

Аспирантка 2 года обучения

Мазанникова Мария Андреевна

(лаборатория оптики металлов)

**Аспирантка 2 года обучения Мазанникова Мария Андреевна
лаборатория оптики металлов**

Научный руководитель:

к.ф.-м.н. Новосёлов Дмитрий Юрьевич.

Специальность:

01.04.07 «Физика конденсированного состояния».

Тема работы: «Электронная структура и магнитные свойства электридов».

Задача текущего года:

Моделирование электронной структуры электрида Ca_2N в рамках теории функционала плотности (DFT) и построение базиса электридных MLWF. Решение полуклассических уравнений Больцмана в базисе MLWF для определения транспортных свойств. Построение гамильтонианов малой размерности в полученных базисах и определение локальной системы координат для межузельных молекулярных орбиталей.

Результаты, полученные в текущем году:

Установлено, что учет электронных корреляций на межузельных состояниях позволяет воспроизвести переход металл-полупроводник, который имеет природу перехода Мотта. Показано, что транспортные свойства Ca_2N описываются электридной подсистемой.

**Аспирантка 2 года обучения Мазанникова Мария Андреевна
лаборатория оптики металлов**

Статьи (текущий учебный год):

- 1. Localization Mechanism of Interstitial Electronic States in Electride Mayenite/**
Novoselov, D. Y., Mazannikova, M. A., Korotin, D. M., Shorikov, A. O., Korotin, M.
A., Anisimov, V. I., & Oganov, A. R. (2022) // **The Journal of Physical Chemistry
Letters.** – 2022. – Т. 13. – №. 31. – С. 7155-7160.
- 2. Formal Valence, Charge Distribution, and Chemical Bond in a Compound with a
High Oxidation State: KMnO_4 /** Anisimov, V. I. I., Oganov, A. R., Mazannikova, M.
A., Novoselov, D. Y., & Korotin, D. M. // **JETP Letters.** – 2023. – Т. 117. – №. 5. – С.
377-383.
- 3. Electronic Transport via Interstitial States in Mayenite Electride/** Mazannikova, M.
A., Korotin, D. M., Shorikov, A. O., Anisimov, V. I., & Novoselov, D. Y. // **The Journal
of Physical Chemistry C.** – 2023.

**Аспирантка 2 года обучения Мазанникова Мария Андреевна
лаборатория оптики металлов**

Доклады на конференциях (текущий учебный год):

Устный доклад - 1.

Стендовый доклад -1.

Экзамен по истории и философии науки (текущий учебный год):

Сдан – «Отлично»

Участие в грантах (текущий учебный год):

1. РФФ 19-12-00012

«Хундовские металлы: сильные корреляционные эффекты в многозонных системах благодаря обменному взаимодействию в режиме далеком от перехода металл-изолятор».

Руководитель: Анисимов В.И., д. ф.-м. н.

Степень участия: исполнитель.

2. РФФ 19-72-30043

«Лаборатория компьютерного дизайна новых материалов».

Руководитель: Оганов А.Р., д. ф.-м. н.

Степень участия: исполнитель.

3. Молодежный научный проект ИФМ УрО РАН м 7-22

«Исследование электронных транспортных свойств низкоразмерного электрида Ca_2N »

Руководитель: Мазанникова М.А.

Степень участия: руководитель.

Аспирантка 2 года обучения Мазанникова Мария Андреевна
лаборатория оптики металлов

Показатель	Баллы	Кол-во	Сумма	Баллы	Кол-во	Сумма
публикации в изданиях ВАК (вышедшие из печати)	20	2	40	20	3	60
публикации в изданиях ВАК (принятые в печать)	5	0	0	5	0	0
свидетельство о программах для ЭВМ, зарегистрированных в установленном порядке	20	0	0	20	0	0
патент	20	0	0	20	0	0
соавторство в монографии	5	0	0	5	0	0
оформленное ноу-хау	5	0	0	5	0	0
публикации в других изданиях (не тезисы)	2	0	0	2	0	0
тезисы доклада на международной конференции	5	1	5	5	0	0
тезисы доклада на российской конференции	3	0	0	3	2	6
участие в конференции с устным докладом	2	0	0	2	1	2
участие в конференции со стендовым докладом	1	1	1	1	1	1
сданный на «отлично» кандидатский экзамен	20	1	20	20	1	20
сданный на «хорошо» кандидатский экзамен	15	0	0	15	0	0
сданный на «удовлетворительно» кандидатский экзамен	10	0	0	10	0	0
участие в грантах в качестве: исполнителя	5	2	10	5	2	10
участие в грантах в качестве: руководителя	10	0	0	10	1	10
Общая сумма			75			109

