

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
“КАЗАНСКИЙ (ПРИВОЛЖСКИЙ) ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ”

На правах рукописи

КИЯМОВ Айрат Газинурович

**Экспериментальные и теоретические
исследования халькогенидов железа с
пониженной размерностью**

01.04.07 – Физика конденсированного состояния

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

Научный руководитель

д. ф.-м. н., проф.

Таюрский Дмитрий Альбертович

Научный консультант

к. ф.-м. н., доц.

Вагизов Фарит Габдулхакович

Казань – 2019

Оглавление

Введение	4
Глава 1. Халькогениды железа пониженной размерностью . . .	13
1.1. Теллурид железа	13
1.2. Квазиодномерные цепочечные ковалентные тройные халькогениды железа $AFeX_2$ ($A=K,Rb$; $X=S,Se$)	17
Глава 2. Расчеты из первых принципов. Теория функционала плотности	26
2.1. Теория Кона-Шэма. Метод функционала плотности	27
2.2. Методы псевдопотенциала и проекционных присоединённых волн	31
2.3. Обобщенное градиентное приближение	34
2.4. Приближение DFT+U	35
2.5. Выводы	38
Глава 3. Теплоёмкость твёрдых тел	40
3.1. Электронный вклад в теплоёмкость твёрдого тела	41
3.2. Магнитный вклад в теплоёмкость твёрдого тела	43
3.3. Фононный вклад в теплоёмкость твёрдого тела	47
3.4. Расчёт из первых принципов фононного вклада в теплоёмкость .	54
3.5. Выводы	58
Глава 4. Основы мессбауэровской спектроскопии и её применения в исследовании твердых тел	59
4.1. Эффект Мессбауэра	59
4.2. Изомерный сдвиг	62
4.3. Квадрупольное взаимодействие	64
4.4. Магнитная сверхтонкая структура	67

4.5.	Ядерное неупругое рассеяние	70
4.6.	Теоретический расчёт характеристик градиентов электрического поля на атомных ядрах	74
4.7.	Выводы	75
Глава 5. Колебательные свойства и магнитная теплоёмкость квазиодномерного цепочечного антиферромагнетика RbFeSe₂		
5.1.	Классический анализ теплоёмкости RbFeSe ₂	80
5.2.	Плотность фононных состояний RbFeSe ₂	83
5.3.	Магнитный вклад в теплоёмкость RbFeSe ₂	95
5.4.	Выводы	102
Глава 6. Плакетная структура ионов железа в квазидвумерных халькогенидах Fe_{1+δ}Te_{1-x}Se_x		
6.1.	Мессбауэровская спектроскопия Fe _{1.05} Te	107
6.2.	Мессбауэровская спектроскопия Fe _{1.125} Te	123
6.3.	Мессбауэровская спектроскопия Fe _{0.91+0.09} Te _{0.5} Se _{0.5}	131
6.4.	Выводы	140
Заключение		143
Публикации автора по теме диссертации		147
Литература		150

Введение

Актуальность темы исследования. Соединения с пониженной размерностью привлекают неослабевающее внимание из-за множества необычных физических явлений, обнаруженных и изучаемых в этих системах. Наиболее ярким примером таких явлений служит, конечно, высокотемпературная сверхпроводимость в квазидвумерных купратах. Большой неожиданностью стало открытие в 2008 году сверхпроводимости в железосодержащих соединениях [1]. А уже к 2010 году было обнаружено уже более пятидесяти новых железосодержащих сверхпроводников [1]. На сегодняшний день, однако, причины возникновения сверхпроводимости в железосодержащих соединениях не объяснены в полной мере. Ранее на основании спин-флуктуационной модели спаривания предсказывалось [2], что квазидвумерный теллурид железа FeTe должен являться сверхпроводником с критической температурой, превосходящей таковую для селенида железа FeSe ($T_C=8\text{ K}$ [3]). Тем не менее сверхпроводимость в теллуриде железа так и не была обнаружена. Теллурид железа $\text{Fe}_{1+\delta}\text{Te}$, в отличие от изоструктурного и изовалентного ему FeSe , всегда содержит в своей структуре избыточные атомы железа, которые располагаются между слоями Fe-Te , в то время как в предсказывавших сверхпроводимость в теллуриде железа теоретических расчётах рассматривался FeTe с идеальной стехиометрией [2]. Принимая во внимание тот факт, что содержащие избыточное железо образцы селенида железа $\text{Fe}_{1+\delta}\text{Se}$ не являются сверхпроводниками [4], можно предположить, что присутствие в структуре избыточного железа является фактором, ограничивающим возникновение сверхпроводимости в $\text{Fe}_{1+\delta}\text{Te}$. В этой связи, исследование влияния избыточного железа на свойства теллурида железа является актуальной задачей. Ранние исследования соединений ряда $\text{Fe}_{1+\delta}\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$ методами мессбауэровской спектроскопии сталкивались с сложностями в описании структуры спектров. Так, в работе [5] из анализа низкотемпературных мессбауэровских спектров соединений ряда $\text{Fe}_{1+\delta}\text{Te}$ делался вывод о существовании в них

четырёх неэквивалентных центров ионов железа. Авторы работы [5] связывали это с специфическим упорядочением ионов избыточного железа в этом соединении, что, однако, не подтверждалось другими исследованиями, например, методами рентгеноструктурного анализа. В работе [6] рассматривалось соединение $\text{FeTe}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$. При исследовании угловых зависимостей мессбауэровских спектров соединения $\text{FeTe}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ была обнаружена необычная конфигурация электрического поля внутри образца, что, однако, авторы работы [6] рассматривали не как особенность соединения, а артефакт, обусловленный текстурой поликристаллического образца. В этой связи, исследование структуры мессбауэровских спектров соединений ряда $\text{Fe}_{1+\delta}\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$ является актуальной задачей.

Открытие сверхпроводимости в квазидвумерных халькогенидах железа стимулировало поиски сверхпроводимости также и в квазиодномерных соединениях железа. Так, в 2015 году была обнаружена индуцированная высоким давлением (≈ 11 ГПа) сверхпроводимость с критической температурой $T_C = 14$ К в квазиодномерном соединении железа BaFe_2S_3 [7], структурными блоками которого являются тетраэдры FeS_4 . Изучение состоящих из аналогичных структурных блоков квазиодномерных халькогенидов железа AFeX_2 (А-К, Rb, Tl, X-халькоген) пока не обнаружило сверхпроводимости в этих соединениях. В них, тем не менее проявились необычные магнитные свойства. Так, в диапазоне температур $T > T_N > 249$ К то есть в отсутствии дальнего антиферромагнитного упорядочения магнитная восприимчивость RbFeSe_2 демонстрирует практически линейный без тенденции к насыщению рост с повышением температуры [A2, A3]. Такое поведение не является характерным для обычного трёхмерного антиферромагнетика, магнитная восприимчивость которого выше температуры Нееля подчиняется закону Кюри-Вейса. Для другого соединения этого ряда KFeS_2 из анализа магнитной восприимчивости делалось предположение, что трёхмерное антиферромагнитное упорядочение в нем возникает только при температуре 12.5 К [8], в то время как из нейтронографических исследований показано, что KFeS_2 является антиферромагнетиком с $T_N \approx 250$ К [9]. При исследованиях

трёх других соединений этого ряда $KFeSe_2$ [10], $TlFeSe_2$ [11] и $TlFeS_2$ [11] наблюдались неожиданно малые значения энтропии магнитной подсистемы. Оставался открытым вопрос о спиновом состоянии ионов железа в этих соединениях. Точное определение спинового состояния ионов железа в этих соединениях необходимо для анализа экспериментальных данных и построения теоретических моделей магнитных подсистем этих соединений. В этой связи, исследование магнитных свойств соединений ряда $AFeX_2$ (A-щелочной металл, X-халькоген) является актуальной задачей.

Цели и задачи диссертационной работы:

Целями диссертационной работы являются:

1. Получение температурной зависимости магнитного вклада в теплоёмкость и энтропии магнитной подсистемы соединения $RbFeSe_2$. Определение спинового состояния ионов железа в $RbFeSe_2$.
2. Определение характеристик градиентов электрических полей на атомных ядрах железа в соединениях $Fe_{1.05}Te$, $Fe_{1.125}Te$ и $Fe_{0.91+0.09}Te_{0.5}Se_{0.5}$. Определение структуры мессбауэровских спектров этих соединений.

Для достижения поставленных целей требовалось решить следующие задачи:

- Измерение полной теплоёмкости, спектров ИК-поглощения и температурной зависимость фактора Лэмба-Мессбауэра соединения $RbFeSe_2$.
- Измерение методом неупругого ядерного рассеяния парциальной плотности фононных состояний ионов железа в $RbFeSe_2$.
- Расчёт из первых принципов в рамках теории функционала плотности полной и парциальных плотностей фононных состояний и фононного вклада в теплоёмкость соединения $RbFeSe_2$.

- Выделение и анализ магнитного вклада в теплоёмкость RbFeSe_2 . Определение температурной зависимости энтропии магнитной подсистемы RbFeSe_2 и спинового состояния ионов железа в RbFeSe_2 .
- Исследование мессбауэровских спектров монокристаллов $\text{Fe}_{1.05}\text{Te}$, $\text{Fe}_{1.125}\text{Te}$ и $\text{Fe}_{0.91+0.09}\text{Te}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ при разных температурах и для разных ориентаций образцов относительно направления распространения γ -квантов.
- Расчёт из первых принципов градиентов электрических полей на ядрах железа в соединениях $\text{Fe}_{1.05}\text{Te}$, $\text{Fe}_{1.125}\text{Te}$ и $\text{Fe}_{0.91+0.09}\text{Te}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ и FeTe с нулевой концентрацией избыточного железа. Применение развитых из анализа результатов расчётов моделей для описания мессбауэровских спектров $\text{Fe}_{1.05}\text{Te}$, $\text{Fe}_{1.125}\text{Te}$ и $\text{Fe}_{0.91+0.09}\text{Te}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$. Уточнение из анализа экспериментальных спектров значений характеристик градиентов электрических полей на ядрах ионов железа. Определение магнитной микроструктуры этих соединений.

Научная новизна. Впервые получены полная и парциальные плотности фононных состояний RbFeSe_2 и рассчитан фононный вклад в теплоёмкость этого соединения. Впервые получены температурные зависимости магнитного вклада в теплоёмкость и энтропии магнитной подсистемы RbFeSe_2 . Определено спиновое состояние ионов железа в RbFeSe_2 . Дано основанное на рассчитанных из первых принципов градиентах электрического поля на ядрах железа объяснение структуры мессбауэровских спектров соединений $\text{Fe}_{1.05}\text{Te}$, $\text{Fe}_{1.125}\text{Te}$ и $\text{Fe}_{0.91}^{2a}\text{Fe}_{0.09}^{2c}\text{Te}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ (факторы заполнения кристаллографических позиций $2a$ и $2c$ равны, соответственно, 0.91 и 0.09). Предложена плакетная структура ионов железа в теллуридах железа $\text{Fe}_{1+y}\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$.

Теоретическая и практическая значимость. Полученная в настоящей работе температурная зависимость магнитного вклада в теплоёмкость RbFeSe_2 может быть использована при построении теоретической модели магнитной подсистемы этого соединения, и уточнения её количественных параметров. Опре-

делённое в настоящей работе значение спинового состояния ионов железа в RbFeSe_2 необходимо для корректного анализа магнитной восприимчивости этого соединения и построения теоретической модели магнитной подсистемы RbFeSe_2 . Показано, что в соединениях ряда $\text{Fe}_{1+y}\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$ даже малые концентрации избыточного железа изменяют свойства практически всего образца.

Положения, выносимые на защиту:

- Из первых принципов рассчитана плотность фононных состояний RbFeSe_2 . Значительная часть парциальной плотности фононных состояний, приходящихся на ионы железа в соединении RbFeSe_2 сконцентрирована в области высоких частот 7–9 ТГц, в то время как большая часть парциальных плотностей фононных состояний остальных ионов сконцентрирована в области частот 0–3 ТГц. С использованием рассчитанной плотности фононных состояний RbFeSe_2 вычислен фононный вклад в теплоёмкость этого соединения.
- Магнитный вклад в теплоёмкость RbFeSe_2 определён как разница экспериментально измеренной полной теплоёмкости и рассчитанного фононного вклада. Из температурной зависимости магнитного вклада в теплоёмкость RbFeSe_2 получена энтропия магнитной подсистемы этого соединения.
- Величина изменения энтропии магнитной подсистемы RbFeSe_2 в температурном интервале измерений 4–290К позволяет сделать вывод о промежуточном спиновом состоянии $S=3/2$ ионов железа в этом соединении.
- Из первых принципов рассчитаны градиенты электрического поля на ядрах ионов железа в соединениях $\text{Fe}_{1.05}\text{Te}$ и $\text{Fe}_{1.125}\text{Te}$. Из анализа экспериментальных мессбауэровских спектров монокристаллов этих соединений с использованием результатов расчётов градиентов электрического поля

предложена модель плакетной структуры ионов железа в соединениях Fe_{1+y}Te . Избыточное железо в соединениях Fe_{1+y}Te приводит к перераспределению спиновой и зарядовой плотности на расстояниях определяющих размер плакета.

- Аналогичная плакетная структура ионов железа присутствует также и в сверхпроводящем соединении $\text{Fe}_{0.91}^{2a}\text{Fe}_{0.09}^{2c}\text{Te}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ (факторы заполнения кристаллографических позиций $2a$ и $2c$ равны, соответственно, 0.91 и 0.09). Показано сосуществование сверхпроводимости и ближнего магнитного порядка в этом соединении.

Степень достоверности и апробация результатов. Достоверность полученных результатов обеспечивается комплексным подходом к исследованию, сочетающим расчёты теории функционала плотности и экспериментальные методики. Полученные в результате расчётов из первых принципов результаты проверялись на способность к воспроизведению экспериментальных данных, полученных с использованием сертифицированного оборудования и апробированных экспериментальных методов, таких, например, как ИК-спектроскопия, мессбауэровская спектроскопия и ядерное неупругое рассеяние. Эксперименты по ядерному неупругому рассеянию были выполнены в одном из ведущих научно-исследовательских центров мира DESY (Deutsches Elektronen-Synchrotron, Гамбург, ФРГ) на исследовательской станции P01-High Resolution Dynamics Beamline синхротрона PETRA III научным сотрудником к.ф.-м.н. Ильей Сергеевым. Все экспериментальные исследования были проведены на синтезированных научным сотрудником Института Физики Университета Аугсбурга д.ф.-м.н. Владимиром Цурканом монокристаллах, структура и стехиометрия которых проверялась методами рентгеноструктурного анализа и электронно-зондового рентгеноспектрального микроанализа. Основные результаты диссертации докладывались на следующих научных конференциях:

- Второй Всероссийский научный форум «Наука будущего – наука моло-

дых», г. Казань, 20-23 сентября 2016 года.

- XIV Международная конференция «Мессбауэровская спектроскопия и её применения», г. Казань, 28 сентября - 1 октября 2016 года (два доклада).
- LI школа ПИЯФ по физике конденсированного состояния ФКС-2017, г. Санкт-Петербург, 11-16 марта 2017 года.
- XV Международная конференция «Мессбауэровская спектроскопия и её применения», г. Сочи, 10-16 сентября 2018 года (3 доклада).
- Международная конференция «Modern Development of Magnetic Resonance 2018», г. Казань, 24-28 сентября 2018 года.
- XV Зимняя школа по теоретической физике «Сложные системы и перспективные материалы», г. Дубна, 28 января-1 февраля 2019 года.

Публикации. Материалы диссертации опубликованы в 14 печатных работах, из них 6 [A1, A2, A3, A4, A5, A6] статей в рецензируемых журналах и 8 тезисов докладов [A7, A8, A9, A10, A11, A12, A13, A14].

Личный вклад автора. Личный вклад автора в диссертацию и совместные публикации заключается в следующем:

- Участие в постановке задач и определении подходов их решения.
- Проведение расчётов из первых принципов фононных плотностей состояний RbFeSe_2 и расчёт фононного вклада в теплоёмкость этого соединения.
- Рентгеноструктурный анализ всех образцов кроме $\text{FeTe}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$.
- Измерение спектра ИК-поглощения и проводимости RbFeSe_2 .
- Проведение экспериментов по мессбауэровской спектроскопии.
- Проведение расчётов из первых принципов градиентов электрических полей на атомных ядрах в соединениях $\text{Fe}_{1.05}\text{Te}$, $\text{Fe}_{1.125}\text{Te}$ и $\text{Fe}_{0.91+0.09}\text{Te}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$.

