $E(P)$ относительно полной энергии AFM-G фазы, которая является основным состоянием при $P = 0$. Интервалы устойчивости различных фаз разделены вертикальными линиями. В дальнейшем для построения зависимостей различных параметров от давления мы будем использовать значения P , полученные из уравнения состояния Берча–Мурнагана.

Первый фазовый переход из AFM-G изолятора в AFM-G металл происходит при давлении 6.4 ГПа для BaMn_2P_2 и при 8.3 ГПа для BaMn_2As_2 . Закрывание энергетической щели можно увидеть на рис. 3 (нижняя панель). Поскольку для обеих систем щель закрывается непрерывно и магнитный порядок при

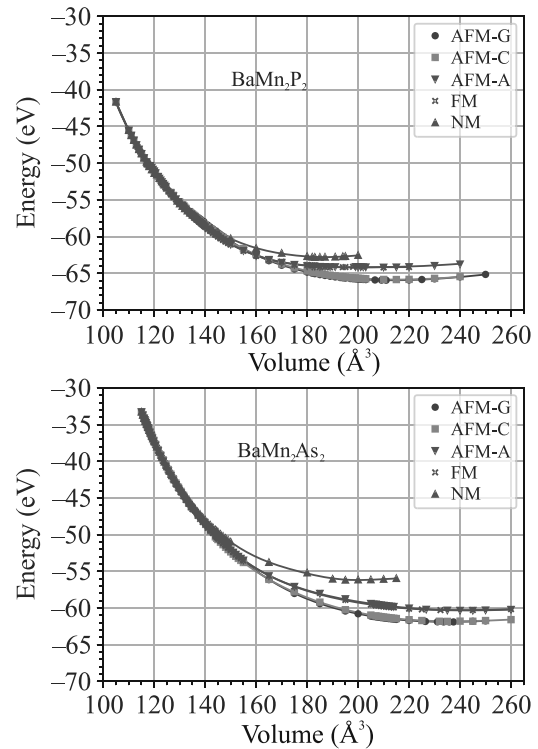


Рис. 1. (Цветной онлайн) Полная энергия E в зависимости от объема элементарной ячейки V для BaMn_2P_2 (вверху) и BaMn_2As_2 (внизу), полученная из GGA+U расчета. Символами обозначены данные для всех рассматриваемых фаз. Сплошные линии – интерполяция GGA + U данных с помощью уравнения состояния Берча–Мурнагана

этом не меняется, то можно предположить, что это фазовые переходы второго рода (сценарий Слейтера).

При повышении давления BaMn_2P_2 и BaMn_2As_2 начинают вести себя по-разному. При давлении 36 ГПа металлическая AFM-A фаза становится основным состоянием для BaMn_2P_2 . Далее, в диапазоне давлений от 72 до 83 ГПа BaMn_2P_2 оказывается ферромагнитным металлом. Выше 83 ГПа магнитный момент Mn в FM-фазе зануляется (см. рис. 3 верхняя панель слева) и BaMn_2P_2 переходит в парамагнитное металлическое основное состояние.

Для BaMn_2As_2 металлическая AFM-G фаза переходит в металлическую AFM-C фазу при давлении 54 ГПа. Затем, AFM-A фаза оказывается основным состоянием при давлениях 90–127 ГПа. Дальше антиферромагнетизм подавляется при 127 ГПа, когда происходит фазовый переход от металлической AFM-A фазы к металлической FM фазе. Наконец, при давлении выше 134 ГПа магнитный момент иона Mn в FM-фазе исчезает (см. рис. 3, верхняя панель справа) и соединение BaMn_2As_2 превращается в па-

