Письма в ЖЭТФ, том 104, вып. 2, с. 97 – 102

Исследования сжимаемости соединений переходных металлов FeSi, MnSi, CoS_2 при высоких давлениях

В. В. Бражкин[1], Л. Н. Джавадов, Ф. С. Елькин

Институт физики высоких давлений РАН, 108840 Москва, Троицк, Россия

Поступила в редакцию 19 мая 2016 г.

После переработки 2 июня 2016 г.

Силициды и сульфиды переходных металлов привлекают большое внимание исследователей благодаря широкому спектру интересных магнитных, электронных и оптических свойств. Силициды FeSi, MnSi, CoSi имеют кристаллическую структуру $P2_13$ (B20), в то время как сульфиды FeS_2, CoS_2, MnS_2 имеют структуру типа пирита $Pa3$. Несмотря на огромный интерес к этим системам и кубическую симметрию кристаллов, структура и сжимаемость данных соединений при высоких давлениях исследована недостаточно. Имеется значительный разброс (более чем в 2 раза!) в величинах модуля сжатия и его барической производной для одного и того же соединения. В большинстве работ исследования проводились в негидростатических условиях. В настоящей работе представлены результаты по исследованию сжимаемости методом рентгеновской дифракции в камере с алмазными наковальнями силицидов FeSi, MnSi (под давлением до 35 ГПа) и сульфида CoS_2 (до 22 ГПа) с использованием гелия как наиболее мягкой среды, передающей давление. Полученные значения модулей сжатия и их производных – для FeSi: $B = 178 \pm 3$ ГПа, $B_p = 5.6 \pm 0.5$; для MnSi: $B = 167 \pm 3$ ГПа, $B'_p = 4.6 \pm 0.5$ и для CoS_2: $B = 94 \pm 2$ ГПа, $B'_p = 6.9 \pm 0.5$ – могут рассматриваться в настоящее время как наиболее достоверные и использоваться для проверки многочисленных теоретических моделей. Результаты по сжимаемости FeSi важны для верификации моделей ядра Земли.

DOI: 10.7868/S0370274X1614006X

Интерес к изучению соединений переходных металлов с легкими элементами обусловлен несколькими причинами. Силициды и сульфиды переходных металлов обладают широким спектром интересных физических свойств и демонстрируют ряд интересных явлений таких, как магнитные переходы, квантовые фазовые переходы, переходы из высокоспинового в низкоспиновое состояние и т.д. [1–11]. Силициды FeSi, MnSi, CoSi имеют кристаллическую структуру $P2_13$ (B20) – это единственная группа в кубической сингонии без центра инверсии. Силицид железа FeSi является сильно коррелированным полупроводником с очень малой щелью и проявляет свойства металла при $T > 100$ K [2]. MnSi представляет "плохой" металл с необычным переходом в геликоидальный ферромагнетик при понижении температуры, причем природа данного фазового перехода (и даже его род!) до сих пор остаются предметом дискуссий [1, 3–7]. CoSi является диамагнитным полуметаллом [8]. При высоких давлениях магнитное превращение в MnSi качественно меняется, и на линии перехода имеется критическая или трикритическая точка [4–7].

[1]e-mail: brazhkin@hppi.troitsk.ru

Сульфиды CoS_2, MnS_2, FeS_2 имеют кубическую структуру типа пирита $Pa3$. При этом прототип группы – пирит FeS_2 является диамагнитным полупроводником; MnS_2 – полупроводник, испытывающий слабый переход первого рода в антиферромагнитное состояние при 48 K [12]; в то время как CoS_2 является сильно коррелированным металлом, испытывающим переход в ферромагнитное состояние при 122 K [10]. При сжатии MnS_2 при давлении 11 ГПа испытывает необычный электронный магнитный переход, сопровождаемый изменением спинового состояния Mn с рекордным объемным коллапсом 22 % [13]. Линия магнитного превращения в CoS_2 при сжатии заканчивается вблизи нуля температур при давлениях около 5 ГПа, где наблюдается редкий пример квантового фазового перехода первого рода [10, 11].

Помимо широкого спектра интересных физических явлений, соединения переходных металлов с легкими элементами вызывают интерес с точки зрения геофизики и геохимии, поскольку железо с примесями легких элементов, главным образом кремния и серы, рассматривается как основная составляющая ядра Земли.

