

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 — физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Работа выполнена в *Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте физики металлов имени М. Н. Михеева Уральского отделения Российской академии наук (ИФМ УрО РАН)*.

**Научный руководитель:** **Стрельцов Сергей Владимирович**

д.ф.-м.н., проф. РАН, г.н.с. лаборатории квантовой наноспинтроники Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт физики металлов имени М. Н. Михеева Уральского отделения Российской академии наук (ИФМ УрО РАН), г. Екатеринбург

**Официальные оппоненты:** **Медведева Надежда Ивановна**

д.ф.-м.н., г.н.с. лаборатории квантовой химии и спектроскопии Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук (ИХТТ УрО РАН), г. Екатеринбург

**Некрасов Игорь Александрович**

д.ф.-м.н., член-корр. РАН, г.н.с. лаборатории теоретической физики Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт электрофизики Уральского отделения Российской академии наук (ИЭФ УрО РАН), г. Екатеринбург

**Ведущая организация:** Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт теоретической и прикладной электродинамики Российской академии наук (ИТПЭ РАН), г. Москва.

Защита состоится 13 апреля 2018 г. в 14 ч. 30 мин. на заседании диссертационного совета Д 004.003.01 при ИФМ УрО РАН по адресу: 620108, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, 18. С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИФМ УрО РАН и на сайте института [www.imp.uran.ru](http://www.imp.uran.ru).

Автореферат разослан «\_\_\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2018 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,  
д.ф.-м.н.

Чарикова Татьяна Борисовна

## Общая характеристика работы

**Актуальность темы исследования.** Диссертационная работа посвящена теоретическому изучению формирования магнитной структуры ряда сульфидов и оксидов переходных металлов, в которых, в силу особенностей кристаллической структуры, предполагается наличие магнитной фрустрации. Явление фрустрации в твердых телах обуславливает многократное вырождение основного состояния или наличие близких по энергии возбужденных состояний, что приводит к сложной фазовой диаграмме и необычным физическим свойствам. 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 формируют треугольники), где антиферромагнитное (АФМ) взаимодействие приводит к сильной магнитной фрустрации. 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.

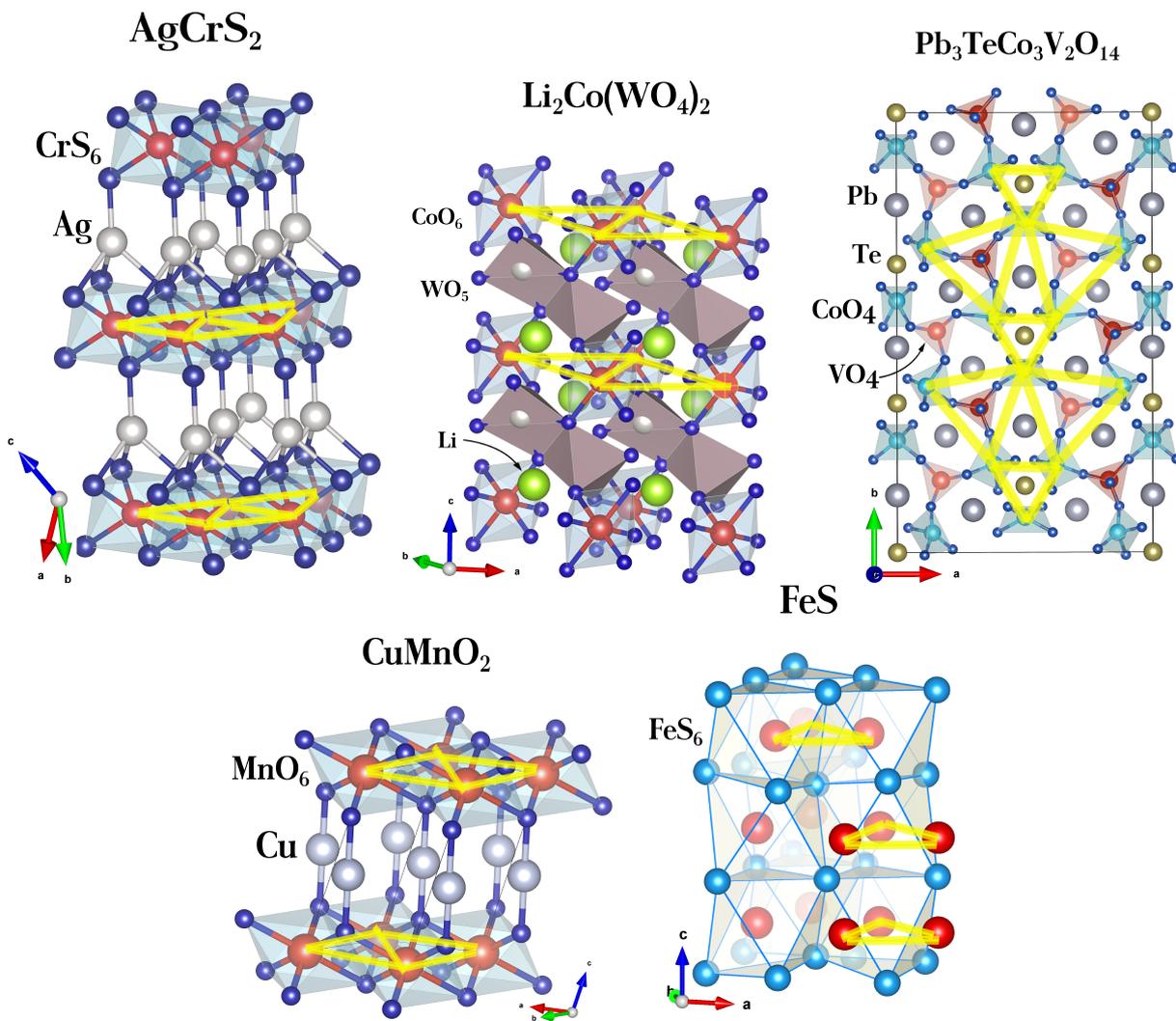


Рисунок 1 — Кристаллическая структура исследованных соединений, в которых можно выделить треугольный мотив.

В данной работе были рассмотрены дельтафосфито-подобные системы  $M\text{CrS}_2$  (где  $M = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Cu}$  и  $\text{Ag}$ ) и  $\text{CuMnO}_2$ ; слоистые магнетики  $\text{Pb}_3\text{TeCo}_3\text{V}_2\text{O}_{14}$ ,  $\text{Li}_2\text{Co}(\text{WO}_4)_2$  и  $\text{Li}_2\text{Ni}(\text{WO}_4)_2$ ; природный минерал троилит  $\text{FeS}$  под давлением (см. рисунок 1).

Выбор объектов исследования обусловлен имеющимся к ним интересом со стороны экспериментальной физики.

