Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики металлов имени М. Н. Михеева Уральского отделения Российской академии наук

На правах рукописи

Ушаков Алексей Вячеславович

Магнитные структуры сульфидов и оксидов 3d металлов со сложной кристаллической решеткой, исследованные в рамках теорий DFT и DFT+DMFT

 $01.04.07-\varphi$ изика конденсированного состояния

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени кандидата физико–математических наук

Научный руководитель д. ф.–м. н., проф. РАН Стрельцов Сергей Владимирович

Екатеринбург — 2018

Оглавление

B	Введение						
1	Мет	Методы и приближения расчетов зонной структуры					
	1.1	Метод	ы расчетов зонной структуры твердых тел	14			
	1.2	Теори	я функционала плотности	16			
	1.3	Приближение локальной электронной плотности (LDA)					
	1.4	Учет локальных кулоновских корреляций в приближении LDA					
	1.5	Приближение DFT+DMFT					
	1.6	Формализм функций Ванье					
	1.7	Вычисление обменных интегралов					
2	Магнитные свойства делафоссито-подобных соединений на ос-						
нове ионов Cr и Mn							
	2.1	Магн	итная структура соединений класса $M\mathrm{CrS}_2~(M=\mathrm{Li},\mathrm{Na},$				
		K, Cu	, Ag)	37			
		2.1.1	Взаимосвязь кристаллической и магнитной структур в				
			MCrS ₂	37			
		2.1.2	Параметры расчетов	43			
		2.1.3	Зонная структура $M \operatorname{CrS}_2$	44			
		2.1.4	Конкуренция возможных магнитных состояний	47			
		2.1.5	Расчет констант обменного взаимодействия	55			
		2.1.6	Парциальные вклады в обменные интегралы	59			
		2.1.7	Зависимость обменных констант от параметра U в расче-				
			Tax LSDA+ U	63			
	2.2	Магн	итные свойства соединения CuMnO ₂	64			
		2.2.1	Кристаллическая и магнитная структуры ${\rm CuMnO}_2$	68			
		2.2.2	Параметры расчетов	71			

		2.2.3 Электронная структура и расчет обменных парамет						
			$CuMnO_2$	72				
		2.2.4	Анализ констант обменного взаимодействия	75				
	2.3	Вывод	цы	80				
3	Вли	Влияние орбитального упорядочения на магнитные свойства						
	некоторых соединений переходных металлов							
	3.1	l Магнитные свойства соединения Pb ₃ TeCo ₃ V ₂ O ₁₄						
		3.1.1	Кристаллическая структура Pb ₃ TeCo ₃ V ₂ O ₁₄	84				
		3.1.2	Температурные зависимости магнитной восприимчивости					
			и теплоемкости	85				
		3.1.3	Параметры расчетов	88				
		3.1.4	Электронная структура и параметры обменного взаимо-					
			действия в $Pb_3TeCo_3V_2O_{14}$	89				
	3.2	2 Магнитные свойства соединений $Li_2Co(WO_4)_2$ и $Li_2Ni(WO_4)_2$						
		3.2.1	Кристаллическая структура ${\rm Li}_2{ m Co}({ m WO}_4)_2$ и ${ m Li}_2{ m Ni}({ m WO}_4)_2$.	95				
		3.2.2	Экспериментальные данные	96				
		3.2.3	Параметры расчетов	99				
		3.2.4	Электронная структура и параметры обменного взаимо-					
			действия в $Li_2Co(WO_4)_2$ и $Li_2Ni(WO_4)_2$	01				
	3.3	3 Выводы						
4	Маг	нитны	е свойства FeS под давлением	.07				
	4.1	Параметры расчетов						
	4.2	 .2 Кристаллическая структура FeS и результаты GGA расчетов пормальных условиях						
	4.3							
	4.3.1 Фаза нормального давления		Фаза нормального давления	13				
		4.3.2	Фаза высокого давления, $P{=}7.5$ ГПа	17				
	4.4	Вывод	цы	24				

Введение

Изучение низкоразмерных магнитных систем с конкурирующими обменными взаимодействиями является в настоящий момент одной из наиболее быстроразвивающихся областей в физике твердого тела. Явление фрустрации приводит к тому, что в данных веществах основное состояние оказывается многократно вырожденным, либо имеется большое число близких по энергии возбужденных состояний, что приводит к богатой фазовой диаграмме, необычным магнитным свойствам и возможности возникновения в них специфических состояний, таких как, например, спиновая жидкость, спиновый лед, жидкость валентных связей и другие [1, 2]. Интерпретация экспериментальных данных на основе имеющихся моделей для таких систем зачастую представляет собой сложную задачу — существование большого количества конкурирующих обменных взаимодействий вызывает затруднения как при анализе данных неупругого нейтронного рассеяния, так и при описании кривых магнитной восприимчивости, теплоемкости и других физических величин.

Низкоразмерные магнетики, как правило, представляют собой соединения, в кристаллической структуре которых можно выделить плоскости, цепочки или кластеры магнитных ионов. Важное место среди таких систем занимают соединения с треугольным мотивом в кристаллической решетке (когда магнитные ионы выстраиваются в треугольники), где антиферромагнитное (АФМ) взаимодействие приводит к сильной магнитной фрустрации [2]. Магнитная фрустрация может сниматься за счет малых возмущений, таких, как искажения кристаллической структуры при фазовых переходах, орбитальное или зарядовое упорядочение, внешнее электромагнитное поле. Подобные системы чрезвычайно чувствительны к малейшим изменениям внешних условий или кристаллической структуры, поэтому они могут использоваться в устройствах памяти и других элементах микроэлектроники. Также изучение физических свойств данных классов соединений расширяет фундаментальные представления физики твердого тела.

Для понимания физической картины фрустрированных веществ было разработано большое число модельных приближений. Однако, для описания электронной структуры с помощью модельных подходов необходимо иметь входные параметры, которые зачастую сложно оценить из экспериментальных данных. Важным этапом в развитии вычислительной физики явилась разработка так называемых подходов «из первых принципов», в которых не используют какие-либо эмпирические или экспериментальные параметры. Данные методы позволяют рассчитать электронную структуру, используя только данные о кристаллической структуре и о химическом составе соединения. Наиболее широко используемым приближением в рамках «первопринципных» расчетов является на данный момент теория электронной плотности (DFT¹). Она позволяет свести аналитически неразрешимую многочастичную задачу к одночастичной. С помощью различных расчетных схем, основанных на DFT, были успешно описаны электронные свойства многих соединений. В частности, для рассмотрения веществ с сильными электронными корреляциями передовыми приближениями являются приближение локальной электронной плотности LDA² с поправкой на одноузельное кулоновское взаимодействие LDA+U или подход с явным учетом одноузельного кулоновского взаимодействия в рамках теории динамического среднего поля LDA+DMFT³.

Цели и задачи диссертационной работы. Целью данной работы является определение физических параметров и закономерностей их влияния на магнитные свойства соединений переходных металлов с треугольным мотивом в кристаллической решетке с помощью расчетов электронной структуры.

В данной работе были рассмотрены делафоссито-подобные системы $M \operatorname{CrS}_2$ (где $M = \operatorname{Li}, \operatorname{Na}, \operatorname{K}, \operatorname{Cu}$ и Ag) и CuMnO_2 ; слоистые магнетики

 $^{^1}$ DFT — Density functional theory.

 $^{^2}$ LDA — Local density approximation.

 $^{^3}$ DMFT - Dynamical mean-field approximation

Pb₃TeCo₃V₂O₁₄, Li₂Co(WO₄)₂ и Li₂Ni(WO₄)₂; природный минерал троилит FeS под давлением. Выбор объектов исследования обусловлен имеющимся к ним интересом со стороны экспериментальной физики.

Недавно было показано, что некоторые делафоссито-подобные системы на основе серы, исследованные в главе 2, являются мультиферроиками (AgCrS₂). Но механизм возникновения спонтанной электрической поляризации до настоящего времени не был известен [3]. Другой необычной особенностью систем MCrS₂ (где M = Li, Na, K, Cu и Ag) с похожей кристаллической структурой является сильная зависимость типа магнитного упорядочения от выбора иона M [4]. Также интересным является тот факт, что помимо простейших ФМ и АФМ упорядочений [5,6], в некоторых системах наблюдается структура двойных АФМ цепочек в плоскости CrS₂. Природа появления такого упорядочения была непонятна.

Также в последнее десятилетие активно изучаются делафосситы с кислородными лигандами, так как в них наблюдается большое значение коэффициента Зеебека, что дает возможность рассматривать их в качестве потенциальных кандидатов для создания новых термоэлектриков с улучшенными свойствами. Экспериментальное исследование природного минерала CuMnO₂ в стехиометрическом составе [7,8] и при малом легировании ионами меди Cu_{1.04}Mn_{0.96}O₂ показало, что обменное взаимодействие между соседними треугольными слоями MnO₂ меняет знак с антиферромагнитного на ферромагнитный при переходе от одного случая к другому [9, 10].

Глава 3 посвящена изучению недавно синтезированных соединений $Pb_3TeCo_3V_2O_{14}$, $Li_2Co(WO_4)_2$ и $Li_2Ni(WO_4)_2$ с треугольным мотивом в кристаллической решетке. Несмотря на то, что это два разных класса соединений, в них наблюдается похожий эффект: с уменьшением температуры последовательно появляются два антиферромагнитных упорядочения [11–13]. Исследование природы таких последовательных переходов представляет как фундаментальный, так и прикладной интерес для последующего применения подобных мате-

риалов.

Минерал троилит FeS является объектом исследования в главе 4 и претерпевает фазовый магнитный переход под давлением, при котором ионы $Fe^{2+}(d^6)$, находящиеся в высокоспиновом состоянии, становятся немагнитными [14–17]. Для объяснения этого перехода на данный момент были предложены две теоретические модели: модель локализованных электронов, основанная на изменении спинового состояния; и модель коллективизированных электронов, основанная на постепенной металлизации под давлением. Вопрос, какая из этих моделей является наиболее подходящей, оставался открытым на протяжении многих лет.

Для достижения поставленной цели были поставлены и решены следующие задачи:

- Определить условия формирования разнообразных магнитных структур в хроматах MCrS₂ (где M = Li, Na, K, Cu и Ag) со схожей делафосситоподобной кристаллической структурой.
- 2. Установить причину изменения AФM упорядочения треугольных слоев MnO₂ в соединении CuMnO₂ на ФМ при слабом легировании ионами Cu.
- Выявить особенности магнитной структуры систем Pb₃TeCo₃V₂O₁₄, Li₂Co(WO₄)₂ и Li₂Ni(WO₄)₂, в которых наблюдаются пошаговые магнитные переходы.
- 4. Исследовать изменение электронных свойств FeS при фазовом магнитном переходе под давлением $\sim 6.7~\Gamma\Pi a.$

Актуальность темы исследования. Рассмотрение низкоразмерных магнитных систем на основе 3*d*-переходных металлов является одним из наиболее интенсивно развивающихся направлений в современной физике конденсированного состояния, так как в них наблюдаются такие эффекты, как гигантское магнетосопротивление, переходы металл-диэлектрик, высокотемпературная сверхпроводимость, сегнетоэлектричество, термоэлектричество, и многие другие. В качестве объектов исследования выбраны материалы, которые широко изучаются в последние десятилетия.

Научная новизна.

- Выявлены закономерности изменения обменного взаимодействия между магнитными ионами Cr, приводящие к появлению разнообразных магнитных состояний в слоистых хроматах *M*CrS₂ (где *M* = Li, Na, K, Cu и Ag) с треугольными слоями Cr³⁺S₂, в которых магнитное упорядочение меняется от AΦM 120° структуры в LiCrO₂, через «промежуточные» структуры двойных AΦM цепочек в AgCrS₂ и несоизмеримые структуры в NaCrS₂ и в CuCrS₂, к ΦM слоям в KCrS₂.
- Предложено объяснение образования межплоскостного магнитного упорядочения в стехиометрическом креднерите CuMnO₂ и в легированной системе Cu_{1.04}Mn_{0.96}O₂ с избытком ионов Cu.
- Установлено, что в соединениях Pb₃TeCo₃V₂O₁₄, Li₂Co(WO₄)₂ и Li₂Ni(WO₄)₂ за счет орбитального упорядочения образуются квазиодномерные магнитные объекты.
- 4. Показано, что повышение давления в FeS одновременно вызывает и переход с изменением спинового состояния, и делокализацию 3d электронов ионов Fe.

Степень разработанности темы исследования. Явление магнитной фрустрации в кристаллических структурах широко изучается в последние три десятилетия. Наиболее ярко оно проявляется в магнетиках с решеткой Кагоме, в соединениях со структурой пирохлора, а также в системах, основным структурным элементом которых являются треугольные решетки. В треугольной решетке невозможно построить коллинеарное АФМ упорядочение спиновых моментов так, чтобы все связи между ближайшими соседями были антиферромагнитными. На данный момент экспериментально исследуется большое число соединений, физические особенности которых определяются наличием фрустрации [21]. Помимо экспериментального изучения подобных материалов идет активное развитие теоретических подходов для описания уже существующих и предсказания создания новых систем. В данной работе рассматриваются несколько классов веществ с треугольным мотивом в кристаллической решетке. Однако полученные результаты будут полезны для дальнейшего изучения проблематики фрустрированных магнетиков в целом.

Положения, выносимые на защиту.

- 1. Тип магнитного упорядочения в соединениях серии $M \text{CrS}_2$ с треугольными слоями CrS_2 (где M = Li, Cu, Ag, Na, K) определяется величиной отношения J_1/J_3 параметров обменного взаимодействия в модели Гейзенберга между ионами Cr в первой (J_1) и третьей (J_3) координационных сферах.
- 2. В соединении CuMnO₂ с триклинной симметрией P-1 за счет наполовину заполненных e_g орбиталей ионов Mn между соседними треугольными слоями MnO₂ устанавливается антиферромагнитное упорядочение, которое меняется на ферромагнитное при малом замещении ионов Mn на ионы Cu в Cu_{1.04}Mn_{0.96}O₂.
- 3. Формирование орбитального упорядочения приводит к появлению квазиодномерных магнитных структур — антиферромагнитных трубок с треугольным сечением в системе Pb₃TeCo₃V₂O₁₄ с тригональной группой симметрии P321 и антиферромагнитных цепочек в Li₂Co(WO₄)₂ и Li₂Ni(WO₄)₂ с триклинной группой P-1.
- 4. Магнитный переход под давлением в FeS с изменением гексагональной решетки P-62c на моноклинную P2₁/a связан одновременно и с увеличением делокализации 3d электронов ионов Fe, и с преимущественным заполнением электронных конфигураций с минимальным спином (преобладанием)

низкоспиновых состояний).

Теоретическая и практическая значимость. диссертационной работы заключается в том, что в работе удалось получить объяснение необычных физических свойств ряда соединений с треугольным мотивом в кристаллической решетке. Существование близких по энергии, но отличающихся физическими свойствами состояний позволяет влиять на характеристики этих материалов с помощью внешних воздействий, что создает широкий спектр для практического применения рассматриваемых систем.

Методология и методы исследования. Для описания магнитных свойств твердых тел с треугольным мотивом в кристаллической решетке использованы методы теории функционала плотности (DFT), приближения, позволяющие учесть сильные кулоновские корреляции в рамках статического среднего поля (LDA+U, LSDA+ U^4 , GGA+ U^5), а также теория динамического среднего поля (DMFT). В зависимости от задачи для проведения расчетов зонной структуры использованы следующие пакеты программ: TB-LMTO-ASA, Quantum Espresso, AMULET⁶.

В данной работе для описания магнитных свойств исследуемых соединений использована классическая модель Гейзенберга:

$$H = \sum_{ij} J_{ij} \mathbf{S}_i \mathbf{S}_j,\tag{1}$$

(суммирование по каждой паре индексов i и j идет дважды), обменные параметры J_{ij} в которой вычислены в рамках теории функционала плотности.

Степень достоверности и апробация результатов. Достоверность результатов, полученных в диссертационной работе, обеспечивается обоснованным выбором физических приближений, использованием широко апробированных методов и подходов расчета электронных, магнитных и структурных

 $^{^4}$ LSDA — Local spin density approximation

 $^{^5~{\}rm GGA}-{\rm General}$ gradient approximation

 $^{^{6}}$ \mathcal{AMULET} http://amulet-code.org

свойств соединений на основе переходных металлов, а также согласием с экспериментальными данными.

Основные положения диссертации докладывались автором на семинарах лаборатории оптики металлов ИФМ УрО РАН, а также на следующих конференциях: всероссийской школе-семинаре по проблемам физики конденсированного состояния «СПФКС–14», г. Екатеринбург, ноябрь 2013 г.; международной конференции «Магнитный резонанс: фундаментальные исследования и применения, MR–70», г. Казань, Россия, июнь 2014 г.; всероссийской школе-семинаре по проблемам физики конденсированного состояния «СПФКС–15», г. Екатеринбург, ноябрь 2014 г.; XV Школе-конференции молодых ученых «Проблемы физики твердого тела и высоких давлений», г. Сочи, сентябрь 2016 г.

Личный вклад автора Результаты, изложенные в работе, получены автором под руководством д.ф.–м.н., профессора РАН Стрельцова Сергея Владимировича. Автор совместно с научным руководителем и другими соавторами участвовал в постановке задач исследования и анализе результатов.

Для всех соединений, представленных в диссертационной работе, в рамках подходов DFT и DFT+DMFT автором выполнены расчеты электронной структуры. Для систем серии MCrS₂ (M = Li, Na, K, Cu, Ag), делафоссита CuMnO₂, магнетиков Pb₃TeCo₃V₂O₁₄, и Li₂A(WO₄)₂ (A = Co, Ni) на основе выполненных расчетов автором рассчитаны константы обменного взаимодействия в классической модели Гейзенберга. Для минерала FeS в фазах нормального и высокого давления автором получена временная зависимость спин-спиновой корреляционной функции.

Анализ результатов расчетов электронной структуры соединений серии $M \text{CrS}_2$ проводили совместно с Д.И. Хомским (2ой физический институт Университета г. Кёльна, Германия), Д.И. Кукустой (Институт металлофизики им. Г.В. Курдюмова, г. Киев, Украина) и А.Н. Яресько (Институт М. Планка, г. Штутгарт, Германия). Соединения CuMnO₂, Pb₃TeCo₃V₂O₁₄, Li₂A(WO₄)₂ (A = Co, Ni) исследовали совместно с Д.И. Хомским, С.В. Стрельцовым (Инсти-

тут физики металлов УрО РАН), экспериментальными группами проф. А.Н. Васильева физического факультета МГУ и проф. Ф.С. Чоу Центра физики конденсированного состояния Национального университета Тайваня, г. Тайбэй, Тайвань; минерал FeS — совместно с С.В. Стрельцовым, А.О. Шориковым и Н.В. Барановым (Институт физики металлов УрО РАН).

Публикации. Основные результаты по теме диссертации изложены в 6 статьях в научных журналах, определенных Перечнем ВАК и индексируемых в базе данных Web of Science.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, четырех глав и заключения. Текст диссертации, включая 32 рисунка и 8 таблиц, занимает 149 страниц. Список литературы содержит 204 наименования.

Соответствие диссертации паспорту специальности. Содержание диссертации соответствует пункту 1 «Теоретическое и экспериментальное изучение физической природы свойств металлов и сплавов, неорганических и органических соединений, диэлектриков и в том числе материалов световодов как в твердом, так и в аморфном состоянии в зависимости от их химического, изотопного состава, температуры и давления» Паспорта специальности 01.04.07 — физика конденсированного состояния.

1 Методы и приближения расчетов зонной структуры

1.1 Методы расчетов зонной структуры твердых тел

Основной вопрос теории твердого тела с микроскопической точки зрения на данный момент можно сформулировать так: как можно корректно описать все одно– и многочастичные взаимодействия в системе электронов, которая находится в кристалле с периодическим потенциалом, создаваемым ионами. И при этом нужно учесть, что в общем случае ионы могут двигаться.

Данная проблема – это трудная математическая задача, решение которой, однако, может быть существенно облегчено путем введения адекватных физических приближений. Одно из таких приближений — адиабатическое приближение Борна—Оппенгеймера [22], благодаря которому в рассматриваемой системе можно выделить электронную и ядерную подсистемы и рассмотреть их по отдельности. Из-за того, что быстрые легкие электроны успевают «подстроиться» под местоположение тяжелых медленных ядер, ионный остов, который формирует периодический электростатический потенциал кристалла, считается неподвижным. Вследствие этого для описания многих физических свойств соединений используется гамильтониан, содержащий только электронные степени свободы:

$$\hat{H} = \sum_{\sigma} \int d\mathbf{r} \hat{\Psi}^{\dagger}(\mathbf{r}, \sigma) \left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta + V_{\text{ion}}(\mathbf{r}) \right] \hat{\Psi}(\mathbf{r}, \sigma) + \frac{1}{2} \sum_{\sigma\sigma'} \int d\mathbf{r} d\mathbf{r'} \hat{\Psi}^{\dagger}(\mathbf{r}, \sigma) \hat{\Psi}^{\dagger}(\mathbf{r'}, \sigma') V_{ee}(\mathbf{r} - \mathbf{r'}) \hat{\Psi}(\mathbf{r}, \sigma) \hat{\Psi}(\mathbf{r'}, \sigma').$$
(1.1)

Здесь $\hat{\Psi}^{\dagger}(\mathbf{r},\sigma), \, \hat{\Psi}(\mathbf{r},\sigma)$ — операторы рождения и уничтожения электрона с координатой **r** и спином σ ; Δ — лапласиан, m_e — масса электрона. Потенциалы $V_{\rm ion}({f r})$ и $V_{ee}({f r}-{f r}')$ можно определить как:

$$V_{\rm ion}(\mathbf{r}) = -e^2 \sum_{i} \frac{Z_i}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_i|}, \quad V_{ee}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = \frac{e^2}{2} \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}.$$
 (1.2)

 $V_{\rm ion}({f r})$ — это энергия взаимодействия электронов со всеми ионами *i* с зарядом eZ_i , расположенными в точках ${f R}_i$; а $V_{ee}({f r}-{f r}')$ — это энергия электрон-электронного взаимодействия.

Можно сказать, что запись гамильтониана (1.1) довольно проста, но при этом в общем случае напрямую решить задачу нахождения волновых функций для системы электронов даже в случае «неподвижных» ядер невозможно ни численно, ни аналитически. В настоящее время существуют и постоянно улучшаются два метода решения этой проблемы.

В первом методе используется модельный гамильтониан с определенным набором подгоночных параметров для небольшого числа состояний в окрестности уровня Ферми (например, модель Хаббарда [23], модель Андерсона [24], s-d обменная модель [25] и другие). Основными преимуществами такого подхода являются наглядность картины физических взаимодействий, допустимость в ряде случаев аналитического решения, но также здесь присутствуют серьезные недостатки. Основные проблемы возникают при попытке смоделировать реальную систему. Если те или иные свойства системы не были заложены с самого начала, то они не проявятся в результатах расчета, который будет носить качественный характер и не учитывать специфики конкретных соединений.

Второе направление включает в себя расчеты зонной структуры «из первых принципов» (ab-initio calculations) [26, 27]. Согласно работе Хартри [28], атомное состояние определяется состояниями отдельных электронов с учетом их взаимодействия. При этом каждый электрон движется в некотором центрально-симметричном поле, создаваемом ядром и всеми другими электронами. Таким образом многочастичную задачу можно свести без существенных потерь к одночастичной. В большинстве случаев первопринципные расчеты основаны на теории функционала электронной плотности (DFT). В приближении локальной электронной плотности (LDA) теория DFT позволяет рассчитывать электронную структуру реальных систем. Но при этом, для сильно-коррелированных материалов, то есть систем с d- и f- электронами, локальное кулоновское взаимодействие которых сравнимо с шириной зоны (кинетической энергией электронов), данное приближение может дать на выходе качественно неверный результат. Для расчета сильно коррелированных систем на данный момент используется приближение локальной электронной плотности с поправкой на одноузельное кулоновское взаимодействие (LDA+U) и теория динамического среднего поля (DMFT) [29], совмещающая преимущества DFT/LDA в описании слабо коррелированной части первопринципного гамильтониана (электронов s- и p-орбиталей) и позволяющая описывать сильные корреляции d- и f-электронов [30, 31].

1.2 Теория функционала плотности

Для того, чтобы упростить многоэлектронную задачу, Д. Хартри предложил модель самосогласованного поля, в рамках которой многочастичная волновая функция $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, ..., \mathbf{r}_N)$ записывается в виде произведения одночастичных волновых функций (или заменяется детерминантом Слэтера для этих функций в работе В. А. Фока):

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, ..., \mathbf{r}_N) = |\psi(\mathbf{r}_1)\psi(\mathbf{r}_2)\cdots\psi(\mathbf{r}_3)|.$$
(1.3)

Каждая функция $\psi(\mathbf{r}_i)$ является решением одночастичного уравнения Шредингера:

$$\left[-\frac{\hbar}{2m}\nabla^2 + V_{\text{ext}} + V_i^{\text{Coulomb}}\right]\psi_i(\mathbf{r}_i) = \varepsilon_i\psi_i(\mathbf{r}_i), \qquad (1.4)$$

в котором кулоновский потенциал V_i^{Coulomb} находится с помощью уравнения Пуассона:

$$\nabla^2 V_i^{\text{Coulomb}} = 4\pi e^2 \sum_{j=1, i \neq j}^N |\psi_i|^2.$$
 (1.5)

Однако способ расчета физически наблюдаемых величин с помощью многочастичных волновых функций (с пускай даже точно известным видом) был неприемлем для систем, содержащих большое число электронов из-за громоздкости вычислений.

Абсолютно новый подход для решения этой задачи предложили Люэлин Томас [32] и Энрико Ферми [33] в 1927 г., выдвинув модель, в которой применялась гораздо более легко описываемая интегральная характеристика — плотность частиц $n(\mathbf{r})$ в основном состоянии системы:

$$n(\mathbf{r}) = N \int d\mathbf{r}_2 \cdots \int d\mathbf{r}_N \Psi^*(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, ..., \mathbf{r}_N) \times \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, ..., \mathbf{r}_N).$$
(1.6)

Тогда энергию однородного электронного газа, движение которого носит некоррелированный характер, можно представить в виде функционала электронной плотности во внешнем потенциале $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$:

$$E_{\rm TF}[n] = C_1 \int d^3 r n(\mathbf{r})^{\frac{5}{3}} + \int d^3 \mathbf{r} V_{\rm ext}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) + C_2 \int d^3 \mathbf{r} n(\mathbf{r})^{\frac{4}{3}} + \frac{1}{2} \int d^3 \mathbf{r} d^3 \mathbf{r}' \quad \frac{n(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}.$$
 (1.7)

Первое слагаемое в (1.7) — это локальное представление кинетической энергии с коэффициентом $C_1 = \frac{3}{10}(3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \approx 2.871 \ a.e.$; второе слагаемое определяет влияние внешнего потенциала на систему; третье является поправкой, предложенной Дираком [34], и обуславливает обменное взаимодействие с коэффициентом $C_2 = -\frac{3}{4}(3/\pi)^{\frac{1}{2}}$; а четвертое — это энергия взаимодействия Хартри (энергия кулоновского отталкивания между электронами).

С помощью представления Томаса—Ферми можно было рассчитать энергетические спектры отдельных атомов и молекул. При этом не учитывались корреляционные эффекты, и локальное представление для кинетической энергии приводило к погрешности в вычислении энергии обменного взаимодействия. Модель Томаса—Ферми была неким прототипом для теории функционала плотности, которая была разработана позднее, и начало которой было положено двумя теоремами Хоэнберга и Кона. Первая теорема доказывает, что для любой системы взаимодействующих частиц во внешнем потенциале $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ этот потенциал однозначно определяется плотностью частиц $n(\mathbf{r})$ в основном состоянии. Вторая теорема утверждает, что энергия электронной подсистемы, записанная как функционал электронной плотности, имеет абсолютный минимум, равный энергии основного состояния системы [39]:

$$E_{\rm HK}[n] = T[n] + E_{\rm int}[n] + \int d^3 \mathbf{r} V_{\rm ext}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) + E_{II} =$$
$$= F_{\rm HK}[n] + \int d^3 \mathbf{r} V_{\rm ext}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) + E_{II}, \qquad (1.8)$$

где E_{II} — это энергия взаимодействия ядер. Функционал $F_{\rm HK}[n]$, определенный в (1.8), включает в себя все «внутренние» энергии (кинетическую и потенциальную энергии взаимодействия электронной системы), и его вид должен иметь универсальный характер. Для того, чтобы найти энергию основного состояния, Леви [35] и Лейб [36] разработали двухшаговую процедуру минимизации $E_{\rm HK}[n]$. Для любой $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, ..., \mathbf{r}_N)$ полная энергия системы может быть записана в виде:

$$E = \langle \Psi | \hat{T} | \Psi \rangle + \langle \Psi | \hat{V}_{\text{int}} | \Psi \rangle + \int d^3 \mathbf{r} V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}).$$
(1.9)

Можно найти минимум энергии по определенному классу волновых функций Ψ , которому соответствует некоторая плотность $n(\mathbf{r})$, и однозначно определить самую низкую энергию при этой плотности:

$$E_{LL}[n] = \min_{\Psi \to n(\mathbf{r})} [\langle \Psi | \hat{T} | \Psi \rangle + \langle \Psi | \hat{V}_{\text{int}} | \Psi \rangle] + \int d^3 \mathbf{r} V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) + E_{II} = F_{LL}[n] + \int d^3 \mathbf{r} V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) + E_{II}, \qquad (1.10)$$

где $F_{LL}[n]$ имеет вид:

$$F_{LL}[n] = \min_{\Psi \to n(\mathbf{r})} \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{\text{int}} | \Psi \rangle.$$
(1.11)

Если выбранная плотность соответствует внешнему (известному) потенциалу

системы, то, минимизируя $E_{LL}[n]$ относительно распределения плотности частиц, можно найти энергию основного состояния.

Дальнейшее развитие теория функционала плотности получила благодаря формализму Кона—Шема, основной целью которого было решить многоэлектронную задачу с помощью вспомогательной задачи, не зависящей от числа частиц. Вместо гамильтониана (1.1) было предложено ввести функционал вида:

$$E[n] = E_{\rm kin}[n] + E_{\rm ion}[n] + E_{\rm Hartree}[n] + E_{xc}[n], \qquad (1.12)$$

содержащий неизвестный член $E_{xc}[n]$, который является функционалом обменно-корреляционной энергии при данной плотности $n(\mathbf{r})$. Кинетическая энергия $E_{kin}[n]$ не может быть явно записана через электронную плотность $n(\mathbf{r})$, поэтому вместо минимизации E[n] по переменной n функционала минимизируют по набору некоторых одночастичных функций φ таких, что:

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{N} |\varphi_i(\mathbf{r})|^2, \qquad (1.13)$$

где N — это число электронов в системе. Варьирование (1.12) по переменным φ проводится путем введения множителей Лагранжа, которые должны удовлетворять условию нормировки $\delta \{E[n] + \varepsilon [1 - \int d^3 \mathbf{r} |\varphi_i(\mathbf{r})|^2] \} / \delta \varphi_i(r) = 0$. В итоге получаются уравнения Кона—Шема [27, 37, 38]:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \bigtriangleup + V_{\text{ion}}(\mathbf{r}) + \int \mathrm{d}^3 \mathbf{r}' n(\mathbf{r}') V_{ee}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') + V_{xc}[n]\right] \varphi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\mathbf{r}), \qquad (1.14)$$

где множители Лагранжа ε_i задают одночастичный спектр, а обменно-корреляционный потенциал $V_{xc}[n]$ является функциональной производной:

$$V_{xc}[n] = \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(\mathbf{r})}.$$
(1.15)

Эффективный локальный потенциал $V_{KS}[\mathbf{r}] = V_{ext}[\mathbf{r}] + V_{Hartree}[\mathbf{r}] + V_{xc}[\mathbf{r}]$ может быть найден с помощью самосогласования. Кинетическая энергия записывается

следующим образом:

$$E_{\rm kin}[n] = -\sum_{i=1}^{N} \langle \varphi_i | \frac{\hbar^2}{2m_e} \, \Delta \, | \varphi_i \rangle, \qquad (1.16)$$

где φ_i — это самосогласованные решения уравнений (1.13) и (1.14) с наименьшим ε_i , и сумма в (1.16) берется по всем состояниям. Уравнения Кона—Шема не зависят от $E_{xc}[n]$. если известен функционал $E_{xc}[n]$, то уравнения Кона—Шема можно решить итеративным путем и получить основное состояние системы. Таким образом, формализм Кона—Шема сводит многоэлектронную проблему к существенно одночастичной, что имеет большое значение для расчетов «из первых принципов».

1.3 Приближение локальной электронной плотности (LDA)

Явный вид функционала $E_{xc}[n]$ не известен, и поэтому в практических расчетах опять приходится использовать различные приближения. Одним из самых простых является приближение локальной электронной плотности (LDA), где обменно-корреляционная энергия представляется следующим образом:

$$E_{xc}[n] = \int d\mathbf{r} \varepsilon_{xc}(n(\mathbf{r}))n(\mathbf{r}). \qquad (1.17)$$

Здесь $\varepsilon_{xc}(n(\mathbf{r}))$ — это обменно-корреляционная энергия однородного электронного газа, приходящаяся на один электрон. Одним из наиболее успешных оказалось приближение локальной электронной плотности (LDA), в котором в качестве $\varepsilon_{xc}(n(\mathbf{r}))$ используется выражение для обменно-корреляционной энергии однородного электронного газа [27, 40, 41].

После выбора конкретного вида $\varepsilon_{xc}(n(\mathbf{r}))$ задача сводится к самосогласованному решению одночастичных уравнений (1.13) и (1.14). Обычно расчет проводится до тех пор, пока уравнение Кона—Шема и поставленный в него потенциал, вычисленный для некоторой плотности $n(\mathbf{r})$, не дадут в результате то же самое распределение зарядовой плотности.

Для спин-поляризованных систем обычно используют приближение локальной спиновой плотности (LSDA):

$$E_{xc}[n^{\uparrow}, n^{\downarrow}] = \int \mathrm{d}r \varepsilon_{xc}[n^{\uparrow}, n^{\downarrow}]n(\mathbf{r}). \qquad (1.18)$$

Оба приближения предполагают, что каждый электрон в системе окружен обменно-корреляционной дыркой, и удовлетворительные результаты будут получаться в случае, кода электронная плотность меняется достаточно медленно.

Теория функционала плотности позволяет вычислить статические свойства системы, такие как энергия основного состояния и ее производные. Одним из основных применений приближения LDA является вычисление зонной структуры слабо коррелированных систем. Однако она не позволяет правильно описать сильно коррелированные системы (соединения переходных металлов и редкоземельных элементов). Одна из причин — наличие в формализме DFT эффекта самодействия. Следствием данного эффекта является недооценка величин запрещенной зоны и магнитного момента. Чтобы устранить этот эффект можно использовать поправки на самодействие (SIC), но при этом получающиеся одноэлектронные энергии как правило существенно отличаются от спектроскопических данных. Другая проблема состоит в том, что в DFT рассматривается только *N*-электронное основное состояние — не только занятые, но и свободные состояния вычисляются с эффективным потенциалом для N электронов. Добавление одного электрона к системе, состоящей из N электронов, вызывает расходимость эффективного потенциала [42]. К тому же из-за того, что в рамках данного приближения все электроны одного атома с одинаковым значением орбитального квантового числа *l* находятся в одинаковом потенциале, то преимущественное заполнение электронами *l*-ой определенной орбитали вследствие обменного взаимодействия невозможно.