- Обработка, анализ и интерпретация экспериментальных и полученных из расчётов из первых принципов данных.
- Подготовка образца RbFeSe_2 для эксперимента по неупругому рассеянию.
- Подготовка и написание научных публикаций.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, 6 глав, заключения, списка публикаций по теме диссертации и библиографии. Общий объем диссертации 160 страниц, из них 142 страница текста, включая 46 рисунков и 5 таблиц. Библиография включает 106 наименований на 10 страницах.

Первая глава является обзорной, в ней приводятся краткие обсуждения магнитных свойств квазиодномерных ковалентных антиферромагнетиков AFeX_2 (А-щелочной металл, X-халькоген) и теллурида железа в контексте возможности существования в нём сверхпроводимости.

Во второй главе приводится краткий обзор метода расчётов из первых принципов в рамках теории функционала плотности. Обсуждаются недостатки и преимущества данного метода.

В третьей главе обсуждается теплоёмкость твёрдых тел. Рассматриваются фононный, магнитный и электронный вклады в теплоёмкость твёрдого тела. Приводятся описания классических моделей теплоёмкости Эйнштейна и Дебая. Обсуждаются недостатки и преимущества этих моделей. Рассматриваются подходы к расчёту фононного вклада в теплоёмкость методами расчётов из первых принципов в рамках теории функционала плотности.

В четвёртой главе приводятся основы мессбауэровской спектроскопии. Обсуждаются сверхтонкая структура мессбауэровских спектров и применения мессбауэровской спектроскопии в исследованиях физических свойств твёрдых тел. Рассматриваются подходы мессбауэровской спектроскопии к исследованию колебательных свойств твёрдых тел. Обсуждаются методы расчётов градиентов

электрических полей на атомных ядрах в твёрдых телах из первых принципов в рамках теории функционала плотности.

Пятая глава посвящена колебательным свойствам и магнитному вкладу в теплоёмкость соединения RbFeSe_2 . Приводятся рассчитанные из первых принципов полная и парциальные плотности фононных состояний RbFeSe_2 . Фононный вклад в теплоёмкость вычислен с применением рассчитанной плотности фононных состояний. Магнитный вклад в теплоёмкость RbFeSe_2 определён как разница экспериментально измеренной полной теплоёмкости и фононного вклада в теплоёмкость. Получена энтропия магнитной подсистемы RbFeSe_2 . Спиновое состояние ионов железа в RbFeSe_2 определено как $S=3/2$.

Шестая глава посвящена изучению методами мессбауэровской спектроскопии и расчётов из первых принципов трёх соединений: $\text{Fe}_{1.05}\text{Te}$, $\text{Fe}_{1.125}\text{Te}$ и $\text{Fe}_{0.91}^{2a}\text{Fe}_{0.09}^{2c}\text{Te}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ (факторы заполнения кристаллографических позиций $2a$ и $2c$ равны, соответственно, 0.91 и 0.09). Показано существование в этих соединениях нескольких типов ионов железа. Обсуждается плакетная структура ионов железа в соединениях ряда $\text{Fe}_{1+y}\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$.

В заключении сформулированы основные результаты работы.

Глава 1

Халькогениды железа пониженной размерностью

1.1. Теллурид железа

Открытие в 2008 году сверхпроводимости с критической температурой $T_C=26$ К в допированном фтором LaFeAsO [13] обратило внимание исследовательских групп со всего мира к изучению железосодержащих соединений [1]. Поиски сверхпроводимости в железосодержащих соединениях были исторически ограничены по причине очевидного антагонизма сверхпроводимости и магнетизма. Обнаружение сверхпроводимости именно в железосодержащем соединении стало огромной неожиданностью [1]. К 2010 году было открыто уже более пятидесяти новых сверхпроводников на основе железа [1]. В обзоре [1] железосодержащие сверхпроводники были разделены на пять структурных классов, все из которых тем не менее имеют общую структурную особенность - все они демонстрируют слоистую структуру, основанную на плоских слоях, образованных атомами железа, соединенными между собой ионами подгруппы азота или халькогенов [1]. Эти слои отделены друг от друга блокирующими слоями, которые могут состоять из щелочных, щелочно-земельных, редкоземельных металлов, кислорода и фтора [1]. Состоящим только лишь из слоев железо-халькогенид и, соответственно, простейшим по структуре на сегодняшний день сверхпроводником на основе железа является FeSe , с критической температурой перехода в сверхпроводящее состояние $T_C=8$ К [14]. Приложение внешнего давления к FeSe повышает температуру сверхпроводящего перехода до значений $T_C=27$ К [3] и $T_C=36$ К [15]. Выращенный на допированной ниобием подложке титаната стронция монослой селенида железа демонстрировал сверхпроводимость с критической температурой $T_C=109$ К [16].

Традиционный электрон-фононный механизм спаривания не может объяснить возникновение сверхпроводимости в селениде железа FeSe [2]. В работе [17] было показано, что движущей силой механизма спаривания в сверхпроводниках на основе железа является усиленное спиновыми флуктуациями взаимодействие между электронами и дырками, находящихся в разных электронно-дырочных “карманах” поверхности Ферми. Спин-флуктуационная теория возникновения сверхпроводимости, как отмечалось в [18], обладает теми преимуществами, что (i) она основана на модели делокализованных электронов, что характерно для соединений железа, (ii) допускает сосуществование антиферромагнетизма и сверхпроводимости, (iii) не требует введения дополнительных параметров, достаточно учитывать особенности зонной структуры.

Например, в селениде железа, гибридизация d -состояний электронов железа p -орбиталями селена усложняет зонную структуру соединения, что приводит к многокомпонентной поверхности Ферми, с электронными и дырочными “карманами” цилиндрической формы [2, 19]. Стоит отметить, что несмотря на то, что селенид железа представляет собой трёхмерный объёмный материал с тетрагональной кристаллической структурой с пространственной симметрией $P4/nmm$, цилиндрическая форма “карманов” поверхности Ферми указывает на двумерный характер селенида железа и других железосодержащих сверхпроводников, поскольку цилиндрам в пространстве волновых векторов в прямом пространстве соответствуют плоскости [2, 19].

В рамках спин-флуктуационной модели спаривания, исходя из расчетов теории функционала плотности, предсказывалось, что изоструктурный и изовалентный селениду железа теллурид железа должен демонстрировать сверхпроводимость с большей температурой критического перехода [2]. До сегодняшнего дня сверхпроводимость в FeTe не была обнаружена, что может быть результатом неизбежного присутствия в кристаллической структуре $Fe_{1+x}Te$ избыточного железа [20–22]. Ранее было показано, что содержащие избыточное железо селениды железа $Fe_{1.01}Se$ и $Fe_{1.03}Se$ не являются сверхпроводниками [4].

Наиболее явно присутствие в структуре соединений Fe_{1+y}Te нестехиометрического железа проявляется в экспериментах по мессбауэровской спектроскопии. Даже при малых содержаниях избыточного железа (порядка нескольких процентов) мессбауэровские спектры образцов Fe_{1+y}Te существенно отличаются от таковых для селенида железа, несмотря на почти полную качественную идентичность кристаллических структур этих соединений, за исключением содержания избыточного железа в Fe_{1+y}Te . В то время, как полученный при комнатной температуре мессбауэровский спектр поликристаллического селенида железа представляет собой симметричный дублет [23], спектры Fe_{1+y}Te демонстрируют явно выраженную асимметрию линии как в случае поликристаллических образцов, так и для монокристаллов [5, 6, 24, A1, A5, A6]. В работе [5] причину асимметрии мессбауэровского спектра теллурида железа связывали с существованием в нем трех разных типов ионов железа. В FeTe ионы железа занимают две кристаллографические позиции, позицию $2a$ занимают образующие слои Fe-Te ионы железа, в то время как избыточные центры железа находятся в кристаллографической позиции $2c$, занимая пространство между слоями FeTe (Рисунок 1.1), в литературе принято обозначать данные центры железа как Fe1 и Fe2 , соответственно [22, A1]. Наблюдение трех различных типов центров железа в работе [5] объяснялось частичным заполнением кристаллографической позиции $2c$ и возможным некоторым упорядочением ионов железа в этих позициях. Рассматриваемый в [24] мессбауэровский спектр $\text{Fe}_{1.08}\text{Te}$ был описан двумя парамагнитными дублетами, каждый из которых соответствовал центрам Fe1 и Fe2 . В работе [A1] методами мессбауэровской спектроскопии и расчетов из первых принципов было показано, что асимметрия формы мессбауэровского спектра теллурида железа действительно возникает вследствие присутствия центров железа Fe2 , тем не менее, применённая в [24] модель не объясняла в полной мере форму линии. В работе [6], согласно данным исследования ориентационных зависимостей мессбауэровских спектров, асимметричная форма линий FeTe связывалась с возникновением у рассматриваемых поликристаллических образцов

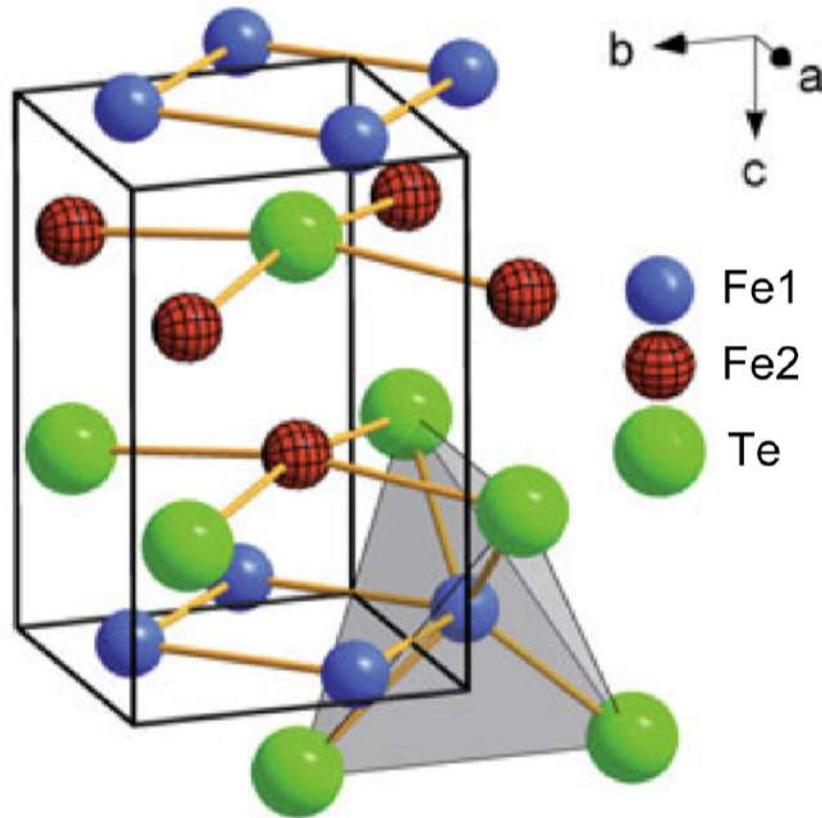


Рис. 1.1. Кристаллическая структура теллурида железа. Ионы теллура изображены зелёными сферами. Синие и красные сферы обозначают ионы железа Fe1 и Fe2, соответственно [25].

теллурида железа текстуры образца. Позднее исследованиями монокристаллов и порошков FeTe было показано, что асимметричная форма мессбауэровской линии теллурида железа является следствием не кристаллической текстуры, а «текстуры» градиентов электрических полей, присутствие избыточного железа Fe2 усложняет картину распределения градиентов электрических полей на ядрах железа [A1]. Результаты работы [A1] показывают, что даже малое содержание избыточного железа изменяет электронные и магнитные свойства всего образца теллурида железа, в то время как в предсказавшей сверхпроводимость в FeTe работе [2] был рассмотрен «идеальный» кристалл теллурида железа с нулевым содержанием избыточного железа. Можно предположить, что именно неизбежное присутствие избыточного железа в FeTe [20–22] не позволяет пронаблюдать сверхпроводимость в данном соединении. Изучение влияния из-

быточного железа на свойства соединений ряда $\text{Fe}_{1+\delta}\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$ представляется в таком случае актуальной задачей.

Недавно был предложен способ доведения до нуля концентрации избыточного железа Fe2 из родственного теллуриду железа соединения FeCuTe_2 ($\text{Fe}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Te}$) с помощью интеркалирования ионов калия в пространство между слоями $\text{Fe}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Te}$ [26]. Применение данного подхода к теллуриду железа может позволить пронаблюдать сверхпроводимость в слоях Fe-Te, в свою очередь, предложенный в работе [A1] подход может быть использован для точного контроля стехиометрии и распределения по кристаллографическим позициям ионов железа.

1.2. Квазиодномерные цепочечные ковалентные тройные халькогениды железа AFeX_2 ($\text{A}=\text{K},\text{Rb}$; $\text{X}=\text{S},\text{Se}$)

Вышеупомянутое открытие сверхпроводимости в железосодержащих квазидвумерных соединениях [13, 14] стимулировало поиск новых железосодержащих сверхпроводников, направив внимание исследователей всего мира и на квазиодномерные халькогениды железа. Это привело к открытию в 2015 году индуцированной внешним давлением сверхпроводимости в соединении BaFe_2S_3 [7]. Находясь под давлением около 11 ГПа, BaFe_2S_3 демонстрировал сверхпроводимость с критической температурой около $T_C=14$ К. Соединение BaFe_2S_3 кристаллизуется в базоцентрированную орторомбическую структуру с пространственной группой симметрии $Cmcm$ [27]. В работе [7] подчёркивалось, что кристаллическая структура BaFe_2S_3 имеет квазиодномерный характер и состоит из образованных тетраэдрами FeS_4 спиновых «лестниц» - двух параллельных друг другу цепочек ионов железа (Рисунок 1.2). Для достижения более глубокого понимания природы сверхпроводимости в железосодержащих соединениях, значительный научный интерес представляет изучение материалов, структура которых образована аналогичными структурными блоками. Кроме того, по-

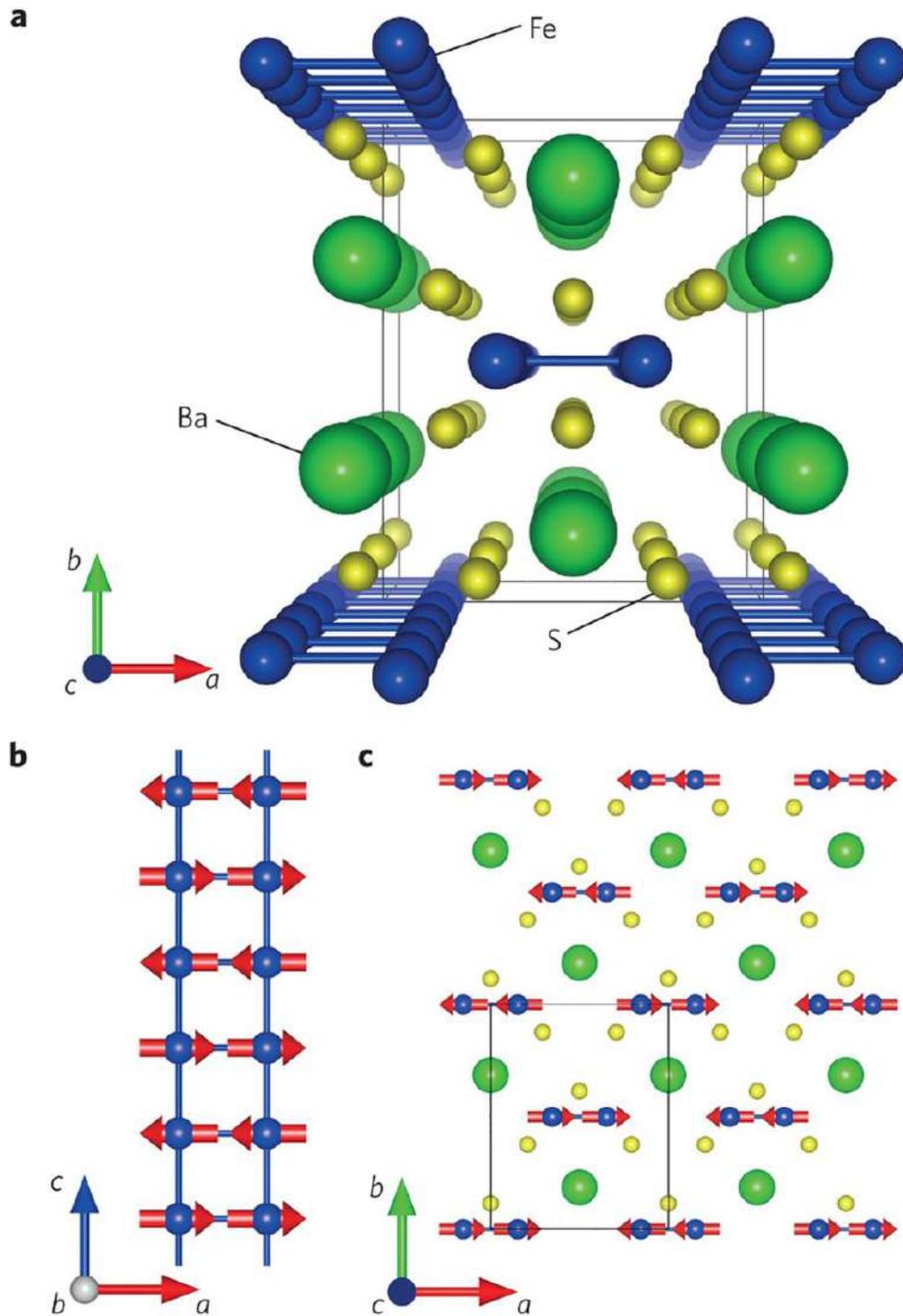


Рис. 1.2. (а) Кристаллическая структура BaFe_2S_3 . (б) Образованная ионами железа спиновая лестница. (с) Магнитная структура соединения в плоскости ab [7].

