

УДК 538.915

Г. Е. ГРЕЧНЕВ, И. В. СВЕЧКАРЕВ

ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКОГО СОЕДИНЕНИЯ TiCo

Проведено теоретическое исследование электронной структуры и термодинамических характеристик соединения TiCo в области низких температур. Установлена природа стабильности этого соединения. Доказано что в TiCo имеет место сильное обменное усиление спиновой восприимчивости. Найдены причины сосуществования сильного парамагнетизма и сверхпроводимости в TiCo. Определены параметры электрон-фононного и электрон-парамагнетического взаимодействий.

Сплавы титана с 3d-металлами обладают рядом интересных физических свойств, определяющихся сложным строением их электронных энергетических спектров [1]. В последние годы интенсивно исследовались электронные спектры соединений TiFe и TiNi, имеющих кристаллическую структуру B2 (типа CsCl) [2], а спектр изоструктурного соединения TiCo оставался сравнительно малоизученным. Первый расчет зонной структуры TiCo [3] был несамосогласованным и не содержал данных о плотности электронных состояний $n(\epsilon)$ и о виде дисперсионных кривых $\epsilon(k)$. Более поздний самосогласованный расчет [4] дает спонтанный магнитный момент $M = 0,02\mu_B$, в то время как в действительности TiCo является парамагне-

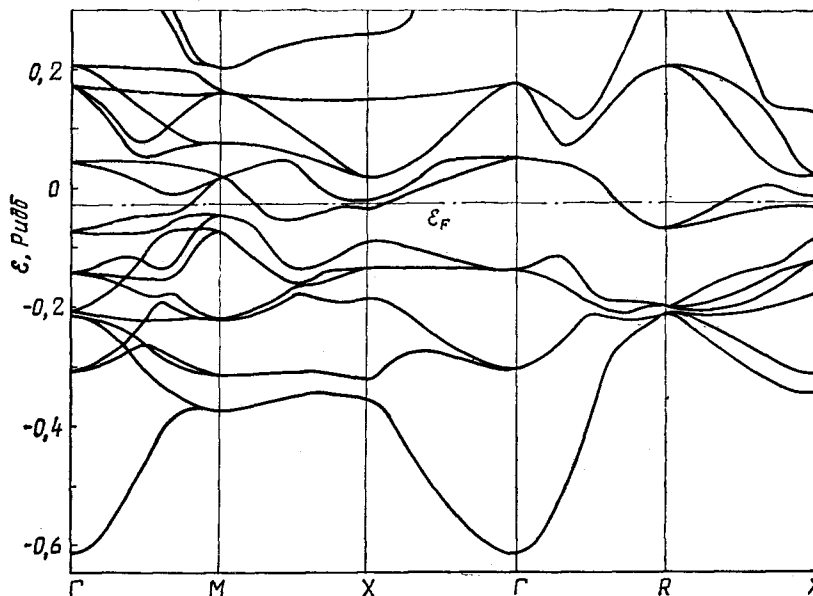


Рис. 1. Электронная зонная структура TiCo в направлениях высокой симметрии зоны Бриллюэна.

тиком. Тем не менее недавно был экспериментально обнаружен переход TiCo в ферромагнитное состояние при частичном замещении атомов титана переходными металлами — алюминием [5] и галлием [6]. Этот факт свидетельствует о зонном характере возникающего ферромагнетизма и о близости соединения TiCo к магнитной нестабильности.

В настоящей работе проведено теоретическое исследование энергетической зонной структуры, магнитных и некоторых термодинамических характеристик соединения TiCo. Самосогласованные расчеты электронной структуры производились методом ЛМТО в приближении атомных сфер с учетом так называемых «комбинированных поправок» [7, 8]. Релятивистские эффекты учитывались в приближении, в котором пренебрегаются спин-орбитальным расщеплением уровней, но строго учитываются скалярные релятивистские поправки [8]. Учет обменно-корреляционных эффектов

проводился в локальном приближении теории функционала электронной плотности [9]. В процессе самосогласования варьировались только волновые функции в зоне проводимости при «замороженных» состояниях ионных остовов Ti и Co. Для полноты базиса в расчет включались и f -парциальные волны, однако их вклад в состояния вблизи уровня Ферми ϵ_F оказался пренебрежимо малым. При каждой итерации спектр рассчитывался на сетке из 165 точек в неприводимой части зоны Бриллюэна, парциальные