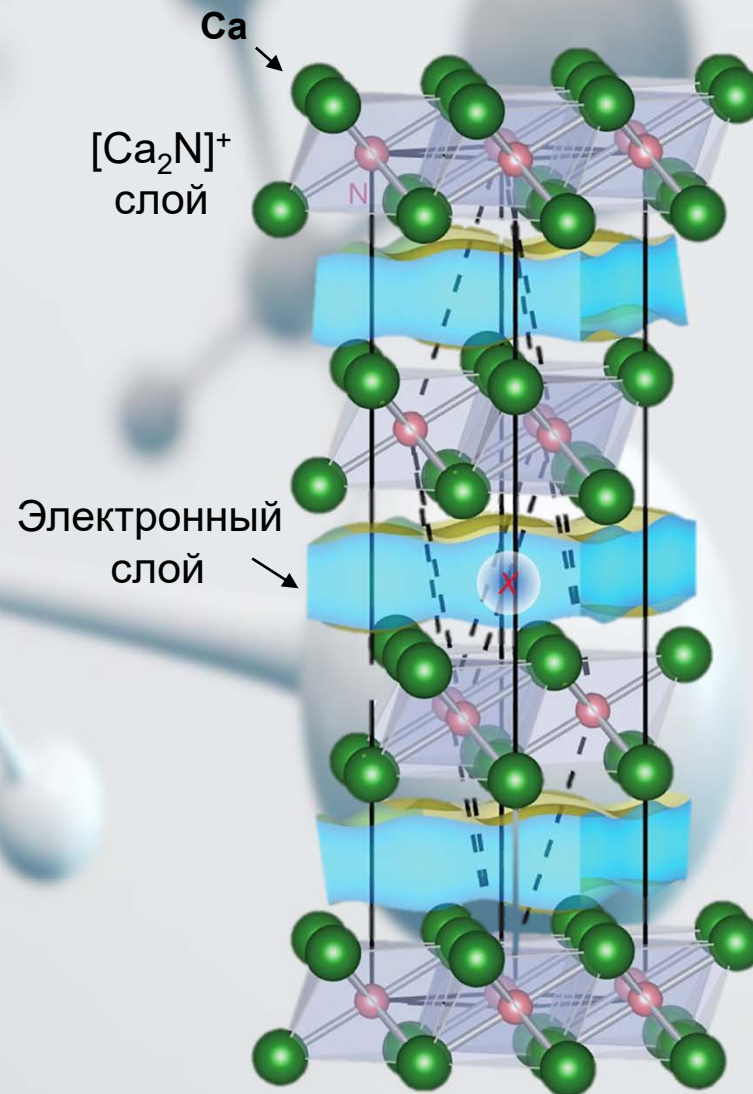
1 год

2 год

5

**Исследование электронных
транспортных свойств
низкоразмерного нитрида
 Ca_2N**

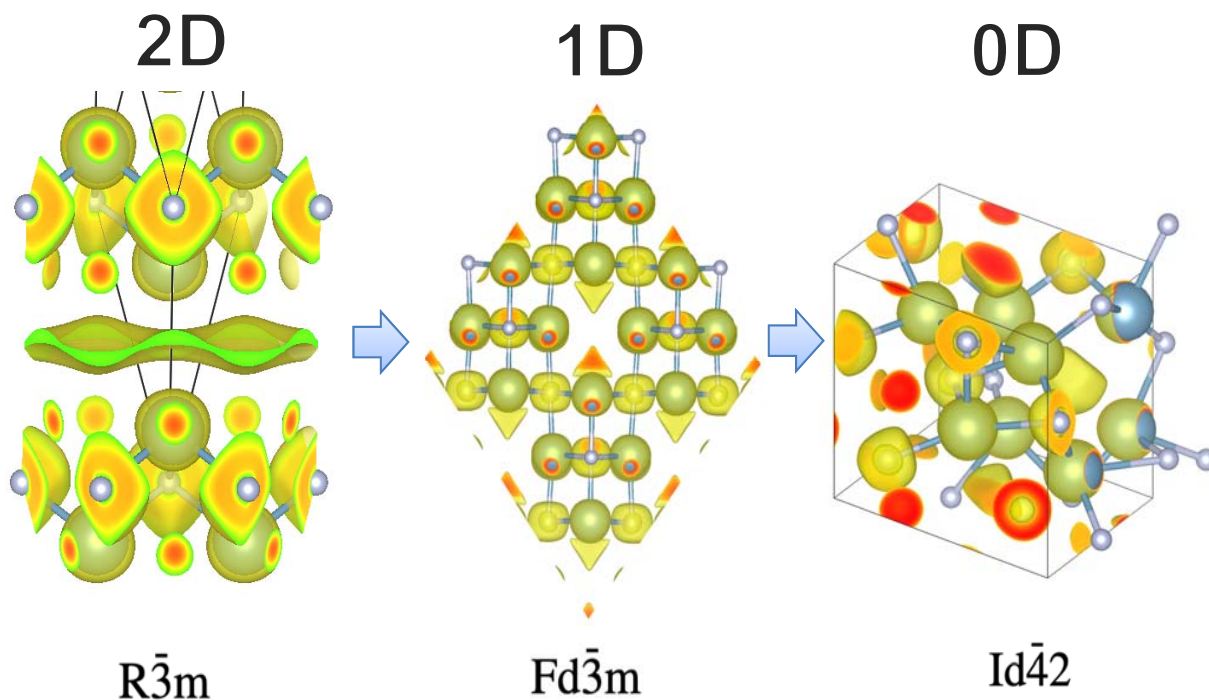
Электриды представляют собой класс материалов, которые содержат почти-свободные электроны, локализующиеся в периодически расположенных пустотах кристаллов.



Lee K. //Nature. – 2013. – Т. 494. – №. 7437. – С. 336-340.

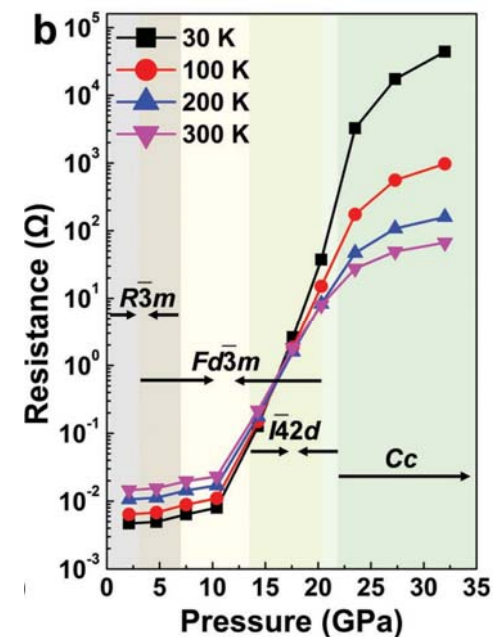
В электриде Ca₂N давление индуцирует:

Уменьшение размерности электридного подпространства с 2D до 0D



Структурные переходы

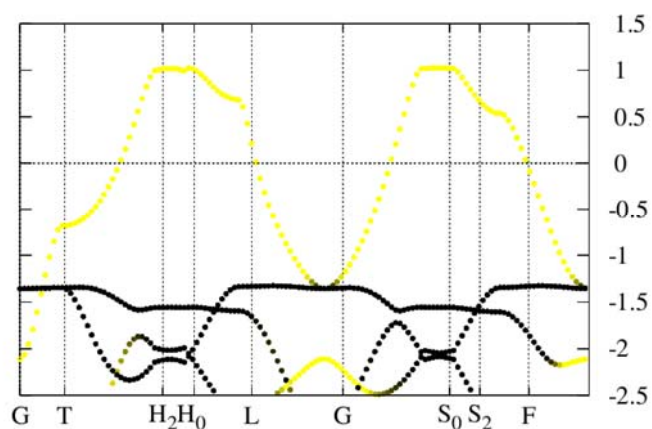
Переход из металлической фазы в полупроводниковую



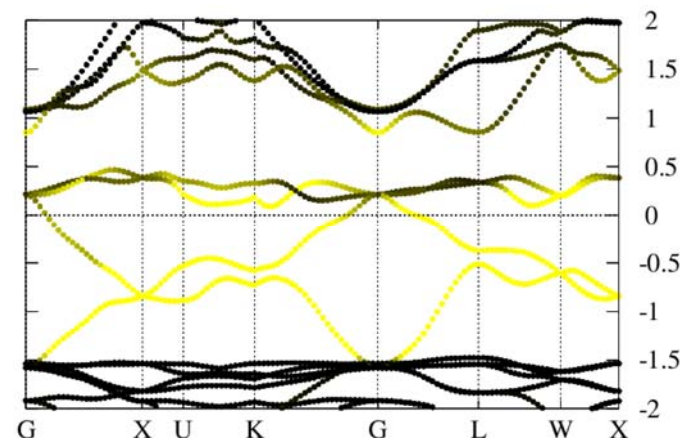
Tang, Hu, et al. Advanced Science 5.11 (2018): 1800666.

Какова роль межузельных электронных состояний в формировании и трансформации транспортных свойств Ca₂N при фазовых переходах под давлением?

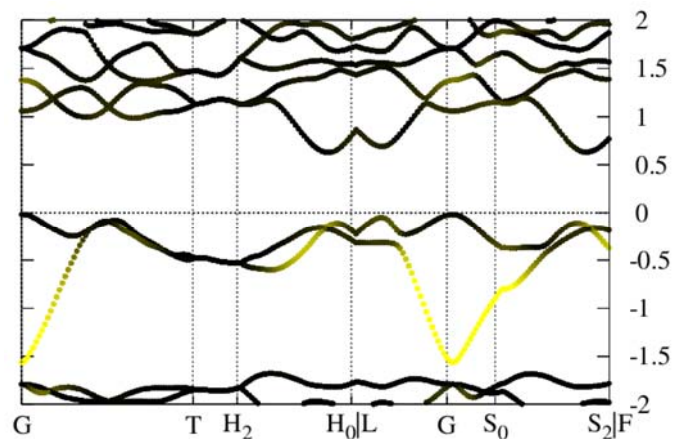
Максимально локализованные функции Ванье