сколькx спин-флуктуационный механизм спаривания основан, кроме прочего, на картине делокализованных электронов [18], вполне разумным представляется поиск сверхпроводимости в квазиодномерных халькогенидах железа с высокой степенью делокализации электронных состояний. Квазиодномерные це-

почечные соединения железа с небольшим расстоянием между ионами железа внутри цепочек, как ожидается, должны демонстрировать сильные ковалентные эффекты, что может приводить к высокой степени делокализации электронных состояний ионов железа [A2].

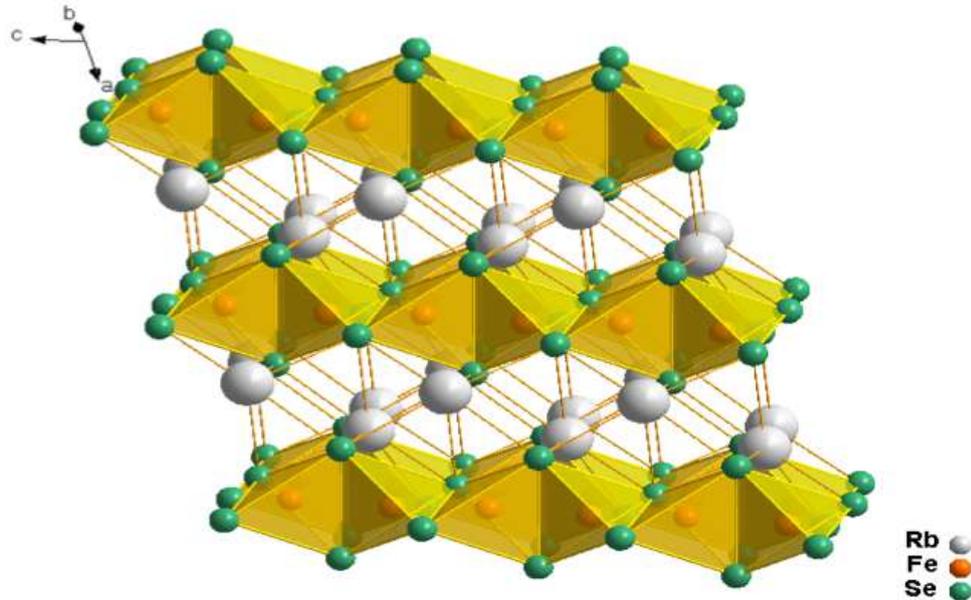


Рис. 1.3. Кристаллическая структура RbFeSe_2 [A2]. Образованные ионами железа (обозначены оранжевым цветом) и селена (обозначены зеленым цветом) тетраэдры FeSe_4 выделены желтым цветом. Белым цветом обозначены ионы рубидия.

Квазиодномерные халькогениды железа AFeX_2 ($\text{A} = \text{K}, \text{Rb}$; $\text{X} = \text{S}, \text{Se}$) имеют моноклинную кристаллическую структуру с пространственной группой симметрии $C2/c$ и состоят из выстроенных вдоль кристаллографической оси c линейных цепочек, образованных соединёнными через общее ребро тетраэдрами FeX_4 и разделёнными между собой ионами щелочных металлов K или Rb (Рисунок 1.3). Все четыре соединения являются антиферромагнетиками с значениями температуры Нееля 250 K, 310 K, 188 K и 247 K, соответственно, для KFeS_2 , KFeSe_2 , RbFeS_2 и RbFeSe_2 [9, A2, A3]. Малое расстояние между ионами железа внутри цепочек ($d_{\text{Fe}-\text{Fe}}$) приводит к высокой степени делокализации d -электронов железа, выражающееся, например, в низком значении магнитного момента на ионах железа (Таблица 1.1) и низких значений сверхтонкого поля на ядрах железа [A2]. Все соединения этого ряда содержат формально трех-

валентное железо с наполовину заполненной d -оболочкой, максимальное значение магнитного момента может составлять $5 \mu_B$. На сегодняшний день вопрос о спиновом состоянии ионов железа в соединениях ряда $AFeX_2$ ($A = K, Rb$; $X = S, Se$) остаётся открытым. Исходя из значений магнитных моментов (Таблица 1.1) можно предположить, что конфигурация с $S = 1/2$ не реализуется. Отклонение же магнитного момента на ионе железа μ_{Fe} от $3 \mu_B$ и $5 \mu_B$ может указывать на делокализацию электронных состояний ионов железа в этих соединениях.

В работе [9] для $KFeS_2$, $KFeSe_2$, $RbFeS_2$, $RbFeSe_2$ приводятся энергетические диаграммы расщепления электронных d -состояний ионов железа (Рисунок 1.4). Анализируя приведённые в этой работе энергетические схемы расщепления электронных d -состояний ионов железа в $KFeS_2$, $KFeSe_2$, $RbFeS_2$ и $RbFeSe_2$ нельзя сделать однозначный вывод о спиновом состоянии ионов железа в этих соединениях. Так, исходя из диаграмм расщеплений (Рисунок 1.4), можно предположить низкоспиновое состояние ионов железа, однако такой сценарий не согласуется с приведёнными в [9] значениями магнитных моментов ионов железа. Тем не менее, в [9] обсуждалось, что при расчёте схемы расщеплений электронных d -состояний не принимались в расчёт межэлектронные взаимодействия и спин-орбитальное взаимодействие. В другом исследовании [28], исходя из результатов спектроскопии поглощения рентгеновского излучения, был сделан вывод о высокоспиновом состоянии $S = 5/2$ ионов железа в $KFeS_2$. В

Соединение	$d_{Fe-Fe}, \text{Å}$	μ_{Fe}, μ_B	Ссылка
$KFeS_2$	2.231	1.90	[9]
$KFeSe_2$	2.362	3.00	[9]
$RbFeS_2$	2.235	1.80	[9]
$RbFeSe_2$	2.365	2.66	[9]

Таблица 1.1. Значения магнитного момента μ_{Fe} и расстояния между ионами железа в цепочке d_{Fe-Fe} для соединений ряда $AFeX_2$ ($A = K, Rb$; $X = S, Se$) [9].

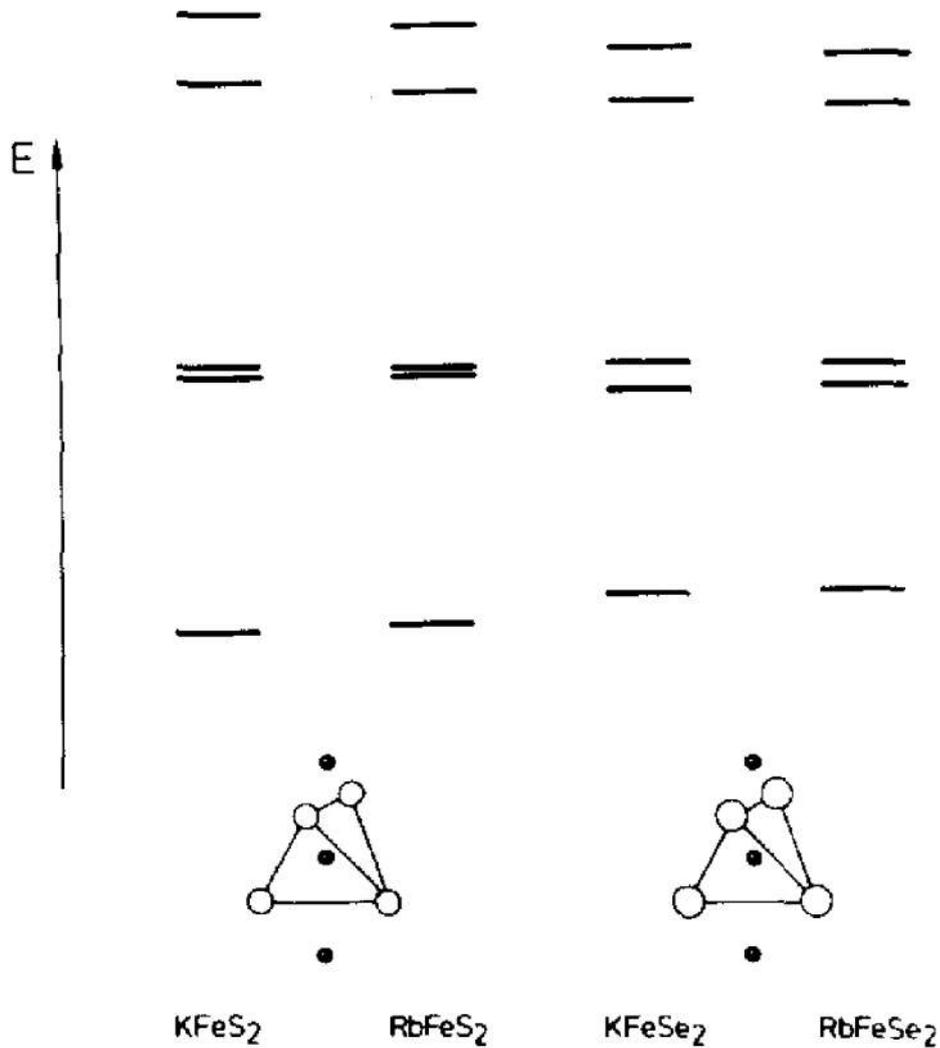


Рис. 1.4. Приведённые в [9] энергетические схемы расщепления электронных d -состояний ионов железа в KFeS_2 , KFeSe_2 , RbFeS_2 и RbFeSe_2 .

посвящённом анализу магнитной восприимчивости соединений KFeS_2 и CsFeS_2 исследовании [29], спиновое состояние ионов железа в KFeS_2 рассматривается как $S = 1/2$. В работе [30] температурная зависимость магнитной восприимчивости KFeS_2 анализировалась в предположении о низкоспиновом состоянии $S = 1/2$ ионов железа. Неопределённость же в значении спинового состояния этих систем затрудняет анализ экспериментальных данных. Так, теоретические расчёты [31] температурных зависимостей магнитной восприимчивости спиновых цепочек с разными значениями спина ($S = \text{от } 1 \text{ до } 7/2$), показывает различия в температурном поведении магнитной восприимчивости при разных значениях спинов. Ошибка в интерпретации спинового состояния и выбор неподходящей

модели может привести к получению недостоверных результатов о свойствах магнитной подсистемы. Изучение температурной зависимости теплоёмкости и энтропии магнитной подсистемы этих соединений позволит пролить свет на вопрос о спиновом состоянии ионов железа в этих соединениях.

Несмотря на то, что сверхпроводимость не была обнаружена в квазиодномерных халькогенидах железа $AFeX_2$ ($A = K, Rb$; $X = S, Se$), соединения этого ряда проявляют много иных необычных свойств. Так температурная зависимость магнитной восприимчивости $RbFeSe_2$ демонстрирует практически линейный без тенденции к насыщению рост до температур 720 К [A2, A3]. Обычно магнитная восприимчивость цепочечных соединений подобных систем достигает максимума при температурах сравнимых с значением параметра внутрицепочечного обменного взаимодействия. Подобное поведение восприимчивости, но с достижением максимума при температуре около 565 К, наблюдалось ранее для $KFeS_2$ [29, 30]. Различие в поведении температурной зависимости магнитной восприимчивости изоструктурных $KFeS_2$ и $RbFeSe_2$ может быть следствием большего у последнего значения параметра внутрицепочечного обменного взаимодействия.

Несмотря на ненулевую плотность состояний d -электронов на уровне Ферми, при измерениях сопротивления монокристаллов $RbFeSe_2$ было зарегистрировано отсутствие проводимости [A2]. Нулевая проводимость макроскопических образцов тем не менее не означает непроводящий характер цепочек железа внутри $RbFeSe_2$. Нарушающая непрерывность цепочек железа ("разрывы цепи") ненулевая концентрация дефектов в образцах $RbFeSe_2$ ограничивает наблюдение проводимости на макроскопическом масштабе, как это было предсказано для всех квазиодномерных металлов [32]. Для проверки транспортных свойств цепочек железа в $RbFeSe_2$ могут быть использованы локальные методы исследования проводимости, как например ядерный магнитный резонанс.

Анализ магнитного вклада в теплоёмкость $RbFeSe_2$, полученного как разница экспериментально измеренной теплоемкости и фононного вклада в тепло-

емкость, показал чрезвычайно малое значение энтропии магнитной подсистемы $\Delta S_M \approx 0.5$ Дж Моль⁻¹К⁻¹. Полученное значение магнитной энтропии оказалось на порядок меньше ожидаемого для низко-спиновой конфигурации $S = 1/2$ значения $R \ln 2 = 5.76$ Дж Моль⁻¹К⁻¹, и, тем более, меньше такового для случая $S = 3/2$ $R \ln 4 = 11.52$ Дж Моль⁻¹К⁻¹. Подобный дефицит энтропии наблюдался ранее для других цепочечных соединений - изовалентных и изоструктурных KFeSe₂ [10], TlFeSe₂ [11] и TlFeS₂ [11]. Здесь стоит отметить, что в работе [A2] фононная теплоемкость представляла собой сумму трех теплоемкостей, две из которых базировались на эйнштейновской модели теплоемкости с характеристическими температурами Эйнштейна 158 К и 520 К, в то время как, основной вклад в теплоемкость вносила дебаевская теплоемкость с температурой Дебая 110 К, значение которой определялось из анализа теплоемкости в низкотемпературной области 0-100 К. Значения характеристических эйнштейновских температур подбирались для удовлетворительного количественного описания теплоемкости в высокотемпературной области. С другой стороны, анализ температурной зависимости фактора Лэмба-Мессбауэра (вероятности эффекта Мессбауэра) в рамках модели Дебая позволил оценить температуру Дебая в 223 К [A2].

Впоследствии было показано [A4], что несоответствие температур Дебая (значения, которой могут служить в качестве усреднённой оценки колебательных свойств соединения), полученных из анализа теплоёмкости и температурной зависимости фактора Лэмба-Мессбауэра и существенно заниженное значение магнитной энтропии и указывали на неудовлетворительность использованного в работе [A2] подхода к анализу магнитных и термодинамических свойств RbFeSe₂. В работе [A4], методами расчётов из первых принципов в рамках теории функционала плотности был проведён расчёт плотности фононных состояний RbFeSe₂, что позволило напрямую вычислить фононный вклад в теплоемкость. Из анализа энтропии магнитной подсистемы RbFeSe₂ спиновое состояние ионов железа было определено как $S = 3/2$, кроме того, особенностями

колебательного спектра ионов железа было объяснено расхождение в значениях температур Дебая, полученных из анализа теплоёмкости и температурной зависимости фактора Лэмба-Мессбауэра. Кроме того, из анализа вида температурной зависимости магнитной теплоёмкости RbFeSe_2 однозначно следовало, что это соединение не может рассматриваться как классический трёхмерный антиферромагнетик [A4]. В области низких температур, теплоёмкость магнитной подсистемы RbFeSe_2 не показывала характерную для трёхмерных антиферромагнетиков кубическую зависимость от температуры. Значительная разница между значениями параметров внутрицепочечного и междолинного обменного взаимодействия в RbFeSe_2 и вид температурной зависимости магнитной теплоёмкости указывают на одномерный характер магнитной подсистемы RbFeSe_2 . Разумно предположить, что последнее утверждение может быть применено и к другим соединениям ряда AFeX_2 ($\text{A} = \text{K, Rb}$; $\text{X} = \text{S, Se}$), так в [8] сообщалось, что в KFeS_2 параметры внутрицепочечного и междолинного обменных взаимодействий отличаются на два порядка.

