

## НОВОЕ ФЕРРОМАГНИТНОЕ СОЕДИНЕНИЕ $\text{CaCo}_2$ (C15), СИНТЕЗИРОВАННОЕ ПРИ ВЫСОКОМ ДАВЛЕНИИ

А.В.Цвященко, Л.Н.Фомичева, М.В.Магницкая, В.А.Сидоров, А.В.Кузнецов<sup>+</sup>,  
Д.В.Еременко<sup>+</sup>, В.Н.Трофимов\*

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

<sup>+</sup>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  $\text{CaCo}_2$  со структурой кубической фазы Лавеса (C15) и расчетной плотностью 5.21 г/см<sup>3</sup>. Измерения намагниченности показали, что соединение  $\text{CaCo}_2$  является ферромагнетиком с температурой Кюри 528 К и с магнитным моментом на атом Co, равным 1.75  $\mu_B$  при  $T = 4.2$  К. Проведенные методом ЛМТО расчеты электронной зонной структуры показали, что  $\text{CaCo}_2$  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 <sup>40</sup>K. Однако следует заметить, что изотоп <sup>40</sup>K может в большом количестве образовываться только в результате известной ядерной реакции кальция (<sup>40</sup>Ca) с нейтронами после спонтанного деления U (<sup>40</sup>Ca{n, p}<sup>40</sup>K). 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  $\text{CaCo}_2$  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  $\text{CaT}_2$ , 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  $\text{CaT}_2$  не наблюдается. В системах Ca-Co и Ca-Ni было обнаружено образование соединений  $\text{CaCo}_2$  и  $\text{CaNi}_2$ , которые кристаллизуются в структурном типе кубической фазы Лавеса C15 (тип  $\text{MgCu}_2$ ) с пространственной группой  $O_h^7 - Fd\bar{3}m$ ,  $Z = 8$ . Параметр элементарной ячейки  $\text{CaCo}_2$   $a = 7.412 \pm 0.005 \text{ \AA}$ , плотность, рассчитанная из рентгеновских данных,  $\rho = 5.21 \text{ г/см}^3$ . При давлении синтеза 6.0 ГПа образование соединения  $\text{CaCo}_2$  не наблюдалось. Соединение  $\text{CaNi}_2$  имеет параметр элементарной ячейки  $a = 7.246 \pm 0.007 \text{ \AA}$ . Это значение совпадает с параметром элементарной ячейки соединения  $\text{CaNi}_2$ , синтезированного при нормальном давлении [20].

Измерения намагниченности поликристаллических образцов соединения  $\text{CaCo}_2$ , 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  $\text{CaCo}_2$  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  $\text{CaCo}_2$  наблюдаемое значение магнит-

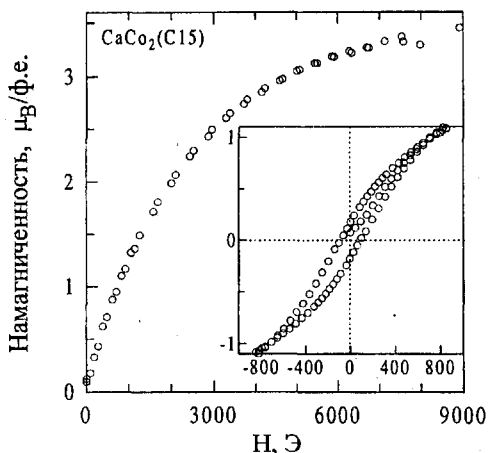


Рис.1. Зависимость намагниченности  $\text{CaCo}_2$  во внешнем магнитном поле при  $T = 4.2 \text{ K}$

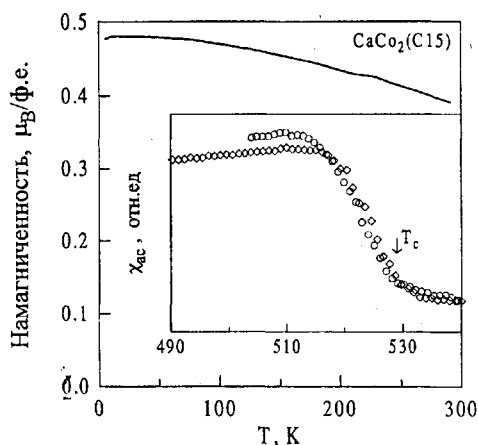


Рис.2. Температурная зависимость намагниченности  $\text{CaCo}_2$  во внешнем поле  $0.01 \text{ Тл}$ . На вставке показана температурная зависимость восприимчивости выше комнатной температуры

ного момента на ион  $\text{Co}$  незначительно превышает величину магнитного момента в металлическом  $\text{Co}$ , 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  $\text{RCO}_2$ , где  $\text{R}$  – трехвалентные редкоземельные элементы, которые кристаллизуются в структуре кубической фазы Лавеса так же как и новое соединение  $\text{CaCo}_2$ . Так, для метамагнитных соединений  $\text{LuCo}_2$  и  $\text{YCo}_2$ , где  $\text{R}$  – 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  $\text{CaCo}_2$  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  $\text{CaCo}_2$  при экспериментальном значении параметра решетки  $a = 7.412 \text{ \AA}$ . Для сравнения также были проведены расчеты для чистых  $\text{Ca}$  и  $\text{Co}$ .

