

НОВОЕ ФЕРРОМАГНИТНОЕ СОЕДИНЕНИЕ CaCo_2 (C15), СИНТЕЗИРОВАННОЕ ПРИ ВЫСОКОМ ДАВЛЕНИИ

А.В.Цвященко, Л.Н.Фомичева, М.В.Магницкая, В.А.Сидоров, А.В.Кузнецов⁺,
Д.В.Еременко⁺, В.Н.Трофимов*

Институт физики высоких давлений им. Л.Ф.Верецагина РАН
142092 Москва, Россия

⁺Московский инженерно-физический институт
115409 Москва, Россия

*Лаборатория ядерных проблем, ОИЯИ
141980 Дубна, Россия

Поступила в редакцию 3 ноября 1998 г.

При давлении 8.0 ГПа синтезировано соединение CaCo_2 со структурой кубической фазы Лавеса (C15) и расчетной плотностью 5.21 г/см³. Измерения намагниченности показали, что соединение CaCo_2 является ферромагнетиком с температурой Кюри 528 К и с магнитным моментом на атом Co, равным 1.75 μ_B при $T = 4.2$ К. Проведенные методом ЛМТО расчеты электронной зонной структуры показали, что CaCo_2 образуется в результате $s - d$ -электронного перехода Ca и в основном состоянии является ферримагнетиком с высоким значением магнитного момента на атоме Co.

PACS: 61.66.Fn, 71.25.Rk, 75.30.Cr

В течение последних трех лет резко возрос интерес к синтезу под воздействием высокого давления нового класса сплавов и интерметаллических соединений щелочных металлов с d -переходными металлами, которые не образуются при нормальном давлении [1–3]. Особый интерес проявлен к образованию под воздействием высокого давления новых магнитных соединений и сплавов в системе K – Ni [4]. Предполагается, что эти исследования объяснят низкую плотность земного ядра, которое в основном состоит из металлов группы железа [5, 6]. Калий является одним из легких элементов, которые могут входить в состав земного ядра, так как принято считать, что постоянным внутренним источником тепла земли является радиоактивный распад элементов U, Th и изотопа ⁴⁰K. Однако следует заметить, что изотоп ⁴⁰K может в большом количестве образовываться только в результате известной ядерной реакции кальция (⁴⁰Ca) с нейтронами после спонтанного деления U (⁴⁰Ca{n, p}⁴⁰K). Поэтому мы считаем, что изучение образования сплавов и соединений кальция с $3d$ -переходными металлами для объяснения низкой плотности земного ядра представляется не менее важным и перспективным.

Действительно, щелочноземельные металлы (Ca, Sr, Ba) так же, как и щелочные (K, Rb, Cs), под воздействием высокого давления испытывают $s - d$ -электронный переход, в результате которого они могут рассматриваться как аналоги соответствующих d -переходных металлов [7–11]. В результате этого становится возможным образование их соединений с $3d$ -переходными металлами. В то же время, по химической активности Ca является аналогом аномального двухвалентного редкоземельного металла иттербия (Yb), который, начиная с 4 ГПа также меняет элек-

тронную конфигурацию с $4f^{14}6s^2$ на $4f^{13}5d^16s^2$ [12] и в результате этого образует под воздействием высокого давления новые соединения с Fe и Mn [13–15].

Поэтому для проведения работ по изучению образования при высоком давлении новых соединений и сплавов кальция с $3d$ -переходными металлами мы использовали метод, разработанный нами для синтеза соединений и сплавов иттербия с $3d$ -переходными металлами [16, 17]. Мы также исследовали некоторые магнитные свойства синтезированного нами соединения CaCo_2 и провели микроскопические расчеты электронной структуры, которые ранее для этой системы не проводились.