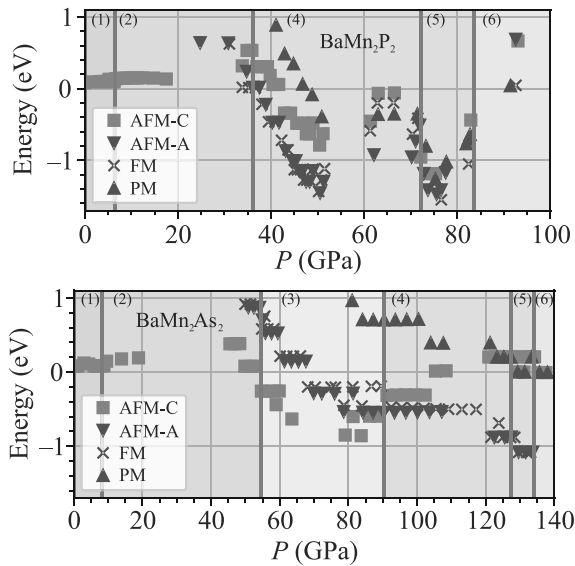


Рис. 2. (Цветной онлайн) Полученные в GGA + U расчете значения полной энергии E в зависимости от давления P для BaMn_2P_2 (вверху) и BaMn_2As_2 (внизу). Энергии представлены относительно фазы AFM-G. (1) – AFM-G изолятор, (2) – AFM-G металл, (3) – AFM-C металл, (4) – металл AFM-A, (5) – FM металл, (6) – немагнитный металл. Вертикальные линии соответствуют точкам фазового перехода

рамагнитный металл. Отметим, что для соединения BaMn_2P_2 AFM-G фазы вообще не существует выше 43 ГПа, тогда как для соединения BaMn_2As_2 AFM-G решение существует вплоть до перехода к немагнитному основному состоянию.

На рисунке 3 отчетливо видны скачки магнитного момента Mn в точках фазового перехода (см. верхние панели). Величины этих скачков больше для фосфорной системы, чем для мышьяковой. Изменение магнитного порядка и наличие скачков магнитного момента в точках фазового перехода позволяют предположить, что происходят магнитные фазовые переходы первого рода.

Для более детального изучения природы данных фазовых переходов проанализируем структурные параметры исследуемых материалов под давлением. На рисунке 4 показаны зависимости структурных параметров от давления, полученные в GGA + U расчетах: постоянных кристаллической решетки a и c , угла связи As-Fe-As и высоты аниона относительно плоскости Mn Δz . Было обнаружено, что все наблюдаемые магнитные фазовые переходы сопровождаются скачками параметров решетки (см. рис. 4). На основании этих скачков можно сделать вывод о наличии магнитоструктурных фазовых переходов первого рода.

Рассматривая BaMn_2P_2 с точки зрения потенциального существования сверхпроводимости, отметим, что полная плотность состояний на уровне Ферми $N(E_F)$ для металлической AFM-G фазы лежит в пределах 0.2–2 состояний/эВ/ячейку, а для металлической AFM-A фазы – от 2 до 3 состояний/эВ/ячейку (см. рис. 4). Как известно для сверхпроводников на основе железа $N(E_F)$ имеет значение от 2 до 5 состояний/эВ/ячейку для парамагнитного случая [18]. В случае BaMn_2As_2 значение $N(E_F)$ для металлической AFM-G фазы практически равно нулю, но для металлических AFM-C и AFM-A фаз достаточно велико: 2–3 состояний/эВ/ячейку. Отчетливо виден тренд роста $N(E_F)$ под давлением для обоих материалов, BaMn_2P_2 и BaMn_2As_2 . Поэтому, в принципе, можно ожидать, что под давлением (к сожалению, весьма большим) величины температуры сверхпроводящего перехода T_c для AFM пниктидов марганца могут быть сравнимы с пниктидами железа, хотя и меньше.

Поведение величины $N(E_F)$ с ростом давления и значений угла связи $\angle\text{As-Fe-As}$ и высоты аниона относительно плоскости Mn Δz (рис. 4) совершенно отличается от такового для пниктидов железа без давления [18]. Под давлением $N(E_F)$ имеет максимумы при $\angle\text{As-Fe-As}$ и Δz вдали от идеальных значений 109.5° и $1.37 \text{ \AA}$, при которых достигается максимум T_c для пниктидов железа [18]. Тем не менее, общая зависимость $\angle\text{As-Fe-As}$ и Δz от давления качественно довольно хорошо согласуется с аналогичной зависимостью для сверхпроводников на основе железа под давлением (см., например, [19]).

Также, для пниктидов железа вполне типично немотонное поведение T_c от давления: сперва происходит некоторый рост T_c до определенного давления, а затем T_c снижается (см. [20]). Такого же поведения можно было бы ожидать и от рассматриваемых марганцевых материалов из-за аналогичного немотонного поведения $N(E_F)$ (см. рис. 4).

Для полноты картины на рис. 5 показана зависимость различных межатомных расстояний от давления для BaMn_2P_2 и BaMn_2As_2 . Эти данные качественно довольно хорошо согласуются с данными для материалов на основе железа под давлением (см. например, [19]).