В системах  $M\text{CrS}_2$  (где  $M = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Cu}$  и  $\text{Ag}$ ) со сходной кристаллической структурой наблюдается сильная зависимость типа магнитного упорядочения от выбора иона  $M$ . В  $\text{AgCrS}_2$  осуществляется нетривиальная магнитная

структура с двойными АФМ цепочками в плоскости  $\text{CrS}_2$ <sup>1</sup>. Экспериментально показано, что при переходе от стехиометрического состава природного минерала  $\text{CuMnO}_2$  к нестехиометрическому  $\text{Cu}_{1.04}\text{Mn}_{0.96}\text{O}_2$  АФМ упорядочение между смежными треугольными слоями  $\text{MnO}_2$  меняется на ФМ<sup>2</sup>. В соединениях разных классов  $\text{Pb}_3\text{TeCo}_3\text{V}_2\text{O}_{14}$ ,  $\text{Li}_2\text{Co}(\text{WO}_4)_2$  и  $\text{Li}_2\text{Ni}(\text{WO}_4)_2$  наблюдается подобный эффект: с уменьшением температуры последовательно появляются два АФМ упорядоченных состояния<sup>3,4,5</sup>. Природа наблюдаемых явлений в перечисленных выше магнетиках до последнего времени была непонятна.

В троилите  $\text{FeS}$  под давлением наблюдается фазовый магнитный переход, при котором ионы  $\text{Fe}^{2+}(d^6)$ , находящиеся в высокоспиновом состоянии, становятся немагнитными<sup>6</sup>. Для описания этого перехода на данный момент предложены две теоретические модели: модель локализованных электронов, основанная на изменении спинового состояния ионов  $\text{Fe}$ , и модель коллективизированных электронов с постепенной металлизацией под давлением. Вопрос, какая из этих моделей является наиболее подходящей, оставался открытым на протяжении многих лет.

**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

---

<sup>1</sup> Magnetoelastic coupling and unconventional magnetic ordering in the multiferroic triangular lattice  $\text{AgCrS}_2$  / F. Damay, C. Martin, V. Hardy [et al.] // *Physical Review B*. — 2011. — Vol. 83., No. 18. — P.184413.

<sup>2</sup> Substitution effect on the interplane coupling in Crednerite: the  $\text{Cu}_{1.04}\text{Mn}_{0.96}\text{O}_4$  case / M. Poienar, C. Vecchini, G. Andre [et al.] // *Chem. Mater.* — 2011. — Vol. 23., No. 1. — P.85.

<sup>3</sup> Magnetic phase diagram and first-principles study of  $\text{Pb}_3\text{TeCo}_3\text{V}_2\text{O}_{14}$  / M. M. Markina, B. V. Mill, E. A. Zvereva [et al.] // *Physical Review B*. — 2014. — Vol. 89., No. 10. — P.104409.

<sup>4</sup> Two-step antiferromagnetic transition and moderate triangular frustration in  $\text{Li}_2\text{Co}(\text{WO}_4)_2$  / I. P. Muthuselvam, R. Sankar, A. V. Ushakov [et al.] // *Physical Review B*. — 2014. — Vol. 90., No. 17. — P.174430.

<sup>5</sup> Successive spin orderings of tungstate-bridged  $\text{Li}_2\text{Ni}(\text{WO}_4)_2$  of spin 1 / I. P. Muthuselvam, R. Sankar, A. V. Ushakov [et al.] // *J. Phys.: Condens. Matter* — 2015. — Vol. 27., No. 45. — P.450001.

<sup>6</sup> High-pressure neutron-diffraction study of  $\text{FeS}$  / W. G. Marshall, R. J. Nelmes, J. S. Loveday [et al.] // *Physical Review B*. — 2000. — Vol. 61., No. 17. — P.11201.

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<sup>7</sup>. 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.

**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.

Для достижения поставленной цели были поставлены и решены следующие задачи:

1. Определить условия формирования разнообразных магнитных структур в хроматах  $M\text{CrS}_2$  (где  $M = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Cu}$  и  $\text{Ag}$ ) со схожей делафосситоподобной кристаллической структурой.
2. Установить причину изменения АФМ упорядочения треугольных слоев  $\text{MnO}_2$  в соединении  $\text{CuMnO}_2$  на ФМ при слабом легировании ионами  $\text{Cu}$ .
3. Выявить особенности магнитной структуры систем  $\text{Pb}_3\text{TeCo}_3\text{V}_2\text{O}_{14}$ ,  $\text{Li}_2\text{Co}(\text{WO}_4)_2$  и  $\text{Li}_2\text{Ni}(\text{WO}_4)_2$ , в которых наблюдаются пошаговые магнитные переходы.

---

<sup>7</sup> Ramirez, A. P. Strongly geometrically frustrated magnets / A. P. Ramirez // Annual Review of Materials Science. — 1994. — Vol. 24. — P.453–480.

4. Исследовать изменение электронных свойств FeS при фазовом магнитном переходе под давлением  $\sim 6.7$  ГПа.

### **Научная новизна.**

1. Выявлены закономерности изменения обменного взаимодействия между магнитными ионами Cr, приводящие к появлению разнообразных магнитных состояний в слоистых хроматах  $M\text{CrS}_2$  (где  $M = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Cu}$  и  $\text{Ag}$ ) с треугольными слоями  $\text{Cr}^{3+}\text{S}_2$ , в которых магнитное упорядочение меняется от АФМ  $120^\circ$  структуры в  $\text{LiCrO}_2$ , через «промежуточные» структуры двойных АФМ цепочек в  $\text{AgCrS}_2$  и несоизмеримые структуры в  $\text{NaCrS}_2$  и в  $\text{CuCrS}_2$ , к ФМ слоям в  $\text{KCrS}_2$ .
2. Предложено объяснение образования межплоскостного магнитного упорядочения в стехиометрическом крелнерите  $\text{CuMnO}_2$  и в легированной системе  $\text{Cu}_{1.04}\text{Mn}_{0.96}\text{O}_2$  с избытком ионов Cu.
3. Установлено, что в соединениях  $\text{Pb}_3\text{TeCo}_3\text{V}_2\text{O}_{14}$ ,  $\text{Li}_2\text{Co}(\text{WO}_4)_2$  и  $\text{Li}_2\text{Ni}(\text{WO}_4)_2$  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.

**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<sup>8</sup>), приближения, позволяющие учесть сильные кулоновские корреляции в рамках статического среднего поля (LDA+ $U$ <sup>9</sup>, LSDA+ $U$ <sup>10</sup>, GGA+ $U$ <sup>11</sup>), а также теория динамического среднего поля (DMFT<sup>12</sup>). В зависимости от задачи для проведения расчетов зонной структуры использованы следующие пакеты программ: TB-LMTO-ASA, Quantum Espresso, AMULET<sup>13</sup>.