Методики и результаты эксперимента. Эксперименты по синтезу проводились в камере типа "тороид" [18] при давлении 8.0 ГПа. Нагрев осуществлялся до температуры плавления путем пропускания тока через образец, помещенный внутри трубки, изготовленной из монокристалла хлористого калия. Детали синтеза описаны в [16]. Цилиндрические образцы массой 0.4 г были приготовлены прессованием в среде спектрально чистого аргона смеси порошков исходных компонентов. Порошок электролитического кальция (99.95) готовился из слитка в среде спектрально чистого аргона с использованием твердосплавного инструмента. Чистота порошков марганца, железа, кобальта и никеля составляла 99.9. Синтез соединений проводился для состава CaT_2 , где T = Mn, Fe, Co, Ni, так как образование соединений на этом составе наиболее вероятно [19]. Структура и фазовый состав полученных образцов исследовались рентгенографически, путем съемки дебаеграмм (камера РКУ-114) и дифрактограмм (установка ДРОН-2).

Рентгеновские исследования образцов в системах Ca-Mn и Ca-Fe показали, что в этих системах при давлении вплоть до 8.0 ГПа образование соединений состава CaT_2 не наблюдается. В системах Ca-Co и Ca-Ni было обнаружено образование соединений CaCo_2 и CaNi_2 , которые кристаллизуются в структурном типе кубической фазы Лавеса C15 (тип MgCu_2) с пространственной группой $O_h^7 - Fd\bar{3}m$, $Z = 8$. Параметр элементарной ячейки CaCo_2 $a = 7.412 \pm 0.005 \text{ \AA}$, плотность, рассчитанная из рентгеновских данных, $\rho = 5.21 \text{ г/см}^3$. При давлении синтеза 6.0 ГПа образование соединения CaCo_2 не наблюдалось. Соединение CaNi_2 имеет параметр элементарной ячейки $a = 7.246 \pm 0.007 \text{ \AA}$. Это значение совпадает с параметром элементарной ячейки соединения CaNi_2 , синтезированного при нормальном давлении [20].

Измерения намагниченности поликристаллических образцов соединения CaCo_2 , синтезированного при 8.0 ГПа, были проведены при нормальном давлении на СКВИД-магнетометре [21] в температурном диапазоне 4.2 – 300 К и во внешних магнитных полях до 0.9 Тл. Температура магнитного упорядочения определялась индукционным методом [22]. Измерения выше комнатной температуры проводились в среде полисилоксановой жидкости (ПЭС-5).

На рис.1 показана зависимость намагниченности во внешнем магнитном поле при температуре 4.2 К. На рис.2 – температурная зависимость намагниченности образца во внешнем магнитном поле 0.01 Тл, а на вставке представлена температурная зависимость восприимчивости.

Измерения магнитных свойств показали, что соединение CaCo_2 является ферромагнетиком с температурой Кюри 528 К. Магнитный момент при $T = 4.2 \text{ К}$ во внешнем магнитном поле 0.9 Тл равен $\mu = 3.5 \mu_B/\text{ф.е.}$ Если предположить, что на ионе Ca не индуцируется магнитный момент, то магнитный момент на один ион Co равен $1.75 \mu_B$. Таким образом, в соединении CaCo_2 наблюдаемое значение магнит-

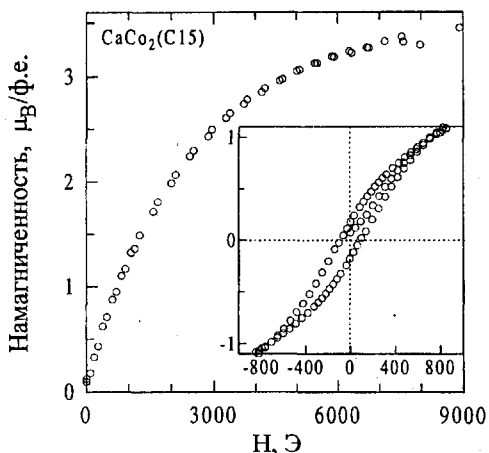


Рис.1. Зависимость намагниченности CaCo_2 во внешнем магнитном поле при $T = 4.2 \text{ K}$