1.4 Учет локальных кулоновских корреляций в приближении LDA+U

Чтобы корректно описать электронные свойства систем с многочастичными корреляционными эффектами [43] В. И. Анисимовым и другими [44] был разработан метод LDA+U, в котором по аналогии с моделью Андерсона [45] все электроны разделяются на два типа: локализованные d– и f–электроны и делокализованные s– и p–электроны. Кулоновское взаимодействие между локализованными электронами на одном и том же узле описывается как $\frac{1}{2}U \sum_{i\neq j} n_i n_j$ $(n_i$ -заселенности d–орбиталей). Если предположить, что энергия кулоновского d–d взаимодействия является функцией полного числа d–электронов, то корректная формула для нее в этом случае будет иметь вид: $E = Un_d(n_d - 1)/2$. Вычитая эту энергию из функционала LDA и прибавляя кулоновскую энергию, записанную в приближении среднего поля, получаем следующий функционал полной энергии:

$$E^{\text{LDA}+U} = E^{\text{LDA}} - \frac{1}{2}UN(N-1) + \frac{1}{2}U\sum_{i\neq j}n_in_j,$$
(1.19)

где N — полное число локализованных электронов системы, а U — параметр кулоновского взаимодействия для этих электронов. Для простоты изложения в (1.19) не были учтены обменное взаимодействие и несферичность кулоновского потенциала системы.

Орбитальные энергии ε_i , вычисляемые как производные (1.19) по орбитальным населенностями n_i , будут иметь вид:

$$\varepsilon_i = \frac{\partial E}{\partial n_i} = \varepsilon^{\text{LDA}} + U(\frac{1}{2} - n_i). \tag{1.20}$$

Смысл данной формулы заключается в сдвиге одноэлектронных энергий LDA на $-\frac{U}{2}$ для заполненных орбиталей $(n_i = 1)$, и на $+\frac{U}{2}$ для пустых орбиталей $(n_i = 0)$.

Потенциал в приближении LDA+U становится орбитально-зависимым, так

как вариация полной энергии берется по зарядовой плотности конкретной i-той орбитали ($V_i(\mathbf{r}) = \delta E / \delta n_i(\mathbf{r})$) и имеет аналогичный вид:

$$V_i(\mathbf{r}) = V^{\text{LDA}}(\mathbf{r}) + U(\frac{1}{2} - n_i).$$
 (1.21)

Орбитально-зависимый потенциал (1.21) в случае частично-заполненной зоны приводит к расщеплению спектра одноэлектронных состояний LDA на верхнюю и нижнюю хаббардовские подзоны, энергетически разделенные на величину, равную параметру кулоновского взаимодействия U, что позволяет правильно описать физику мотт-хаббардовских диэлектриков в рамках теории функционала электронной плотности.

Можно показать, что энергия взаимодействия Хартри, входящая в состав функционала (1.19) как функция числа d-электронов в интервале $N \leq n_d \leq N + 1$ (где N — целое число), имеет вид:

$$E^{\rm H} = \frac{1}{2}UN(N-1) + UNx.$$
(1.22)

Здесь предполагается, что заселенности для нижних N состояний в уравнении (1.19) $n_i = 1$, а последнее частично-заполненное состояние содержит $x = n_d - N$ электронов. Учитывая значения на границе интервала, можно записать следующую зависимость энергии Хартри от x:

$$E^{\rm H}[N+x] = (1-x)E^{\rm H}[N] + xE^{\rm H}[N+1].$$
(1.23)

Это означает, что кривая $E^{\rm H}$ от n_d состоит из сегментов прямых линий, а производная $\frac{\partial E^{\rm H}[n_d]}{\partial n_d}$ имеет разрывы в тех точках, где n_d становится целым числом. Данный факт имеет важное значение при описании систем с дробным числом электронов (например, систем, которые обмениваются электронами с резервуаром). В квантовой механике открытая система с изменяющимся числом частиц не может быть описана чистым состоянием. Вместо этого необходимо использовать набор различных состояний с амплитудами вероятности, вычисляемыми самосогласованным образом. В этом случае единственно возможная зависимость [46] функционала плотности от энергии имеет вид уравнения (1.23), то есть состоит из последовательности сегментов прямых линий. Таким образом видно, что выражение Хартри для взаимодействия локализованных электронов автоматически удовлетворяет свойству *точного* формализма функционала плотности. В этом и заключается причина успеха моделей Хаббарда [23] и Андерсона [24] в описании систем с сильными электронными корреляциями. При этом обычное приближение локальной спиновой плотности характеризуется гладкой зависимостью полной энергии как функции от полного числа электронов в системе.

Если вычесть из (1.22) энергию *d*-*d* взаимодействия LDA E = UN(N-1)/2, то тогда видно, что внутри интервала $N \le n_d \le N+1$ поправка к LDA ΔE_{cor} ведет себя следующим образом:

$$\Delta E_{\rm cor} = -\frac{U}{2}x(x-1), \qquad (1.24)$$

а ее производная $\frac{\partial \Delta E_{cor}}{\partial x}$ (поправка к одноэлектронному потенциалу) запишется в виде:

$$\Delta V_{\rm cor}(x) = \frac{\partial \Delta E_{\rm cor}}{\partial x} = U(\frac{1}{2} - x). \tag{1.25}$$

То есть для «целых» заселенностей ΔE_{cor} обращается в ноль, а ее вторая производная испытывает скачок величиной в U. Это означает, что одночастичные энергии для локализованных состояний в этих точках меняют свое значение:

$$\varepsilon_d^{\text{LDA}+U} = \varepsilon_d^{\text{LDA}}(N) \pm \frac{U}{2},\tag{1.26}$$

где знаки «+/-» соответствуют пустым и занятым состояниям. Принимая во внимание, что $U = \frac{\partial \varepsilon_d^{\text{LDA}}}{\partial n_d} \Big|_{n_d = N}$, получаем:

$$\varepsilon_d^{\text{LDA}+U} \simeq \varepsilon_d^{\text{LDA}}(N \pm \frac{1}{2}).$$
 (1.27)

Таким образом видно, что собственные значения для *d*– или *f*–состояний имеют смысл энергий ионизации и сродства для занятых и пустых состояний соответственно. Любое отклонение полного числа локализованных электронов от

целого значения ведет к увеличению полной энергии в соответствии с параболической зависимостью (1.24). Также эффект поправки можно рассматривать как дополнительное ограничение, требующее целочисленного заполнения локализованных орбиталей.

Для того, чтобы вычислительная схема была верной количественно, необходимо определить общий вид базисных функций и правильно учесть прямое и обменное кулоновские взаимодействия внутри частично заполненной d (или f) атомной оболочки. Для этого нужно определить области пространства («атомные сферы»), в которых для описания d– и f–состояний можно использовать атомоподобные волновые функции. Внутри этих атомных сфер можно применить разложение по локализованному ортонормированному базису $|inlm\sigma\rangle$ (i в данном случае — узел, n — главное квантовое число, l — орбитальное квантовое число, m — магнитное квантовое число, σ — индекс спина). Матрица плотности будет определяться следующим образом:

$$n_{mm'}^{\sigma} = -\frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{E_F} Im G_{inlm,inlm'}^{\sigma}(E) dE, \qquad (1.28)$$

где $G^{\sigma}_{inlm,inlm'}(E) = \langle inlm\sigma | (E - \hat{H})^{-1} | inlm_{\prime}\sigma \rangle$ — матричные элементы функции Грина в этом локализованном представлении, а \hat{H} будет определен ниже. Если обозначить элементы этой матрицы плотности через $\{n^{\sigma}\}$, то обобщенный функционал LDA+U [48] будет иметь вид:

$$E^{\text{LDA}+U}[\rho^{\sigma}(\mathbf{r}), \{n^{\sigma}\}] = E^{\text{LSDA}}[\rho^{\sigma}(\mathbf{r})] + E^{U}[\{n^{\sigma}\}] - E_{dc}[\{n^{\sigma}\}].$$
(1.29)

Здесь $\rho^{\sigma}(\mathbf{r})$ — это зарядовая плотность по спином σ , $E^{\text{LSDA}}[\rho^{\sigma}(\mathbf{r})]$ — стандартный функционал LSDA, а $E^{U}[\{n^{\sigma}\}]$ представлена в форме:

$$E^{U}[\{n\}] = \frac{1}{2} \sum_{\{m\},\sigma} \left\{ \langle m, m'' | V_{ee} | m', m''' \rangle n^{\sigma}_{mm'} n^{-\sigma}_{m''m'''} + (\langle m, m'' | V_{ee} | m'', m''' \rangle - \langle m, m'' | V_{ee} | m''', m' \rangle) n^{\sigma}_{mm'} n^{\sigma}_{m''m'''} \right\},$$
(1.30)

где V_{ee} — экранированные кулоновские взаимодействия между электронами в

nl-оболочке. Последний член в выражении (1.29) является по сути усредненной энергией кулоновского и обменного взаимодействий локализованных электронов и возникает при таком подходе из-за необходимости их компенсации в LSDA:

$$E_{dc}[\{n^{\sigma}\}] = \frac{1}{2}Un_d(n_d - 1) - \frac{1}{2}J[n_d^{\uparrow}(n_d^{\uparrow} - 1) + n_d^{\downarrow}(n_d^{\downarrow} - 1)].$$
(1.31)

Здесь $n_d^{\sigma} = Tr(n_{mm'}^{\sigma})$ и $n_d = n_d^{\uparrow} + n_d^{\downarrow}$, а U и J — экранированные кулоновский и обменный параметры [47].

Таким образом мы можем записать эффективный одночастичный гамильтониан системы \widehat{H} в форме:

$$\widehat{H} = \widehat{H}_{\text{LSDA}} + \sum_{mm'} |inlm\sigma\rangle V^{\sigma}_{mm'} \langle inlm'\sigma|, \qquad (1.32)$$

где одночастичный потенциал $V^{\sigma}_{mm'}$ определен согласно выражению:

$$V_{mm'}^{\sigma} = \sum_{\{m\}} \left\{ \langle m, m'' | V_{ee} | m', m''' \rangle n_{m''m'''}^{-\sigma} + \left(\langle m, m'' | V_{ee} | m', m''' \rangle - \left(\langle m, m'' | V_{ee} | m''', m'' \rangle \right) n_{m''m'''}^{\sigma} \right\} - U(n_d - \frac{1}{2}) + J(n_d - \frac{1}{2}).$$
(1.33)

При этом матричные элементы оператора V_{ee} , выраженные через комплексные сферические гармоники и эффективные слэтеровские интегралы F^k [49], имеют вид:

$$\langle m, m'' | V_{ee} | m', m''' \rangle = \sum_{k} a_k(m, m', m'', m''') F^k,$$
 (1.34)

где $0 \leq k \leq 2l$ и $a_k(m, m', m'', m''') = \frac{4\pi}{2k+1} \sum_{q=-k}^k \langle lm | Y_{kq} | lm' \rangle \langle lm'' | Y_{kq}^* | lm''' \rangle$. Для d-электронов необходимо знать F^0 , F^2 и F^4 , которые могут быть связаны с кулоновским и стонеровскими параметрами U и J (их рассчитывают с помощью метода сверхъячейки LSDA) следующим образом: $U = F^0$ и $J = (F^2 + F^4)/14$, а отношение F^4/F^2 для 3d-элементов с хорошей степенью точности $\simeq 0.625$ [50, 51] (f-элементам соответствует выражение $J = (280F^2 + 195F^4 + 250F^6)/6435$).

Гамильтониан (1.32) содержит орбитально-зависимый потенциал (1.33) в виде проекционного оператора, что позволяет достаточно просто реализовать вычислительную схему метода LDA+U в рамках практически любого из используемых на данный момент расчетных методов, например, LMTO [18].

В целом приближение LDA+U исключает недостатки приближения локальной плотности, но это не означает, что оно полностью решает многоэлектронную проблему. В основе метода лежит приближение среднего поля, из-за которого появляются недостатки, присущие известному методу Хартри—Фока. В частности, существенным ограничением метода LDA+U является недостаточная точность данного приближения при описании свойств сильно-коррелированных металлов. Кроме того, поскольку метод требует наличия дальнего магнитного порядка, его нельзя напрямую применять к парамагнитным системам. Это, впрочем, не означает, что полученные в рамках данного метода результаты нельзя использовать при построении моделей, описывающих поведение как фрустрированных систем, так и систем, не имеющих дальнего магнитного порядка.

1.5 Приближение DFT+DMFT

Гамильтониан модели Хаббарда в представлении вторичного квантования записывается в виде:

$$\hat{H} = -\sum_{ij\sigma} \sum_{mm'} t_{ij}^{mm'} (\hat{c}^{\dagger}_{im\sigma} \hat{c}_{jm'\sigma} + h.c.) + \hat{H}_{\rm C}, \qquad (1.35)$$

где m — орбитальные индексы; $\hat{c}_{im\sigma}^{\dagger}(\hat{c}_{im\sigma})$ — оператор рождения (уничтожения) электрона на орбитали m узла i со спином $\sigma = \uparrow,\downarrow; t_{ij}^{mm'}$ — матричный элемент перескока электрона с орбитали m узла i на на орбиталь m' узла $j; \hat{H}_{\rm C}$ слагаемое, которое описывает электронные взаимодействия на узле.

В общем случае оператор \hat{H}_C имеет вид:

$$\hat{H}_{\rm C} = \frac{1}{2} \sum_{i\sigma\sigma'} \sum_{\substack{mm'\\m''m'''}} U_{mm'm'''} \hat{c}^{\dagger}_{im\sigma} \hat{c}^{\dagger}_{im'\sigma'} \hat{c}_{im''\sigma'} \hat{c}_{im''\sigma}, \qquad (1.36)$$

где $U_{mm'm''m'''} = \langle m, m' | \hat{V}_{\text{Col}} | m'', m''' \rangle$ — матричные элементы оператора \hat{V}_{Col} кулоновского взаимодействия на узле.

Пусть $U_{mm'} \equiv U_{mm'mm'}$ и $J_{mm'} \equiv U_{mm'm'm}$. Тогда гамильтониан \hat{H}_C можно записать в виде:

$$\hat{H}_{C} = \frac{1}{2} \sum_{i} \sum_{mm'\sigma} [U_{mm'} \hat{n}_{im\sigma} \hat{n}_{im'\bar{\sigma}} + (U_{mm'} - J_{mm'}) \hat{n}_{im\sigma} \hat{n}_{im'\sigma}] - \frac{1}{2} \sum_{i} \sum_{\substack{mm'\sigma \\ m \neq m'}} J_{mm'} (\hat{c}^{\dagger}_{m\sigma} \hat{c}_{m\bar{\sigma}} \hat{c}^{\dagger}_{m'\bar{\sigma}} \hat{c}_{m'\sigma} + \hat{c}^{\dagger}_{m'\sigma} \hat{c}^{\dagger}_{m\bar{\sigma}} \hat{c}_{m'\sigma} \hat{c}_{m'\bar{\sigma}}).$$
(1.37)

Здесь $\hat{n}_{im\sigma} = \hat{c}_{im\sigma}^{\dagger} \hat{c}_{im\sigma}$, индексы спиновых моментов σ и $\bar{\sigma}$ имеют противоположное значение. Первые три слагаемых в (1.37) содержат операторы числа частиц и определяют кулоновское взаимодействие в форме «плотность-плотность». Четвертое слагаемое учитывает парные перевороты спинов на орбиталях m и m', а пятое — парные перескоки электронов с орбитали m' на орбиталь m.

Часто для исследования систем с электронными корреляциями применяются различные приближенные формы кулоновского взаимодействия. Для того, чтобы записать матрицу кулоновского взаимодействия, параметры прямого U и обменного J кулоновского взаимодействия выбираются в виде:

$$U = \frac{1}{(2l+1)^2} \sum_{mm'} U_{mm'}$$
$$U - J = \frac{1}{2l(2l+1)} \sum_{mm'} (U_{mm'} - J_{mm'})$$
(1.38)

Часто для записи гамильтониана H_C применяется параметризация Канамори, где вводятся следующие обозначения: $U_{mm'} = U - 2J$ при $m \neq m'$ и $U_{mm} = U$. тогда гамильтониан кулоновского взаимодействия можно представить в виде:

$$\hat{H}_{C} = U \sum_{im} \hat{n}_{im\uparrow} \hat{n}_{im\downarrow} +$$

$$+ \frac{1}{2} \sum_{\substack{imm'\sigma\\m\neq m'}} \{ (U - 2J) \hat{n}_{im\sigma} \hat{n}_{im'\bar{\sigma}} + (U - 3J) \hat{n}_{im\sigma} \hat{n}_{im'\sigma} -$$

$$- J(\hat{c}^{\dagger}_{im\sigma} \hat{c}_{im\bar{\sigma}} \hat{c}^{\dagger}_{im'\bar{\sigma}} \hat{c}_{im'\sigma} + \hat{c}^{\dagger}_{im\sigma} \hat{c}^{\dagger}_{im\bar{\sigma}} \hat{c}_{im'\bar{\sigma}} \hat{c}_{im'\bar{\sigma}}) \}.$$

$$(1.39)$$

Введем одноэлектронную функцию Грина:

$$g^{\sigma}(i_{1}m\tau_{1}, i_{2}m'\tau_{2}) = -\langle T_{\tau}\hat{c}_{i_{1}m\sigma}(\tau_{1})\hat{c}^{\dagger}_{i_{2}m'\sigma}(\tau_{2})\rangle.$$
(1.40)

Здесь угловые скобки означают статистическое усреднение по операторам рождения (уничтожения) электрона $\hat{c}_{im\sigma}(\tau)$ и $\hat{c}^{\dagger}_{im'\sigma}(\tau)$ на *m*-той и *m'*-той орбиталях i_1 -ого и i_1 -ого узлов, записанным в гейзенберговском представлении:

$$\hat{c}^{\dagger}_{im'\sigma}(\tau) = e^{\tau\hat{H}}\hat{c}^{\dagger}_{im'\sigma}e^{-\tau\hat{H}}, \hat{c}_{im\sigma}(\tau) = e^{\tau\hat{H}}\hat{c}_{im\sigma}e^{-\tau\hat{H}}, \qquad (1.41)$$

где τ — термодинамическое «время» в интервале $0 \leq \tau \leq \beta = 1/T$, и T — температура (постоянная Больцмана k взята равной 1). Символ T_{τ} в определении функции Грина (1.40) обозначает оператор упорядочения по времени τ .

Рассмотрим парамагнитную фазу модели Хаббарда, то есть опустим спиновый индекс σ . К функцию Грина (1.40) можно применить преобразование Фурье по переменным $\tau_1 - \tau_2$ и $i_1 - i_2$:

$$g^{mm'}(\mathbf{k}, i\omega_n) = (i\omega_n + \mu - H_{0\mathbf{k}}^{mm'} - \Sigma^{mm'}(\mathbf{k}, i\omega_n))^{-1}.$$
 (1.42)

Здесь $\omega_n = (2n+1)\pi T$, $n = 0, \pm 1, \pm 2, \cdots$ — нечетные мацубаровские частоты; $H_{0\mathbf{k}}^{mm'}$ — гамильтониан системы невзаимодействующих электронов; μ — химический потенциал; $\Sigma^{mm'}(\mathbf{k}, i\omega_n)$ — собственно-энергетическая часть, обусловленная кулоновским взаимодействием электронов.

Д. Фольхардтом и В. Метцнером было доказано важное положение теории динамического среднего поля DMFT [52], в котором утверждается, что в случае большой размерности пространства ($d \to \infty$) собственно-энергетическая часть электрона зависит только от частоты $i\omega_n$ и не зависит от квазиимпульса **k**:

$$\Sigma^{mm'}(\mathbf{k}, i\omega_n) = \Sigma^{mm'}(i\omega_n). \tag{1.43}$$

Такое допущение позволяет рассматривать задачу о движении электрона в кристалле не в модели Хаббарда, а в более «упрощенной» однопримесной модели Андерсона [45], для которой разработано множество способов численного решения. В этом и заключается суть метода DMFT.

Рассмотрим однородную систему. Если просуммировать выражение (1.42) по квазиимпульсу **k**, то можно записать одноузельную функцию Грина:

$$g_{ii}^{mm'}(i\omega_n) \equiv G^{mm'}(i\omega_n) = \sum_{\mathbf{k}} (i\omega_n + \mu - H_{0\mathbf{k}}^{mm'} - \Sigma^{mm'}(i\omega_n))^{-1}, \qquad (1.44)$$

где учтены независимость собственно-энергетической части от квазиимпульса (1.43) и независимость диагональных элементов функции Грина g_{ii} от номера узла. Далее можно рассматривать одноузельную функцию Грина модели Хаббарда как функцию Грина некоторой эффективной однопримесной модели с таким же кулоновским взаимодействием на узле, как и в модели Хаббарда. То есть

$$G^{mm'}(i\omega_n) = G^{mm'}_{imp}(i\omega_n), \Sigma^{mm'}(i\omega_n) = \Sigma^{mm'}_{imp}(i\omega_n).$$
(1.45)

Обозначим затравочную функцию Грина однопримесной модели как $\mathcal{G}_0^{mm'}(i\omega_n)$, запишем уравнение Дайсона:

$$(G_{\rm imp}^{mm'}(i\omega_n))^{-1} = (\mathcal{G}_0^{mm'}(i\omega_n))^{-1} - \Sigma_{\rm imp}^{mm'}(i\omega_n)$$
(1.46)

и перепишем уравнение (1.44) в виде:

$$G_{\rm imp}^{mm'}(i\omega_n) = \sum_{\mathbf{k}} (i\omega_n + \mu - H_{0\mathbf{k}}^{mm'} - \Sigma_{\rm imp}^{mm'}(i\omega_n))^{-1}.$$
 (1.47)

Если известен алгоритм решения однопримесной задачи с заданной затравочной функцией Грина $\mathcal{G}_0^{mm'}(i\omega_n)$, то уравнения (1.46) и (1.47) можно рассматривать как систему двух уравнений для нахождения двух переменных: $\mathcal{G}_0^{mm'}(i\omega_n)$ и $\Sigma_{imp}^{mm'}(i\omega_n)$. А соотношения (1.45) являются при этом условиями согласования исходной модели Хаббарда и эффективной однопримесной модели Андерсона.

В данной работе для нахождения $G_{imp}^{mm'}(i\omega_n)$ по известной $\mathcal{G}_0^{mm'}(i\omega_n)$ применялся метод квантового Монте-Карло с непрерывным временем (СТ-QMC). Применение вычислительной схемы DFT+DMFT начинается с самосогласованного DFT-расчета исследуемого соединения, в котором для электронных состояний вблизи уровня Ферми строится эффективный гамильтониан $H_{\text{DFT}}(\mathbf{k})$, в котором не учитываются электронные корреляции. Затем производится DMFT-расчет, к котором в уравнение (1.47) вместо одноэлектронных энергий подставляется матрица:

$$H_0(\mathbf{k}) = H_{\rm DFT}(\mathbf{k}) - H_{DC}.$$
(1.48)

Здесь H_{DC} — поправка на двойной учет кулоновского взаимодействия. Энергия кулоновского взаимодействия не может быть выражена аналитически в DFT, поэтому для ее определения также используются различные приближения. Наиболее часто энергия кулоновского взаимодействия записывается в следующем виде:

$$E_U = \frac{1}{2}\bar{U}n_d(n_d - 1), \qquad (1.49)$$

где n_d — число электронов в d (или f) оболочке, \bar{U} — среднее кулоновское взаимодействие по матрице. Тогда поправка к одноэлектронной энергии записывается в виде:

$$\varepsilon_{DC} = \frac{\partial E_U}{\partial n_d} = \bar{U}(n_d - \frac{1}{2}), \qquad (1.50)$$

Параметры одноузельного кулоновского взаимодействия U и J можно рассчитать, например, методом «constrained DFT».

1.6 Формализм функций Ванье

Для того, чтобы изучить свойства кристалла, связанные с периодической кристаллической структурой, можно использовать представление функций Блоха $|\psi_{n\mathbf{k}}\rangle$, которые зависят от набора квантовых чисел *n* и вектора обратного пространства **k**. Функции Блоха также периодичны и в следующей элементарной ячейке в кристалле будут отличаться друг от друга только на фазовый фактор. При этом блоховские функции являются протяженным. Но, если к функциям Блоха применить преобразование Фурье, то в результате получатся функции Ванье [53], которые будут локализованы на узле [54–56]:

$$|W_n^{\mathbf{T}}\rangle = \frac{1}{\sqrt{N_{\mathbf{k}}}} \sum_{\mathbf{k}} e^{-i\mathbf{k}\mathbf{T}} |\psi_{n\mathbf{k}}\rangle, \qquad (1.51)$$

где $|\psi_{n\mathbf{k}}\rangle$ — одноэлектронная волновая функция, удовлетворяющая теореме Блоха; n — номер зоны; \mathbf{T} — вектор трансляции в прямом пространстве, который определяет узел решетки, на котором центрирована функция Ванье. Сумма в (1.51) охватывает вектора \mathbf{k} только из первой зоны Бриллюэна, а $N_{\mathbf{k}}$ — это число \mathbf{k} -векторов.

Основная проблема при работе с функциями Ванье заключается в неоднозначности определения этих функций. В работе [54] было показано, что возможно найти только одну функцию Ванье для одной зоны, которая была бы реальной, симметричной, и уменьшалась бы по экспоненте при отдалении от узла. Проблема нахождения наиболее локализованной функции Ванье решается с помощью согласованной оптимизации (поиска минимума некоего функционала) «пробных» функций со свойствами, такими же как и у функций Ванье [56–66].

По определению (1.51) функции Ванье должны обладать следующими свойствами:

1. Функции Ванье для разных зон в разных элементарных ячейках ортогональны:

$$\langle W_m^{\mathbf{T}'} | W_m^{\mathbf{T}} \rangle = \delta_{\mathbf{T}'\mathbf{T}} \delta_{mn}. \tag{1.52}$$

2. Функции Ванье, центрированные на разных узлах равны и зависят от векторов **r** и **T** только через их разность $(\mathbf{r} - \mathbf{T})$:

$$W_n^{\mathbf{T}}(\mathbf{r}) \equiv W_n(\mathbf{r} - \mathbf{T}). \tag{1.53}$$

Пусть в системе есть M неперекрывающихся зон с номерами от N_1 до N_2 . Базис функций Блоха ($\psi_{N_1\mathbf{k}}...\psi_{N_2\mathbf{k}}$) в гильбертовом пространстве ε для собственных функций одноэлектронного гамильтониана определяется с точностью до унитарных преобразований:

$$|\tilde{\psi}_{n\mathbf{k}}\rangle = \sum_{m=N_1}^{N_2} U_{nm}^{(\mathbf{k})} |\psi_{m\mathbf{k}}\rangle, \qquad (1.54)$$

где $U_{nm}^{(\mathbf{k})}$ — унитарная матрица. Тогда функции Ванье для функций $\tilde{\psi}_{n\mathbf{k}}$ можно определить как:

$$|W_n^{\mathbf{T}}\rangle = \frac{1}{\sqrt{N_{\mathbf{k}}}} \sum_k e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{T}} |\tilde{\psi}_{n\mathbf{k}}\rangle = \frac{1}{\sqrt{N_{\mathbf{k}}}} \sum_{\mathbf{k}} \sum_{m=N_1}^{N_2} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{T}} U_{nm}^{(\mathbf{k})} |\psi_{m\mathbf{k}}\rangle.$$
(1.55)

Так как выбрать унитарную матрицу можно как угодно, необходимо внести какие-то дополнительные условия для того, чтобы получить наиболее локализованную функцию Ванье. В работах [67–69] предлагаются решения локализации функций Ванье.

В данной работе в главе 4 в в базисе плоских волн с помощью процедуры проектирования на функции Ванье [70] был получен эффективный гамильтониан FeS для последующего расчета DMFT.

1.7 Вычисление обменных интегралов

Существует несколько способов вычисления обменных интегралов в модели Гейзенберга с помощью зонных расчетов. Одним из таких методов является вычисление полных энергий различных магнитных конфигураций и последующее сопоставление полученных значений с выражениями для полных энергий этих же магнитных структур в классической модели Гейзенберга. В данной работе этот метод применялся для расчетов параметров обменного взаимодействия для делафоссито-подобных соединений в главе 2 и для Pb₃TeCo₃V₂O₁₄ в главе 3. В зонных расчетах в базисе плоских волн в методе псевдопотенциалов величина полной энергии системы определяется с точностью до 10⁻⁶ эВ, что позволяет определить значение параметра обменного взаимодействия с точностью до 0.1 K.

Альтернативный метод расчета констант обменного взаимодействия был предложен А. И. Лихтенштейн и др. в работах [71–73] и основывается на формализме функций Грина:

$$J_{ij} = -\frac{1}{2\pi} \int_{\infty}^{E_F} \mathrm{d}\varepsilon \sum_{\substack{mm'\\m''m'''}} \mathrm{Im}(\Delta_i^{mm'} G_{ij,\downarrow}^{m'm''} \Delta_j^{m''m'''} G_{ij,\uparrow}^{m''m''}), \qquad (1.56)$$

где m — орбитальные индексы, i, j — индексы рассматриваемых узлов, $G_{ij,\downarrow}^{m'm''}$ $(G_{ij,\uparrow}^{m'm''})$ — межузельная функция Грина для узлов i и j для электронов со спином «вниз» («вверх»). Величины $\Delta_i^{mm'}$ вычисляются следующим образом:

$$\Delta_{i}^{mm'} = \int_{BZ} \left[H_{ii,\uparrow}^{mm'}(\mathbf{k}) - H_{ii,\downarrow}^{mm'}(\mathbf{k}) \right] \mathrm{d}\mathbf{k}, \qquad (1.57)$$

где $H_{ii,\uparrow}^{mm'}(\mathbf{k})$ $(H_{ii,\downarrow}^{mm'}(\mathbf{k}))$ — собственные значения гамильтониана исследуемой системы для электронов со спином вверх (вниз). В диссертационной работе этот метод применялся для вычисления параметров обменного взаимодействия в соединениях Li₂Co(WO₄)₂ (Li₂Ni(WO₄)₂).

Важно отметить, что данный метод позволяет определить, между какими конкретными орбиталями устанавливается наиболее сильное обменное взаимодействие. Это знание дает возможность предложить возможный путь перескоков электронов между рассматриваемыми узлами, что позволяет более детально исследовать магнитные свойства выбранных систем.

2 Магнитные свойства делафоссито-подобных соединений на основе ионов Cr и Mn

В настоящее время одним из наиболее интенсивно исследуемых классов веществ в физике твердого тела являются фрустрированные магнетики. С магнитной фрустрацией неразрывно связаны такие понятия, как спиновый лед [74], спиновая жидкость [75] и др. Фрустрация возникает из–за конкуренции геометрических свойств решетки и сил, вызванных обменным взаимодействием. При этом запрещается одновременное понижение энергии взаимодействия на всех связях в решетке. В ферромагнитных материалах с любой кристаллической решеткой эффекты, связанные с фрустрацией, не проявляются. Для появления магнитной фрустрации необходимо наличие конкурирующих обменных взаимодействий, то есть антиферромагнетизма [21].

Наиболее ярко проявления фрустрации наблюдаются в магнетиках с решеткой Кагоме, соединениях со структурой пирохлора, а также в системах, основным структурным элементом которых являются треугольные решетки. Рассмотрим отдельно взятый треугольник из узлов кристалла, в которых находятся магнитные ионы. Пусть симметрия системы такова, что все три связи в треугольнике являются эквивалентными. Конкуренция антиферромагнитного взаимодействия вдоль этих связей приводит к фрустрации, так как в данном случае невозможно антиферромагнитно и коллинеарно упорядочить магнитные моменты между всеми соседями.

Фрустрированная природа треугольных слоев влияет на магнитную подсистему, часто делая ее чувствительной к малым изменениям электронной и кристаллической структур [76]. Такие материалы представляют определенный практический интерес. Например, в некоторых соединениях экспериментально была обнаружена способность проявлять термоэлектрические свойства [77]. Также среди таких систем встречаются мультиферроики [78,79]. Магнитная фрустрация может быть снята благодаря структурным искажениям, что приводит к стабилизации той или иной, иногда нетривиальной магнитной конфигурации. Например, понижение симметрии кристалла может привести к появлению в системе орбитального упорядочения [80,81]. Иногда само орбитальное упорядочение может быть образовано из–за магнитной фрустрации без дополнительных структурных искажений [81,82]. Однако, в ряде случаев появление орбитального упорядочения не уничтожает магнитную фрустрацию [83].

Существует много магнитных материалов, основным структурным элементом которых являются слои с треугольной решеткой [76]. Среди них — хорошо известные соединения со структурой NaCoO₂ [84], делафосситы MAO_2 (M =Cu, Ag, Pd, ...; A — переходные металлы), например, мультиферроики CuFeO₂ или AgCrO₂ [85,86], и даже некоторые органические системы со спин-жидкостным основным состоянием [87,88]. Тип магнитного упорядочения в таких системах, как правило, сильно зависит от давления, температуры, магнитного поля, степени легирования и т.д.

В данной главе приведены результаты исследования электронной и магнитной структур нескольких делафоссито-подобных сульфидов на основе магнитных ионов Cr^{3+} и оксидов на основе Mn^{3+} , полученные с помощью первопринципных расчетов. Кристаллическая структура этих материалов состоит из треугольных слоев CrS_2 и MnO_2 . Оба эти класса соединений имеют нетривиальные особенности магнитной структуры, обусловленные геометрической фрустрацией треугольной решетки и требующие теоретического изучения.

Делафосситы с кислородными лигандами образуют обширный класс систем и изучаются более интенсивно, чем соединения с лигандами серы. Благодаря большому значению коэффициента Зеебека они являются перспективными материалами для создания новых термоэлектриков с улучшенными свойствами. Экспериментальное исследование соединения CuMnO₂ в чистом стехиометрическом виде [7,8] и при малом легировании ионами меди Cu_{1.04}Mn_{0.96}O₂ показало,
что обменное взаимодействие между соседними треугольными слоями MnO₂ меняет знак с антиферромагнитного на ферромагнитный при переходе от одного случая к другому [80]. В данной работе на основе результатов первопринципных расчетов дается возможное объяснение этого эффекта.

Также недавно было показано, что некоторые системы на основе серы могут быть причислены к пироэлектрикам (AgCrS₂). В таких соединениях ниже температуры Нееля $T_N = 50$ К появляется необычный магнитный порядок в виде двойных антиферромагнитных цепочек [4], кроме того в плоскости CrS₂ наблюдается наведенная электрическая поляризация [3].

Чтобы объяснить необычный магнитный порядок и экспериментально наблюдаемые свойства AgCrS₂, было проведено теоретическое исследование AgCrS₂ и подобных соединений с M-ионами Li, Na, K, Cu, Ag, Au. Эти магнетики содержат похожие треугольные слои CrS₂, но в них в низкотемпературной (HT) фазе наблюдаются разные магнитные упорядочения [5,6]. Результаты первопринципных и модельных расчетов показывают, что в этом богатом классе магнетиков существует зависимость изменения магнитной структуры соединения от искажений кристаллической решетки, которые являются следствием наличия фрустрации. Подобная тенденция может проявляться в других подобных системах с треугольными слоями.

2.1 Магнитная структура соединений класса $M \operatorname{CrS}_2(M$ = Li, Na, K, Cu, Ag)

2.1.1 Взаимосвязь кристаллической и магнитной структур в $M \operatorname{CrS}_2$

Кристаллическая структура делафоссито-подобных систем $M \text{CrS}_2$ подробно изучена в работах [4,89–92].

Схематически образование делафоссито-подобной структуры можно объяснить на примере структуры каменной соли (см. рис. 2.1(a)). Пусть в решетке



Рисунок 2.1 — Схематическое представление кристаллической структуры *M*CrS₂. а) Структура NaCl. б) Лиганды Cl замещаются на атомы S, ионы Cr находятся в плоскости (111) и обозначены зеленым цветом. в) Большие немагнитные ионы расположены в ближайших параллельных плоскостях и выделены фиолетовым цветом.

