

# ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА, ОПТИЧЕСКИЕ И МАГНИТООПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЯ $\text{CaCo}_2$ , СИНТЕЗИРОВАННОГО ПРИ ВЫСОКОМ ДАВЛЕНИИ: ЭКСПЕРИМЕНТ И ТЕОРИЯ

*М. М. Кириллова*<sup>\*а</sup>, *М. В. Магницкая*<sup>б</sup>, *А. А. Мажнев*<sup>а</sup>, *И. Д. Лобов*<sup>а</sup>,  
*Л. В. Номерованная*<sup>а</sup>, *А. В. Цвященко*<sup>б</sup>, *Л. Н. Фомичева*<sup>б</sup>

<sup>а</sup> *Институт физики металлов Уральского отделения Российской академии наук  
620219, Екатеринбург, Россия*

<sup>б</sup> *Институт физики высоких давлений Российской академии наук  
142190, Троицк, Московская обл., Россия*

Поступила в редакцию 24 ноября 2004 г.

В спектральной области  $\hbar\omega = 0.2\text{--}9$  эВ исследованы оптические свойства (действительная  $\varepsilon_1$  и мнимая  $\varepsilon_2$  части диэлектрической проницаемости, оптическая проводимость  $\sigma$  и отражательная способность  $R$ ) нового ферромагнитного соединения  $\text{CaCo}_2$  в кубической фазе Лавеса (C15), синтезированного при давлении 8.0 ГПа. Изучены полевая и спектральная ( $\hbar\omega = 0.5\text{--}4.2$  эВ) зависимости экваториального эффекта Керра. Электронная структура и оптические характеристики  $\text{CaCo}_2$  рассчитаны в рамках теории функционала электронной плотности методом линейаризованных присоединенных плоских волн. Определены значения основных параметров зонной структуры соединения. Отмечается удовлетворительное согласие экспериментальных и теоретических кривых  $\sigma(\omega)$  и  $R(\omega)$ . Установлено, что формирование основных полос поглощения обусловлено переходами электронов ( $p, d \rightarrow d, p$ )-типа, связанных с атомами кобальта и кальция. Получена оценка величины обменного расщепления  $3d$ -зоны  $\text{CaCo}_2$ :  $2\Delta_{ex} \sim (1\text{--}1.3)$  эВ.

PACS: 71.20.Lp, 78.20.Ls, 78.20.Ci

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Синтез в условиях высоких давлений широко применяется для получения новых материалов с необычными свойствами. Например, в последние годы успешно проводятся эксперименты по синтезу при высоком давлении интерметаллических соединений на основе щелочных и щелочноземельных металлов, с одной стороны, и магнитных  $3d$ -металлов — с другой [1–3]. Интерес к этим соединениям продиктован тем, что в них элементы I и II групп проявляют свойства переходных  $d$ -металлов, а также задачами геофизики, а именно, проверкой гипотезы о составе земного ядра, содержащего, по предположению, наряду с металлами группы железа легкие элементы, которыми могут быть, в частности, калий и кальций.

Недавно при давлении 8 ГПа были впервые получены [2, 3] новые соединения  $\text{CaCo}_2$  и  $\text{Ca}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_2$  в кубической фазе Лавеса C15 (решетка  $\text{MgCu}_2$ ). Эти вещества расширяют существующие представления о весьма немногочисленном классе магнитных соединений щелочноземельных металлов. Существенно отметить, что полученные метастабильные фазы высокого давления сохраняются при нормальных условиях длительное время (наиболее стабильное из них соединение  $\text{CaCo}_2$  может храниться в течение нескольких месяцев). Согласно экспериментальным исследованиям [2–4], соединение  $\text{CaCo}_2$  является ферромагнетиком с магнитным моментом, равным  $3.5\mu_B$  при  $T = 4.2$  К в расчете на одну формульную единицу (магнитный момент образцов  $\text{CaCo}_2$ , исследованных в работе [4], составлял  $3.1\mu_B/\text{форм. ед.}$ ). Соединение  $\text{CaCo}_2$  обладает высокой температурой Кюри

\*E-mail: kirillova@imp.uran.ru

( $T_C = 528$  К); с ростом давления она слабо уменьшается ( $dT_C/dP = -14.5$  К/ГПа, при 7.5 ГПа  $T_C = 430$  К). В работе [4] методом ЯМР измерялось также сверхтонкое магнитное поле и была получена величина  $H_{hf} = 15.7$  Тл. Соединение имеет высокую сжимаемость и низкую расчетную плотность  $n_0 = 5.21$  г/см<sup>3</sup>. В работах [2, 3] проводились также расчеты из первых принципов электронной структуры  $\text{CaCo}_2$ .

Поскольку, как следует из проведенных ранее исследований [2–4], электронные и магнитные свойства  $\text{CaCo}_2$  оказались достаточно неожиданными (см. разд. 2), в настоящей работе было продолжено изучение его электронного строения методами металлооптики. Представлялось интересным сопоставить информацию об электронной структуре, которую дают оптические измерения, с полученными ранее экспериментальными и теоретическими данными. Несмотря на то что некоторые особенности данного вещества (метастабильность, высокое содержание склонного к окислению кальция) могли затруднить приготовление качественной поверхности, мы предприняли попытку измерения следующих оптических характеристик: отражательной способности  $R$ , эффекта Керра, диагональной  $\sigma_{xx}$  и недиагональной  $\sigma_{xy}$  компонент тензора оптической проводимости  $\hat{\sigma}$ . Ставилась также задача теоретического расчета энергетической зонной структуры  $\text{CaCo}_2$  и частотной зависимости его межзонной оптической проводимости с целью установления связи особенностей поглощения с электронными состояниями вещества и оценки величины обменного расщепления  $d$ -зоны.

## 2. ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКИ ИЗМЕРЕНИЙ

Синтез соединения  $\text{CaCo}_2$  проводился из исходной смеси компонентов в камере высокого давления типа «Тороид» при давлении 8.0 ГПа и нагревании до температуры плавления. Нагрев осуществлялся путем пропускания тока через образец, помещенный внутри трубки, изготовленной из монокристалла хлористого калия. Описание синтеза и рентгеноструктурного анализа полученной фазы высокого давления дано в работе [2]. Поскольку при нормальном давлении  $\text{CaCo}_2$  не является стабильной фазой, непосредственно перед выполнением оптических экспериментов был повторно проведен фазовый анализ образцов. Изучение кристаллической структуры  $\text{CaCo}_2$  (5 образцов из разных серий), проведенное методом рентгеновской дифракции на установке ДРОН-ЗМ в  $K_\alpha$ -излучении  $\text{Co}$ , показало, что

в этих образцах кубическая фаза Лавеса  $\text{C15}$  сохраняется.

