

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
им. М. В. ЛОМОНОСОВА

Физический Факультет

*На правах рукописи*

Охотников Кирилл Сергеевич

МАГНИТНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИЛЬНО  
КОРРЕЛИРОВАННЫХ ЭЛЕКТРОННЫХ СИСТЕМАХ  
НА ОСНОВЕ  $3d$  ЭЛЕМЕНТОВ

Специальность 01.04.09 — физика низких температур

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Москва 2009

Работа выполнена на кафедре физики низких температур и сверхпроводимости  
физического факультета МГУ им. М.В.Ломоносова

**Научный руководитель:** доктор физико-математических наук,  
Гиппиус Андрей Андреевич

**Официальные оппоненты:** доктор физико-математических наук,  
Смирнов Александр Иванович

доктор физико-математических наук,  
Попова Марина Николаевна

**Ведущая организация:** Институт кристаллографии  
им. А.В. Шубникова РАН

Защита состоится « 21 » \_\_\_\_\_ мая \_\_\_\_\_ 2009 года в 17 : 00 на заседании  
диссертационного совета Д 501.001.70 при Московском Государственном Уни-  
верситете им. М.В. Ломоносова по адресу 119992, ГСП-2, Москва, Ленинские  
горы, д.1, стр. 35, конференц-зал Центра коллективного пользования физиче-  
ского факультета МГУ им. М.В. Ломоносова.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Физического факультета  
МГУ им. М.В. Ломоносова.

Автореферат разослан « 20 » \_\_\_\_\_ апреля \_\_\_\_\_ 2009 года.

Ученый секретарь  
диссертационного совета Д 501.001.70  
доктор физико-математических наук, профессор

Г.С. Плотников

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Магнитные системы различной размерности с сильной межспиновой корреляцией привлекают в последнее время значительное внимание. В результате фрустрированного магнитного взаимодействия в этих системах возможно образование уникальных несоизмеримых спин-модулированных структур спирального типа, причем механизм формирования основного состояния в таких соединениях до сих пор не изучен.

Несмотря на интенсивные теоретические и экспериментальные исследования проблема спинового упорядочения во фрустрированных квантовых спиновых цепочках остается открытой. Интерес к таким системам обусловлен теоретическими предсказаниями существования сложной фазовой диаграммы и новых магнитных свойств, возникающих из-за интенсивного взаимодействия геометрической фрустрации и квантовых флуктуаций в низкоразмерных системах. Большое внимание уделяется исследованию различных купратов, имеющих такие элементы структуры, как квадраты  $\text{CuO}_4$ , связанные по общему углу или общей грани. В последнем случае формируются  $\text{CuO}_2$  цепочки с углом связи  $\text{Cu-O-Cu}$  близким к  $90^\circ$ , что приводит к уменьшению ферромагнитного взаимодействия между ближайшими соседями, вызывая, в некоторых случаях, возникновение эффектов фрустрации.

Особый интерес представляют цепочки спинов  $1/2$  с сильной внутрицепочечной фрустрацией, вызванной различием в знаках между ближайшим (NN) и следующим за ближайшим (NNN) обменными интегралами. Подобные системы экспериментально обнаружены только недавно в купратах  $\text{ACuO}_2$  с общими гранями с двухвалентными катионами  $\text{A}=[\text{Li}^+\text{Cu}^+]$ ,  $[\text{Na}^+\text{Cu}^+]$ ,  $[\text{Li}^+\text{V}^{+5}\text{O}_2^{-2}]$ . Ферромагнитное взаимодействие соседних атомов в таких купратах может быть сравнимо по порядку величины с антиферромагнитным взаимодействием соседних через одного атомов.

Недавно открытое несоизмеримое (НС) магнитное упорядочение с геликоидальной магнитной структурой при низких температурах в различных купратах с  $\text{CuO}_2$  цепочками является признаком сильной фрустрации в квантовых спиновых цепочках ( $s=1/2$ ), которые являются важным объектом современного квантового магнетизма. Некоторые из этих систем находятся вблизи квантовой критической точки, разделяющей ферромагнитное (ФМ) и спиральное внутрицепочечное упорядочение. Другим важным свойством данных систем, имеющим фундаментальное научное значение, является магнитоэлектрическое (multiferroic) поведение, обнаруженное в  $\text{LiVCuO}_4$  и  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$ . Однако, сходных эффектов не наблюдалось в близких по структуре  $\text{NaCu}_2\text{O}_2$  и  $\text{Li}_2\text{ZrCuO}_4$ . На сегодняшний день нет единого микроскопического объяснения свойств данных соединений, учитывающего симметрию и анизотропию обменных взаимодействий, а также релятивистские эффекты и эффекты, связанные с нестехиометричностью. В частности, в низкоразмерных соединениях с Li возможно межцепочечное замещение Li в позиции Cu и наоборот вследствие близости ионных радиусов  $\text{Li}^+$  и  $\text{Cu}^{2+}$ . До сих пор неразрешенным вопросом остается эволюция несоизмеримой магнитной структуры в зависимости от величины и направления внешнего магнитного поля.

Купраты лития и натрия являются изоструктурными соединениями. При этом ионный радиус натрия ( $R(\text{Na}^{1+})=0.97 \text{ \AA}$ ) значительно превышает ионный радиус меди ( $R(\text{Cu}^{2+})=0.72 \text{ \AA}$ ), в то время как ионный радиус лития ( $R(\text{Li}^{1+})=0.68 \text{ \AA}$ ) сопоставим с ним. Вследствие этого происходит замещение меди в цепочках на литий в купрате лития, а в купрате натрия это замещение очень мало. Эта особенность проявляется в различии спектров ЯКР исследуемых купратов.

Важную роль в формировании основного состояния сложных соединений  $3d$ -элементов играют электронные корреляции и спиновые флуктуации. Коррелированные полупроводники и особенно Кондо-изоляторы (или тяжелофермионные полупроводники) являются подклассом Кондо-решеток, в которых

решетка магнитных  $3d$ - или  $4f$ -ионов взаимодействует с электронами проводимости, образуя узкую гибридную щель на уровне Ферми. Признаки формирования такой щели обычно проявляются в изменении транспортных (сопротивление, термоэдс) и тепловых свойств. Убедительным экспериментальным свидетельством часто являются данные ЯМР и ЯКР, позволяющие обойти проблемы магнитной анизотропии и гранулярности поликристаллических образцов при определении величины щели. Формирование энергетической щели в этих узкозонных системах приводит к высокой плотности состояний вблизи уровня Ферми  $N(E_F)$ , что обуславливает экзотические низкотемпературные свойства, такие как гигантская термоэдс  $S(T)$ . Рекордное значение  $|S| \sim 45$  мВ/К при 10 К было недавно обнаружено в соединении  $FeSb_2$ , которое характеризуется как сильно коррелированный узкозонный  $3d$ -полупроводник.

Решению перечисленных вопросов и посвящена настоящая работа, а всё вышесказанное свидетельствует об актуальности её темы.

Целью работы являлось исследование несоизмеримых магнитных структур, фазовых переходов, а также обменных магнитных взаимодействий и спиновых флуктуаций в сильно коррелированных сложных оксидах и интерметаллидах  $3d$ - элементов методом ядерного магнитного резонанса и *ab-initio* расчетов.

Методы исследования. Для практической реализации поставленных задач применялись методы спектроскопии ядерного резонанса. Для обработки результатов использовались возможности специализированного программного обеспечения. Расчеты выполнялись методом теории функционала плотности (ТФП) в программном пакете Wien2k.

Обоснованность и достоверность экспериментальных результатов определяется использованием современного оборудования и апробированных экспериментальных методик получения и обработки результатов, а также сопоставлением данных эксперимента с результатами работ других авторов, проведенных в условиях меньшего разрешения спектральных характеристик

либо на родственных соединениях. Обоснованность и достоверность расчетов определяется использованием широко апробированных методов, а также сопоставлением с экспериментальными данными, как литературными, так и полученными в рамках работы над диссертацией.