NaCl ионы хлора замещаются другими лигандами (кислородом или серой), потом выделяется плоскость (111), и вместо ионов Na в плоскости (111) помещаются атомы Cr (puc. 2.1(б)). Далее все позиции Na на ближайших соседних плоскостях, параллельных (111), заполняются большими немагнитными ионами M= K, Na, Li, Ag¹⁺, Au¹⁺, Cu¹⁺, Tl и т.д. (puc. 2.1(в)). Эти ионы M разрушают кристаллические связи между параллельными (111) плоскостями, и таким образом формируются треугольные слои CrS₂, отделенные друг от друга немагнитными ионами (структура NaCrO₂, см. рис. 2.2(a)). Такую структуру имеют материалы класса MCrS₂ с щелочными металлами LiCrS₂, NaCrS₂ и KCrS₂.

Ионы хрома находятся в центре тригонально искаженных октаэдров CrS₆, соединенных лигандами S через общее ребро. Каждый атом лиганда соединяет три октаэдра. Но «связь» между соседними магнитными слоями CrS₂ может

38



Рисунок 2.2 — Ромбоэдрические кристаллические структуры а) $KCrS_2$, б) $AuCrS_2$, и в) AgCrS₂ в BT фазе. В центре ячеек показаны искаженные октаэдры CrS_6 , окруженные ионами Cr.

быть различна для разных соединений из–за того, что находящиеся между ними слабо связанные немагнитные ионы *M* могут выстраиваться в конфигурации, которые энергетически выгодны для конкретного соединения.

Кристаллические структуры систем $M \text{CrS}_2$ с M=Cu, Ag, Au отличаются от NaCrO₂. В сульфидах $M \text{CrS}_2$ немагнитные ионы Au¹⁺ с конфигурацией d^{10} находятся в линейной координации (рис. 2.2(б)). Они локализованы в центрах лигандных гантелей, то есть зажаты между двумя ионами серы, относящимися к разным слоям $M \text{S}_2$. Такая структура в конечном результате называется делафосситом [93].

Структура других материалов класса $M \text{CrS}_2$ с $M = \text{Cu}^{1+}$, Ag^{1+} — это чтото «между» LiCrS₂ и AuCrS₂. Здесь ионы M^+ находятся напротив треугольника CrS₃ одного (пускай нижнего) слоя, но соединены вертикальными связями с одним ионом S²⁻ следующего (верхнего) слоя (см. рис. 2.2(в)). То есть Cu и Ag

39

располагаются в «триподах» из четырех ионов серы, или в искаженных (удлиненных по оси c) тетраэдрах. Ионы металлов в таких CrS_4 тетраэдрах сильно сдвинуты по направлению к верхнему, вершинному иону S. Все такие триподы, или тетраэдры, ориентированы в одном направлении (скажем, наверх), то есть конечная структура не будет иметь плоскости отражения перпендикулярно оси c, и структуры будут удовлетворять требованиям симметрии, предъявляемым к пироэлектрикам.

Однако, такая структурная особенность практически не влияет на магнитные свойства данных систем, которые больше зависят от обменного взаимодействия внутри треугольных слоев CrS₂.

Соединения $M \text{CrS}_2$ имеют различные магнитные структуры. Треугольные слои во всех системах связаны антиферромагнитно, но внутри этих слоев в разных системах устанавливаются разные магнитные упорядочения при низких температурах.

В высокотемпературной (ВТ) фазе соединение LiCrS₂ имеет моноклинную группу симметрии $P\overline{3}m1$. В соответствии с данными по неупругому нейтронному рассеянию 120° антиферромагнитная структура ниже температуры Нееля $T_N = 55$ К наблюдается внутри треугольных плоскостей, связанных антиферромагнитно со смежными плоскостями [91,94]. Такая магнитная структура типична для Гейзенберговских антиферромагнетиков с АФМ связями между ближайшими соседями в треугольной решетке. Значение локального магнитного момента на Cr^{3+} составляет $2.26\mu_B$ [94], что значительно меньше ожидаемого ($3\mu_B$). Эта разница может быть объяснена эффектами ковалентности, связанными с перераспределением спиновой плотности вокруг иона Cr^{3+} за счет сильной гибридизации с ионами серы.

Соединение KCrS₂ при комнатной температуре имеет ромбоэдрическую группу симметрии $R\overline{3}m$, а при $T_N = 38$ К происходит фазовый переход I рода, и в треугольных слоях устанавливается ферромагнитное упорядочение [6]. При этом смежные слои CrS₂ остаются связанными антиферромагнитно. Парамаг-

нитная температура Кюри KCrS₂ не является низкой ($\theta_C = 112$ K), что указывает на преобладание в системе ферромагнитных взаимодействий. Установленное значение локального магнитного момента на Cr³⁺, полученное с помощью неупругого нейтронного рассеяния, равно $3.04 \pm 0.05\mu_B$, что хорошо согласуется как с ожидаемым значением магнитного момента для иона Cr³⁺ ($3\mu_B$), так и со значением, полученным из измерений восприимчивости ($3.1\mu_B$). Эти данные позволяют сделать вывод о том, что эффекты гибридизации в KCrS₂ относительно слабые.

В отличие от LiCrS₂ и KCrS₂, соединение AgCrS₂ испытывает фазовый переход I рода при $T_N = 41.6$ K с понижением симметрии от ромбоэдрической (R3m) до моноклинной (Cm) [4]. Наиболее интересно, что материал обладает сегнетоэлектрическими свойствами ниже температуры Нееля, то есть может быть мультиферроиком [3, 95]. Данные экспериментов и теоретических исследований показывают, что вектор поляризации, которая появляется в HT фазе, находится в плоскости *ab* и, вероятно, не является следствием наличия триподов в структуре. В дополнение к тому, что соединение становится сегнетоэлектриком, в HT фазе появляется особый коллинеарный магнитный порядок, который можно описать как двойные антиферромагнитные цепочки, связанные антиферромагнитно, с локальным магнитным моментом Cr^{3+} , выровненным вдоль кристаллографической оси *b* внутри анизотропной треугольной плоскости *ab*. Сегнетоэлектрические свойства ниже температуры T_N в AgCrS₂ можно объяснить как результат смещений атомов за счет магнитострикции. Поэтому система может квалифицироваться как мультиферроик типа II [78, 79, 95, 96].

Подобно AgCrS₂, система AuCrS₂ испытывает фазовый переход I рода при $T_N = 47 \text{ K}$ из парамагнитной фазы с группой симметрии $R\overline{3}m$ в моноклинную антиферромагнитную фазу с группой симметрии C2/m [92]. Совместное изучение магнитных и структурных переходов в AgCrS₂ и AuCrS₂ дает указание на большую магнитоупругую связь в этих системах. Если считать, что структурные искажения при фазовом переходе подавляют магнитную фрустрацию в треугольных слоях CrS_2 , то можно сказать, что магнитоупругая связь ответственна за стабильность наблюдаемого магнитного порядка. Как будет показано ниже, необычная антиферромагнитная структура в системах $AgCrS_2$ и $AuCrS_2$ при низких температурах объясняется конкуренцией прямого и суперобменного взаимодействий через ионы серы (включая взаимодействия Cr–Cr между ближайшими и следующими соседями), а также остаточной фрустрацией в треугольных плоскостях CrS_2 .

В таб. 2.1 сравниваются параметры кристаллической структуры для разных соединений класса *M*CrS₂.

Таблица 2.1 — Межатомные расстояния Cr–Cr (d_{Cr-Cr}) и Cr–S (d_{Cr-S}) в Å, углы связи Cr–S–Cr (θ) , в градусах, приведены для структур MCrS₂ при высоких температурах. Далее указан тип магнитного упорядочения в HT фазе. Для M=Cu и Ag даны только усредненные значения d_{Cr-S} , но θ показана для двух неэквивалентных ионов S.

M	$d_{ m Cr-Cr}$	$d_{ m Cr-S}$	heta	магнитная структура
Li	3.4515	2.4063	91.7	A ΦM 120°
Cu	3.4728	2.4036	90.6, 94.6	структура спирали
Au	3.4826	2.3862	93.7	двойные АФМ цепочки
Ag	3.4979	2.4085	92.2, 94.1	двойные АФМ цепочки
Na	3.5561	2.4249	94.3	структура спирали
K	3.6010	2.4123	96.6	ФМ порядок

Соединения расположены в порядке возрастания расстояния между ближайшими ионами Cr–Cr, при этом наблюдается рост угла связи Cr–S–Cr и малое изменение длины средней связи Cr–S. Можно проследить корреляцию между кристаллической структурой и образующимся при низких температурах магнитным порядком: с увеличением расстояния Cr–Cr и угла Cr–S–Cr магнитное упорядочение изменяется от 120° AФM структуры в LiCrS₂ с самыми малыми ионами Li⁺ и самой короткой связью Cr–Cr к ферромагнитным слоям в KCrS₂ с самыми большими ионами K⁺ и самой длинной связью Cr–Cr. При переходе от одного предельного случая к другому появляются несоизмеримые магнитные фазы в CuCrS₂ и в NaCrS₂, а также структуры двойных AΦM цепочек в AuCrS₂ и AgCrS₂.

В данном параграфе были проведены расчеты электронных и магнитных структур, а также параметров обменного взаимодействия в соединениях класса *M*CrS₂, результаты которых позволили проследить и подробно изучить корреляцию изменений кристаллической структуры и физических свойств от соединения к соединению.

2.1.2 Параметры расчетов

Расчеты зонной структуры были выполнены в программах, использующих метод линеаризованных «маффин-тин» орбиталей ТВ–LМТО [18] и РҮ–LМТО [97]. В первом методе в локальном приближении спиновой плоскости был применен обменно-корреляционный потенциал Барта—Хедина [98], во втором для представления обменно-корреляционного потенциала была использована параметризация Пердью—Ванга [99]. Интегрирование зоны Бриллюэна производилось с помощью метода тетраэдров [100].

Неколлинеарные магнитные структуры моделировались на основе обобщенной теоремы Блоха [101], которая дает возможность провести самосогласованный расчет электронной структуры и получить полную энергию системы $E(\mathbf{q})$ для спиновых спиральных структур с волновым вектором \mathbf{q} [102, 103]. В этих расчетах вектор намагниченности в атомной сфере центрирован в точке $\mathbf{t}+\mathbf{R}$, где \mathbf{t} определяет ее положение, а \mathbf{R} — трансляционный вектор, связанный с двумя полярными углами θ и $\phi = \mathbf{q} \cdot \mathbf{R} + \phi_0$. В данной работе рассматривались только спиновые спирали в плоскости ab с $\theta = \pi/2$. Другая фазовая составляющая ϕ_{Cr} внутри сфер вокруг ионов Cr была зафиксирована так, чтобы выполнялось требование $\phi_{\mathrm{Cr}} = \mathbf{q} \cdot \mathbf{t}_{\mathrm{Cr}}$, но для всех остальных сфер она была определена самосогласованно с помощью диагонализации матрицы спиновой плотности. Предложенный подход позволяет в том же ключе рассчитывать не только коллинеарные структуры (такие как ферромагнитные или структуры двойных цепочек) и неколлинеарные структуры (120° антиферромагнитные, *couзмеримые* магнитные структуры), но также и *несоизмеримые* спиральные структуры. Единственным условием является то, чтобы все исследуемые магнитные конфигурации в расчете можно было представить с помощью только одного вектора спиновой спирали **q**. После расчета зависимости полной энергии от направления **q** можно получить эффективные обменные интегралы между спинами хрома. Обменные параметры могут быть получены сопоставлением полных энергий $E(\mathbf{q})$ в зонном расчете и в соответствующем выражении в модели Гейзенберга.

Магнито-кристаллическая анизотропия в системе была оценена с помощью теоремы сил [104], то есть сравнением зонных энергий магнитных конфигураций с различными направлениями намагниченности относительно кристаллографических осей [105].

Для того, чтобы исследовать влияние электронных корреляций в 3d оболочке Cr на зонную и магнитную структуры в системах $M\text{CrS}_2$, для некоторых из них $E(\mathbf{q})$ была рассчитана с использованием ротационно-инвариантного LSDA+U метода. Поправка на двойной учет кулоновского взаимодействия на узле была использована в виде, предложенном в работе [107]. Другие детали метода РY–LMTO приведены в работе [106]. Расчеты были представлены для обменного параметра Хунда J = 0.9 эВ и одноузельного кулоновского потенциала U = 1.9, 2.9, и 3.9 эВ, что дает 1, 2, и 3 эВ для $U_{\text{eff}} = U - J$.

2.1.3 Зонная структура $M \operatorname{CrS}_2$

Расчеты зонной структуры показывают, что все ионы в системах $M \text{CrS}_2$ имеют валентности, соответствующие стехиометрии, то есть M^+ , Cr^{3+} и S^{2-} . Орбитали *s*-оболочки ионов M^+ пусты, в то время как *p* орбитали серы S^{2-} полностью заполнены. Ионы Cr^{3+} имеют три локализованных 3d–электрона.

Все соединения серии MCrS₂ имеют схожую электронную структуру. Рас-



Рисунок 2.3 — Парциальные плотности состояний в AgCrS₂ с ферромагнитным упорядочением моментов Cr. Энергии приведены относительно уровня Ферми.

смотрим для примера парциальные плотности электронных состояний (ПЭС) в AgCrS₂, которые были получены в ферромагнитном спин-поляризованном LSDA расчете (рис. 2.3).

Для всех M-ионов валентные s-состояния пусты, а d-состояния (если они имеются) полностью заполнены. Эти валентные s- и d-состояния имеют вклады в ПЭС вблизи уровня Ферми. В соединении AgCrS₂ 4d состояния Ag(d^{10}) располагаются в интервале от -6 эВ и до -1.5 эВ относительно уровня Ферми. Заполненные 3p состояния серы формируют широкую зону протяженностью ~ 6 эВ между -6.5 эВ и -0.3 эВ, сильно гибридизуясь с 4d состояниями Ag и 3d состояниями Cr. Как будет показано далее, гибридизация между 3d состояниями Cr и 3p состояниями S ответственна за суперобменное взаимодействие вдоль путей Cr–S–Cr и Cr–S–Cr.

В соответствии с расчетами зонной структуры эти материалы являются диэлектриками даже без включения одноузельного кулоновского отталкивания U. Например, для AgCrS₂ LSDA расчет дает энергетическую щель 0.55 эВ. Так происходит благодаря специфичной электронной структуре. Октаэдрическое кристаллическое поле на узлах Cr вызывает расщепление 3d орбиталей на триплет t_{2g} (xy, zx, yz) и дублет e_g ($3z^2 - r^2$ и $x^2 - y^2$), при этом энергия t_{2g} состояний ниже, чем e_g . За счет сильного внутриатомного обменного взаимодействия t_{2g} подзона со спином «вверх» оказывается полностью заполненной, а t_{2g} орбитали со спином «вниз» так же, как и e_g состояния, остаются пустыми.

Расщепление кристаллическим полем на узле Cr достаточно велико для t_{2g} и e_g орбиталей чтобы сформировать две непересекающиеся подзоны, разделенные энергетической щелью ~ 0.5 эВ. Дополнительное тригональное искажение вдоль оси *c* снимает вырождение t_{2g} уровней и разделяет их на синглет a_{1g} и дуплет e'_g . Три 3*d*–электрона со спином «вверх» в Cr³⁺ занимают орбитали a_{1g} и e'_a .

Учет кулоновских корреляций в методе LSDA+U приводит к тому, что заполненные t_{2g} состояния сдвигаются на $U_{\rm eff}/2$ вниз по энергии, в то время как пустые t_{2g} и все e_g состояния — на ~ $U_{\rm eff}/2$ вверх. В результате величина запрещенной щели увеличивается.

Магнитные свойства и электронная структура соединений $M \text{CrS}_2$ тесно связаны с заселенностью 3d состояний Cr, которые находятся в широком интервале энергий от -6 эВ до 4 эВ. Невырожденные e_g и t_{2g} орбитали Cr формируют $pd\sigma$ – и $pd\pi$ –связи с p орбиталями серы. Полученные значения спинового магнитного момента Cr близки к $3\mu_B$ для всех соединений в рассматриваемой серии.

Величины магнитных моментов на ионах Cr слабо зависят от типа магнитного упорядочения. Например, в LiCrS₂ момент меняется от $2.74\mu_B$ для 120° A Φ M структуры до $2.98\mu_B$ для ферромагнитной. Эти данные подтверждают локализованный характер моментов Cr, а значит магнитные взаимодействия можно описывать с помощью модели Гейзенберга.

2.1.4 Конкуренция возможных магнитных состояний

Применимость модели Гейзенберга позволяет исследовать обширный спектр конфигураций магнитных моментов Cr, для которых можно пользоваться одним и тем же гамильтонианом:

$$H = \frac{1}{2} \sum_{ij} J_{ij} \mathbf{S}_i \mathbf{S}_j.$$
(2.1)

Здесь суммирование по индексам *i* и *j* идет дважды.

Далее параметры гамильтониана будут записаны в ортогональной системе координат, где ось y выбрана вдоль одной из связей между ближайшими соседями Cr–Cr в плоскости ab, а ось x перпендикулярна ей и направлена вдоль вектора, соединяющего одну из пар вторых ближайших соседей Cr–Cr, см. рис. 2.4. Вектора **q** исследуемых магнитных структур будут обозначаться в этих координатах, а не в стандартных векторах соответствующих решеток. Компоненты **q**-векторов в плоскости ab будут измеряться в единицах $2\pi/a$, а межплоскостная компонента — в $2\pi/c$.

Для произвольного волнового вектора $\mathbf{q} = (q_x, q_y, q_z)$ магнитная энергия в модели Гейзенберга равна:

$$E(\mathbf{q}) = \epsilon_1(\mathbf{q}) + \epsilon_2(\mathbf{q}) + \epsilon_3(\mathbf{q}) + \epsilon_z(\mathbf{q}), \qquad (2.2)$$

где $\epsilon_i(\mathbf{q})$ — это добавка, пропорциональная константам обменного взаимодействия J_i между *i*-ыми соседями хрома внутри треугольной плоскости (см.



Рисунок 2.4 — Две магнитные структуры в плоскости CrS_2 : АФМ двойные цепочки (синие стрелки) и 90° конфигурация (красные стрелки). Плоскости серы над и под плоскостью CrS_2 показаны соответственно слоями S_2 и S_1 . НТ внутриплоскостные параметры обменного взаимодействия между первыми (J_{1x}, J_{1y}) , вторыми (J_{2x}, J_{2y}) , и третьими (J_{3x}, J_{3y}) соседями показаны пунктирными линиями со стрелками. В ВТ фазе $J_{1x} = J_{1y} = J_1$, $J_{2x} = J_{2y} = J_2$, $J_{3x} = J_{3y} = J_3$.

рис. 2.4). Для неискаженных ромбоэдрических структур в ВТ фазе:

$$\epsilon_1(\mathbf{q}) = J_1 \left[2\cos(\sqrt{3}q_x a/2)\cos(q_y a/2) + \cos(q_y a) \right],$$
 (2.3)

$$\epsilon_2(\mathbf{q}) = J_2 \left[\cos(q_x a \sqrt{3}) + 2\cos(\sqrt{3}q_x a/2)\cos(3q_y a/2) \right],$$
 (2.4)

$$\epsilon_3(\mathbf{q}) = J_3 \left[2\cos(q_x a\sqrt{3})\cos(q_y a) + \cos(2q_y a) \right].$$
(2.5)

Магнитная энергия вдоль оси *с* записывается по-разному для различных соединений серии *M*CrS₂, что связано с разным типом упаковки вдоль оси *с*, см. раздел 2.1.1. В случае LiCrS₂ для межплоскостного взаимодействия:

$$\epsilon_z(\mathbf{q}) = J_z \cos(q_z c), \qquad (2.6)$$

так как соседние треугольные слои CrS_2 не сдвинуты относительно друг друга вдоль оси *c*. В других соединениях, с упорядочением слоев CrS_2 по типу *abc*, соседние ионы Cr в смежных плоскостях лежат над и под центрами треугольников (то есть над позициями S₁ и под позициями S₂ на рис. 2.4) и $\epsilon_z(\mathbf{q})$ можно записать следующим образом:

$$\epsilon_z(\mathbf{q}) = J_z \left[2\cos(q_z c/3 - q_x a/(2\sqrt{3}))\cos(q_y a/2) + \cos(q_z c/3 + q_x a/\sqrt{3}) \right].$$
(2.7)

Отсюда видно, что J_z определяет не только величину \mathbf{q}_z , но может влиять и на значение других компонент вектора \mathbf{q} , воздействуя тем самым на магнитное упорядочение в плоскости ab.

Как показано на рис. 2.4, в моноклинной HT фазе в AgCrS₂ и AuCrS₂ обменные взаимодействия J_{nx} и J_{ny} между n-ыми соседями вдоль x и y не являются равными, и представления (2.3)—(2.5) должны быть соответствующим образом изменены. Например, энергия взаимодействия ближайших соседей равна

$$\epsilon_1(\mathbf{q}) = 2J_{1x}\cos(q_x x_{1x})\cos(q_y y_{1x}) + J_{1y}\cos(q_y y_{1y}), \qquad (2.8)$$

где вектор $\mathbf{r}_{1x/y}$ $(x_{1x/y}, y_{1x/y}, 0)$ соединяет узел Cr с его ближайшими соседями вдоль направлений x и y.

Из формул (2.3)—(2.5) можно выделить некоторые компоненты вектора спиновой волны $\mathbf{q} = (q_x, q_y, q_z)$, при которых появляется то или иное интересующее нас магнитное упорядочение, см. таб. 2.2.

Спиновая структура АФМ двойных цепочек, наблюдаемая в AgCrS₂, не может быть представлена в виде спирали с одним **q** вектором, если в модели используется ромбоэдрическая элементарная ячейка (с группой симметрии R3m) в ВТ фазе. Покажем, что в модели Гейзенберга энергия структуры двойных цепочек равна энергии спиновой спирали с $\mathbf{q}_{90^\circ} = (\sqrt{3}/6,0)$, изображенной красными стрелками на рис. 2.4, в которой спиновые моменты, пробегая через *i*-тую цепочку Cr по оси *x*, поворачиваются на 90° по отношению к (i - 1)-ой цепочке.

Обменное взаимодействие в плоскости CrS_2 одинаково для обеих структур. Рассмотрим обменную связь между соседними цепочками. Для этого выберем



Рисунок 2.5 — Рассчитанные в приближении LSDA (пустые черные кружки) и подогнанные с помощью метода наименьших квадратов в модели Гейзенберга (заполненные красные кружки) зависимости магнитных энергий $E(\mathbf{q})$ AgCrS₂. Также показаны парциальные составляющие магнитной энергии, рассчитанные в соответствии с (2.3)–(2.5). $\epsilon_1(\mathbf{q})$, $\epsilon_2(\mathbf{q})$, $\epsilon_3(\mathbf{q})$, и $\epsilon_z(\mathbf{q})$ представлены непрерывной синей, пунктирной зеленой, пунктирной с точкой красной, и пунктирной с двумя точками пурпурной линиями соответственно. Кривые на рисунках а) и б) рассчитаны для BT фазы с ферро– а) и антиферромагнитным б) упорядочениями между смежными слоями. На рисунке в) показана дисперсионная кривая для HT фазы и антиферромагнитным упорядочением между слоями. Магнитная структура 90°, которая была смоделирована для описания структуры двойных цепочек в AgCrS₂ и AuCrS₂, помечена стрелкой.

Таблица 2.2 — Некоторые значения координат вектора спиновой спирали \mathbf{q} и соответствующие им магнитные упорядочения в соединениях серии $M \operatorname{CrS}_2$.

Координата	Магнитное упорядочение	Обозначение		
вектора	вектора			
$\mathbf{q} = (q_x, q_y, q_z)$				
$\mathbf{q} = 0$	ФМ упорядочение в плоско-	точки (0,0,0)		
	сти CrS_2 и соседних плоскостей	и (0,0,3/2)		
	CrS_2			
$q_y = 2/3 \cdot (2\pi/a)$	120° АФМ упорядочение в плос-	IV		
	кости CrS_2			
$q_y = 1/3 \cdot (2\pi/a)$	120° АФМ упорядочение в плос-	III		
	кости CrS_2 в подрешетке с			
	3–ими соседями Cr			
$q_x = \sqrt{3}/6 \cdot (2\pi/a)$	90° АФМ упорядочение в плос-	II		
	кости CrS_2			
$q_x = 3\sqrt{3}/6 \cdot (2\pi/a)$	а 90° АФМ упорядочение в плос-	Ι		
	кости CrS_2			
$\overline{q_z} = 3/2 \cdot (2\pi/c)$	АФМ упорядочение соседних	рис. 2.5(b) и		
	плоскостей CrS_2	рис. 2.5(с)		

произвольную *i*-тую цепочку, см. рис. 2.4. В структуре двойных цепочек спины в нечетных цепочках слева (i-(2n+1)) и справа (i+(2n+1)), $n = 0, 1, 2 \cdots$, противоположны, и их вклады в магнитную энергию $J\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_{i-(2n+1)} = -J\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_{i+(2n+1)}$ будут компенсировать друг друга. В 90°-ной структуре нечетные ячейки не дают вкладов в магнитные энергии из-за ортогональности Cr спинов в нечетных цепочках $(J\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_{i\pm(2n+1)} = 0)$. А значит магнитная энергия определяется взаимодействием $\mathbf{S}_i \in \mathbf{S}_{2i}$ из четных цепочек, которое в точности такое же в обеих структурах. Здесь предполагается, что константы обменной связи спинов \mathbf{S}_i со спинами из левой цепочки \mathbf{S}_{i-1} и со спинами из правой цепочки \mathbf{S}_{i+1} равны. Данные рассуждения являются корректными и в случае, когда обменные связи между *n*-ми соседями Cr вдоль разных осей *x* и *y* в плоскости CrS₂ не равны между собой. Этот факт сохраняет вырождение структуры двойных цепочек и 90° структуры в HT фазе.

Расчеты методом сверхъячейки в LSDA приближении показали, что энергии структуры двойных цепочек и 90°-ого упорядочения отличаются не более чем на 1 мэВ на ион Сг. Это сопоставимо с допустимой погрешностью с тем, что в данной модели Гейзенберга AФM структура двойных цепочек и 90°-ая конфигурация вырождены, а значит энергия структуры двойных цепочек может быть посчитана вторым методом спиновых спиралей. Однако, несмотря на то, что позиции магнитных брегговских пиков для этих структур одинаковы, экспериментально эти две структуры должны обладать разными особенностями в спектре нейтронного рассеяния. Авторы работы [4] заключили, что структура двойных цепочек лучше описывает экспериментальные данные, чем 90°-ная структура.

Так как зонная структура во всех системах серии $M \text{CrS}_2$ имеет незначительные различия, то рассмотрим способ вычисления параметров обменного взаимодействия на основе расчета спиновых спиралей с вектором **q** для наиболее интересного соединения AgCrS₂, обладающего ниже T_N магнитной структурой двойных цепочек. Из расчетов была определена зависимость вычисленной полной энергии от **q**, кривая которой была подогнана к расчетной с помощью модели Гейзенберга (2.2)–(2.5), см. рис. 2.5. Для подгонки использовался метод наименьших квадратов для четырех параметров $(J_1, J_2, J_3, u J_z)$ в BT фазе и для семи параметров $(J_{1x}, J_{1y}, J_{2x}, J_{2y}, J_{3x}, J_{3y}, J_z)$ в HT фазе. Результат такой подгонки показан заполненными красными кружками. Хорошее согласие между результатами расчетов полных энергий LSDA и подогнанных значений полных энергий доказывает состоятельность описания магнитных свойств этих соединений с помощью модели Гейзенберга, которая включает константы обменного взаимодействия между первыми, вторыми и третьими соседями, плюс межплоскостной обменный параметр J_z .

Рассмотрим результаты расчетов AgCrS₂ в BT фазе. Зависимости $E(\mathbf{q})$ с векторами \mathbf{q} , лежащими в плоскости CrS₂ с $q_z=0$ и $q_z=3/2$ (с Φ M и A Φ M упорядочением спинов в смежных плоскостях CrS₂, см. таб. 2.2) приведены на рис. 2.5(a) и 2.5(b) соответственно. Далее будет приведен анализ полных энергий различных магнитных состояний, то есть разных минимумов $E(\mathbf{q})$ на рис. 2.5 для серии систем MCrS₂, на примере магнетика AgCrS₂. Из параметризации (2.3)—(2.5) каждая точка на кривой магнитной энергии на рис. 2.5 однозначно определяет соответствующую ей магнитную конфигурацию.

ФМ расположение магнитных моментов в плоскости, которое наблюдается в системе KCrS₂ [6], соответствует $\mathbf{q} = 0$. А магнитная энергия в AgCrS₂ (рис. 2.5) наоборот имеет максимум вместо минимума при таком \mathbf{q} , что согласуется с преобладанием AФM обменных взаимодействий AgCrS₂. AФM 120° структура, наблюдаемая в соединении LiCrS₂ [91] реализуется с $\mathbf{q} = (0,2/3)$ (в единицах $2\pi/a$) и относится к минимуму IV на рис. 2.5. Локальный минимум III также соответствует 120° AФM упорядочению, но в подрешетке с тремя ближайшими соседними Cr.

Энергия 90° АФМ состояния обозначена на рис. 2.5 энергетическим минимумом II. Такая же 90°-ная структура внутри плоскости CrS_2 может быть задана волновым вектором $\mathbf{q} = (3\sqrt{3}/6, 0)$, которому соответствует минимум I на рис. 2.5. Однако, из–за сильной межплоскостной связи энергии в минимумах **I** и **II** не равны между собой. Максимум при $\mathbf{q} = (2\sqrt{3}/6, 0)$, расположенный между этими двумя минимумами, соответствует структуре, в которой единичные Φ М цепочки Cr, параллельные оси y, $A\Phi$ M упорядочены вдоль оси x.

Сопоставляя энергии различных магнитных состояний (см. рис. 2.5), можно сделать несколько заключений. Если в системе реализуется ферромагнитное упорядочение между соседними плоскостями CrS_2 в ВТ фазе (см. рис. 2.5(a)), то абсолютный минимум для параметров *J*, рассчитанных в AgCrS₂, будет соответствовать 120°-ной AФM структуре, то есть состоянию **IV** на рис. 2.5. Такой внутриплоскостной порядок реализуется в соединении LiCrS₂.

Если изменить межплоскостной порядок на $A\Phi M$, то ситуация меняется: 120°-ное состояние (**IV**) дестабилизируется, и другое состояние **III** становится абсолютным минимумом (см. рис. 2.5(b)). Также нужно отметить, что $A\Phi M$ межплоскостной порядок сильно понижает энергию 90°-ной структуры (состояние **II** на рис. 2.5(b)), которая, как было отмечено выше, вырождена со структурой двойных $A\Phi M$ цепочек. Таким образом состояния **II** и **III** начинают конкурировать.

Далее рассмотрим зависимость $E(\mathbf{q})$ в НТ фазе с дополнительными искажениями решетки в AgCrS₂, которая показана на рис. 2.5(c). В ней состояние **II** становится абсолютным минимумом, то есть согласно расчетам зонной структуры AgCrS₂ в основном состоянии имеет магнитную структуру двойных цепочек. Для стабилизации такой конфигурации важны несколько факторов: AФM упорядочение между плоскостями CrS₂ и искажения решетки в плоскости CrS₂.По крайней мере в AgCrS₂ спин-решеточная связь (магнитострикция) очень важна. Только при включении решеточных искажений в AgCrS₂ ниже T_N , в основном состоянии была получена структура двойных AФM цепочек.

Также в *M*CrS₂ была изучена магнито-кристаллическая анизотропия с учетом спин-орбитального взаимодействия в расчетах для ФМ спиновой структуры с намагниченностью, направленной вдоль разных кристаллографических

M	J_1	J_2	J_3	J_z	J_{1}/J_{3}
Li	5.1	0.4	2.7	0.9	1.9
Cu	0.1	0.0	1.5	0.8	0.1
Au	7.4	1.6	5.9	2.9	1.3
Ag	-0.1	-0.1	2.4	0.7	-0.2
Na	-4.0	0.2	2.4	0.1	-1.6
K	-5.4	0.1	2.1	0.1	-2.6

Таблица 2.3 — Различные обменные параметры (в мэВ) в ВТ фазе для *M*CrS₂, рассчитанные в приближении LSDA.

осей. При этом атомы Cr формируют магнетик с легкой плоскостью, что соответствует экспериментальным результатам: [4, 89–92]. Спин-решеточное взаимодействие поворачивает все спиновые магнитные моменты Cr в плоскость CrS₂ даже в BT фазе, но не влияет на магнито-упругую связь в плоскости и на низкотемпературные искажения решетки.

2.1.5 Расчет констант обменного взаимодействия

Параметры обменного взаимодействия, оцененные для ВТ фазы для всех шести соединений $M \text{CrS}_2$ при подгонке соответствующих энергий $E(\mathbf{q})$ в модели Гейзенберга (2.2)—(2.5) к энергиям в LSDA расчете, представлены в таб. 2.3. Основной задачей расчетов было выявление тенденций, наблюдаемых во всей серии $M \text{CrS}_2$. Детальные результаты расчетов в HT фазе для $M \text{CrS}_2$ будут представлены ниже. Зависимость обменных констант от U в LSDA+U расчетах будет обсуждаться в разделе 2.1.7.

Из таб. 2.3 видно, что, за исключением AuCrS_2 , где параметры J отклоняются от общей закономерности и будут обсуждаться ниже, величина обменного интеграла между ближайшими соседями J_1 в серии $M = \operatorname{Li}$, Cu, Ag, Na, K

хорошо коррелирует с соответствующими кристаллическими параметрами из таб. 2.1. С увеличением размера иона M и расстояния Cr–Cr параметр J_1 меняется от антиферромагнитного в LiCrS₂, с самым маленьким ионом Li и самым коротким расстоянием d_{Cr-Cr} , до ферромагнитного в KCrS₂, с самым большим ионом K и самым длинным расстоянием d_{Cr-Cr} , а также становится пренебрежимо малым в системах с промежуточной длиной Cr–Cr на основе Cu и Ag.

Также видно, что во всех соединениях параметр J_3 между третьими ближайшими соседями является АФМ и большим по величине. С другой стороны, параметр J_2 между вторыми соседями является малым и в большинстве случаев им можно пренебречь. Таким образом, конкуренция параметров обменного взаимодействия между первыми (J_1) и третьими (J_3) ближайшими соседями главным образом ответственна за формирование той или иной магнитной структуры в серии MCrS₂. Следовательно, для исследования магнитных структур MCrS₂ можно использовать модель J_1-J_3 .

Известно, что простая J_1 -модель для треугольной решетки с антиферромагнитным $J_1 > 0$ (см., например, работу [108]) дает неколлинеарное основное магнитное состояние с $\mathbf{q} = (0, 2/3)$ и углами 120° между магнитными моментами. В модели $J_1 - J_3$ магнитная энергия равна $E_{1,3}(\mathbf{q}) = \epsilon_1(\mathbf{q}) + \epsilon_3(\mathbf{q})$. Анализ показывает, что для положительных J_1 и J_3 волновой вектор $\mathbf{q}_{\text{IV}} = (0, 2/3)$ приводит к глобальному минимуму с энергией $E = -3/2(J_1 + J_3)$. Здесь рассматриваются только экстремумы волнового вектора на осях x и y. Остальные симметрично-эквивалентные экстремумы можно получить применением поворотов $\pm 2\pi/3$ к соответствующему \mathbf{q} . Нумерация минимумов соответствует обозначениям на рис. 2.5.

Пусть параметр $J_3 > 0$ зафиксирован, то есть всегда остается AФM (это соответствует результатам расчетов), и пусть положительное (AФM) значение параметра J_1 уменьшается. На рис. 2.6 приведена диаграмма появления минимумов полной энергии в модели J_1-J_3 в зависимости от отношения J_1/J_3 . При $J_1 < 4J_3$ появляется минимум при $\mathbf{q}_{\mathrm{II}} = (q_x, 0)$ на оси x, с q_x определенным как



Рисунок 2.6 — Диаграмма возможных минимумов полной энергии модели $J_1 - J_3$.