Зеркальная поверхность образцов для оптических и магнитооптических измерений получалась с помощью алмазной пасты (размер зерна меньше 1 мкм) с применением толуола в качестве смачивающей жидкости. После этого проводилась чистка поверхности в ультразвуковой ванне с толуолом. Типичные размеры образцов составляли  $(4-7) \times (3-5) \times (2-3)$  мм<sup>3</sup>.

Показатели преломления  $n(\omega)$  и поглощения  $k(\omega)$  ( $\omega$  — циклическая частота световой волны) измерены эллипсометрическим методом Битти в области длин волн  $\lambda = (0.25-6.0)$  мкм на автоматическом спектрометре с одним отражением от образца при углах падения света  $\varphi = 67^\circ-75^\circ$ . Погрешность в определении оптических постоянных не превышала 3%.

На участке спектра  $\hbar\omega = (4.5-9)$  эВ в вакуумном спектрометре ВУФ-2 измерена отражательная способность  $R$  при угле падения света  $\varphi = 12^\circ$ . Оптические постоянные  $n$  и  $k$ , действительная  $\varepsilon_{1,xx}$  и мнимая  $\varepsilon_{2,xx}$  части диагональной компоненты тензора диэлектрической проницаемости в этой области получались из значений отражательной способности  $R(\omega)$  во всем исследованном диапазоне спектра с помощью соотношений Крамерса–Кронига по способу, описанному в [5]. Для аппроксимации  $R(\omega)$  в высокоэнергетической области ( $E > 9$  эВ) использовали зависимость  $\omega^{-4}$ .

Измерения экваториального эффекта Керра ( $\delta_p$ , ЭЭК) — нечетного по намагниченности эффекта относительного изменения интенсивности отраженного света  $\Delta I/I_0$  при экваториальном (перпендикулярно плоскости падения света) намагничивании образца и  $p$ -поляризации падающей световой волны — выполнены в области спектра  $\lambda = (0.3-2.4)$  мкм с применением модуляционной методики на магнитооптическом спектрометре. Полявая зависимость ЭЭК изучена в полях  $H < 9$  кЭ.

Глубина проникновения света в исследуемом веществе  $\delta_0 = c/\omega k$  возрастает от 26.5 нм в ближней ультрафиолетовой области до 200 нм в средней ИК-области, т. е. захватывает соответственно от 36 до 270 атомных слоев. Это позволяет трактовать полученные оптические и магнитооптические характеристики как объемные свойства вещества.

В статье рассмотрены оптические и магнитооптические свойства, измеренные при комнатной температуре и атмосферном давлении на одном из 5 синтезированных образцов (№ 2109, в дальнейшем будем называть его № 1), имеющем однофазную кристал-

лическую структуру С15. На этом образце изучена также температурная зависимость электросопротивления  $\rho(T)$  ( $T = 78\text{--}290$  К). Значения оптических постоянных  $n$ ,  $k$  и  $\delta_p$ -эффекта для однофазных образцов из других серий синтеза близки к полученным на образце № 1 и в статье не обсуждаются.

### 3. РАСЧЕТ ЭЛЕКТРОННЫХ И ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ $\text{CaCo}_2$

#### 3.1. Методика расчета

Электронная структура и оптические свойства  $\text{CaCo}_2$  рассчитывались в рамках теории функционала электронной плотности [6] с помощью комплекса программ WIEN2k [7], реализующего метод линейных присоединенных плоских волн с кристаллическим потенциалом, обладающим полной симметрией решетки (FP-LAPW). Расчеты выполнялись для парамагнитного и ферромагнитного состояний. Использовалось обобщенное градиентное приближение для обменно-корреляционного потенциала;  $3s$ - и  $3p$ -состояния Ca и Co включались в базис как локальные орбитали. Оптические спектры вычислялись при теоретическом параметре решетки  $7.261 \text{ \AA}$  (экспериментальное значение  $a = 7.412 \text{ \AA}$ ) на множестве из 1140  $\mathbf{k}$ -точек в  $1/48$  неприводимой части зоны Бриллюэна. Оценки некоторых характеристик электронной структуры (парциальные заряды, магнитные моменты, ширины зон и т. п.) выполнялись в геометрии квазиатомной сферы обобщенным методом ASA-LMTO [8].

Опишем кратко методику вычисления оптических свойств. Мнимую часть диэлектрической проницаемости  $\varepsilon_2(\omega)$  можно представить как сумму межзонного и внутризонного вкладов,  $\varepsilon_2(\omega) = \varepsilon_2^{inter}(\omega) + \varepsilon_2^{intra}(\omega)$ . Друдевский вклад, определяемый внутризонным движением электронов, выражается как

$$\varepsilon_2^{intra}(\omega) = \frac{\gamma}{\omega} \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \gamma^2}. \quad (1)$$

Плазменная частота, входящая в формулу (1), определялась суммированием по поверхности Ферми:

$$\omega_p^2 = \frac{4\pi e^2}{3V_{cell}} \sum_{n,\mathbf{k}} |\mathbf{v}_n^{\mathbf{k}}|^2 \delta(E_n^{\mathbf{k}} - E_F). \quad (2)$$

Здесь  $e$  — заряд электрона,  $V_{cell}$  — объем элементарной ячейки,  $\mathbf{v}_n^{\mathbf{k}} = dE_n^{\mathbf{k}}/d\mathbf{k}$  — скорость электрона в состоянии  $|n, \mathbf{k}\rangle$ . Релаксационную частоту  $\gamma = 1/\tau$ ,

связанную с рассеянием на фононах, можно приближенно оценить из соотношения

$$\gamma = \rho_0 \omega_p^2 / 4\pi, \quad (3)$$

где  $\rho_0$  — удельное электросопротивление при температуре выше температуры Дебая.

Вклад  $\varepsilon_2^{inter}(\omega)$ , определяемый межзонными переходами электронов, рассчитывался по формуле

$$\varepsilon_2^{inter}(\omega) = \frac{e^2}{3\pi m^2 \omega^2} \sum_{n \neq n'} \int_{BZ} d\mathbf{k} |\mathbf{M}_{nn'}^{\mathbf{k}}|^2 \times \\ \times \theta(E_{n'}^{\mathbf{k}} - E_F) \theta(E_F - E_n^{\mathbf{k}}) \delta(E_{n'}^{\mathbf{k}} - E_n^{\mathbf{k}} - \hbar\omega), \quad (4)$$

где  $\theta$  — ступенчатая функция, а  $\mathbf{M}_{nn'}^{\mathbf{k}}$  — матричные элементы межзонных оптических переходов, которые в дипольном приближении можно выразить через оператор импульса  $\mathbf{p}$ :

$$\mathbf{M}_{nn'}^{\mathbf{k}} = \langle n' \mathbf{k} | \mathbf{p} \cdot \mathbf{e} | n \mathbf{k} \rangle \quad (5)$$

( $\mathbf{e}$  — вектор поляризации электромагнитной волны). По формулам (1)–(5) была рассчитана оптическая проводимость  $\text{Re } \sigma(\omega) = \omega \varepsilon_2(\omega) / 4\pi$ .