В работе [8] из анализа магнитной восприимчивости KFeS_2 делалось предположение, что трёхмерное антиферромагнитное упорядочение в KFeS_2 возникает уже при температуре Нееля $T_N \approx 12.5 \text{ K}$, а не при 250 K , как сообщалось в других исследованиях [9]. Изучение температурных зависимостей теплоёмкости и энтропии магнитной подсистемы могли бы пролить свет на данный вопрос. Так, магнитная теплоёмкость RbFeSe_2 показывает небольшой излом при температуре около 12.5 K [A4], который требует отдельной интерпретации. Нельзя исключать, что магнитные подсистемы соединений KFeS_2 и RbFeSe_2 (или даже всего ряда AFeX_2 ($\text{A} = \text{K, Rb}$; $\text{X} = \text{S, Se}$)) претерпевают некоторые изменения при температурах $T \approx 12.5 \text{ K}$, тем не менее, температурная зависимость магнитной восприимчивости RbFeSe_2 не демонстрирует каких либо особенностей в окрестности точки $T \approx 12.5 \text{ K}$ [A2, A3].

Можно заключить, что на сегодняшний день магнитные подсистемы квазиодномерных цепочечных ковалентных тройных халькогенидов железа AFeX_2

(A=K,Rb; X=S,Se) окончательно не охарактеризованы. Изучение свойств магнитной подсистемы этих соединений представляется актуальной задачей физики конденсированного состояния.

Глава 2

Расчеты из первых принципов. Теория функционала плотности

Расчет свойств многоэлектронных систем является одной из фундаментальных проблем физики конденсированного состояния. Существует два направления теоретического описания свойств твердых тел: (i) описание системы с помощью модельных гамильтонианов с рассмотрением небольшого числа находящихся в окрестности уровня Ферми электронов, с использованием некоторых подгоночных параметров; (ii) расчет свойств системы из первых принципов, когда в качестве исходной информации используются только такие параметры, как атомные номера, заряды, массы электронов, кристаллическая структура [33]. Не учитывая релятивистские эффекты, в рамках приближения Борна-Оппенгеймера [34] электронный гамильтониан из первых принципов может быть выражен следующим образом:

$$\hat{H} = \sum_{\sigma} \int d\mathbf{r} \Psi^{\dagger}(\mathbf{r}) \left[\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta + V_{ion}(\mathbf{r}) \right] \hat{\Psi} + \frac{1}{2} \sum_{\sigma\sigma'} \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \Psi^{\dagger}(\mathbf{r}, \sigma) \Psi^{\dagger}(\mathbf{r}', \sigma') V_{ee}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \Psi(\mathbf{r}, \sigma) \Psi(\mathbf{r}', \sigma'), \quad (2.1)$$

где $\Psi^{\dagger}(\mathbf{r}, \sigma)$ и $\Psi(\mathbf{r}, \sigma)$ - операторы рождения и уничтожения электрона в точке \mathbf{r}' с спином σ , соответственно, Δ - оператор Лапласа, m_e выражает заряд и массу электрона. $V_{ion}(\mathbf{r})$ - определяет потенциал создаваемый в точке \mathbf{r} находящимися в точках \mathbf{R}_i ионов с зарядами $|e|Z_i$:

$$V_{ion} = -e^2 \sum_i \frac{Z_i}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_i|}, \quad (2.2)$$

где e - заряд электрона. $V_{ee}(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$ - электрон-электронное взаимодействие

$$V_{ee}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = \frac{e^2}{2} \sum_{\mathbf{r} \neq \mathbf{r}'} \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}. \quad (2.3)$$

Несмотря на относительно простую форму гамильтониана (2.1), в случае рассмотрения существенного числа электронов, точное его решение без каких-либо приближений затруднено [35].

2.1. Теория Кона-Шэма. Метод функционала плотности

На сегодняшний день широкое распространение получили альтернативный метод расчетов из первых принципов - теория функционала плотности [33], в которой функционал полной энергии выражается через электронную плотность [36, 37], что позволяет свести многочастичную задачу к одночастичной [33]. Считается, что базирующиеся на теории функционала плотности расчеты из первых принципов являются одними из наиболее точных подходов описания особенности электронной структуры реальных соединений [33].

Согласно лежащей в основе теории функционала плотности теореме Хоэнберга и Кона [36, 37], все свойства основного состояния взаимодействующего электронного газа могут быть описаны с помощью определения полной энергии системы как функционала электронной плотности $\rho(\mathbf{r})$:

$$E[\rho(\mathbf{r})] = T[\rho(\mathbf{r})] + \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) V_{ext}(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) \int d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})], \quad (2.4)$$

где $T[\rho(\mathbf{r})]$ - кинетическая энергия, $V_{ext}(\mathbf{r})$ - действующий на электроны внешний потенциал (например потенциал ядер), третье слагаемое описывает соответствующее распределению заряда $\rho(\mathbf{r})$ энергию кулоновского взаимодействия, а $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ выражает обменно-корреляционную поправку. Поправка $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ описывает обменное взаимодействие и корреляционные эффекты [33]. Поскольку, для точного вычисления обменно-корреляционной поправки необходимо решать многоэлектронную задачу, что является сложной задачей, применение приближений в методе расчетов из первых принципов в рамках теории функционала плотности неизбежно. Необходимо отметить, что, как может быть видно из вида функционала (2.4), в рамках теории функционала плотности определяется

основное состояние системы в нулевом магнитном поле при нулевой температуре.

Важным следствием теоремы Хоэнберга и Кона [36, 37] и ключевой особенностью расчетов теории функционала плотности является несущественность выбора волновых функций, используемых для составления электронной плотности $\rho(\mathbf{r})$. Для практических применений можно выразить $\rho(\mathbf{r})$ в виде суммы квадратов одноэлектронных волновых функций $\phi_i(\mathbf{r})$:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\phi_i(\mathbf{r})|^2, \quad (2.5)$$

где N - полное число электронов [33]. Варьирование функционала (2.4) по новым переменным $\phi_i(\mathbf{r})$ приводит к системе уравнений Кона-Шэма [37]:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta + V_{ion}(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r}' \rho(\mathbf{r}') V_{ee}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') + V_{xc}(\mathbf{r}) \right] \phi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \phi_i(\mathbf{r}), \quad (2.6)$$

где ϵ_i - множители Лагранжа, а V_{xc} является функциональной производной (2.4):

$$V_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})}. \quad (2.7)$$

Вычислительная схема метода расчета из первых принципов в рамках теории функционала плотности сводится к самосогласованному решению уравнений Кона-Шэма (2.6) для получения набора собственных значений ϵ_i и собственных состояний $\phi_i(\mathbf{r})$, которые используются для построения нового распределения электронной плотности $\rho(\mathbf{r}')$ [33]. Новое значение электронной плотности используются для вычисления V_{ee} и V_{xc} . Обменно-корреляционная поправка в энергию может быть выражена в рамках приближения локальной плотности, в котором $E_{xc}[\rho]$ вычисляется в виде интеграла по пространственным переменным \mathbf{r} с зависящем только от локального значения электронной плотности подынтегральным выражением:

$$E_{xc}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r})) d\mathbf{r}, \quad (2.8)$$

где ϵ_{xc} - обменно-корреляционный вклад в приходящуюся на один электрон полную энергию однородного взаимодействующего электронного газа плотности $\rho(\mathbf{r})$ [33].

Спин-поляризованные системы обычно описываются в рамках приближения локальной спиновой плотности:

$$E_{xc}[\rho^\uparrow, \rho^\downarrow] = \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}(\rho^\uparrow(\mathbf{r}), \rho^\downarrow(\mathbf{r})) d\mathbf{r}, \quad (2.9)$$

где $\epsilon_{xc}(\rho^\uparrow(\mathbf{r}), \rho^\downarrow(\mathbf{r}))$ - приходящаяся на один электрон обменно-корреляционная энергия однородной системы с плотностями $\rho^\uparrow(\mathbf{r})$ и $\rho^\downarrow(\mathbf{r})$ для спинов с проекциями «вверх» и «вниз». Обменно-корреляционный потенциал принимает вид:

$$V_{xc}^\sigma(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho^\uparrow(\mathbf{r}), \rho^\downarrow(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})}. \quad (2.10)$$

Приближения локальной плотности обеспечивают удовлетворительные результаты расчетов в случаях, когда электронная плотность меняется с координатой достаточно медленно [33].

Решение уравнений Кона-Шэма (2.6) повторяется последовательными итерациями до тех пор, пока получаемое на i итерации распределение электронной плотности не будет совпадать с пределах выбранной точности с результатом $i - 1$ итерации, использованным для построения потенциалов в начале i итерации [33].

Практически применяемые вычислительные схемы решения уравнения Кона-Шэма (2.6) основаны на вариационном методе Релея-Ритца [33]. Волновые функции $\phi_i(\mathbf{r}) = |\phi_i\rangle$ представляются в виде суммы некоторых базисных функций $|\phi_i\rangle = \sum_j \alpha_j^i |\gamma_j\rangle$ с неизвестными коэффициентами α_j^i . Значения коэффициентов α_j^i могут быть найдены согласно схеме, подробно описанной в [33]. Вводится эффективный одноэлектронный гамильтониан:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta + V_{ion}(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r}' \rho(\mathbf{r}') V_{ee}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') + V_{xc}(\mathbf{r}). \quad (2.11)$$

Уравнения Кона-Шэма в этом случае могут быть переписаны в виде:

$$\hat{H} |\phi_i\rangle = \epsilon_i |\phi_i\rangle. \quad (2.12)$$

Подставив $|\phi_i\rangle = \sum_j \alpha_j^i |\gamma_j\rangle$ в уравнение (2.12) и умножив слева на базисную функцию $\langle \gamma_{j'} |$ получим систему линейных алгебраических уравнений на коэффициенты α_j^i :

$$\sum_j H_{jj'} \alpha_j^i = \epsilon_i \sum_j O_{jj'} \alpha_j^i, \quad (2.13)$$

где $H_{jj'} = \langle \gamma_{j'} | \hat{H} | \gamma_j \rangle$ - матричный элемент гамильтониана (2.11) в базисе функций $|\gamma_n\rangle$, а $O_{jj'} = \langle \gamma_{j'} | \gamma_j \rangle$ - матрица перекрытия между базисными функциями [33]. Таким образом задача сводится к решению системы алгебраических уравнений. Главным вопросом, тем не менее, остаётся выбор базисных функций [33]. Существуют два подхода выбора базисных функций. Первый подход использует атомоподобные орбитали, центрированные на атомах и быстро гаснущие по мере удаления от центра [33]. Второй подход основан на использовании делокализованных плоских волн $|\mathbf{k} - \mathbf{g}\rangle = e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{g})\mathbf{r}}$, где \mathbf{k} и \mathbf{g} - волновой вектор и вектор обратной решётки, соответственно. Оба подхода имеют свои преимущества и недостатки. Малое число необходимых для описания волновых функций, около 10-15 на каждый атом, делает первый подход очень эффективным [33]. Кроме того, при применении первого подхода значительно упрощается анализ полученных результатов, так как он естественным образом позволяет вычислить вклад различных атомных состояний в волновые функции [33]. Однако точность первого метода оказывается недостаточной для описания изменений электронной плотности, возникающих при смещении атомов из положения равновесия [33]. В то же время, например, расчёты из первых принципов в рамках теории функционала плотности колебательных свойств требуют расчёта большого числа структур с отклонёнными из равновесной позиции атомами.

Вторая группа методов, основанная на выборе в качестве базисных функций плоских волн $|\mathbf{k} - \mathbf{g}\rangle$, позволяет с контролируемой погрешностью описывать тонкие детали распределения зарядовой плотности в кристалле. Однако,

применение данного подхода требует использование огромного числа (порядка 10^5) слагаемых в разложении $|\phi_i\rangle = \sum_j \alpha_j^i |\gamma_j\rangle$ [33] и соответственно большой размер матрицы гамильтониана в системе линейных уравнений (2.13). Задача диагонализации матрицы размером порядка 10^5 означала бы запретительно большие затраты вычислительных мощностей, однако, как отмечается в [33], нет необходимости в вычислении всех 10^5 собственных значений и собственных векторов, можно ограничиться только заполненными электронными состояниями. Базис плоских волн является хорошим приближением для описания волновой функции в межатомном пространстве. В области внутри атомов, особенно при приближении к ядру, где потенциал расходится, а волновые функции сильно осциллируют, базис плоских волн перестаёт обеспечивать удовлетворительные результаты [33], что делает невозможным прямое применение базиса $|\mathbf{k} - \mathbf{g}\rangle$. Существует два способа решения этой проблемы: (i) применение метода линеаризованных присоединённых плоских волн [38] и (ii) метод псевдопотенциала [33].

В случае метода линеаризованных присоединённых плоских волн в качестве базисных функций выбираются так называемые присоединённые плоские волны, которые представляют собой комбинацию двух базисов: плоских волн $e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{g})\mathbf{r}}$ в межатомном пространстве, и точные решения уравнения (2.12) для сферически симметричного потенциала $R_l(|\mathbf{r}'|, E|Y_{lm}(\hat{\mathbf{r}}))$ внутри атома [33].

2.2. Методы псевдопотенциала и проекционных присоединённых волн

В основе метода псевдопотенциала (эффективного потенциала остова [35]) лежит предположение, что химически неактивные электроны внутренних оболочек (электроны атомного остова) дают относительно неизменный и независимый от локального окружения атома вклад в энергию системы. В этом случае рассматриваются только валентные электроны, в то время как потенциал элек-

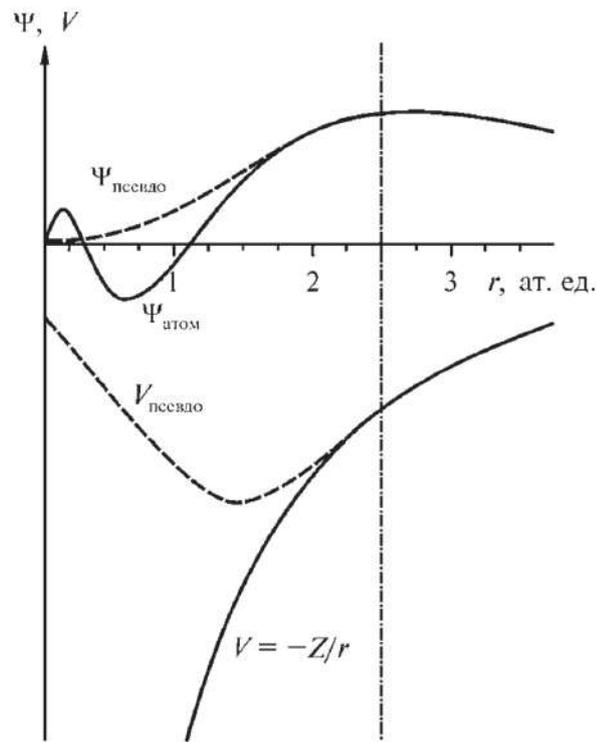


Рис. 2.1. Псевдоволновая функция в сравнении с истинной волновой функцией и псевдопотенциал в сравнении с истинным потенциалом. Область атомного остова ограничена штрихпунктирной линией [35].

тронов атомного остова описывается некой эффективной функцией. То есть при решении уравнения Кона-Шэма в базисе плоских волн влияние внутренних электронов атомного остова заменяется эффективным потенциалом. Таким образом уравнение решается только для валентных электронов находящихся в электрическом потенциале, создаваемом и электронами атомного остова и ядрами. Обменно-корреляционную поправку в этом случае необходимо учитывать только для валентных электронов.