Заключение. В данной работе в рамках DFT + U подхода исследованы термодинамические, структурные и магнитные свойства соединений BaMn_2P_2 и BaMn_2As_2 при давлениях от нуля до 140 ГПа.

Фазовый переход второго рода из AFM-G изолятора в металлическое AFM-G состояние наблюда-

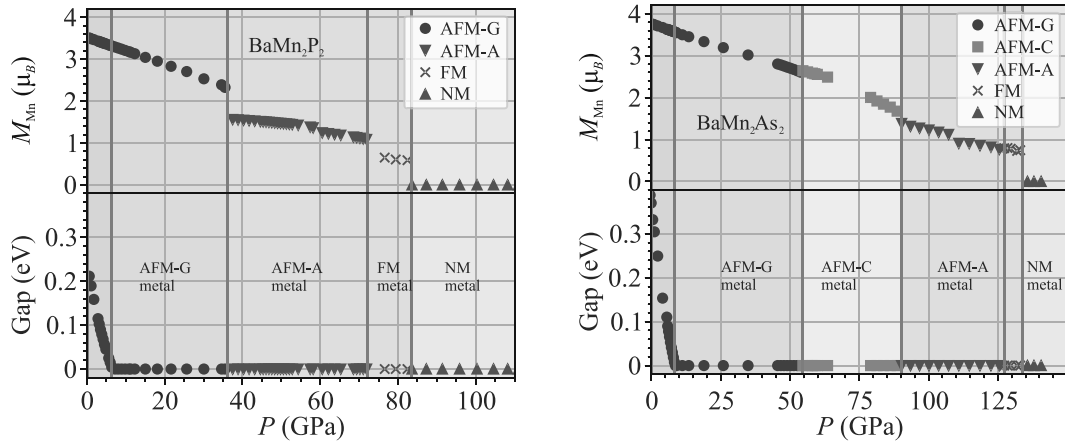


Рис. 3. (Цветной онлайн) Зависимость магнитного момента иона Mn M_{Mn} и величины энергетической щели для BaMn_2P_2 (слева) и BaMn_2As_2 (справа) от давления P , полученная на основе GGA + U расчетов. Здесь приведены данные только для тех фаз, которые являются основными состояниями при данных давлениях