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

$$H = \sum_{ij} J_{ij} \vec{S}_i \vec{S}_j, \quad (1)$$

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

### Положения, выносимые на защиту:

1. Тип магнитного упорядочения в соединениях серии  $M\text{CrS}_2$  с треугольными слоями  $\text{CrS}_2$  (где  $M = \text{Li}, \text{Cu}, \text{Ag}, \text{Na}, \text{K}$ ) 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  $\text{CuMnO}_2$  с триклинной симметрией  $P-1$  за счет наполовину заполненных  $e_g$  орбиталей ионов Mn между соседними треугольными слоями  $\text{MnO}_2$  устанавливается антиферромагнитное упорядочение, которое

---

<sup>8</sup> DFT — Density functional theory

<sup>9</sup> LDA — Local density approximation

<sup>10</sup> LSDA — Local spin density approximation

<sup>11</sup> GGA — General gradient approximation

<sup>12</sup> DMFT — Dynamical mean-field theory

<sup>13</sup> *AMULET* <http://amulet-code.org>

меняется на ферромагнитное при малом замещении ионов Mn на ионы Cu в  $\text{Cu}_{1.04}\text{Mn}_{0.96}\text{O}_2$ .

3. Формирование орбитального упорядочения приводит к появлению квазиодномерных магнитных структур — антиферромагнитных трубок с треугольным сечением в системе  $\text{Pb}_3\text{TeCo}_3\text{V}_2\text{O}_{14}$  с тригональной группой симметрии  $P321$  и антиферромагнитных цепочек в  $\text{Li}_2\text{Co}(\text{WO}_4)_2$  и  $\text{Li}_2\text{Ni}(\text{WO}_4)_2$  с триклинной группой  $P-1$ .
4. Магнитный переход под давлением в FeS с изменением гексагональной решетки  $P-62c$  на моноклинную  $P2_1/a$  связан одновременно и с увеличением делокализации  $3d$  электронов ионов Fe, и с преимущественным заполнением электронных конфигураций с минимальным спином (преобладанием низкоспиновых состояний).

**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 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.

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

**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  $M\text{CrS}_2$  ( $M = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Cu}, \text{Ag}$ ), делафоссита  $\text{CuMnO}_2$ , магнетиков  $\text{Pb}_3\text{TeCo}_3\text{V}_2\text{O}_{14}$ , и  $\text{Li}_2\text{A}(\text{WO}_4)_2$  ( $A = \text{Co}, \text{Ni}$ ) на основе выполненных расчетов автором рассчитаны константы обменного взаимодействия в классической модели Гейзенберга. Для минерала  $\text{FeS}$  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. А. Кукустой (Институт металлофизики им. Г.В. Курдюмова, г. Киев, Украина) и А. Н. Ярьсько (Институт М. Планка, г. Штутгарт, Германия). Соединения  $\text{CuMnO}_2$ ,  $\text{Pb}_3\text{TeCo}_3\text{V}_2\text{O}_{14}$ ,  $\text{Li}_2\text{A}(\text{WO}_4)_2$  ( $A = \text{Co}, \text{Ni}$ ) исследовали совместно с Д. И. Хомским, С. В. Стрельцовым (Институт 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  $\text{FeS}$  — совместно с С. В. Стрельцовым, А. О. Шориковым, В. И. Анисимовым и Н. В. Барановым (Институт физики металлов УрО РАН).

**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.

## Содержание работы

Во **введении** обосновывается актуальность исследований, проводимых в рамках данной диссертационной работы, формулируется цель, ставятся задачи работы, определяются научная новизна и практическая значимость работы.

**В первой главе** описываются теоретические методы и приближения, использованные для расчетов электронной структуры твердых тел, которые применяли в диссертационной работе. Данные методы позволяют рассчитать электронную структуру соединения, имея в качестве входных параметров только данные о кристаллической структуре и его химическом составе.

Теория DFT на данный момент является наиболее широко используемым подходом. Она позволяет свести аналитически неразрешимую многочастичную задачу к одночастичной. С помощью различных расчетных схем, основанных на DFT, были успешно описаны электронные свойства многих соединений.

Далее рассматриваются основные приближения DFT — приближение локальной электронной плотности LDA и подход LDA+ $U$ , учитывающий поправку на одноузельное кулоновское взаимодействие. Одной из основных областей применения LDA является вычисление зонной структуры некоррелированных систем. Однако, в силу особенностей теории DFT/LDA, этот метод не позволяет правильно описать сильно-коррелированные соединения на основе пере-

ходных металлов и редкоземельных элементов. В приближении  $LDA+U$  можно частично учесть электронные корреляции, так как потенциал системы становится орбитально-зависимым. Но поскольку метод требует наличия дальнего магнитного порядка, его нельзя напрямую применять к парамагнитным системам.

Для расчета электронной структуры твердых тел в парамагнитном состоянии применяется подход с явным учетом одноузельного кулоновского взаимодействия в рамках теории динамического среднего поля  $DFT+DMFT$ , основы которого излагаются в предпоследнем параграфе данной главы.

В завершении первой главы приводится описание метода вычислений функций Ванье и теория расчета параметров обменного взаимодействия в классической модели Гейзенберга методами полных энергий магнитных конфигураций и функций Грина.

**Вторая глава** посвящена исследованию электронных и магнитных свойств делафоссито-подобных систем  $M\text{CrS}_2$  (где  $M = \text{Li}, \text{Cu}, \text{Ag}, \text{Na}, \text{K}$ ) и  $\text{CuMnO}_2$ . Кристаллическая структура данных соединений состоит из треугольных решеток магнитных ионов переходных металлов (в данном случае ионов  $\text{Cr}^{3+}$  и  $\text{Mn}^{3+}$ ), которые разделены между собой немагнитными ионами ( $M$  и  $\text{Cu}^{1+}$ , см. рисунок 1). Магнитные ионы находятся в октаэдрическом окружении лигандов (S и O), при этом соседние октаэдры  $MS_6$  ( $\text{CuO}_6$ ) соединены между собой через общее ребро.

В  $M\text{CrS}_2$  с увеличением ионного радиуса немагнитных ионов  $M$  в низкотемпературной (НТ) фазе наблюдается изменение типа магнитного упорядочения от  $120^\circ$  АФМ структуры в  $\text{LiCrS}_2$  к ФМ структуре в  $\text{KCrS}_2$ . При этом кристаллическая структура разных магнетиков данного класса систем качественно не меняется — при переходе от иона Li к иону K в треугольной решетке  $\text{CrS}_2$  увеличиваются угол Cr–S–Cr и расстояние между ионами Cr–Cr в первой координационной сфере (см. таблицу 1)<sup>14</sup>. Особый интерес представляет соединение

---

<sup>14</sup> Magnetism of layered chromium sulfides  $M\text{CrS}_2$  ( $M = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Ag}, \text{and Au}$ ): a first-principles study /

Таблица 1 — Межатомные расстояния Cr–Cr ( $d_{\text{Cr-Cr}}$ ) и Cr–S ( $d_{\text{Cr-S}}$ ), углы связи Cr–S–Cr ( $\theta$ ) приведены для структур  $M\text{CrS}_2$  при высоких температурах. Далее указан тип магнитного упорядочения в НТ фазе. Для  $M=\text{Cu}$  и  $\text{Ag}$  даны только усредненные значения  $d_{\text{Cr-S}}$ , но  $\theta$  показана для двух неэквивалентных ионов S.