$R\bar{3}m$



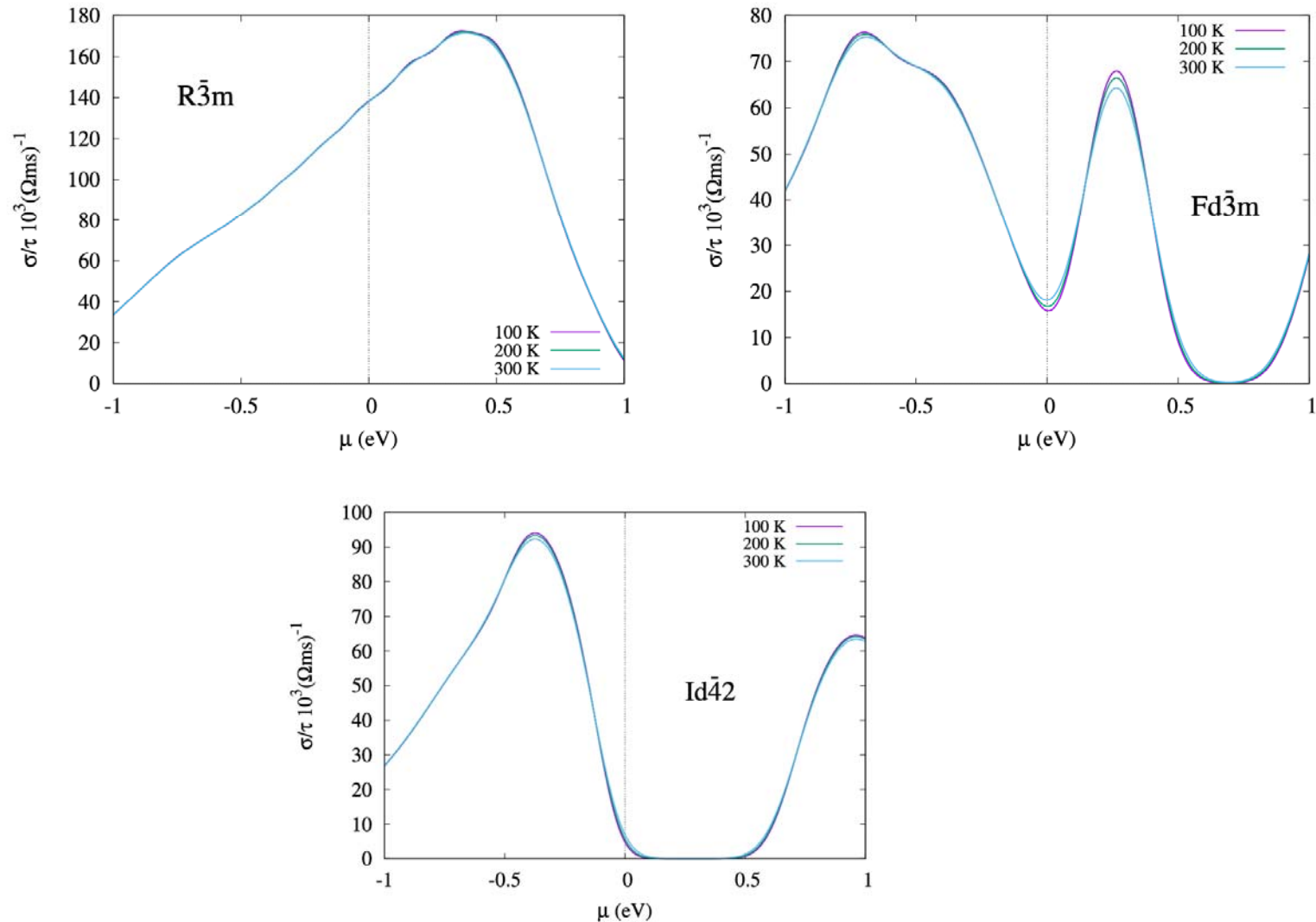
$Fd\bar{3}m$



$Id\bar{4}2$

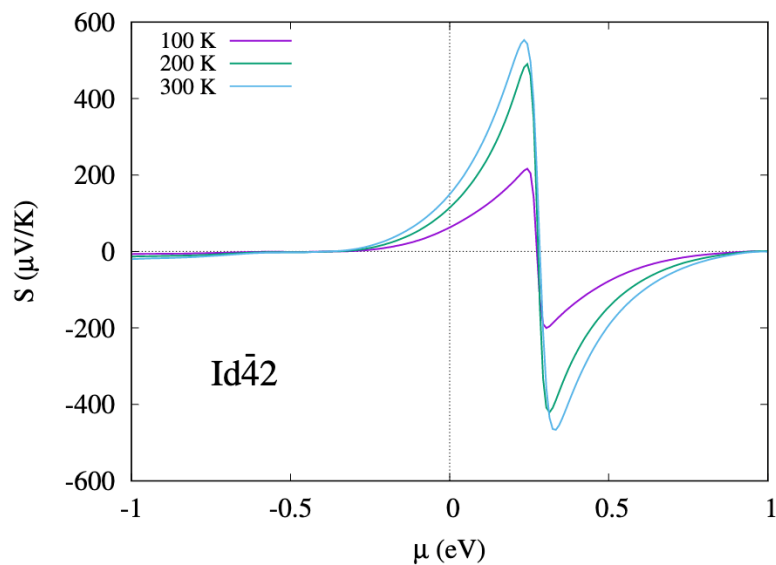
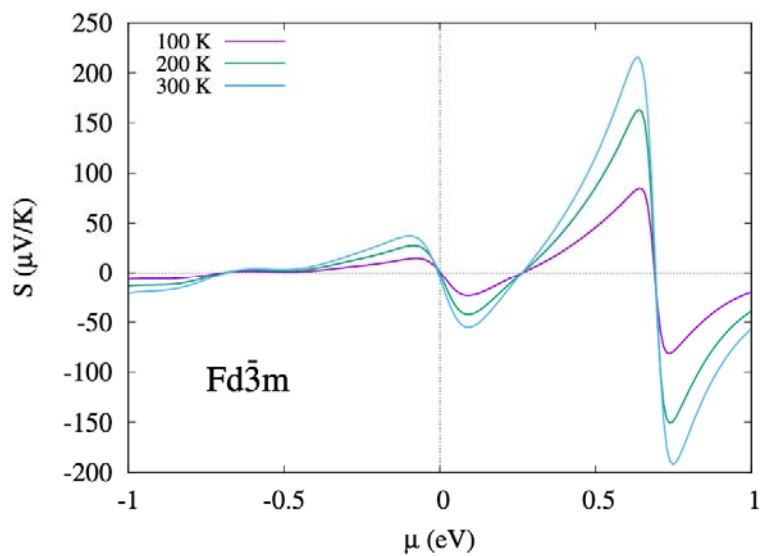
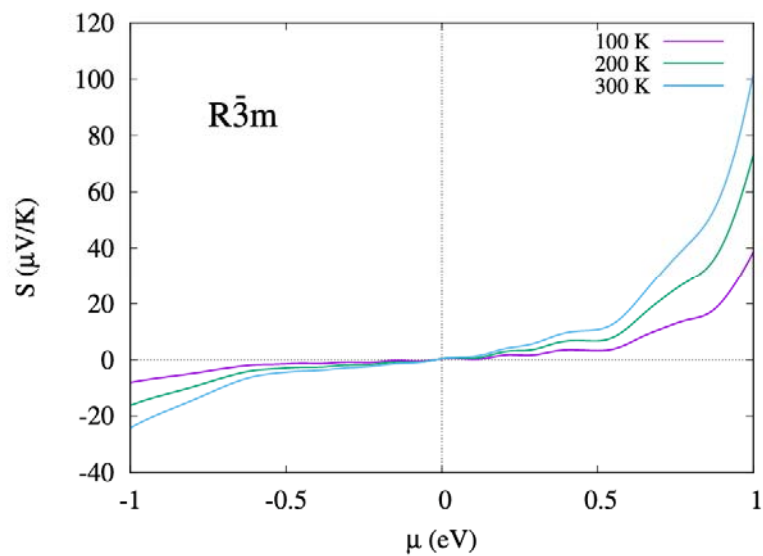
При переходах 2D-1D-0D: понижение размерности электридного подпространства сопровождается ростом локализации межзельных электронных состояний