Основными термодинамическими характеристиками кристаллов являются равновесный объем,

Таблица 1. Модули сжатия и их барические производные по данным различных работ

Вещество	Диапазон давления, ГПа	B_0, ГПа	B_0'	Экспериментальный метод, среда
FeSi	36	178(±3)	5.6(±0.5)	Настоящая работа
	50	209(±6)	3.5(±0.4)	[15]
	10	172(±3)		[16]
	9	160(±1)	4.0	[17]
	8	168.9(±0.7)	6.6(±2)	[18]
	53	204.7(±4.9)	5.6(±0.3)	[19]
	0	180.9		[9]
	55	184.7	4.75	[20]
MnSi	36	167(±3)	4.6(±0.5)	Настоящая работа
	0	163.3		[9]
CoS_2	20	94(±2)	6.9(±0.5)	Настоящая работа
	11	50(±2)		[21]
	4	115(±4)		[22]
	3.6	118		[26]
FeS_2	11	91(±10)		[21]
	4	118(±4)		[22]
	3	147		[23]
	0.15	155(±2)	7.2(±0.1)	[24]
	4.2	157		[26]
	34	215	5.5	[27]
	9.6	139(±1)	6(±1)	[28]
	40	133.5(±5.2)	5.73(±0.58)	[25]
MnS_2	0.2	64(±3)	4.8(±0.3)	[29]
	34	76	5.0	[27]
	11.7	65.9(±0.3)	5.1(±0.2)	[13]

энергия сцепления и модуль сжатия. Прецизионные исследования сжимаемости обсуждаемой группы веществ очень важны для понимания характера межатомного взаимодействия в данных кристаллах. Примечательно, что значения объемов и энергий сцепления для соединений переходных металлов могут быть рассчитаны довольно точно, в то время как значения модуля сжатия теоретически пока могут быть рассчитаны лишь с очень большой погрешностью 10–30 %. В этой связи экспериментальные значения модуля сжатия и других упругих постоянных и их барических производных служат тестом для верификации теоретических моделей. Величина барической производной модуля сжатия также непосредственно связана с типом межатомного взаимодействия в конденсированных средах [14].

Несмотря на важность экспериментальных исследований сжимаемости, имеется небольшое число работ, в которых проводились соответствующие измерения. Наиболее исследованным является силицид железа в связи с важным значением данных измерений для геофизических проблем [15–20]. Однако все предыдущие измерения проводились в условиях "плохой" гидростатики, и значения модулей сжатия для FeSi по данным разных работ заметно разнятся друг от друга (от 160 ГПа до 210 ГПа) [15–20]. Сжимаемость соединений MnSi и CoSi под давлением вообще ранее не изучалась, имеются лишь недавние исследования упругих постоянных этих кристаллов ультразвуковым методом при нормальном давлении [3, 9]. Из сульфидов переходных металлов сжимаемость под давлением наиболее активно изучалась для пирита FeS_2, причем разброс экспериментальных значений модуля сжатия по данным разных работ чрезвычайно велик – от 90 до 215 ГПа (!) [21–28]. Сжимаемость MnS_2 и коллапс решетки при спиновом переходе изучалась в ряде работ [27, 29] и лишь недавно детально изучена в [13] с применением гелия как наиболее гидростатической среды. Сжимаемость CoS_2 при высоких давлениях наименее изучена, имеется лишь несколько измерений, выполненных в условиях "плохой" гидростатики [21, 22, 26] и результаты разных работ по величинам модуля сжатия также разнятся более чем в 2 раза (!): от 50 до 120 ГПа. Более того, низкая точность измерений и малый диапазон давлений, при которых проводились

Таблица 2. Используемые экспериментальные методы и аппаратура при исследовании сжимаемости веществ из табл. 1