Действительная часть  $\varepsilon_1(\omega)$  вычисляется из  $\varepsilon_2(\omega)$  с помощью соотношения Крамерса–Кронига:

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} \int d\omega' \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2}, \quad (6)$$

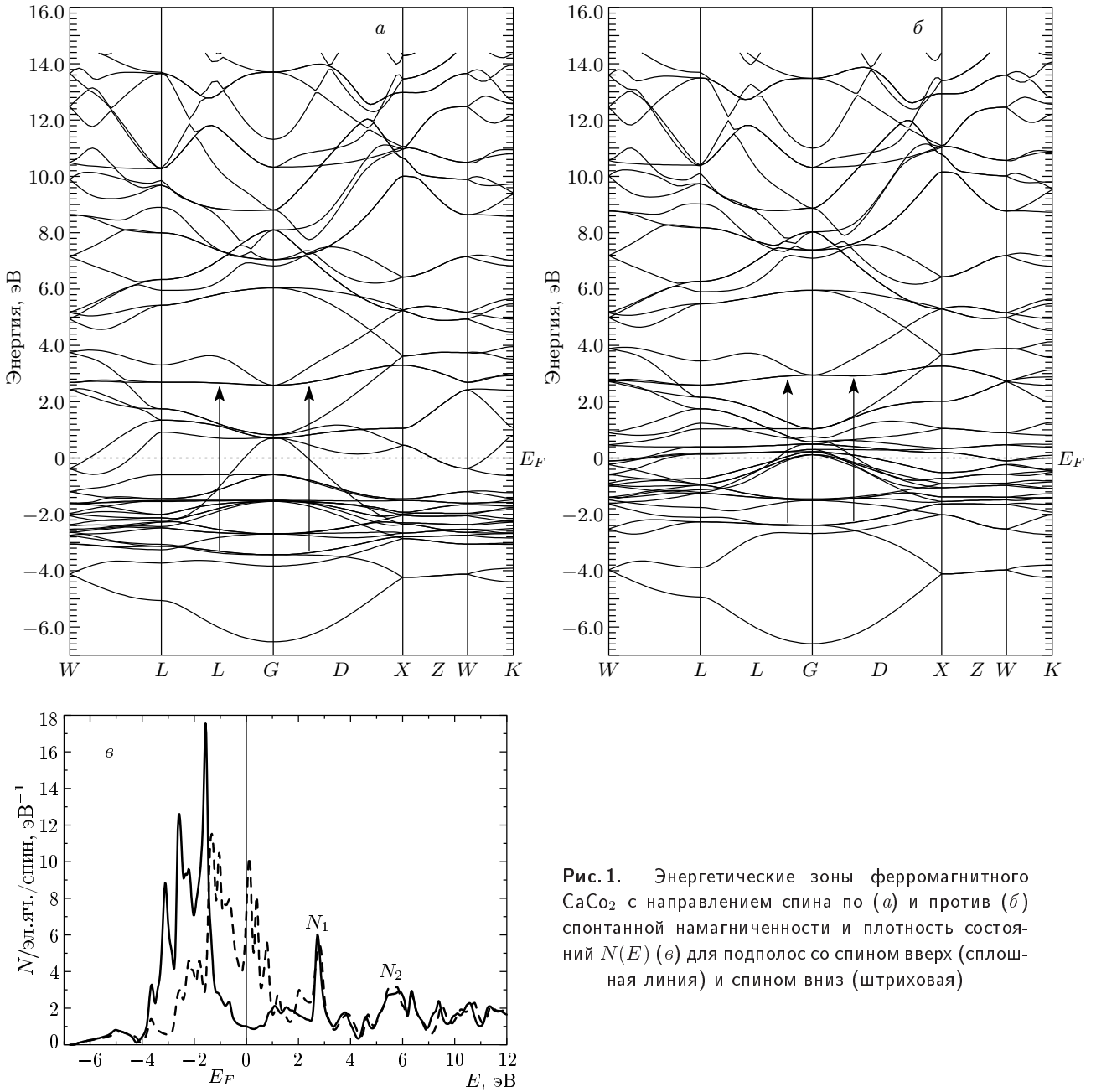
после чего можно определить отражательную способность:

$$R(\omega) = \left| \frac{\sqrt{\varepsilon(\omega)} - 1}{\sqrt{\varepsilon(\omega)} + 1} \right|^2. \quad (7)$$

#### 3.2. Электронная структура $\text{CaCo}_2$

Проведенные расчеты в полном согласии с результатами LMTO-расчетов [2, 3] показали, что  $\text{CaCo}_2$  является ферримагнетиком с моментом подрешетки кобальта  $\mu_{\text{Co}} = 1.55 \mu_B$  и противоположно направленным наведенным моментом на кальции  $\mu_{\text{Ca}} = -0.38 \mu_B$ . Подобное ферримагнитное упорядочение типично для кубических фаз Лавеса  $\text{AB}_2$  и наблюдается в нейтронографических экспериментах. Расчетный магнитный момент на формульную единицу в  $\text{CaCo}_2$  составляет  $2.72 \mu_B$ , что несколько меньше экспериментальной величины. Полученное значение ближе к магнитному моменту в чистом кобальте ( $\mu_{\text{Co}} = 1.71 \mu_B$ ), чем в других соединениях Co с немагнитными элементами (как правило, в таких соединениях  $\mu_{\text{Co}} \leq 1 \mu_B$ ).