 $\cos(\sqrt{3}\pi q_x) = -J_1/4J_3$. При $J_1 < J_3/2$ появляется другой минимум \mathbf{q}_{III} на оси *y*, который становится глобальным минимумом для ФМ $J_1 < 0$. В точке $J_1 = 0$, вектор $\mathbf{q}_{\text{III}} = (0,1/3)$ соответствует 120° -му упорядочению магнитных моментов. Так как величина ФМ J_1 увеличивается, оба \mathbf{q}_{II} и \mathbf{q}_{III} смещаются по направлению к нулю, пока для ФМ $|J_1| \ge 4J_3$ два минимума не сольются при $\mathbf{q} = 0$, который становится глобальным минимумом.

Эти дополнительные минимумы при несоизмеримых векторах \mathbf{q}_{II} и \mathbf{q}_{III} предполагают возможное формирование спирального магнитного упорядочения, но реальная структура также зависит от межплоскостного обменного взаимодействия J_z [4,92] — одного из основных факторов, стабилизирующих магнитные структуры, наблюдаемые в «промежуточных» системах $M\text{CrS}_2$ (M=Cu, Au, Ag, Na). В частности, этот параметр может быть причиной возникновения несоизмеримых магнитных структур для M=Cu, Na, или соизмеримых двойных цепочек для M=Ag, Au.

Перейдем к обсуждению результатов расчетов HT фаз соединений AgCrS₂ и AuCrS₂. По сравнению с другими соединениями в данных системах возникает дополнительное усложнение: благодаря моноклинному искажению в них появляются три пары неэквивалентных ближайших соседних связи (J_{1x}, J_{1y}) , (J_{2x}, J_{2y}) , и (J_{3x}, J_{3y}) , см. рис. 2.4.

Упорядочение двойных АФМ цепочек в плоскости *ab* аннулирует эффект от параметров J_{1x} и J_{2y} . Для того, чтобы прояснить, какие из оставшихся обменных параметров наиболее значимы для стабилизации структуры двойных

Таблица 2.4 — Обменные константы в LSDA приближении (в мэ
B) для HT фаз ${\rm AgCrS}_2$ и ${\rm AuCrS}_2.$

M	J_{1x}	J_{1y}	J_{2x}	J_{2y}	J_{3x}	J_{3y}	J_{zx}	J_{zy}
Au	5.14	2.69	0.70	0.57	3.19	3.24	1.85	1.32
Ag	1.12	-1.36	-0.30	-0.23	2.54	2.62	1.09	0.62

цепочек (а именно: ферромагнитная связь между первыми соседями J_{1y} , параметр антиферромагнитного суперобменного взаимодействия между вторыми соседями J_{2x} , параметр антиферромагнитного взаимодействия между третьими соседями J_{3y} , и параметр межплоскостной антиферромагнитной связи J_z), была рассчитана энергия разных конфигураций спиновых моментов Cr и получены соответствующие значения обменных констант. Результаты приведены в таб. 2.4. Можно сделать вывод о том, что моноклинное искажение стабилизирует структуру двойных АФМ цепочек с сильным подавлением АФМ составляющей J_{1y} вдоль ферромагнитных цепочек Cr.

Также необходимо прокомментировать значения обменных констант для AuCrS₂ представленные в таб. 2.3 и 2.4. Эти значения отклоняются от закономерностей, полученных в других системах данной серии. Отношение важных обменных констант J_1 и J_3 для AuCrS₂ соответствует наблюдаемой экспериментально структуре двойных AΦM цепочек. При этом абсолютные значения обменных интегралов для данной системы примерно в 2 раза больше, чем можно было бы ожидать в сравнении с другими материалами всего класса систем. Полного объяснения этой разницы на данный момент нет. Возможная причина может быть в том, что AuCrS₂ имеет структуру делафоссита с межплоскостными ионами Au⁺ в линейной координации [93]. Возможно, что причина возникновения увеличенных значений обменов в этой системе как-то связана с кристаллической структурой. Этот вопрос не разрешен в данной работе и требует дальнейшего изучения.



Рисунок 2.7 — Различные парциальные вклады в обменное взаимодействие между ближайшими соседями в соединениях серии *M*CrS₂. Наполовину заполненные 3*d* орбитали Cr помечены розовым цветом, полностью заполненные (или пустые) — красным.

2.1.6 Парциальные вклады в обменные интегралы

Расчеты, представленные выше, воспроизвели наблюдаемые типы магнитного упорядочения в плоскости Cr в MCrS₂ (120° для M = Li, двойные цепочки для M = Ag, Au, Φ M слои для M = K). Полученные значения обменных констант (см. таб. 2.3) позволяют объяснить формирование разных магнитных упорядочений.

Так, для самого маленького M-иона — лития параметр обменного взаимодействия между первыми соседями J_1 самый большой и антиферромагнитный; скорее всего, он ответственен за наблюдаемое антиферромагнитное (120°) упорядочение в LiCrS₂. С увеличением расстояния Cr–Cr и угла Cr–S–Cr (Li \rightarrow Cu \rightarrow Au \rightarrow Ag \rightarrow Na \rightarrow K) значение J_1 уменьшается и далее меняет знак, становясь ферромагнитным для M=Ag, К. Одновременно антиферромагнитные параметры обменного взаимодействия между третьими соседями J_3 остаются относительно большими, и начинают играть важную роль для промежуточных соединений (Ag/Au)CrS₂, что является одной из причин упорядочения в виде двойных AФM цепочек. Кроме того, большое ФМ обменное взаимодействие между ближайшими соседями J_1 для большого M–иона кальция определяет ферромагнитное упорядочение в плоскости Cr в KCrS₂. Рассмотрим различные парциальные вклады в полное обменное взаимодействие между ионами Cr, находящимися в плоскости CrS₂. Соседние октаэдры CrS₆ соединены через общее ребро. Прежде всего в такой геометрии возможно прямое перекрытие между t_{2g} орбиталями соседних ионов Cr, см. рис. 2.7(а). Если обозначить через t_{dd} интеграл перескока между двумя d орбиталями, а через U_{dd} — кулоновское взаимодействие на узле переходного металла, то такое перекрытие даст большой АФМ вклад в полное обменное взаимодействие:

$$J_a \sim \frac{t_{dd}^2}{U_{dd}},\tag{2.9}$$

который однако сильно уменьшается при увеличении расстояния Cr-Cr.

Помимо прямого, существует и суперобменное взаимодействие, см. рис. 2.7(б) и 2.7(в). Процесс из рис. 2.7(б) (виртуальный перескок t_{2g} электронов через одну и ту же *p* орбиталь лиганда), дает большой АФМ вклад:

$$J_b \sim \frac{t_{pd\pi}^4}{\Delta^2} \left(\frac{1}{\Delta} + \frac{1}{U_{dd}} \right), \qquad (2.10)$$

где Δ — это энергия зарядового переноса (т.е. энергия перехода $\operatorname{Cr}^{3+}(d^3)\operatorname{S}^{2-}(3p^6)$ $\rightarrow \operatorname{Cr}^{2+}(d^4)\operatorname{S}^{-}(3p^5)$). Из рис. 2.7(б) видно, что этот процесс не зависит от изменения угла Cr–S–Cr, а значение интеграла перескока $t_{pd\pi}$ между p– и d орбиталями определяется только расстоянием Cr–S, которое примерно одинаково для всей серии $M\operatorname{CrS}_2$.

Процесс из рис. 2.7(в) (пути между t_{2g} орбиталями через разные p орбитали S) приводит к ФМ обменному взаимодействию, которое, однако, обычно слабее двух предыдущих вкладов:

$$J_c \sim -\frac{t_{pd\pi}^4}{\Delta^3} \times \frac{9J_{H,S}}{\Delta}.$$
 (2.11)

Здесь $J_{H,S}$ — внутриатомная обменная энергия на сере. Абсолютная величина J_c понижается с уменьшением угла Cr-S-Cr.

Кроме парциальных вкладов, связанных с перескоками электронов между t_{2g} орбиталями, существует обменный путь, при котором виртуальный перескок электрона осуществляется из заполненной t_{2g} -оболочки одного иона Cr в пустую e_g оболочку другого, см. рис. 2.7(г). Этот процесс также дает ФМ вклад,

$$J_d \sim -\frac{t_{pd\sigma}^2 t_{pd\pi}^2}{\Delta^2 U_{dd}} \times \frac{3J_H}{U_{dd}} - \frac{t_{pd\sigma}^2 t_{pd\pi}^2}{\Delta^3} \times \frac{3J_H}{\Delta}, \qquad (2.12)$$

где первый член соответствует процессу на рис. 2.7(г') (эффективный перенос электрона с одного Cr на другой через S), и второй член — процессу на рис. 2.7(г'') (перенос двух 3*p*—электронов серы на «правый» и «левый» ионы Cr). Несмотря на присутствие небольших множителей $\frac{J_H}{U_{dd}}$ или $\frac{J_H}{\Delta}$, ферромагнитная добавка (2.12) сопоставима с (2.9) (обычно $t_{pd\sigma} \sim \sqrt{2}t_{pd\pi}$).

В отличие от других электронных конфигураций случай $t_{2g}^{3}(Cr^{3+})$ характеризуется максимальным выигрышем во внутриатомной хундовской энергии. Именно этот фактор приводит к появлению множителя $3J_H$ в (2.12), который значительно усиливает ФМ вклад в J_1 . Таким образом, в рассматриваемом случае, благодаря специфичному заполнению электронами 3d-оболочки Cr^{3+} , эта составляющая может оказать существенное влияние и может даже начать доминировать, если другие конкурирующие вклады малы. Это происходит в KCrS₂, где прямое обменное взаимодействие, описываемое выражением (2.9), подавляется из-за большого размера K⁺ и соответствующего увеличения расстояния Cr-Cr.

На рис. 2.8 схематически показано, как меняются разные составляющие обменного параметра J_1 между ближайшими соседями Cr в зависимости от расстояния Cr–Cr в ряду Li \rightarrow Cu \rightarrow Au \rightarrow Ag \rightarrow Na \rightarrow K.

Для того, чтобы объяснить образование структуры двойных цепочек в AuCrS₂ и AgCrS₂, нужно также включить в рассмотрение обменное взаимодействие между следующими соседями. Как уже обсуждалось ранее (см. таб. 2.3), обменные константы между вторыми соседями всегда малы, и тип магнитного упорядочения в основном состоянии определяется соотношением параметров J_1 и J_3 . На рис. 2.9 обменный путь между третьими соседями (J_3) соединяет наполовину заполненные t_{2g} орбитали Cr₁ и Cr₃ через два иона серы S₁ и S₂ (с их относительно большими p орбиталями) за счет перекрытия между p орбита-



Рисунок 2.8 — Схематическая зависимость различных вкладов параметра J_1 между ближайшими соседними Cr-Cr.



Рисунок 2.9 — Возможные обменные пути дающие вклад в антиферромагнитный обмен между соседними Cr в третьей координационной сфере J₃.

лями с помощью виртуального перескока через пустую e_g орбиталь $(x^2 - y^2)$ в Cr₂.

В данной геометрии обменная связь между третьими соседями J_3 оказывается существенно сильнее, чем J_2 , и в результате именно она стабилизирует структуру двойных цепочек в "промежуточных" системах AgCrS₂ и AuCrS₂, где основное взаимодействие между первыми ближайшими соседями J_1 мало из–за компенсации различных вкладов, его составляющих.

Основная тенденция, показывающая систематическое изменение обменных вкладов, особенно параметра между ближайшими соседями J_1 , см. рис. 2.8, также подтверждается модельными расчетами, для которых было выбрано соединение LiCrS₂. В данных расчетах элементарная ячейка LiCrS₂ искусственно сжималась вдоль кристаллографической оси c, но полный объем при этом сохранялся. При таких изменениях расстояние Cr–Cr и угол Cr–S–Cr в плоскости CrS₂ увеличивались, и наблюдалось такое же изменение магнитных структур, как при переходе от LiCrS₂ к (Ag, Au) и к KCrS₂. Первопринципные расчеты этой модельной системы подтвердили рассмотренную выше закономерность: с увеличением расстояния Cr–Cr сильная АФМ связь J_1 уменьшается и становится ферромагнитной.

2.1.7 Зависимость обменных констант от параметра Uв расчетах LSDA+ $\!U$

Ранее обсуждались только обменные константы, определенные с помощью подгонки кривых $E(\mathbf{q})$, рассчитанных с помощью приближения LSDA (таб. 2.3). Сопоставляя отношение J_1/J_3 из таб. 2.3 с критическими значениями, полученными из анализа J_1-J_3 модели Гейзенберга, можно сказать, что для некоторых соединений в серии MCrS₂ оцененные значения обменных параметров не совпадают с экспериментально наблюдаемыми магнитными структурами. Например, для KCrS₂ $J_1/J_3 = -2.6 > -4$ соответствует несоизмеримой спиновой спиральной структуре в плоскости *ab* вместо экспериментального ферромагнитного упорядочения.

Одна из возможных причин такого поведения — это то, что в приближении LSDA кулоновское отталкивание между локализованными 3d-электронами хрома заменяется обменным расщеплением. Параметр U_{dd} в выражениях (2.9)-(2.12) — это энергия, затрачиваемая на добавление одного электрона на незаполненную t_{2g} орбиталь со спином «вниз». В методе LSDA она регулируется обменным расщеплением, которое составляет ~ 2.4 эВ, между t_{2g} состояниями со спином «вниз» и со спином «вверх», т.е. с помощью энергии Хунда $3J_H$. В результате метод LSDA переоценивает те вклады в обменные параметры, которые содержат в знаменателе U_{dd} . Учет кулоновского отталкивания в приближении LSDA+U увеличивает разность энергий между t_{2g} состояниями Cr со спином «вниз» и со спином «вверх» на величину U_{eff} , и U_{dd} становится равным $3J_H + U_{\text{eff}}$.

Увеличение U_{eff} подавляет АФМ обмены J_a и J_b , в то время как ФМ $t_{2g}-e_g$ составляющие J и J затрагиваются гораздо меньше. Так, в соединениях, для которых приближение LSDA дает АФМ J_1 , в приближении LSDA+U значение J_1 уменьшается и даже может изменить знак. С другой стороны, АФМ связь между третьими соседями J_3 , которая образована суперобменным путем $t_{2g}-t_{2g}$ (см. Раздел 2.1.6), также постепенно уменьшается при увеличении U_{eff} .

Этот комбинированный эффект увеличения ФМ вкладов в J_1 и ослабления АФМ вклада в J_3 приводит к изменению отношения J_1/J_3 . В LSDA для KCrS₂ $J_1/J_3 = -2.6$, тогда как в случае LSDA+ $U J_1/J_3 = -4.6$ для $U_{\text{eff}} = 1$ эВ и $J_1/J_3 = -6.4$ для $U_{\text{eff}} = 2$ эВ. Таким образом, в KCrS₂ учет кулоновского отталкивания стабилизирует ФМ порядок в плоскости CrS₂. В LiCrS₂ 120°-ая структура имеет самую низкую полную энергию как в приближении LSDA, так и в LSDA+U расчетах. В других соединениях увеличение U_{eff} уменьшает отношение J_1/J_3 , а, следовательно, сдвигает положение минимумов магнитных энергий.

Так как уже в приближении LSDA во всей серии систем $M \text{CrS}_2$ в HT фазе наблюдаются экспериментальные основные состояния, то можно рассматривать только результаты в приближении LSDA. При этом можно спрогнозировать изменение той или иной магнитной конфигурации при включении в расчете параметра одноузельного кулоновского взаимодействия U.

2.2 Магнитные свойства соединения CuMnO₂

Делафоссит CuMnO₂ является распространенным природным минералом креднеритом. Кристаллическая структура CuMnO₂ представлена на рис. 2.10 и будет подробно описана ниже.

Существование ян-теллеровски активных ионов ${\rm Mn}^{3+}$ $(t_{2g}^3 e_g^1)$ в CuMnO₂



Рисунок 2.10 — Кристаллическая структура соединения $CuMnO_2$, на которой схематически показаны обменные интегралы в плоскости *ab*: J_{11} соответствует длинным связям Mn–Mn, а J_{12} – коротким связям. Ионы Mn отмечены фиолетовым цветом, ионы Cu – синим, ионы O – красным.

приводит к изменению кристаллической структуры: симметрия кристалла понижается с обычной для делафоссита ромбоэдрической (группа $R3\overline{m}$) до моноклинной (C2/m) уже при комнатной температуре. В отличие от делафосситов серии $M \text{CrS}_2$ в моноклинной структуре CuMnO₂ разные направления в треугольной плоскости *ab* становятся неэквивалентными, каждый ион Mn имеет две короткие и четыре длинные связи Mn–Mn. Такие искажения частично снимают магнитную фрустрацию в треугольной решетке.

Пусть во всех направлениях каждый ион Mn антиферромагнитно связан с другими ближайшими ионами Mn. Если АФM обменные интегралы J_{11} вдоль длинных связей Mn–Mn будут больше, чем параметры J_{12} вдоль коротких связей, то магнитная структура в треугольной плоскости будет преимущественно такой, как показано на рис. 2.11(а).

Однако, экспериментально данная магнитная конфигурация в CuMnO₂ не наблюдается, а вместо этого в области низких температур реализуется магнитное упорядочение, показанное на рис. 2.11(b). Вероятно это связанно с большой величиной параметра J_{12} Преобладание АФМ обменных интегралов J_{12} в треугольной решетке вместе с одноосной магнитной анизотропией (экспери-



Рисунок 2.11 — Возможные магнитные структуры в искаженной треугольной решетке. Черными одинарными сплошными линиями показаны короткие связи Mn–Mn, а черными двойными сплошными линиями — длинные связи Mn–Mn. Красными пунктирными линиями показано направление наиболее сильной обменной связи. а) Обменные параметры J_{11} вдоль длинных связей *больше*, чем параметры J_{12} вдоль коротких связей; b) Обменные параметры вдоль длинных связей *меньше*, чем вдоль коротких связей (экспериментально наблюдаемая структура в CuMnO₂ [7]).

ментально установлено, что векторы магнитных моментов на ионах Mn ориентируются вдоль длинной связи Mn–O в октаэдрах MnO₆) сохраняет фрустрации в области высоких температур. С уменьшением температуры в соединении CuMnO₂ наблюдается фазовый переход II рода при $T_N = 65 K$ (симметрия понижается с моноклинной, C2/m, до триклинной, $C\overline{1}$), длинные связи Mn–Mn между AФM цепочками в треугольной решетке становятся неэквивалентными, и магнитная фрустрация снимается окончательно [7].

В связи с этим возникает вопрос, почему обменный интеграл вдоль короткой связи Mn–Mn больше, чем вдоль длинной. На первый взгляд это кажется закономерным — величина взаимодействия обратно пропорциональна расстоянию. Однако, как ранее обсуждалось в §2.1.6, в случае геометрии «общее ребро» помимо прямого обменного взаимодействия Mn–Mn, определяемого перекрытием d орбиталей ионов Mn, в системе также присутствует суперобменное взаимодействие через p орбитали лигандов. Можно ожидать, что наряду с ферроорбитальным упорядочением в CuMnO₂ (которое образуется из–за удлинения октаэдров MnO₆ вдоль одного из направлений), вклад от суперобменного взаимодействия по длинным связям Mn–(O)–Mn может быть сильнее величины прямого обменного взаимодействия J_{12} . «А priori» не ясно, почему в эксперименте не наблюдается магнитная структура, изображенная на рис. 2.11(a), возникающая в случае преобладания суперобменного взаимодействия.

Другой неожиданный результат был получен при исследовании Креднерита в нестехиометрическом случае $Cu_{1.04}Mn_{0.96}O_2$, когда часть ионов Mn в треугольной плоскости замещается ионами Cu. В работе [80] было показано, что в то время, как магнитный порядок в плоскости (и искажения, вызванные магнитострикцией) остается практически таким же, как в чистом CuMnO₂, магнитное упорядочение между плоскостями меняется на противоположное: антиферромагнитный параметр J_{inter} между соседними треугольными плоскостями для чистого CuMnO₂ должен стать ферромагнитным в случае Cu_{1.04}Mn_{0.96}O₂¹. При исследовании подобных фрустрированных слоистых систем обменное взаимодействие между слоями, как правило, не рассматривается, однако, именно оно приводит к появлению трехмерного магнитного упорядочения. В данной главе будет проведено исследование обменного взаимодействия в CuMnO₂, а также влияния степени легирования на его знак и величину.

Модельный расчет обменных интегралов в данной треугольной решетке оказывается достаточно сложным, так как требует учета большого числа различных вкладов в прямое обменное и суперобменное взаимодействия $t_{2g}-t_{2g}$, $t_{2g}-e_g$, e_g-e_g , см. например [109]. Поэтому эта задача будет решаться с помощью проведения расчетов электронной структуры в рамках теории функционала электронной плотности, в которых принимаются во внимание все обменные механизмы, а также учитывается зависимость величин обменных интегралов от расстояний Mn–Mn, Mn–O, и углов Mn–O–Mn. Это позволит сравнить отно-

¹ Здесь и далее под межплоскостным обменным взаимодействием понимается взаимодействие между ионами Mn, находящихся в соседних треугольных плоскостях, вдоль направления c = (001).

сительную стабильность различных типов магнитных упорядочений для обоих случаев $CuMnO_2$ и $Cu_{1.04}Mn_{0.96}O_2$. Система $Cu_{1.04}Mn_{0.96}O_2$ моделировалась с помощью метода сверхъячейки. Результаты качественно позволяют объяснить экспериментально наблюдаемое изменение магнитных свойств при переходе от $CuMnO_2 \kappa Cu_{1.04}Mn_{0.96}O_2$.

Результаты расчетов прежде всего подтверждают, что экспериментально наблюдаемая магнитная структура в CuMnO₂ является основным состоянием этой системы. Анализ показывает, что перекрытие между $3z^2 - r^2$ и xy орбиталями — это основной AΦM вклад в обменное взаимодействие J_{12} вдоль короткой связи. J_{12} вдоль короткой связи Mn–Mn больше J_{11} вдоль длинных связей Mn–Mn в треугольной плоскости. Межплоскостное магнитное упорядочение, полученное теоретически, также соответствует экспериментальным данным. Для нестехиометрической системы Cu_{1.04}Mn_{0.96}O₂ величины обменного взаимодействия внутри плоскости остаются прежними, а между плоскостями меняют знак на противоположный (что соответствует результатам работы [80]). Ниже будут обсуждаться механизмы изменения знака параметра обменного взаимодействия J_{inter} .

2.2.1 Кристаллическая и магнитная структуры $CuMnO_2$

Соединение CuMnO₂ кристаллизуется в слоистой структуре делафоссита с треугольными плоскостями, состоящими из ионов Mn, которые отделены друг от друга треугольными плоскостями немагнитных ионов Cu¹⁺($3d^{10}$). Ионы Mn³⁺($3d^4$, S = 2) расположены в кислородных октаэдрах, которые соединены друг с другом общим ребром, см. рис. 2.10. Ионы Cu¹⁺ имеют линейную координацию и находятся точно посередине между двумя ионами кислорода, расположенными в двух соседних плоскостях MnO₂.

Как правило, кристаллическая структура делафоссита имеет в ВТ фазе ромбоэдрическую симметрию (с регулярной треугольной решеткой магнитных ионов). Но так как ион $\mathrm{Mn}^{3+}(3d^4)$ является ян-теллеровски активным, это приводит к дополнительным искажениям и понижению симметрии. Октаэдры MnO_6 оказываются вытянутыми, при этом направление растяжения одинаково для всех октаэдров (пусть локальная ось z направлена вдоль связи Mn-O 2.2488 Å, см. таб. 2.6). Различие между длинами связи Mn-O между «вершинными» и «плоскостными» кислородами (~ 0.34 Å на одну связь) приводит к снятию вырождения в e_g -оболочке иона Mn ($3d^4$) и заполнению $3z^2 - r^2$ орбитали. Таким образом, наполовину заполненными окажутся xy, zx, zy (t_{2g} орбитали) и $3z^2 - r^2$ орбитали, а $x^2 - y^2$ орбиталь будет пустой. В треугольной плоскости Mn все наполовину заполненные $3z^2 - r^2$ орбитали направлены вдоль одной локальной оси z, и можно сказать, что в системе имеется ферро-орбитальное упорядочение. Именно это удлинение кислородных октаэдров за счет ян-теллеровских искажений кристаллической решетки понижает симметрию Cu MnO_2 уже в ВТ фазе до моноклинной (группа симметрии C2/m).

При понижении температуры до $T_N \sim 65 \ K$ в системе наблюдается структурный переход. В НТ фазе в плоскости *ab* появляется одна короткая и две длинных неэквивалентных связи Mn–Mn (с расстояниями 2.87 Å и 3.13 Å и 3.14 Å соответственно). Симметрия кристаллической решетки понижается до триклинной (группа симметрии $P\overline{1}$). Параметры кристаллической структуры CuMnO₂ приведены в таб. 2.5.

Рассмотрим два соседних треугольных слоя ионов марганца. Один слой будет сдвинут относительного другого на половину периода треугольной решетки вдоль проекции длинной связи Mn–O в октаэдре в плоскости MnO₂. В данной структуре можно выделить путь Mn–O–Cu–O–Mn, составленный из длинных связей Mn–O октаэдров MnO₆, по которому возможны виртуальные перескоки d–электронов иона Mn с одного треугольного слоя на соседний, которые вносят существенный вклад в межслоевое обменное взаимодействие, см. рис. 2.14. В настоящее время есть две экспериментальные работы [7,80], где соединение CuMnO₂ было исследовано с помощью дифракции нейтронов на порошке. Большое внимание было уделено определению кристаллической структуры в BT и

Выс. температура, C2/m				Низк. температура, Р1				
Параметры решетки								
a(Å)	5.5754(3)		a(Å)	5.5806(8)				
b(Å)	2.8847(1)		b(Å)	2.8799(4)				
c(Å)	5.8941(3)		$c(\text{\AA})$	5.8925(8)				
			$\alpha(^{\circ})$	90.18(2)				
$\beta(^{\circ})$	104.244(1)		$\beta(^{\circ})$	103.98(1)				
			$\gamma(^{\circ})$	89.81(1)				
Координаты атомов								
ИОН	x	у	Z	ИОН	x	У	Z	
Cu (2d)	0	0	0.5	Cu (1h)	0.5	0.5	0.5	
Mn (2a)	0	0	0	Mn (1a)	0	0	0	
O (4i)	0.407	0	0.179	O (2i)	0.405	0.409	0.179	

Таблица 2.5 — Параметры кристаллической структуры в ВТ и НТ фазах в CuMnO₂.

НТ фазах. Основные межатомные расстояния в CuMnO₂ для двух разных фаз приведены в таб. 2.6.

Из дифракции неупругого нейтронного рассеяния в ВТ фазе в треугольной плоскости Мп можно определить знак обменного интеграла J_{11} , который соответствует двум длинным связям 3.13 Å, и знак обменного интеграла J_{12} , который соответствует длине связи 2.88 Å, см. рис. 2.10. Обычно в случае, когда соседние октаэдры имеют общее ребро, суперобменное взаимодействие через ионы кислорода даже сильнее, чем прямое обменное взаимодействие J_{12} . Интегралы J_{11} и J_{12} должны быть антиферромагнитными из–за того, что определяются взаимодействием наполовину заполненных t_{2g} орбиталей (перекрытием t_{2g} орбиталей через p орбитали ионов О или прямым перекрытием этих орбиталей). Значение обменных интегралов J_{11} и J_{12} из экспериментальных оценок

BT-	фаза	НТ-фаза		
$\mathrm{Cu}-\mathrm{O}(\mathrm{\AA})$	$1.8347(2)(\times 2)$	$\mathrm{Cu}-\mathrm{O}(\mathrm{\AA})$	$1.8347(2)(\times 2)$	
$Mn - O_{pl}(A)$	$1.9308(2)(\times 4)$	${ m Mn}-{ m O}_{pl}({ m \AA})$	$1.9212(9)(\times 2)$	
Mn – $O_{ap}(Å)$ 2.2567(3)(×2)		${ m Mn}-{ m O}_{pl}({ m \AA})$	$1.9367(9)(\times 2)$	
		${ m Mn}-{ m O}_{ap}({ m \AA})$	$2.2488(2)(\times 2)$	
$Mn - Mn(m \AA)$	2.8848(3)	${ m Mn}-{ m Mn}({ m \AA})$	2.8809(1)	
$Mn - Mn(m \AA)$	$3.1388(3)(\times 2)$	${ m Mn}-{ m Mn}({ m \AA})$	3.1314(1)	
		${ m Mn}-{ m Mn}({ m \AA})$	3.1276(1)	

Таблица 2.6 — Длины связи в ВТ и НТ фазах в CuMnO₂.

соответствуют парамагнитной магнитной структуре в ВТ фазе.

В работе [8] было показано, что антиферромагнитное упорядочение, полученное ниже $T_N = 65 \ K$, определяется вектором $\mathbf{q} = \left(-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)$. Оно характеризуется появлением ферромагнитных цепочек вдоль самой длинной связи Mn–Mn 3.14 Å в плоскости MnO₂, соединенных с соседними цепочками антиферромагнитно. Все магнитные моменты ионов Mn расположены в плоскости MnO₂. Структурные искажения в HT фазе появляются только в этой плоскости, параметр *c* практически не изменяется.

2.2.2 Параметры расчетов

Расчеты электронной структуры были проведены методом псевдопотенциалов в программе Quantum Espresso [20] на основе теории функционала электронной плотности. Для ионов Cu, Mn и O были использованы ультрамягкие псевдопотенциалы. Пороговое значение энергии отсечки для этих потенциалов было выбрано равным $E_{cutoff} = 40$ Ридбергов.

Сильные электронные корреляции были учтены на узлах Mn с помощью приближения GGA+U [110] с параметром кулоновского отталкивания U = 5 эВ

и внутриатомным параметром Хунда $J_H = 0.9$ эВ для Мп. Интегрирование в ходе итеративного самосогласования проводилось по 256 k-точкам по всей зоне Бриллюэна без использования операций симметрии, что позволяло системе устанавливать любой орбитальный порядок в ходе расчета. В расчете был использован обменно-корреляционный не релятивистский функционал Пердью—Бурке—Эрзенхофа (PBE).

Для того, чтобы оценить параметры обменного взаимодействия внутри треугольных слоев MnO₂ и интеграл обменного взаимодействия J_{inter} между ними, были рассчитаны полные энергии для разных магнитных конфигураций и использована модель Гейзенберга в виде (2.1). В ходе оценки параметров обменного взаимодействия внутри плоскости MnO₂ предполагалось, что константа обменного взаимодействия J_{inter} пренебрежимо мала.

Структурные параметры, использованные в расчетах (см. таб. 2.5), были взяты из экспериментальных работ [7,8,80].

2.2.3 Электронная структура и расчет обменных параметров в CuMnO₂

Первопринципные расчеты для стехиометрического соединения CuMnO₂ были выполнены для структур в ВТ и НТ фазах. Эффективный магнитный момент на Mn³⁺(d^4) равен ~ 3.7 μ_B в обеих фазах. Заселенность d-состояний на ионах Мп и Cu в ВТ фазе равна 4.95 и 9.78 электронов соответственно, d-оболочка ионов меди почти полностью заполнена. В ВТ фазе CuMnO₂ является металлом, в НТ фазе открывается щель $E_g = 0.2$ эВ. Расчеты полных энергий различных магнитных конфигураций показывают, что система имеет основное состояние с ФМ цепочками в слое MnO₂, соединенными антиферромагнитно вдоль короткой связи Mn-Mn, и с антиферромагнитным упорядочением вдоль кристаллографической оси c, что согласуется с экспериментом [7].

Парциальные плотности состояний, нормированные на один атом, приведены на рис. 2.12. Из графика видно, что 3*d*-состояния марганца ниже и шире,


Рисунок 2.12 — Парциальные плотности состояний, полученные в GGA+U расчете для стехиометрического CuMnO₂ в магнитной конфигурации AΦM-2. Положительные (отрицательные) значения соответствуют состоянием со спином «вверх» и со спином «вниз» соответственно. Уровень Ферми находится в нуле.

чем более близкие к уровню Ферми 3d-состояния меди. Также между состояниями Mn-3d и O-2p наблюдается существенная гибридизация. Из-за эффекта гибридизации заселенность 3d оболочки иона марганца чуть больше, чем номинальная (4.9 вместо ожидаемых 4 электронов на Mn³⁺), но эффективный спиновый момент соответствует конфигурации d^4 (3.7 μ_B).

Так как замещение Mn^{3+} на Cu^{2+} происходит равномерно, и точные позиции ионов при замещении не известны, то моделирование $Cu_{1.04}Mn_{0.96}O_2$ проводилось с помощью изменения числа электронов: легированием с x = 0.078 (что соответствует добавлению 0.6 дырки в рассматриваемую сверхъячейку). Результаты расчета показывают, что заселенности ионов d-оболочек Mn и Cu при добавлении 0.6 дырки практически не отличаются от соответствующих заселенностей в стехиометрическом расчете. На $Cu^{1+}(d^{10})$ появляется малый магнитный момент — 0.13 μ_B , но заселенность 9.75 соответствует немагнитной меди Cu^{1+} . Магнитный момент иона Mn в треугольной плоскости равен 3.7 μ_B , а заселенность d-оболочки на Mn — 4.93 электрона. Значение магнитного момента

практически идентично случаю стехиометрической системы CuMnO₂. Энергетическая щель в расчете Cu_{1.078}Mn_{0.922}O₂ меньше чем в CuMnO₂: $E_g = 0.1$ эВ.

В сверхъячейке с четырьмя атомами Mn были рассчитаны полные энергии трех магнитных конфигураций: ферромагнитная (Φ M), антиферромагнитная с ферромагнитными линиями Mn вдоль короткой связи Mn–Mn (A Φ M–1) и антиферромагнитная с антиферромагнитными цепочками Mn вдоль короткой связи Mn–Mn (A Φ M–2). Если пренебречь обменным параметром J_{inter} между соседними слоями Mn (этот параметр будет оценен позднее), то тогда можно рассчитать обменные параметры J_{11} и J_{12} из разности полных энергий этих конфигураций:

$$J_{11} = \frac{E_{FM} - E_{AFM-1}}{16S^2}, J_{12} = \frac{E_{FM} - E_{AFM-2}}{8S^2} - J_{11},$$
(2.13)

где S – значение спина для данной 3d-конфигурации Mn. В этой модели были получены значения $J_{11} = -1.5K$, Φ M, и $J_{12} = 16.5K$, $A\Phi$ M для стехиометрического CuMnO₂. Эти значения подтверждают экспериментальные данные о типе магнитного упорядочения в этой системе.

Далее, для того, чтобы рассчитать обменные параметры между соседними слоями MnO₂, была использована сверхъячейка с 8–ю ионами Mn (она охватывает два соседних слоя MnO₂ по 4 иона Mn в каждом слое), в которой были вычислены полные энергии двух магнитных конфигураций. Но между слоями в первом случае ионы Mn связаны ферромагнитно («первый» расчет), а во втором случае — антиферромагнитно («второй» расчет). Зная полные энергии этих двух конфигураций, можно рассчитать параметр J_{inter} , описывающий обменное взаимодействие между плоскостями:

$$J_{inter} = \frac{E_{first} - E_{second}}{16S^2}.$$
(2.14)

Для стехиометрического CuMnO₂ $J_{inter} = 0.7K$, A Φ M, а для нестехиометрической системы Cu_{1.078}Mn_{0.922}O₂ $J_{inter} = -1.6K$, Φ M, что согласуется с имеющимися экспериментальными данными [80]. Таким образом видно, что расчеты в приближении GGA+U действительно позволяют описать смену знака обменного взаимодействия в магнетике CuMnO₂.

