Письма в ЖЭТФ, том 109, вып. 4, с. 265 – 268 © 2019 г. 25 февраля

Близость ферромагнитного никеля к парамагнитной неустойчивости

Н. Г. Замкова[1)], *В. А. Гавричков*[1)], *И. С. Сандалов*, *С. Г. Овчинников*[1)]

Институт физики им. Л. В. Киренского, Федеральное государственное бюджетное научное учреждение “Федеральный исследовательский центр “Красноярский научный центр” Сибирского отделения РАН, 660036 Красноярск Россия

Поступила в редакцию 17 декабря 2018 г.
После переработки 17 декабря 2018 г.
Принята к публикации 18 декабря 2018 г.

В рамках многозонной модели Канамори, параметры которой найдены из сопоставления с результатами первопринципных расчетов для ферромагнитного Ni, исследована фазовая диаграмма Ni в пространстве параметров и обнаружена близость Ni к границе перехода в парамагнитное состояние.

DOI: 10.1134/S0370274X19040131

1. Эксперименты по фемтосекундной магнитооптике в последние годы выявили возможности сверхбыстрого оптического управления магнитным порядком [1]. Основной объем экспериментов по сверхбыстрому размагничиванию в металлических магнетиках выполнен на пленках ферромагнитного Ni, для которых впервые и было обнаружено это явление [2], и в ферримагнетике GdFe [3]. Теоретическое выяснение механизмов сверхбыстрого размагничивания в металлах далеко от понимания. Анализ многих имеющихся в литературе работ показывает, что основное внимание сосредоточено на отображении результатов первопринципных расчетов на различные разновидности модели Гейзенберга [4–6]. Такой подход, как следует из наших исследований роли локального окружения в формировании магнитного момента [7, 8], принципиально не в состоянии отразить один из наиболее важных конкурирующих механизмов. А именно, поскольку в модели Гейзенберга электроны, описывающие локализованные спины всегда остаются локализованными, они не могут принимать участие в формировании зон делокализованных электронов и давать дополнительный вклад в энергию связи кристалла (по-видимому, одним из наиболее ярких примеров является гамма-альфа переход в церии, где делокализация одного f-электрона приводит к 15 %-му сжатию решетки [9, 10]). Можно ожидать, что для описания релаксации возбужденного фемтосекундным лазерным импульсом (неравновесной динамики) металлического магнетика необходимо решить три задачи: (1) описание исходного термодинамического состояния и его температурной эволюции в начальный момент времени, (2) изучение вклада начальных корреляций, и (3) собственно релаксация из неравновесного состояния. В настоящей статье мы приводим результаты решения первой задачи для никеля. Первопринципные методы, основанные на теории функционала плотности, позволяют рассчитать электронную структуру никеля и показать, что ферромагнитное состояние лежит ниже по энергии, чем парамагнитное. Вычисление температурных зависимостей намагниченности и восприимчивости при высоких температурах [11–14] осуществляется путем добавления примесной модели Андерсона (LDA + DMFT). Полученная таким образом модель неявно содержит такие открытые вопросы, как двойной учет кулоновского взаимодействия между d-электронами и правомерность применения примесного подхода к регулярному кристаллу. Это затрудняет понимание физики формирования магнетизма. Альтернативный подход состоит в изучении фазовой диаграммы возможных состояний в пространстве параметров многоэлектронного модельного гамильтониана, учитывающего симметрию, количество орбиталей и электронов вещества.

2. Здесь для определения области стабильности ферромагнитного состояния никеля на фазовой диаграмме состояний мы используем комплексный подход [7, 8], комбинирующий первопринципный расчет и последующий модельный анализ. Первопринципный расчет электронной структуры Ni проводился в пакете VASP в приближении GGA [15, 16] с использованием PAW (*projector augmented wave*) псевдопотенциалов [17, 18]. Для обменно-корреляционного потенциала использовалась параметризация PBE (*Perdew–Burke–Ernzerhoff*) [19, 20]. Энергия обрезания плоских волн составляла 500 эВ. Для интегрирования по первой зоне Бриллюэна использовалась сетка Монхорста–Пака [21]