Внутри пространства атомного остова волновые функции валентных электронов не ведут себя гладко как за пределами этой области, а сильно осциллируют, что делает невозможным эффективное применение базиса плоских волн. Основная идея метода псевдопотенциала заключается в замене реальных волновых функций валентных электронов на псевдоволновые функции, которые совпадают с реальными за пределами атомного остова, но внутри атомного остова являются более плавными функциями от координаты. На Рисунке 2.1 изображе-

но сравнение реальных волновой функции и потенциала с псевдоволновой функцией и псевдопотенциалом, соответственно. В гамильтониане (2.11) потенциал заменяется на псевдопотенциал, который внутри атома имеет столь же плавное поведение, как и в межатомном пространстве [33]. Из решения псевдопотенциального гамильтониана получают псевдоволновые функции валентных электронов, которые плавно меняются в окрестности ядра, что приводит к заметному уменьшению числа плоско-волновых базисных функций (Рисунок 2.1).

Вид псевдопотенциала может быть найден из первых принципов [35], для чего необходимо заранее знать волновую функцию, получив ее, например, решением одноэлектронных уравнений для заданной электронной конфигурации атома. Задача состоит в том, чтобы подобрать такой эффективный гамильтониан, у которого спектр совпадёт с точным спектром в интервале энергий валентных электронов [35]. Очевидно, что подбор псевдопотенциала - нетривиальная задача. Поскольку, решить данную задачу можно разными способами [39–42], псевдопотенциалы не являются уникальными.

Суть метода псевдопотенциала может быть выражена в том, что в то время как влияние электронов атомного остова выражается в виде среднего потенциала, зависящего в основном только от образующего остов числа электронов, состояния валентных электронов описываются псевдо-волновыми функциями, полученные из не расходящегося вблизи ядра специально построенного псевдопотенциала, вид которого был определён из требования воспроизведения истинного энергетического спектра валентных электронов при решении псевдогамильтониана набором псевдо-волновых функций. Данный подход снимает ограничения применения базиса плоских волн вблизи атомного ядра.

На сегодняшний день, широко используется последующее развитие метода псевдопотенциала - метод проекционных присоединённых волн (PAW) [43]. Данный метод воспроизводит точную волновую функцию валентных электронов в области атомного остова, что позволяет совмещать точность методов полного потенциала с гибкостью метода псевдо-потенциала. Метод проекционных присое-

единённых волн обеспечивает точное описание волновой функции вблизи ядра и, таким образом, хорошо подходит для расчёта различных параметров [44].

2.3. Обобщенное градиентное приближение

Как отмечалось выше, приближения локальной плотности обеспечивают удовлетворительные результаты расчётов в случаях, когда электронная плотность меняется с координатой достаточно медленно [33]. В ином случае, применение данного приближения может приводить не только к количественной погрешности результатов, но и давать качественно неверные результаты. Так, например, недооценка ширины запрещённой зоны [45, 46]. В случае весьма неоднородного распределения электронной плотности в пространстве применяют обобщенное градиентное приближение (обобщенное градиентное разложение плотности [35]). Общее выражение для обменно-корреляционной поправки может быть выражено следующим образом:

$$\epsilon_{xc}^{GGA}[\rho] = \epsilon_{xc}^{LDA} + \Delta\epsilon_{xc}(\rho, \nabla\rho, \nabla^2\rho, \nabla^3\rho\dots), \quad (2.14)$$

где GGA (generalised gradient approximation) - обозначает обобщенное градиентное приближение, а LDA (local-density approximation) - приближение локальной плотности. На сегодняшний день не существует единого и последовательного способа учета поправки $\Delta\epsilon_{xc}$. Предлагаются ее различные приближения, как например GGA-PBE [47], более подходящий для расчетов твердых тел и их поверхностей GGA-PBE-SOL [48] и другие [35]. Применение обобщенного градиентного приближения улучшает точность расчета магнитных свойств магнетиков. Так, например, в [49] сравнивались приближения LDA и GGA на примере расчета магнитного момента ферромагнитного железа с объемно-центрированной кубической кристаллической решеткой. Было показано, что полученное в рамках обобщенного градиентного приближения значение ($2.20 \mu_B$) было в большем согласии с экспериментом ($2.22 \mu_B$), чем результат приближения ло-

кальной плотности ($2.08 \mu_B$). В работе [50] расчеты в приближении GGA дали верные значения параметров решетки кристаллической структуры и значение магнитного момента для гранецентрированного марганца. Очевидна необходимость применения обобщенного градиентного приближения при анализе магнитных свойств соединений железа. В [33] подчеркивалось, что градиентная поправка существенно улучшает точность расчета параметров основного состояния - полной энергии, энергии атомизации, модулей упругости, параметров кристаллической структуры. Так, рассчитанная в [51] в рамках теории функционала с использованием обобщенного градиентного приближения поверхность Ферми железосодержащего сверхпроводника LaOFeP количественно согласуется с результатами экспериментов фотоэмиссионной спектроскопии с угловым разрешением [18].

2.4. Приближение DFT+U

Применение обобщенного градиентного приближения, однако, не снимет всех ограничений расчетов теории функционала плотности. Так для многих полупроводниковых оксидов переходных металлов с частично заполненной d -зоной, являющихся, вследствие сильного кулоновского отталкивания между электронами, изоляторами Мотта (энергия межэлектронного отталкивания сравнима с кинетической энергией), расчеты с применением приближения локальной плотности не воспроизводят основное диэлектрическое состояние [46].

Как отмечалось в [33], степень локализации электронов в теории функционала плотности определяется не их кулоновским взаимодействием, описываемым параметром Хаббарда U , а обменным, описываемым параметром Стонера I , который впрочем в случае исследования переходных металлов может считаться равным хундовскому обменному параметру J . Неучет кулоновского отталкивания, выражаемого параметром Хаббарда U , приводит к невозможности верно описать основное состояние моттовского изолятора.

Основная идея приближения теории функционала плотности $DFT + U$ заключается в учете сильного кулоновского взаимодействия локализованных электронов с помощью добавления дополнительного слагаемого, основанного на модели Хаббарда. Степень внутриузельного взаимодействия между электронами обычно описывается параметрами U и J . Параметры U и J могут определяться как из расчетов из первых принципов, так и полуэмпирически. Поправки $DFT + U$ могут быть учтены в расчетах из первых принципов разными способами. Обычно учет выполняется с одним эффективным параметром $U_{eff} = U - J$ [52], рассматриваемый как U , не принимая во внимание J .

Однако, в работе [53] было показано, что при исследовании в рамках подхода $DFT + U$ сверхпроводников на основе железа, для воспроизведения верного значения магнитного момента на ионах железа было необходимо использовать отрицательное значение для параметра $U_{eff} = U - J = -1$ эВ, которое не может быть применено в приближении, использующем только поправку по параметру U , поскольку кулоновское взаимодействие не может приводить к притягиванию электронов. Тем не менее, в $DFT + U$ подходе не учитывается в полной мере обменная поправка, поскольку функционал не содержит других слагаемых, зависящих от J [54]. Использование параметра J в расчетах $DFT + U$ фактически является способом получения отрицательного значения поправки $U_{eff} = U - J$ в тех задачах, где это необходимо. Однако, применение в работе [53] $DFT + U$ приближения с значениями параметров $U = 0$, $J = 1$ эВ, отнюдь не означает истинность этих значений. Уверенно можно утверждать, лишь что разница этих параметров $U_{eff} = U - J = -1$ эВ. Далее, при описании деталей подхода $DFT + U$, будет указываться параметр U , подразумевающий собой $U_{eff} = U - J$.

В общем виде функционал $DFT + U$ может быть выражен следующим образом:

$$E^{DFT+U}[\rho(\mathbf{r})] = E^{DFT}[\rho(\mathbf{r})] + E^U[\{n\}] - E_{dc}[\{n\}], \quad (2.15)$$

где $\{n\}$ - матрица плотности, а слагаемое $E_{dc}[\{n\}]$ обеспечивает поправку на двойной учет кулоновского взаимодействия [33]:

$$E_{dc}[\{n\}] = \frac{1}{2}U n_d(n_d - 1), \quad (2.16)$$

где n_d - число d -электронов, равное сумме заселённости по всем орбиталей. Поправка E^U может быть выражена следующим образом:

$$E^U[\rho(\mathbf{r})] = \frac{U}{2} \sum_{m\sigma \neq m'\sigma'} n_{m\sigma} n_{m'\sigma'}, \quad (2.17)$$

где $n_{m\sigma}$ - заселённость m орбитали со спином σ .

В результате суммирования по всем узлам решётки (индекс I) функционал (2.15) принимает окончательный вид:

$$E^{DFT+U}[\rho(\mathbf{r})] = E^{DFT}[\rho(\mathbf{r})] + \sum_I \left[\frac{U^I}{2} \sum_{m\sigma \neq m'\sigma'} n_{m\sigma}^I n_{m'\sigma'}^I - \frac{1}{2}U n_d^I(n_d^I - 1) \right]. \quad (2.18)$$

Можно заключить, что главный результат учёта поправки $DFT + U$ заключается в том, что энергия пустых состояний ($n_{m\sigma} = 0$ увеличивается на $U/2$, в то время как энергия заполненных состояний с $n_{m\sigma} = 1$) уменьшается на эту же величину [33], то есть происходит расщепление энергии пустых и заполненных d -состояний на величину кулоновского взаимодействия U . При стандартных расчётах теории функционала плотности, то есть без применения поправок подхода $DFT + U$, частично заполненная d -оболочка всегда будет демонстрировать металлическое состояние.

Представленный в виде поправки к теории функционала плотности $DFT + U$ подход на сегодняшний день является одним из наиболее широко используемых подходов для описания систем с сильной электронной локализацией и статической электронной корреляцией. Своей популярностью подход $DFT + U$ обязан в первую очередь простоте его реализации на базе существующих решений для расчетов в рамках теории функционала плотности и малые допол-

нительные вычислительные затраты. Тем не менее, физическая простота приближения и применение единственного легко изменяемого параметра для учета электронных корреляций стимулирует использование $DFT + U$ приближения лишь как грубой оценки, первого приближения, полуколичественного подхода. Несмотря на присущие этому подходу ограничения, важно подчеркнуть, что приближение $DFT + U$ предоставляет уникальную возможность учитывать, хотя и приближительным образом, влияние электронной корреляции на структурные, электронные и магнитные свойства твердых тел. Данное приближение представляет собой основу для дальнейшего развития методов расчетов из первых принципов в рамках теории функционала плотности. Дальнейшая теоретическая работа над функционалом $DFT + U$ крайне желательна и может иметь далеко идущие последствия для физики сильно коррелированных систем.

2.5. Выводы

Современные методы расчетов из первых принципов в рамках теории функционала плотности являются мощным инструментом изучения электронных, магнитных, структурных, упругих, колебательных свойств твердых тел. Так, рассчитываемые в рамках теории функционала плотности зонные структуры, поверхности Ферми и плотности электронных состояний железосодержащих сверхпроводников находятся в качественном и количественном согласии с результатами экспериментов фотоэмиссионной спектроскопии с угловым разрешением [18, 51]. Тем не менее, применение расчетов из первых принципов для исследования свойств твердых тел требует большой осторожности в выборе параметров расчетов, таких, например, как, выражения обменно-корреляционного функционала или базиса волновых функций. Так, применение обобщенного градиентного приближения необходимо при изучении магнитных свойств магнетиков. В случае сильно коррелированных электронных систем, подход $DFT + U$ обеспечивает большую количественную точность результатов в сравнении со

стандартной реализацией теории функционала плотности. Апробация расчетной модели на способность воспроизведения известных экспериментальных данных, как, например, значение магнитного момента или спектр поглощения ИК-спектроскопии, повышает предсказательную силу подходов расчетов из первых принципов.

Глава 3

Теплоёмкость твёрдых тел

Согласно первому началу термодинамики, сообщённая некоторому телу теплота dQ расходуется на совершение работы W против внешних сил и на повышение внутренней энергии тела U :

$$dQ = dU + dW. \quad (3.1)$$

Теплоёмкость системы с произвольной массой определяется количеством теплоты dQ , необходимой для повышения температуры на величину dT при постоянстве всех остальных характеризующих систему параметров:

$$c_{x,y,\dots} = \lim_{dT \rightarrow 0} \left(\frac{dQ}{dT} \right)_{x,y,\dots}. \quad (3.2)$$

Удельная и молярная теплоемкости могут быть получены делением выражения (3.2) на массу или количество вещества, соответственно. Определяющие равновесное состояние системы физические параметры так или иначе связаны с уравнением состояния, которое включает только три переменные:

$$f(P, V, T) = 0. \quad (3.3)$$

Таким образом, при изменении температуры не могут одновременно оставаться неизменными и давление P и объем системы V . По этой причине можно определить две теплоемкости - теплоемкость при постоянном давлении $C_P = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_P$ и при постоянном объеме $C_V = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_V$. При конечных температурах C_P всегда превосходит по значению C_V , поскольку при нагревании тела при постоянном давлении происходит совершение телом работы против внешних сил при его тепловом расширении. При нагревании тела при постоянном объеме вся теплота расходуется на повышение внутренней энергии тела. В общем виде в случае твердых тел разница между C_P и C_V может быть выражена так:

$$C_P - C_V = \alpha^2 B V_0 T, \quad (3.4)$$

где V_0 - молярный объем, α - коэффициент объемного расширения, B -модуль упругости [55]. Видно, что разница C_P и C_V снижается с падением температуры, и часто в области низких температур ею пренебрегают.

В случае обратимого теплообмена второе начало термодинамики позволяет вычислить энтропию системы S с помощью соотношения $dQ = TdS$. Изменение энтропии системы при постоянном объёме при изменении температуры от $T = 0$ до T может быть выражено через теплоёмкость:

$$S(T) = \int_0^T \frac{C_V(T)}{T} dT. \quad (3.5)$$

Согласно тепловой теореме Нернста (третье начало термодинамики), при приближении к абсолютному нулю, $T \rightarrow 0$, абсолютная энтропия системы также стремится к некоторому постоянному значению независимо от того, какие значения принимают при этом параметры, характеризующие состояние системы. Таким образом, при понижении температуры C_V/T стремится к конечному числу, включая нуль. Стремление к нулю C_V позволяет достоверно экстраполировать на нулевое значение измеренную при доступных низких температурах теплоемкость системы.

Теплоёмкость зависит от температуры системы, а также от изменений других физических параметров системы, отражая поведения переносчиков энергии в твердых телах, таких, например, как фононы, электроны и магныоны. По измерение теплоёмкости и энтропии системы можно определять число степеней свободы этих носителей. В общем виде полная теплоемкость твердого тела может быть выражена как сумма трех вкладов: фононного (колебания атомов), электронного и магнитного.

3.1. Электронный вклад в теплоёмкость твёрдого тела

Согласно классической статистической механике, на каждую свободную точечную частицу должна приходиться теплоемкость величиной $3/2k_B$, соот-

ответственно электронная теплоемкость содержащего N свободных электронов металла должна составлять $3/2Nk_B$ [56]. Тем не менее, предсказываемое классической теорией значение оказывалось в сотни раз выше экспериментальных значений [56]. Позднее, открытие принципа Паули и функции распределения Ферми-Дирака позволили получить верное значение для электронного вклада в теплоемкость металла [56]. Электронный вклад в теплоемкость металлов может быть вычислен из плотности электронных состояний. Функция распределения Ферми-Дирака имеет такой вид, что при сообщении тепла металлу, только электроны находящиеся в состояниях с энергиями близкой энергии Ферми способны поглощать энергию [56]:

$$N = \int_0^{\infty} f(\epsilon)g(\epsilon)d\epsilon, \quad (3.6)$$

где $f(\epsilon)$ -функция распределения Ферми-Дирака, $g(\epsilon)$ -плотность электронных состояний.

Энергия электронной системы в этом случае может быть представлена таким образом:

$$E = \int_0^{\infty} \epsilon f(\epsilon)g(\epsilon)d\epsilon - \int_0^{\epsilon_F} \epsilon g(\epsilon)d\epsilon, \quad (3.7)$$

где второе слагаемое необходимо для вычитания энергетического вклада электронов валентной зоны.