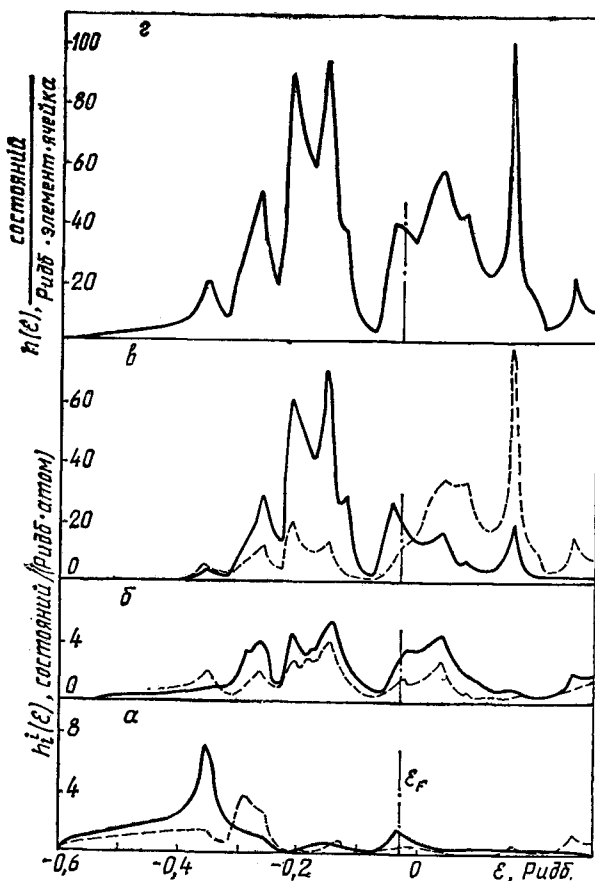


Рис. 2. Полная и парциальные плотности электронных состояний в TiCo: а, б, в — соответственно s -, p -, d -парциальные плотности состояний атомов кобальта (—) и титана (---); г — полная плотность состояний в кристалле TiCo; — — — — — положение уровня Ферми $\epsilon_F = -0,0283$ Ридб.

Поскольку соединение TiCo образуется при сплавлении элементов начала и конца $3d$ -периода, можно было бы ожидать наличия в электронном спектре двух групп d -зон, генетически возникающих из d -уровней Ti и Co. Как видно из кривой $n(\epsilon)$ на рис. 2, такая ситуация в целом и реализуется. Анализ парциальных плотностей состояний (см. рис. 2) позволяет сделать вывод, что существенной особенностью этих d -комплексов в соединении TiCo является сильное перемешивание d -состояний Ti и Co, а также заметная $p-d$ -гибридизация. Соответствующие $p-d$ -комплексы можно трактовать как связующие и антисвязующие (или разрыхляющие) орбитали, заметно разделенные по энергии (имеется глубокий минимум в плотности состояний). Такие квантово-химические представления позволяют качественно объяснить наблюдаемую стабильность соединения TiCo. Уровень Ферми уже не находится в минимуме плотности состояний, как

плотности состояний $n_l^i(\epsilon)$ ($l = s, p, d, f$; $i = \text{Ti, Co}$) вычислялись методом тетраэдров [10]. При достижении сходимости по вычисляемому электронному давлению ($|P_j - P_{j-1}| < 0,1$ кбар, j — номер итерации) спектр и плотность состояний рассчитывались на сетке из 286 точек.

На рис. 1 представлены дисперсионные кривые, рассчитанные для экспериментального значения параметра решетки (соответствующий радиус сферы Вигнера — Зейтца $R_{WS} = 2,78$ ат. ед.). Поверхность Ферми представлена электронными «карманами» 8-й зоны, центрированными в точке симметрии R зоны Бриллюэна, а также сложной электронной поверхностью в 7-й зоне. В окрестности X имеется ряд критических точек спектра, расположенных вблизи уровня Ферми, что может привести к появлению аномалий в термодинамических и кинетических характеристиках TiCo при воздействии температуры, примесей и давления.

в родственном соединении TiFe [11], однако связующие орбитали заполнены полностью, а разрыхляющие только начинают заполняться. Установлен перенос заряда $\Delta Q \simeq 0,5e$ от Ti к Co. Поскольку, однако, радиусы атомных сфер Ti и Co в расчете принимались одинаковыми, это значение является лишь оценочным.