Зависимость проводимости от химического потенциала



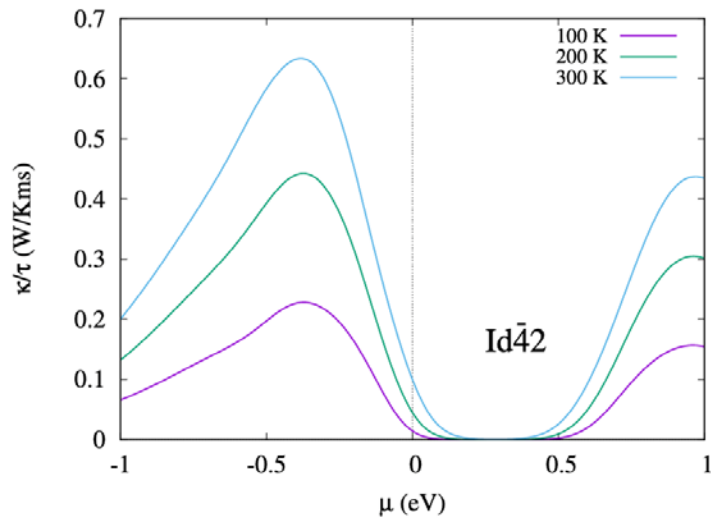
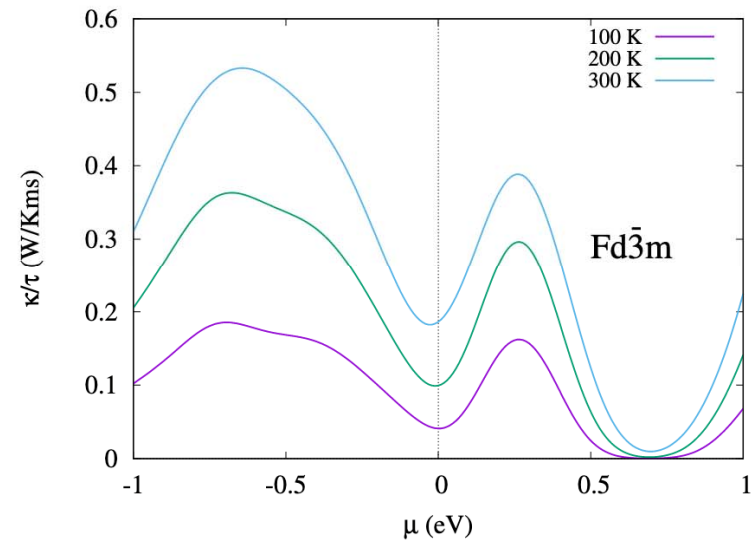
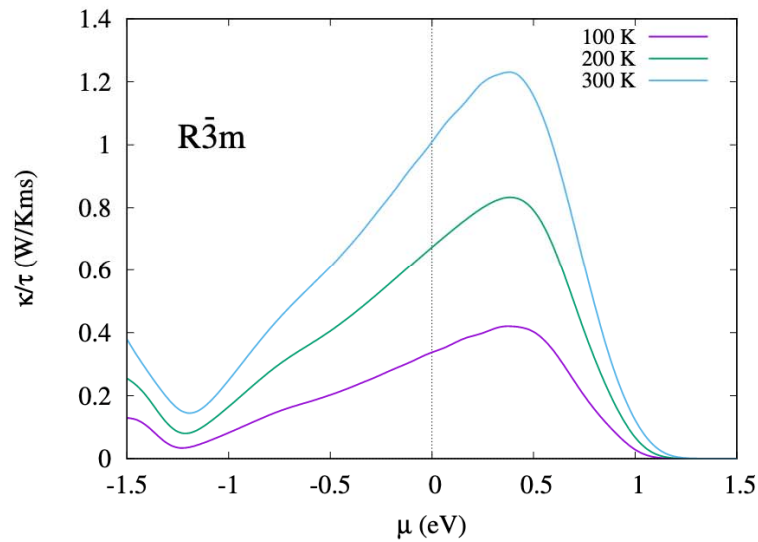
При структурных переходах величина проводимости на уровне Ферми уменьшается, что соответствует экспериментальным наблюдениям и обусловлено ростом локализации межузельных электронных состояний

Зависимость коэффициента Зеебека от химического потенциала



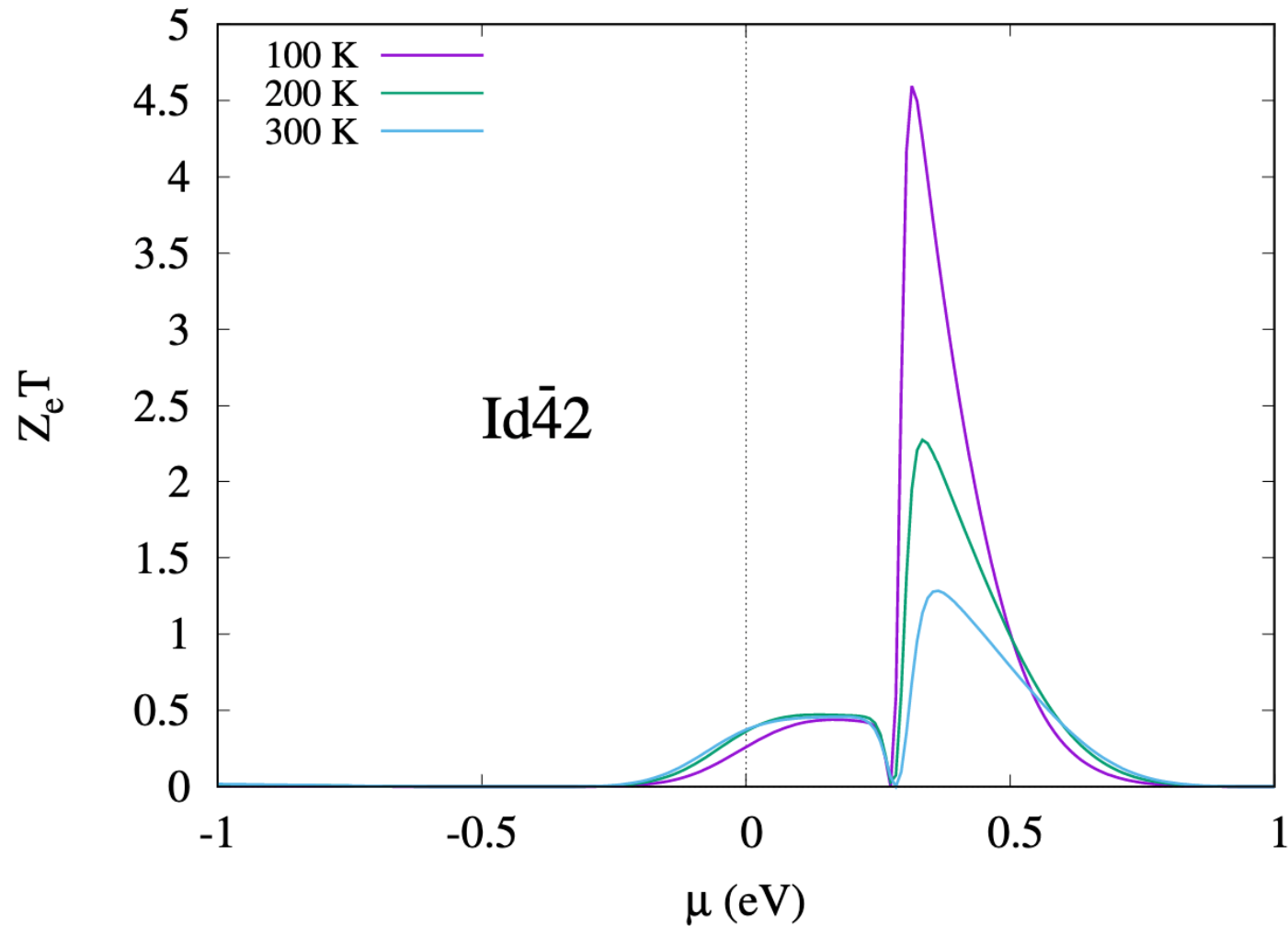
- В 2D фазе $S=0$, что типично для металлов
- В 1D фазе за счёт небольшого допирования можно менять тип носителей заряда
- В 0D фазе коэффициент Зеебека положителен, что говорит о проводимости p-типа