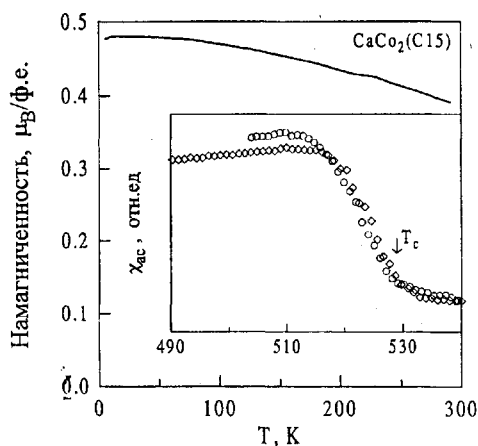


Рис.2. Температурная зависимость намагниченности CaCo_2 во внешнем поле 0.01 Тл . На вставке показана температурная зависимость восприимчивости выше комнатной температуры

ного момента на ион Co незначительно превышает величину магнитного момента в металлическом Co , в котором он равен $1.715 \mu_B$ [23].

Расчеты электронной зонной структуры и обсуждение результатов. Известно [24], что модель коллективизированных электронов в настоящее время является общепринятой для $3d$ -магнетиков и широко применяется для описания магнитных свойств основного состояния $3d$ -металлов, сплавов и интерметаллидов. Специфическим проявлением зонной природы магнетизма является метамагнетизм коллективизированных электронов [25], когда в магнитном поле (внешнем или эффективном) парамагнитная система зонных электронов скачком перейдет в ферромагнитное состояние. Этим свойством обладают и хорошо изученные соединения RCO_2 , где R – трехвалентные редкоземельные элементы, которые кристаллизуются в структуре кубической фазы Лавеса так же как и новое соединение CaCo_2 . Так, для метамагнитных соединений LuCo_2 и YCo_2 , где R – элементы не магнитные, устойчивым является парамагнитное состояние (ПМ) и $3d$ -момент равен нулю [24]. В связи с этим проведение расчетов электронной структуры на основе первых принципов для соединения CaCo_2 с устойчивым ферромагнитным состоянием представляется важным для понимания природы его магнетизма.

Расчеты проводились на основе теории функционала плотности [26] вариационным методом линеаризованных МТ-орбиталей (ЛМТО) [27]. Мы использовали обобщение метода ЛМТО [28], которое не содержит ограничивающего предположения о сферической форме кристаллического потенциала. Обменно-корреляционный потенциал рассматривался в приближении локальной спиновой плотности [29]. Плотность электронных состояний (ПЭС) $N(E)$ определялась методом тетраэдров на множестве около 150 k -точек. Расчеты были проведены для парамагнитного (ПМ) и ферромагнитного (ФМ) состояний CaCo_2 при экспериментальном значении параметра решетки $a = 7.412 \text{ \AA}$. Для сравнения также были проведены расчеты для чистых Ca и Co .

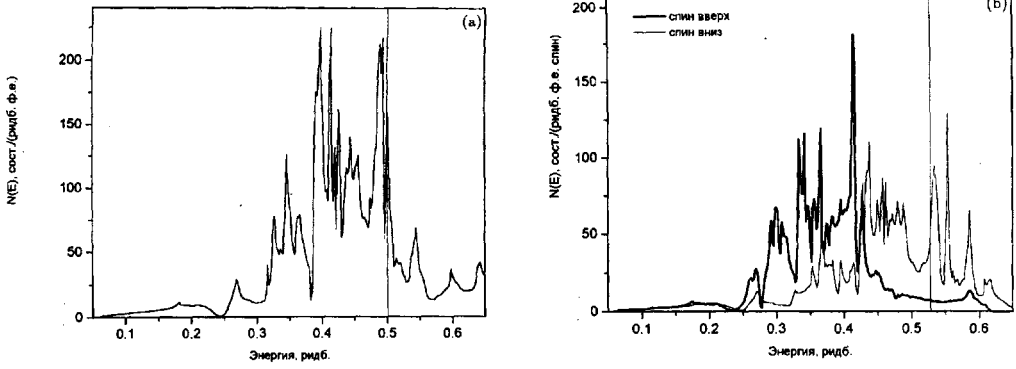


Рис.3. Расчетная плотность электронных состояний $N(E)$ парамагнитного (а) и ферромагнитного (б) CaCo_2 . Вертикальной линией обозначено положение уровня Ферми