Дифференцирование (3.7) по температуре позволяет вычислить электронную теплоемкость:

$$C_{el} = \int_0^{\infty} \epsilon \frac{\partial f(\epsilon)}{\partial T} g(\epsilon)d\epsilon. \quad (3.8)$$

Исходя из вида функции распределения Ферми-Дирака, для случая низких температур, плотность электронных состояний может быть заменена на ее значение при энергии Ферми, и электронная теплоемкость в области низких

температур может быть выражена следующим образом [56]:

$$C_{el} = g(\epsilon_F) \int_0^{\infty} \epsilon \frac{\partial f(\epsilon)}{\partial T} d\epsilon = \frac{\pi^2}{3} g(\epsilon_F) k_B^2 T = \gamma T. \quad (3.9)$$

Множитель γ называют коэффициентом Зоммерфельда. Следует отметить, что при рассмотрении электронной проводимости область низких температур означает температуры много ниже температуры Ферми $T_F = \epsilon_F/k_B$, типичное значение которой для обычных металлов $T_F \sim 10^4 \text{ K}$ [56]. Видно, что электронный вклад в теплоемкость металла является линейной функцией температуры, что облегчает выделение этого вклада из экспериментальных данных, поскольку, как будет обсуждаться ниже, в области низких температур (несколько кельвин) фононный вклад в теплоёмкость описывается кубической зависимостью от температуры. Современные методы расчётов из первых принципов в рамках теории функционала плотности позволяют рассчитывать плотности электронных состояний во всем диапазоне энергий, что позволяет достаточно точно определять электронный вклад в теплоёмкость металла во всем диапазоне температур.

3.2. Магнитный вклад в теплоёмкость твёрдого тела

Изменение магнитного состояния, как, например, переход из магнитоупорядоченной фазы в парамагнитное состояние сопровождается скачком теплоемкости, что позволяет характеризовать такой переход как фазовый переход второго рода. В начале двадцатого века было дано основанное на теории парамагнетизма Ланжевена описание ферромагнетизма [57], известное сегодня как модель молекулярного поля Вейсса [58]. В основе данной модели лежит представление о внутреннем молекулярном поле, которое, аналогично внешнему полю в парамагнетике, приводит к параллельному упорядочению магнитных моментов в ферромагнетике в нулевом внешнем поле. В рамках этой модели ниже критической температуры T_C в ферромагнетике существует спонтанная намаг-

ниченность $M = N\mu \tanh(MT_C/N\mu T)$, где N - концентрация магнитных ионов, μ - средний магнитный момент. Спонтанная намагниченность вносит свой вклад во внутреннюю энергию системы:

$$U_M = -\frac{\lambda}{2}M^2, \quad (3.10)$$

и магнитный вклад в теплоемкость системы может быть выражен следующим образом:

$$C_M = -\frac{\lambda}{2} \frac{dM^2}{dT}, \quad (3.11)$$

где $\lambda = \frac{3k_B T_C}{Ng^2 J(J+1)\mu_B^2}$, $J = 1/2$, g - фактор Ланде, μ_B - магнетон Бора [58]. Видно, что нарушение непрерывности теплоемкости в окрестности критической температуры напрямую следует из теории молекулярного поля Вейсса. Для объемных ферромагнетиков, образованных элементами ряда переходных металлов, данное выражение относительно хорошо описывает форму температурной зависимости магнитной составляющей теплоёмкости [58].

Позднее в 1928 году Гайзенберг дал объяснение природе молекулярного поля Вейсса. Согласно принципу запрета Паули, в рамках модели Гайзенберга выражение для энергии двух взаимодействующих атомов i и j с спинами \mathbf{S}_i и \mathbf{S}_j может быть представлено следующим образом [56]:

$$U = -2J_{ij}\mathbf{S}_i\mathbf{S}_j, \quad (3.12)$$

где J_{ij} - обменная энергия между атомами i и j . Знак J_{ij} определяет значения энергии триплетной и синглетной конфигурации спинов [59]. Обменная энергия равна разнице энергий триплетного и синглетного состояний $J_{ij} = J_{ij}/2 + J_{ij}/2$. Позднее данный подход был модифицирован Изингом. В рамках модели Изинга, скалярное произведение векторов $\mathbf{S}_i\mathbf{S}_j$ заменено на $s_{zi}s_{zj}$, где z - ось упорядочения спинов. Полученные в рамках моделей Изинга и Гайзенберга теплоемкости отличаются от выражения, подсказанного теорией молекулярного поля [61], что может быть хорошо видно из Рисунка (3.1). Например, для трехмерного случая, изинговская теплоемкость демонстрирует обратный степенной

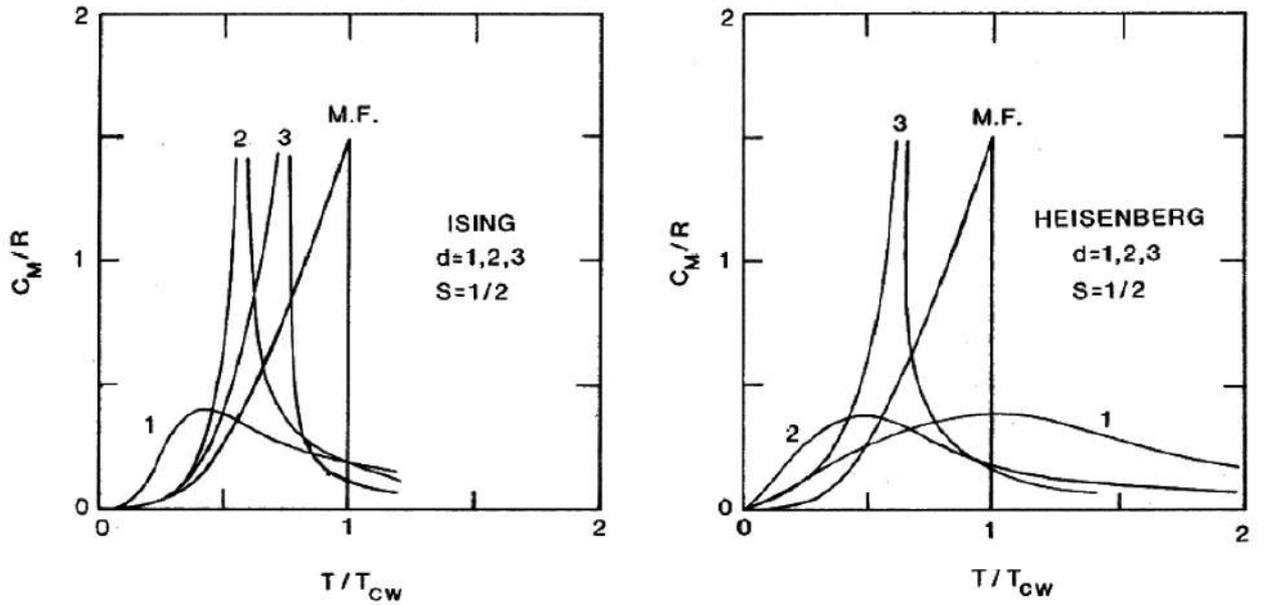


Рис. 3.1. Теоретически рассчитанные по моделям Изинга (слева) и Гайзенберга (справа) магнитные вклады в теплоемкость. Параметр d означает размерность рассматриваемой системы [60].

закон:

$$C_M = A(T - T_C)^{-\beta}, (T > T_C), \quad (3.13)$$

$$C_M = A'(T_C - T)^{-\beta'}, (T < T_C), \quad (3.14)$$

где значения критических экспонент могут быть определены с использованием теории ренормализационных групп [61]. Так, для ферромагнетиков было получено, что $A \neq A'$ и $\beta = \beta' = 0.1 \pm 0.01$ [62].

Независимо от использованных приближений, исходя из прямого термодинамического определения энтропии через число состояний системы, может быть дано общее выражение для удельной магнитной энтропии, приходящейся на один спин S :

$$S_M = R \ln(2S + 1). \quad (3.15)$$

Вернемся к спиновому гамильтониану (3.12). Рассмотрим цепочку N спинов величиной S в предположении, что соседние спины связаны обменным вза-

имодействием по модели Гайзенберга:

$$U = -2J \sum_{i=0}^N \mathbf{S}_i \mathbf{S}_{i+1}. \quad (3.16)$$

При классическом рассмотрении $\mathbf{S}_i \mathbf{S}_{i+1} = S^2$, и обменная энергия системы может быть выражена как $U_0 = -2NJS^2$ [56]. В случае переворота одного из спинов в цепочке, что может рассматриваться как возбуждение системы, энергия изменится на $8J^2$. Возбуждения меньшей энергии могут быть образованы при частичном отклонений спинов [56]. Такие элементарные возбуждения имеют характер волн, и называются спиновыми волнами или магнонами [56]. Спиновые волны представляют собой колебания относительной ориентации спинов, точно так же, как упругие волны в кристалле представляют собой колебания атомов решетки относительно своих равновесных положений. В случае трёхмерного ферромагнетика с значением постоянной решётки a магноны имеют квадратичный закон дисперсии $\hbar\omega = (2JSa^2)k^2$ [56], и теплоемкость в таком случае будет иметь следующий вид:

$$C_{FM} = c_{FM} R \left(\frac{k_B T}{2JS} \right)^{3/2}, \quad (3.17)$$

где c_{FM} -константа, значение которой определяется параметрами кристаллического строения твердого тела [63, 64]. В случае трехмерного антиферромагнетика (с значением постоянной решётки a) магноны имеют линейный закон дисперсии [56], и теплоемкость имеет кубическую зависимость от температуры:

$$C_{AFM} = c_{AFM} R \left(\frac{k_B T}{2JS} \right)^3, \quad (3.18)$$

где c_{AFM} - константа, значение которой определяется параметрами кристаллического строения твердого тела [64].

Стоит отметить, что кубическая зависимость магнонной теплоемкости антиферромагнетика усложняет её выделение из общей теплоемкости, поскольку в области низких температур, и фононный и магнитный вклады в теплоемкость

имеют кубическую зависимость от температуры. В таком случае, для выделения магнитного вклада в теплоёмкость можно применить, например, теплоемкости изоструктурного немагнитного твёрдого тела, как это было проделано в [65], или рассчитать теплоёмкость кристаллической решётки исходя из экспериментально измеренных или рассчитанных колебательных свойств рассматриваемого твердого тела. Подробное обсуждение вопроса точного расчета фоннного вклада в полную теплоемкость твёрдого тела приведено в следующем параграфе.

3.3. Фононный вклад в теплоёмкость твёрдого тела

Гармоническое приближение лежит в основе всех классических теорий теплоемкости твердых тел. Согласно этому приближению колебания около своих положений равновесия N ионов рассматриваются как $3N$ независимых гармонических осцилляторов. Согласно модели теплоемкости Эйнштейна, все $3N$ осцилляторов имеют одинаковую собственную частоту колебаний ω_E . В этом случае распределение частот (плотность фоннных состояний) представляет собой δ -функцию с центром в точке ω_E . Это была исторически первая попытка построить квантовую теорию теплоёмкости твёрдого тела. В рамках модели теплоемкости Эйнштейна было сделано предположение, что каждый из осцилляторов способен поглощать энергию только дискретными порциями (квантами). Энергетический спектр такого осциллятора будет состоять из набора дискретных эквидистантных уровней $E = (n + 1/2)\hbar\omega_E$, где n - положительное квантовое число. Слагаемое $\hbar\omega_E/2$ - энергия нулевых колебаний. Средняя энергия линейного осциллятора с собственной частотой ω_E равна

$$E = n(\omega)\hbar\omega_E, \quad (3.19)$$

где $n(\omega_E) = \frac{1}{\exp^{\hbar\omega_E/k_B T} - 1}$ - среднее значение квантового числа n [56]. В этом случае энергия системы N осцилляторов может быть выражена следующим об-

разом:

$$E = 3N \frac{\hbar\omega_E}{e^{\hbar\omega_E/k_B T} - 1}. \quad (3.20)$$

Тогда теплоемкость C_V может быть вычислена как производная энергии системы по температуре [56]:

$$C_V = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_V = \left(\frac{dE}{dT} \right)_V = Nk_B \left(\frac{\hbar\omega_E}{k_B T} \right)^2 \frac{e^{\hbar\omega_E/k_B T}}{(e^{\hbar\omega_E/k_B T} - 1)^2}. \quad (3.21)$$

Частоту ω_E называют частотой Эйнштейна, иногда также вводится температура Эйнштейна $\theta_E = \hbar\omega_E/k_B$ [63]. В отвечающем высоким температурам предельном случае теплоёмкость будет принимать значение $3Nk_B$, что полностью соответствует эмпирическому закону постоянства теплоёмкости - пределу Дюлонга-Пти. Тем не менее, хотя выражение (3.21) и отражает характерное для квантовой системы падение теплоемкости при низких температурах, само низкотемпературное поведение теплоемкости отличалось от наблюдавшейся экспериментально кубической зависимости от температуры. Кроме того, эта модель не может быть использована для описания акустических колебаний решетки, поскольку она не учитывает коррелированного движения соседних атомов [63]. Тем не менее, модель Эйнштейна может оказаться полезной для учета той части фононного спектра, которую называют оптической и описания теплоемкости в области высоких температур [63, A2], когда возбуждены волны со всеми частотами и случайными фазами, когда соседние атомы могут колебаться как бы независимо, испытывая лишь среднюю силу, удерживающую их в решетке [63]. В тоже время, предположение о том, что все $3N$ осцилляторов имеют одинаковую частоту, является, очевидно, чрезмерным упрощением.

Дебай предположил, что акустический спектр твёрдого тела, образованного атомами одного типа, может быть рассмотрен как спектр однородной упругой среды, с тем ограничением, что число независимых упругих волн равно $3N$, что сохраняет соответствие с числом степеней свободы N атомов [66]. В рамках используемого в модели Дебая континуального приближения, в котором скорость звука в кристалле не зависит от направления и является постоянной,

закон дисперсии, т. е. зависимость частоты от волнового числа имеет простой вид $\omega(\mathbf{k}) = v\mathbf{k}$, где v - постоянная скорость звука [56]. Плотность мод (фононных состояний) имеет в этом случае квадратичную зависимость от частоты:

$$D(\omega) = \frac{V\omega^2}{2\pi^2v^3}, \quad (3.22)$$

где V - объем кристалла.

Каждая из поляризаций (две поперечных и одна продольная) фононов имеет ровно N мод колебаний. Таким образом частота ω_D , выше которой плотность фононных состояний равна нулю, определяется соотношением $\omega_D^3 = \frac{6\pi^2v^3N}{V}$. Температура Дебая:

$$\theta_D = \frac{\hbar v}{k_B} \left(\frac{6\pi^2N}{V} \right)^{1/3}, \quad (3.23)$$

где N - число ионов в твердом теле.

Поскольку $D(\omega)$ фактически определяет количество осцилляторов (мод), колеблющихся с частотами из диапазона от ω до $\omega + d\omega$, по аналогии с (3.19) и (3.20), энергия для каждого типа поляризации в этом случае может быть представлена в виде:

$$E = \int d\omega D(\omega) n(\omega) \hbar\omega = \int_0^{\omega_D} \left(\frac{\omega^2 V}{2\pi^2 v^3} \right) \left(\frac{\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1} \right), \quad (3.24)$$

где $n(\omega)\hbar\omega$ определяет среднюю энергию колеблющегося с частотой ω осциллятора.

Предполагая, что скорости фононов для всех трех поляризаций равны между собой, полную энергию колебательной системы можно получить умножением на три выражения (3.24):

$$E = 3 \int_0^{\omega_D} \left(\frac{\omega^2 V}{2\pi^2 v^3} \right) \left(\frac{\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1} \right) = 9Nk_B T \left(\frac{T}{\theta_D} \right) \int_0^{\theta_D/T} dx \frac{x^3}{e^x - 1}. \quad (3.25)$$

Дифференцирование (3.25) по температуре позволяет вычислить C_V [56]:

$$C_V = 9Nk_B T \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \int_0^{\theta_D/T} dx \frac{e^x x^4}{(e^x - 1)^2}. \quad (3.26)$$

При температурах много больших температуры Дебая θ_D значение теплоемкости приближается к значению $3Nk_B$ - пределу Дюлонга-Пти. В низкотемпературном пределе теплоемкость может быть выражена в более простой форме $C_V = 234NK_B \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3$, которая выражает собой закон кубов Дебая $C_V \sim T^3$ [56]. При достаточно низких температурах возбуждены лишь соответствующие длинным волнам акустические колебания, которые в полной мере соответствуют упругим колебаниям в непрерывной упругой среде (континуальное приближение). В [66] подчеркивается, что теория Дебая не является точной, поскольку существенно базируется на линейном дисперсионном законе, который справедлив лишь в предельном случае больших длин волн. Оптические колебания или не принимаются в расчет или рассматриваются как упругие волны с очень короткой длиной волны [63]. Введение такого параметра как температура Дебая необходимо не только для ограничения числа фононных мод значением 3. Такое вынужденное обрезание плотности фононных состояний на частоте Дебая $\omega_D = k_B \theta_D / \hbar$ позволяет исключить из модели высокочастотные коротковолновые колебания, для которых не выполняется лежащий в основе модели Дебая линейный закон дисперсии.