Научная новизна результатов диссертации состоит в проведение экспериментального и теоретического изучения новых свойств низкоразмерных несоизмеримых магнетиков  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  и  $\text{NaCu}_2\text{O}_2$ , наполненных скуттерудитов  $\text{MFe}_4\text{Sb}_{12}$  ( $\text{M} = \text{La}, \text{Ca}, \text{Na}$ ) и сильно коррелированных систем  $\text{FeSb}_2$  и  $\text{RuSb}_2$  методами радиоспектроскопии и *ab-initio* расчетов. На основе анализа данных эксперимента и последующих расчетов получена дополнительная информация о свойствах этих объектов: качественное различие структуры магнитного упорядочения в  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  и  $\text{NaCu}_2\text{O}_2$ ; информация о направлении и величине смещения гостевого атома в наполненных скуттерудитах  $\text{MFe}_4\text{Sb}_{12}$  ( $\text{M} = \text{La}, \text{Ca}$ ); уточнены параметры зонной структуры полупроводников  $\text{FeSb}_2$  и  $\text{RuSb}_2$ .

Научная и практическая значимость работы. Полученные результаты носят фундаментальный характер и представляют интерес для понимания природы и развития физики магнитных и сильно коррелированных систем, а также могут быть весьма полезны при синтезе новых термоэлектрических материалов с заданными свойствами и их практическом применении.

Основные результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на 16-ти конференциях. По результатам диссертации опубликованы статьи в 4-х ведущих российских и международных журналах. Полный список конференций и публикаций приведен в конце диссертации.

Диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов, заключения и списка цитируемой литературы, содержит 133 страницы текста, включая 50 рисунков, 8 таблиц. В диссертации использовано 97 литературных источников из них 84 иностранных.

Рисунки и таблицы для каждой главы пронумерованы отдельно. Заключение дано отдельно по каждой главе.

## КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

*Во введении* приведена краткая характеристика диссертации: цели исследования, актуальность, обоснованность, научная новизна. Выписаны основные результаты работы и приведено краткое содержание диссертации по главам.

*Первая глава* посвящена несоизмеримому упорядочению в магнетиках и теории термоэлектрического охлаждения. Описаны основные типы несоизмеримых магнитных структур, а также сложное магнитное упорядочение в редкоземельных металлах. Введены макроскопические параметры термоэлектрического охлаждения. Показана связь между макроскопическим и микроскопическими параметрами термоэлектриков. Разобрана концепция ФСЭК («фононное стекло – электронный кристалл»). Описаны структурные и термоэлектрические параметры наполненных скуттерудитов.

*Во второй главе* изложены используемые в данной работе методы исследования. В первом разделе описаны принцип работы и основные узлы экспериментальной установки ядерного резонанса. В приложении дана функциональная схема установки.

В следующем разделе данной главы приводится краткое описание метода теории функционала плотности (ТФП, DFT) [1]. Формулируется лемма Хоэнберга-Кона, выводятся уравнения Кона-Шема. Рассматриваются основные приближения в реализации данного метода: приближения обменно-корреляционного функционала (LDA, GGA); базис одночастичных волновых функций в виде присоединенных плоских волн (APW) и линейаризованных присоединенных плоских волн (LAPW). Особое внимание уделяется особенностям применения данного метода в *ab-initio* расчетах кристаллических структур. Приводится описание программы Wien2k [2]: основные особенности, возможности, составные части.

*Третья глава* посвящена сравнительному изучению несоизмеримых магнетиков  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  и  $\text{NaCu}_2\text{O}_2$ . В первом разделе данной главы собраны литературные данные по данным соединениям: кристаллическая структура, температурная зависимость теплоемкости и магнитной восприимчивости данных соединений, *ab-initio* расчеты, а также данные экспериментов по рассеянию нейтронов. Все литературные данные проанализированы с целью нахождения общих и различных параметров и свойств данных соединений.

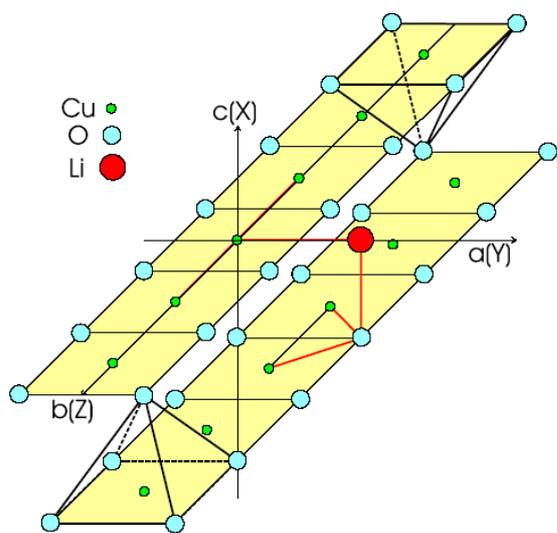


Рис. 1. Структура цепочки  $\text{Cu}^{2+}$  (см. текст).

Данные соединения изоструктурные и представляют собой низкоразмерные несоизмеримые магнетики с геликоидальной структурой упорядочения в цепочках  $\text{Cu}^{2+}$  вдоль оси **b** [3,4,5]. Структура данных соединений рассмотрена на примере  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  (рис. 1). Кристаллическая структура имеет ромбическую симметрию (пространственная группа *Pnma*), ее можно представить как последовательное чередование вдоль оси *c* трех слоев:

1)  $-\text{Cu}^{1+}(1)-$ , 2)  $-\text{O}(1)\text{Cu}^{2+}(2)\text{O}(2)\text{Li}-$  и 3)  $-\text{LiO}(2)\text{Cu}^{2+}(2)\text{O}(1)-$  Катионы  $\text{Cu}^{1+}$  вместе с ближайшими двумя атомами кислорода образуют  $\text{O}^{2-}\text{Cu}^{1+}\text{O}^{2-}$  гантели. Соседние слои  $-\text{LiCu}^{2+}\text{O}_2-\text{LiCu}^{2+}\text{O}_2-$  образуют сетку квадратных пирамид  $\text{CuO}_5$  и  $\text{LiO}_5$ , соединенных общими ребрами оснований (рис. 1). Важной особенностью структуры является наличие в ней простирающихся вдоль оси **b**  $\text{Cu}-\text{O}$ -цепочек, образующих так называемые двухцепочечные лестничные структуры (two-leg ladder systems).

Формирование несоизмеримой структуры в данных соединениях объясняется наличием ферромагнитного (ФМ) взаимодействия между магнитными моментами соседних атомов  $\text{Cu}^{2+}$  (NN) и антиферромагнитного взаимодействия

между соседями через одного (NNN) [3]. Теоретические расчеты минимума энергии Гейзенберговского магнетика показывают, что при наличии сложного обменного взаимодействия, описанного выше, магнитные моменты упорядочиваются в несоизмеримую структуру с углом  $\varphi$  между соседними моментами, который определяется по формуле:

$$\cos \varphi \cong -\frac{J_1}{4J_2} \quad (1)$$

где  $J_1$  – энергия взаимодействия между соседними атомами,  $J_2$  – взаимодействие через одного. По данным дифракции нейтронов для  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  —  $\alpha = -J_2 / J_1 = 0.29$ , для  $\text{NaCu}_2\text{O}_2$   $\alpha = 0.55$ .

В данном разделе диссертации особо подчеркивается, что первые образцы  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$ , выращенные методом кристаллизации из расплава, обладали двойникованием. Двойникование происходит в плоскости ( $ab$ ) и связано с тем, что  $\frac{a}{b} = 2.0028 \approx 2$ . Новые образцы, выращенные методом зонной плавки, монокристаллы. В  $\text{NaCu}_2\text{O}_2$  двойникования нет.