Как и соединение TiFe, TiCo является парамагнетиком, но значение плотности состояний на уровне Ферми у него существенно выше ($n_{\text{TiFe}}(e_F) \simeq 6$ состояний/ячейка · Ридб [11], а $n_{\text{TiCo}}(e_F) = 40$ состояний/ячейка · Ридб (таблица)). Сопоставление $n(e_F)$ с экспериментальными данными о магнитной восприимчивости TiCo ($\chi = 12,5 \times 10^{-6}$ СГСМ/г при $T \simeq 4$ К [5]) позволило оценить стонеровский параметр обменного усиления спинового парамагнетизма $S \sim 10$ ($\chi_s = S \mu_B^2 n(e_F)$). Как видно из таблицы, при воздействии всестороннего сжатия $n(e_F)$ уменьшается. С целью выяснения возможности магнитной неустойчивости TiCo был проведен и расчет спин-поляризованной зонной структуры. Этот расчет дал небольшое значение спонтанного магнитного момента $M = 0,009 \mu_B$, который локализован в атомной сфере кобальта и, как видно из таблицы, возрастает с увеличением межатомного расстояния. Хотя полученный результат, как и [4], не соответствует эксперименту, он косвенно подтверждает наличие сильного обменного усиления χ_s в TiCo и предсказывает возможность перехода TiCo в ферромагнитное состояние при растяжении решетки.

Необходимо отметить, что рассчитанное нами значение $n(e_F)$ в 2,7 раза меньше $n^v(e_F)$, определенного из данных об электронной теплоемкости [12]. Обычно различие таких величин объясняют перенормировкой одноэлектронного спектра, обусловленной электрон-фононным взаимодействием. Однако в данном случае с учетом большого значения параметра Stonera может оказаться существенным вклад спиновых флуктуаций [13]:

$$n^v(e_F) = (1 + \lambda_{ep} + \lambda_s) n(e_F), \quad (1)$$

где λ_{ep} и λ_s — константы электрон-фононного и электрон-парамагнетного взаимодействий. Эти же параметры входят в модифицированную формулу Макмиллана для температуры перехода в сверхпроводящее состояние [14]:

$$T_c = \frac{\Theta_D}{1,45} \exp \left[- \frac{1,04 (1 + \lambda_{ep} + \lambda_s)}{\lambda_{ep} - \lambda_s - \mu^* (1 + 0,62 \lambda_{ep})} \right]. \quad (2)$$

С использованием экспериментальных значений температуры Дебая $\Theta_D = 325$ К [12] и $T_c = 0,71$ К [1] для TiCo, а также кулоновского псевдопотенциала $\mu^*(n(e_F)) = 0,154$ (вычисленного согласно [15]) было получено следующее решение системы уравнений (1) и (2): $\lambda_{ep} = 1,23$ и $\lambda_s = 0,47$. Полученные в настоящей работе значения λ_s и S согласуются в рамках теории [13].

Используемый при проведении самосогласованного расчета электронного спектра TiCo формализм функционала электронной плотности позволяет вычислить из первых принципов ряд полезных термодинамических характеристик [8, 16]. Теплота образования TiCo (в расчете на атом) определялась как

$$\Delta H = \frac{1}{2} (E_{\text{TiCo}} - E_{\text{Ti}} - E_{\text{Co}}), \quad (3)$$

Зависимость электронного давления P , плотности состояний на уровне Ферми в парамагнитной ($n_p(e_F)$) и ферромагнитной ($n_f(e_F)$) фазах, а также спонтанной намагниченности M от параметров решетки

RWS , ат. ед.	VWS , ат. ед.	P , мбар	$n_p(e_F)$, состояний/ ячейка \times \times Ридб	$n_f(e_F)$, состояний/ ячейка \times \times Ридб	M , μ_B
2,70	82,45	0,1615	35,9	35,9	0,002
2,75	87,11	0,0159	36,9	36,7	0,007
2,78*	90,00	-0,0547	39,3	38,9	0,009
2,85	96,97	-0,1824	42,0	41,1	0,011
2,90	102,16	-0,2457	44,8	43,2	0,015

* Экспериментальное значение радиуса сферы Вигнера—Зейтца.

где E_{TiCo} — полная энергия соединения, а E_{Ti} и E_{Co} — полные энергии составляющих его чистых металлов. Все три энергии рассчитывались при экспериментальных атомных объемах аналогично [17]. Полученное значение $\Delta H = -0,03$ Ридб/атом согласуется с наблюдаемой стабильностью TiCo в структуре B2.