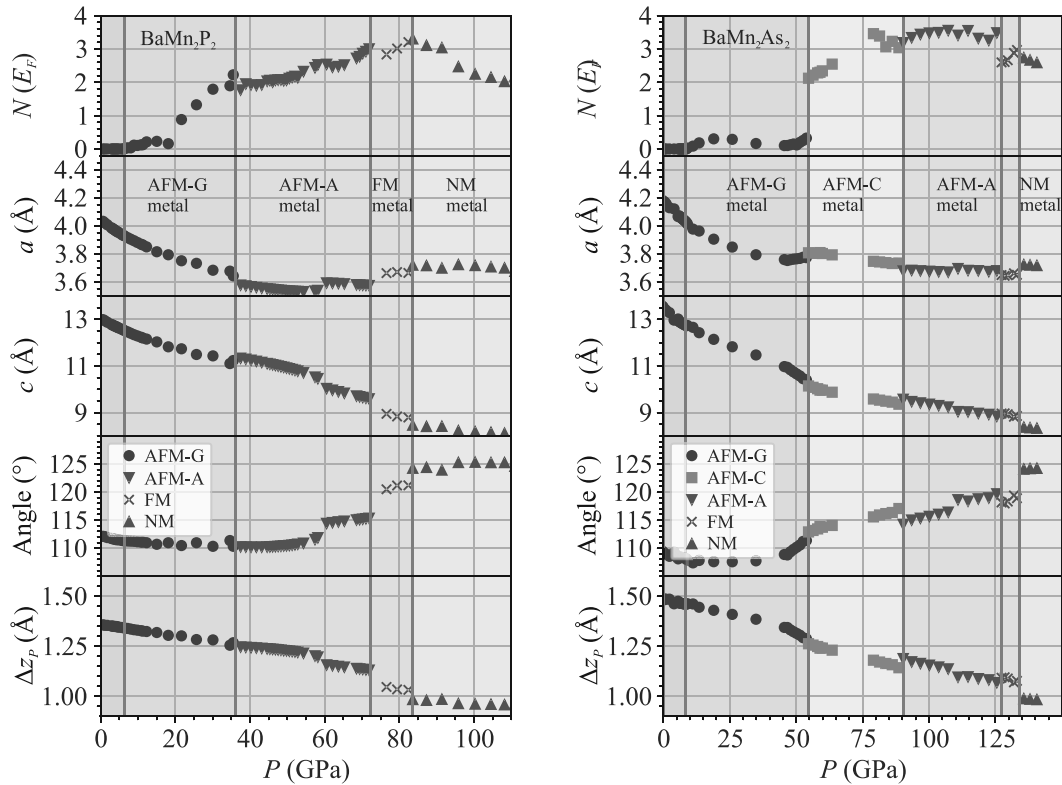


Рис. 4. (Цветной онлайн) Зависимость величин полной плотности состояний на уровне Ферми $N(E_F)$, постоянных решетки a и c , угла связи As-Fe-As и высоты аниона относительно плоскости Mn Δz от давления P для BaMn_2P_2 (слева) и BaMn_2As_2 (справа). Здесь приведены данные только для тех фаз, которые являются основными состояниями

ется при давлении 6.4 ГПа для BaMn_2P_2 и 8.3 ГПа для BaMn_2As_2 . Результаты наших расчетов для BaMn_2As_2 позволяют предположить, что экспериментально наблюдаемое в работе [7] металлическое состояние ниже 17 К при давлении 5.8 ГПа может быть АФМ.

При более высоких давлениях обнаружен каскад магнитоструктурных фазовых переходов первого рода в: АФМ-Г металлическая фаза, АФМ-А металлическая фаза, FM металлическая фаза и, наконец, немагнитная металлическая фаза для BaMn_2P_2 , происходящих при 36, 72 и 83 ГПа соответственно.

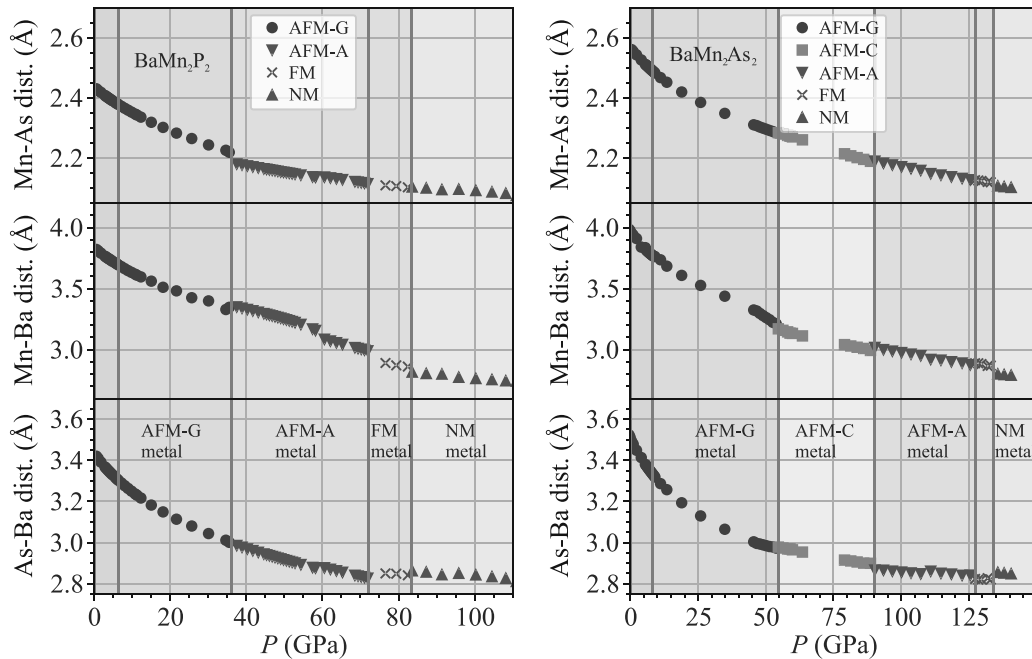


Рис. 5. (Цветной онлайн) Зависимость различных межатомных расстояний от давления для BaMn_2P_2 (слева) и BaMn_2As_2 (справа), полученные в GGA + U расчетах. Здесь приведены данные только для тех фаз, которые являются основными состояниями

Каскад фазовых переходов для BaMn_2As_2 под давлением немного отличается: AFM-G металл, AFM-C металл, AFM-A металл, FM металл и немагнитный металл происходят при 54, 90, 127 и 134 ГПа соответственно.