Работа	Экспериментальный метод, среда
Настоящая работа	Рентгеновская порошковая дифракция, алмазные наковальни, рубиновая шкала, гелий
[9]	Ультразвуковые исследования
[13]	Рентгеновская порошковая дифракция, алмазные наковальни, рубиновая шкала, гелий, неон
[15]	Рентгеновская порошковая дифракция, алмазные наковальни, рубиновая шкала, метанол–этанол–вода 16:3:1
[16]	Рентгеновская порошковая дифракция, многопуансонный аппарат, NaCl (среда и стандарт давления)
[17]	Нейтронная порошковая дифракция, аппарат типа "Тороид", NaCl (среда и стандарт давления)
[18, 28]	Ультразвуковые исследования, энергодисперсионная рентгеновская дифракция, многопуансонный аппарат, среда – смесь NaCl : BN (10:1), хлорид натрия как стандарт давления
[19]	Рентгеновская порошковая дифракция, алмазные наковальни, рубиновая шкала, метанол–этанол 4:1
[20]	Энергодисперсионная рентгеновская дифракция, алмазные наковальни, рубиновая шкала, метанол–этанол 4:1
[21]	Рентгеновская порошковая дифракция, многопуансонный аппарат, порошок алюминия (среда и стандарт давления)
[22]	Рентгеновская порошковая дифракция, аппарат типа белт, хлорид натрия (среда и стандарт давления)
[23]	Пьезометр
[24, 25]	Ультразвуковые исследования, кремний-органическое масло, манганиновый датчик
[26]	Монокристаллическая рентгеновская дифракция, алмазные наковальни, рубиновая шкала, метанол-этанол 4:1
[27]	Рентгеновская порошковая дифракция, алмазные наковальни, рубиновая шкала, среда не указана
[29]	Рентгеновская порошковая дифракция, алмазные наковальни, рубиновая шкала, неон

измерения, не позволили не в одной из работ оценить барическую производную модуля объемного сжатия.

Цель настоящей работы состояла в прецизионном измерении сжимаемости под давлением силицидов FeSi, MnSi и сульфида CoS_2 с использованием гелия, как наиболее мягкой среды, передающей давление.

Исходные образцы представляли собой монокристаллы FeSi с параметром решетки $a = 4.4827(1)$ Å, MnSi с $a = 4.5598(2)$ Å, выращенные методами Чохральского и Бриджмена соответственно [9], и CoS_2 с $a = 5.5362(2)$ Å, выращенный с помощью газотранспортных реакций [10]. Доля посторонних примесей в монокристаллах во всех случаях не превышала 0.01 ат. %. Монокристаллы перетирались в порошок в агатовой ступке. Затем порошок прессовался в пластинки толщиной 15–25 мкм, из которых выкалывались образцы с размерами примерно $60 \times 60 \times 20$ мкм. Для создания давления использовались камеры типа цилиндр–поршень с алмазными наковальнями с рабочей площадкой около ∅450 мкм. В предварительно обжатой между алмазами стальной прокладке сверлилось отверстие ∅200 мкм. Область высокого давления, где размещались образец и рубиновый датчик давления, заполнялась гелием, сжатым до 0.2 ГПа с помощью установки, описанной в [30, 31]. Давление измерялось по сдвигу R1 линии люминесценции рубина. После каждого изменения давления камера выдерживалась не менее 12 часов до соответствующих измерений. Для получения дифракционных спектров использовалось излучение Mo$K\alpha_1$ рентгеновской трубки с молибденовым катодом и детектор Image plate MAR345. При нахождении параметров кристаллической решетки данные подвергались полнопрофильному анализу в программном пакете GSAS [32, 33].