[1)]e-mail: zam@iph.krasn.ru; gav@iph.krasn.ru; sgo@iph.krasn.ru

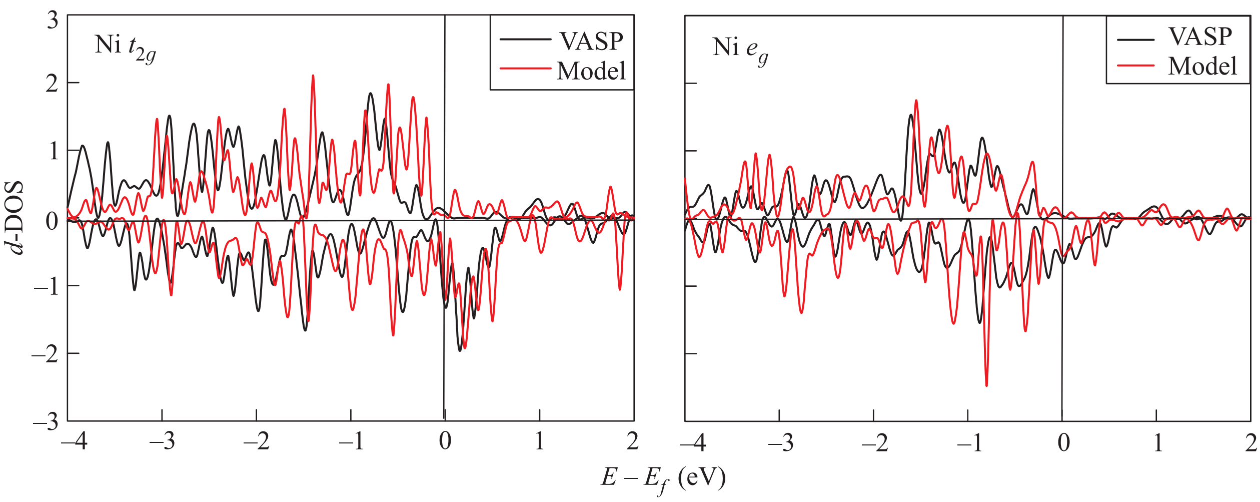

Рис. 1. (Цветной онлайн) *Ab initio* и модельные функции плотности состояний d-электронов никеля

$10 \times 10 \times 10$. Конфигурация валентных электронов никеля $3d^8 4s^2$. Металл Ni имеет ГЦК (гранецентрированную кубическую) решетку ($a = 3.5$ Å) и является ферромагнетиком ($\mu_{\mathrm{Ni}} = 0.605\,\mu_{\mathrm{B}}$, $T_{\mathrm{c}} = 631$ K). Рассчитанные параметр решетки 3.51 Å и магнитный момент $0.73\,\mu_{\mathrm{B}}$ на атоме никеля хорошо согласуются с известными экспериментальными данными.

Далее результаты первопринципного расчета отображаются на многозонную модель Канамори [7, 8]. В гамильтониан модели включены внутриатомные кулоновские и обменные взаимодействия (U, U′, J) и интегралы перескоков $t_{\lambda\mu}$ ($\lambda, \mu - s, p, d$-орбиталь) между соседними атомами никеля в первой координационной сфере.

$$H = H^{\mathrm{Ni}} + H_{\mathrm{hop}}, \quad H^{\mathrm{Ni}} = H_0^{\mathrm{Ni}} + H_{\mathrm{K}}^{\mathrm{Ni}}, \qquad (1)$$

где

$$H_0^{\mathrm{Ni}} = \sum (\varepsilon_0^s \hat{n}_{n\sigma}^s + \varepsilon_0^p \hat{n}_{nm\sigma}^p + \varepsilon_0^d \hat{n}_{nm\sigma}^d)$$

и кулоновская часть гамильтониана

$$H_{\mathrm{K}}^{\mathrm{Ni}} = \frac{U}{2} \sum \hat{n}_{nm\sigma}^d \hat{n}_{nm\bar{\sigma}}^d +$$

$$+\left(U' - \frac{1}{2}J\right) \sum \hat{n}_{nm}^d \hat{n}_{nm'}^d (1-\delta_{mm'}) - \frac{1}{2} J \sum \hat{s}_{nm}^d \hat{s}_{nm'}^d;$$

$$\mathcal{H}_{\mathrm{hop}} = \sum t_{\lambda\mu}^{nn'} \hat{n}_{n\lambda\sigma}^{\dagger} \hat{n}_{n'\mu\sigma} + \mathrm{H.c};$$

$$\hat{n}_{nm\sigma}^d \equiv d_{nm\sigma}^{\dagger} d_{nm\sigma}; \quad \hat{n}_{nm}^d = \hat{n}_{nm\uparrow}^d + \hat{n}_{nm\downarrow}^d;$$