Из расчета уравнения состояния $P(V, T=0)$ TiCo в приближении атомных сфер по [16], фрагмент которого представлен в таблице, определено значение равновесного атомного объема V_0 , удовлетворяющего $P(V_0) = 0$. Соответствующий радиус сферы Вигнера — Зейтца $R_{\text{WS}}^T = 2,76$ ат. ед. хорошо согласуется с экспериментом. Объемный модуль упругости TiCo $B = -\partial P / \partial \ln V|_{T=0, V=V_0} = 2,0$ мбар (экспериментальные данные отсутствуют).

Авторы признательны профессору Я. Франсе, привлекавшему наше внимание к свойствам соединения TiCo, и доктору Х. Скриверу за предоставление программ для ЭВМ.

G. E. GRECHNEV and I. V. SVECHKAREV

ELECTRONIC STRUCTURE AND MAGNETIC PROPERTIES OF INTERMETALLIC COMPOUND TiCo

The theoretical investigation of the electronic structure and thermodynamical properties of the compound TiCo is carried out at low temperatures. The origin of the compound stability is established. It is proved that the high exchange enhancement of spin susceptibility takes place in TiCo. The coexistence of strong paramagnetism and the superconductivity in TiCo is explained. The parameters of electron-phonon and electron-paramagnon interactions are determined.

LIST OF SYMBOLS. $n(e_F)$, density of states at the Fermi energy; $n^{\uparrow}(e_F)$, experimental density of states which obtained from specific heat measurements; λ_{ep} and λ_s , coefficients for multiparticle interaction enhancement; μ^* , Coulomb pseudopotential; T_c , critical temperature of superconducting transition; S , enhancement coefficient of Pauli magnetic susceptibility; R_{WS} , Wigner-Zeits radius of atomic sphere; χ_s , Pauli susceptibility; E , total energy; ΔH , heat of formation; B , bulk modulus; P , electronic pressure.

FIGURE CAPTIONS. Fig. 1. Electron band structure of TiCo in high-symmetry directions of the Brillouin zone.

Fig. 2. The total and partial electron densities of states for TiCo: a, b, c — s, p, d -partial densities of states due to cobalt (—) and titanium (— — —) atoms; e — total density of states for TiCo; — — — — the position of the Fermi level $e_F = -0,0283\text{Ry}$.

1. Цвиккер У. Титан и его сплавы. — М.: Металлургия, 1979. — 511 с.
2. Немошкаленко В. В., Антонов В. Н. Электронное строение и рентгеновские эмиссионные спектры интерметаллических соединений со структурой CsCl // Изв. вузов. Физика. — 1982. — 24, № 12. — С. 79—94.
3. Papaconstantopoulos D. A., Nagel D. J. Band structure and Fermi surfaces of ordered intermetallic compounds TiFe, TiCo and TiNi // Intern. J. Quant. Chem. — 1971. — N 5. — P. 515—526.
4. Kübler J. Magnetic moment of $\text{TiFe}_{1-x}\text{Co}_x$ from electronic structure calculations // Proc. Intern. Conf. on Magn. — Munich, 1980. — Part 2. — P. 859—860.
5. Waterman E. H., Franse J. J. M. Magnetic and electronic properties of $\text{CoTi}_{1-x}\text{Al}_x$ compounds // J. Phys. F. — 1980. — 10, N 5. — P. 947—958.
6. Kiyoshi O. The magnetic moment in a Heusler alloy Co_2TiGa and a pseudobinary alloy system $\text{CoTi}_{1-y}\text{Ga}_y$ // J. Phys. Soc. Jap. — 1985. — 54, N 4. — P. 1581—1591.
7. Andersen O. K. Linear methods in band theory // Phys. Rev. B. — 1975. — 12, N 8. — P. 3060—3082.
8. Skriver H. L. The LMTO method. — Berlin: Springer, 1984. — 284 p.
9. Barth U. von, Hedin L. A local exchange-correlation potential for the spin-polarized case. I. // J. Phys. C. — 1972. — 5, N 13. — P. 1629—1642.
10. Lehman G., Taut M. On the numerical calculation of the density of states and related properties // Phys. status solidi (b). — 1972. — 54, N 2. — P. 469—477.
11. Papaconstantopoulos D. A. Electronic structure of TiFe // Phys. Rev. B. — 1975. — 11, N 12. — P. 4801—4807.
12. Starke E. A., Cheng C. H., Beck P. A. Low temperature specific heat of Ti alloys with CsCl-type ordered structure // Phys. Rev. — 1962. — 126, N 5. — P. 1746—1748.