$M$	$d_{\text{Cr-Cr}}, \text{Å}$	$d_{\text{Cr-S}}, \text{Å}$	$\theta$ , град.	магнитная структура
Li	3.4515	2.4063	91.7	АФМ 120°
Cu	3.4728	2.4036	90.6, 94.6	структура спирали
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

$\text{AgCrS}_2$ , в котором в НТ фазе наблюдается необычная структура двойных ферромагнитных цепочек, упорядоченных между собой антиферромагнитно.

Для выявления закономерностей изменения обменного взаимодействия между ионами Cr, приводящих к появлению разнообразных магнитных структур в  $M\text{CrS}_2$ , были выполнены расчеты LSDA+ $U$ . Для каждого соединения  $M\text{CrS}_2$  были вычислены параметры обменного взаимодействия в модели Гейзенберга  $J_1$ ,  $J_2$  и  $J_3$  в первой, второй и третьей координационных сферах в треугольной решетке  $\text{CrS}_2$ , а также параметр обменного взаимодействия между соседними треугольными решетками  $J_z$ . Полученные значения представлены в таблице 2.

С увеличением радиуса иона  $M$  и, как следствие, расстояния Cr–Cr, обменное взаимодействие в первой координационной сфере (параметр  $J_1$ ) меняется от АФМ в  $\text{LiCrS}_2$  к ФМ в  $\text{KCrS}_2$ , а также становится пренебрежимо малым в системах на основе Cu и Ag с промежуточной длиной связи Cr–Cr. Также видно, что во всех соединениях параметр  $J_3$  между третьими ближайшими соседями явля-

---

A. V. Ushakov, D. A. Kukusta, A. N. Yaresko, and D. I. Khomskii // Phys. Rev. B — 2013. — Vol. 87., No. 1. — P.014418.

Таблица 2 — Обменные параметры (в мэВ) в ВТ фазе для  $M\text{CrS}_2$ , рассчитанные в приближении LSDA+ $U$  ( $U^{Cr} = 3$  эВ,  $J_H^{Cr} = 0.9$  эВ).

$M$	$J_1$	$J_2$	$J_3$	$J_z$	$J_1/J_3$
Li	5.1	0.4	2.7	0.9	1.9
Cu	0.1	0.0	1.5	0.8	0.1
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

ется АФМ и большим по величине. Обменное взаимодействие между ионами Cr во второй координационной сфере ( $J_2$ ) мало. Таким образом, за формирование той или иной магнитной структуры в серии  $M\text{CrS}_2$  главным образом ответственна конкуренция параметров обменного взаимодействия между первыми ( $J_1$ ) и третьими ( $J_3$ ) ближайшими соседями. Изменение знака параметра обменного взаимодействия  $J_1$  объясняется сильной чувствительностью  $J_1$  к малым структурным искажениям в разных соединениях  $M\text{CrS}_2$  (к увеличению расстояния Cr–Cr в первой координационной сфере).

Соединение  $\text{CuMnO}_2$  также относится к дельтафосфито-подобным структурам, но имеет более низкую моноклинную симметрию из-за ян-теллеровски активных ионов  $\text{Mn}^{3+}$  ( $t_{2g}^3 e_g^1$ ). В итоге треугольная решетка  $\text{MnO}_2$  удлиняется вдоль одного направления, что приводит к орбитальному упорядочению наполовину заполненных  $3z^2 - r^2$  орбиталей ионов  $\text{Mn}^{3+}$ . При переходе от стехиометрического состава  $\text{CuMnO}_2$  к нестехиометрическому  $\text{Cu}_{1.04}\text{Mn}_{0.96}\text{O}_2$  АФМ взаимодействие между смежными треугольными решетками  $\text{MnO}_2$  меняется на ФМ. Целью данной работы является объяснение природы этого перехода.

На основе расчетов зонной структуры ( $U^{Mn} = 5$  эВ,  $J_H^{Mn} = 0.9$  эВ) было получено основное состояние системы АФМ типа в  $\text{CuMnO}_2$  и в легированной системе  $\text{Cu}_{1.08}\text{Mn}_{0.92}\text{O}_2$  с избытком ионов Cu. Были вычислены константы об-

менного взаимодействия в плоскости  $\text{MnO}_2$  ( $J_{11} = -1.5$  К (ФМ) и  $J_{12} = 16.5$  К (АФМ)) и усредненный параметр обменного взаимодействия между плоскостями  $\text{MnO}_2$  ( $J_{\text{CuMnO}_2}^{\text{inter}} = 0.7$  К (АФМ),  $J_{\text{Cu}_{1.08}\text{Mn}_{0.92}\text{O}_2}^{\text{inter}} = -1.6$  К (ФМ)). Полученные результаты подтверждаются экспериментальными данными по неупругому нейтронному рассеянию<sup>15</sup>.

Для объяснения эффекта изменения типа магнитного упорядочения при слабом легировании ионами  $\text{Cu}^{2+}$  был предложен путь сверхобменного межслоевого взаимодействия между наполовину заполненными  $3z^2 - r^2$  орбиталями через  $2p$ -орбитали ионов O и полностью заполненные  $3d$ -орбитали ионов  $\text{Cu}^{1+}$  (см. рисунок 2). Эта обменная связь является АФМ и обеспечивает АФМ упорядочение между соседними слоями  $\text{MnO}_2$ .

При замещении ионов Mn на ионы Cu в системе происходят два изменения. Первое: из-за разной орбитальной заселенности ионов  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Mn}^{3+}$  обменное взаимодействие между слоями  $\text{MnO}_2$  частично будет осуществляться между наполовину заполненной и полностью заполненной  $3z^2 - r^2$ -орбиталями. По правилам Гуденафа—Канамори—Андерсона обменный интеграл, описывающий такое взаимодействие, должен быть ферромагнитным.