$$\hat{s}_{nm}^d \equiv \sigma_{\alpha\gamma} d_{nm\alpha}^{\dagger} d_{nm\gamma}; \hat{n}_{nm\sigma}^p \equiv p_{nm\sigma}^{\dagger} p_{nm\sigma};$$

$$\hat{n}_{n\sigma}^s \equiv s_{n\sigma}^{\dagger} s_{n\sigma},$$

n, n' – индекс узла; λ, μ, m, m' – орбиталь; σ – индекс спина; $\sigma_{\alpha\gamma}$ – матрица Паули. Зависимость интегралов перескока от волнового вектора задается по схеме Слэтера–Костера [22]. Собственные значения модельного гамильтониана находятся в приближении Хартри–Фока методом функций Грина. Числа заполнения всех орбиталей определяются самосогласованно. Все константы взаимодействий являются параметрами модели, которые определяются из условия, что в модели должны воспроизводится такие результаты первопринципного расчета в пакете VASP, как числа заполнения, магнитный момент на атоме никеля, функцию плотности электронных состояний и зонную картину данного соединения. Поиск параметров модели проводился методом отжига. Параметры, дающие наилучшую подгонку модельных чисел заполнения орбиталей и функции плотности состояний d-электронов к первопринципным расчетам, приведены в табл. 1.

Таблица 1. Значения модельных параметров (эВ), обеспечивающие наилучшую подгонку

U	J	U'	ε_s	ε_p	ε_{t2g}	ε_{e2g}
2.74	0.45	1.20	−4.37	14.84	−6.06	−6.61
Интегралы перескоков	t_{dd}	t_{dp}	t_{pp}	t_{ds}	t_{ps}	t_{ss}
σ	−0.28	−1.78	1.43	−1.52	1.12	−0.57
π	0.21	−0.73	0.7	–	–	–
δ	−0.16	–	–	–	–	–

В таблице 2 и на рис. 1 дано сравнение результатов расчета в модели с параметрами из табл. 1 и расчета в пакете VASP.