2.2.4 Анализ констант обменного взаимодействия

Как показано на рис. 2.11, после искажения кристаллической решетки CuMnO₂, вызванного орбитальным упорядочением в плоскости MnO₂, в этой плоскости появляются две неэквивалентных связи Mn–Mn: связь, вдоль которой направлена ось b, с расстоянием 2.88 Å; и две длинные связи с расстоянием ~ 3.14 Å, которые становятся неэквивалентными в магнитоупорядоченной HT фазе. Соседние октаэдры MnO₆ имеют общее ребро, и угол Mn–O–Mn достаточно близок к 90°. В такой геометрии возможны несколько вкладов в обменное взаимодействие между первыми ближайшими соседями Mn.

Во-первых, это прямое обменное взаимодействие между d орбиталями Mn, в особенности между t_{2g} орбиталями, направленными друг на друга, как на рис. 2.13(а). Перекрытие t_{2g} орбиталей сильно зависит от расстояния Mn–Mn. Воспользуемся методом функций Грина [72] и LMTO расчетами для вычисления парциальных вкладов в обменное взаимодействие. Данные расчетов показывают, что самый большой вклад в обменный интеграл J_{12} дают виртуальные перескоки электронов между $3z^2 - r^2$ – и xz орбиталями, где xz орбиталь направлена прямо между двумя ионами Mn по короткой связи Mn–Mn, см. рис. 2.13(в). Этот вклад в 5 раз превышает вклад от прямого перекрытия xy орбиталей.

Рассмотрим один из возможных вкладов в параметр суперобменного взаимодействия J_{12} , изображенный на рис. 2.13(в) (для более детального рассмотрения, см. работу [109]). Величину данного параметра можно оценить с помощью 4-ого порядка теории возмущений, если считать, что основной вклад в него дают виртуальные перескоки между наполовину заполненными $3z^2 - r^2$ и xzорбиталями через p_z орбиталь кислорода:

$$J^{3z^2 - r^2/zx} \sim \frac{t_{pd\pi}^2 t_{pd\sigma}^2}{\Delta^2} (\frac{1}{U} + \frac{2}{2\Delta + U_{pp}}), \qquad (2.15)$$



Рисунок 2.13 — Различные процессы для обменного взаимодействия между ближайшими ионами Mn^{3+} в октаэдрах MnO_6 с общим ребром. а) Прямое перекрытие t_{2g} орбиталей; б) антиферромагнитное суперобменное взаимодействие между t_{2g} орбиталями; в) антиферромагнитное суперобменное взаимодействие наполовину заполненными t_{2g} и e_g орбиталями. Общее ребро соседних октаэдров MnO_6 помечено волнистой линией. Ионы кислорода показаны кружками.

где Δ — это энергия зарядового переноса (энергия перехода в возбужденное состояние, в нашем случае $\mathrm{Mn}^{3+}(d^4)\mathrm{O}^2$ - $(2p^6) \rightarrow \mathrm{Mn}^{2+}(d^5) \mathrm{O}^-(2p^5)$), а U_{pp} — энергия кулоновского отталкивания электронов на лиганде. Кроме того, можно ожидать, что и суперобменное взаимодействие между наполовину заполненными t_{2g} орбиталями также окажется существенно. Обменный путь для таких процессов показан на рис. 2.13(б), а соответствующий вклад в обменное взаимодействие будет иметь вид:

$$J^{yz/zx} \sim \frac{t_{pd\pi}^4}{\Delta^2} (\frac{1}{U} + \frac{1}{2\Delta + U_{pp}}).$$
(2.16)

Очевидно, что обменный параметр (2.15) будет больше, чем (2.16), так как $t_{pd\sigma} > t_{pd\pi}$. Ян-теллеровские искажения октаэдров MnO₆ с одной стороны опре-

деляют направление единственной наполовину заполненной e_g орбитали иона Mn^{3+} , а с другой — задают искажения в треугольной решетке Mn. В итоге $3z^2 - r^2$ орбиталь (направленная вдоль длинной связи Mn–O) лежит в плоскости, определяемой длинной связью Mn–Mn и общим ребром смежных октаэдров. А значит наибольшие вклады в суперобменное взаимодействие (2.15) будут «работать» именно в случае J_{11} . Таким образом, механизм увеличения обменного взаимодействия вдоль длинных связей в CuMnO₂ (а следовательно и экспериментально наблюдаемой магнитной структуры), связан с виртуальными перескоками между $3z^2 - r^2$ и zx орбиталями.

Эффективный параметр перескока электронов между e_g и t_{2g} орбиталями через кислород больше, чем перескок напрямую между t_{2g} орбиталями. Во втором случае можно было бы ожидать, что магнитный порядок был бы антиферромагнитным с двумя подрешетками в квадратной решетке, образуемой длинными связями Mn–Mn, рис. 2.11(а). Такая ситуация может действительно реализоваться в некоторых структурах, например в NaVO₂ [111] (в этом случае орбитальное упорядочение и прямое d-d обменное взаимодействие создают магнитную фрустрацию).

Также, в обменный интеграл между ближайшими соседями входят другие составляющие, например включающие электронные перескоки между наполовину заполненной орбиталью и пустой орбиталью. В соответствии с правилами Гуденафа—Канамори—Андерсона, эти процессы перескоков электронов должны давать ферромагнитный вклад, но более слабый из–за множителей $\frac{J_H}{U}$ или $\frac{J_H}{2\Delta}$.

Перейдем к описанию обменного взаимодействия между соседними слоями MnO_2 . Как было показано ранее, расчеты GGA+U воспроизводят переход от AФM межслоевого упорядочения в стехиометрическом CuMnO₂ к ФМ в нестехиометрической структуре. Можно предположить, что основной вклад в обменное взаимодействие между соседними слоями MnO_2 связан с процессами, показанными на рис. 2.14.



Рисунок 2.14 — а) Сильнейший обменный путь для межплоскостной антиферромагнитной связи (с включенными в нее наполовину заполненными e_g орбиталями.) Ионы кислорода показаны кружками, а Cu¹⁺(d^{10}) обозначены квадратами. б) Тот же обменный путь, но с ионом Mn⁴⁺ в верхнем слое; перескок должен быть в пустую e_g орбиталь, которая не имеет заливки. В соответствии с правилами Гуденафа—Канамори—Андерсона этот перескок должен давать ферромагнитный вклад в обменное взаимодействие.

Вероятно путь самого сильного обменного вклада пролегает от $3z^2 - r^2$ орбитали Mn в одном слое через соответствующие p орбитали ионов кислорода, через немагнитный ион Cu¹⁺, находящийся между двумя слоями, и потом к подобной $3z^2 - r^2$ орбитали иона Mn в следующем слое (см. рис. 2.14(а)). Этот обменный вклад — антиферромагнитный и обеспечивает антиферромагнитную связь в целом между соседними слоями MnO₂, полученную для стехиометрического CuMnO₂ [7] (отметим, что ионы, которые соединены такой связью, не принадлежат одной элементарной ячейке ²).

При замещении некоторых ионов Mn на ионы Cu в систему вводятся два

² Это объяснение не является очевидным для треугольной решетки с антиферромагнитным упорядочением в слое. Для установления антиферро– или ферромагнитного упорядочения между слоями нужно принимать во внимание ориентацию спиновых моментов ионов Mn в соответствии с элементарной ячейкой, которая включает разные слои MnO₂, соединенные вектором (001).

изменения. Первое: ионы Cu^{2+} имеют другую заселенность, и некоторые ионы на том же обменном пути через $3z^2 - r^2$ орбиталь Мп в одном слое будут соединяться с ионами Cu^{2+} в соседнем слое, для которых $3z^2 - r^2$ орбиталь будет полностью заполненной. Из–за разной орбитальной заселенности этот обменный интеграл в соответствии с правилами Гуденафа—Канамори—Андерсона должен быть ферромагнитным.

Другое следствие замещения ионов Mn^{3+} на ионы Cu^{2+} (формально трехвалентную медь Cu^{3+} получить очень трудно, и она не может сформироваться в данных условиях, что подтверждается зонными расчетами) состоит в следующем: из–за сохранения электронейтральности всего соединения один ион Mn для замещения на один ион Cu должен поменять валентность на Mn^{4+} . Эти ионы Mn^{4+} , например в верхнем соседнем слое, будут также образовывать с ионами Mn^{3+} в нижнем соседнем слое ферромагнитные связи, см. рис. 2.14(б). Кроме того, все ионы Cu^{2+} в треугольном слое, также как и каждый Mn^{4+} , будут связаны ферромагнитно с обоими слоями выше и ниже данного треугольного слоя. Таким образом, каждый дополнительный ион Cu^{2+} будет образовывать 4 межслоевые ферромагнитные связи вместо антиферромагнитных.

Вероятно, комбинация этих двух факторов приводит к изменению магнитного упорядочения между слоями Mn в нестехиометрическом креднерите с избытком Cu. Тот факт, что даже небольшое легирование медью, ~ 4% [80], достаточно для смены магнитного упорядочения, можно объяснить факторами, обсуждавшимися выше: каждый дополнительно введенный ион Cu формально может изменить 4 обменных связи на противоположные, а потому эффективное легирование равно не 4%, а ~ 12.5%.

Также могут существовать и другие сопутствующие факторы, приводящие к такому же изменению. Известно, что, например, в манганатах с колоссальным магнетосопротивлением замещение ионами Mn с другой валентностью может изменить магнитный порядок в плоскости в гораздо большем диапазоне легирования, чем можно было предположить исходя из простейших соображений [112]. Не исключено, что в соединении CuMnO₂ магнитное упорядочение вблизи ионов Cu²⁺ в плоскости *ab* также может меняться (скорее всего в окрестности Cu²⁺ будут одновременно образовываться ионы Mn⁴⁺). Взаимодействие этой измененной области в данной плоскости со следующими соседними плоскостями, где таких изменений нет, также будет противоположного знака.

2.3 Выводы

Результаты первопринципных расчетов в приближениях LSDA и LSDA +Uпозволяют объяснить интересную очередность магнитных состояний в слоистых хроматах $M \operatorname{CrS}_2$ с треугольными слоями $\operatorname{Cr}^{3+}\operatorname{S}_2$, в которых магнитное упорядочение меняется от антиферромагнитной 120° структуры в LiCrO₂ через «промежуточные» структуры двойных цепочек в $AgCrS_2$ и $AuCrS_2$ (и несоизмеримые структуры в NaCrS₂ и в CuCrS₂) к ферромагнитным слоям в KCrS₂. Такое разнообразие магнитных структур связано главным образом с конкуренцией между параметрами обменного взаимодействия J₁ и J₃. В частности, именно конкуренция между ними приводит к необычной структуре двойных антиферромагнитных цепочек в соединениях $AuCrS_2$ и $AgCrS_2$, последнее из которых является мультиферроиком (вероятно AuCrS₂ также может оказаться мультиферроиком). В данной главе было показано существование нетривиальной связи между геометрией решетки и орбитальным упорядочением, которое вызывает такое разнообразие магнитных упорядочений в похожих по структуре системах. Фрустрированная природа кристаллической решетки играет важную роль в этих явлениях.

Возможно, что и в других подобных материалах может наблюдаться такая же высокая чувствительность магнитных или каких-либо других свойств (например, сегнетоэлектрических) к электронной и кристаллической структуре соединения, что позволит исследовать их подобными приближениями. Можно предположить, что дальнейшее изучение делафосситов может дать ключ к пониманию взаимосвязи магнитоупругой связи и сегнетоэлектрических свойств в геометрически фрустрированных оксидах, сульфидах и селенидах с различными переходными металлами.

Также на основе первопринципных расчетов зонной структуры было подтверждено магнитное упорядочение в стехиометрическом Креднерите CuMnO₂ и в легированной системе Cu_{1.04}Mn_{0.96}O₂ с избытком ионов Cu. Ферро-орбитальное упорядочение, возникающее в этой системе, играет важную роль в определении параметров обменного взаимодействия и магнитной структуры. Было показано, что магнитный порядок в плоскости MnO₂ главным образом обеспечивается прямым обменным взаимодействием между t_{2g} и e_g орбиталями Mn³⁺. Обменные процессы через p орбитали ионов кислорода имеют менее значимую роль для внутриплоскостного обменного взаимодействия.

Межплоскостное обменное взаимодействие определяется наполовину заполненными e_g орбиталями ионов Mn³⁺. Замещение части ионов Mn³⁺ на ионы Cu²⁺, с соответствующим образованием ионов Mn⁴⁺, компенсирующих электронейтральность системы, приводит к изменению заполнения e_g оболочки и инверсии знака межслоевой обменной связи [80].

Полученные результаты демонстрируют важность орбитального упорядочения для магнитных фрустрированных структур. Также было показано, что подобные системы очень чувствительны даже к малым изменениям электронной структуры (как, например, малое легирование), и их физические свойства при этому могут существенно изменяться.

Полученные результаты опубликованы в работах [113] и [114].

3 Влияние орбитального упорядочения на магнитные свойства некоторых соединений переходных металлов

В данной главе представлены результаты исследования магнитных свойств трех соединений переходных металлов, в кристаллической структуре которых так или иначе можно выделить треугольные конструкции. Все рассмотренные системы с понижением температуры претерпевают сложные фазовые переходы, в низкотемпературной области они становятся диэлектриками с нетривиальным антиферромагнитным упорядочением.

С помощью первопринципных расчетов был исследован механизм формирования дальнего магнитного порядка в соединениях $Pb_3TeCo_3V_2O_{14}$, $Li_2Co(WO_4)_2$ и $Li_2Ni(WO_4)_2$. Было показано, что в рассматриваемых системах преобладает суперобменное взаимодействие. Анализ орбитального упорядочения в этих веществах позволил выявить обособленные низкоразмерные объекты с сильной обменной связью. Таким образом, орбитальные степени свободы в данных соединениях играют важную роль в формировании магнитной структуры, которая, в свою очередь, обуславливает магнитные свойства данных веществ.

3.1 Магнитные свойства соединения $Pb_3TeCo_3V_2O_{14}$

Соединение $Pb_3TeCo_3V_2O_{14}$ является одним из представителей широкого класса материалов с общей химической формулой $A_3^{2+}Te^{6+}M_3^{2+}X_2^{5+}O_{14}$ (A = Pb, Ba, Sr; M = Zn, Mg, Co, Mn, Cu, Cd; X = P, As, V). Также к этому классу относится вещество $Pb_3WZn_3P_2O_{14}$ [115], имеющее кристаллическую структуру материала $Ca_3Ga_2Ge_4O_{14}$ (группа симметрии P321 [116]) и являющееся близким аналогом открытого в 1978 году природного минерала дагганит с формулой $Pb_3TeZn_3As_2O_{14}$ (также обладающего структурой $Ca_3Ga_2Ge_4O_{14}$) [117], и ряд веществ на основе минерала $La_3Ga_5Ge_4O_{14}$, называемых лангаситами. Ранние исследования $Pb_3TeCo_3V_2O_{14}$ показали, что кристаллам группы дагганитов свойственны небольшие моноклинные искажения (из–за того, что в этих соединениях группа симметрии понижается до P121) и, вследствие этого, векторы кристаллической решетки этих систем удлиняются в несколько раз [11,118,122].

Наличие в Pb₃TeCo₃V₂O₁₄ магнитных ионов Co²⁺ дает возможность образовывать в Pb₃TeCo₃V₂O₁₄ различные магнитные конфигурации. Замещение магнитных ионов Со²⁺ другими магнитными ионами может изменять магнитные свойства материала. При этом пятивалентные ионы ванадия являются немагнитными. Также, системы этого класса соединений могут обладать сегнетоэлектрическими свойствами из-за того, что группа симметрии P121 не имеет центра инверсии. В зависимости от механизма исключения центра инверсии из симметрии кристалла в этих магнетиках могут одновременно возникать как электрическая, так и магнитная спонтанные поляризации, что позволяет в отдельных случаях классифицировать их как «собственные» или «несобственные» мультиферроики [79]. В «собственных» мультиферроиках ковалентная связь *s*-электронов двух немагнитных ионов приводит к искажениям, индуцирующим возникновение электрической поляризации [119]. Появление спонтанной электрической поляризации в «несобственных» мультиферроиках может быть побочным эффектом образования сложной магнитной структуры соединения (например, за счет эффекта магнитострикции) [121]. Оба эти механизма могут быть реализованы в лангаситах и дагганитах из-за наличия в них немагнитных ионов Pb²⁺ и из-за нетривиального магнитного поведения, наблюдаемого экспериментально.

Магнитные и структурные свойства $Pb_3TeCo_3V_2O_{14}$ активно изучались в последнее десятилетие [11, 118, 122].Считалось, что это соединение имеет элементарную ячейку с тригональной нецентросимметричной группой симметрии P321, так же, как и лангаситы. Позднее, с помощью данных рентгеновской дифракции и нейтронного рассеяния для этой системы было установлено, что кристаллическая решетка имеет моноклинную симметрию (группа симметрии P121) [118]. С уменьшением температуры в Pb₃TeCo₃V₂O₁₄ пошагово появляется антиферромагнитное упорядочение при $T_{N1} \sim 9$ К и при $T_{N2} \sim 6$ К. Оба эти перехода хорошо видны на графике температурной зависимости диэлектрической проницаемости, сигнализируя о связи между электрической и магнитной подсистемами материала. Также экспериментально было установлено, что при T_{N1} спиновые магнитные моменты в Pb₃TeCo₃V₂O₁₄ образуют несоизмеримую спиновую волну, описываемую вектором $q_1 = (0.752, 0, 0.5)$. При T_{N2} спиновая волна становится соизмеримой и соответствует вектору $q_2 = (5/6, 5/6, 1/2)$ [122]. В последующей работе были определены новые решения магнитной структуры, соответствующие векторам спиновой волны $q_1 = (1/2, 0, -1/2)$ при $T_{N2} < T < T_{N1}$ и $q_2 = (1/2, 1/2, -1/2)$ при $T < T_{N1}$ [11]. Было показано, что в низкотемпературной фазе соединения класса лангаситов, содержащие ионы Те, чувствительны к внешним магнитным полям [118].

В работе [120], совместно с экспериментальной группой проф. А. Н. Васильева (МГУ им. Ломоносова), были поставлены и решены несколько задач. С помощью экспериментальных методов была установлена магнитная фазовая диаграмма $Pb_3TeCo_3V_2O_{14}$ и исследовано влияние магнитоэлектрического эффекта на физические свойства соединения. С помощью первопринципных расчетов зонной структуры была проведена оценка внутри– и межплоскостных параметров обменного взаимодействия, которые определяются орбитальным упорядочением в $Pb_3TeCo_3V_2O_{14}$.

3.1.1 Кристаллическая структура $Pb_3TeCo_3V_2O_{14}$

Кристаллическая структура Pb₃TeCo₃V₂O₁₄ показана на рис. 3.1. Тетраэдры CoO₄ и VO₄ образуют слабо искаженные слои, в которых магнитоактивные ионы Co²⁺ соединены в треугольники. Соседние с ними слои образуются десятигранниками PbO₁₀ и октаэдрами TeO₆. Ионы Pb²⁺ внутри немагнитных слоев упорядочены зигзагообразно. Элементарная моноклинная ячейка с группой



Рисунок 3.1 — Кристаллическая структура Pb₃TeCo₃V₂O₁₄.

симметрии P121 включает в себя размноженный в шесть раз равносторонний тример Co₃ субъячейки с группой симметрии P321, который к тому же становится искаженным (равнобедренным). Внутри магнитных слоев ионы кобальта Co²⁺ связаны через два иона кислорода, которые относятся к тетраэдрам VO₄ (и образуют таким образом «большие» треугольники Co₃) или через два иона кислорода, относящимися к октаэдру TeO₆ (и образуют «малые» треугольники Co₃). Путь межслоевого магнитного взаимодействия, как будет показано ниже, пролегает через октаэдры TeO₆.

3.1.2 Температурные зависимости магнитной восприимчивости и теплоемкости

Результаты экспериментальной части данного исследования более подробно представлены в работе [120].

Основное состояние и
онов Co^{2+} в тетраэдрическом лигандном окружении таково, чт
о e_g –оболочка оказывается полностью заполненной,
а t_{2g} оболочка



Рисунок 3.2 — а) Температурные зависимости величин M/B во внешнем магнитном поле в интервале 0.1 — 9 Т и dM/dB при 0.1 Т в Pb₃TeCo₃V₂O₁₄. б) Температурная зависимость теплоемкости в Pb₃TeCo₃V₂O₁₄ (незалитые кружки) и в Pb₃TeZn₃As₂O₁₄ (закрашенные кружки). Во вставках показана температурная зависимость магнитной энтропии и диэлектрической постоянной в Pb₃TeCo₃V₂O₁₄.

заполнена наполовину и формирует спиновый магнитный момент S = 3/2, без учета орбитального вырождения. Однако, низкая симметрия приводит к перемешиванию e_g и t_{2g} состояний и к увеличению орбитального магнитного момента. Степень этого смешивания зависит от величины расщепления кристаллическим полем лигандов и спин-орбитального взаимодействия, но она не изменяет основное состояние системы. При этом энергия основного состояния становится ниже, и полный магнитный момент увеличивается благодаря орбитальному магнитному моменту. С помощью анализа спектров электронного парамагнитного резонанса в работе [120] были вычислены значения поперечной и продольной компонент *g*-фактора Ландэ и проведена оценка отношения параметров поперечного и продольного обменного взаимодействия $J_c/J_{ab} = g_{\perp}/g_{\parallel} \sim 0.7$. Такая оценка определяет слабую фрустрацию в Pb₃TeCo₃V₂O₁₄.

Температурная зависимость намагниченности на единицу прикладываемого магнитного поля M/B, а также зависимость производной этой величины представлены на рис. 3.2 (а).

Разная форма пиков на кривой dM/dB указывает на то, что при T_{N1} =



Рисунок 3.3 — Магнитная фазовая диаграмма Pb₃TeCo₃V₂O₁₄, определенная с помощью измерений термодинамических величин. Фазы I и II соответствуют разным антиферромагнитно-упорядоченным состояниям, фаза IV соответствует парамагнитному состоянию.

8.9 К система претерпевает фазовый переход II рода (наблюдается λ -аномалия), а при $T_{N2} = 6.2$ К — фазовый переход I рода. Близость максимума кривой намагниченности $T^* \sim 10.5$ К и T_{N1} является индикатором того, что с изменением структуры, при понижении температуры магнитная подсистема Pb₃TeCo₃V₂O₁₄ становится низкоразмерной или сильно фрустрированной. На графике температурной зависимости теплоемкости так же видны фазовые переходы в точках T_{N1} и T_{N2} , см. рис. 3.2 (b). С помощью теории среднего поля экспериментально была проведена оценка температуры Кюри—Вейсса, $\Theta \sim -25$ К.

Используя полученные данные зависимостей M(T), M(B) и C(T), была смоделирована фазовая диаграмма Pb₃TeCo₃V₂O₁₄, которая показана на рис. 3.3. Фаза I обозначает антиферромагнитно-упорядоченное состояние с волновым вектором $q_2 = (1/2, 1/2, -1/2)$. Фаза II соответствует антиферромагнитному состоянию с волновым вектором $q_1 = (1/2, 0, -1/2)$. Фаза II переходит в фазу III с конечной намагниченностью (в скошенное антиферромагнитное или ферримагнитное состояние). Фаза III разделяет границы фазы II и фазы IV, соответствующей парамагнитному состоянию [120].

Более подробный анализ температурной зависимости магнитной воспри-

имчивости и теплоемкости представлен с работе [120].

3.1.3 Параметры расчетов

Первопринципные расчеты электронных И магнитных свойств Рb₃TeCo₃V₂O₁₄ были выполнены в приближении GGA+U [48] в рамках метода псевдопотенциалов с использованием пакета программ Quantum Espresso [20]. Обменно-корреляционный потенциал был выбран в форме, предложенной в работе [124]. Параметр одноузельного кулоновского отталкивания для ионов Со был выбран равным U = 7 эВ [125]. Параметр хундовского взаимодействия J_H был взят равным J_H = 0.9 эВ. Таким образом эффективный параметр кулоновского отталкивания равен $U_{eff} = U - J_H = 6.1$ эВ. Также, чтобы показать, что полученные результаты не зависят от малых изменений параметра U_{eff} , были выполнены расчеты с $U_{eff} = 5.6$ эВ. Энергия отсечки Ecutoff для зарядовой плотности ионов Со была выбрана равной 40 эВ. В ходе самосогласования проводилось интегрирование по 48 *k*-точкам по всей зоне Бриллюэна. Внутри– и межплоскостные интегралы обменного взаимодействия были вычислены с помощью подгонки разностей значений полных энергий нескольких магнитных конфигураций соединения Pb₃TeCo₃V₂O₁₄ (см. рис. 3.4 (б)) к модели Гейзенберга (2.1). Для расчета была использована сверхъячейка, включающая в себя 12 ионов Со. Параметры кристаллической решетки и атомные позиции были взяты из работы [122]. Элементарная ячейка, соответствующая кристаллической структуре, которая представлена в работе [11], содержит 138 атомов. Она является слишком большой для расчетов интегралов обменного взаимодействия, так как ее необходимо как минимум удвоить для расчета параметров Ј вдоль оси с.



Рисунок 3.4 — а) Полные и парциальные плотности состояний Pb₃TeCo₃V₂O₁₄ в приближении GGA+U для конфигурации «AFM–1». Уровень Ферми находится в нуле. б) Магнитные конфигурации, используемые в первопинципных расчетах для оценки параметров обменного взаимодействия. «Малые» треугольники Со показаны серым цветом.

3.1.4 Электронная структура и параметры обменного взаимодействия в Pb₃TeCo₃V₂O₁₄

Полные и парциальные плотности электронных состояний (ПЭС) для соединения $Pb_3TeCo_3V_2O_{14}$ представлены на рис. 3.4 (а). В приближении GGA+U данная система является диэлектриком с шириной запрещенной щели ~ 2 эВ. Валентная зона преимущественно сформирована 2*p* состояниями О и 3*d* состояниями Со. Также из–за сильной гибридизации с *p*–состояниями кислорода ниже уровня Ферми можно наблюдать 3*d* состояния V. Данный эффект гибридизации хорошо заметен в случаях, когда магнитные ионы обладают высокой валентностью, например, как V⁵⁺.

Спиновый магнитный момент на ионах V не наблюдается, в то время как на ионах Co oн paвен ~ 2.6 μ_B . Это соответствует степени окисления 2+ для ионов Co с электронной конфигурацией $3d^7$. Отклонение значения найденного спинового магнитного момента от ожидаемого для Co^{2+} значения спинового магнитного момента 3 μ_B связано с гибридизационными эффектами. Такое отклонение наблюдается во многих оксидах переходных металлов [109, 126].

Прямой расчет интегралов обменного взаимодействия из полных энергий конфигураций, показанных на рис. 3.4 (б), в плоскости *ab* демонстрирует, что обменная связь внутри «малых» треугольников Со является ферромагнитной, параметр J_2 оказывается равным -1.4 К. Это намного больше, чем обменное взаимодействие в «больших» треугольниках Со, $J_1 = -0.2$ К. Однако, эта система не может рассматриваться в виде сетки слабо связанных «малых» треугольников, так как в ней присутствует сильная магнитная связь вдоль направления *c* между треугольниками, лежащими в соседних плоскостях Со–V. Более того, эта межслоевая связь является очень нетривиальной.

Интегралы обменного взаимодействия вдоль оси с сами по себе не являются большими, параметр J_c оказывается антиферромагнитным и равным 2.7 К. Но в данной структуре имеется сильное обменное взаимодействие вдоль диагоналей, соединяющих два «малых» треугольника из соседних слоев с треугольными конструкциями, которое описывается на рис. 3.4 (б) параметрами J_{d1} и J_{d2}. К сожалению, изначально выбранная сверхъячейка не позволяет оценить константы J_{d1} и J_{d2} по отдельности, а увеличенная по направлению c сверхъячейка, содержащая 24 иона Со (то есть всего 184 атома) является слишком большой и не может быть рассчитана. Однако из полученных результатов расчетов с имеющейся сверхъячейкой было вычислено выражение $J_{d1} + J_{d2} = 4.3$ К. Таким образом, интегралы обменного взаимодействия J_{d1} и J_{d2} являются антиферромагнитными и наибольшими по величине. Вместе с ферромагнитными параметрами J_c и J_2 они ослабляют магнитную фрустрацию в системе и устанавливают антиферромагнитное упорядочение соседних ионов Со по направлению оси с. Данные результаты хорошо согласуются с экспериментальными данными [11, 118].

Расчеты констант обменного взаимодействия также проведены для мень-



Рисунок 3.5 — Схематическое представление путей суперобменного взаимодействия для диагональных параметров обменного взаимодействия J_{d1} и J_{d2} .

шего значения параметра одноузельного кулоновского отталкивания $U_{eff} = 5.6$ eB. Было установлено, что с уменьшением значения U_{eff} на 0.5 эВ выражение $J_{d1} + J_{d2}$ и константа J_2 увеличиваются по абсолютной величине $(J_{d1} + J_{d2} = 5.3 \text{ K и } J_2 = -2.0 \text{ K})$. Такое увеличение можно ожидать для суперобменного взаимодействия. А значения интегралов обменного взаимодействия J_1 и J_c практически не меняются $(J_1 = 0.1 \text{ K и } J_c = 2.6 \text{ K})$.

Относительно большое значение обменной связи внутри «малых» треугольников Со J_2 можно объяснить малым расстоянием Со–Со (3.52 Å). Поэтому тот факт, что значения констант J_{d1} и J_{d2} вдоль диагональных связей между «малыми» треугольниками из соседних слоев Со–V сопоставимы по величине со значением интеграла J_2 , является удивительным из–за того, что соответствующие расстояния Со–Со почти в два раза больше (~ 6.29 Å).

Очевидно, что сильное обменное взаимодействие на таких расстояниях в диэлектриках может быть только за счет суперобменного взаимодействия. В Pb₃TeCo₃V₂O₁₄ вдоль рассматриваемых диагоналей располагаются атомы Te и O, которые упорядочены двумя разными способами. Вдоль одной из диагоналей

91

атом Те и два атома О формируют близкую к 180° связь, см. рис. 3.5 (а). Вдоль другой диагонали эти атомы образуют угол, близкий к 90°, см. рис. 3.5 (б). Таким образом, можно предположить, как будут пролегать пути суперобменного взаимодействия вдоль этих направлений.

В случае 180° связи суперобменное взаимодействие может установиться между двумя t_{2g} орбиталями ионов Со через 2p орбитали ионов О и одну 5p орбиталь иона Те, как показано на рис. 3.5 (а). Для случая 90° связи можно предложить более «элегантный» путь сверхобменного взаимодействия. Так как все t_{2g} орбитали ионов Со²⁺ в тетраэдрическом окружении заполнены наполовину, можно сконструировать орбиталь $a_{1g} = (d_{xy} + d_{yz} + d_{zx})/\sqrt{3}$. Такая орбиталь a_{1g} будет иметь сильное перекрытие с кислородной орбиталью $p_{\sigma} = (p_x + p_y + p_z)/\sqrt{3}$ [123]. На двух разных кислородных узлах p_{σ} орбитали из-за 90° угла О-Те-О направлены друг на друга и перекрываются, и, таким образом, путь суперобменного взаимодействия будет включать в себя две pd связи (от a_{1g} орбитали Со к p_{σ} орбитали О) и одну pp связь (между двумя p_{σ} орбиталями О), см. рис. 3.5 (b).

Наличие сильного диагонального межслоевого обменного взаимодействия в $Pb_3TeCo_3V_2O_{14}$ может быть очень важным для сегнетоэлектрических свойств этого материала. Было показано, что подобные диагональные обменные взаимодействия между треугольными слоями индуцируют спонтанную электрическую поляризацию в соединении FeRbMo₂O₈ [127]. Также стоит отметить, что сильная обменная связь между «малыми» треугольниками Со позволяет сделать заключение о том, что соединение $Pb_3TeCo_3V_2O_{14}$ может являться низкоразмерным, содержащим слабо связанные между собой одномерные объекты треугольные трубки, направленные вдоль оси *с*.

3.2 Магнитные свойства соединений ${\rm Li}_2{ m Co}({ m WO}_4)_2$ и ${ m Li}_2{ m Ni}({ m WO}_4)_2$

В существующих одномерных антиферромагнитных материалах установление дальнего магнитного порядка теоретически невозможно из–за наличия сильных квантовых флуктуаций. Однако, в природе существуют трехмерные антиферромагнетики, в структуре которых можно выделить квазиодномерные объекты (цепочки или трубки), где установление дальнего магнитного порядка возможно из–за слабой, но не нулевой обменной связи между цепочками [128–131]. В низкоразмерных магнетиках на основе ионов кобальта часто наблюдаются фазовые «спин-флоп» переходы I рода, индуцированные действием внешних магнитных полей [120,132–134]. Также одной из интересных особенностей низкоразмерных магнетиков является появление пиков намагниченности из–за квантовой природы систем с малой размерностью [135].

В некоторых системах, как в $Pb_3TeCo_3V_2O_{14}$ (она рассматривалась выше) и в $Ba_3CoNb_2O_9$, наблюдается довольно редкое явление — двойной пошаговый магнитный фазовый переход [120, 134]. Общей особенностью этих двух соединений является наличие квазиодномерных объектов в треугольной решетке ионов переходных металлов Co. На данный момент появление пошагового магнитного перехода в магнетиках на основе Co связывают, как правило, с наличием в системе одноосной анизотропии, и также считается, что одинарные магнитные переходы присутствуют в соединениях с анизотропией типа «легкая плоскость» [134, 136].

В данном параграфе представлены результаты теоретического исследования магнитных свойств систем $\text{Li}_2\text{Co}(\text{WO}_4)_2$ и $\text{Li}_2\text{Ni}(\text{WO}_4)_2$. Эти материалы изоструктурны, магнитные ионы $\text{Co}^{2+}(d^7)$ и $\text{Ni}^{2+}(d^8)$ являются соседями в периодической таблице элементов и отличаются заполнением 3d оболочки на один электрон. В соединениях $\text{Li}_2\text{Co}(\text{WO}_4)_2$ и $\text{Li}_2\text{Ni}(\text{WO}_4)_2$ с понижением температуры поочередно наблюдаются два магнитных перехода [12,13]. Оба эти магнетика обладают триклинной симметрией.

Соединение Li₂Ni(WO₄)₂ представляет особый интерес, так как ион Ni²⁺ имеет целочисленный спин (S = 1). Основное состояние одномерных цепочек целочисленных спинов (цепочек Холдейна), которое можно описать моделью Гейзенберга, имеет спиновую щель [137]. Если же спиновые магнитные моменты в цепочке не целочисленны, то спиновая щель отсутствует. Также фаза Холдейна в цепочке со спином S = 1 может быть определена как топологическая фаза сложных квантовых состояний дальнего порядка с запрещенной симметрией [142]. Такая цепочка часто описывается с помощью модели спиновой жидкости с целочисленными спинами [143], где при T = 0 K спиновые моменты остаются квантово-разупорядоченными и отделенными энергетической щелью от возбужденных состояний. Ранее в некоторых соединениях пытались выделить квазиодномерные цепочки со спиновым моментом S = 1, которым бы были присущи свойства холдейновских цепочек. Например, исследовались неорганические вещества Y2BaNiO5 и Ti2Ru2O7, а также органическое вещество $Ni(C_2H_8N_2)_2NO_2ClO_4$ (кратко обозначающееся как NENP) [130, 139–141, 144–147].