Также для рассматриваемых марганцевых материалов получено немонотонное поведение $N(E_F)$ под давлением: сперва наблюдается некоторый рост до определенного давления, а затем $N(E_F)$ уменьшается. Если предположить, что T_c и $N(E_F)$ связаны между собой в рамках теории Бардина–Купера–Шриффера (БКШ), то можно ожидать такого же немонотонного поведения T_c от давления для марганцевых систем, аналогичного пиктидам железа (см., например, [20]). Поскольку значения $N(E_F)$ для рассматриваемых марганцевых материалов и типичных пиктидов железа в принципе практически одинаковы, можно ожидать, что под давлением (к сожалению, довольно большим) температура сверхпроводящего перехода T_c для легированных пиктидов марганца может быть по порядку величины сопоставима с пиктидами железа, хотя и вероятнее всего меньше из-за нормального AFM-состояния марганцевых систем.

Работа выполнена в рамках государственных заданий #124022200005-2 Института электрофизики Уральского отделения Российской академии наук и #124020600024-5 Института химии твердого

тела Уральского отделения Российской академии наук. Авторы благодарны Е. З. Кучинскому и П. А. Игошеву за полезные обсуждения.

Финансирование работы. Данная работа финансировалась за счет средств бюджета Института электрофизики Уральского отделения Российской академии наук и Института химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук. Никаких дополнительных грантов на проведение или руководство данным конкретным исследованием получено не было.

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

1. М. В. Садовский, Успехи физических наук **178**, 1243 (2008).
2. G. R. Stewart, Rev. Mod. Phys. **83**, 1589 (2011).
3. K. Ishida, Y. Nakai, and H. Hosono, J. Phys. Soc. Jpn. **78**, 062001 (2009).
4. M. Neupane, Ch. Liu, S.-Y. Xu, Y.-J. Wang, N. Ni, J. M. Allred, L. A. Wray, N. Alidoust, H. Lin, R. S. Markiewicz, A. Bansil, R. J. Cava, and M. Z. Hasan, Phys. Rev. B **85**, 094510 (2012).
5. И. А. Некрасов, М. В. Садовский, Письма в ЖЭТФ **10**, 687 (2014).
6. T. L. Hung, C. H. Huang, L. Z. Deng, M. N. Ou, Y. Y. Chen, M. K. Wu, S. Y. Huyan, C. W. Chu, P. J. Chen, and T. K. Lee, Nat. Commun. **12**, 5436 (2021).

7. A. T. Satya, Awadhesh Mani, A. Arulraj, N. V. Chandra Shekar, K. Vinod, C. S. Sundar, and A. Bharathi, *Phys. Rev. B* **84**, 180515 (2011).
8. Y. Singh, A. Ellern, and D. C. Johnston, *Phys. Rev. B* **79**, 094519 (2009).
9. A. Pandey, V. K. Anand, and D. C. Johnston, *Phys. Rev. B* **84**, 014405 (2011).
10. A. Antal, T. Knoblauch, Y. Singh, P. Gegenwart, D. Wu, and M. Dressel, *Phys. Rev. B* **86**, 014506 (2012).
11. W. L. Zhang, P. Richard, A. van Roekeghem et al. (Collaboration), *Phys. Rev. B* **94**, 155155 (2016).
12. G. Kresse and J. Furthmüller, *Phys. Rev. B* **54**, 11169 (1996).
13. J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
14. S. L. Dudarev, G. A. Botton, S. Y. Savrasov, C. J. Humphreys, and A. P. Sutton, *Phys. Rev. B* **57**, 1505 (1998).
15. A. Otero-de-la Roza and V. Luana, *Comput. Phys. Commun.* **182**, 1708 (2011).
16. F. Birch, *Phys. Rev.* **71**, 809 (1947).
17. W. Hai-Ping, D. Kai-Ming, T. Wei-Shi, X. Chuan-Yun, H. Feng-Lan, and L. Qun-Xiang, *Chinese Physics B* **18**, 5008 (2009).
18. E. Z. Kuchinskii, I. A. Nekrasov, and M. V. Sadovskii, *Письма в ЖЭТФ* **91**, 567 (2010).
19. K. Kobayashi, J.-i. Yamaura, S. Iimura, S. Maki, H. Sagayama, R. Kumai, Y. Murakami, H. Takahashi, S. Matsuishi, and H. Hosono, *Sci. Rep.* **6**, 39646 (2016).
20. A. S Sefat, *Rep. Prog. Phys.* **74**, 124502 (2011).