Сравнение вычисленной полной энергии E_{tot} для ПМ и ФМ состояний CaCo_2 показало, что при экспериментальном параметре решетки E_{tot} для ФМ состояния на 0.03 Ry/ф.е. ниже, чем полная энергия для ПМ состояния. Высокий пик ПЭС на уровне Ферми в ПМ состоянии $N(E_F) = 201.0$ сост./ (Ry ф.е.) в спин-поляризованном расчете расщепляется, и $N(E_F)$ уменьшается до 62.6 сост./ (Ry ф.е.) в ФМ состоянии (рис.3). Мы оценили значение стонеровского критерия ферромагнетизма k для CaCo_2 . В ПМ состоянии плотность d -электронов на атоме кобальта $N_d^{Co}(E_F) = 97.6$ сост./ (Ry ат.) на два порядка превышает все другие парциальные ПЭС, поэтому можно считать, что $k = 2J_{dd}[N_d^{Co}(E_F)]^2/N(E_F)$, где J_{dd} - обменный интеграл для d -орбитали Co [30]. Полученное значение $k = 5.2$ существенно больше единицы, что также свидетельствует об устойчивости CaCo_2 в ФМ состоянии.

Расчетные характеристики для атомов Ca и Co в составе соединения CaCo_2 в сравнении с величинами для чистых Ca и Co

Объект	ρ_{AC}, r_B^{-3}	Z_s	Z_p	Z_d	Z	$\mu, \mu_B/\text{ат.}$
ГЦК Ca	0.007	0.82	0.65	0.53	2.0	0
ФМ ГПУ Co	0.040	0.65	0.76	7.59	9.0	1.60
Ca в CaCo_2	0.017	0.54	0.59	0.83	1.96	-0.30
Co в CaCo_2	0.026	0.76	0.62	7.64	9.02	1.52

В таблице приведены расчетные значения электронной плотности на поверхности атомной сферы ρ_{AC} (которая в случае простых веществ совпадает со сферой Вигнера - Зейтца), парциальные числа электронов на формульную единицу и магнитные моменты μ . Из таблицы видно, что в соединении CaCo_2 ρ_{AC} для Ca и Co сравнимы, то есть в соединении атомы Ca испытывают сильное сжатие, а атомы Co - некоторое растяжение. В соединении расстояние между атомами Ca $d_{Ca-Ca} = 3.21 \text{ \AA}$. Точно такое расстояние между атомами наблюдается в чистом Ca при давлении 5.0 ГПа [31], то есть значение давления, равное 5.0 ГПа, можно рассматривать как минимальное давление, при котором возможно образование соединения CaCo_2 . Действительно, эксперимент показал, что ниже давления 6.0 ГПа соединение CaCo_2 не образуется.

Расчеты парциальных зарядов показали, что в соединении CaCo_2 по сравнению с чистым Ca существенно изменилось заполнение электронами $3d$ -зоны, что в результате привело к изменению электронной конфигурации (ЭК) Ca с $4(sp)^{1.53}d^{0.5}$

на $4(sp)^{1.23}d^{0.8}$. В теоретическом расчете методом ЛМТО [7] было показано, что в результате $s - d$ -электронного перехода аналогичные изменения ЭК происходят в чистом Са, начиная с давления 7 ГПа.