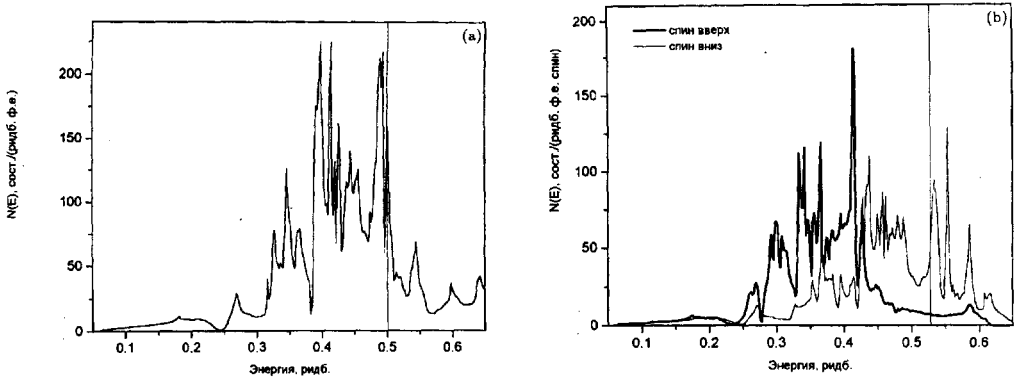


Рис.3. Расчетная плотность электронных состояний  $N(E)$  парамагнитного (а) и ферромагнитного (б)  $\text{CaCo}_2$ . Вертикальной линией обозначено положение уровня Ферми

Сравнение вычисленной полной энергии  $E_{tot}$  для ПМ и ФМ состояний  $\text{CaCo}_2$  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  $\text{CaCo}_2$ . 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  $\text{CaCo}_2$  в ФМ состоянии.

**Расчетные характеристики для атомов Ca и Co в составе соединения  $\text{CaCo}_2$  в сравнении с величинами для чистых Ca и Co**

Объект	$\rho_{AC}, r_B^{-3}$	$Z_s$	$Z_p$	$Z_d$	$Z$	$\mu, \mu_B/\text{ат.}$
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 $\text{CaCo}_2$	0.017	0.54	0.59	0.83	1.96	-0.30
Co в $\text{CaCo}_2$	0.026	0.76	0.62	7.64	9.02	1.52

В таблице приведены расчетные значения электронной плотности на поверхности атомной сферы  $\rho_{AC}$  (которая в случае простых веществ совпадает со сферой Вигнера - Зейтца), парциальные числа электронов на формульную единицу и магнитные моменты  $\mu$ . Из таблицы видно, что в соединении  $\text{CaCo}_2$   $\rho_{AC}$  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  $\text{CaCo}_2$ . Действительно, эксперимент показал, что ниже давления 6.0 ГПа соединение  $\text{CaCo}_2$  не образуется.

Расчеты парциальных зарядов показали, что в соединении  $\text{CaCo}_2$  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  $N(E)$   $\text{CaCo}_2$  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  $\text{CaCo}_2$  по своим свойствам ближе к  $\text{YFe}_2$ , чем к  $\text{YCo}_2$ . Точнее, он близок к соединению  $\text{YFeCo}$ , изовалентным аналогом которого является (оба имеют по 12  $s$ - и 28  $d$ -валентных электронов в элементарной ячейке).

Из данных таблицы следует, что в соединении  $\text{CaCo}_2$  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  $\text{CaCo}_2$ , 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  $\text{YFeCo}$  средний момент на  $3d$ -атом равен  $1.62 \mu_B$ , а момент на атоме иттрия равен  $-0.42 \mu_B$  [33].

Наблюдаемая температура Кюри  $\text{CaCo}_2$   $T_K = 528 \text{ K}$  близка к температуре Кюри  $\text{YFe}_2$ , которая равна  $542 \text{ K}$  [32]. Это указывает на то, что величина обменного взаимодействия в подрешетке Со сравнима с величиной обменного взаимодействия в подрешетке Fe в  $\text{YFe}_2$ .

В случае  $\text{YCo}_2$  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  $\text{YCo}_2$  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  $\text{YCo}_2$ ,  $\text{LaCo}_2$ ,  $\text{LuCo}_2$ ,  $\text{YNi}_2$  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  $\leq 40$ , 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  $\text{CaCo}_2$  со структурным типом  $\text{MgCu}_2$  (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  $\text{CaCo}_2$  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  $\text{CaFe}_2$ , 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. P.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).