Тем не менее, как отмечалось в [63], несмотря на свою грубость, дебаевская модель теплоемкости обладает огромным достоинством, заключающимся в ее простоте. Приближение Дебая позволяет характеризовать колебательные свойства твердого тела всего лишь одним параметром - температурой Дебая. Однако в результате такого упрощения для одного и того же твердого тела могут быть определены разные значения θ_D - в зависимости от методов которыми они были получены [63]. Подобное расхождение для RbFeSe₂ [A2] обсуждается в Главе (5). Не вдаваясь в подробные обсуждения ограничений, обусловленных примени-

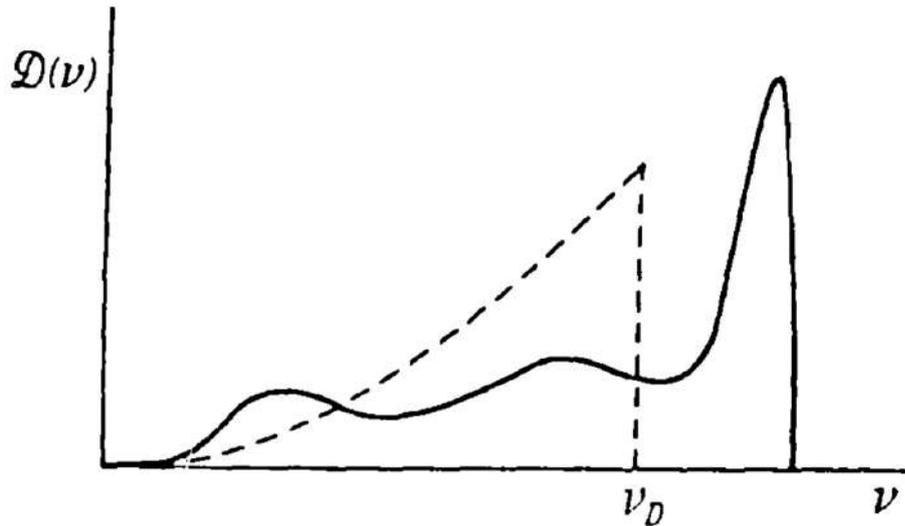


Рис. 3.2. Сравнение экспериментально измеренной (черная линия) и соответствующей дебаевскому приближению плотностей фононных состояний для Li [63].

ем при построении теории теплоемкости Дебая континуального приближения, несоответствие дебаевской модели колебательным свойствам твердых тел можно увидеть из сравнения экспериментальной плотности фононных состояний с модельной, полученной в рамках теории Дебая, например для Li (Рисунок 3.2).

Несмотря на ограничения описанных выше классических теорий теплоемкости твердого тела, модели Эйнштейна и Дебая широко используются при анализе колебательных свойств твердых тел. Фононный вклад в теплоемкость может быть представлен суммой дебаевского и эйнштейновских вкладов [67–69, A2]. Такая комбинация позволяет взаимодополнять эти модели, в то время как длинноволновые акустические колебания описываются дебаевской плотностью состояний, высокочастотные оптические моды могут быть включены в рассмотрение в рамках модели Эйнштейна. Например, изображенная на Рисунке 3.2 экспериментальная плотность фононных состояний Li могла бы быть реконструирована двумя дебаевскими вкладами и одним эйнштейновским. На Рисунке 3.3 представлен приведенный в [63] пример аппроксимации истинного фононного спектра хлорида натрия тремя дебаевскими и одним эйнштейновским вкладами. Подобная реконструкция для RbFeSe_2 [A2, A4] подробно обсуждается в Главе 5. Реконструированная таким образом плотность фононных состояний $D(\omega)$

может быть использована для вычисления теплоемкости C_V [63]:

$$C_V = 3Nk_B \int_0^{\infty} \frac{\hbar\omega/2k_B T}{2 \sinh(\hbar\omega/2k_B T)} D(\omega) d\omega, \quad (3.27)$$

где N - число ионов в рассматриваемой системе.

Тем не менее, видно что предлагаемая на Рисунке 3.3 комбинация моделей Дебая и Эйнштейна не способна в полной мере описать форму истинного спектра NaCl, кроме того, такой подход не лишен произвола ни в выборе количества слагаемых, ни в значениях характеристических температур θ_E и θ_D . Очевидно, что не всегда комбинация нескольких δ -функций и квадратичных функции способна описать в полной мере истинные плотности фоновых состояний твердых тел. Достоверное значение фоновый вклад в теплоемкость таким образом может быть получено только применением истинной плотности фоновых колебаний и формулы (3.27).

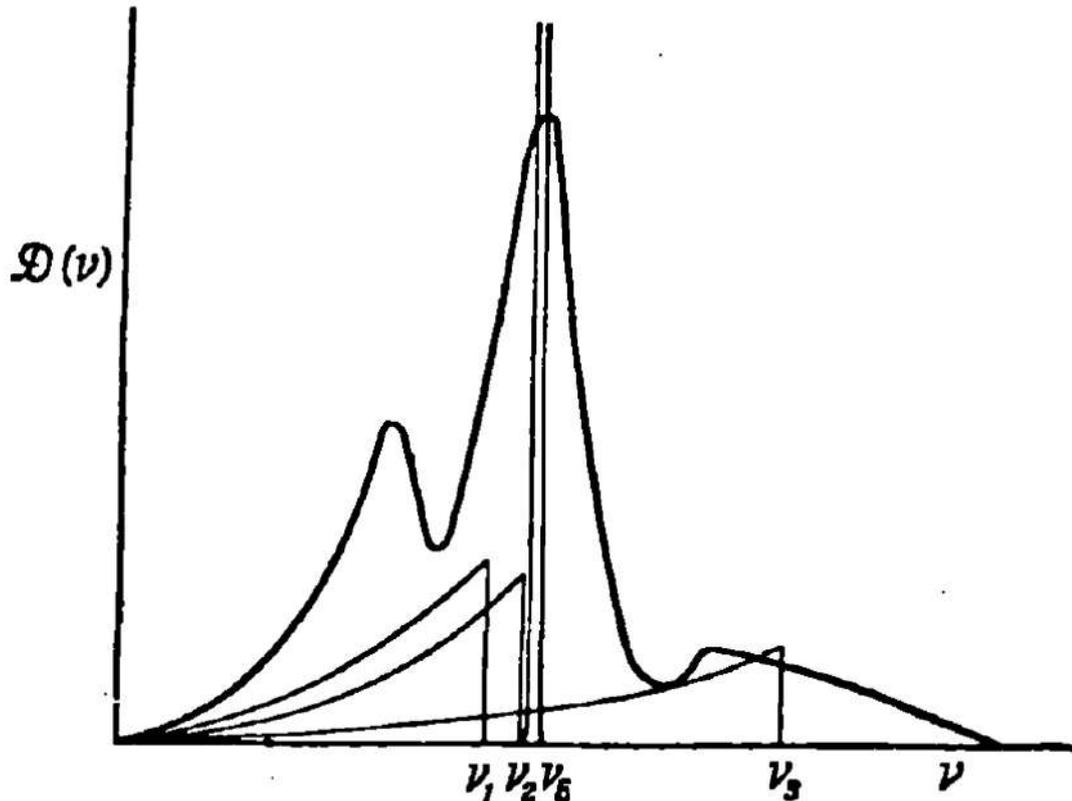


Рис. 3.3. Аппроксимация экспериментально измеренного истинного фоновый спектра NaCl комбинацией моделей Дебая и Эйнштейна [63].

Истинная плотность фононных состояний может быть экспериментально измерена различными методами. В работе [70] с помощью диффузного рассеяния монохроматического рентгеновского излучения была получена экспериментальная плотность фононных состояний алюминия (Рисунок 3.4). Примечательно, что в низкочастотной области плотность фононных состояний алюминия демонстрирует плавный монотонный рост, напоминающий квадратичную плотность состояний модели Дебая, в высокочастотной области плотность фононных состояний демонстрирует острый максимум, характерный осцилляторам модели Эйнштейна. Тем не менее, очевидно, что приведенная в [70] плотность фононных состояний алюминия не могла бы быть удовлетворительно описана комбинацией плотностей фононных состояний соответствующих моделям Дебая и Эйнштейна. Плотность фононных состояний также может быть измерена в экспериментах по неупругому нейтронному рассеянию [71, 72] и ядерному неупругому рассеянию [12].

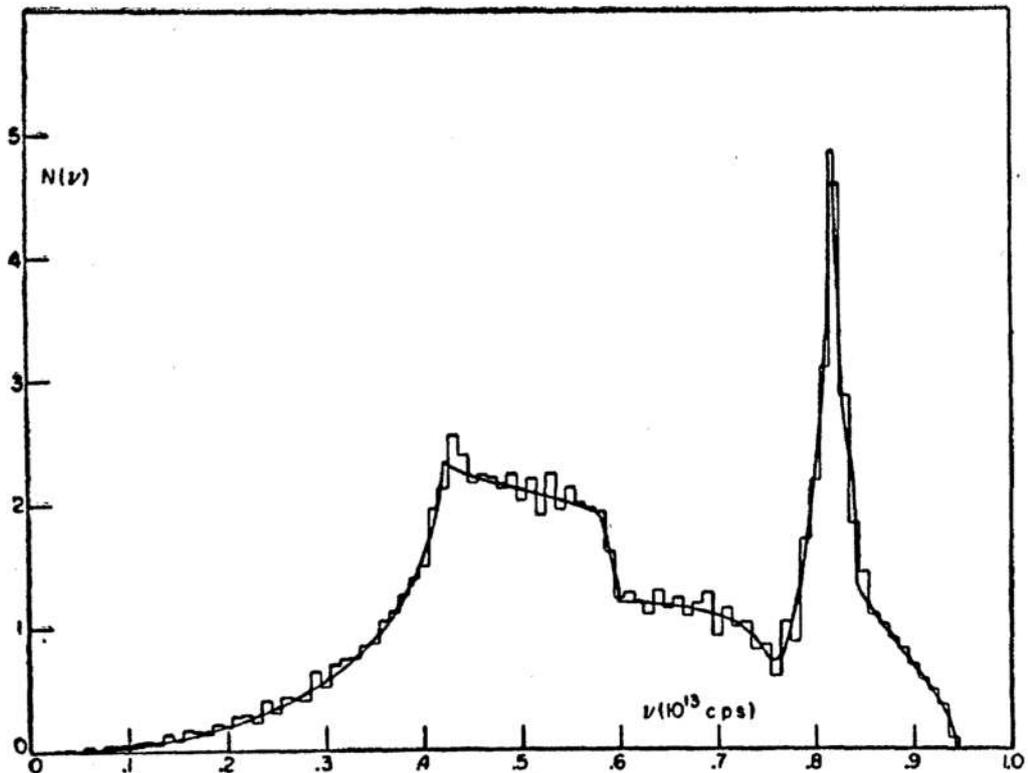


Рис. 3.4. Измеренная методом диффузного рассеяния монохроматического рентгеновского излучения плотность фононных состояний $D(\nu)$ ($\nu = \omega/2\pi$) в алюминии [70].

3.4. Расчёт из первых принципов фононного вклада в теплоёмкость

Расчёты из первых принципов также позволяют вычислять плотности фононных состояний кристаллических тел [73]. Разработка теории функционала плотности [74] и прогресс в развитии методов численных вычислений, совместно с появлением все более производительных вычислительных систем сделали возможным точно квантовомеханически рассчитывать межатомные взаимодействия в твердых телах. На сегодняшний день существуют три различных подхода расчета колебательных свойств твердых тел: (i) прямой расчет сил, действующих на смещенный из положения равновесия в ячейке атом, или прямой расчет изменения полной энергии системы в результате смещения атома из равновесного положения; (ii) аналитический расчет констант упругости, основанный на принудительном возмущающем расширении элементарной ячейки относительно равновесной геометрии [75]; (iii) подходы основанные на методах расчетов молекулярной динамики [76]. Последний подход обычно испытывает трудности с поиском равновесного положения колебательной системы атомов в кристаллической решетке твердого тела [77]. Второй подход считается наиболее точным, тем не менее, он более сложен в реализации в сравнении с методами, основанными на прямых расчетах энергии [75].

Прямые методы изучения динамики кристаллической решётки твёрдого тела основаны на квантовомеханических вычислениях из первых принципов в рамках теории функционала плотности значений сил, действующих на атомы в элементарной ячейке со стороны смещённых из положений равновесия одного или нескольких атомов в ячейке. В случае малых размеров элементарной ячейки, возможно влияние смещённого из положения равновесия иона на свое изображение в следующей элементарной ячейке. Для исключения влияния периодических граничных условий, в данном подходе рассматриваются состоящие из нескольких элементарных ячеек сверхъячейки. Полученные значения

сил $F_{i\alpha}$, действующих в направлении α на атом i со стороны атома j , смещенного в направлении β на величину $u_{j\beta}$, используются для построения матрицы силовых констант

$$\Phi_{i\alpha,j\beta} = \frac{\delta F_{i\alpha}}{u_{j\beta}} = \frac{\delta^2 E}{u_{i\alpha} u_{j\beta}}. \quad (3.28)$$

Вычисленная таким образом матрица силовых констант позволяет построить фоновые дисперсии и плотности фоновых состояний [73, 78, 79]. Главное преимущество прямых методов расчета колебательных свойств твердых тел заключается в простоте реализации, которая не требует создание специализированного программного обеспечения расчетов в рамках теории функционала плотности. Поскольку расчёты силовых констант могут быть выполнены с использованием уже созданных и проверенных программ расчётов из первых принципов. Так, используемая в настоящем исследовании компьютерная программа прямого расчёта колебательных свойств твердых тел Medea-Phonon (включённая в пакет Medea) применяет для расчёта силовых констант и энергии равновесных и неравновесных сверхъячеек также встроенную в программный пакет расчётов из первых принципов Medea¹ программу расчётов из первых принципов в рамках теории функционала плотности VASP [80]. На Рисунках 3.5 и 3.6 приведены сравнения рассчитанных прямым подходом фоновых дисперсии с экспериментально полученными дисперсиями для алмаза и лития, соответственно [78, 79]. Хорошо видно отличное согласие между собой рассчитанных и экспериментальных данных.

Тем не менее, поскольку в основе данной методики лежит расчет силовых констант из расчетов из первых принципов в рамках теории функционала плотности, рассчитанные фоновые спектры не всегда в полной мере согласуются с экспериментальными данными из-за ограничений теории функционала плотности [81, A4]. Известно, что, например, расчеты теории функционала плотности недооценивают величину энергетической запрещённой зоны в электрон-

¹ Medea version 2.16. Medea is a registered trademark of Materials Design, Inc., NewMexico, USA.

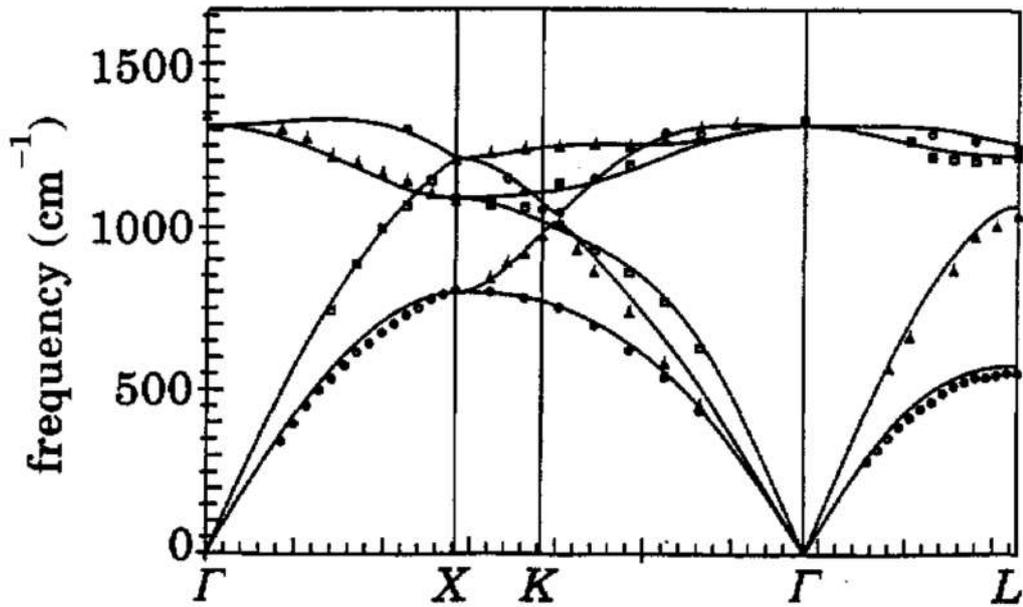


Рис. 3.5. Приведенное в работе [78] сравнение рассчитанной из первых принципов в рамках прямого подхода дисперсии фононов (черная линия) в алмазе с экспериментальными значениями, полученными из экспериментов по неупругому нейтронному рассеянию (черные треугольники, точки и квадраты).