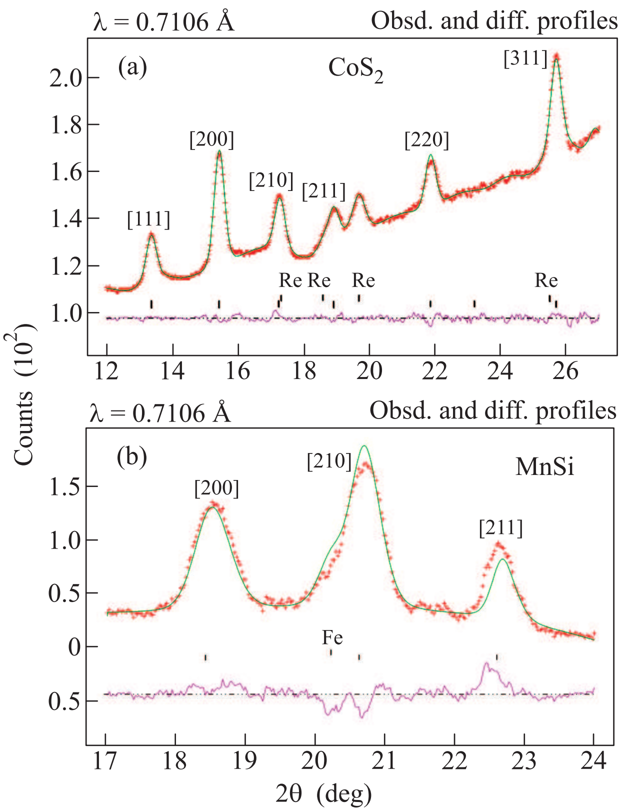

Рис. 1. (Цветной онлайн) Интенсивность рентгеновской дифракции для CoS_2 (при 20 ГПа) и MnSi (при 31 ГПа). Представлены экспериментальные точки (+), рассчитанная картина дифракции (сплошная линия) и разность между экспериментальным и рассчитанным профилями (нижняя кривая). Позиции всех разрешенных брэгговских отражений показаны в виде рядов вертикальных маркеров: нижний ряд – исследуемое вещество, верхний ряд – материал гаскеты (рений или железо для стальной гаскеты)

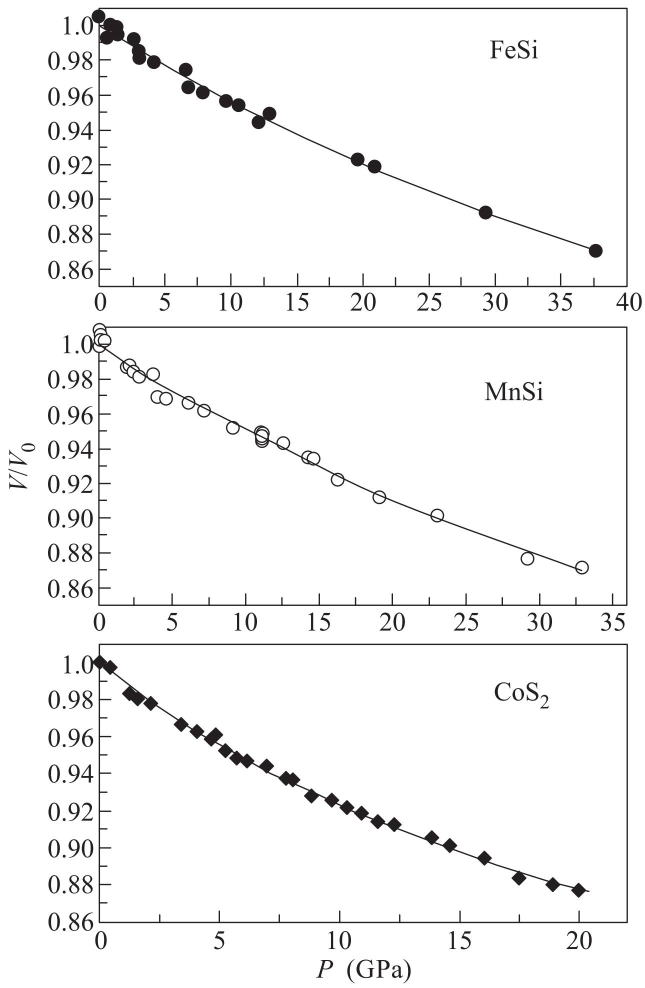

Рис. 2. Сжимаемость FeSi, MnSi и CoS_2 при комнатной температуре. Сплошные линии – аппроксимация уравнением Мурнагана

Типичная картина рентгеновской дифракции при высоких давлениях представлена на рис. 1. Полученные результаты по сжимаемости всех трех соединений представлены на рис. 2. Во всех трех веществах кристаллические структуры не меняются под давлением. Значения модулей сжатия и их производных приведены в таблицах в сравнении с данными предыдущих работ. Для силицидов FeSi и MnSi полученные значения модуля сжатия оказались очень близки к значениям, полученным недавними прецизионными ультразвуковыми измерениями на монокристаллах при нормальном давлении. Заметим, что небольшое различие (порядка 1 %) в этом случае должно наблюдаться, так как в ультразвуковых исследованиях измеряются адиабатические упругие постоянные, тогда как рентгеновские исследования параметров решетки дают изотермические значения модуля сжатия. Сжимаемость CoS_2 оказалась промежуточной между соответствующими значениями для FeS_2 и MnS_2. Аномально низкое значение модуля сжатия MnS_2 связано с высокоспиновым состоянием иона марганца и, соответственно, с большей постоянной решетки в данном соединении [13].