Зависимость электронной теплопроводности от химического потенциала



- Наличие связанных областей почти свободных электронов обуславливает высокое значение теплопроводности в 2D и 1D фазах
- Для связанных фаз теплопроводность имеет сильную зависимость от температуры, в отличие от 0D фазы
- Причиной таких отличий является рост локализации при понижении размерности межзельных полостей

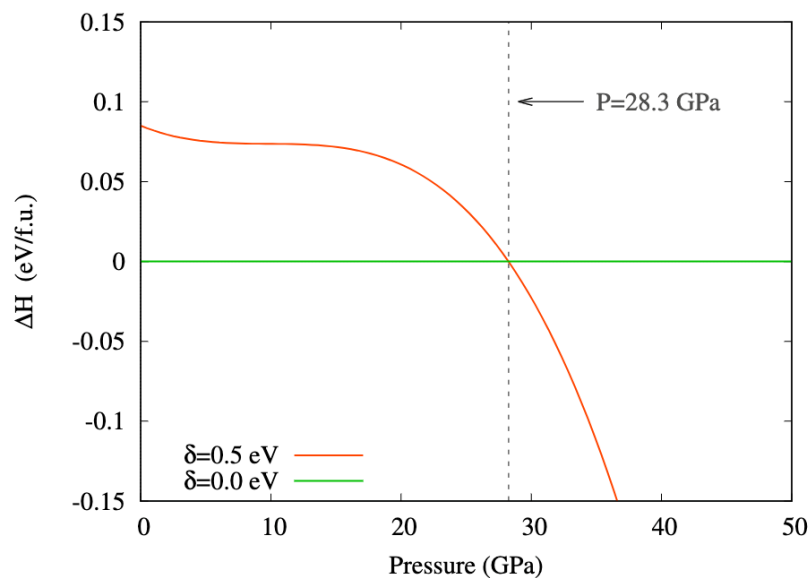
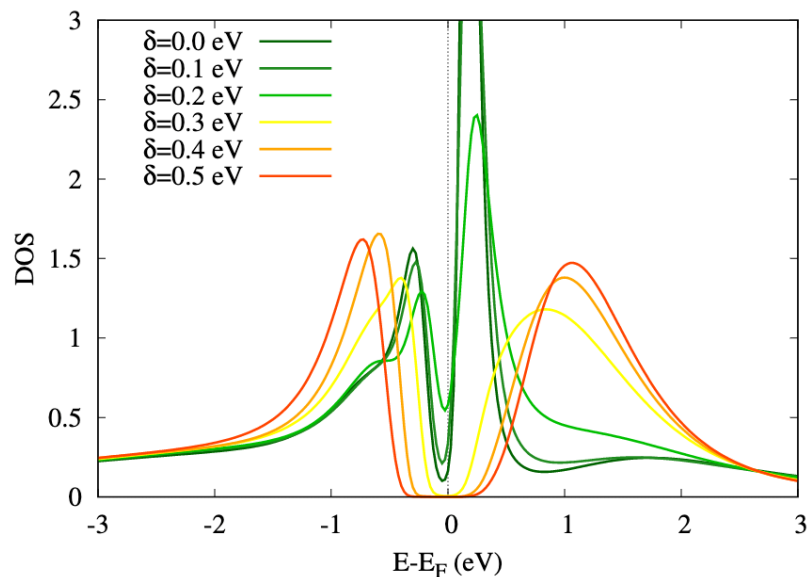
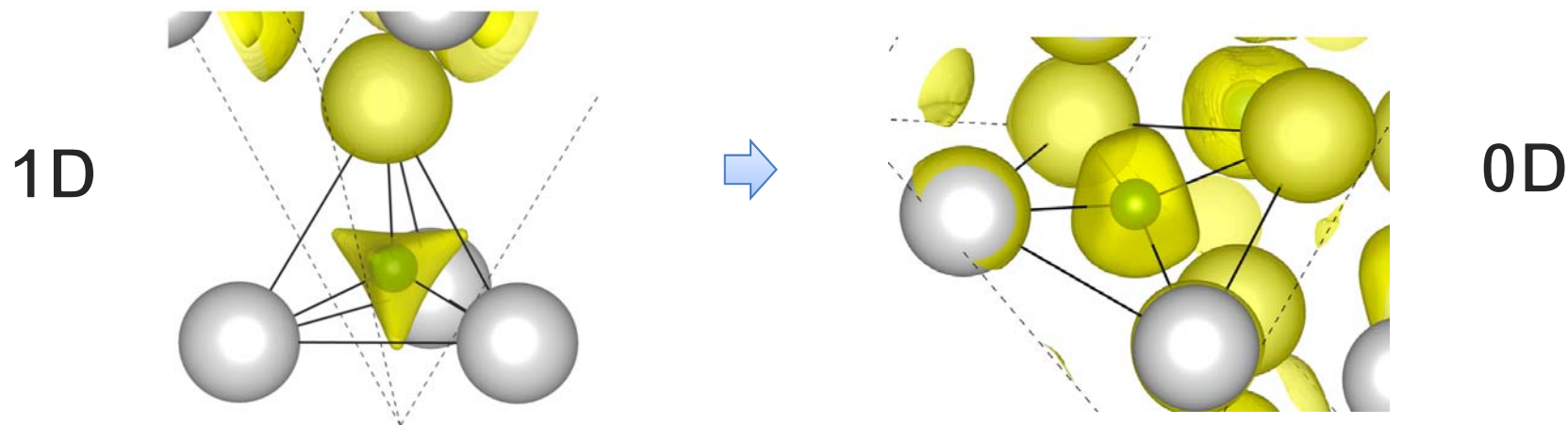
Зависимость добротности от химического потенциала