Второе следствие замещения ионов  $\text{Mn}^{3+}$  ионами  $\text{Cu}^{2+}$  состоит в том, что из-за сохранения электронейтральности всего соединения один из ионов Mn должен поменять валентность и стать  $\text{Mn}^{4+}$ . Эти ионы  $\text{Mn}^{4+}$ , например, в «верхнем» соседнем слое, также будут образовывать с ионами  $\text{Mn}^{3+}$  в «нижнем» соседнем слое ФМ связи (см. рисунок 2(б)). Кроме того, все ионы  $\text{Cu}^{2+}$  в треугольном слое, так же как и каждый  $\text{Mn}^{4+}$ , будут участвовать в сильной ФМ связи с обоими слоями выше и ниже данного треугольного слоя. Таким образом, каждый дополнительный ион  $\text{Cu}^{2+}$  будет образовывать 4 межслоевые ФМ связи вместо одной АФМ. Вероятно, комбинация этих двух факторов приводит к изменению магнитного упорядочения между слоями Mn в нестехиометрическом

<sup>15</sup> Magnetoelastic coupling in the frustrated antiferromagnetic triangular lattice  $\text{CuMnO}_2$  / C. Vecchini, M. Poienar, F. Damay [et al.] // Phys. Rev. B — 2010. — Vol. 82., No. 7. — P.094404.

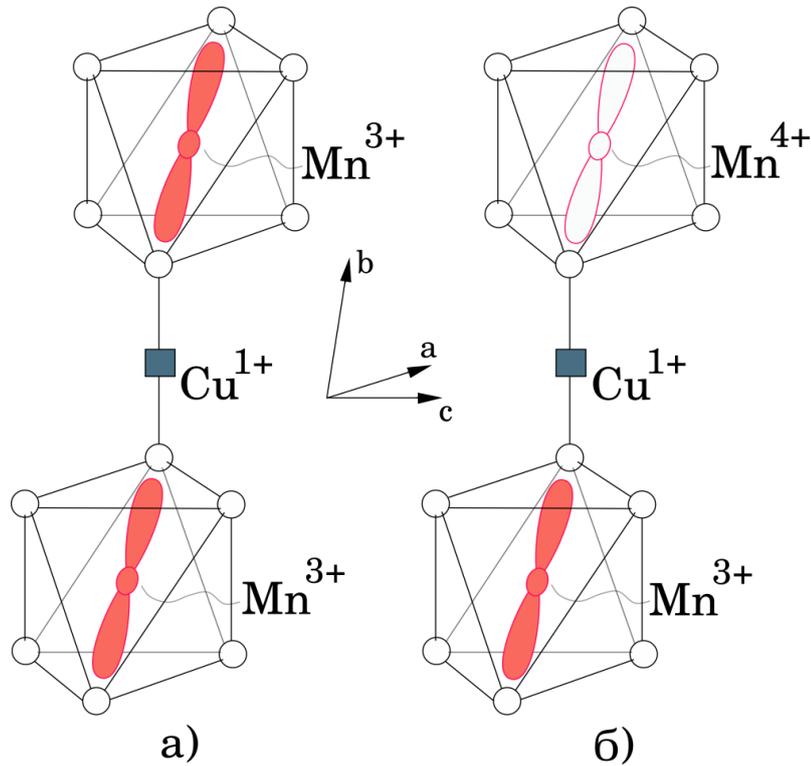


Рисунок 2 — а) Путь обменного взаимодействия для межплоскостной АФМ связи (за счет наполовину заполненных  $e_g$ -орбиталей). Ионы кислорода показаны кружками, а  $\text{Cu}^{1+}(d^{10})$  обозначены квадратами. б) Тот же обменный путь, но с ионом  $\text{Mn}^{4+}$  в верхнем слое; перескок происходит в пустую  $e_g$ -орбиталь (не имеет заливки). В соответствии с правилами Гуденафа—Канамори—Андерсона этот перескок должен давать ФМ вклад в обменное взаимодействие.

креднерите с избытком ионов  $\text{Cu}$ .

**Третья глава** посвящена исследованию особенностей магнитной структуры сложных систем  $\text{Pb}_3\text{TeCo}_3\text{V}_2\text{O}_{14}$ ,  $\text{Li}_2\text{Co}(\text{WO}_4)_2$  и  $\text{Li}_2\text{Ni}(\text{WO}_4)_2$ , в которых при уменьшении температуры наблюдается двойной пошаговый магнитный переход.

В  $\text{Pb}_3\text{TeCo}_3\text{V}_2\text{O}_{14}$  тетраэдры  $\text{CoO}_4$  и  $\text{VO}_4$  образуют слабо искаженные слои, в которых магнитоактивные ионы  $\text{Co}^{2+}$  соединены в треугольники. В приближении  $\text{GGA}+U$  для различных магнитных конфигураций, показанных на рисунке 3, были выполнены расчеты зонной структуры ( $U^{Co} = 7$  эВ,  $J_H^{Co} = 0.9$  эВ). Параметры обменного взаимодействия в модели Гейзенберга были рассчитаны методом полных энергий.

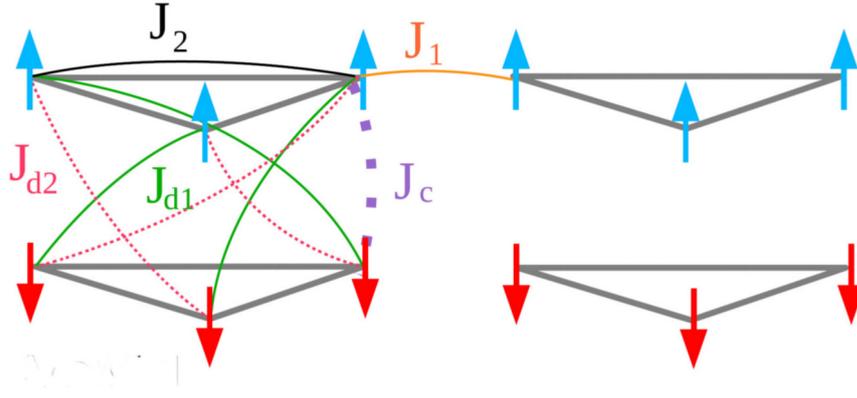


Рисунок 3 — Схематическое представление параметров обменного взаимодействия, рассчитанных в  $\text{Pb}_3\text{TeCo}_3\text{V}_2\text{O}_{14}$ . «Малые» треугольники Co выделены серым цветом.

Обменная связь внутри «малых» треугольников Co является ФМ, параметр  $J_2$  равен  $-1.4$  К. Это намного больше, чем обменное взаимодействие в «больших» треугольниках Co, где  $J_1 = -0.2$  К. Однако данная система не может рассматриваться как набор слабо-связанных «малых» треугольников, так как в ней присутствует сильная магнитная связь между треугольниками, лежащими в соседних плоскостях Co-V. Более того, эта межслоевая связь является очень нетривиальной.

Интегралы обменного взаимодействия вдоль оси  $c$  не являются большими по абсолютной величине, параметр  $J_c$  оказывается АФМ и равным  $2.7$  К. Но в данной структуре имеется сильное обменное взаимодействие вдоль диагоналей, соединяющих два «малых» треугольника из соседних слоев, которое описывается параметрами  $J_{d1}$  и  $J_{d2}$  (см. рисунок 3). В данной работе было получено выражение  $J_{d1} + J_{d2} = 4.3$  К (АФМ).