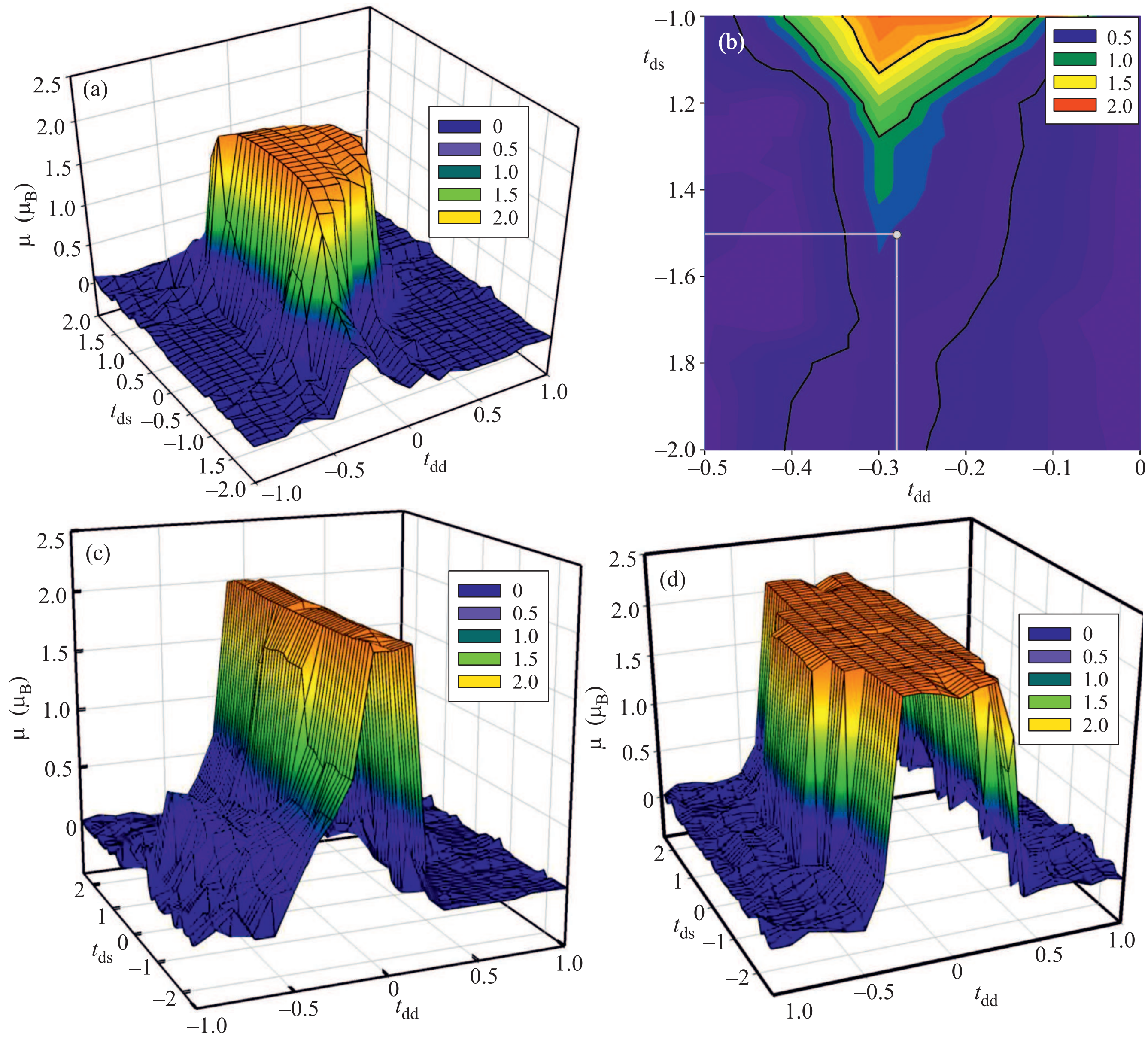

Рис. 2. (Цветной онлайн) (a) – Зависимость магнитного момента атома никеля от интегралов перескоков $t^{\sigma}_{dd}(\equiv t_{dd})$ и t_{ds}. (b) – Область параметров вблизи значений параметров из табл. 1. (c) – Зависимость магнитного момента атома никеля от интегралов перескоков $t^{\sigma}_{dd}(\equiv t_{dd})$ и $t^{\sigma}_{dp}(\equiv t_{dp})$. (d) – Зависимость магнитного момента атома никеля от интегралов перескоков $t^{\sigma}_{dd}(\equiv t_{dd})$ и $t^{\sigma}_{dp}(\equiv t_{dp})$ при $t_{ds} = 0$

Таблица 2. Модельные и первопринципные (VASP) числа заполнения d-орбиталей ($n^d_{\uparrow}, n^d_{\downarrow}$), магнитный момент и число d-электронов (N_{el})

Орбиталь	VASP				Модель			
	$n^d_{\uparrow}$	$n^d_{\downarrow}$	μ, μ_B	N_{el}	$n^d_{\uparrow}$	$n^d_{\downarrow}$	μ, μ_B	N_{el}
t_{2g}	0.90	0.70	0.73	8.2	0.85	0.65	0.74	8.0
e_g	0.91	0.81			0.90	0.84		

Анализ модели позволяет явно проследить за ролью различных взаимодействий в формировании магнитного состояния в никеле и определить критические параметры. В случае никеля критическими для возникновения ферромагнетизма являются два параметра, а именно интегралы перескоков между d-электронами (t_{dd}) и d- и s-электронами (t_{ds}) соседних атомов. Область стабильности ферромагнитного состояния никеля в зависимости от двух критических параметров t_{dd} и t_{ds} показана на рис. 2a. При построении карт магнитных моментов все остальные параметры перескоков менялись пропорционально параметру t^{σ}_{dd}.

Зависимость магнитного момента никеля как от перескока t_{dd}, так и от t_{ds} очень резкая, наблюдаемое экспериментально значение магнитного момента ($\sim 0.7\,\mu_{\rm B}$) на атоме никеля лежит на узкой границе между ферро- и парамагнитной фазами (рис. 2b). Влияние других параметров модели на область существования ферромагнитной фазы незначительное. Так, например, на рис. 2c, d приведены карта магнитных моментов в зависимости от интеграла перескока (t_{dp}) между d- и p-электронами. Как видно, магнитный момент от этого параметра практически не зависит, в то же время отключение параметра t_{ds} приводит к увеличению области стабильности феррофазы. Следует заметить, что резкая зависимость магнитного момента от параметра t_{dd}, характерна не только в случае никеля, но и для силицидов железа и марганца [7, 8]. Можно предположить, что эта особенность модельных фазовых диаграмм сохранится и для других соединений с переходными $3d$-металлами. Однако, в случае, если магнитный момент на атоме переходного металла велик (как, например, в ОЦК-Fe $\mu \sim 2.0\,\mu_{\rm B}$), то экспериментально наблюдаемое ферромагнитное состояние окажется не в области нестабильности, т.е. вблизи резкой границы между ферро и парафазами, а в более стабильной части фазовой диаграммы.