$$ZT = \frac{\sigma S^2 T}{\kappa}$$

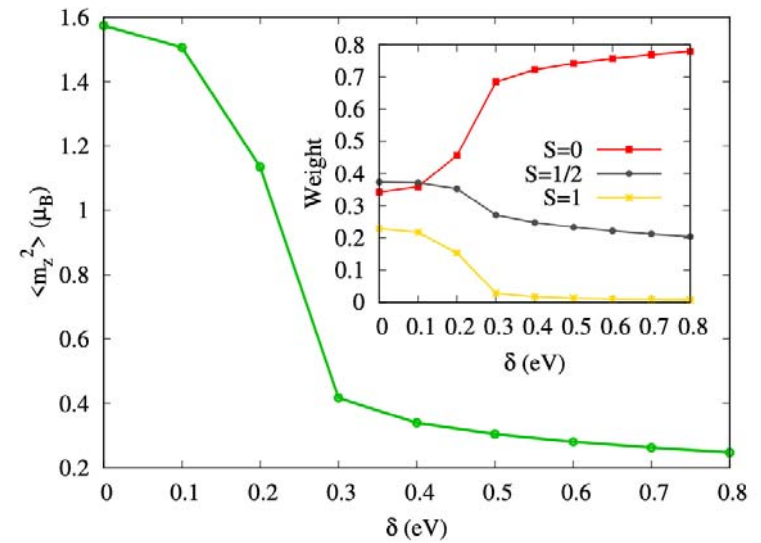
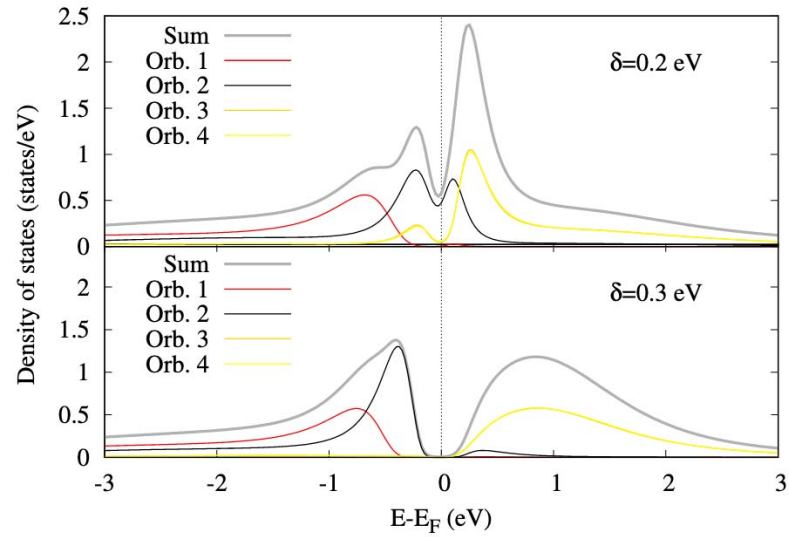
- Добротность достигает наибольшего значения в 0D фазе
- Для увеличения значения добротности выгодным оказывается легирование зарядами n-типа

Роль электридных состояний в переходе металл-полупроводник в Ca_2N под давлением



Учёт электронных корреляций на межузельных состояниях позволил воспроизвести переход металл-полупроводник и качественно получить коллапс объёма

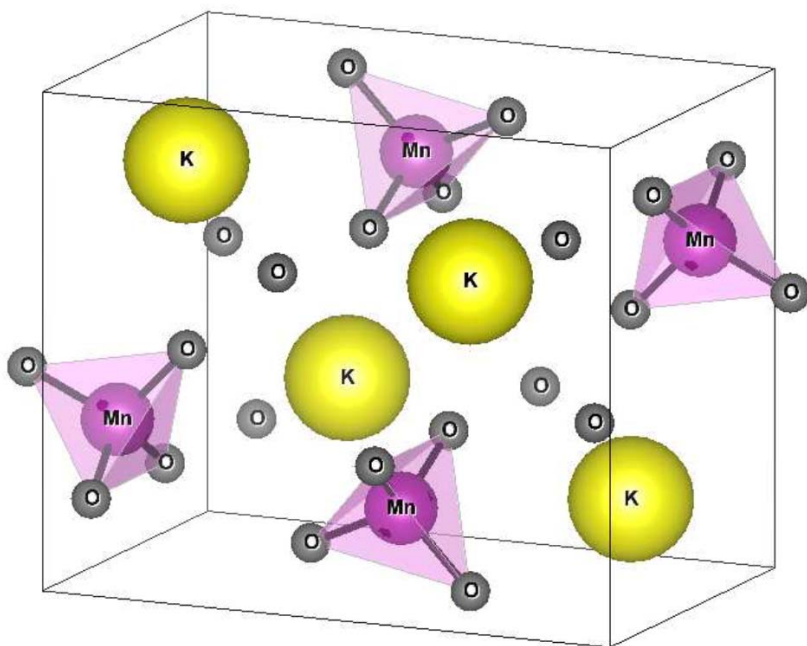
Роль электридных состояний в переходе металл-полупроводник в Ca_2N под давлением