При нормальном давлении  $P \approx 0$ , когда  $\text{CaCo}_2$  является метастабильным, электронная конфигурация атома кальция в нем —  $4s^1 3d^{0.9}$ . Атомы Ca



**Рис. 1.** Энергетические зоны ферромагнитного  $\text{CaCo}_2$  с направлением спина по (а) и против (б) спонтанной намагниченности и плотность состояний  $N(E)$  (в) для подполос со спином вверх (сплошная линия) и спином вниз (штриховая)

имеют  $z = 12$  ближайших соседей (атомов  $\text{Co}$ ) на расстоянии  $d_{NN} \approx 3.07 \text{ \AA}$ . В чистом металлическом ГЦК-кальции также  $z = 12$ , но расстояние между атомами составляет  $3.94 \text{ \AA}$ . Расстояние  $d_{NN}$  в чистом кальции становится равным  $3.07 \text{ \AA}$  при всестороннем механическом сжатии примерно в два раза, которое достигается при  $P \sim 30 \text{ ГПа}$ . При этом число  $d$ -электронов  $n_d$  на один атом в ГЦК-кальции возрастает с 0.5 до 0.9, т.е. становится таким же, как в  $\text{CaCo}_2$ . Указанное значение давления и соот-

ветствующее число заполнения  $n_d \approx 1$  отвечают заключительной стадии «непрерывного электронного  $s$ - $d$ -перехода» в кальции. Этим термином в литературе обычно обозначают процесс постепенного переноса электронов из  $s$ -зоны в  $d$ -зону при сжатии. В рамках концепции  $s$ - $d$ -перехода  $n_d$  рассматривается как универсальный параметр, позволяющий в определенных пределах предсказывать химическую связь, кристаллическую структуру и другие свойства щелочных и щелочноземельных элементов.

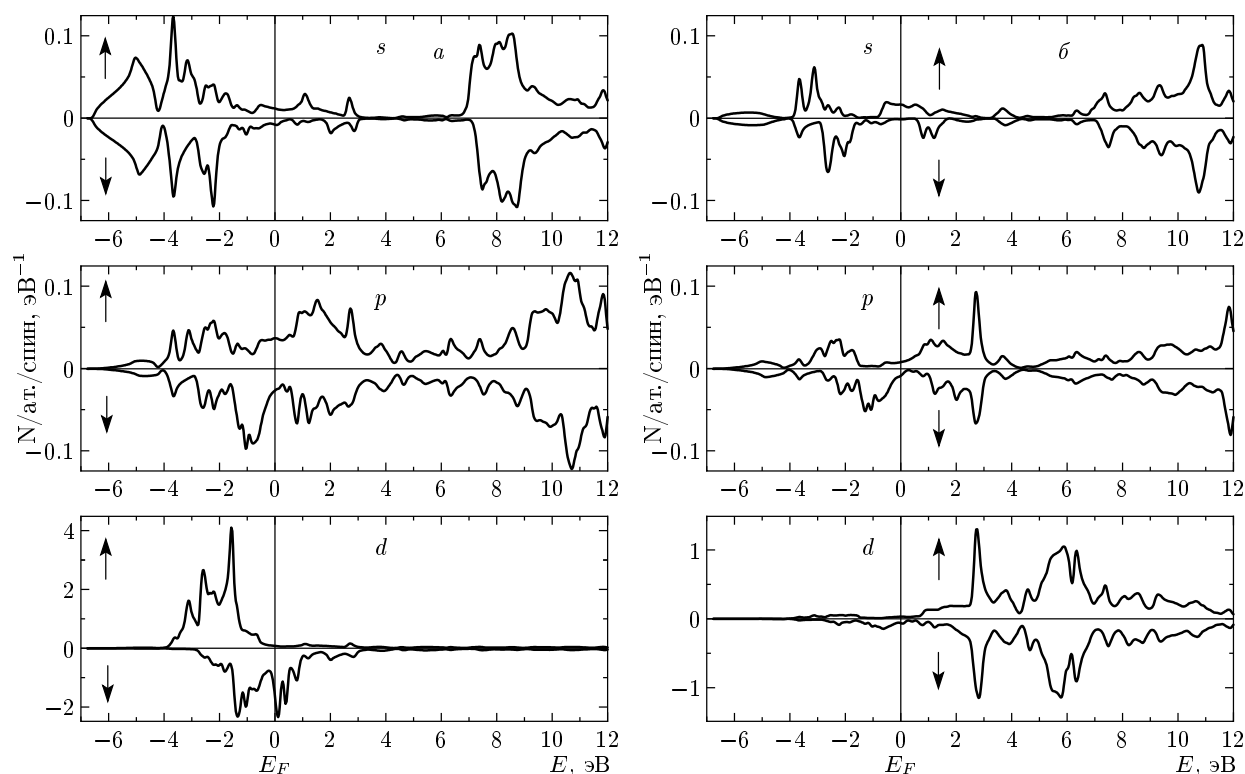


Рис. 2. Парциальные плотности электронных состояний  $N_n(E)$  для  $s$ -,  $p$ - и  $d$ -зон в  $\text{CaCo}_2$  на атомах кобальта (а) и кальция (б). Стрелками обозначены направления спинов

В соответствии с этой картиной, в соединении  $\text{CaCo}_2$  химическое сжатие электронной оболочки атомов Ca приводит к переносу электронов в пустую  $d$ -зону кальция вместо заполнения  $d$ -подзоны кобальта «со спином вниз». В результате числа  $d$ -электронов на атоме Co со спинами вверх и вниз равны соответственно 4.6 и 3.0, что близко к значениям для чистого ГПУ-кобальта — 4.7 и 2.9. Это объясняет высокое значение наблюдаемого магнитного момента в  $\text{CaCo}_2$ . Следует также отметить, что сама возможность получения данного соединения при приложении высокого давления находит простое объяснение в рамках модели сплавообразования Мидемы (см. ссылки в [3]), согласно которой увеличение числа  $d$ -электронов в простом металле является одним из факторов, способствующих образованию его соединений с переходными элементами.

На рис. 1 приведены энергетические зоны  $E_n(\mathbf{k})$  и кривые плотности состояний  $N(E)$  для электронов со спинами по ( $\uparrow$ ) и против ( $\downarrow$ ) направления спонтанной намагниченности. Рисунок 2а, б демонстрирует парциальные плотности  $s$ -,  $p$ - и  $d$ -состояний атомов кобальта и кальция в решетке C15. Выделение зон,

происходящих от разных атомов и от разных угловых моментов  $l$ , показывает, что в плотности состояний  $N(E)$  ниже и непосредственно над уровнем Ферми  $E_F$  доминируют  $3d$ -состояния кобальта, а основной вклад выше 2 эВ вносят  $3d$ -состояния кальция. На графике суммарной плотности состояний  $N(E)$  (рис. 1в) свободные  $d$ -зоны Ca образуют два пика —  $N_1$  и  $N_2$ . Вклад от  $d$ -электронов Ca в полную плотность состояний на уровне Ферми  $N(E_F)$  сравним с вкладом  $s$ - и  $p$ -состояний от обоих типов атомов; вклад  $d$ -состояний Co превышает их более чем на порядок (см. рис. 2).