Все представленные литературные данные относятся к двойниковым образцам. В ЯМР исследованиях, выполненных в рамках диссертационной работы были использованы новые монокристаллы образцы. Это позволило более детально провести анализ ЯМР эксперимента и открыть новые эффекты.

В следующем разделе приводится теория ЯМР в несоизмеримых системах [6]: определяется качественный вид ЯМР линий в случае модуляции внешнего поля локальным магнитным полем несоизмеримой структуры и приводятся данные компьютерного моделирования. Показано, что данная линия будет иметь две особенности по краям и спад в середине. При наложении магнитного поля геликоидальная структура искажается, что приводит к изменению ЯМР спектров. Интенсивность особенностей края спектров становится различной.

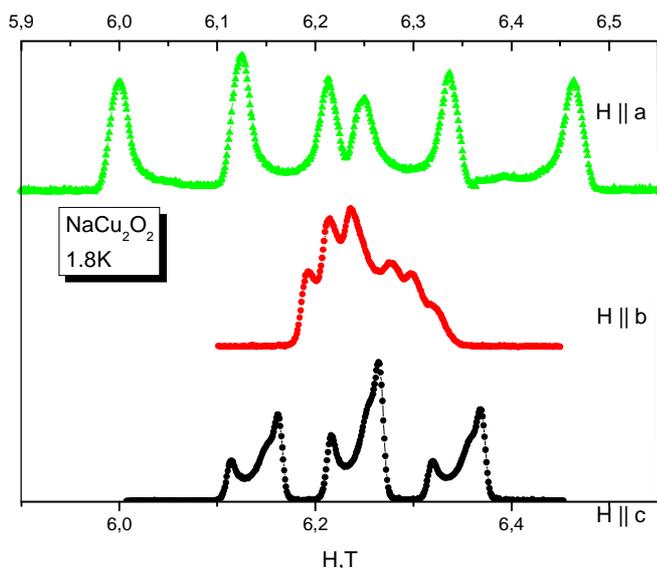


Рис. 2. ЯМР в  $\text{NaCu}_2\text{O}_2$  в ориентации  $\text{H} \parallel (a, b, c)$  (70.0 МГц) при температуре 1.8К.

Появление трех дублетов связано с наличием квадрупольного взаимодействия между ядром  $^{23}\text{Na}$  и градиентом электрического поля (ГЭП).

Следующий раздел посвящен исследованию монокристаллического образца  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$ . В начале раздела приведен график зависимости величины магнитного момента образца от внешнего магнитного поля в трех различных ориентациях. Из графика следует, что при  $\text{H} \parallel b$  в поле 3 Т происходит переход типа спин-флоп. Для более детального исследования данного перехода были проведены ЯМР эксперименты. На рис. 3 представлены ЯМР спектры данного соединения в трех различных ориентациях внешнего поля. Справа – до перехода (малые поля), слева - после перехода (большие поля). Далее приведена температурная зависимость ЯМР спектров  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  в малых полях в ориентации  $\text{H} \parallel b$ . Данная зависимость показывает качественное изменение структуры спирали при 23 К, что согласуется с литературными данными по теплоемкости, которые показывают наличие второго фазового перехода при температуре 22.5 К.

Сравнение ЯМР спектров  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  и  $\text{NaCu}_2\text{O}_2$  показывает качественное различие структуры магнитного упорядочения в данных системах. Интерпретация результатов ЯМР спектроскопии приведена в последнем разделе главы.

После компьютерного моделирования формы линии в разделе приводятся данные ЯМР эксперимента в системе  $\text{NaCu}_2\text{O}_2$ : Температурные зависимости ЯМР спектра в  $\text{NaCu}_2\text{O}_2$  и ЯМР-спектр  $\text{NaCu}_2\text{O}_2$  при температуре 1.8 К в трех различных ориентациях внешнего магнитного поля (рис. 2). На графике видно, что ЯМР спектр состоит из трех дублетов. Появление

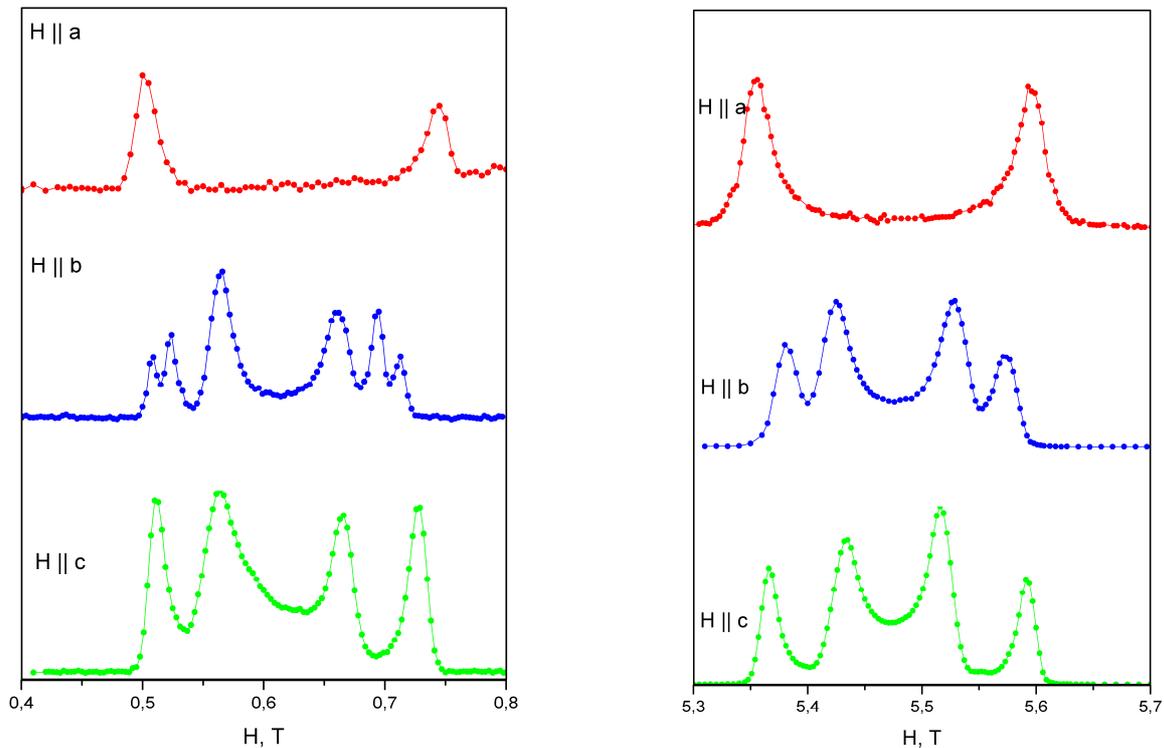


Рис. 3. Спектры ядерного магнитного резонанса на ядрах  ${}^7\text{Li}$ , измеренные на частотах 10 МГц (слева) и 90 МГц (справа) для трех ориентаций внешнего магнитного поля при температуре  $T = 4.5$  К.

Далее приводятся данные ЯКР исследований данных образцов в парамагнитной и упорядоченной фазе. В парамагнитной фазе сравнение ширины линий ЯКР спектра меди в  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  и  $\text{NaCu}_2\text{O}_2$  указывает на большую пространственную однородность ГЭП в  $\text{NaCu}_2\text{O}_2$ . Это является следствием наличия некоторого количества ионов  $\text{Li}^{1+}$  ионов в цепочках  $\text{Cu}^{2+}$

В диссертационной работе были проведены расчеты ЯМР спектра  $\text{Li}/\text{Na}$  от одной цепочки в приближении дипольного взаимодействия для обоих соединений. Расчеты показали. (i) Наличие модулированного поля во всех трех кристаллографических ориентациях даже при «плоской» цепочке магнитных моментов. (ii) Величина расщепления ЯМР спектра на  $\text{Na}/\text{Li}$  зависит от знака волнового вектора спирали  $\vec{k}$ . (iii) Диполь-дипольное взаимодействие играет существенную роль в модуляции внутреннего магнитного поля на атоме  $\text{Na}/\text{Li}$ .