Барические производные модулей сжатия имеют достаточно высокие значения: $B'_p = 4.6$ для MnSi; $B'_p = 5.6$ для FeSi и $B'_p = 6.9$ для CoS_2. Если энергия сцепления конденсированной среды в зависимости от объема может быть представлена как $A/V^n - B/V^m$, то легко показать, что $B'_p = m + n + 2$ [14]. Для вырожденного электронного газа на компенсирующем фоне положительных зарядов, обеспечивающих кулоновское притяжение, имеем $B'_p = 3$. Для большинства непереходных металлов значения B'_p близки к 4, для переходных металлов значения B'_p близки к 5 [34]. Различие барических производных модулей для MnSi и FeSi невелико, но, возможно, отражает специфику взаимодействия в данных соединениях и более высокую степень "металличности" для MnSi. Очень высокое значение $B'_p = 6.9$ для CoS_2, по-видимому, не является артефактом, поскольку для пирита FeS_2 большинство наиболее достоверных измерений также дают высокие значения B'_p – от 5.73 до 7.2 [24, 25, 28]. Причина таких высоких значений B'_p, вероятно, связана с сильным ионно-ковалентным взаимодействием между атомами переходного металла и димерами серы. Интересно, что несмотря на металлическую проводимость в CoS_2, характер межионного взаимодействия, по-видимому, сохраняется.

На рис. 3 представлены кривые сжатия силицидов и сульфидов в зависимости от приведенного

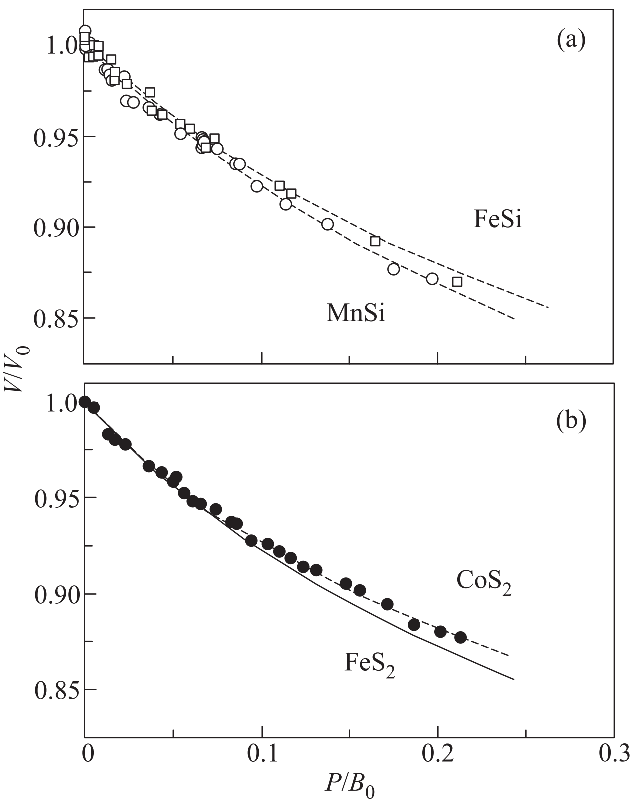

Рис. 3. Кривые сжатия силицидов и сульфидов в зависимости от приведенного давления. (a) – Квадраты – FeSi, кружки – MnSi. (b) – Кружки – CoS_2, сплошная линия – данные из работы [29] для FeS_2

(нормированного на модуль сжатия) давления. Такое представление данных сразу позволяет выявить, насколько близким является характер межчастичного взаимодействия в разных веществах [35]. Видно, что кривые сжатия в данных координатах ведут себя почти одинаково. Небольшое различие в поведении, очевидно, обусловленное разницей барических производных модулей сжатия, слегка превышает погрешность измерений и свидетельствует о небольшом различии в характере эффективного межчастичного взаимодействия в данных системах.