При переходе металл-полупроводник частично заполненные состояния разделяются на полностью заполненные и полностью пустые

1D-0D фазовый переход сопровождается спиновым переходом и коллапсом магнитного момента

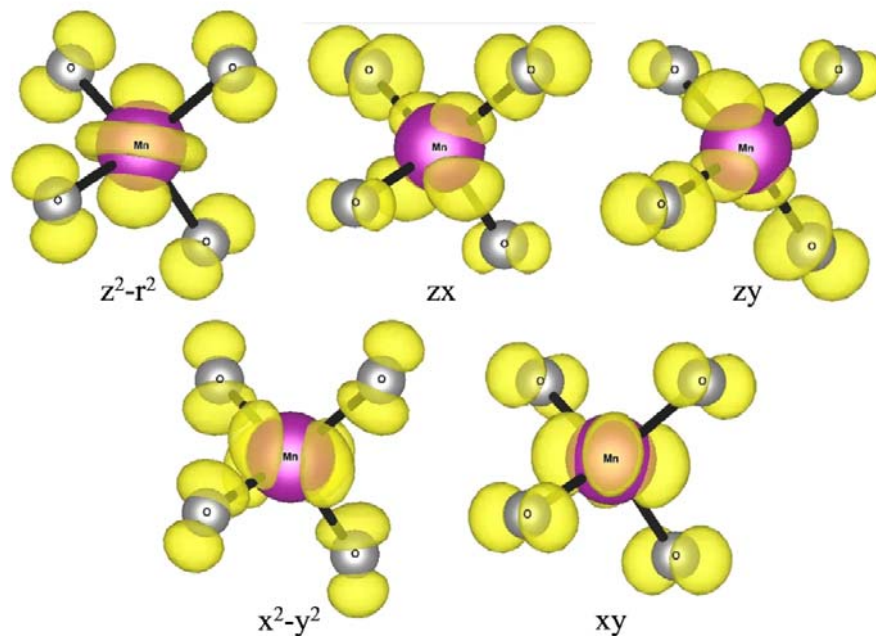
Распределение заряда и химическая связь в соединении с высокой степенью окисления: KMnO_4



Кристаллическая структура KMnO_4

Химическая связь в комплексе MnO_4^- близка к идеальному ковалентному типу с практически полным отсутствием ионного вклада.

Распределение заряда d-электронов для атома Mn соответствует скорее ионному состоянию Mn^{+2} , чем формальной валентности Mn^{+7} .



Изоповерхность функций Ванье с симметрией d-орбиталей марганца

	z^2-r^2	zx	zy	x^2-y^2	xy
Mn d	46 %	45 %	45 %	45 %	46 %
O p	50 %	49 %	48 %	47 %	50 %

Вклад атомных состояний в Ванье функции KMnO_4

Подведем итоги

Электронные транспортные свойства Ca_2N определяются электридной подсистемой:

- Структурные переходы 2D-1D-0D под давлением сопровождаются падением проводимости, обусловленным ростом локализации межузельных электронных состояний
- Путём небольшого допирования электронами или дырками можно менять тип носителей заряда в 1D-фазе
- Понижению размерности области электридного подпространства приводит снижению теплопроводности, а переход к несвязной 0D фазе к её резкому падению
- Переход металл-полупроводник, возникающий при фазовом переходе 1D-0D имеет природу перехода Мотта
- Переход от связанной 1D фазы к несвязной 0D сопровождается коллапсом объёма, а также спиновым переходом с резким уменьшением магнитного момента за счёт антиферромагнитного спаривания электридных электронов на межузельных квазиатомах

Химическая связь в комплексе MnO_4^- близка к идеальному ковалентному типу с практически полным отсутствием ионного вклада. Распределение заряда d-электронов для атома Mn соответствует скорее ионному состоянию Mn^{+2} , чем формальной валентности Mn^{+7} .

Базис функций Ванье

По теореме Блоха $\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$ — волновые функции кристалла, Если нас интересует только валентная зона полупроводника и она состоит из N зон, мы можем построить из этого N -мерного многообразия N функций Ванье в каждой элементарной ячейке с переходом:

$$|\mathbf{R}n\rangle = \frac{V}{(2\pi)^3} \int_{\text{BZ}} d\mathbf{k} \sum_{m=1}^N e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \mathcal{U}_{mn}(\mathbf{k}) |\psi_{n,\mathbf{k}}\rangle$$

где $\mathcal{U}_{mn}(\mathbf{k})$ — унитарная матрица, выбранная так, чтобы минимизировать функционал локализации Ω

Полуклассическая теория проводимости в металлах с использованием уравнений Больцмана

σS -матричное
произведение
двухтензоров

$$[\sigma]_{ij}(\mu, T) = e^2 \int_{-\infty}^{+\infty} dE \left(-\frac{\partial f(E, \mu, T)}{\partial E} \right) \sum_{ij}(E),$$

$\partial f / \partial E$ —
производная
функции
распределения
Ферми-Дирака
по энергии

$$[\sigma S]_{ij}(\mu, T) = \frac{e}{T} \int_{-\infty}^{+\infty} dE \left(-\frac{\partial f(E, \mu, T)}{\partial E} \right) (E - \mu) \sum_{ij}(E)$$

Здесь i и j - декартовы индексы

$$\sum_{ij}(E) = \frac{1}{V} \sum_{n,\mathbf{k}} v_i(n, \mathbf{k}) v_j(n, \mathbf{k}) \tau_{n\mathbf{k}} \delta(E - E_{n,\mathbf{k}})$$

Транспортная функции распределения (TDF)