13. MacDonald A. H. Mass enhancement in strongly paramagnetic transition metals // Phys. Rev. B.— 1981.— 24, N 2.— P. 1130—1133.
14. Orlando T. P., Beasley M. R. Pauli limiting and possibility of spin fluctuations in the A15 superconductors // Phys. Rev. Lett.— 1981.— 46, N 24.— P. 1598—1601.
15. Bennemann K. H., Garland J. W. Theory for superconductivity in Pd—H and Pd—D systems // Z. Phys.— 1973.— 260, N 5.— P. 367—374.
16. Mackintosh A. R., Andersen O. K. Electrons at the Fermi surface / Ed. by M. Springford.— Cambridge: Univ. press.— 1980.— 546 p.
17. Koenig C., Christensen N. E., Kollar J. Electronic properties of alkali-metal-gold compounds // Phys. Rev. B.— 1984.— 29, N 12.— P. 6481—6488.

Физико-технический ин-т
низких температур АН УССР,
г. Харьков

Получено 10.12.86

УДК 538.22

В. Г. БАРЬЯХТАР, Б. А. ИВАНОВ, В. Ф. ЛАПЧЕНКО, В. А. ЛЬВОВ

О ВОЗМОЖНОСТИ ВЫНУЖДЕННОГО ДВИЖЕНИЯ ДОМЕННЫХ ГРАНИЦ В КОЛЛИНЕАРНЫХ АНТИФЕРРОМАГНЕТИКАХ

Показано, что присутствие переменного либо неоднородного магнитного поля в антиферромагнетике приводит к наличию силы, смещающей доменные границы. Обсуждается возможность экспериментального наблюдения вынужденного движения доменных границ в коллинеарных антиферромагнетиках.

Изучение движения доменных границ (ДГ) в настоящее время представляет собой наиболее реальный путь исследования динамики существенно нелинейных уединенных волн намагниченности (магнитных солитонов). Большие успехи достигнуты в изучении движения ДГ в слабых ферромагнетиках (см. обзор [1]). Современные магнитооптические методы позволяют непосредственно наблюдать ДГ и в коллинеарных антиферромагнетиках (АФМ) [2]. Возможность вынужденного движения ДГ с немалой скоростью в таких АФМ, в которых взаимодействие Дзялошинского либо не приводит к наличию ферромагнитного момента, либо вообще отсутствует, ранее не обсуждалась. Ниже предложены два варианта экспериментальной реализации такого движения.

1. Пусть антиферромагнитные домены с намагниченностью m , равной нулю, различаются только знаком вектора антиферромагнетизма l . В работе [2] теоретически предсказано и экспериментально обнаружено движение ДГ в таких АФМ, симметрия которых допускает наличие взаимодействия Дзялошинского. Мы покажем, что под действием переменного магнитного поля $H(t)$ вынужденное движение ДГ возможно в любом АФМ (в том числе и в АФМ с мультиплицированной ячейкой, где взаимодействия типа Дзялошинского заведомо отсутствуют).

Динамика АФМ в магнитном поле может быть описана (см. [3]) с помощью лагранжиана

$$\mathcal{L} = \frac{\alpha}{2} M_0^2 \left\{ \frac{1}{c^2} \dot{l}^2 - (\nabla l)^2 \right\} - w_a(l) - \frac{2}{\delta} (Hl)^2 + \frac{4}{g\delta} H [l, l], \quad (1)$$

где M_0 — намагниченность подрешетки; δ , α — постоянные однородного и неоднородного обмена соответственно; $w_a(l)$ — энергия магнитной анизотропии; c — скорость спиновых волн; g — гиромагнитное отношение; выбрана нормировка $m^2 + l^2 = 1$.

Обсуждаемая здесь особенность динамики ДГ обусловлена линейным по полю и по производной $\dot{l} = dl/dt$ слагаемым в (1), дающим линейный по $\dot{H} = dH/dt$ вклад в уравнение движения вектора антиферромагнетизма*.

* Подобное слагаемое учитывалось ранее при изучении однородного состояния АФМ [4] и антиферромагнитного резонанса [5].