К сожалению, весьма сложно найти идеальную цепочку Холдейна экспериментально. Если в спектре магнитных возбуждений присутствует спиновая щель и квазиодномерные объекты с целочисленным спином, то обычно даже при низких температурах между этими объектами присутствует слабая обменная связь, которая приводит к установлению дальнего магнитного порядка. Например, предполагалось, что в магнетике CsNiCl₃ присутствуют холдейновские цепочки [138], но ниже $T_N \sim 4.9 \ K$ в нем был обнаружен дальний антиферромагнитный порядок [148]. В данном параграфе будет показано, что соединения Li₂Co(WO₄)₂ и Li₂Ni(WO₄)₂ можно рассматривать в виде слабо связанных между собой спиновых магнитных цепочек. В Li₂Ni(WO₄)₂ спиновая щель не наблюдается. Однако этот магнетик тоже можно отнести к классу веществ, состоящих из квазиодномерных объектов с целочисленным спином, из–за чего в



Рисунок 3.6 — а) Триклинная кристаллическая структура $\text{Li}_2\text{Co}(WO_4)_2$, октаэдры CoO_6 показаны синим цветом, пирамиды WO_5 — серым. б) Пространственное расположение параметров обменного взаимодействия (J_1 - J_5) между различными соседями ионов Со. в) Длины связи в октаэдрах CoO₆ и пирамидах WO₅, представленные в Å.

нем могут возникнуть особые свойства, связанные с квантовыми эффектами.

Работа была выполнена совместно с экспериментальной группой проф. Ф. Чоу из Национального университета Тайваня.

3.2.1 Кристаллическая структура $Li_2Co(WO_4)_2$ и $Li_2Ni(WO_4)_2$

Рассмотрим кристаллическую структуру материалов Li₂Co(WO₄)₂ и Li₂Ni(WO₄)₂ на примере первого из них (см. рис. 3.6). Кристаллическая решетка Li₂Co(WO₄)₂ может быть описана триклинной группой симметрии $P\overline{1}$ с параметрами кристаллической решетки в низко-температурной фазе a =4.90724(7) Å, b = 5.61876(8) Å, c = 5.86495(8) Å, $\alpha = 70.720(1)^{\circ}$, $\beta = 88.542(1)^{\circ}$, $\gamma = 115.110(3)^{\circ}$ [12]. Октаэдры CoO₆ соединены общей вершиной с попарно упорядоченными через общее ребро пирамидами WO₅. В пустотах располагаются ионы Li. Октаэдр CoO₆ является слабо искаженным и имеет три различные

95

длины связи Co-O: 2.047, 2.099 и 2.164 Å.

Параметры кристаллической решетки для Li₂Ni(WO₄)₂ в низко-температурной фазе слабо отличаются от параметров Li₂Co(WO₄)₂: a = 4.8793(4) Å, b = 5.57201(4) Å, c = 5.8111(3) Å, $\alpha = 70.828(2)^{\circ}$, $\beta = 88.638(9)^{\circ}$, $\gamma = 115.392(2)^{\circ}$. Соответствующие величины расстояний Ni–O в октаэдрах NiO₆ (2.0977, 2.0908 и 2.1564 Å) так же показывают, что октаэдры CoO₆ и NiO₆ одинаково искажены.

Расстояния Co–Co (Ni–Ni) вплоть до пятых ближайших соседей ионов Co (Ni) и соответствующие этим расстояниям обозначения интегралов обменного взаимодействия, которые будут использоваться далее, приведены в таб. 3.1.

Таблица 3.1 — Расстояния Со–Со (Ni–Ni) для первых пяти ближайших соседей ионов Со (Ni) в Li₂Co(WO₄)₂ и Li₂Ni(WO₄)₂, а также обозначения соответствующих интегралов обменного взаимодействия.

$\rm Li_2Co(WO_4)_2$	${\rm Li}_2{\rm Ni}({\rm WO}_4)_2$	Параметр	
Расстояние Со-Со,	Расстояние Ni–Ni,	, обменного	
Å	Å	взаимодействия	
4.907	4.880	J_1	
5.618	5.572	J_2	
5.650	5.616	J_3	
5.865	5.811	J_4	
6.648	6.599	J_5	

3.2.2 Экспериментальные данные

В соединениях Li₂Co(WO₄)₂ и Li₂Ni(WO₄)₂ с уменьшением температуры наблюдаются двойные магнитные фазовые переходы из парамагнитного в антиферромагнитное состояние с температурами переходов для Li₂Co(WO₄)₂ $T_{N1} \sim 9K$ и $T_{N2} \sim 7K$ и для Li₂Ni(WO₄)₂ $T_{N1} \sim 18K$ и $T_{N2} \sim 12K$.



Рисунок 3.7 — а) Температурная зависимость магнитной восприимчивости в Li₂Co(WO₄)₂, полученная под воздействием внешнего магнитного поля 1 *T*. Во вкладке показано поведение $\chi(T)$ и ее производной в области низких температур. б) Температурные зависимости теплоемкости и энтропии в Li₂Co(WO₄)₂.

На рис. 3.7 (а) показана температурная зависимость магнитной восприимчивости в системе Li₂Co(WO₄)₂, полученная во внешнем магнитном поле в 1 *T*. Данная кривая имеет максимум в точке $\chi_{max} \sim 11 \ K$, а в области высоких температур демонстрирует спад, похожий на кривую Кюри. На графике температурной зависимости производной $d(\chi T)/dT$ можно наблюдать малые скачки в $\chi(T)$ при $T_{N1} \sim 9K$ и $T_{N2} \sim 7K$.

Воспроизведение поведения кривой $\chi(T)$ в области высоких температур с помощью закона Кюри—Вейсса $\chi = \chi_0 + C/(T - \Theta)$ позволяет определить температуру Кюри—Вейсса $\Theta = -27$ К. Отрицательное значение параметра Θ указывает на преобладание АФМ обменного взаимодействия между ионами Co^{2+} .Также из поведения $\chi(T)$ был вычислен эффективный магнитный момент μ_{eff} на ионах Co^{2+} : $\mu_{eff} \sim 5.27 \ \mu_B$, значение которого оказалось гораздо выше ожидаемого $\sim 3.87 \ \mu_B$ для высокоспинового состояния (S = 3/2). Высокое значение μ_{eff} предполагает наличие в системе спин-орбитального взаимодействия для высокоспиновой конфигурации ионов Co^{2+} . Полученное число $\sim 5.27 \ \mu_B$ хорошо согласуется с данными исследований других материалов на основе ионов Co^{2+} [149–151]. Определяющее фрустрацию спиновых магнитных моментов от-

97



Рисунок 3.8 — а) Кривая магнитной восприимчивости как функции температуры для $Li_2Ni(WO_4)_2$ и ее производной с приложенным внешним магнитным полем 1 Т. Зеленая сплошная линия представляет аппроксимацию экспериментальных данных с помощью закона Кюри—Вейсса (исключая диамагнитную и ван-флековскую добавки) в диапазоне 100–400 К. б) Температурная зависимости теплоемкости, измеренная в нулевом внешнем магнитном поле, для $Li_2Ni(WO_4)_2$. Во вкладке показано поведение магнитной энтропии как функции температуры.

ношение $f = |\Theta|/T_{N1} \sim 3$, что говорит о наличии умеренной магнитной фрустрации в соединении Li₂Co(WO₄)₂. В Pb₃TeCo₃V₂O₁₄, рассмотренном выше, эта величина была равна $f \sim 2.8$ [120]. На рис. 3.7 (б) представлена температурная зависимость теплоемкости и магнитной энтропии для Li₂Co(WO₄)₂, на которой так же отчетливо видны магнитные фазовые переходы.

На рис. 3.8 (а) представлена кривая магнитной восприимчивости как функции температуры для Li₂Ni(WO₄)₂. Пик при ~ 20 К указывает на фазовый переход из парамагнитного состояния в антиферромагнитное состояние, однако его ширина слишком велика для обычного перехода в конфигурацию с дальним

98

магнитным порядком. На вставке графика магнитной восприимчивости представлена $\chi(T)$ в области низких температур. Видно, что в интервале [10 K, 20 K] имеется два небольших пика, а рост кривой ниже 5 K может быть результатом парамагнитной составляющей локализованных спиновых моментов у примесей и дефектов. На графике производной магнитной восприимчивости хорошо определяются два пика при $T_{N1} \sim 18$ K и $T_{N2} \sim 12$ K, которые соответствуют двум небольшим скачкам на кривой $\chi(T)$.

Данные $\chi(T)$ также можно аппроксимировать с помощью закона Кюри—Вейсса, величина температуры Кюри—Вейсса Θ при этом оказывается равной ~ -27.1 К. Экспериментальное значение эффективного магнитного момента μ_{eff} получилось равным 3.06 μ_B [12], что несколько больше ожидаемого значения в 2.83 μ_B для ионов Ni²⁺ со спиновым магнитным моментом S = 1. Данный факт свидетельствует о наличии орбитального вклада в магнитный момент, как и в Li₂Co(WO₄)₂ [151].

Рис. 3.8 (б) показывает температурную зависимость теплоемкости для $Li_2Ni(WO_4)_2$, измеренную в нулевом магнитном поле. На данном графике также хорошо видны пики, соответствующие двум фазовым переходам в антиферромагнитное состояние.

3.2.3 Параметры расчетов

Кристаллическая структура и атомные позиции для Li₂Co(WO₄)₂ и Li₂Ni(WO₄)₂ в низкотемпературной фазе, использованные в первопринципных расчетах, были взяты соответственно из работ [12] и [13]. Расчеты зонной структуры проводились с помощью метода линеаризованных «маффинтин» орбиталей [18, 19] с использованием обменно-корреляционного потенциала Барта—Хедина [98]. В расчетный базис были включены следующие состояния: W(6s, 6p, 5d), O(2s, 2p), Li(2s, 2p), а также Co(4s, 4p, 3d) для Li₂Co(WO₄)₂ и Ni(4s, 4p, 3d) для Li₂Ni(WO₄)₂. Кулоновское отталкивание 3d орбиталей Co²⁺ и Ni²⁺ учитывалось в рамках приближения LSDA+U [29]. Пара-



Рисунок 3.9 — Схематическое представление путей обменного взаимодействия, параметры которого были рассчитаны в данной работе, на примере Li₂Co(WO₄)₂. Длины связи между ионами Co указаны в Å.

метры одноузельного кулоновского отталкивания и обменного взаимодействия Хунда для этих систем были выбраны следующим образом: U(Co)=7 эВ и $J_H(\text{Co})=0.9$ эВ [120, 125], U(Ni)=8 эВ и $J_H(\text{Ni})=0.9$ эВ [152, 153]. Интегрирование в ходе самосогласования проводилось по сетке из 96 k-точек по полной зоне Бриллюэна.

Параметры обменного взаимодействия в исследуемых соединениях были рассчитаны в модели Гейзенберга, записанной по формуле (2.1), где суммирование по индексам *i* и *j* идет дважды. Для расчета J_{ij} был применен метод функций Грина, в котором J_{ij} вычисляются как вторые производные полной энергии по малым поворотам спиновых магнитных моментов, см. главу 2. Влияние спин-орбитального взаимодействия в данных расчетах не учитывалось. Чтобы получить значения интегралов обменного взаимодействия, была использована сверхъячейка, включающая в себя 8 магнитных ионов Co²⁺ (Ni²⁺).

Магнитные ионы в кристаллах Li₂Co(WO₄)₂ и Li₂Ni(WO₄)₂ образуют треугольную решетку (с расстояниями между ближайшими соседями ~ 4.90 Å, ~ 5.62 Å и ~ 5.65 Å) в плоскости *ab*. Основное состояние для этих систем представляет собой антиферромагнитную конфигурацию, в которой локальные маг-



Рисунок 3.10 — Парциальные плотности состояний для а) $Li_2Co(WO_4)_2$ и б) $Li_2Ni(WO_4)_2$.

нитные моменты упорядочены вдоль связей Co-Co (Ni-Ni) ~ 4.90 Å и ~ 5.62 Å, и вдоль оси *c* антиферромагнитно. Также можно сказать, что магнитные ионы представляют собой треугольную решетку в плоскости *bc* с расстояниями между ближайшими соседями ~ 5.62 Å, ~ 5.86 Å и ~ 6.65 Å. Другие расстояния Co–Co (Ni–Ni) гораздо длиннее, поэтому параметры обменного взаимодействия, обозначения которых указаны в таб. 3.1, были рассчитаны только вдоль расстояний, приведенных выше. Схематическое представление путей обменного взаимодействия на примере Li₂Co(WO₄)₂ показано на рис. 3.9.

3.2.4 Электронная структура и параметры обменного взаимодействия в Li₂Co(WO₄)₂ и Li₂Ni(WO₄)₂

В приближении LSDA+U соединения Li₂Co(WO₄)₂ и Li₂Ni(WO₄)₂ являются диэлектриками с величиной запрещенной щели $E_g(\text{Co}) \sim 3.5$ эВ и $E_g(\text{Ni}) \sim$ 2.7 эВ соответственно. Парциальные плотности состояний для обеих систем представлены на рис. 3.10. В обоих случаях верхняя граница валентной зоны сформирована 3d состояниями магнитных ионов и 2p состояниями кислородных лигандов, а нижняя граница зоны проводимости преимущественно имеет 3d характер. Ширина валентной зоны составляет ~ 6 эВ — 6.5 эВ. Локальные магнитные моменты на ионах оказались равными ±2.75µ_B для Co²⁺ и ±1.77µ_B

101

для Ni²⁺. Эти значения соответствуют высокоспиновому состоянию магнитных ионов с конфигурациями $3d^7$ (S = 3/2) и $3d^8$ (S = 1). Также из графиков парциальных ПЭС видно, что 2p состояния кислорода сильно гибридизованы с 3d состояниями магнитных ионов.

Рассчитанные параметры обменного взаимодействия для $Li_2Co(WO_4)_2$ и $Li_2Ni(WO_4)_2$ представлены в таб. 3.2.

Таблица 3.2 — Расстояния Со–Со (Ni–Ni) в Li₂Co(WO₄)₂ и Li₂Ni(WO₄)₂ и величины соответствующих интегралов обменного взаимодействия.

$Li_2Co(WO_4)_2$		$Li_2Ni(WO_4)_2$	
$d_{CoCo}, \text{\AA}$	J_i	$d_{Ni-Ni},$ Å	J_i
4.907	$J_1 = 0.8 \text{ K}$	4.880	$J_1 = 2.8 \text{ K}$
5.618	$J_2 = 0.5 \text{ K}$	5.572	$J_2 = 1.0 \text{ K}$
5.650	$J_3 = 1.4 \text{ K}$	5.616	$J_3 = 2.8 \text{ K}$
5.865	$J_4 = 0.6 \text{ K}$	5.811	$J_4 = 0.3 \text{ K}$
6.648	$J_5 = 3.0 \text{ K}$	6.599	$J_5 = 7.0 \text{ K}$

Принимая во внимание значения констант J_1 , J_3 и J_5 (остальные параметры пренебрежимо малы) расчетную температуру Кюри—Вейсса Θ можно оценить по формуле $\Theta = \frac{2}{3} \sum_i J_i S(S+1)$. Для $\text{Co}^{2+}(S=3/2)$ и $\text{Ni}^{2+}(S=1)$ в $\text{Li}_2\text{Co}(\text{WO}_4)_2$ и $\text{Li}_2\text{Ni}(\text{WO}_4)_2$ получаются следующие значения: $\Theta(\text{Co})=-24.8$ К и $\Theta(\text{Ni})=-33.3$ К, что хорошо согласуется с экспериментальным значением $\Theta = -27$ К для обеих систем.

Из приведенных выше данных видно, что наибольшее по величине значение обменного параметра J_5 не соответствует самым коротким расстоянием Со–Со (Ni–Ni), и примерно в два раза больше значения J_3 для кобальтовой системы. Следовательно, соединение с Co²⁺ может рассматриваться в виде слабо связанных между собой антиферромагнитных цепочек.



Рисунок 3.11 — Пути суперобменного взаимодействия для самых больших по величине интегралов a) J_5 и б) J_3 с соответствующими расстояниями M-M (M=Co,Ni) ~ 6.6 Å и ~ 5.6 Å.

Каждый октаэдр MO_6 (M=Co,Ni) в данных магнетиках вытянут вдоль одной из связей M-O, см. рис. 3.11 (a), что снимает вырождение в t_{2g} -оболочке, и одна t_{2g} орбиталь (xy в локальной системе координат, где ось z соответствует самому большому расстоянию M-O) лежит выше по энергии чем две другие. В результате, для соединения с Co xy, $3z^2 - r^2$ и $x^2 - y^2$ орбитали являются наполовину заполненными и магнитоактивными в высокоспиновой конфигурации.

Анализ парциальных вкладов в обменное взаимодействие показывает, что наибольший вклад в J_5 получается за счет перескоков электронов между $3z^2 - r^2$ орбиталями на разных узлах. Из–за структурных особенностей системы, такой большой величины обменного интеграла можно достичь только с помощью суперобменного взаимодействия через p орбитали О в паре пирамид WO₅, как показано на рис. 3.11 (а). Путь второго по величине интеграла обменного взаимодействия J_3 пролегает в плоскости треугольных конструкций магнитных ионов M и образуется за счет перекрытия $x^2 - y^2$ орбиталей ионов M с p орбиталями ионов О через через группу WO₄, как показано на рис. 3.11 (b).

В соответствии с правилами Гуденафа—Канамори—Андерсона константы обменного взаимодействия J₃ и J₅ должны быть антиферромагнитными [154, 155]. Сильное антиферромагнитное взаимодействие возникает, когда наполовину заполненные d орбитали перекрываются с немагнитным ионом под углом ~ 180°, в то время, как слабое ферромагнитное взаимодействие проявляется, когда этот угол близок к ~ 90°. Обменные константы являются небольшими по величине из–за того, что кислородные октаэдры CoO₆ изолированы друг от друга ионами Li и W. Даже рассматривая самую короткую связь M-M~ 4.9Å, сложно найти возможный путь для обменного взаимодействия с заметным перекрытием M-3d орбиталей, центрированных на разных узлах.

Кристаллическая структура $Li_2Ni(WO_4)_2$ имеет небольшие отличия от структуры Li₂Co(WO₄)₂. Они возникают из-за чуть большего ионного радиуса Co²⁺ (в высокоспиновом состоянии в октаэдрическом окружении 0.745 Å) по сравнению с радиусом Ni²⁺ (в высокоспиновом состоянии в октаэдрическом окружении 0.69 Å). В результате длина связи Ni–O меньше, чем Co–O. Этот факт может быть использован для объяснения роста параметров обменного взаимодействия в $Li_2Ni(WO_4)_2$ относительно $Li_2Co(WO_4)_2$. Однако, доминирующим в обеих системах является суперобменное взаимодействие, проходящее через О-2*p* и W-6*s* состояния. Эти орбитали являются наполовину заполненными в обоих магнетиках, что приводит к одной и той же топологии. Оба эти соединения имеют двойные магнитные фазовые переходы, и экспериментальная оценка температуры Кюри—Вейсса в разных системах одинакова: ~ -27K. С другой стороны, температуры фазовых переходов в ${\rm Li}_2{
m Ni}({
m WO}_4)_2~(\sim 18K$ и $\sim 13K)$ в два раза выше, чем в Li₂Co(WO₄)₂ (~ 9K и ~ 7K). Расчетные методики также дают в ~ 2 раза большие значения параметров обменного взаимодействия по абсолютной величине в $Li_2Ni(WO_4)_2$, чем в $Li_2Co(WO_4)_2$.

Другая интересная особенность состоит в том, что в соединении $Li_2Co(WO_4)_2$ самый большой обменный интеграл J_5 в два раза превосходит второй по величине интеграл J_3 , а J_3 , в свою очередь, в два раза больше третьего по величине параметра J_1 . Такое отношение констант позволяет рассматривать $Li_2Co(WO_4)_2$ в виде набора слабо связанных между собой одномерных цепочек, состоящих из ионов Со. В соединении $Li_2Ni(WO_4)_2$ самый сильный обменный

интеграл J_5 примерно в два раза больше интеграла J_3 , но при этом параметры J_3 и J_1 практически одинаковы. Этот факт позволяет объяснить увеличение температуры Нееля в Li₂Ni(WO₄)₂ по сравнению с Li₂Co(WO₄)₂. Полученные значения параметров обменного взаимодействия хорошо согласуются с предложенными ранее в работе [156].

3.3 Выводы

В соединении Pb₃TeCo₃V₂O₁₄ было экспериментально показано наличие фазового перехода II рода из парамагнитного состояния в антиферромагнитное состояние при $T_{N1} = 8.9$ K и последующего фазового перехода I рода при $T_{N2} = 6.3$ K, а также была предложена магнитная фазовая диаграмма. В данной главе представлены результаты первопринципных расчетов этого вещества. Было определено основное состояние системы в низкотемпературной фазе, и методом разностей полных энергий были рассчитаны параметры обменного взаимодействия. Полученная магнитная структура может быть описана в виде слабо связанных между собой одномерных объектов — треугольных колонок (или трубок), образованных ионами Co со спином S = 3/2. Соединение Pb₃TeCo₃V₂O₁₄ представляет интересный пример материала с сильным суперобменным взаимодействием. Данное исследование магнитных свойств Pb₃TeCo₃V₂O₁₄ может стать полезным для дальнейшего изучения систем в подобной кристаллической структурой и химическим составом.

Также, в данной главе представлены результаты исследований магнитных свойств соединений Li₂Co(WO₄)₂ и Li₂Ni(WO₄)₂ с помощью первопринципных расчетов. Кристаллическая структура этих веществ обладает симметрией с треугольным расположением магнитных ионов Со и Ni. Отношение $|\Theta|/T_N \sim 2-3$ указывает на наличие в этих системах умеренной магнитной фрустрации. В приближении LSDA+U было определено основное состояние этих систем, и с помощью метода функций Грина были вычислены параметры обменного взаимодействия. Было получено, что самым большим по величине является интеграл суперобменного взаимодействия между пятыми ближайшими соседями J_5 . Это связано с особенностями заполнения 3d оболочки ионов переходных металлов. Приведенные результаты опубликованы в работах [12, 13, 120] и могут быть полезны для дальнейших исследований соединений переходных металлов с подобной симметрией кристаллической структуры.

4 Магнитные свойства FeS под давлением

В настоящее время в физике твердого тела уделяется большое внимание оксидам переходных металлов, так как в них наблюдается широкий спектр разнообразных физических свойств [157]. Однако, в сульфидах, хлоридах и селенидах также встречаются нетривиальные физические явления, такие, как сверхпроводимость [158], появление отрицательной энергии зарядового переноса [159], возникновение сегнетоэлектричества [3], и многие другие.

Одним из наиболее распространенных в природе сульфидов является $Fe_{1-x}S$. Этот минерал встречается в коре планет земной группы и в метеоритных образцах, и обладает необычными магнитными свойствами. Например, стехиометрическое соединение FeS под давлением претерпевает несколько фазовых переходов [16]. Несмотря на важность понимания этих явлений, механизм фазовых переходов остается неустановленным.

При комнатной температуре и атмосферном давлении (то есть нормальных условиях) FeS кристаллизуется в структуре троилита, обозначаемой в литературе как фаза FeS—I, которая характеризуется гексагональной группой симметрии $P\overline{6}2c$ [16]. В этой структуре ионы железа сдвинуты из высокосимметричных позиций решетки NaAs и формируют треугольники Fe₃ в плоскости *ab*. При температуре выше 413*K* троилит трансформируется в идеальную структуру NiAs. Дальний магнитный порядок в FeS наблюдается вплоть до $T_N \sim 600K$, а значит, обладая структурой троилита, FeS всегда является магнитоупорядоченным. Локальные магнитные моменты, μ , при нормальных условиях $\sim 3.2\mu_B$ [16], упорядочены ферромагнитно в плоскости *ab* и антиферромагнитно вдоль оси *c* [160,161]. При P = 3.4 ГПа Троилит переходит в структуру типа MnP (обозначается как фаза FeS–II) с орторомбической группой симметрии *Pnma* [162, 163]. Величина локальных магнитных моментов на ионах Fe под давлением постепенно уменьшается на $\sim 0.07\mu_B/\Gamma\Pi$ а от фазы FeS–I к фазе FeS–III, и при 6.7 ГПа наблюдается разрушение дальнего магнитного порядка [14–16]. Этот переход сопровождается скачкообразным уменьшением объема элементарной ячейки [17] и изменением симметрии кристалла (группа симметрии становится моноклинной, $P2_1/a$). В рамках теории среднего поля из экспериментальных данных можно оценить величину эффективного момента на ионах Fe. При нормальных условиях $\mu_{eff} = 5.5\mu_B$, в то время как при 6.7 ГПа (фаза Fe–III) величина μ_{eff} составляет только $2.2\mu_B$ [164]. Дальнейшее увеличение внешнего давления приводит к фазовому переходу при ~ 40 ГПа в немагнитную металлическую фазу (FeS-IV) типа MnP [165]. В данной главе будут приведены результаты исследования фазового перехода при 6.7 ГПа.

В настоящее время существует два объяснения магнитных переходов в сульфидах $Fe_{1-x}S$ [166]. Первое основано на предположении, что 3d электроны железа являются локализованными (например, из-за сильного кулоновского взаимодействия U на узле). В фазе низкого давления ионы Fe²⁺ имеют шесть электронов на 3d оболочке, образующие высокоспиновое состояние $t_{2a}^4 e_q^2 (S=2)$. С повышением давления расщепление кристаллическим полем между t_{2q} и e_q оболочками увеличивается, и становится энергетически выгодной электронная конфигурация $t_{2q}^6 e_q^0 \ (S=0)$, соответствующая низкоспиновому состоянию. Подобное изменение наблюдается или ожидается для многих других соединений переходных металлов на основе ионов Co^{3+} , Fe^{2+} и Fe^{3+} [157, 167, 168]. Однако, имеет право на существование и другое объяснение, предполагающее постепенную металлизацию под давлением и соответствующее исчезновение локальных магнитных моментов [15, 201]. Отсутствие дальнего магнитного упорядочения в фазе высокого давления может быть следствием делокализации электронов: повышение внешнего давления приводит к уширению *d*-зоны, вследствие чего обобщенный критерий Стонера перестает выполняться.

На данный момент не установлено, какая модель — локализованных или делокализованных электронов — является наиболее корректной для описания магнитных свойств в сульфиде железа под давлением. В данной главе эта проблема решается с помощью первопринципных расчетов. В частности, было по-
лучено, что при нормальном давлении 3d электроны могут рассматриваться как локализованные и образуют высокоспиновое состояние $3d^6$ с небольшим примешиванием конфигурации $3d^7L$ (где L — лигандная дырка на узле). При высоких давлениях наблюдаются и делокализация электронов, и стабилизация низкоспинового состояния. Таким образом, природа магнитного перехода под давлением в FeS является нетривиальной и не может быть описана ни в рамках изменения спинового состояния магнитных ионов Fe, ни с помощью теории Стонера для делокализованных электронов.

4.1 Параметры расчетов

Данные о кристаллической структуре FeS при нормальном давлении и при 7.5 ГПа были взяты из работ [16] и [169] соответственно. Для исследования электронных и магнитных свойств был применен метод DFT+DMFT (см. § 1.5). Данное приближение позволяет учитывать корреляционные эффекты и принимает во внимание реальную зонную структуру вещества. Действительно, первоначальные расчеты FeS в рамках метода DFT+DMFT показали, что корреляционные эффекты в этом соединении оказывают большое влияние на спектральные свойства [200]. Часть расчетов, выполненных в рамках DFT, осуществлялась с использованием пакета программ Quantum Espresso методом псевдопотенциалов [170]. Обменно-корреляционный функционал был взят в форме, предложенной Пердью и др. [124]. Для полной зоны Бриллюэна было выбрано равномерное разбиение из 876 k-точек, граничная энергия отсечки E_{cutoff} была выбрана равной 40 эВ.

С помощью DFT расчетов был получен гамильтониан малой размерности (H_{DFT}), включающий в себя состояния Fe-3d и S-3p [70]. Элементарная ячейка в обеих фазах содержит 12 формульных единиц. Гамильтониан DFT+DMFT



Рисунок 4.1 — Кристаллическая структура FeS a) при нормальных условиях (группа симметрии P-62c) и б) при 7.5 ГПа (группа симметрии $P2_1/c$). c) Схематическое представление расщепления кристаллическим полем 3d оболочки ионов Fe при нормальных условиях. Кристаллическая структура была нарисована в пакете VESTA [171].

записывается в форме:

$$\hat{H} = \hat{H}_{\text{DFT}} - \hat{H}_{dc} + \frac{1}{2} \sum_{imm'\sigma\sigma'} U_{mm'}^{\sigma\sigma'} \hat{n}_{m\sigma,i} \hat{n}_{m'\sigma,i}, \qquad (4.1)$$

где $U_{mm'}^{\sigma\sigma'}$ — матрица кулоновского взаимодействия, $\hat{n}_{mm',i}^d$ — оператор заселенности 3d электронов, m и m' — индексы орбитальных квантовых чисел, σ и σ' — индексы спиновых квантовых чисел электронов на i—том узле. Для того, чтобы исключить повторный учет кулоновского взаимодействия для d электронов, которое уже было учтено в DFT части, была использована поправка, рассчитанная как $\hat{H}_{dc} = \tilde{U}(n_{\rm dmft} - 1/2)\hat{I}$. Здесь $n_{\rm dmft}$ — полное число коррелированных 3d электронов, полученное в ходе согласования в DFT+DMFT, \tilde{U} — усредненный параметр кулоновского взаимодействия на 3d оболочке, \hat{I} — единичный оператор.

Расчеты DFT+DMFT были выполнены в пакете программ AMULET¹, разработанным в Институте физики металлов УрО РАН. Ранее данный пакет программ использовался для изучения многих соединений переходных металлов, таких, как TiO₂, VO₂, Li₂RuO₃ и др. [172–177]. Элементы матрицы $U_{mm'}^{\sigma\sigma'}$ были получены из параметров U и J_H способом, описанным в работе [48]. Значения

110

 $^{^{1}}$ \mathcal{AMULET} http://amulet-code.org

параметров одноузельного кулоновского взаимодействия U и обменного взаимодействия Хунда J_H были приняты равными U = 6 эВ и $J_H = 0.95$ эВ [178, 179]. Решение примесной задачи в расчетах DMFT проводилось методом квантового Монте—Карло с непрерывным временем (СТ–QMC), использующим разложение по параметру гибридизации [180]. Гамильтониан, полученный в DFT части, был повернут в локальную систему координат, где блоки $\sum_{\mathbf{k}} H_{\text{DFT}}(\mathbf{k})$, описывающие взаимодействие d-d электронов, являются диагональными. В фазе нормального давления была использована экспериментальная магнитная структура FeS, где спиновые моменты упорядочены ферромагнитно в плоскости ab, и антиферромагнитно вдоль оси c [160].

4.2 Кристаллическая структура FeS и результаты GGA расчетов при нормальных условиях

Рассмотрим результаты немагнитных GGA расчетов при нормальном давлении. Парциальные плотности электронных состояний FeS показаны на рис. 4.2(a). 3p состояния лигандов серы расположены в интервале от -7 до -2 эВ относительно уровня Ферми, в то время как 3d состояния Fe располагаются в области уровня Ферми.

На рис. 4.2(б) показаны парциальные вклады от разных 3*d* орбиталей Fe в полную плотность состояний. Октаэдры FeS₆ сильно искажены в фазе нормального давления. Они содержат три короткие (2.36, 2.38 и 2.42 Å), две средние (2.51 и 2.56 Å) и одну длинную (2.72 Å) связи Fe–S. Такое пирамидоподобное окружение (с одной длинной связью Fe–S) приводит к сильному расщеплению e_g оболочки. Можно ожидать, что в данной ситуации $x^2 - y^2$ орбиталь должна лежать выше по энергии, чем $3z^2 - r^2$ орбиталь (в данной главе будет использована локальная система координат, в которой оси направлены на лиганды). Однако, в случае FeS это не так из–за того, что ионы Fe сдвинуты (на ~0.3 Å) внутри «пирамиды» FeS₅, что ослабляет гибридизацию между 3*p* орбиталями



Рисунок 4.2 — Парциальные плотности электронных состояний (ПЭС), полученные из GGA расчетов, для экспериментальной структуры при нормальном давлении (AP) и для искусственно созданной структуры при 7.5 ГПа (описанной в § 4.3.2). Уровень Ферми находится в нуле.

S и $x^2 - y^2$ орбиталью Fe. В результате этого $3z^2 - r^2$ орбиталь оказывается на ~ 0.3 эВ выше, чем $x^2 - y^2$ орбиталь (что было определено диагонализацией одноузельного гамильтониана H_{DFT}). Лежащие ниже t_{2g} состояния железа практически вырождены.

Другая важная особенность электронной структуры FeS связана с тем, что ионы Fe образуют выделенные треугольники Fe₃ в плоскости *ab*, показанные на рис. 4.1а. Октаэдры FeS₆ соединены через общее ребро и имеют две короткие $(2 \times 2.92 \text{ Å})$ и четыре длинные $(2 \times 3.67 \text{ Å} \text{ и } 2 \times 3.80 \text{ Å})$ связи. В результате на трех соседних узлах железа можно выделить t_{2g} орбитали, которые в плоскости *ab* направлены друг на друга. Это приводит к существенному перекрытию орбиталей и сильному расщеплению «связь–антисвязь» для двух из трех t_{2g} орбиталей (для одной из орбиталей это расщепление является наибольшим, ~ 1.3 эВ). На графике парциальных плотностей состояний (см. рис. 4.26) хорошо видна двухпиковая структура, указывающая на данное расщепление (зеленая и черная кривые). Такая интерпретация поведения ПЭС согласуется с оценкой параметров перескока электронов между ближайшими соседями от одной xy орбитали до другой (черная кривая), $t_{xy\to xy} \sim 0.5$ -0.6 эВ. Подобные особенности электронной структуры так же наблюдаются во многих других материалах, состоящих из октаэдров, соединенных общим ребром [157, 181, 182], и оказывают сильное влияние на магнитные свойства этих систем [183, 203].

Оба эти эффекта — прямое перекрытие t_{2g} орбиталей ионов Fe и сильные искажения октаэдров FeS₆ — приводят к ситуации, когда все пять 3d уровней занимают приблизительно одинаковый интервал энергий. Следовательно, модель, основанная на конкуренции между расщеплением кристаллическим полем, приводящим к появлению t_{2g} и e_g орбиталей, и внутриатомным (хундовским) обменным взаимодействием J_H [157] в данном случае не работает. Такая ситуация является нетривиальной, так как в большинстве соединений подобная модель хорошо подходит для описания переходов с изменением спинового состояния [157, 184]. Поэтому для описания физических свойств FeS необходимо использовать первопринципные расчеты, которые учитывают особенности, связанные как с расщеплением кристаллическим полем, так и с присутствием сильного кулоновского взаимодействия (то есть обменного взаимодействия Хунда J_H и одноузельного кулоновского взаимодействия U).

4.3 Результаты расчетов DFT+DMFT

4.3.1 Фаза нормального давления

Расчеты антиферромагнитной фазы в рамках метода DFT+DMFT при нормальных условиях показывают, что FeS является диэлектриком с малой энергетической щелью ~ 20 мэВ. При этом при расчете спектральных функций для аппроксимации кривой собственной энергии $\Sigma(i\omega_n)$ было использовано



Рисунок 4.3 — (а) Экспериментальные данные фотоэмиссии и инвертированной фотоэмиссии [186] для FeS при нормальных условиях в сравнении со спектральной функцией, полученной в методе DFT+DMFT с помощью аппроксимации Паде. Расчетные спектральные функции были нормированы в соответствии с коэффициентами поперечного сечения фотоионизации [202] с размытием 0.2 эВ. (б) Парциальные вклады от t_{2g} и e_g орбиталей 3d оболочки ионов Fe в полную спектральную функцию, разделенные спинам «вверх» и «вниз». Все графики соответствуют инвертированной температуре $\beta = 1/T=30$ эВ⁻¹.

приближение Паде́ (что в свою очередь вносит некоторую неопределенность в вычисление величины энергетической щели). Полученное значение энергетической щели согласуется с экспериментальной оценкой энергии активации (~ 40 мэВ) [185].