Обменное взаимодействие  $J_{d1} + J_{d2}$  является сверхобменным. В данной работе были предложены пути обменного взаимодействия  $J_{d1}$  и  $J_{d2}$  между двумя  $t_{2g}$  орбиталями ионов Co через  $2p$  орбитали ионов O и одну  $5p$  орбиталь иона Te, как показано на рисунке 4. Полученная магнитная структура может быть представлена в виде слабо-связанных между собой одномерных объектов — трубок из ионов Co с треугольным сечением в плоскости  $ab$ , вытянутых вдоль оси  $c$ .

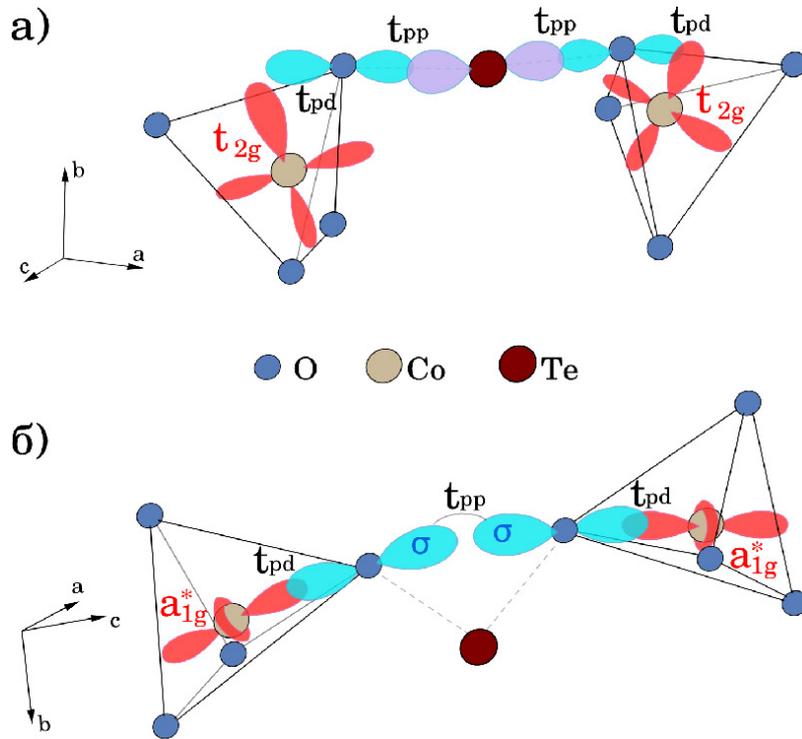


Рисунок 4 — Схематическое представление путей сверхобменного взаимодействия для диагональных параметров обменного взаимодействия а)  $J_{d1}$  и б)  $J_{d2}$ .

В  $\text{Li}_2\text{Co}(\text{WO}_4)_2$  и  $\text{Li}_2\text{Ni}(\text{WO}_4)_2$  октаэдры  $\text{CoO}_6$  ( $\text{NiO}_6$ ) соединены общей вершиной с парой пирамид  $\text{WO}_5$ , имеющих общее ребро. В пустотах располагаются ионы  $\text{Li}$ . Для этих соединений в рамках  $\text{LSDA}+U$  расчетов ( $U^{\text{Co}} = 7$  эВ,  $U^{\text{Ni}} = 8$  эВ,  $J_H^{\text{Co}} = J_H^{\text{Ni}} = 0.9$  эВ) также была проведена оценка параметров обменного взаимодействия. Схематическое представление путей обменного взаимодействия представлено на рисунке 5. Параметры обменного взаимодействия, полученные в данной работе, приведены в таблице 3.

Принимая во внимание значения констант  $J_1$ ,  $J_3$  и  $J_5$  (остальные параметры пренебрежимо малы), расчетную температуру Кюри-Вейсса  $\Theta$  можно оценить как  $\Theta = \frac{2}{3} \sum_i J_i S(S+1)$ . 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 наибольший обменный пара-

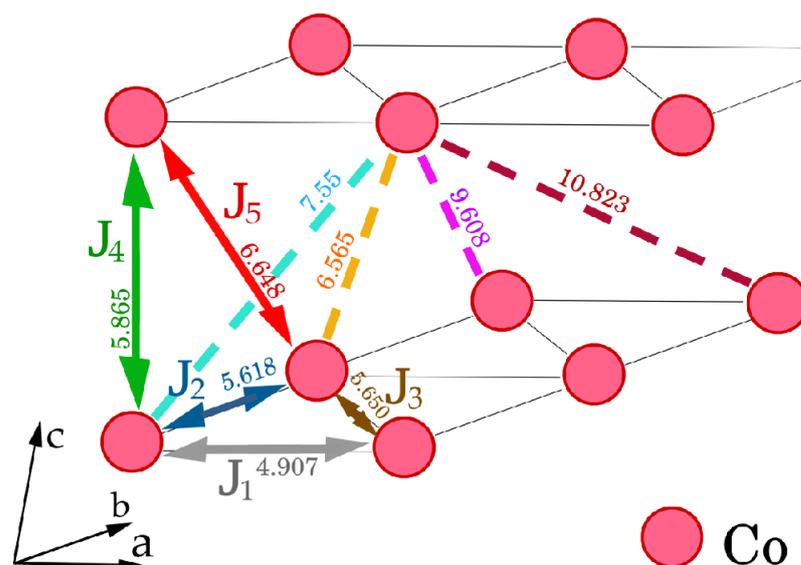


Рисунок 5 — Схематическое представление параметров обменного взаимодействия в соединении  $\text{Li}_2\text{Co}(\text{WO}_4)_2$ . Длины связи между ионами Co указаны в Å.

метр  $J_5$  не соответствует самым коротким расстояниям Co–Co (Ni–Ni) и примерно вдвое больше  $J_3$  для кобальтовой системы. Следовательно, соединения  $\text{Li}_2\text{Co}(\text{WO}_4)_2$  и  $\text{Li}_2\text{Ni}(\text{WO}_4)_2$  могут рассматриваться в виде слабо-связанных между собой антиферромагнитных цепочек.

Приведенные результаты могут быть полезны для дальнейших исследований соединений переходных металлов с подобной симметрией кристаллической структуры.

В **четвертой главе** приведены результаты исследования магнитных свойств FeS под давлением.