Таким образом, получены наиболее достоверные данные о модулях сжатия и их барических производных для силицидов железа и марганца и дисульфида железа. Сводные данные по сжимаемости всех веществ представлены в табл. 1, 2. Эти данные могут использоваться для верификации многочисленных теоретических подходов к расчетам свойств соединений переходных металлов. Проблема таких расчетов состоит в необходимости корректного учета вклада от частично локализованных *d*-электронов. Стандартные методы расчета приводят к очень большим ошибкам при определении модулей сжатия. В частности, для FeSi LDA приближение (*local density approximation*) дает величину модуля сжатия 255 ГПа, а GGA приближение (*Generalized Gradient Approximation*) дает оценку 221 ГПа [36], тогда как истинное значение, полученное в настоящей работе, – 178 ГПа. В результате, очевидно, что такие грубые методы расчета неспособны описать чрезвычайно тонкие и богатые эффекты, наблюдаемые для магнитных и электрон-транспортных характеристик в данных соединениях. Лишь теоретические модели, способные предсказать модули сжатия с точностью не хуже, чем 1–2 %, могут применяться для анализа аномального поведения MnSi и CoS_2.

Кроме того, точные данные по сжимаемости силицида железа очень важны для построения уравнения состояния ядра Земли, поскольку железо с примесью легких элементов, прежде всего кремния, считается основным материалом внутренних слоев Земли (см., например, обсуждение в [18]). Для построения "рабочей" модели ядра Земли в настоящее время требуемая точность определения модулей сжатия также не должна быть хуже, чем 1–2 % (см. подробное обсуждение в [37]).

Авторы признательны С.М. Стишову за постановку задачи и обсуждение результатов. ВВБ (обработка данных, написание статьи) и ФСЕ (экспериментальные исследования CoS_2, написание статьи, обработка данных) благодарны Российскому Научному Фонду (14-22-00093) за финансовую поддержку. ЛНД (экспериментальные исследования FeSi, MnSi, обработка данных, написание статьи) благодарен РФФИ (15-02-02040) и Программе Президиума РАН за финансовую поддержку.

1. S. M. Stishov, A. E. Petrova, S. Khasanov, G. Kh. Panova, A. A. Shikov, J. C. Lashley, D. Wu, and T. A. Lograsso, Phys. Rev. B **76**, 052405 (2007).