Из расчетов следует, что  $3d$ -зона кальция в  $\text{CaCo}_2$  очень широкая (оценки в ASA-приближении дают 11.2 эВ для электронов со спином вверх и 11.4 эВ для электронов со спином вниз). Для Co ширина  $3d_{\downarrow}$ -подзоны составляет 3.8 эВ, а ширина  $3d_{\uparrow}$ -подзоны — всего 3.2 эВ. Это обстоятельство приводит к тому, что полная ширина  $d$ -зоны соединения  $\text{CaCo}_2$  охватывает интервал 15.8 эВ, в то время как ширина ее заполненной части не превышает 3.8 эВ. Большая ширина  $d$ -зоны  $\text{CaCo}_2$  связана с гибридизацией между  $s$ -,  $p$ - и  $d$ -состояниями атомов Ca и Co,

наличие которой следует из вида парциальных кривых  $N_j(E)$  на рис. 2. Гибридизацией определяется и вид  $d$ -зоны Ca в  $\text{CaCo}_2$ : ни по ширине, ни по своей форме она не напоминает  $d$ -зону чистого кальция при соответствующем двукратном сжатии.

Расчеты показывают, что обменное расщепление  $3d$ -зоны Co составляет  $2\Delta_{exc} \sim 1.36$  эВ. Магнитный момент атомов Co определяет спиновую раздвижку всей  $3d$ -зоны в  $\text{CaCo}_2$ . В спектре Ca сдвиг спин-поляризованных зон на порядок меньше и противоположно направлен (т. е. магнитный момент на атоме Ca имеет отрицательное значение).

#### 4. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

##### 4.1. Сравнение экспериментальных и теоретических кривых $\text{Re}\sigma_{xx}(\omega)$ и $R(\omega)$

Рассмотрим оптические свойства  $\text{CaCo}_2$ . Вид частотной дисперсии оптической проводимости свидетельствует о том, что в исследованном нами диапазоне спектра ( $\hbar\omega = 0.2\text{--}9$  эВ) механизм межзонного поглощения света является определяющим.

Известно, что общая картина межзонного поглощения в ферромагнетике представляет собой суперпозицию вкладов от переходов электронов в обеих спиновых подсистемах:  $\text{Re}\sigma_{xx}(\omega) = \text{Re}\sigma_{xx\uparrow} + \text{Re}\sigma_{xx\downarrow}$ . Принципиально новые особенности в оптической проводимости ожидаются лишь на частотах  $\hbar\omega \sim 2|\xi|$  как результат спин-орбитального взаимодействия зон с противоположным направлением спинов ( $\xi$  — параметр спин-орбитального расщепления зон) [9]. Однако наши исследования не охватывают низкочастотный ИК-диапазон спектра, где могли бы проявиться эти эффекты.

Экспериментальная кривая оптической проводимости  $\text{Re}\sigma_{xx}(\omega)$  соединения  $\text{CaCo}_2$  представлена на рис. 3. Отметим широкую полосу  $a$  с максимумом при 1.1 эВ и специфическую двойную структуру  $b1\text{--}b2$  с максимумами при энергиях фотона соответственно 5 эВ и 6 эВ. Анализ парциальных вкладов в межзонную проводимость позволяет объяснить природу этих полос прямыми переходами электронов между конкретными парами энергетических зон. Так, для состояний со спином вверх основной вклад в формирование полосы  $a$  вносят переходы между зонами  $23 \rightarrow 24$ , пересекающими  $E_F$  в направлении  $W\text{--}L$  зоны Бриллюэна (особенность Ван Хова типа  $\nabla E_n(\mathbf{k}) = \nabla E_{n'}(\mathbf{k})$ ). Переходы электронов между другими парами зон ( $20, 21 \rightarrow 23$ ,  $22 \rightarrow 24$ ) менее интенсивны. В системе зон со спином вниз уровень Ферми пересекают 10 энергетических зон. Серия электронных переходов между

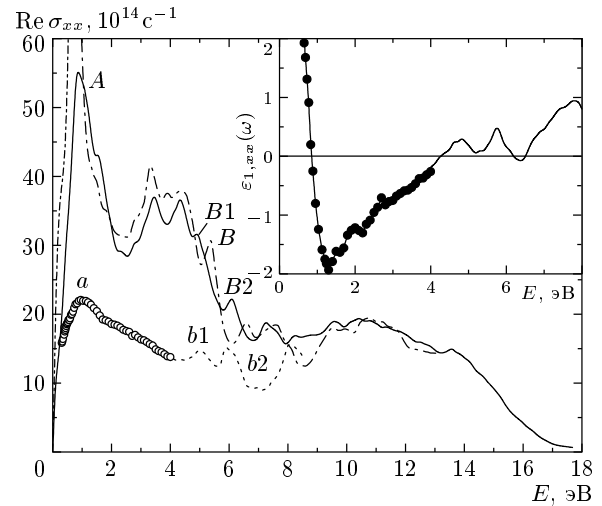


Рис. 3. Диссипативная часть диагональной компоненты тензора проводимости  $\text{Re}\sigma_{xx}(\omega)$  для  $\text{CaCo}_2$ . Эксперимент:  $\circ$  — эллисометрия, штриховая кривая — расчет из  $R(\omega)$  согласно соотношениям Крамерса–Кронига. Расчетные кривые  $\text{Re}\sigma_{xx}(\omega)$  для парамагнитного (штрихпунктир) и ферромагнитного (сплошная линия) состояний. На вставке представлена действительная часть диэлектрической проницаемости  $\epsilon_{1,xx}(\omega)$ ;  $\bullet$  — эллисометрия, сплошная линия — расчет из  $R(\omega)$  по соотношениям Крамерса–Кронига

плоскими  $d_{\downarrow}$ -зонами, расположенными в окрестности уровня Ферми (переходы  $(11\text{--}21) \rightarrow (19\text{--}25)$ ), вносят наиболее существенный суммарный вклад в образование указанной оптической полосы поглощения (рис. 4). Таким образом, амплитуда и спектральный профиль полосы  $a$  определяются межзонными переходами ( $p, d \rightarrow d, p$ )-типа, т. е. переходами между зонами, которые возникли из атомных  $d$ -состояний Co и Ca и вследствие гибридизации (см. рис. 2) имеют значительную примесь  $p$ -состояний. Расчеты оптической проводимости (рис. 4) показывают, что вклады  $\sigma_{\downarrow}$  и  $\sigma_{\uparrow}$  от спин-поляризованных зон сопоставимы по величине при энергиях фотона  $E = (1.4\text{--}2.5)$  эВ и  $E = (4.3\text{--}6)$  эВ. На других участках спектра электронные переходы в системе со спином вниз являются доминирующими.