В последнем разделе главы обсуждаются возможные схемы магнитного упорядочения в кристаллах  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  и  $\text{NaCu}_2\text{O}_2$ . Сначала определяется элементарная «магнитная» ячейка, далее из соображений симметрии были выделены

две цепочки Li/Na с возможным неэквивалентным магнитным окружением. Предложено возможное упорядочение в  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  и  $\text{NaCu}_2\text{O}_2$  на основании анализа данных ЯМР и дипольных расчетов.

В ЯМР спектре  $^{23}\text{Na}$  в  $\text{NaCu}_2\text{O}_2$  в любых полях и при любых ориентациях наблюдается один магнитный дублет (рис. 2). Это означает, что магнитное окружение для атомов Na1 и Na2 эквивалентно. Для того, чтобы спектр атомов Na1 и Na2 совпадал нужно, чтобы направление закручивания спирали относительно обоих атомов было одинаковым (рис. 4 справа). Один дублет в спектре ЯМР может возникать также и при наличии спин-модулированной структуры.

В  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  существует несколько магнитных переходов: два перехода при изменении температуры и один переориентационный переход в магнитном поле, а также качественное различие ЯМР спектра, измеренного в разных ориентациях внешнего магнитного поля. Наличие двух дублетов в ЯМР спектре может быть объяснено различным направлением спирали относительно атомов Li1 и Li2 (рис. 4, слева). Наличие одной линии (рис. 3,  $\text{H} \parallel \mathbf{a}$ ) объясняется так же как и в случае с  $\text{NaCu}_2\text{O}_2$ .

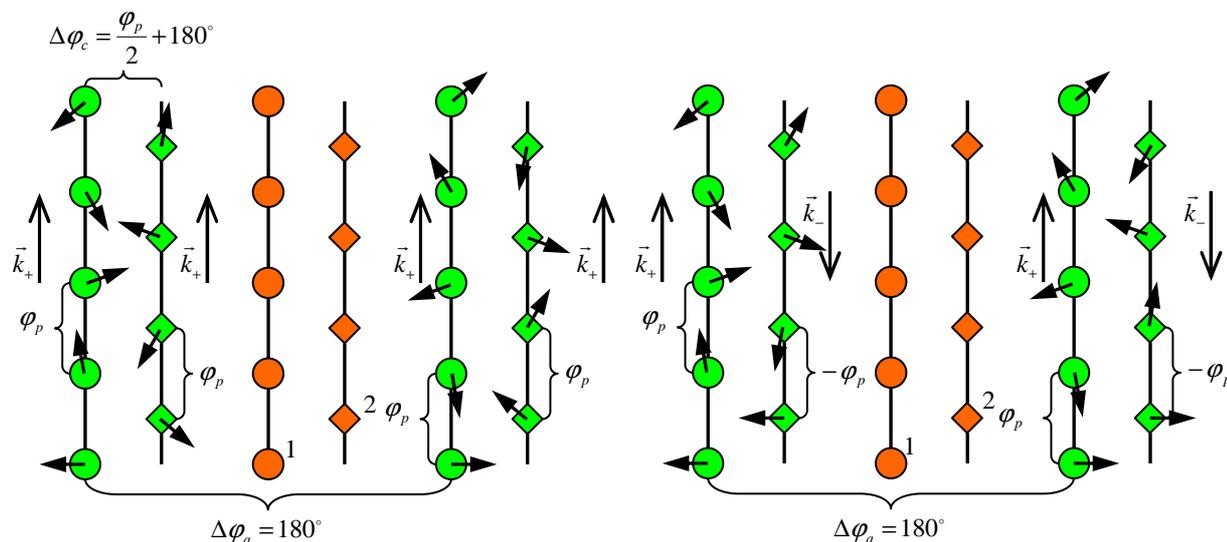


Рис. 4. Схема возможного магнитного упорядочения в кристаллах  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  и  $\text{NaCu}_2\text{O}_2$ . Представлен вид в плоскости  $(ab)$ . Слева – атомы 1 и 2 неэквивалентны (спектр ЯМР с двумя дублетами). Справа – атомы 1 и 2 эквивалентны (спектр ЯМР с одним дублетом).

В четвертой главе проанализирована вся совокупность, полученных экспериментальных данных ЯМР и ЯКР экспериментов в  $\text{LaFe}_4\text{Sb}_{12}$ ,  $\text{CaFe}_4\text{Sb}_{12}$  и  $\text{NaFe}_4\text{Sb}_{12}$ , проведены *ab-initio* расчеты и предложена концепция статического смещения гостевого атома в наполненных скуттерудитах  $\text{LaFe}_4\text{Sb}_{12}$  и  $\text{CaFe}_4\text{Sb}_{12}$ .

В первом разделе главы приводятся литературные данные эксперимента по рентгеноструктурному анализу для скуттерудита  $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$  [7]. Проанализировав температурную зависимость параметра теплового смещения, авторы высказали гипотезу о статическом смещении гостевого атома в данном соединении. Далее в соединениях  $\text{LaFe}_4\text{Sb}_{12}$  и  $\text{NaFe}_4\text{Sb}_{12}$  приводятся данные ЯМР исследований на ядрах  $^{139}\text{La}$  и  $^{23}\text{Na}$  соответственно, которые однозначно показывают существование двух неэквивалентных позиций ядра  $^{139}\text{La}$  в соединении

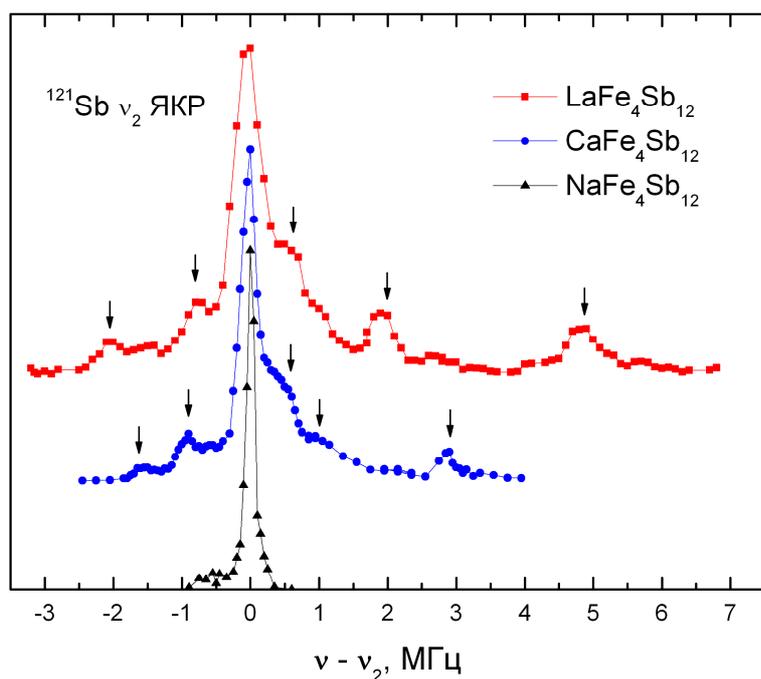


Рис. 5. Линии  $\nu_2$  ЯКР спектра  $^{121}\text{Sb}$  в  $\text{LaFe}_4\text{Sb}_{12}$ ,  $\text{NaFe}_4\text{Sb}_{12}$  и  $\text{CaFe}_4\text{Sb}_{12}$ . Для спектра каждого соединения частотная ось сдвинута на значение  $\nu_2$  этого соединения. Стрелки указывают позицию сателлитных линий.

$\text{LaFe}_4\text{Sb}_{12}$ . и одной неэквивалентной позиции ядра  $^{23}\text{Na}$  в  $\text{NaFe}_4\text{Sb}_{12}$ .