3. Полученный нами вывод о близости ферромагнитного Ni к парамагнитной неустойчивости получен в равновесном состоянии. Конечно, непосредственного объяснения причин сверхбыстрого размагничивания из него не следует. Но если вспомнить, что и в ферримагнетике GdFe сверхбыстрое размагничивание наблюдается как раз при температурах вблизи точки компенсации двух подрешеток [14], т.е. в окрестности нестабильности магнитной структуры, то можно выдвинуть гипотезу, что независимо от конкретных микроскопических механизмов определяющим фактором для сверхбыстрого размагничивания является близость системы к магнитной нестабильности. Поиск микроскопических механизмов сверхбыстрого размагничивания, несомненно, является актуальной и пока нерешенной проблемой магнетизма.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского Фонда Фундаментальных Исследований # 16-02-00273.

1. A. Kirilyuk, A.V. Kimel, and T. Rasing, Rev. Mod. Phys. **82**, 2732 (2010).
2. E. Beaurepaire, J.-C. Merle, A. Daunois, and J.-Y. Bigot, Phys. Rev. Lett. **76**, 4250 (1996).
3. I. Radu, K. Vahaplar, C. Stamm, T. Kachel, N. Pontius, H.A. Dürr, T.A. Ostler, J. Barker, R.F.L. Evans, R.W. Chantrell, A. Tsukamoto, A. Itoh, A. Kirilyuk, Th. Rasing, and A.V. Kimel, Nature **472**, 205 (2011).
4. F. Körmann, A. Dick, T. Hickel, and J. Neugebauer, Phys. Rev. B **83**, 165114 (2011).
5. A. Dick, F. Körmann, T. Hickel, and J. Neugebauer, Phys. Rev. B **84**, 125101 (2011).
6. F. Körmann, B. Grabowski, B. Dutta, T. Hickel, L. Mauger, B. Fultz, and J. Neugebauer, Phys. Rev. Lett. **113**, 165503 (2014).
7. V.S. Zhandun, N.G. Zamkova, S.G. Ovchinnikov, and I.S. Sandalov, Phys. Rev. B **95**, 054429 (2017).
8. N.G. Zamkova, V.S. Zhandun, S.G. Ovchinnikov, and I.S. Sandalov, J. All. Comp. **695**, 1213 (2017).
9. D.G. Koskenmaki and K.A. Gschneidner, Jr., *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, Elsevier, N.Y. (1979), v.I, p. 337.
10. M.J. Lipp, D. Jackson, H. Cynn, C. Aracne, W.J. Evans, and A.K. McMahan, Phys. Rev. Lett. **101**, 165703 (2008).
11. A.I. Lichtenstein, M.I. Katsnelson, and G. Kotliar, Phys. Rev. Lett. **87**, 067205 (2001).
12. I.A. Nekrasov, N.S. Pavlov, and M.V. Sadovskii, Письма в ЖЭТФ **95**, 659 (2012).
13. J. Sweep, A.N. Rubtsov, and M.I. Katsnel'son, Письма в ЖЭТФ **98**, 484(2013).
14. М.А. Коротин, Н.А. Скориков, С.Л. Скорняков, А.О. Шориков, В.И. Анисимов, Письма в ЖЭТФ **100**, 929 (2014).
15. G. Kresse and J. Furthmuller, Comput. Mat. Sci. **6**, 15 (1996).
16. G. Kresse and J. Furthmuller, Phys. Rev. B **54**, 11169 (1996).
17. P.E. Blochl, Phys. Rev. B **50**, 17953 (1994).
18. G. Kresse and D. Joubert, Phys. Rev. B **59**, 1758 (1999).
19. J.P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. **77**, 3865 (1996).
20. J.P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. **78**, 1396 (1997).
21. H.J. Monkhorst and J.D. Pack, Phys. Rev. B **13**, 5188 (1976).
22. J.C. Slater and G.F. Koster, Phys. Rev. **94**, 1498 (1954).