Магнитные моменты на ионах Fe при нормальном давлении (НД, фаза FeS-I)  $\mu \sim 3.2\mu_B$ <sup>16</sup> упорядочены ферромагнитно в плоскости *ab* и антиферромагнитно вдоль оси *c*<sup>17</sup>. При  $P = 3.4$  ГПа троилит FeS переходит в структуру типа MnP (фаза FeS-II) с орторомбической группой симметрии. Величина локальных магнитных моментов на ионах Fe под давлением постепенно умень-

<sup>16</sup> High-pressure neutron-diffraction study of FeS / W. G. Marshall, R. J. Nelmes, J. S. Loveday [et al.] // Physical Review B. — 2000. — Vol. 61., No. 17. — P.11201.

<sup>17</sup> Magnetic Phase Transitions in Stoichiometric FeS Studied by Means of Neutron Diffraction / A. F. Andersen // Acta Chem. Scand. — 1960. — Vol. 14., No. 1. — P.919.

Таблица 3 — Расстояния Co-Co (Ni-Ni) в  $\text{Li}_2\text{Co}(\text{WO}_4)_2$  ( $\text{Li}_2\text{Ni}(\text{WO}_4)_2$ ) и величины соответствующих интегралов обменного взаимодействия.

$\text{Li}_2\text{Co}(\text{WO}_4)_2$		$\text{Li}_2\text{Ni}(\text{WO}_4)_2$	
$d_{\text{Co-Co}}, \text{Å}$	$J_i, \text{K}$	$d_{\text{Ni-Ni}}, \text{Å}$	$J_i, \text{K}$
4.907	$J_1 = 0.8$	4.880	$J_1 = 2.8$
5.618	$J_2 = 0.5$	5.572	$J_2 = 1.0$
5.650	$J_3 = 1.4$	5.616	$J_3 = 2.8$
5.865	$J_4 = 0.6$	5.811	$J_4 = 0.3$
6.648	$J_5 = 3.0$	6.599	$J_5 = 7.0$

шается на  $\sim 0.07\mu_B/\text{ГПа}$  при переходе от фазы FeS-I к фазе FeS-III, и при 6.7 ГПа наблюдается разрушение дальнего магнитного порядка. Этот переход сопровождается скачкообразным уменьшением объема элементарной ячейки и изменением симметрии кристалла (группа симметрии становится моноклинной,  $P2_1/a$ ). При нормальном давлении эффективный магнитный момент в теории Кюри-Вейсса  $\mu_{eff} = 5.5\mu_B$ , в то время как при 6.7 ГПа (фаза Fe-III) величина  $\mu_{eff}$  составляет только  $2.2\mu_B$ . Дальнейшее увеличение давления при  $\sim 40$  ГПа приводит к фазовому переходу в немагнитное металлическое состояние (FeS-IV) типа MnP. В данной главе приведены результаты исследования фазового перехода при 6.7 ГПа.

В настоящее время существует два возможных объяснения магнитных переходов в сульфидах  $\text{Fe}_{1-x}\text{S}^{18}$ . Первое основано на предположении, что  $3d$  электроны железа являются локализованными, и тогда под давлением происходит переход с изменением спинового состояния ионов Fe (из высокоспинового в низкоспиновое). Второе объяснение предполагает постепенную металлизацию под

<sup>18</sup> Takele, S. Magnetic-electronic properties of FeS and  $\text{Fe}_7\text{S}_8$  studied by  $^{57}\text{Fe}$  Mössbauer and electrical measurements at high pressure and variable temperatures / S. Takele and G. R. Hearne // J. Phys.: Cond. Matter — 2001. — Vol. 1. — P.10077.

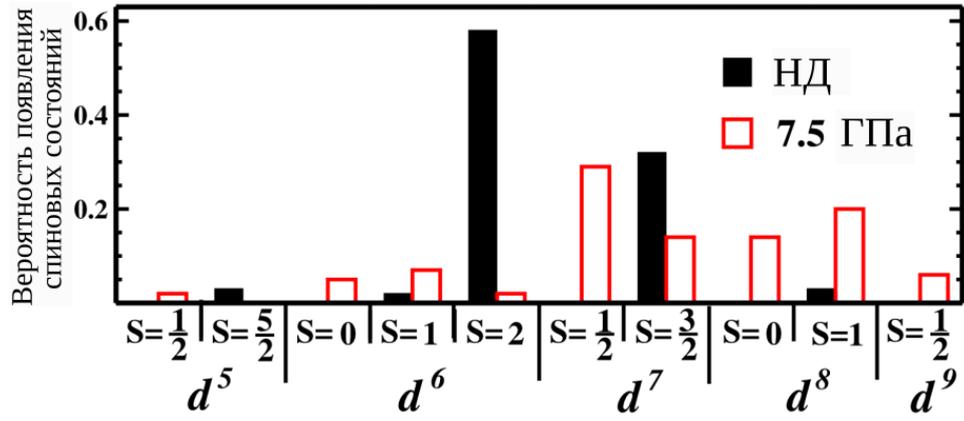


Рисунок 6 — Статистические вероятности ( $w_i$ ) появления различных электронных конфигураций при нормальном давлении и при 7.5 ГПа, рассчитанные в рамках метода DFT+DMFT в парамагнитном состоянии,  $\sum_i w_i = 1$ . Для фазы высокого давления представлены усредненные данные для различных кристаллографически неэквивалентных ионов Fe.

давлением и соответствующее исчезновение локальных магнитных моментов. На данный момент не установлено, какая модель — локализованных или делокализованных электронов — является наиболее корректной для описания магнитных свойств FeS.

Результаты расчетов DFT+DMFT ( $U^{Fe} = 6$  эВ,  $J_H^{Fe} = 0.9$  эВ) хорошо воспроизводят экспериментальные данные, наблюдается значительное уменьшение локального магнитного момента на Fe: от  $3.6\mu_B$  при нормальных условиях до  $1.9\mu_B$  при 7.5 ГПа. На рисунке 6 показаны вероятностные распределения возможных спиновых конфигураций ионов Fe при 0 ГПа и при 7.5 ГПа. Можно сказать, что с увеличением давления вероятность появления низкоспиновых состояний увеличивается, то есть происходит переход с изменением спинового состояния.