Во втором разделе приведены данные ЯКР эксперимента на ядрах сурьмы для  $\text{LaFe}_4\text{Sb}_{12}$ ,  $\text{CaFe}_4\text{Sb}_{12}$  и  $\text{NaFe}_4\text{Sb}_{12}$ , основным результатом которого является наличие сателлитных линий у каждой из пяти основных линий в спектре ЯКР у  $\text{LaFe}_4\text{Sb}_{12}$  и  $\text{CaFe}_4\text{Sb}_{12}$ . Сателлитная структура линии  $\nu_2$  (переход  $\pm 5/2 \leftrightarrow \pm 3/2$ )  $^{121}\text{Sb}$  представлена на рис. 5.

Для объяснения на-

личия сателлитов у линий ЯКР переходов были использованы следующие соображения: (i) частота квадрупольного перехода зависит от электронного окружения ядра - параметров градиента электрического поля (ГЭП); (ii) Для кристаллографически эквивалентных позиций ядра электронное окружение эквивалентно; (iii) В пространственной группе  $Im\bar{3}$ , характерной для скуттерудитов [8], имеется только одна кристаллографически неэквивалентная позиция сурьмы. Следовательно, в данных соединениях наличие дополнительных линий обусловлено отклонением структуры соединений  $LaFe_4Sb_{12}$  и  $CaFe_4Sb_{12}$  от исходной.

Рассматриваются две возможные причины отклонения симметрии от исходной: наличие вакансий и понижение локальной симметрии соединений за счёт смещения положения отдельных атомов. Гипотеза о наличии вакансий противоречит результатам рентгеноструктурного анализа. Анализ спектра проводится в рамках гипотезы о смещении отдельных атомов. Приводится таблица (табл. 1) в которой пространственная группа и количество неэквивалентных позиций сурьмы связано с направлением смещения гостевого атома.

Таблица 1

Изменение симметрии пространственной группы при различных направлениях смещения гостевого атома в наполненных скуттерудитах<sup>1</sup>

Направление смещения	Пространственная группа	Число неэквивалентных позиций Sb	Заполнение позиций
(0,0,0)	204 - $Im\bar{3}$	1	12
(0,0,1)	44 - $Imm2$	5	4:2:2:2:2
(1,1,0)	8 - $Cm$	8	2:2:1:1:1:1:2:2
(1,1,1)	146 - $R3$	4	3:3:3:3

<sup>1</sup> Приведённые данные относятся только к смещению отдельного атома в пределах элементарной ячейки. Поскольку ~50% атомов не смещаются (это следует из существования центральной линии в ЯКР спектре сурьмы), пространственная группа кристалла в целом не меняется.

Наличие пяти сателлитов свидетельствует о наличии 5 неэквивалентных атомов сурьмы. Это возможно при смещении «гостевого» атома только вдоль направления (0,0,1).

Для определения величины смещения были произведены *ab-initio* расчеты методом DFT-LAPW в программе Wien2k. Результаты расчетов и их сопоставления с экспериментальными данными приведены на рис. 6. По оси абсцисс отложено смещение гостевого атома в единицах параметра решётки, по оси ординат – «размах» подструктуры, то есть нормированная разность частот высокочастотной и низкочастотной линии подструктуры. Пересечение с вели-

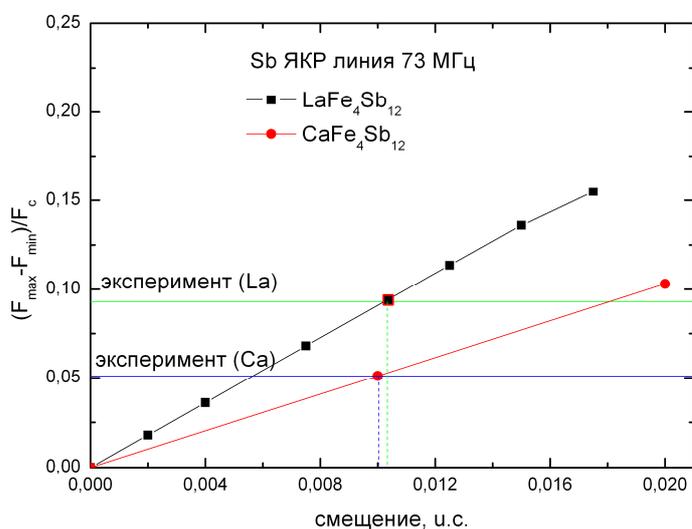


Рис. 6. Расчет частот линий подструктуры  $^{121}\text{Sb}$  в зависимости от величины смещения гостевого атома и сравнение с экспериментальными данными. По оси X – смещение гостевого атома в единицах параметра решётки.  $F_{\max}$  и  $F_{\min}$  – максимальная и минимальная частота линий подструктуры.  $F_c$  – частота центральной линии.

$\sim 0.005 \cdot 10^{21} \text{ В/м}^2$ . В этом случае самый высокочастотный ЯКР-переход  $\pm 5/2 \leftrightarrow \pm 7/2$  (линия  $\nu_3$ ) ядра  $^{139}\text{La}$  имеет частоту  $\sim 5 \text{ кГц}$ , что соответствует  $\sim 7 \text{ Э}$  на спектре ЯМР и, следовательно, не приводит к видимому квадрупольному расщеплению ЯМР-линии La.

чинами экспериментальных данных (горизонтальные линии) происходит при смещениях гостевых атомов на 0.01 параметра кристаллической решетки для  $\text{LaFe}_4\text{Sb}_{12}$  и  $\text{CaFe}_4\text{Sb}_{12}$ . Это означает, что смещение гостевого атома La приблизительно равно  $0.1 \text{ \AA}$ .

Выполненные расчеты показывают, что для смещения La на  $0.0075a$  (табл. 1) значение ГЭП в позиции La составляет

**Пятая глава** посвящена исследованию изоэлектронных соединений  $\text{FeSb}_2$  и  $\text{RuSb}_2$ . В первом разделе главы приводится кристаллическая структура данных соединений. На основе её анализа приводится схема зонной структуры, основными особенностями которой являются: сильное ковалентное взаимодействие между атомами  $\text{Fe}(\text{Ru})$  и  $\text{Sb}$  и наличие узкой запрещенной зоны [9].

В следующем разделе приведены результаты *ab-initio* квантовомеханических расчетов электронной зонной структуры соединений  $\text{FeSb}_2$  и  $\text{RuSb}_2$  на основе Теории Функционала Плотности (ТФП) с помощью метода Линеаризованных Присоединенных Плоских Волн (LAPW) в программном пакете Wien2k. На рис. 7 представлена рассчитанная плотность состояний  $g(E)$  для обоих соединений. Основной вклад в плотность состояний вносят  $3d$ -состояния  $\text{Fe}$  и  $5sp$ -состояния  $\text{Sb}$  в соединении  $\text{FeSb}_2$  и  $4d$ -состояния  $\text{Ru}$  и  $5sp$ -состояния  $\text{Sb}$  в соединении  $\text{RuSb}_2$ . Вид функции  $g(E)$  для материала  $\text{FeSb}_2$  хорошо согласуется с результатами, представленными в работе [10], за исключением небольшой области вблизи уровня энергии Ферми (см. вставку на рис. 7). С помощью проведенных в диссертационной работе расчетов получены небольшие величины ширины энергетической щели в соединении, содержащем железо:  $E_g = 0,083$  эВ (946 К), и в соединении, содержащем рутений:  $E_g = 0,19$  эВ (2166 К).