Рассчитанная нами плотность состояний $N(E)$ CaCo_2 в парамагнитном состоянии (рис.3) имеет вид, типичный для соединений со структурой C15 и d -переходным элементом в качестве второго компонента, для которых, как известно, хорошо работает приближение жесткой зоны [32]. Она мало отличается, например, от ПЭС в псевдобинарных соединениях $\text{Y}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2$, теоретически исследованных в [33]. Вид ПЭС показывает, что CaCo_2 по своим свойствам ближе к YFe_2 , чем к YCo_2 . Точнее, он близок к соединению YFeCo , изовалентным аналогом которого является (оба имеют по 12 s - и 28 d -валентных электронов в элементарной ячейке).

Из данных таблицы следует, что в соединении CaCo_2 число d -электронов на атоме Со практически не увеличилось по сравнению с чистым кобальтом. Это приводит к тому, что расчет дает значение момента на атоме Со в CaCo_2 , близкое к величине момента для чистого Со, что качественно согласуется с экспериментальным значением. В расчете получено ферримагнитное упорядочение подрешеток с небольшим индуцированным отрицательным моментом на Са. Отметим, что в YFeCo средний момент на $3d$ -атом равен $1.62 \mu_B$, а момент на атоме иттрия равен $-0.42 \mu_B$ [33].

Наблюдаемая температура Кюри CaCo_2 $T_K = 528 \text{ K}$ близка к температуре Кюри YFe_2 , которая равна 542 K [32]. Это указывает на то, что величина обменного взаимодействия в подрешетке Со сравнима с величиной обменного взаимодействия в подрешетке Fe в YFe_2 .

В случае YCo_2 имеется 12 s - и 30 d -валентных электронов в элементарной ячейке. В соответствии с моделью жесткой зоны это должно приводить к тому, что критерий Стонера не выполняется и ПМ состояние является основным. Это подтверждается расчетами электронной структуры [33, 34]. В работе [34] расчеты показали, что YCo_2 во внешнем магнитном поле должен перейти в ферримагнитное состояние с магнитными моментами $\mu_{\text{Co}} = 1.02 \mu_B$ и $\mu_{\text{Y}} = -0.28 \mu_B$. Этот переход позднее наблюдался во внешнем магнитном поле порядка 100 Тл [35].

Представленные результаты позволяют сделать предположение, что для соединений $3d$ -переходных металлов с немагнитными металлами со структурой кубической фазы Лавеса (типа YCo_2 , LaCo_2 , LuCo_2 , YNi_2 и т.д.), для которых наблюдается хорошее согласие с приближением жесткой зоны, существует критическая концентрация валентных $s - d$ -электронов n_c . Если суммарное число валентных $s - d$ -электронов на ячейку ≤ 40 , то устойчивым является ферромагнитное (ферримагнитное) состояние, если же $n \geq 42$, то наблюдается обменно усиленное парамагнитное состояние (метамагнетик).

Таким образом, мы обнаружили, что в результате электронного $s - d$ -перехода, индуцированного давлением выше 6.0 ГПа, образуется новое соединение CaCo_2 со структурным типом MgCu_2 (C15). В нем практически не происходит дополнительного заполнения d -зоны Со, и это приводит к возникновению устойчивого ферромагнитного состояния, в котором реализуется высокоспиновое магнитное состояние иона Со. Величина магнитного обменного взаимодействия в ФМ CaCo_2 сравнима с обменным взаимодействием подрешетки Fe в ферромагнитных фазах Лавеса C15, полученных при нормальном давлении. Вполне возможно, что при более высоких давлениях могут образовываться как соединение CaFe_2 , так и ряды псевдобинарных

соединений $\text{Ca}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2$ с высокой температурой Кюри, в которых будут реализовываться высокоспиновые состояния ионов Co и Fe.

Авторы благодарят С.Ю.Саврасова за предоставление комплекса программ для расчета электронной структуры и Е.Г.Максимова за полезное обсуждение результатов расчетов.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант #96-02-17541).