Сопоставление экспериментальной и расчетной кривых спектральных функций приведено на рис. 4.3. Спектральная функция, полученная в методе

DFT+DMFT, полностью воспроизводит особенности экспериментального спектра. Пик при ~ -2.4 эВ в кривой фотоэмиссии образуется за счет t_{2g}^{\uparrow} и e_{g}^{\uparrow} состояний, а пик при ~ -0.6 эВ соответствует полностью заполненной $t_{2g}^{\downarrow}(xy^{\downarrow})$

орбитали. Таким образом, анализ спектральных функций показывает, что при нормальном давлении ионы Fe в FeS находятся в высокоспиновом состоянии. Более того, эти результаты означают, что по изменению пика при ~ -0.6 эВ можно наблюдать магнитные переходы в Fe_{1-x}S и Fe_{1-x}Se, вызванные внешним давлением. Пик при ~ 1 эВ и плечо при ~ 0.4 эВ в спектрах обратной фотоэмиссии соответствуют e_q^{\downarrow} и t_{2q}^{\downarrow} состояниям.

Расчеты DFT+DMFT были выполнены как для экспериментальной антиферромагнитной (АФМ) структуры, так и в стандартном парамагнитном (ПМ) режиме, где собственные энергии $\Sigma^m(i\omega)$ усредняется для каждого направления спинового момента. Если такое усреднение не включено в расчетную схему, то в ходе согласования получается магнитное решение. Диэлектрическое состояние с малой энергетической щелью пропадает при переходе из антиферромагнитного состояния в парамагнитный режим. Усредненный магнитный момент при нормальном давлении $\sqrt{\langle m_z^2 \rangle}$ имеет практически одно и тоже значение в ПМ и АФМ состояниях: $\sqrt{\langle m_z(PM)^2 \rangle} = 3.7 \mu_B$ и $\sqrt{\langle m_z(AFM)^2 \rangle} = 3.6 \mu_B$. Можно сказать, что данные значения близки к ожидаемым значениям локального магнитного момента для ионов ${\rm Fe}^{2+}$ (d^6), находящихся в высокоспиновом состоянии (S = 2). Анализ различных электронных конфигураций, полученных при решении примесной задачи в методе DMFT, показывает, что такое высокоспиновое состояние имеет наибольшую вероятность появления, см. рис. 4.4, и, более того, следующее по значимости состояние, $3d^7$, представляет собой высокоспиновое состояние $3d^6$ с дополнительной лигандной электронной дыркой $(t_{2g}^4 e_g^3)$ S = 3/2). Такое состояние можно обозначить как $3d^7 L$, где L — лигандная дырка.

Стоит упомянуть, что при нормальных условиях в соединении FeS наблюдается антиферромагнитное упорядочение, и ионы Fe преимущественно находятся в высокоспиновом состоянии $3d^6$ (с одним электроном на наинизшей по энергии xy орбитали). Поэтому DFT расчеты, основанные на приближении локальной электронной плотности с одноузельным кулоновским взаимодействием

Рисунок 4.4 — Статистические вероятности (w_i) появления различных электронных конфигураций при нормальном давлении и при 7.5 ГПа, рассчитанные в методе DFT+DMFT в парамагнитном состоянии, $\sum_i w_i = 1$. Для фазы высокого давления представлены усредненные данные для различных кристаллографически неэквивалентных ионов Fe. Число t_{2g} (e_g) электронов железа при нормальном давлении равно 4.09 (2.38). В фазе высокого давления существуют три неэквивалентных класса Fe, соответствующие t_{2g} (e_g) заселенности равны 5.14, 4.73 и 4.42 (2.19, 2.59 и 2.54).

LDA+U, хорошо воспроизводят величину энергетической щели и экспериментальные спектры фотоэмиссии [187]. Позже будет показано, что в фазе высокого давления ионы Fe в равной степени могут иметь различные электронные конфигурации. Такие смешанные состояния не могут быть описаны методами, которые используют одноэлектронные волновые функции (например, как LDA+U).

С помощью спин-поляризованного метода DFT+DMFT (в данном случае в АФМ решении) можно оценить константы обменного взаимодействия по формуле [72, 188]:

$$J_{ij} = \frac{T}{4} Tr\left(\Delta_i^m(i\omega_n)G_{ij,\uparrow}^{mm'}(i\omega_n)\Delta_j^{m'}(i\omega_n)G_{ji,\downarrow}^{m'm}(i\omega_n)\right),\,$$

где T — температура, i, j — индексы узлов. Обменный путь пролегает через орбитали с индексами m и $m', i\omega_n$ — мацубаровские частоты, G_{ij} – соответствующие межузельные функции Грина, и $\Delta_i^m(i\omega_n)$ — обменное расщепление на узле, определяемое собственной электронной энергией $\Delta_i^m(i\omega_n) = \sum_{i,\uparrow}^m(i\omega_n) - \sum_{i,\downarrow}^m(i\omega_n)$.

В данной работе было обнаружено, что при нормальных условиях наибольшей по величине является константа обменного взаимодействия вдоль оси $c J_c = 24$ K (A Φ M). Интегралы обменного взаимодействия между двенадцатью

116

первыми ближайшими соседями Fe, лежащими в смежных плоскостях ab, получились равными $J_{nn} \sim 18$ K (A Φ M). При этом параметры обменного взаимодействия в плоскости ab малыми и ферромагнитными, $J_{ab} \sim -1$ K. Полученные значения объясняют экспериментально наблюдаемую магнитную структуру в FeS (ферромагнитные плоскости ab, составленные антиферромагнитно вдоль оси c [160,161]). Параметры обменного взаимодействия в системах с локализованными магнитными моментами могут сильно зависеть от параметра одноузельного кулоновского взаимодействия U (в простейшем приближении $J \sim 2t^2/U$ [157]). В данной работе можно оценить температуру Кюри—Вейсса $\Theta = 1040$ K (рассчитанную с помощью полученных параметров обменного взаимодействия в теории среднего поля), которая хорошо согласуется с экспериментальной оценкой $\Theta_{exp} = 1160$ K [189]. Соответственно выбранные значения U и J_H являются корректными для FeS.

4.3.2 Фаза высокого давления, Р=7.5 ГПа

Анализ магнитных свойств FeS при 7.5 ГПа показывает, что величина локального магнитного момента, усредненного по трем классам железа, падает (по сравнению с н.у.) до $\sqrt{\langle m_z^2 \rangle} = 1.9 \mu_B$, что соответствует экспериментально наблюдаемому падению величины магнитного момента под давлением [164,165]. Уменьшение магнитного момента сопровождается более равномерным распределением вероятности появления различных электронных конфигураций 3*d* состояний железа и увеличением вероятности появления состояний с малым спином. Можно отметить, что конфигурации 3*d*⁷ и 3*d*⁸ становятся более вероятными из-за увеличения гибридизации 3*d* орбиталей железа и 3*p* орбиталями серы из-за уменьшения длины связи Fe–S под давлением (что так же способствует появлению состояний $d^7 \underline{L}$ и $d^8 \underline{L}^2$).

Как обсуждалось ранее, для описания магнитных свойств соединения Fe_{1-x}S обычно используются модели или локализованных, или коллективизированных электронов. Первая из них подразумевает, что электроны локализованы

на атомных узлах, и поэтому при увеличении давления они постепенно распределяются таким образом, что система переходит в низкоспиновое состояние. В рамках зонного магнетизма можно объяснить изменение магнитных свойств FeS под давлением путем постепенного увеличения металлизации, что приводит к потере магнитных моментов. Ключевой «параметр», с помощью которого можно понять, какая из двух предложенных моделей может быть применена для описания изменения магнитных свойств FeS под давлением, должен содержать в себе информацию о степени локализации электронов (или спинов).

В методе DMFT получить пространственно-временные спиновые корреляционные функции довольно непросто. Но можно рассчитать локальную спинспиновую корреляционную функцию $\langle \hat{S}_z(0)\hat{S}_z(\tau)\rangle$ как функцию от мнимого времени τ . Если магнитные моменты на узлах локализованы, то такая корреляционная функция будет постоянной [43]:

$$\langle \hat{S}_z(0)\hat{S}_z(\tau)\rangle \sim S_z^2. \tag{4.2}$$

Это следует из теории Кюри—Вейсса, так как с помощью спиновой корреляционной функции можно выразить локальную магнитную восприимчивость: $\chi_{\rm loc} = \mu_B^2 \int_0^\beta \langle \hat{S}_z(0) \hat{S}_z(\tau) \rangle d\tau$. И наоборот, зависимость значения спиновой корреляционной функции от мнимого времени является индикатором делокализации спиновых моментов в системе. Например, в случае Ферми-жидкости:

$$\langle \hat{S}_z(0)\hat{S}_z(\tau)\rangle \sim \frac{T^2}{\sin(\tau\pi T)^2},$$
(4.3)

что справедливо для τ , относительно далеких от граничных значений 0 и β [190].

На рис. 4.5 показано поведение функций $\langle \hat{S}_z(0)\hat{S}_z(\tau)\rangle$ в FeS в фазах нормального и высокого давления. Хорошо заметно, что спиновый коррелятор при нормальных условиях лежит гораздо выше, чем коррелятор при 7.5 ГПа, что говорит о большем магнитном моменте в первом случае. В фазе высокого давления присутствуют три неэквивалентных класса ионов Fe. Значение $\langle \hat{S}_z(0)\hat{S}_z(\tau)\rangle$

Рисунок 4.5 — Зависимости локальной спиновой корреляционной функции от мнимого времени τ и от частоты ω (во вставке), рассчитанные методом DFT+DMFT в фазах нормального и высокого давления для обратной температурой $\beta = 10$ эВ⁻¹ ($T \sim 1100$ K). Черная пунктирная линия соответствует расчету модельной структуры, описанной в параграфе 4.3. В фазе нормального давления и в расчете модельной структуры присутствует один класс ионов Fe, в фазе высокого давления при P = 7.5 ГПа содержится три неэквивалентных класса ионов железа.

зависит от средней длины связи Fe–S в октаэдрах FeS₆. Это связано с увеличением расщепления кристаллическим полем $t_{2g} - e_g$ при уменьшении расстояния Fe–S, что подталкивает к переходу с изменением спинового состояния. Самая низколежащая кривая соответствует Fe3, средняя длина связи Fe–S в данном октаэдре составляет лишь $d_{\langle Fe3-S \rangle} = 2.31$ Å, в то время как для классов Fe2 и Fe1 соответственно: $d_{\langle Fe2-S \rangle} = 2.37$ Å и $d_{\langle Fe1-S \rangle} = 2.42$ Å.

Также заметно, что при нормальных условиях $\langle \hat{S}_z(0)\hat{S}_z(\tau)\rangle$ почти не зависит от мнимого времени τ , а в фазе высокого давления эта зависимость отчетливо наблюдается. Это свидетельствует о большей степени делокализации спиновых моментов при 7.5 ГПа. Более прямую оценку степени делокализации спиновых моментов можно получить из рассмотрения зависимости спиновой корреляционной функции от частоты ω , которая показана на вставке рис. 4.5. Спиновые возбуждения при нормальном давлении появляются в очень узком

Рисунок 4.6 — Зависимость мнимой части собственной энергии Σ от мацубаровских частот ($i\omega_n$) для $\beta = 30$ эВ⁻¹ при 7.5 ГПа. На графике представлены усредненные кривые для 5 различных 3*d* орбиталей трех примесей Fe, так как различия между функциями $\Sigma(i\omega_n)$ для различных орбиталей минимальны. Зависимости коррелятора $\langle \hat{S}_z(0)\hat{S}_z(\tau)\rangle$ от T^2 в точке $\tau = \beta/2$ в различных фазах представлены на вставке.

частотном интервале, что соответствует длительному времени жизни электронов на узле (полуширина на полувысоте пика возбуждения обратно пропорциональна времени жизни), что указывает на локализованную природу спинов. Однако, в фазе высокого давления наблюдается существенная дисперсия $\langle \hat{S}_z(0)\hat{S}_z(\tau) \rangle$ для всех неэквивалентных классов Fe. Такая картина распределения (см. рис. 4.4) показывает изменение поведения электронов и предполагает переход в зонный режим. Это значит, что использование «обычных» моделей, применимых, например, для перехода с изменением спинового состояния, является некорректным для описания изменения магнитных свойств FeS в зависимости от давления. Такое же заключение можно получить из анализа температурной зависимости локальной спин-спиновой корреляционной функции. Можно ожидать, что в случае металла эта зависимость будет сильной. Из уравнения (4.3) следует, что в простейшем случае Ферми-жидкости этот коррелятор в точке $\tau = \beta/2$ должен быть пропорционален T^2 . И наоборот, нельзя ожидать

Рисунок 4.7 — Спектральные функции 3d состояний железа при 7.5 ГПа и $\beta = 30$ $3B^{-1}$.

какой-либо температурной зависимости коррелятора в системе с локальными магнитными моментами. Во вставке на рис. 4.6 показывается, что в FeS кривые $\langle \hat{S}_z(0)\hat{S}_z(\beta/2)\rangle$ строго линейно зависят от T^2 в фазе высокого давления, и эта же кривая практически не зависит от температуры при нормальных условиях (там, где магнитные моменты хорошо определены при любой температуре).

Важно подчеркнуть, что, так как под давлением наблюдается делокализация магнитных моментов (тогда как при нормальных условиях моменты локализованы), то магнитные свойства FeS так же не могут быть описаны в терминах обычного зонного магнетизма, например в рамках теории Стонера. Анализ распределения электронных конфигураций, представленный на рис. 4.4, показывает, что в фазе высокого давления с почти равной вероятностью могут образовываться различные ионные конфигурации. Такое поведение нельзя описать статическими методами, такими, как LDA и LDA+U, и необходимо использование метода DMFT.

Из–за подобных флуктуаций спиновых конфигураций в фазе высокого давления при 7.5 ГПа соединение FeS в расчетах DFT+DMFT является металлом при T = 390 K (см. рис. 4.7). Можно было бы ожидать, что последующее понижение температуры или слабые изменения кристаллической структуры могут привести к появлению энергетической щели. Для иллюстрации этого факта были проведены расчеты LDA+U с такими же параметрами U и J_H , что и в методе DFT+DMFT. В этих расчетах для ФМ и АФМ конфигураций в фазе высокого давления так же получилось металлическое состояние. То есть даже подавление динамических флуктуаций не приводит к появлению диэлектрического состояния. Это говорит о том, что, возможно, кристаллическая структура FeS при P = 7.5 ГПа может в действительности быть отличной от ранее опубликованной (той, что использовалась в данных расчетах). В работе [199] устанавливается, что, в соответствии с измерениями электрического сопротивления, в FeS выше 6 ГПа открывается малая энергетическая щель. Однако, нужно очень аккуратно интерпретировать полученные данные, так как они могут содержать погрешности и нетипичны для полупроводников (измеряемое сопротивление уменьшается при повышении температуры). Такое поведение часто наблюдается при исследовании оксидов переходных металлов. Например, детальный анализ данных оптической проводимости в CaCrO₃ показывает, что это соединение является металлом, в то время как данные электрического сопротивления указывают на диэлектрическое поведение (то есть $\rho(T)$ уменьшается с температурой) [191]. В любом случае присутствие или отсутствие малой энергетической щели в спектральных функциях не должно оказывать сильного влияния на магнитные свойства FeS. Более того, при высоких давлениях мнимая часть собственной энергетической функции $\Sigma(i\omega_n)$ в данных расчетах имеет практически линейную зависимость в низкочастотной области (как показано на рис. 4.6). Отношения эффективных масс образовавшихся фермионов к массе электрона, полученные из анализа низкочастотного поведения $Im\Sigma(i\omega_n)$, равны $m^*/m \sim 1.6 - 2.2$ (в зависимости от различных неэквивалентных примесей Fe).

Различные важные структурные характеристики, которые могут вызвать магнитный переход, также изменяются под действием внешнего давления. Прежде всего, уменьшение расстояния Fe-S приводит к увеличению расщепления кристаллическим полем $t_{2g} - e_g$ (ранее было показано, что этот параметр

плохо определен в FeS) и, следовательно, может стимулировать переход с изменением спинового состояния. В свою очередь, уменьшение расстояния Fe–S под давлением увеличивает дисперсию зон, а значит электроны становятся более свободными. К этим двум факторам добавляется изменение симметрии кристалла под давлением, которое приводит к разрушению треугольной геометрии (структурных треугольников Fe₃ в плоскости *ab*).

Для того, чтобы понять, какой из этих факторов наиболее важен, были проведены расчеты DFT+DMFT для модельной структуры, которая обладает симметрией FeS при нормальной давлении, но с объемом элементарной ячейки, соответствующим давлению P = 7.5 ГПа. В данном модельном расчете 3dзоны ионов Fe уширяются на ~ 30% (см. рис. 4.2(a)). Удивительно, что в данной упрощенной модели также наблюдается падение магнитного момента на примеси железа до $\sqrt{\langle m_z^2 \rangle} = 2.0 \mu_B$. То есть равномерным уменьшением объема элементарной ячейки можно на ~ 80% описать уменьшение магнитного момента в FeS, и изменение симметрии кристалла не является важным для абсолютного значения магнитного момента. Этот механизм также может быть ответственным за уничтожение дальнего магнитного упорядочения в пирротиноподобных соединениях (Fe_{1-y}Co_y)₇X₈ (X = S, Se) с увеличенной концентрацией ионов Co [192–194].

Однако, тот факт, что равномерное сжатие может привести к подавлению локальных магнитных моментов в FeS, не говорит о том, что равномерное сжатие полностью воспроизводит делокализацию электронов в FeS. Это отчетливо видно на рис. 4.5: изменения объема недостаточно для значительного понижения локальной спиновой корреляционной функции. Более того, только изменение кристаллической структуры может образовывать разные примеси Fe с разной степенью делокализации (зависимость от мнимого времени τ различна для трех неэквивалентных классов Fe).

4.4 Выводы

В данной главе представлены результаты первопринципных расчетов соединения FeS, выполненные с помощью метода DFT+DMFT. Было получено, что из-за сильных искажений кристаллической структуры t_{2q} - и e_q -зоны практически не разделены в FeS, что не позволяет определить величину расщепления кристаллическим полем. В фазе нормального давления из-за сильной гибридизации с 3*p* состояниями серы ионы Fe находятся в высокоспиновом состоянии $3d^6$ с небольшой примесью состояния $3d^7L$. Под давлением (P = 7.5 ГПа) было получено: (1) подавление спинового магнитного момента на ионах Fe и (2) присутствие сильных динамических флуктуаций между различными ионными конфигурациями, которые нельзя описать с помощью статических методов среднего поля как LDA+U. Спиновый момент на ионах Fe в фазе высокого давления существенно уменьшается, но остается ненулевым ($\sqrt{\langle m_z^2 \rangle} = 1.9 \mu_B$). Такое поведение похоже на переход с изменением спинового состояния под давлением из-за увеличения расщепления кристаллическим полем $t_{2g} - e_g$. Однако, анализ частотной зависимости локальной спин-спиновой корреляционной функции показывает, что одновременно с уменьшением магнитного момента 3d электроны Fe становятся делокализованными. Таким образом, было установлено, что магнитный переход под давлением в FeS нельзя описать в виде изменения спинового состояния.

Изменение магнитных свойств FeS под давлением связано с изменением электронной структуры. В фазе высокого давления FeS имеет основное металлическое состояние с отношениями эффективных масс фермионов к массе электрона $m^*/m \sim 1.6 - 2.2$, а при нормальном давлении FeS является диэлектриком с хорошо определенными локальными магнитными моментами. Данное исследование открывает новые перспективы для изучения магнитных свойств не только системы FeS, но и других сульфидов и селенидов на основе Fe и Co, в которых наблюдаются подобные магнитные переходы [17,195–198].

Результаты данной главы опубликованы в статье [204].

Заключение

В настоящей диссертационной работе исследовалась природа формирования нетривиальных магнитных свойств соединений с треугольным мотивом в кристаллической решетке. Были использованы методы расчетов зонной структуры, основанные на теории функционала электронной плотности и теории динамического среднего поля. Анализы результатов для конкретных классов веществ, полученные в данной работе, не только позволяют описать их физические особенности, но также могут применяться для других систем с подобной кристаллической структурой и/или химическим составом.

- Определен механизм формирования магнитного упорядочения в слоистых хроматах MCrS₂ (где M = Li, Cu, Ag, Na, K). Основным фактором, ответственным за изменение типа магнитного упорядочения при замене иона M, является величина отношения J₁/J₃, где J₁ — параметр обменного взаимодействия в модели Гейзенберга между ионами Cr в первой координационной сфере, J₃ — в третьей координационной сфере.
- 2. Получено объяснение экспериментально наблюдаемой инверсии межслоевого магнитного упорядочения в Cu_{1-x}Mn_{1+x}O₂ при слабом изменении параметра x от 0 до 0.04. Замещение ионов Mn ионами Cu способствует разрушению антиферромагнитной связи между наполовину заполненными e_g орбиталями ионов Mn и приводит к ферромагнитному взаимодействию между треугольными слоями MnO₂.
- 3. Установлено, что в соединениях $Pb_3TeCo_3V_2O_{14}$, $Li_2Co(WO_4)_2$ и $Li_2Ni(WO_4)_2$ за счет орбитального упорядочения и сверхобменного взаимодействия образуются квазиодномерные магнитные объекты: антиферромагнитные трубки с треугольным сечением в $Pb_3TeCo_3V_2O_{14}$ и антиферромагнитные цепочки в $Li_2Co(WO_4)_2$ и $Li_2Ni(WO_4)_2$.

4. Изучено изменение магнитных свойств минерала FeS под давлением. Показано, что повышение давления одновременно вызывает и переход с изменением спинового состояния, и делокализацию 3*d* электронов ионов Fe.

Автор выражает глубокую благодарность своим научным руководителям С. В. Стрельцову и Д. И. Хомскому; сотрудникам 20го физического института Университета г. Кёльна; Института Макса Планка г. Штутгарта; лабораторий оптики металлов, рентгеновской спектроскопии и квантовой наноспинтроники Института физики металлов УрО РАН.

Список литературы

- Bramwell, S. T. Spin ice state in frustrated magnetic pyrochlore materials / S. T. Bramwell, M. J. Gringras // Science. - 2001. - Vol. 294, No. 5546. - P. 1495-1501.
- Khomskii, D. I. Electronic structure, exchange and magnetism in oxides / D. I. Khomskii // Spin Electronics, eds. M. Ziese, M. J. Thornton, Springer. — 2001. — P. 89–116.
- AgCrS₂: A spin driven ferroelectric / K. Singh, A. Maignan, C. Martin, Ch. Simon // Chemistry of Materials. - 2009. - Vol. 21, No. 21. - P. 5007-5009.
- Magnetoelastic coupling and unconventional magnetic ordering in the multiferroic triangular lattice AgCrS₂ / F. Damay, C. Martin, V. Hardy [et al.] // Physical Review B. - 2011. - Vol. 83, No. 18. - P. 184413.
- 5. ⁷Li NMR studies on the triangular lattice system LiCrO_2 / L. K. Alexander, N. Büttgen, R. Nath [et al.] // Physical Review B. 2007. Vol. 76, No. 6. P. 064429.
- van Laar, B. The Magnetic Structure of KCrS₂ / B. van Laar, F. M. R. Engelsman // Journal of Solid State Chemistry. — 1973. — Vol. 6, No. 3. — P. 384–386.
- 7. Spin-Lattice coupling induced phase transition in the S = 2 frustrated antiferromagnet CuMnO₂ / F. Damay, M. Poienar, C. Martin [et al.] // Physical Review B. -2009. - Vol. 80, No. 9. - P. 094410.
- Magnetoelastic coupling in the frustrated antiferromagnetic triangular lattice CuMnO₂ / C. Vecchini, M. Poienar, F. Damay [et al.] // Physical Review B. – 2010. – Vol. 82, No. 9. – P. 094404.
- Substitution effect on the Interplane Coupling in Crednerite: the Cu_{1.04}Mn_{0.96}O₂
 Case / M. Poienar, C. Vecchini, G. Andrè [et al.] // Chemistry of Materials. –
 2011. Vol. 23, No. 1. P. 85–94.

- 10. Spin-driven ferroelectricity in the delafossite CuFe_{1-x}Rh_xO₂ (0 ≤ x ≤ 0.15) /
 E. Pachoud, C. Martin, B. Kundys [et al.] // Journal of Solid State Chemistry.
 2010. Vol. 183, No. 2. P. 344-349.
- 11. Phase diagram and magnetic structures of the Co-bearing dugganites $Pb_3TeCo_3A_2O_{14}$ (A = V, P) / H. J. Silverstein, A. Z. Sharma, A. J. Stoller [et al.] // Journal of Physics: Condensed Matter. - 2013. - Vol. 25, No. 24. -P. 246004.
- Two-step antiferromagnetic transition and moderate triangular frustration in Li₂Co(WO₄)₂ / I. P. Muthuselvam, R. Sankar, A. V. Ushakov [et al.] // Physical Review B. - 2014. - Vol. 90, No. 17. - P. 174430.
- Successive spin orderings of tungstate-bridged Li₂Ni(WO₄)₂ of spin 1 / I.
 P. Muthuselvam, R. Sankar, A. V. Ushakov [et al.] // Journal of Physics: Condensed Matter. - 2015. - Vol. 27, No. 45. - P. 456001.
- 14. King, H. E. High-pressure phase transitions in FeS, using ⁵⁷Fe Moessbauer spectroscopy / H. E. King, D. Virgo, H. K. Mao // Carnegie Institution of Washington Yearbook. — 1978. — Vol. 77. — P. 830–834.
- 15. The effect of pressure on the electronic states of FeS and Fe_7S_8 studied by Mössbauer spectroscopy / H. Kobayashi, T. Nozue, T. Matsumura [et al.] // Journal of Physics: Condensed Matter. — 1997. — Vol. 9, No. 2. — P. 515.
- High-pressure neutron-diffraction stude of FeS / W. G. Marshall, R. J. Nelmes,
 J. S. Loveday [et al.] // Physical Review B. 2000. Vol. 61, No. 17. P.
 11201-11204.
- Pressure-induced phase transition in Fe-Se and Fe-S systems with a NiAs-type structure / T. Kamimura, M. Sato, H. Takahashi [et al.] // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. — 1992. — Vol. 104, No. 1. — P. 255–256.
- Andersen, O. K. Linear methods in band theory / O. K. Andersen // Physical Review B. - 1975. - Vol. 12, No. 8. - P. 3060-3083.
- 19. Andersen, O. K. Explicit, first-principles tight-binding theory / O. K. Andersen,

O. Jepsen // Physical Review Letters. -1984. - Vol. 53, No. 27. - P. 2571.

- 20. First-principles codes for computational crystallography in the Quantum-ESPRESSO package / S. Scandolo, P. Giannozzi, C. Cavazzoni [et al.] // Zeitschrift fuer Kristallographie - Crystalline Materials. — 2005. — Vol. 220, No. 5. — P. 574–579.
- Ramirez, A. P. Strongly geometrically frustrated magnets / A. P. Ramirez // Annual Review of Materials Science. - 1994. - Vol. 24. - P. 453-480.
- Born, M. Zur Quantentheorie der Molekeln / M. Born, R. Oppenheimer // Annalen der physik (Leipzig). - 1927. - Vol. 84, No. 20. - P. 457.
- Hubbard, J. Electron correlations in narrow energy bands / J. Hubbard // Proc. Phys. Soc. London. - 1963. - Vol. 276. - P.238-267.
- 24. Anderson, P. New approach to the theory of superexchange interaction / P. Anderson // Physical Review. 1959. Vol. 115, No. 1. P. 2–13.
- 25. Вонсовский, С. В. Магнетизм / С. В. Вонсовский // Издательство «Наука», Москва. 1971.
- 26. Hohenberg, P. Inhomogeneous electron gas / P. Hohenberg, W. Kohn // Physical Review. — 1964. — Vol. 136, No. 3. — P. 8864–8871.
- 27. Kohn, W. Self-consistent equations including exchange and correlation effects / W. Kohn, L. J. Sham // Physical Review. 1965. Vol. 140, No. 4A P. A1133–A1137.
- 28. Hartree, D. The wave mechanism of an atom with a non-coulomb central field. Part I. Theory and methods / D. Hartree // Proc. Cambridge Philos. Soc. – 1928. – Vol. 24. – P. 89–110.
- Anisimov, V. I. First-principles calculations of the electronic strucutre and spectra of strongly correlated systems: the LDA+U method / V. I. Anisimov, F. Aryasetiawan, A. I. Lichtenstein // Journal of Physics: Condensed Matter. - 1997. - Vol. 9. - P. 767.

- 30. Quantum simulations of complex many-body systems: From theory to algorithms, eds. J. Grotendorst, D. Marks and A. Muramatsu / K. Held, I. A. Nekrasov, G. Keller [et al.] // NIC Series. 2002. Vol. 10. P. 175–209.
- 31. Realistic investigations of correlated electron systems with LDA+DMFT / K. Held, I. A. Nekrasov, G. Keller [et al.] // Basic solid state physics. - 2006. -Vol. 243 No. 11. - P. 2599-2631.
- 32. Thomas, L. H. The calculation of atomic fields / L. H. Thomas // Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society. — 1927. — Vol. 23, No. 5. — P. 542–548.
- 33. Fermi, E. Eine statistische Methode zur Bestimmung einiger Eigenschaften des Atoms und ihre Anwendung auf die Theorie des periodischen Systems der Elemente / E. Fermi // Zeitschrift fuer Physik. — 1928. — Vol. 48, No. 1. — P. 73–39.
- 34. Dirac, P. A. M. Note on exchange phenomena in the Thomas atom / P. A. M. Dirac // Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society. 1930. Vol. 26, No. 3. P. 376–385.
- Levy, M. Electron densities in search of hamiltonians / M. Levy // Physical Review A. - 1982. - Vol. 26, No. 3. - P. 1200-1208.
- 36. Leib, E. Density functionals for Coulomb systems / E. leib // International Journal of Quantum Chemistry. — 1983. — Vol. 24, No. 3. — P. 243–277.
- 37. Sham, L. J. One-particle properties of an inhomogeneous interacting electron gas / L. J. Sham, W. KOhn // Physical Review. — 1966. — Vol. 145, No. 2. — P. 561–567.
- Kohn, W. Nobel Lecture: Electronic structure of matter-wave functions and density functionals / W. Kohn // Reviews of Modern Physics. — 1999. — Vol. 71, No. 5 — P. 1253–1266.
- Martin, R. M. Electronic structure: basic theory and practical methods / R. M. Martin // Cambridge University Press. - 2004.

- 40. Hedin, L. Explicit local exchange-correlation potentials / L. Hedin, B. I. Lindqvist // Journal of Physics C: Solid State Physics. 1971. Vol. 4. P. 2064–2084.
- 41. Jones, R. O. The density functional formalism, its applications and prospects / R. O. Jones, O. Gunnarsson // Reviews of Modern Physics. — 1989. — Vol. 61, No. 3. — P. 689–746.
- 42. Svane, A. Transition-metal oxides in the self-interaction corrected densityfunctional formalism / A. Svane, O. Gunnarsson // Physical Review Letters. – 1990. – Vol. 65, No. 9. – P. 1148–1151.
- 43. Georges, A. Dynamical mean-field theory of strongly correlated fermion systems and the limit of infinite dimensions / A. Georges, G. Krouth, M. W. Rozenberg // Reviews of Modern Physics. — 1996. — Vol. 68, No. 1. — P. 13–125.
- 44. Anisimov, V. I. Band theory and Mott insulators: Hubbard U instead of Stoner I / V. I. Anisimov, J. Zaanen, O. K. Andersen // Physical Review B. 1991. Vol. 44, No. 3. P. 943–954.
- 45. Anderson, P. Localized magnetic states in metals / P. Anderson // Physical Review. - 1961. - Vol. 124, No. 1. - P. 41-53.
- 46. Density Functional Theory for Fractional Particle Number: Derivative Discontinuities of the Energy / J. P. Perdew, R. G. Parr, M. Levy, L. Baldus // Physical Review Letters. — 1982. — Vol. 49, No. 23. — P. 1691–1694.
- 47. Density-functional calculation of the parameters in the Anderson model: Application to Mn in CdTe / O. Gunnarsson, O. K. Andersen, O. Jepsen, J. Zaanen // Physical Review B. - 1989. - Vol. 39, No. 3. - P. 1708-1722.
- Liechtensein, A. I. Density-Functional theory and strong interactions: orbital ordering in mott-hubbard insulators / A. I. Liechtenstein, V. I. Anisimov, J. Zaanen // Physical Review B. - 1995. - Vol. 52, No. 8. - P. R5467-R5470.
- 49. Judd, B. R. Operator techniques in atomic spectroscopy / B. R. Judd // McGraw-Hill, New York. — 1963.

- 50. 2p X-Ray Absorption of 3d transition-metal compounds: An atomic multiplet description including the crystal field / F. M. F. de Groot, J. C. Fuggle, B. T. Thole, G. A. Sawatzky // Physical Review B. - 1990. - Vol. 42, No. 9. - P. 5459-5468.
- Density-Functional Theory and NiO Photoemission Spectra / V. I. Anisimov,
 I. V. Solovyev, M. A. Korotin [et al.] // Physical Review B. 1993. Vol. 48,
 No. 23. P. 16929-16934.
- 52. Metzner, W. Correlated lattice fermions in d = ∞ dimensions / W. Metzner,
 D. Vollhardt // Physical Review Letters. 1989. Vol. 62, No. 3. P. 324.
- 53. Wannier, G. H. The structure of electronic excitation levels in insulating crystals
 / G. H. Wannier // Physical Review. 1937. Vol. 52, No. 3. P. 191–197.
- 54. Kohn, W Analytic properties of Bloch waves and Wannier functions / W. Kohn // Physical Review. — 1959. — Vol. 115, No. 4. – P. 809–821.
- 55. Blount, E. I. Formalisms of band theory / E. I. Blount // Solid State Physics. - 1962. - Vol. 13. - P. 305-373.
- 56. Kohn, W. Wannier functions in a simple nonperiodic system / W. Kohn, J. R. Onffroy // Physical Review B. 1973. Vol. 8, No. 6. P. 2485-2495.
- 57. Koster, G. F. Localized functions in molecules and crystals / G. F. Koster // Physical Review. — 1953. — Vol. 89, No. 1. — P. 67.
- 58. Parzen, G. Electronic energy bands in metals / G. Parzen // Physical Review.
 1953. Vol. 89, No. 1. P. 237.
- 59. Kohn, W. Wannier functions and self-consistent metal calculations / W. Kohn // Physical Review B. -1974. Vol. 10, No. 2. P. 382–383.
- Rehr, J. J. Wannier functions in crystal with surfaces / J. J. Rehr, W. Kohn // Physical Review B. - 1974. - Vol. 10, No. 2. - P. 448-455.
- Geller, M. R. Theory of generalized Wannier functions for nearly periodic potentials / M. R. Geller, W. Kohn // Physical Review B. - 1993. - Vol.

48, No. 19. – P. 14085–14088.