2. S. Paschen, E. Felder, M. A. Chernikov, L. Degiorgi, H. Schwer, H. R. Ott, D. P. Young, J. L. Sarrao, and Z. Fisk, Phys. Rev. B **56**, 12916 (1997).
3. A. E. Petrova and S. M. Stishov, J. Phys.: Condens. Matter **21**, 196001 (2009).
4. S. M. Stishov, A. E. Petrova, S. Khasanov, G. Kh. Panova, A. A. Shikov, J. C. Lashley, D. Wue, and T. A. Lograsso, Physica B **403**, 1347 (2008).
5. A. E. Petrova, V. N. Krasnorussky, T. A. Lograsso, and S. M. Stishov, Phys. Rev. B **79**, 100401(R) (2009).
6. С. М. Стишов, А. Е. Петрова, УФН **181**, 1157 (2011) [S. M. Stishov and A. E. Petrova, Phys.-Usp. **54**, 1117 (2011)].
7. A. E. Petrova and S. M. Stishov, Phys. Rev. B **86**, 174407 (2012).
8. C. S. Lue, Y. K. Kuo, C. L. Huang, and W. J. Lai, Phys. Rev. B **69**, 125111 (2004).
9. A. E. Petrova, V. N. Krasnorussky, A. A. Shikov, W. M. Yuhasz, T. A. Lograsso, J. C. Lashley, and S. M. Stishov, Phys. Rev. B **82**, 155124 (2010).
10. V. A. Sidorov, V. N. Krasnorussky, A. E. Petrova, A. N. Utyuzh, W. M. Yuhasz, T. A. Lograsso, J. D. Thompson, and S. M. Stishov, Phys. Rev. B **83**, 060412(R) (2011).
11. F. S. Elkin, I. P. Zibrov, A. P. Novikov, S. S. Khasanov, V. A. Sidorov, A. E. Petrova, T. A. Lograsso, J. D. Thompson, and S. M. Stishov, Solid State Comm. **181**, 41 (2014).
12. M. S. Lin and H. Hacker Jr., Solid State Comm. **6**(10), 687 (1968).
13. S. A. J. Kimber, A. Salamat, S. R. Evans, H. O. Jeschke, K. Muthukumar, M. Tomic, F. Salvat-Pujol, R. Valenti, M. V. Kaisheva, I. Zizak, and T. Chatterji, PNAS **11**(14), 5106 (2014).
14. И. В. Александров, А. Ф. Гончаров, А. Н. Зисман, С. М. Стишов, ЖЭТФ **93**, 680 (1987).
15. E. Knittle and Q. Williams, Geophys. Res. Lett. **22**(4), 445 (1995).
16. F. Guyot and J. Zhang, TERRA Nova (Abstract Suppl. No I) **7**, 84 (1995).
17. I. G. Wood, T. D. Chaplin, W. I. F. Yull, G. D. Hrice, and J. N. Street, J. Phys.: Cond. Matt. **7**, 475 (1995).
18. M. L. Whitaker, W. Liu, Q. Liu, L. Wang, and B. Li, American Mineralogist **94**, 1039 (2009).
19. Y. H. Ko, K. J. Kim, and C. K. Han, J. of the Korean Phys. Soc. **56**(3), 832 (2010).
20. J.-F. Lin, A. J. Campbell, D. L. Heinz, and G. Shen, J. of Geophys. Res. **108**(B1), (2003).
21. A. Sawaoka, K. Inoue, and S. Saito, Japan. J. Appl. Phys. **13**(3), 579 (1974).
22. G. Will, J. Lauterjung, H. Schmitz, and E. Hinze, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **22**, 49 (1984).
23. P. W. Bridgman, Proc. Amer. Acad. Arts Sci. **77**, 189 (1949).
24. N. Benbattouche, G. A. Saunders, E. F. Lambson, and W. Hönle, J. Phys. D: Appl. Phys. **22**, 670 (1989).
25. S. Merkel, A. P. Jephcoat, J. Shu, H.-K. Mao, P. Gillet, and R. J. Hemley, Phys. Chem. Minerals **29**, 1 (2002).
26. T. Fujii, A. Yoshida, K. Tanaka, F. Marumo, and Y. Noda, Mineralogical J. **13**(4), 202 (1986).
27. T. Chattopadhyay and H. G. von Schnering, J. Phys. Chem. Sol. **46**(1), 113 (1985).
28. M. L. Whitaker, W. Liu, L. Wang, and B. Li, J. of Earth Science 21(5), 792 (2010).
29. G. A. Saunders, W. Oingxian, E. F. Lambson, N. Lodge, D. Paine, and W. Hönle, J. Phys.: Cond. Matt. **2**, 3713 (1990).
30. С. М. Стишов, А. Ф. Уваров, ПТЭ **1**, 218 (1971).
31. И. В. Александров, С. П. Беседин, И. Н. Макаренко, С. М. Стишов, ПТЭ **2**, 136 (1994).
32. A. C. Larson and R. B. Von Dreele, *General Structure Analysis System (GSAS), Los Alamos National Laboratory*, 2000, Report LAUR 86–748 (1987), 221 p.
33. B. H. Toby, J. Appl. Crystallogr. **34**, 210 (2001).
34. M. W. Guinan and D. J. Steinberg, J. Phys. Chem. Sol. **35**, 1501 (1974).
35. N. Bernardes and C. A. Swenson, *The Equation of State of Solids at Low Temperatures*, in *Solids Under Pressue*, ed. by W. Paul and D. M. Warschauer, McGraw-Hill Book Company, Inc. (1963), p. 101.
36. R. Caracas and R. Wentzcovitch, Geophys. Res. Lett. **31**, L20603 (2004).
37. N. Sata, K. Hirose, G. Shen, Y. Nakajima, Y. Ohishi, and N. Hirao, J. Geophys. Res.: Solid Earth **115**, B09204 (2010).