Теперь обратимся к рассмотрению двойной структуры, обнаруженной нами в ультрафиолетовой области спектра с максимумами при энергиях  $\hbar\omega_1 = 5$  эВ и  $\hbar\omega_2 = 6$  эВ (рис. 3). Обращает на себя внимание тот факт, что на теоретической кривой оптической проводимости ферромагнитного  $\text{CaCo}_2$  имеются аналогичные пики  $B1$  и  $B2$ , в то время как для парамагнитной фазы соединения

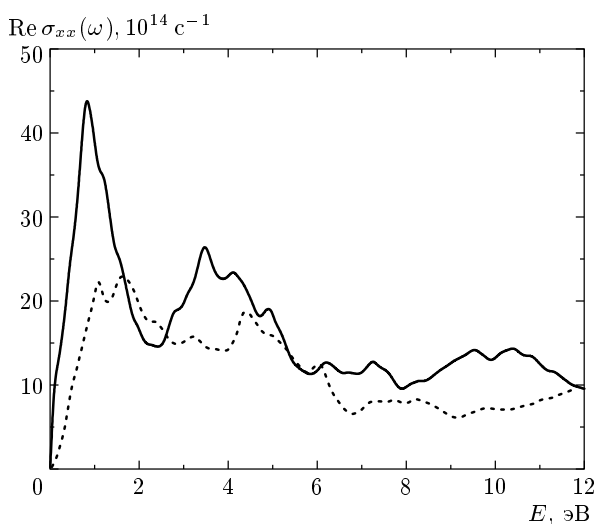


Рис. 4. Расчетные парциальные вклады в оптическую проводимость по спинам:  $\text{Re } \sigma_{xx\uparrow}$  (штриховая линия) и  $\text{Re } \sigma_{xx\downarrow}$  (сплошная)

хорошо обозначился лишь промежуточный пик  $B$ , расположенный между ними. Анализ парциальных вкладов в межзонную проводимость позволяет заключить, что доминирующий вклад в образование структур  $B1$  ( $b1$ ) и  $B2$  ( $b2$ ) вносят переходы между плоскими зонами  $d$ -типа  $4 \rightarrow 28$  соответственно в подсистемах со спинами вверх и вниз. На рис. 1а, б эти переходы обозначены вертикальными стрелками. Таким образом, расщепление пика  $B$  на две структуры обусловлено взаимной раздвижкой  $3d$ -зоны кобальта в ферромагнитной фазе вследствие обменного взаимодействия. Конечными состояниями указанных электронных переходов являются  $d$ -зоны кальция (гибридизованные с  $p$ -состояниями атомов Са и Со). На кривых плотности состояний  $N(E)$  (рис. 1в) эти зоны формируют узкий интенсивный пик  $N_1$ . Если пренебречь обменным расщеплением свободной  $3d$ -зоны Са, то из экспериментальных оптических данных можно оценить величину обменного расщепления  $3d$ -зоны в  $\text{CaCo}_2$ :  $2\Delta_{exc}^{3d} \sim 1$  эВ. Интересно отметить, что величина обменного расщепления  $3d$ -зоны в чистом металлическом кобальте имеет близкое значение  $2\Delta_{exc}^{3d} \sim 1.5$  эВ [10, 11].

Можно заключить, что суммарная кривая  $\text{Re } \sigma_{xx}(\omega)^{theor}$  для ферромагнитного состояния  $\text{CaCo}_2$  в целом хорошо воспроизводит энергетическое положение как первой полосы поглощения при 1.1 эВ, так и двойной структуры в ультрафиолетовой области при 5 эВ и 6 эВ. В промежуточной

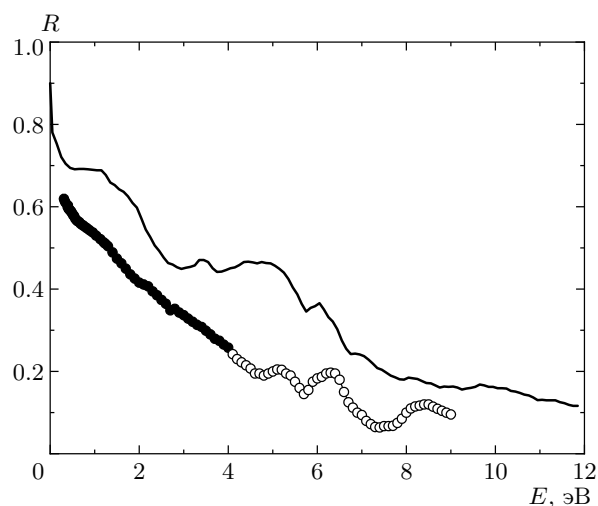


Рис. 5. Сравнение экспериментальной кривой отражательной способности  $R(\omega)$  с теоретической кривой  $R(\omega)$  (сплошная кривая), полученной для ферромагнитного состояния. Эксперимент:  $\bullet$  — эллипсоид,  $\circ$  — измерения  $R(\omega)$  при  $\varphi = 12^\circ$

области оптического спектра экспериментальная кривая  $\text{Re } \sigma_{xx}$  имеет более гладкий характер частотной зависимости по сравнению с расчетной. Возможно, наложение парциальных вкладов в оптическую проводимость от большого числа электронных переходов с разным временем жизни возбужденного состояния приводит к «сглаживанию» спектра. К «сглаживанию» спектра  $\text{Re } \sigma_{xx}$ , может привести также и экспериментальный фактор — наличие небольшой шероховатости, сохранившейся на зеркальной поверхности образца после ее полирования.

Сравнение теоретической и экспериментальной кривых отражательной способности  $R(\omega)$  в диапазоне  $\hbar\omega = 0.2\text{--}9$  эВ (рис. 5) показывает удовлетворительное согласие в дисперсии функций, но разницу в их величине, особенно в низкочастотной области. Расчет  $R(\omega)$  выполнен с учетом внутризонного (друдевского) вклада, который определялся с помощью расчетного значения плазменной частоты электронов проводимости  $\hbar\omega_p = 3.82$  эВ и значения частоты релаксации  $\hbar\gamma = 2$  эВ. Однако на опыте в  $\text{CaCo}_2$  не зафиксирован друдевский подъем в оптической проводимости с уменьшением энергии фотона вплоть до  $\hbar\omega \sim 0.2$  эВ; кроме того, на ИК-частотах наблюдаются положительные значения действительной части диэлектрической проницаемости  $\varepsilon_{1,xx}$  (см. вставку на рис. 3). Следовательно, друдевский вклад в оптические характери-

стики в ближней ИК-области невелик и маскируется более существенным вкладом от низкоэнергетического межзонного поглощения. Оценить плазменную  $\omega_p$  и релаксационную  $\gamma$  частоты свободных носителей  $\text{CaCo}_2$  на основе имеющихся оптических данных не представляется возможным. Измерения температурной зависимости электросопротивления  $\rho(T)$  свидетельствуют о металлическом типе проводимости  $\text{CaCo}_2$ , при этом удельное сопротивление имеет высокие значения:  $\rho_{290\text{ К}} = 264 \text{ мкОм} \cdot \text{см}$  и  $\rho_{78\text{ К}} = 149 \text{ мкОм} \cdot \text{см}$ . Указанные выше особенности оптических и электрических свойств  $\text{CaCo}_2$  обусловлены, на наш взгляд, как спецификой электронного строения соединения, так и сильным электронным рассеянием на структурных дефектах, присутствующих в напряженном метастабильном веществе. Кроме того, наличие некоторого количества микропустот на глубине скин-слоя исследуемого образца, сохранившихся после удаления остатков передающей среды, может способствовать росту электросопротивления и уменьшению внутризонной проводимости.