- Anderson, P. W. Self-consistent pseudopotentials and ultralocalized functions for energy bands / P. W. Anderson // Physical Review Letters. — 1968. — Vol. 21, No. 1. — P. 13–16.
- 63. des Cloizeaux, J. Orthogonal orbitals and generalized Wannier functions / J. des Cloizeaux // Physical Review. 1963. Vol. 129, No. 2. P. 554.
- 64. des Cloizeaux, J. Energy bands and projection operators in a crystal: analyitc and asymptotic properties / J. des Cloizeaux // Physical Review A. – 1964. – Vol. 135, No. 3. – P. 685–697.
- 65. des Cloizeaux, J. Analytical properties of *n*-dimensional energy bands and Wannier functions / J. des Cloizeaux // Physical Review A. - 1964. - Vol. 135, No. 3. - P. 698.
- 66. Kohn, W. Construction of Wannier functions and application to energy bands / W. Kohn // Physical Review B. - 1973. - Vol. 7, No. 10. - P. 4388.
- 67. Marzari, N. Maximally localized generalized Wannier functions for composite energy bands / N. Marzari, D. Vanderbilt // Physical Review B. - 1997. -Vol. 56, No. 20. - P. 12847-12865.
- Insulating ferromagnetism in La₄Ba₂Cu₂O₁₀: an ab-initio Wannier function analysis / W. Ku, H. Rosner, W. E. Picket, R. T. Scalettar // Physical Review Letters. — 2002. — Vol. 89, No. 16. — P. 167204.
- 69. Full orbital calculation scheme for materials with strongly correlated electrons /
 V. I. Anisimov, D. E. Kondakov, A. V. Kozhevnikov [et al.] // Physical Review
 B. 2005. Vol. 71, No. 12. P. 125119.
- 70. Construction and solution of a Wannier-functions based Hamiltonian in the pseudopotential plane-wave framework for strongly correlated materials / Dm. Korotin, A. V. Kozhevnikov, S. L. Skornyakov [et al.] // The European Physical Journal B. - 2008. - Vol. 65. - P. 91.
- 71. Local spin density functional approach to the theory of exchange interactions in

ferromagnetic metals and alloys / A. I. Liechtenstein, M. I. Katsnelson, V. P. Antropov, V. A. Gubanov // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. — 1987. — Vol. 67, No. 1. — P. 65–74.

- 72. Liechtenstein, A. I. First-principles calculations of magnetic interactoins in correlated systems / M. I. Katsnelson, A. I. Liechtenstein // Physical Review B. 2000. Vol. 61, No. 13. P. 8906.
- 73. Liechtenstein, A. I. Magnetic susceptibility, exchange interactions and spin-wave spectra in the local density approximation / M. I. Katsnelson, A. I. Liechtenstein // Journal of Physics: Condensed Matter. — 2004. — Vol. 16, No. 41. — P. 7439.
- 74. Bramwell, S. T. Spin Ice State in Frustrated Magnetic Pyrochlore Materials / S. T. Bramwell, M. J. P. Gingras // Science. - 2001. - Vol. 294, No. 5546. -P. 1495-1501.
- 75. Theory of Heavy-Fermion Compounds / M. Ya. Amusia, K. G. Popov, V. R. Shaginyan, V. A. Stephanovich // Springer Series in Solid-State Sciences. 2015.
- 76. Collins, M. F. ReviewlSynthèse: Triangular antiferromagnets / M. F. Collins,
 O. A. Petrenko // Canadian Journal of Physics. 1997. Vol. 75, No. 9. P. 605-655.
- 77. Koutomo, K. Complex oxide materials for potential thermoelectric applications
 / K. Koumoto, I. Terasaki, R. Funahashi // MRS Bulletin. 2006. Vol. 31,
 No. 3. P. 206–210.
- 78. Khomskii, D. Classifying multiferroics: Mechanisms and effects / D. I. Khomskii // Physics (Trends). - 2009. - Vol.2, No. 20.
- 79. Cheong, S. W. Multiferroics: a magnetic twist for ferroelectricity / S.-W. Cheong, M. Mostovoy // Nature Materials. 2007. Vol. 6, No. 1. P. 13–20.
- 80. Substitution effect on the Interplane Coupling in Crednerite: the $Cu_{1.04}Mn_{0.96}O_2$ Case / M. Poienar, C. Vecchini, André [et al.] // Chemistry of Materials. - 2011.

- Vol. 23, No. 1. - P. 85–94.

- Khomskii, D. I. Orbital ordering and frustrations / D. I. Khomskii, M. V. Mostovoy // Journal of Physics A: Mathematical and General. — 2003. — Vol. 36, No. 35. — P. 9197–9205.
- Кугель, К. И. Эффект Яна–Теллера и магнетизм: соединения переходных металлов / К. И. Кугель, Д. И. Хомский // Успехи физических наук. — 1982. — Т. 136, № 4. — С. 621–664.
- 83. Orbital ordering and enhanced magnetic frustration of strained BiMnO₃ thin films / C.-H. Yang, T.Y.Koo, S.-H. Lee [et al.] // Europhysics Letters. 2006.
 Vol. 74, No. 2. P. 348–354.
- 84. Takahashi, Y. Single-crystal growth, crystal and electronic structure of NaCoO₂
 / Y. Takahashi, Y. Gotoh, J. Akimoto // Journal of Solid State Chemistry. –
 2003. Vol. 172, No. 1. P. 22–26.
- 85. Multiferroic phase of doped delafossite CuFeO₂ identified using inelastic neutron scattering / J. T. Haraldsen, F. Ye R. S. Fishman, J. A. Fernandez-Baca [et al.] // Physical Review B. 2010. Vol. 82, No. 2. P. 020404(R).
- 86. Seki, S. Spin-driven ferroelectricity and possible antiferroelectricity in triangular lattice antiferromagnets ACrO₂ (A = Cu, Ag, Li, or Na) / S. Seki, Y. Onose, Y. Tokura // Physical Review Letters. - 2008. - Vol. 101, No. 6. - P. 067204.
- 87. Spin Liquid State in an Organic Mott Insulator with a Triangular Lattice / Y. Shimizu, K. Miyagawa, K. Kanoda [et al.] // Physical Review Letters. 2003. Vol. 91, No. 10. P. 107001.
- 88. Mott Transition from a Spin Liquid to a Fermi Liquid in the Spin-Frustrated Organic Conductor k-(ET)₂Cu₂(CN)₃ / Y. Kurosaki, Y. Shimizu, K. Miyagawa [et al.] // Physical Review Letters. — 2005. — Vol. 95, No. 17. — P. 177001.
- Rüdorff, W. Kristallstruktur und magnetisches Verhalten der Alkalithiochromite / W. Rüdorff, K. Stegemann // Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie. — 1943. — Vol. 251, No. 4. — P. 376–395.

- 90. Crystal Structures and Magnetic Structures of Some Metal(I) Chrominm(III) Sulfides and Selenides / F. M. R. Engelsman, G. A. Wiegers, F. Jellinek, B. van Laar // Journal of Solid State Chemistry. — 1973. — Vol. 6, No. 4. — P. 574–582.
- 91. van Laar, B. Preparation, Crystal Structure, and Magnetic Structure of LiCrS₂ and LiVS₂ / B. van Laar, D. J. W. Ijdo // Journal of Solid State Chemistry. – 1971. – Vol. 3, No. 4. – P. 590–595.
- 92. Suppression of geometric frustration by magnetoelastic coupling in AuCrS₂ / S. J. E. Carlsson, G. Rousse, I. Yamada // Physical Review B. 2011. Vol. 84, No. 9. P. 094455.
- 93. Pabst, A. Notes of the structure of Delafossite / A. Pabst // American Mineralogist. - 1946. - Vol. 31. - P. 539-546.
- 94. Alteration of the stacked 2π/3 magnetic structure in the triangular lattice antiferromagnet LiCrS₂ / A. Lafond, W. Henggeler, H. Mutka, B. Ouladdiaf // Canadian Journal of Physics. - 2001. - Vol. 79, No. 11-12. - P. 1427-1432.
- 95. Streltsov, S. V. Magnetostriction and ferroelectric state in AgCrS₂ / S. V. Streltsov, A. I. Poteryaev, A. N. Rubtsov // Journal of Physics: Condensed Matter. 2015. Vol. 27, No. 16. P. 165601.
- 96. Khomskii, D. I. Multiferroics: Different ways to combine magnetism and ferroelectricity / D. I. Khomskii // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. — 2006. — Vol. 1, No. 306. — P. 1–8.
- 97. Petrov, A. Yu. PY-LMTO, A Spin-polarized Relativistic Linear Muffin-tin Orbitals Package for Electronic Structure Calculations / A.Yu. Perlov, A.N. Yaresko, V.N. Antonov // — unpublished.
- 98. von Barth, U. A local exchange-correlation potential for the spin polarized case:
 I / U. von Barth, L. Hedin // Journal of Physics C: Solid State Physics. 1972.
 Vol. 5, No. 13. P. 1629–1642.
- 99. Perdew, J. P. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas

correlation energy / J.P. Perdew, Y. Wang // Physical Review B. - 1992. - Vol. 45, No. 23 - P. 13244–13249.

- 100. Blöchl, P. E. Improved tetrahedron method for Brillouin-zone integrations /
 P.E. Blöchl, O. Jepsen, O. K. Andersen // Physical Review B. 1994. Vol.
 49, No. 23. P. 16223.
- 101. Sandratskii, L. M. Symmetry analysis of electronic states for crystals with spiral magnetic order: I. General properties / L. M. Sandratskii // Journal of Physics: Condensed Matter. — 1991. — Vol. 3, No. 44. — P. 8565–8585.
- 102. Exchange integrals of Sr₂CuO₂Cl₂ and Ba₂Cu₃O₄Cl₂ from LDA+U calculations
 / A. N. Yaresko, A. Y. Perlov, R. Hayn, H. Rosner // Physical Review B. –
 2002. Vol. 65, No. 11. P. 115111.
- 103. Yaresko, A. N. Electronic band structure and exchange coupling constants in ACr_2X_4 spinels (A = Zn, Cd, Hg; X = O, S, Se) / A. N. Yaresko // Physical Review B. -2008. Vol. 77, No. 11. P. 115106.
- 104. The relativistic linear muffin-tin orbital method. Application to Au / V.V. Nemoshkalenko, A.E. Krasovskii, V.N. Antonov [et al.] // Physica Status Solidi b. - 1983. - Vol. 120, No. 1. - P. 283-296.
- 105. Pickett, W. E. Self-consistent linearized augmented-plane-wave study of the electronic-structure and superconductivity of fcc lanthanum under pressure / W. E. Pickett, A. J. Freeman, D. D. Koelling // Physical Review B. 1980. Vol. 22, No. 6. P. 2695-2715.
- 106. Yaresko, A. N. Localized U 5f electrons in UPd₃ from LDA+U calculations /
 A. N. Yaresko, V. N. Antonov, P. Fulde // Physical Review B. 2003. Vol.
 67, No. 15. P. 155103.
- 107. Czyżyk, M. T. Local-density functional and on-cite correlations: The electronic structure of La₂CuO₄ and LaCuO₃ / M. T. Czyżyk, G. A. Sawatzky // Physical Review B. - 1994. - Vol. 49, No. 20. - P. 14211-14228.
- 108. Chernyshev, A. L. Spin waves in a triangular lattice antiferromagnet: Decays,

spectrum renormalization, and singularities / A. L. Chernyshev, M. E. Zhitomirsky // Physical Review B. -2009. - Vol. 79, No. 14. - P. 144416.

- 109. Streltsov, S. V. Electronic structure and magnetic properties of pyroxenes (Li, Na)TM(Si, Ge)₂O₆: Low-dimensional magnets with 90° bonds / S. V. Streltsov, D. I. Khomskii // Physical Review B. 2008. Vol. 77, No. 6. P. 064405.
- 110. First-principles calculations of the electronic structure and spectra of strongly correlated systems: dynamical mean-field theory / V. I. Anisimov, A. I. Poteryaev, M. A. Korotin [et al.] // Journal of Physics: Condens. Matter 1997. Vol. 9, No. 35. P. 7359–7367.
- 111. Successive Orbital Ordering Transitions in NaVO₂ / T. M. McQueen, P. W. Stephens, Q. Huang [et al.] // Physical Review Letters. 2008. Vol. 101, No. 16. P. 166402.
- 112. Rhodium doped manganites: Ferromagnetism and metallicity / B. Raveau,
 S. Hèbert, A. Maignan // Journal of Applied Physics. 2001. Vol.90, No. 3.
 P. 1297-1302.
- 113. Magnetism of layered chromium sulfides MCrS₂ (M = Li, Na, K, Ag, Cu and Au): A first-principles study / A. Ushakov, D. Kukusta, A. Yaresko, D. Khomskii // Physical Review B. - 2013. - Vol. 87, No. 1. - P. 014418.
- 114. Ushakov, A. V. Orbital structure and magnetic ordering in stochiometric and doped crednerite CuMnO₂ / A. V. Ushakov, S. V. Streltsov, D. I. Khomskii //Physical Review B . - 2014. - Vol. 89, No. 2. - P. 024406.
- 115. Mill, B. V. Synthesis of Dugganite Pb₃TeZn₃As₂O₁₄ and its analogues / B. V. Mill // Russian Journal of Inorganic Chemistry. 2009. Vol. 54, No. 8. P. 1205-1209.
- 116. Crystal structure of calcium gallogermanate Ca₃Ga₂Ge₄O₁₄ = Ca₃Ge[(Ga₂Ge)Ge₂O₁₄] and its analog Ba₃Fe₂Ge₄O₁₄ = Ba₃Fe[(FeGe₂)Ge₂O₁₄]
 / E. L. Belokoneva, M. A. Simonov, A. V. Butashin [et al.] // Soviet Physics Doklady. 1980. Vol. 25. P. 954-957.

- 117. The crystal structure of wickenburgite, Pb₃CaAl[AlSi₁₀O₂₇](H₂O)₃, a sheet structure / A. E. Lam, L. A. Groat, M. A. Cooper, F. C. Hawthorne // The Canadian Mineralogist. 1994. Vol. 32. P. 525–532.
- 118. Crystal sructure and magnetic properties of the Ba₃TeCo₃P₂O₁₄, Pb₃TeCo₃P₂O₁₄ and Pb₃TeCo₃V₂O₁₄ langasites / J. W. Krizan, C. de la Cruz, N. H. Andersen, R. J. Cava // Journal of Solid State Chemistry. — 2013. — Vol. 203. — P. 310–320.
- 119. First-principles study of spontaneous polarazition in multiferroic BiFeO₃ / J.
 B. Neaton, C. Ederer, U. V. Waghmare [et al.] // Physical Review B. 2005.
 Vol. 71, No. 1. P. 014113.
- 120. Magnetic phase diagram and first-principles study of Pb₃TeCo₃V₂O₁₄ / M. M. Markina, B. V. Mill, E. A. Zvereva [et al.] // Physical Review B. 2014. Vol. 89, No. 10. P. 104409.
- 121. Magnetic reversal of the ferroelectric polarization in a multiferroic spinel oxide / Y. Yamasaki, S. Miyasaka, Y. Kaneko [et al.] // Physical Review Letters. — 2006. — Vol. 96, No. 20. — P. 207204.
- 122. Pb₃TeCo₃V₂O₁₄: a potential multiferroic Co bearing member of the dugganite series / H. J. Silverstein, K Cruz-Kan, A. M. Hallas // Chemistry of Materials. - 2012. - Vol. 24, No. 4. - P. 664.
- 123. Pchelkina, Z. V. Ab-initio investigation of the exchange interactions in Bi₂Fe₄O₉: The Cairo pentagonal lattice compound / Z. V. Pchelkina, S. V. Streltsov // Physical Review B. - 2013. - Vol. 88, No. 5. - P. 054424.
- 124. Perdew, J. P. Generalized gradient approximation made simple / J. P. Perdew,
 K. Burke, M. Ernzerhof // Physical Review Letters. 1996. Vol. 77, No. 18.
 P. 3865–3868.
- 125. The influence of the Co^{3+} spin state on the optical properties of LaCoO_3 and HoCoO_3 / L. V. Nomerovannaya, A. A. Makhnev, S, V, Streltsov [et al.] // Journal of Physics: Condensed Matter. - 2004. - Vol. 16, No. 18. - P.

5129 - 5136.

- 126. Streltsov, S. V. Magnetic moment suppression in Ba₃CoRu₂O₉: hybridization effect / S. V. Streltsov // Physical Review B. - 2013. - Vol. 88, No. 2. - P. 024429.
- 127. Electric field control of the magnetic chiralities in ferroaxial multiferroic RbFe(MoO₄)₂ / A. J. Hearmon, F. Fabrizi, L. C. Chapon [et al.] // Physical Review Letters. - 2012. - Vol. 108, No. 23. - P. 237201.
- 128. Field-induced magnetic ordering in the Haldane system PbNi₂V₂O₈ / N. Tsujii,
 O. Suzuki, H. Suzuki [et al.] // Physical Review B. 2005. Vol. 72, No. 10.
 P. 104402.
- 129. Field-indeced magnetic ordering and single-ion anisotropy in the quasi-one-dimensional Haldane chein compound SrNi₂V₂O₈: a single-crystal investigation / A. K. Bera, B. Lake, A. T. M. N. Islam [et al.] // Physical Review B. 2013. Vol. 87, No. 22. P. 224423.
- 130. Honda, Z. Magnetic field versus temperature phase diagram of a quasi-onedimensional S = 1 heisenberg antiferromagnet / Z. Honda, H. Asakawa, K. Katsumata // Physical Review Letters. - 1998. - Vol. 81, No. 12. - P. 2566.
- 131. Oosawa, A. Field-induced three-dimensional magnetic ordering in the spingap system TlCuCl₃ / A. Oosawa, M. Ishii, H. Tanaka // Journal of Physics: Condensed Matter. - 1999. - Vol. 11, No. 1. - P. 265.
- 132. Antiferromagnetic-paramagnetic transitions in longitudinal and transverse magnetic fields in a SrCo₂V₂O₈ crystal / Z. He, T. Taniyama, T. Kyomen, M. Itoh // Physical Review B. - 2006. - Vol. 73, No. 21. - P. 212406.
- 133. CoV₂O₆ single crystals grown in a closed crucible: unusual magnetic behaviors with large anisotropy and 1/3 magnetization plateau / Z. He, T. Taniyama, Y. Ueda, W. Cheng // Journal of the American Physical Society. — 2009. — Vol. 131, No. 22. — P. 7554.
- 134. Yokota, K. Magnetic phase diagram of the $S = \frac{1}{2}$ triangular-lattice heisenberg

antiferromagnet $Ba_3CoNb_2O_9$ / K. Yokota, N. Kurita, H. Tanaka // Physical Review B. - 2014. - Vol. 90, No. 1. - P. 014403.

- 135. Honecker, A. Magnetization plateaus in frustrated antiferromagnetic quantum spin models / A. Honecker, J. Schulenburg, J. Richter // Journal of Physics: Condensed Matter. - 2004. - Vol. 16, No. 11. - P. S749–S758.
- 136. Magnetization process and collective excitations in the S = ¹/₂ triangular-lattice heisenberg antiferromagnet Ba₃CoSb₂O₉ / T. Suzuki, N. Kurita, T. Tanaka [et al.] // Physical Review Letters. - 2013. - Vol. 110, No. 26. - P. 267201.
- 137. Haldane, F. D. M. Nonlinear field theory of large-spin heisenberg antiferromagnets: semiclassically quantized solitons of the one-dimensional easyaxis Néel state / F. D. M. Haldane // Physical Review Letters. — 1983. — Vol. 50, No. 15. — P. 1153–1156.
- 138. Spin dynamics and the Haldane gap in the spin-1 quasi-one-dimensional antiferromagnet CsNiCl₃ / R. M. Morra, W. J. L. Buyers, R. L. Armstrong, K. Hirakawa // Physical Review B. - 1988. - Vol. 38, No. 1. - P. 543-555.
- 139. Experimental evidence for the Haldane gap in a spin-1 nearly isotropic, antiferromagnetic chain / W. J. L. Buyers, R. M. Morra, L. R. Armstrong [et al.] // Physical Review Letters. - 1986. - Vol. 56, No. 4. - P. 371-374.
- 140. Spin dynamics in the linear-chain S = 1 antiferromagnet $Ni(C_3H_{10}N_2)_2N_3(ClO_4)$ / A. Zheludev, S. E. Nagler, S. M. Shapiro [et al.] // Physical Review B. 1996. Vol. 53, No. 22. P. 15004-15009.
- 141. Structural and magnetic properties of (CH₃)₄NNi(NO₂)₃: a Haldane-gap system / V. Gadet, M. Verdaguer, V. Briois [et al.] // Physical Review B. 1991. Vol. 44, No. 2. P. 705-712.
- 142. Wen, X. G. Symmetry-protected topological invariants of symmetry-protected topological phases of interacting bosons and fermions / X.-G. Wen // Physical Review B. - 2014. - Vol. 89, No. 3. - P. 035147.
- 143. Rigorous results on valence-bond ground states in antiferromagnets / I. Affleck,

T. Kennedy, E. H. Lieb, H. Tasaki // Physical Review Letters. — 1987. — Vol.
59, No. 7. — P. 799–802.

- 144. Direct observation of the Haldane gap in NENP by far-infrared spectroscopy in high magnetic fields / W. Lu, J. Tuchedler, M. V. Ortenberg, J. P. Renard // Physical Review Letters. — 1991. — Vol. 67, No. 26. — P. 3716–3719.
- 145. Spin-vacancy-induced long-range order in a new Haldane-gap antiferromagnet
 / Y. Uchiyama, Y. Sasago, I. Tsukada [et al.] // Physical Review Letters. –
 1999. Vol. 83, No. 3. P. 632–635.
- 146. Y₂BaNiO₅: a nearly ideal realization of the S = 1 Heisenberg chain with antiferromagnetic interactions / G. Xu,J. F. DiTusa, T. Ito [et al.] // Physical Review B. - 1996. - Vol. 54, No. 10. - P. R6827-R6830.
- 147. Spin gap in Tl₂Ru₂O₇ and the possible formation of Haldane chains in threedimensional crystals / S. Lee, J.-G. Park, D. T. Adroja [et al.] // Nature Materials. — 2006. — Vol. 5. — P. 471–476.
- 148. Crossover to chirality in the critical behavior of the easy-ais antiferromagnet CsNiCl₃ / D. Beckmann, J. Wosnitza, H. V. Löhneysen, D. Visser // Physical Review Letters. — 1999. — Vol. 71, No. 17. — P. 2829–2832.
- 149. Structure and magnetic properties of Sr₂CoWO₆: an ordered double perovskite containing Co²⁺(HS) with unquenched orbital magnetic moment / M. C. Viola, M. J. Martinez-Lope, J. A. Alonso [et al.] // Chemistry of Materials. 2003. Vol. 15, No. 8. P. 1655–1663.
- 150. Synthesis and magnetic properties of a new series of triangular-lattice magnets, Na₂BaMV₂O₈ (M = Ni, Co, and Mn) / G. Nakayama, S. Hara, H. Sato [et al.] // Journal of Physics: Condensed Matter. — 2013. — Vol. 25, No. 11. — P. 116003.
- 151. Crystal growth and magnetic properties of BaCo₂V₂O₈ / Z. He, D. Fu, T. Kyomen [et al.] // Chemistry of Materials. 2005. Vol. 11, No. 11. P. 2924-2926.

- 152. Anisimov, V. I. Density-functional calculation of effective Coulomb interactions in metals / V. I. Anisimov, O. Gunnarsson // Physical Review B. - 1991. -Vol. 43, No. 10. - P. 7570-7574.
- 153. Calculation of exchange constants of the Heisenberg model in plane-wave-based methods using the Green function approach / D. M. Korotin, V. V. Mazurenko, V. I. Anisimov, S. V. Streltsov // Physical Review B. - 2015. - Vol. 91, No. 22. - P. 224405.
- 154. Kanamori, J. Superexchange interaction and symmetry properties of electron orbitals / J. Kanamori // Journal of Physics and Chemistry of Solids. 1959.
 Vol. 10, No. 2. P. 87–98.
- 155. Koo, H.-J. Importance of supersuperexchange interactions in determining the dimensionality of magnetic properties. Determination of strongly interacting spin exchange paths in A₂Cu(PO₄)₂ (A = Ba, Sr), ACuP₂O₇ (A = Ba, Ca, Sr, Pb), CaCuGe₂O₆, and Cu₂UO₂(PO₄)₂ on the basis of qualitative spin dimer analysis / H.-J. Koo, D. Dai, M.-H. Whangbo // Inorganic chemistry. 2005. Vol. 44, No. 12. P. 4359-4365.
- 156. Interpretation of the magnetic structures of Cu₂Te₂O₅X₂ (X = Cl, Br) and Ca_{3.1}Cu_{0.9}RuO₆ on the basis of electronic structure considerations: cases for strong super-superexchange interactions involving Cu²⁺ ions / M.-H. Whangbo, H.-J. Koo, D. Dai, D. Jung // Inorganic chemistry. 2003. Vol. 42, No. 12. P. 3898-3906.
- 157. Khomskii, D. Transition Metal Compounds / D. I. Khomskii // Cambridge University Press. — 2014.
- 158. Intercalation complexes of lewis bases and layered sulfides: a large class of new superconductors / F. Gamble, J. Osiecki, M. Cais [et al.] // Science. — 1971. — Vol. 174, No. 4008. — P. 493–497.
- 159. Ushakov, A. V. Crystal field splitting in correlated systems with negative charge-transfer gap / A. V. Ushakov, S. V. Streltsov, D. I. Khomskii // Journal
of Physics: Condensed Matter. -2011. - Vol. 23, No. 44. - P. 445601.

- 160. Andresen, A. Magnetic phase transitions in stoichiometric FeS studied by means of neutron diffraction / A. Andresen // Acta Chemica Scandinavica. - 1960. - Vol. 14. - P. 919–926.
- 161. Magnetic Structures of Iron Sulphide / W. G. Marshall, J. S. Loveday, R. J. Nelmes [et al.] // The review of high pressure science and technology. 1998. Vol. 7. P. 565-567.
- 162. King, H. E. High-pressure and high-temperature polymorphism of iron sulfide (FeS) / H. E. King, C. T. Prewitt // Acta Crystallographica Section B. — 1982.
 — Vol. 38, No. 7. — P. 1877–1887.
- 163. Keller-Besrest, F. Structural aspects of the α transition in stoichiometric FeS: identification of the high-temperature phase / F. Keller-Besrest, G. Collin // Journal of Solid State Chemistry. — 1990. — Vol. 84, No. 2. — P. 194–210.
- 164. Pressure-induced high-spin to low-spin transition in FeS evidenced by X-ray emission spectroscopy / J.-P. Rueff, C.-C. Kao, V. V. Struzhkin [et al.] // Physical Review Letters. — 1999. — Vol. 82, No. 16 — P. 3284–3287.
- 165. High-pressure phase transformations of FeS: novel phases at conditions of planetary cores / S. Ono, A. R. Oganov, J. P. Brodholt // Earth and Planetary Science Letters. — 2008. — Vol. 272, No. 2. — P. 481–487.
- 166. Satpathy, S. Electronic structure of the perovskite oxides: La_{1-x}Ca_xMnO₃ / S. Satpathy, Z. S. Popovic, F. R. Vukajlovic // Physical Review Letters. 1996.
 Vol. 76, No. 6. P. 960–963.
- 167. Intermediate-spin state and properties of LaCoO₃ / M. A. Korotin, S. Y. Ezhov,
 V. I. Solovyev [et al.] // Physical Review B. 1996. Vol. 54, No. 8. P. 5309-5316.
- 168. Streltsov, S. V. Spin-state transitions in CaFeSi₂O₆ and NaFeSi₂O₆ under pressure / S. V. Streltsov, N. A. Skorikov // Physical Review B. - 2011. -Vol. 83, No. 21. - P. 214407.

- 169. Structure of the high-pressure phase III of iron sulfide / R. J. Nelmes, M. I. McMahon, S. A. Belmonte, J. B. Parise // Physical Review B. 1999. Vol. 59, No. 14. P. 9048-9052.
- 170. Quantum Espresso: a modular and open-source software project quantum simulations of materials / P. Gianozzi, S. Baroni, N. Bonini [et al.] // Journal of Physics: Condensed Matter. - 2009. - Vol. 21, No. 39. - P. 395502.
- 171. Momma, K. VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data / K. Momma, F. Izumi // Journal of Applied Crystallography. - 2011. - Vol. 44. - P. 1272-1276.
- 172. Dynamical Singlets and Correlation-Assisted Peierls Transition in VO₂ / S. Biermann, A. Poteryaev, A. I. Lichtenstein, A. Georges // Physical Review Letters. - 2005. - Vol. 94, No. 2. - P. 026404.
- 173. Orbital-selective formation of local moments in α-iron: First-principles route to an effective model / A. A. Katanin, A. I. Poteryaev, A. V. Efremov [et al.] // Physical Review B. - 2010. - Vol. 81, No. 4. - P. 045117.
- 174. Electronic structure of Li₂RuO₃ studied by LDA and LDA+DMFT calculations and soft X-ray spectroscopy / Z. V. Pchelkina, A. L. Pitman, A. Moewes [et al.] // Physical Review B. - 2015. - Vol. 91, No. 11. - P. 115138.
- 175. Monoclinic M1 phase of VO₂: Mott-Hubbard versus band insulator / A. S. Belozerov, M. A. Korotin, V. I. Anisimov, A. I. Poteryaev // Physical Review B. 2012. Vol. 85, No. 4. P. 045109.
- 176. Pressure-driven metal-insulator transition in BiFeO₃ from dynamical meanfield theory / A. O. Shorikov, A. V. Lukoyanov, V. I. Anisimov, S. Y. Savrasov // Physical Review B. - 2015. - Vol. 92, No. 3. - P. 035125.
- 177. Mechanism of magnetic moment collapse under pressure in ferropericlase / N.
 A. Skorikov, A. O. Shorikov, S. L. Skornyakov [et al.] // Journal of Physics: Condensed Matter. - 2015. - Vol. 27, No. 27. - P. 275501.
- 178. Gramsch, S. A. Structure, metal-insulator transitions and magnetic properties

of FeO at high pressures / S. A. Gramsch, R. E. Cohen, S. Yu. Savrasov // American Mineralogist. — 2003. — Vol. 88, No. 2. — P. 257–261.

- 179. Calculations of Hubbard U from first-principles / F. Aryasetiawan, K. Karlsson, O. Jepsen, U. Schoenberger // Physical Review B. 2006. Vol. 74, No. 12. P. 125106.
- 180. Continuous-Time Solver for Quantum Impurity Models / P. Werner, A. Comanac, L. de'Medici [et al.] // Physical Review Letters. 2006. Vol. 97, No. 7. P. 076405.
- 181. Valence bond liquid phase in the honeycomb lattice material Li₂RuO₃ / S. A. J. Kimber, I. I. Mazin, J. Shen // Physical Review B. 2014. Vol. 89, No. 8. P. 081408.
- 182. Streltsov, S. V. Orbital-dependent singlet dimers and orbital-selective Peierls transitions in transition-metal compounds / S. V. Streltsov, D. I. Khomskii // Physical Review B. - 2014. - Vol. 89, No. 16. - P. 161112.
- 183. Streltsov, S. V. Covalent bonds against magnetism in transition metal compounds / S. V. Streltsov, D. I Khomskii // Proceedings of the National Academy of Sciences of the USA. — 2016. — Vol. 113, No. 38. — P. 10491.
- 184. Fazekas, P. Lecture Notes on Electron Correlation and Magnetism / P. Fazekas // World Scientific, Series in modern condensed matter physics. — 1999.
- 185. Gosselin, J. R. Electric anomalies at the phase transition in FeS / J. R. Gosselin,
 M. G. Townsend, R. J. Tremblay // Solid State Communications. 1976. —
 Vol. 19, No. 8. P. 799.
- 186. Spin-integrated and spin-resolved photoemission study of Fe chalcogenides / K. Shimada, T. Mizokawa, T. Mamiya [et al.] // Physical Review B. — 1998. — Vol. 57, No. 15. — P. 8845–8853.
- 187. Rohgbach, A. Electronic correlation effects in transition-metal silfides / A. Rohrbach, J. Hafner, G. Kresse // Journal of Physics: Condensed Matter. 2003. Vol. 15, No. 6. P. 979–996.

- 188. Secchi, A. Magnetic interactions in strongly correlated systems: Spin and orbital contributions / A. Secchi, A. I. Lichtenstein, M. I. Katsnelson // Annals of Physics. — 2014. — Vol. 360. — P. 61.
- 189. Horwood, J. L. Magnetic susceptibility of single-crystal Fe_{1-x}S / J. L. Horwood,
 M. G. Townsend, A. H. Webster // Journal of Solid State Chemistry. 1976.
 Vol. 17. P. 35.
- 190. Spin Freezing Transition and Non-Fermi-Liquid Self-Energy in a Three-Orbital Model / P. Werner, E. Gull, M. Troyer, A. J. Millis // Physical Review Letters. - 2008. - Vol. 101, No. 16. - P. 166405.
- 191. CaCrO₃: An anomalous antiferromagnetic metallic oxide / A. C. Komarek, S. V. Streltsov, M Isobe [et al.] // Physical Review Letters. 2008. Vol. 101, No. 16. P. 167204.
- 192. Sato, M. Magnetic properties and anisotropy of (Fe_{1-x}Co_x)₇Se₈ / M. Sato, T. Kamimura, T. Iwata // Journal of Applied Physics. 1985. Vol. 57, No. 8. P. 3244.
- 193. NMR study of ⁵⁹Co in (Fe_{1-x}Co_x)₇S₈ / M. Sato, T. Kamimura, T. Shinohora,
 T. Sato // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 1992. Vol. 104,
 No. 3. P. 1961.
- 194. Layer-preferential substitutions and magnetic properties of pyrrhotite-type $Fe_{1-y}M_yX_8$ chalcogenides (X = S, Se; M = Ti, Co) / N.V. Baranov, P. N. G. Ibrahim, N.V. Selezneva [et al.] // Journal of Physics: Condensed Matter. 2015. Vol. 27, No. 28. P. 286003.
- 195. Photoemission study of electron correlation in M_7X_8 (M = Fe, Co; X = S, Se) / K. Shimada, T. Mizokawa, A. Fujimori [et al.] // Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena. 1999. Vol. 101. P. 777–781.
- 196. Hobbs, D. Magnetism and magneto-structural effects in transition-metal sulphides / D. Hobbs, J. Hafner // Journal of Physics: Condensed Matter. – 1999. – Vol. 11, No. 42. – P. 8197.

- 197. Optical reflectivity spectra and electronic strucutres in Fe₇Se₈ and Co₇Se₈ / K. Sato, H. Kida, M. Fujisawa, T. Kamimura // Journal de physique. 1988. Vol. 49, No. C8. P. 37–38.
- 198. Liebsch, A. Correlation-induced spin freezing transition in FeSe: A dynamical mean field study / A. Liebsch, H. Ishida // Physical Review B. - 2010. - Vol. 82, No. 15. - P. 155106.
- 199. Pressure-induced semiconductor-metal-semiconductor transitions in FeS / H. Kobayashi, N. Takeshita, N. Mori [et al.] // Physical Review B. 2001. Vol. 63, No. 11. P. 115203.
- 200. Craco, L. Electronic localization and bad-metallicity in pure and electrondoped troilite: A local-density-approximation plus dynamical-mean-field-theory study of FeS for lithium-ion batteries / L. Craco, J. L. B. Faria // Journal of Applied Physics. — 2016. — Vol. 119, No. 8. — P. 085107.
- 201. High-pressure metallization and electronic-magnetic properties of hexagonal cubanite (CuFe₂S₃) / K. G. Rozenberg, P. M. Pasternak, R. G. Hearne, A. C. McCammon // Physics and Chemistry of Minerals. 1997. Vol. 24, No. 8. P. 569–573. McCammon,
- 202. Robinson, J. W. Practical Handbook of Spectroscopy / J. W. Robinson // Taylor & Francis. — 1991.
- 203. Streltsov, S. V. Unconventional magnetism as a consequence of the charge disproportionation and the molecular orbital formation in Ba₄Ru₃O₁₀ / S. V. Streltsov, D. I. Khomskii // Physical Review B. - 2012. - Vol. 86, No. 6. - P. 064429.
- 204. Suppression of magnetism under pressure in FeS: A DFT+DMFT study /
 A. V. Ushakov, A. O. Shorikov, V. I. Anisimov [et al.] // Physical Review
 B. 2017. Vol. 95, No. 20. P. 205116.