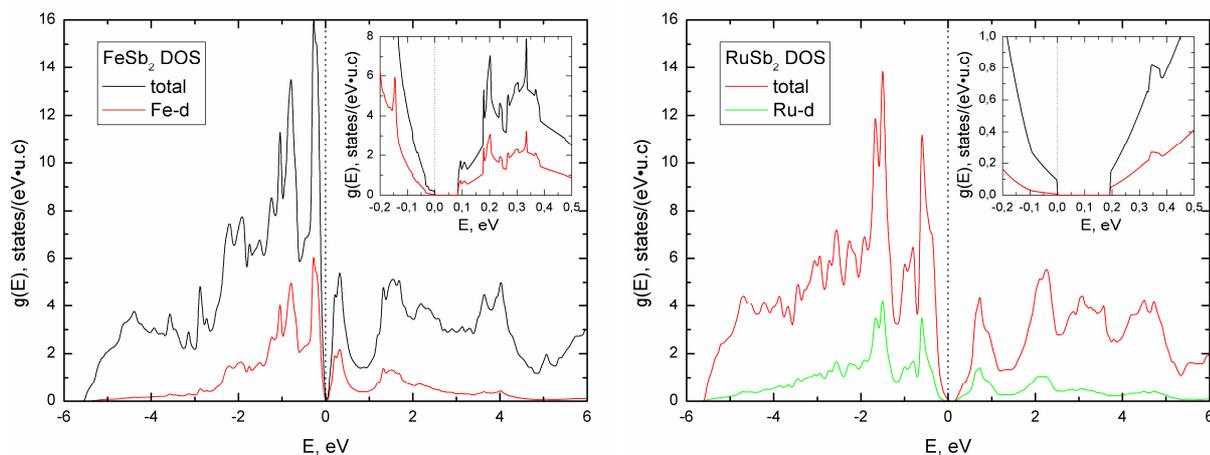


Рис. 7. Плотность состояний в  $\text{FeSb}_2$  (слева) и  $\text{RuSb}_2$  (справа). Вставки: увеличенный регион  $g(E)$  вблизи уровня Ферми (0 eV).

Далее представлены результаты ЯКР-спектроскопии  $\text{FeSb}_2$  и  $\text{RuSb}_2$ . Анализ полученных спектров показал значительное различие между параметром асимметрии  $\eta$  у  $\text{FeSb}_2$  ( $\eta = 0.43$ ) и  $\text{RuSb}_2$  ( $\eta = 0.62$ ), что может отражать неодинаковую степень гибридизации орбиталей  $\text{Fe(Ru)-Sb}$  в этих материалах. Аппроксимация температурной зависимости частот ЯКР показало необычное анизотропное температурное изменение связей и углов  $\text{Fe-Sb}$  в  $\text{FeSb}_2$ .

Наиболее важную информацию об электронной структуре и свойствах соединений  $\text{FeSb}_2$  и  $\text{RuSb}_2$  можно получить, рассматривая ядерную спин-решеточную релаксацию (ЯСРР) в сурьме. Полученные для изотопа  $^{123}\text{Sb}$  значения скоростей релаксации спинов  $2W = 1/T_1$  для соединений  $\text{FeSb}_2$  и  $\text{RuSb}_2$  представлены на рис. 8 в виде функций температуры. Температурная зависимость  $1/T_1$  состоит из двух различных частей: при высоких температурах (ВТ, выше 40 К) кривая  $1/T_1$  резко возрастает с температурой, но различным для каждого из соединений  $\text{FeSb}_2$  и  $\text{RuSb}_2$  способом. В низкотемпературной области (НТ, ниже 40 К) для обоих соединений можно наблюдать удивительно похожие

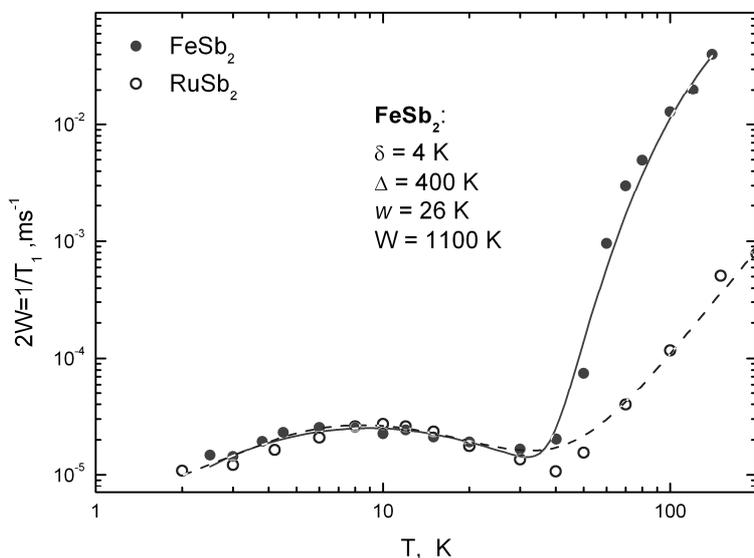


Рис. 8. Температурная зависимость скорости спин-решеточной релаксации ядра  $^{123}\text{Sb}$  для резонансной линии  $\nu_2$  в  $\text{FeSb}_2$  и  $\text{RuSb}_2$ . Сплошная линия – лучшая аппроксимация по формуле (2), (см. ниже).

температурные зависимости с пологим максимумом в окрестности температуры 10 К, что дает основание предполагать наличие уровней в запрещенной зоне. Эти особенности подробно проанализированы в следующем разделе.

Для анализа поведения спин решеточной релаксации была взята за основу модель “Узкая зона – малая энергетическая щель”. Эта

модель широко применяется для анализа экспериментальных данных, полученных при исследовании коррелированных узкозонных  $3d$  и  $4f$  Кондо-изоляторов:  $\text{FeSi}$ ,  $\text{SmB}_6$  и др. В этой модели предполагается существование двух узких прямоугольных пиков шириной  $W$ , разделенных энергетической щелью размером  $2\Delta$ , в центре которой расположен уровень Ферми. С помощью этой модели можно с хорошей точностью аппроксимировать температурную зависимость магнитной восприимчивости в соединении  $\text{FeSb}_2$ . Применяя эту модель для анализа экспериментальных данных при исследовании зависимости  $1/T_1$  изотопа  $^{123}\text{Sb}$ , мы получили величину  $\Delta = 430(40)$  К, очень близкую к рассчитанному значению ( $\Delta_{\text{calc}} = 473$  К), а также хорошо согласующуюся с результатами, представленными в соответствующей литературе [11].

Ключевой недостаток простой модели “Узкая зона – малая энергетическая щель” по отношению к соединению  $\text{FeSb}_2$  состоит в том, что с помощью нее нельзя объяснить наблюдаемый для  $\text{Sb}$  при низких температурах максимум кривой  $1/T_1$ . Недавно был обнаружен подобный максимум зависимости  $1/T_1(T)$  для изотопа  $^{11}\text{B}$  в соединении  $\text{SmB}_6$  при температуре от 4 до 10 К, зависящей

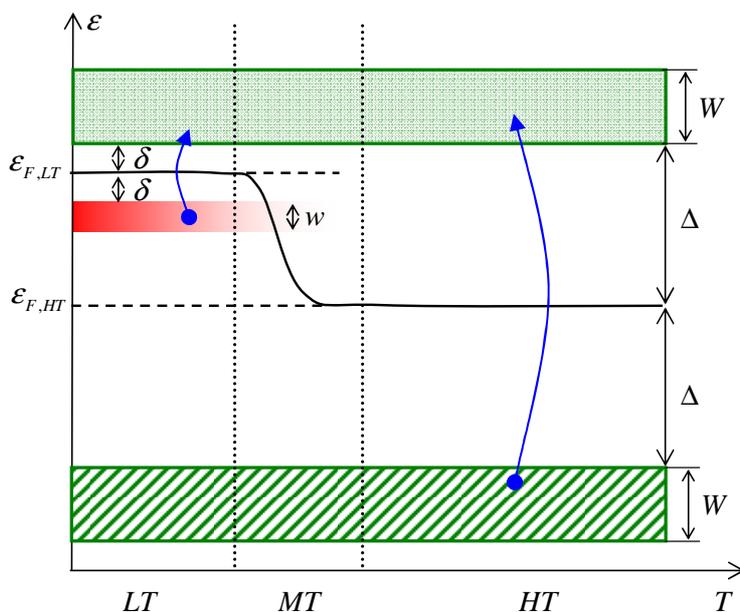


Рис. 9. Модель зонной структуры с дополнительной зоной внутри щели для  $\text{FeSb}_2$  (см. текст).