#### 4.2. Магнитооптические характеристики

Перейдем к обсуждению магнитооптических характеристик  $\text{CaCo}_2$ . Отклик намагниченной среды на действие электрического поля световой волны приводит к появлению в тензоре оптической проводимости  $\hat{\sigma}$  недиагональных компонент. Источником гиротропии, проявляющейся в виде магнитооптических эффектов, является спин-орбитальное взаимодействие, которое снимает вырождение зон и модифицирует волновые функции электронов. Если на оптически изотропную намагниченную среду (направление оси  $\mathbf{z} \parallel \mathbf{M}$ , где  $\mathbf{M}$  — вектор намагниченности) падает  $p$ -поляризованный свет, то экваториальный эффект Керра описывается выражением [12, 13]

$$\delta_p = -4 \text{Im} \frac{i\sigma_{xy} \text{tg} \varphi}{\sigma_{xx}(1 - 4\pi i\sigma_{xx}/\omega - \text{tg}^2 \varphi)}, \quad (8)$$

где  $\varphi$  — угол падения света. Таким образом, величина эффекта определяется как диагональной  $\sigma_{xx}$ , так и недиагональной  $\sigma_{xy}$  компонентами тензора оптической проводимости. Рисунок 6а демонстрирует полевою зависимость экваториального эффекта Керра  $\delta_p(H)$ , характеризующую процесс намагничивания образца в магнитном поле  $\mathbf{H}$ , параллельном плоскости образца. Измерения выполнены при длине волны  $\lambda = 1.1 \text{ мкм}$  и  $\varphi = 70^\circ$ . Видно, что насыщение образца достигается при  $H \sim 6 \text{ кЭ}$ . На рис. 6б представлена спектральная зависимость  $\delta_p$ -эффекта в соединении  $\text{CaCo}_2$ . Кривая экваториального эф-

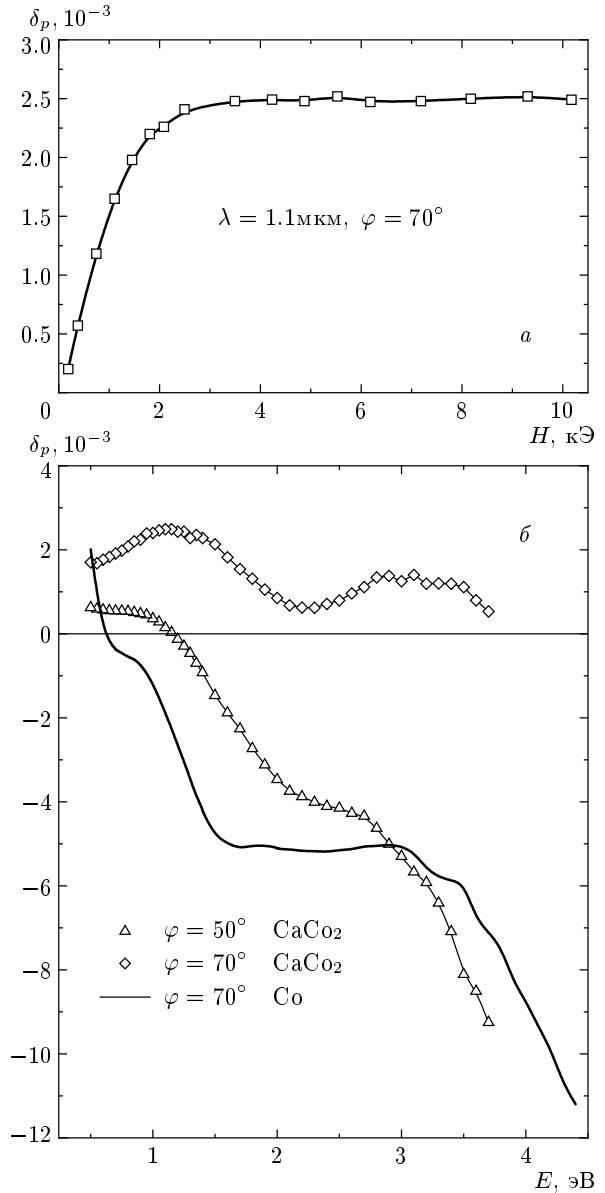


Рис. 6. Полевая зависимость  $\delta_p$ -эффекта в  $\text{CaCo}_2$  (а), спектральные зависимости  $\delta_p$ -эффекта для  $\text{CaCo}_2$  при двух углах падения света ( $\varphi = 50^\circ$  и  $\varphi = 70^\circ$ ) и для ГПУ-кобальта ( $\varphi = 70^\circ$ ) (б)

фекта Керра ( $\varphi = 50^\circ$ ) проходит через нуль при  $E = 1.15 \text{ эВ}$ , затем с ростом энергии фотона величина эффекта увеличивается. При угле падения света  $\varphi = 70^\circ$  дисперсия экваториального эффекта Керра совсем иная: максимальные значения эффекта наблюдаются на участке спектра  $\hbar\omega = 0.8-1.6 \text{ эВ}$  и в районе 3 эВ. Вблизи 1 эВ величина  $\delta_p$ -эффекта в  $\text{CaCo}_2$  более чем вдвое превосходит абсолютное значение экваториального эффекта Керра в чистом ко-