1. T.Atou, M.Hasegawa, L.J.Parker, and J.V.Badding, J. Am. Chem. Soc. **118**, 12104 (1996).
2. M.Hasegawa, T.Atou, and J.V.Badding, J. Solid. Chem. **130**, 311 (1997).
3. L.J.Parker, M.Hasegawa, T.Atou, and J.V.Badding, Rev. High Pressure Sci. Technol. **7**, 1049 (1998).
4. L.J.Parker, T.Atou, and J.V.Badding, Science **273**, 95 (1996).
5. M.S.T.Bukowski and L.Knopoff, in: *High-Pressure Research: Applications in Geophysics*, Eds. M.H.Manghnani and S.Akimoto, New York, Acad. Press, 1977, p.367-387.
6. R.Jeanloz, Annu. Rev. Earth Planet. Sci. **18**, 357 (1990).
7. H.L.Skriver, Phys. Rev. Lett. **49**, 1768 (1982).
8. A.K.MacMahon, Physica **139 & 140**, 31 (1986).
9. K.Takemura, S.Minomura, and O.Shimomura, Phys. Rev. Lett. **49**, 1772 (1982).
10. H.Tups, K.Takemura, and K.Syassen, Phys. Rev. Lett. **49**, 1776 (1982).
11. K.Takemura and K.Syassen, Phys. Rev. **B32**, 2213 (1985).
12. K.Syassen, G.Wortmann, J.Feldhaus et. al., Phys. Rev. **B26**, 4745 (1982).
13. J.F.Cannon, P.L.Robertson, and H.T.Hall, Mat. Res. Bull. **7**, 5 (1972).
14. N.L.Eatough and H.T.Hall, Inorg. Chem. **11**, 2608 (1972).
15. A.V.Tsvyashchenko and S.V.Popova, J.Less.-Common Met. **90**, 211 (1983).
16. A.V.Tsvyashchenko, J.Less.-Common Met. **118**, 103 (1986).
17. A.V.Tsvyashchenko and L.N.Fomicheva, J.Less.-Common Met. **155**, 161 (1989).
18. L.G.Khvostantsev, L.F.Vereshchagin, and A.P.Novikov, High Temp. High Pressures **9**, 637 (1977).
19. A.R.Miedema, J.Less.-Common Met. **46**, 67 (1976).
20. О.И.Бодал, Е.И.Гладышевский, Докл.АН УРСР **5**, 489 (1966).
21. V.N.Trofimov, Cryogenics **32**, 513 (1992).
22. V.A.Sidorov and L.G.Khvostantsev, J. Magn. Magn. Mat. **129**, 356 (1994).
23. H.P.Myers and W.Sucksmith, Proc. Roy. Soc. **A207**, 427 (1951).
24. Р.З.Левитин, А.С.Маркосян, УФН **155**, 623 (1988).
25. E.P.Wohfarth and P.Rhodes, Phil.Mag. **7**, 1817 (1962).
26. W.Kohn and L.J.Sham, Phys. Rev. **A140**, 1133 (1965).
27. O.K.Andersen, Phys. Rev. **B12**, 864 (1975).
28. Е.Г.Максимов, С.Ю.Саврасов, УФН **165**, 773 (1995).
29. V.L.Moruzzi, J.F.Janak, and A.R.Williams, *Calculated Electronic Properties of Metals*, New York, Pergamon, 1978.
30. O.Eriksson, M.S.S.Brooks, and B.Johansson, Phys. Rev. **B39**, 13115 (1989).
31. S.N.Vaidya and G.C.Kennedy, Phys. Chem. Solids **31**, 2329 (1970).
32. K.H.J.Buschow, Rep. Prog. Phys. **40**, 1179 (1977).
33. O.Eriksson, B.Johansson, M.S.S.Brooks, and H.L.Skriver, Phys. Rev. **B40**, 9519 (1989).
34. K.Schwarz and P.Mohn, J. Phys. F: Met. Phys. **14**, L129 (1984).
35. T.Goto, K.Fukamichi, T.Sakakibara, and H.Komatsu, Solid State Commun. **72**, 945 (1989).