от приложенного магнитного поля [12]. Авторы [12] высказали предположение о том, что существование уровней в запрещенной зоне, обуславливает низкотемпературное поведение релаксации в  $\text{SmB}_6$ .

Для количественного описания исходных данных, касающихся скорости релаксации  $1/T_1$  ядерно-спиновой подрешетки изотопа  $^{123}\text{Sb}$ ,

была использована модифицированная модель “Узкая зона – малая энергетическая щель” (см. рис. 9). В этой модели используется два основных температурных диапазона. В низкотемпературном (LT) диапазоне уровень Ферми  $\varepsilon_{F,LT}$  лежит в середине небольшой энергетической щели размером  $2\delta$ , и механизм ядерной спин-решеточной релаксации обусловлен активацией электронов, локализованных на расположенных в запрещенной зоне уровнях, которые попадают с этих уровней в пустую зону проводимости. Это приводит к постепенному увеличению скорости релаксации  $1/T_1$  подрешеток сурьмы при возрастании температуры от самой низкой до соответствующей максимальной скорости ядерной спин-решеточной релаксации.

Расположенный в запрещенной зоне узкий пик с интенсивностью  $\rho_1(\varepsilon)$  с увеличением температуры исчезает вследствие уширения и перекрытия с зоной проводимости, что приводит к уменьшению скорости ядерной спин-решеточной релаксации и появлению пологого максимума кривой  $1/T_1$ .

В рамках данной модели, выражение для спин-решеточной релаксации будет иметь вид:

$$\frac{1}{T_1} \propto T \left[ \rho_d^2 \cdot \{f(\Delta) - f(\Delta + W)\} + \rho_i^2 \cdot \{f(\delta) - f(\delta + w)\} \right] \quad (2)$$

Здесь первый член отвечает за релаксационное поведение в ВТ-диапазоне, вызываемое активацией, тогда как второй обуславливает возникновение пологого максимума кривой в НТ-диапазоне. Используя уравнение (5), удалось аппроксимировать наблюдаемую для изотопа  $^{123}\text{Sb}$  зависимость  $1/T_1$  во всем исследуемом температурном диапазоне (НТ + ВТ) для соединения  $\text{FeSb}_2$ . Наилучшая аппроксимирующая кривая показана на рис. 8 сплошной линией.

В высокотемпературном диапазоне наблюдается совершенно другое релаксационное поведение соединения  $\text{RuSb}_2$ . В соответствии с проведенными *ab-initio* расчетами, для соединения  $\text{RuSb}_2$  ширина энергетической щели более чем в два раза превышает таковую для соединения  $\text{FeSb}_2$ : 2166 К по сравнению с 946 К, соответственно. Это означает, что в исследованном температурном

диапазоне 40 – 200 К механизм тепловой активации электронов валентной зоны в зону проводимости уже не доминирует в релаксации. Следовательно, в этом температурном диапазоне должен преобладать другой механизм релаксации ядерно-спиновых подрешеток сурьмы. Было выдвинуто предположение, что таким механизмом является фононная релаксация, связанная с двухфононным (рамановским) рассеянием. Формула (2) была доработана с целью учета фононного механизма релаксации:

$$\frac{1}{T_1} \propto T \left[ \rho_d^2 \cdot \{f(\Delta) - f(\Delta + W)\} + \rho_i^2 \cdot \{f(\delta) - f(\delta + w)\} \right] + A \cdot T^n \quad (3)$$

где член  $A \cdot T^n$  при  $n = 2$  характерен для фононного механизма релаксации. Наилучшая аппроксимация релаксации  $\text{RuSb}_2$  приведена на рис. 8 пунктирной линией ( $n \sim 2$ ).

Далее предложенная модель зонной структуры успешно используется для аппроксимации химического сдвига, полученного в ЯМР эксперименте.

Основные *результаты* работы:

- В рамках модели дипольного взаимодействия проведены расчеты модуляции магнитного поля на атомах Li и Na в соединениях  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  и  $\text{NaCu}_2\text{O}_2$ , соответственно. Показана неэквивалентность ЯМР спектров от цепочек с противоположными волновыми векторами.
- Для монокристалла  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  обнаружен переход типа спин-флоп в магнитном поле  $\sim 3$  Т в ориентации  $\text{H} \parallel \text{b}$ .
- Исследован ЯКР спектр Sb в соединениях  $\text{NaFe}_4\text{Sb}_{12}$ ,  $\text{CaFe}_4\text{Sb}_{12}$  и  $\text{LaFe}_4\text{Sb}_{12}$ . Обнаружена подструктура линий в спектре сурьмы  $\text{CaFe}_4\text{Sb}_{12}$  и  $\text{LaFe}_4\text{Sb}_{12}$ . Анализ ЯКР спектра позволил определить направление смещения гостевого атома в данных соединениях.
- Методом ТФП были рассчитаны параметры ГЭП на ядрах сурьмы при смещении гостевого атома в различных направлениях в структурах  $\text{CaFe}_4\text{Sb}_{12}$  и  $\text{LaFe}_4\text{Sb}_{12}$ . Определена величина смещения гостевого атома.
- Получен спектр ЯКР Sb в соединениях  $\text{FeSb}_2$  и  $\text{RuSb}_2$ . Существенные различия в параметре асимметрии в данных соединениях объяснены разной степенью гибридизации связей Fe(Ru)-Sb в соединениях  $\text{FeSb}_2$  и  $\text{RuSb}_2$ .
- Проведены расчеты зонной структуры для  $\text{FeSb}_2$  и  $\text{RuSb}_2$ . Получены значения энергетической щели в данных соединениях.
- Измерена температурная релаксация в данных соединениях в диапазоне температур 2-300 К. Предложена модифицированная модель зонной структуры полупроводников  $\text{FeSb}_2$  и  $\text{RuSb}_2$  и определены её параметры. С помощью данной модели проведена аппроксимация скорости релаксации во всем температурном диапазоне для обоих соединений.

## ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Гиппиус А.А., Охотников К.С., Шевельков А.В., Статическое смещение гостевого атома в наполненных скуттерудитах  $MFe_4Sb_{12}$  ( $M=La, Ca, Na$ ), *Письма в ЖЭТФ*, **89** (2009) 224
2. A.A. Gippius, E.N. Morozova, K.S. Okhotnikov, A.S. Moskvina, M. Baenitz and S. Drechsler, Comparative NMR study of incommensurate helix magnetic order in quasi-1D chain cuprates  $LiCu_2O_2$  and  $NaCu_2O_2$ , *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **316** (2007) 298
3. А.А. Гиппиус, А.С. Москвин, Е.Н. Морозова, К.С. Охотников, Несоизмеримый геликоидальный магнитный порядок в квази-одномерных соединениях  $LiCu_2O_2$  и  $NaCu_2O_2$ , *Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики* **105** (2007) 86.
4. Gippius A.A., Morozova E.N., Baenitz M., Leithe-Jasper A., Grin Yu., Steglich F., Viennois R., Okhotnikov K.S., Shevelkov A.V., Sb NQR in filled skutterudites  $MFe_4Sb_{12}$  ( $M = Na, Ca, La$ ), *Physica B* **378** (2006) 239.
5. Okhotnikov K.S., Gippius A.A., Baenitz M., Shevelkov A.V., Band structure calculations and magnetic relaxation in correlated semiconductors  $FeSb_2$  and  $RuSb_2$ . *Moscow International Symposium on Magnetism*, Moscow, June (2008).
6. Gippius A.A., Morozova E.N., Okhotnikov K.S., Moskvina A.S., Spin polarization in low dimensional Incommensurate systems with helical magnetic structure as seen by NMR, *Moscow International Symposium on Magnetism*, Moscow, June (2008).
7. A.A. Gippius, M. Baenitz, E.N. Morozova, K.S. Okhotnikov, A. Shevelkov, NMR relaxation in strongly correlated intermetallic compounds  $FeSb_2$  and  $RuSb_2$ , *EUROMAR-2008*, St. Petersburg
8. A.A. Gippius, M. Baenitz, A.K. Rajarajan, E.M. Bruening, K.S. Okhotnikov, R. Walstedt, A. Strydom, J. Mydosh, F. Steglich, Magnetic Resonance on Corre-

lated Semimetals: the case of  $U_2Ru_2Sn$ ,  $CeRu_4Sn_6$  and  $FeSb_2$ , 25<sup>th</sup> international conference on Low Temperature Physics, Amsterdam, 2008