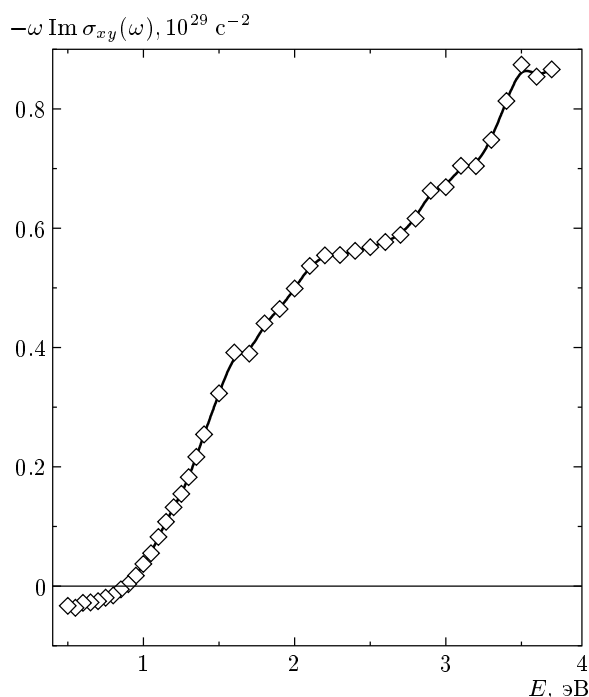


Рис. 7. Диссипативная часть недиагональной компоненты тензора проводимости  $\omega \text{Im} \sigma_{xy}(\omega)$  для соединения  $\text{CaCo}_2$

бальте, но становится в четыре раза слабее при 3 эВ. Отметим также, что экваториальный эффект Керра в  $\text{CaCo}_2$  в видимом и УФ-диапазонах спектра имеет противоположный знак по сравнению с наблюдаемым в ГПУ-кобальте.

Из полученных при двух углах падения света значений экваториального эффекта Керра и оптических данных нами рассчитаны действительная и мнимая части недиагональной компоненты тензора оптической проводимости  $\text{CaCo}_2$   $\sigma_{xy} = \sigma_{1,xy} - i\sigma_{2,xy}$ . Расчет проводился с использованием формулы (8). Мнимая часть недиагональной проводимости  $\omega \text{Im} \sigma_{xy}$  приведена на рис. 7. Видно, что на участке спектра  $\hbar\omega = (1-4)$  эВ магнитооптическая активность соединения имеет тенденцию к возрастанию с увеличением энергии фотона. В исследованном оптическом диапазоне величина и знак этой функции непосредственно связаны с характером спиновой поляризации электронов, участвующих в процессах межзонного возбуждения. В грубом приближении при  $\hbar\omega \ll 2|\xi|$  величина  $\omega \text{Im} \sigma_{xy}(\omega)$ , характеризующая магнитопоглощение вещества, пропорциональна разности  $\text{Re} \sigma_{xx\uparrow} - \text{Re} \sigma_{xx\downarrow}$  [10]. Для понимания микроскопической природы магнитопоглощения в соединениях на основе переходного

и щелочноземельного металлов необходимо провести теоретические вычисления указанной функции.

## 5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые исследованы оптические и магнитооптические свойства интерметаллического ферромагнитного соединения  $\text{CaCo}_2$ , которое образуется только при высоком давлении около 8 ГПа и остается метастабильным при снятии давления. Насколько нам известно, до сих пор не проводилось исследований интерметаллических фаз высокого давления методами металлооптики. Соединение имеет металлический тип проводимости, что подтверждается результатами расчетов электронной структуры из первых принципов.

Расчеты показывают, что  $d$ -зона в соединении  $\text{CaCo}_2$  является очень широкой ( $W_d = 15.8$  эВ), поскольку она образуется из почти заполненной  $3d$ -зоны Co и почти пустой  $3d$ -зоны Ca. Большая ширина  $d$ -зоны и существенная  $s$ -,  $p$ -,  $d$ -гибридизация электронных состояний атомов Ca и Co в решетке  $\text{MgCu}_2$  обуславливают интенсивные электронные переходы ( $p, d \rightarrow d, p$ )-типа в широкой области энергий фотона, включая диапазон ближнего вакуумного ультрафиолета. Это подтверждается видом оптических спектров. Вычисленные функции оптической проводимости  $\text{Re} \sigma_{xx}(\omega)$  и отражательной способности  $R(\omega)$  удовлетворительно воспроизводят основные спектральные особенности экспериментальных кривых.

Для данного соединения характерно высокое значение магнитного момента, близкое к значению для чистого металлического Co. Величина обменного расщепления  $3d$ -зоны  $\text{CaCo}_2$ , полученная на основании расчетных и экспериментальных оптических данных, составляет  $2\Delta_{exc} \sim (1-1.3)$  эВ, что также близко к величине обменного расщепления  $3d$ -зоны в чистом Co ( $2\Delta_{exc} \sim 1.5$  эВ). В целом можно заключить, что данные оптических измерений и результаты расчетов из первых принципов дают взаимно согласованное описание электронной структуры  $\text{CaCo}_2$ .

Авторы выражают глубокую признательность Е. Г. Максимова и Ю. А. Успенскому за плодотворное обсуждение теоретических результатов статьи, а также благодарят В. А. Сазонову за проведение рентгенографического анализа, А. В. Лукьянова за помощь в обработке экспериментальных данных с использованием соотношений Крамерса–Кронига и В. П. Дякину за измерение электросопротивления образца.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (грант № 04-02-16061) и Голландско-российского гранта № 047.016.005, а также в рамках программы РАН «Физика и механика сильно сжатого вещества. Внутреннее строение Земли и планет». Теоретические расчеты проводились на вычислительной технике Суперкомпьютерного центра РАН.

## ЛИТЕРАТУРА

1. L. J. Parker, T. Atou, and J. V. Badding, *Science* **273**, 95 (1996).
2. А. В. Цвященко, Л. Н. Фомичева, М. В. Магницкая и др., *Письма в ЖЭТФ* **68**, 864 (1998).
3. A. V. Tsvyashchenko., L. N. Fomicheva, M. V. Magnitskaya et al., *Phys. Metals Metallography* **93**, Suppl. 1, S59 (2002).
4. N. Nakamura, A. Nakahara, M. Shiga et al., *Phys. Stat. Sol. (b)* **241**, 352 (2002).
5. В. М. Маевский, А. В. Дружинин, М. М. Кириллова и др., Деп. № 5151-81, Москва, ВИНТИИ, с. 39.
6. В. Кон, *УФН* **172**, 336 (2002).
7. P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen et al., *WIEN2k, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties*, Karlheinz Schwarz, Techn. Universität Wien, Austria, ISBN 3-9501031-1-2 (2001).
8. S. Yu. Savrasov and D. Yu. Savrasov, *Phys. Rev. B* **46**, 12181 (1992).
9. Ю. А. Успенский, С. В. Халилов, *ФММ* **66**, 1097 (1988).
10. Ю. А. Успенский, С. В. Халилов, *ЖЭТФ* **95**, 1022 (1989).
11. S. V. Halilov and Yu. A. Uspenskii, *J. Phys.: Condens. Matter* **2**, 6137 (1990).
12. Г. С. Кринчик, *Физика магнитных явлений*, Изд-во Московского университета, Москва (1985), с. 336.
13. Г. А. Болотин, В. М. Маевский, *ФММ* **30**, 475 (1970).