Также в методе DFT+DMFT можно определить зависимость локальной спин-спиновой корреляционной функции от мнимого времени (см. рисунок 7). Хорошо заметно, что спиновый коррелятор при 0 ГПа практически не зависит от времени, то есть  $3d$  электроны Fe являются локализованными. В фазе высокого давления эта зависимость отчетливо наблюдается, что свидетельствует о

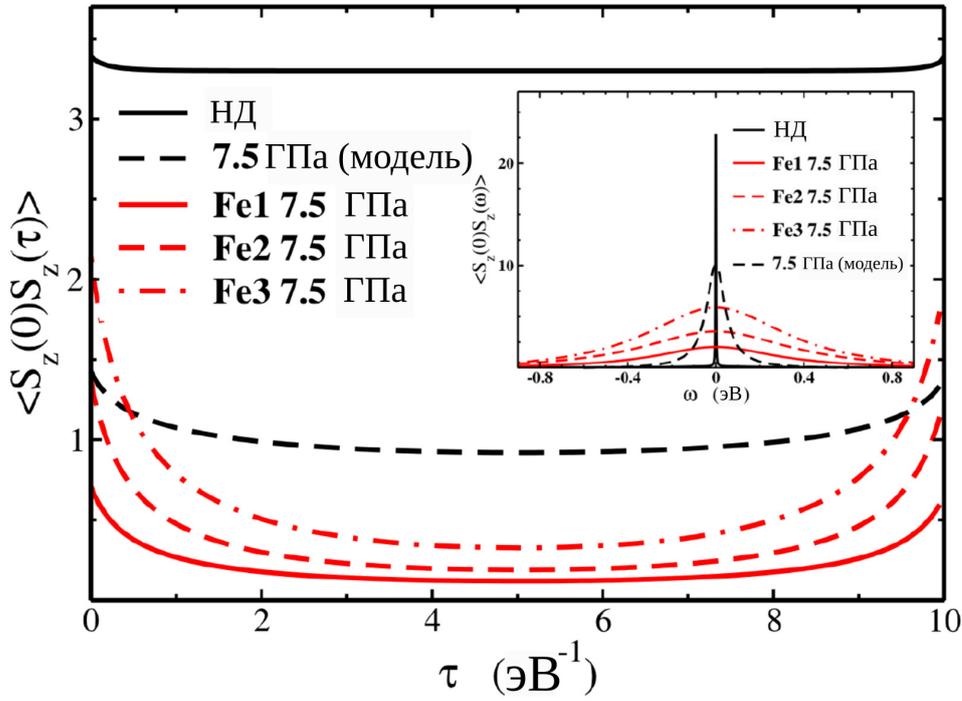


Рисунок 7 — Зависимости локальной спиновой корреляционной функции от мнимого времени  $\tau$  и от частоты  $\omega$  (во вставке), рассчитанные методом DFT+DMFT в фазах нормального и высокого давления при обратной температуре  $\beta = 10$  эВ<sup>-1</sup> ( $T \sim 1100$  К). Черная пунктирная линия соответствует расчету модельной структуры. В фазе нормального давления и в расчете модельной структуры присутствует один класс ионов Fe, в фазе высокого давления при  $P = 7.5$  ГПа имеется три неэквивалентных класса ионов железа.

меньшей степени локализации спиновых моментов.

Таким образом, при рассмотрении электронных свойств FeS 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, таких, как, например, L(S)DA+ $U$ . Анализ частотной зависимости локальной спин-спиновой корреляционной функции показывает, что одновременно с уменьшением магнитного момента  $3d$  электроны Fe становятся более делокализованными. Таким образом, было установлено, что магнитный переход под давлением в FeS нельзя описать только как переход с изменением спинового состояния.

**В заключении** приведены основные результаты работы.

1. Определен механизм формирования магнитного упорядочения в слоистых хроматах  $M\text{CrS}_2$  (где  $M = \text{Li}, \text{Cu}, \text{Ag}, \text{Na}, \text{K}$ ). Основным фактором, ответственным за изменение типа магнитного упорядочения при замене иона  $M$ , является величина отношения  $J_1/J_3$ , где  $J_1$  — параметр обменного взаимодействия в модели Гейзенберга между ионами Cr в первой координационной сфере,  $J_3$  — в третьей координационной сфере.
2. Получено объяснение экспериментально наблюдаемой инверсии межслоевого магнитного упорядочения в  $\text{Cu}_{1-x}\text{Mn}_{1+x}\text{O}_2$  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  $\text{MnO}_2$ .
3. Установлено, что в соединениях  $\text{Pb}_3\text{TeCo}_3\text{V}_2\text{O}_{14}$ ,  $\text{Li}_2\text{Co}(\text{WO}_4)_2$  и  $\text{Li}_2\text{Ni}(\text{WO}_4)_2$  за счет орбитального упорядочения и сверхобменного взаимодействия образуются кваизодномерные магнитные объекты: антиферромагнитные трубки с треугольным сечением в  $\text{Pb}_3\text{TeCo}_3\text{V}_2\text{O}_{14}$  и антиферромагнитные цепочки в  $\text{Li}_2\text{Co}(\text{WO}_4)_2$  и  $\text{Li}_2\text{Ni}(\text{WO}_4)_2$ .
4. Изучено изменение магнитных свойств минерала FeS под давлением. Показано, что повышение давления одновременно вызывает и переход с изменением спинового состояния, и делокализацию  $3d$  электронов ионов Fe.

**Публикации** автора по теме диссертации:

1. Magnetism of layered chromium sulfides  $M\text{CrS}_2$  ( $M=\text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Ag}, \text{Cu}$  and  $\text{Au}$ ): A first-principles study / A. Ushakov, D. Kukusta, A. Yaresko, D. Khomskii // Physical Review B. — 2013. — Vol. 87., No. 1. — P.014418.
2. Ushakov, A. V. Orbital structure and magnetic ordering in stoichiometric and doped crednerite  $\text{CuMnO}_2$  / A. Ushakov, S. V. Streltsov, D. I. Khomskii // Physical Review B. — 2014. — Vol. 89., No. 2. — P.024406.

3. Magnetic phase diagram and first-principles study of  $\text{Pb}_3\text{TeCo}_3\text{V}_2\text{O}_{14}$  / M. M. Markina, B.V. Mill, E. A. Zvereva, A. V. Ushakov, S. V. Streltsov and A. N. Vasiliev // *Physical Review B*. — 2014. — Vol. 89., No. 10. — P.104409.
4. Two-step antiferromagnetic transition and moderate triangular frustration in  $\text{Li}_2\text{Co}(\text{WO}_4)_2$  / I. P. Muthuselvam, R. Sankar, A. V. Ushakov, G. N. Rao, S. V. Streltsov and F. C. Chou // *Physical Review B*. — 2014. — Vol. 90., No. 17. — P.174430.
5. Successive spin orderings of tungstate-bridged  $\text{Li}_2\text{Ni}(\text{WO}_4)_2$  of spin 1, / I. P. Muthuselvam, R. Sankar, A. V. Ushakov, W. T. Chen, G. N. Rao, S. V. Streltsov, S. K. Karna, L. Zhao, M-K Wu and F. C. Chou // *Journal of Physics: Condensed Matter*. — 2015. — Vol. 27., No. 45. — P.456001.
6. Suppression of magnetism under pressure in FeS: A DFT+DMFT study / A. V. Ushakov, A. O. Shorikov, V. I. Anisimov, N. V. Baranov and S. V. Streltsov // *Physical Review B* — 2017. — Vol. 95, No. 20. — P.205116.

---

Отпечатано на ризографе ИФМ УрО РАН тир. 100 зак. № 4

Объем 1 печ. л. Формат 60x84 1/16

620108, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, 18