9. Gippius A.A., Moskvina A.S., Morozova E.N., Okhotnikov K.S.  $NaFe_4Sb_{12}$  и  $FeSb_2$  as a promising thermoelectric materials. NQR study. *International Conference "Functional Materials"* (2007) Crimea, Ukraine.
10. Gippius A.A., Moskvina A.S., Morozova E.N., Okhotnikov K.S. Computer simulation of NMR spectra in incommensurate systems with helical magnetic structure. *International Symposium and Summer School in Saint Petersburg 9-13 July (2007)*. Book of Abstracts, p.69.
11. Гиппиус А.А., Алкаев Е.А., Морозова Е.Н., Охотников К.С. Ядерный квадрупольный резонанс в антимонидах железа  $NaFe_4Sb_{12}$  и  $FeSb_2$ . *Труды 10 международного симпозиума «Упорядочение в минералах и сплавах»*. 19-24 сентября (2007). Ростов-на-Дону, Россия.
12. Gippius A.A., Alkaev E.A., Morozova E.N., Okhotnikov K.S. Nuclear quadrupole resonance in  $NaFe_4Sb_{12}$  and  $FeSb_2$ . *International conference "Modern development of magnetic resonance"*. (2007) Proceedings, p.110. Kazan.
13. A.A. Gippius, E.N. Morozova, K.S. Okhotnikov, A.S. Moskvina. NMR study of quasi-1D magnetic chain in cuprates  $LiCu_2O_2$  and  $NaCu_2O_2$  *International school for young scientists on NMR and applications*. Russia, Kazan 31 October – 3 November (2006), p.81.
14. Гиппиус А.А., Москвина А.С., Морозова Е.Н., Охотников К.С. Несозмеримый геликоидальный магнитный порядок в квази-одномерных соединениях  $LiCu_2O_2$  и  $NaCu_2O_2$ . *34-е Всероссийское совещание по физике низких температур, секция "Низкотемпературная физика твердого тела"*. Ростов-на-Дону, 26 – 30 сентября (2006), стр. 102.
15. Алкаев Е.А., Гиппиус А.А., Морозова Е.Н., Охотников К.С. Ядерный квадрупольный резонанс в узкощелевом полупроводнике  $FeSb_2$  *9-ый Междис-*

циплинарный, международный симпозиум «Фазовые превращения в твердых растворах и сплавах» Сочи, 19 – 23 сентября (2006).

16. Е.А. Алкаев, А.А.Гиппиус, Е. Н. Морозова, К.С. Охотников. Ядерный квадрупольный резонанс в антимонидах железа  $\text{NaFe}_4\text{Sb}_{12}$  и  $\text{FeSb}_2$  – перспективных материалах для термоэлектрических применений. 5-ая Международная научно-техническая конференция «Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения». Москва 5 -9 декабря (2006).
17. Gippius A.A., Morozova E.N., Okhotnikov K.S., Moskvina A.S., Drechsler S.-L., Baenitz M. Incommensurate helix magnetic order in quasi-1D chain cuprates  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  and  $\text{NaCu}_2\text{O}_2$  as seen by NMR. *ESF Workshop “Highly frustrated magnetism”*. 7-9 November (2005). La Londe les Maures, France. p.34.
18. Gippius A.A., Morozova E.N., Okhotnikov K.S., Moskvina A.S., Drechsler S.-L., Baenitz M. Incommensurate helix magnetic order in 1D chain cuprates  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  and  $\text{NaCu}_2\text{O}_2$  as seen by NMR. *Workshop on HTSC and magnetic systems*, Dresden, November (2005).
19. Gippius A.A., Morozova E.N., Baenitz M., Leithe-Jasper A., Grin Yu., Steglich F., Viennois R., Okhotnikov K.S., Shevelkov A.V., Sb NQR in filled skutterudites  $\text{MFe}_4\text{Sb}_{12}$  ( $\text{M} = \text{Na}, \text{Ca}, \text{La}$ ), *International Conference on Strongly correlated electron systems*, Wien, July (2005), We-CS-37, p.64.
20. A.A. Gippius, E.N. Morozova, E.A. Alkaev, K.S. Okhotnikov A.V. Shevelkov, M. Baenitz, A. Leithe-Jasper, W. Schnelle, R. Viennois, J. Mydosh, Yu. Grin, F. Steglich, Crossover between itinerant ferromagnetism and antiferromagnetic fluctuations in filled skutterudites  $\text{MFe}_4\text{Sb}_{12}$  ( $\text{M} = \text{Na}, \text{Ba}, \text{La}$ ) as determined by NMR. *Moscow International Symposium on Magnetism*, Moscow, June (2005).

## СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. В. Кон, Электронная структура вещества — волновые функции и функционалы плотности, *УФН*, **172** (2002) 336
2. P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, WIEN2k. An Augmented plane wave plus local orbitals program for calculating crystal properties, Tech. Univ. Wien, Wien (2001)
3. T. Masuda, A. Zeludev, A. Bush, M. Markina, and A. Vasiliev, Competition between helimagnetism and commensurate quantum spin correlations in  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$ , *Phys. Rev. Letters* **92** (2004) 177201
4. A. A. Gippius, E. N. Morozova, A. S. Moskvina, A. V. Zalessky, A. A. Bush, M. Baenitz, H. Rosner, and S.-L. Drechsler, NMR and local-density-approximation evidence for spiral magnetic order in the chain cuprate  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$ , *Phys. Rev. B* **70** (2004) 020406
5. L. Capogna, M. Mayr, P. Horsch, M. Raichle, R. K. Kremer, M. Sofin, A. Maljuk, M. Jansen, and B. Keimer, Helicoidal magnetic order in the spin-chain compound  $\text{NaCu}_2\text{O}_2$ , *Phys. Rev. B* **71** (2005) 140402 (R)
6. R. Blinc, Magnetic resonance and relaxation in structurally incommensurate systems, *Physics Reports* **79** (1981) 331
7. D. Cao, F. Bridges, S. Bushart, E. D. Bauer, M. B. Maple, X-ray-absorption spectroscopy study of the heavy-fermion superconductor  $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$ , *Phys. Rev. B* **67** (2003) 180511
8. B. C. Sales, Filled Skutterudites in Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, Elsevier 2003
9. John B. Goodenough, Energy bands in  $\text{TX}_2$  compounds with pyrite, marcasite, and arsenopyrite structures, *Journal of Solid State Chemistry*, **5** (1972) 144

10. A. Bentiën, G. K. H. Madsen, S. Johnsen, and B. B. Iversen, Experimental and theoretical investigations of strongly correlated  $\text{FeSb}_{2-x}\text{Sn}_x$ , *Phys. Rev. B* **74** (2006) 205105
11. T. Koyama, Y. Fukui, Y. Muro, T. Nagao, H. Nakamura, and T. Kohara, Nuclear quadrupole resonance study of the electronic properties of the narrow-gap semiconductor  $\text{FeSb}_2$ , *Phys. Rev. B* **76** (2007) 073203
12. T. Caldwell, A. P. Reyes, W. G. Moulton, P. L. Kuhns, M. J. R. Hoch, P. Schlottmann, and Z. Fisk, High-field suppression of in-gap states in the Kondo insulator  $\text{SmB}_6$ , *Phys. Rev. B* **75** (2007) 075106