ном энергетическом спектре [82]. Также известно о недооценке параметров решетки рассматриваемых систем [81, 83] и недооценке частот фононных колебаний [81, A4]. Так, в работе [81], сравнением рассчитанной плотности фононных состояний со спектром ИК-поглощения для CuTe_2O_5 была показана недооценка частоты моды с частотой около 12.00 ТГц на величину около 1.50 ТГц. В то же время, данная погрешность расчета частоты фононных мод может быть оценена для последующей коррекции плотности фононных состояний путем сопоставления расчетных данных с экспериментальными данными о колебательных свойствах рассматриваемого твердого тела, например, полученными из экспериментов рамановской спектроскопии [81], ИК-спектроскопии [A4], неупругого ядерного рассеяния и из анализа температурной зависимости фактора Лэмба-Мессбауэра [A4]. Преимуществом расчетов из первых принципов в сравнении с вышесказанными экспериментальными техниками является получение из расчетов фононной плотности состояний во всем диапазоне частот, в то время как, например, эксперименты по ИК-спектроскопии позволяют изучать плотность

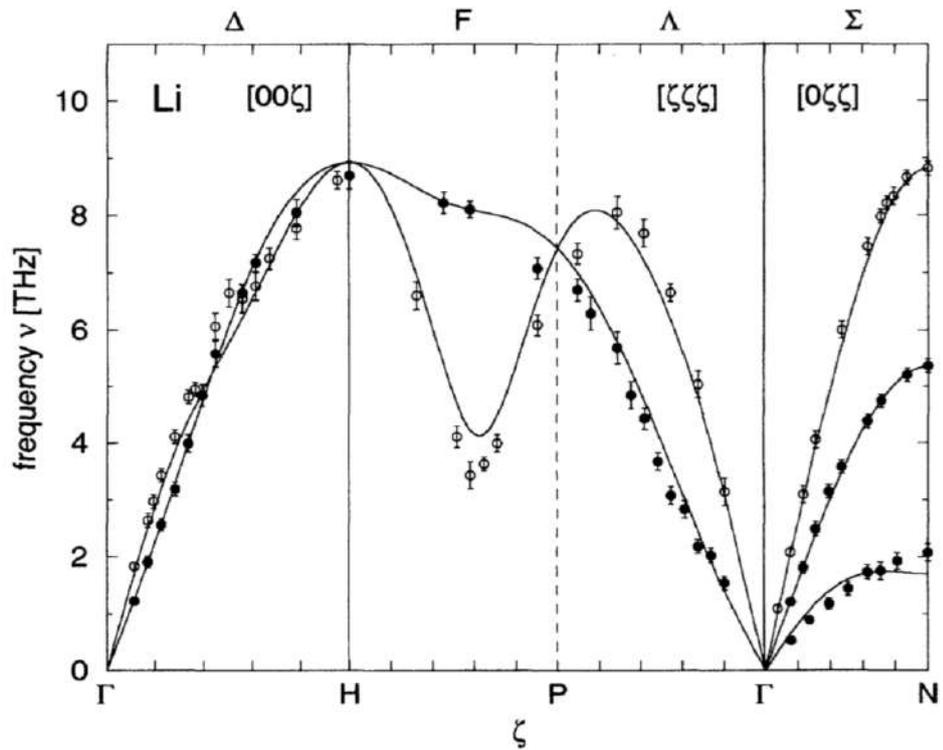


Рис. 3.6. Приведенное в работе [79] сравнение рассчитанной из первых принципов в рамках прямого подхода дисперсии фононов (черная линия) в Li с экспериментальными значениями (белые и черные точки), полученными из экспериментов по неупругому нейтронному рассеянию.

фононных состояний лишь в некотором диапазоне частот. Например, исследования колебательных свойств методами ядерного неупругого рассеяния, согласно технике, предложенной в [12], позволяет измерить фононный спектр во всем диапазоне частот, но лишь для ионов железа. Несомненно, нейтронное неупругое рассеяние позволяет измерить полную плотность фононных состояний во всем диапазоне частот, в то же время проведение таких экспериментов, как правило, требует использование значительного количества образца и могут проводится в ограниченном числе лабораторий мира.

Суммируя вышесказанное, наиболее разумным для определения фононной плотности состояний и последующего вычисления фононного вклада в теплоемкость представляется комбинированное применение расчетов из первых принципов и вышеупомянутых экспериментальных техник. В этом случае в рамках теории функционала плотности вычисляются полный и парциальный для каж-

дого атома фононный спектр, а экспериментальные данные позволяют уточнить частотную шкалу рассчитанной фононной плотности состояний.

3.5. Выводы

Можно подытожить, что поскольку теплоемкость твердого тела зависит от поведения переносчиков энергии в твердых телах, таких как фононы, электроны и магноны, изучение теплоемкости и энтропии твердого тела позволяет определять число степеней свободы этих носителей, изучать их свойства и измерять соответствующие физические величины. С помощью современных методов расчетов из первых принципов возможно достаточно точно вычислять фононный и электронные вклады в общую теплоемкость твердых тел, что позволяет достоверно выделять магнитный вклад в теплоемкость, необходимый для определения свойств магнитной подсистемы рассматриваемого соединения. Магнитная теплоемкость, например, может быть использована для уточнения параметров теоретических моделей [81], снижая количество свободных параметров теории. Определение числа степеней свободы магнитной подсистемы через анализ магнитной энтропии, например, позволяет однозначно определить спиновое состояние магнитных ионов, как было показано в [A4] для квазиодномерного ковалентного цепочечного антиферромагнетика RbFeSe_2 . Анализ теплоемкости и энтропии твердого тела представляется незаменимым средством при изучении магнитных свойств магнетиков и сверхпроводников.

Глава 4

Основы мессбауэровской спектроскопии и её применения в исследовании твердых тел

4.1. Эффект Мессбауэра

Первые положительные результаты по наблюдению явления резонансного поглощения γ -излучения на атомных ядрах, состоящего в резком возрастании вероятности поглощения или рассеяния γ -квантов с энергией, соответствующей возбуждению ядерных переходов, сообщались в 1951 году в работе Муна [84]. Причины, по которым ранние эксперименты не увенчались успехом, связаны с потерей энергии на отдачу ядра, вследствие чего энергия испускаемых в ядерных переходах γ -квантов, оказывалась немного меньше необходимой для возбуждения этих же переходов на величину:

$$E_R \approx \frac{E_0^2}{2Mc^2}, \quad (4.1)$$

где E_0 -энергия ядерного перехода, c -скорость света, M -масса ядра. В своей работе [84] Мун предложил компенсировать связанную с отдачей ядра при излучении потерю энергии путём механического перемещения источника навстречу ядрам поглотителя. При этом кинетическая энергия движения источника складывается с энергией гамма-кванта, что позволяет подбором скорости полностью выполнить условие резонанса. Но несколькими годами позже молодой немецкий учёный Рудольф Мессбауэр обнаружил более простой способ решения проблемы наблюдения резонансного поглощения γ -излучения. Наблюдая резонансное поглощение γ -излучения с энергией 129 кэВ в металлическом иридии, Рудольф Мессбауэр обнаружил усиление резонансного эффекта с понижением температуры. Необходимо отметить, что до открытия эффекта Мессбауэра считалось, что понижение температуры должно приводить к ослаблению эффекта

γ -резонанса, поскольку понижение температуры приводило к уменьшению доплеровского уширения линий испускания и поглощения γ -излучения, в то время как при относительно больших температурах доплеровское уширение может приводить к частичному перекрытию линий испускания и поглощения, за счёт увеличения ширины (Рисунок 4.1). Величина доплеровского уширения линий

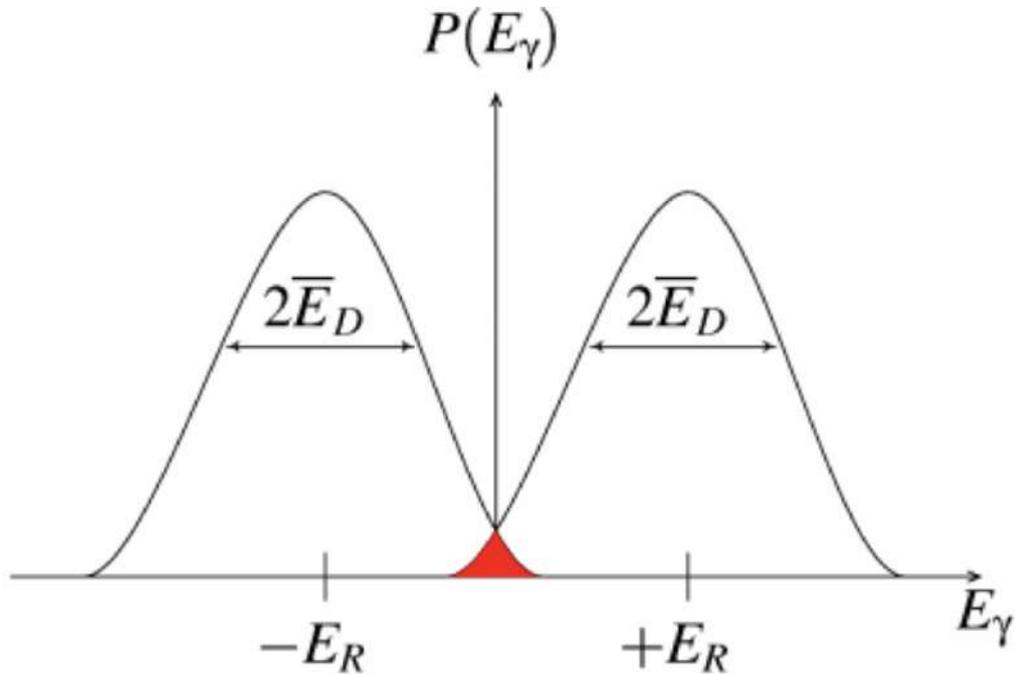


Рис. 4.1. Частичное перекрытие линий испускания и поглощения γ -излучения отстоящих. E_R - энергия отдачи ядра, E_D -величина доплеровского уширения линий.

E_D может быть выражена следующим образом:

$$E_D = 2\sqrt{E_R kT}, \quad (4.2)$$

где k -постоянная Больцмана, T -температура.

Из низкотемпературных экспериментов Рудольфа Мессбауэра можно было сделать вывод, что поскольку находящееся в кристаллической решётке атомное ядро, не может рассматриваться как свободное, при определённых условиях существует вероятность испускания и поглощения γ -квантов без потери энергии на отдачу, что происходит в результате того, что отдельные испускающие или поглощающие γ -кванты атомные ядра, передают импульс взаимодействия непосредственно всему кристаллу. Ввиду большой массы макроскопических об-

разцов относительно массы атомного ядра из формулы (4.1) видно, что в этом случае потеря энергии на отдачу стремится к нулю. Это приводит к полному перекрытию линий испускания и поглощения γ -квантов, в результате чего происходит усиление резонансного эффекта. Это явление, которое Мессбауэр назвал «упругим ядерным резонансным поглощением γ -излучения», сегодня принято называть эффектом Мессбауэра. Относительная вероятность наблюдения эффекта Мессбауэра определяется фактором Лэмба-Мессбауэра:

$$f_M(T) = \exp\left(-\frac{\langle x^2 \rangle E_\gamma^2}{(\hbar c)^2}\right), \quad (4.3)$$

где E_γ^2 -энергия гамма кванта, $\langle x^2 \rangle$ -среднеквадратичное отклонения иона в направлении распространения гамма кванта [85].

В последующих экспериментах, в которых также наблюдалось резонансное поглощение без отдачи Рудольф Мессбауэр окончательно подтвердил правильность объяснения наблюдаемого им эффекта и в то же время дал основу экспериментальной методики всех последующих исследований этого явления. В 1961 году Рудольф Мессбауэр был удостоен нобелевской премии по физике за исследования резонансного поглощения γ -излучения и открытие в связи с этим эффекта, носящего его имя.

Изучая смещения линий испускания и поглощения резонансных ядер, находящихся в разных твёрдых телах, можно исследовать физические свойства твёрдых тел. В этом случае, резонансное ядро выступает в роли локального зонда, что позволяет изучать особенности локального окружения занимаемых резонансными ядрами кристаллографических позиций в кристаллической решётке твёрдых тел. Вследствие эффекта Доплера возвратно-поступательное движение (со скоростью v) источника γ -излучения относительно поглотителя позволяет смещать положение линии испускания на величину

$$E_V = \frac{v}{c} E_0. \quad (4.4)$$

В случае ^{57}Fe , скорость относительного движения источника 1 мм/с соответ-

ствуют смещению по энергии на величину $4.80755 \cdot 10^{-8}$ эВ. Малость естественных ширин линий испускания и поглощения ($4.66 \cdot 10^{-9}$ эВ или 0.097 мм/с в случае ^{57}Fe) позволяет даже при малых значениях скорости v сдвигать положение линии больше чем на величину ширины линии. Определяющим фактором применения эффекта Мессбауэра для изучения физических свойств твёрдых тел является малость ширины линии поглощения и испускания γ -квантов по сравнению с характерными энергиями взаимодействия ядра с его окружением. Классическая схема мессбауэровского спектрометра включает следующие основные элементы: источник излучения, поглотитель, система движения источника и детектор. Источник γ -излучения представляет собой радиоактивное вещество, помещённое в материал-матрицу, где уровни энергии ядер этого радиоактивного вещества остаются нерасщепленными. Например, может подойти любой диамагнитный или парамагнитный металл с кубической сингонией кристаллической решётки, при условии что радиоактивные атомы располагаются в высокосимметричных кристаллографических позициях. Такой источник γ -излучения устанавливается на «модуляторе скорости» - механическом устройстве, приводящем источник в движение, что обеспечивает доплеровский сдвиг линии испускания γ -кванта. Неподвижный поглотитель помещается в этом случае между источником и детектором. Если энергетические уровни ядер в поглотителе расщеплены сверхтонким взаимодействием, то поглощение будет происходить при соответствующих значениях энергии. Скорость счета в детекторе будет падать каждый раз, когда сообщаемая источнику скорость приводит к совпадению энергии γ -квантов, испускаемых источником, с энергией, поглощаемой ядрами поглотителя.

4.2. Изомерный сдвиг

Спектрометр, основанный на эффекте Мессбауэра, позволяет сравнивать с большой точностью энергии ядерных переходов в двух веществах. Рассмотрим

причины изменения энергий ядерных переходов при помещении резонансного ядра в некоторое вещество, отличное от вещества источника. Первой обычно рассматривают электростатическое взаимодействие электронов и ядра. Так, изменение плотности s -электронов, которое может произойти в результате, например, изменения валентного состояния атома резонансного ядра приведёт к сдвигу ядерных уровней по причине изменения электростатического взаимодействия резонансного ядра и электронов. Этот эффект может рассматриваться как часть электрической сверхтонкой структуры, которую по аналогии с электрическим квадрупольным взаимодействием можно назвать «электрическим монополюсным взаимодействием», однако повсеместное распространение получил термин изомерный сдвиг [86].

В приближении, в котором ядро рассматривается однородно заряженная сфера радиуса R при условии, что плотность электронного заряда ρ постоянна в области ядра, разность энергии ядра в возбуждённом и основном состоянии может быть выражена в следующем виде:

$$\delta E = \frac{2\pi}{5} Z e^2 |\psi(0)|^2 (R_E^2 - R_G^2), \quad (4.5)$$

где $-e |\psi(0)|^2$ - плотность электронного заряда ρ , Z -зарядовое число атомного ядра, R_E и R_G - радиусы ядра в возбуждённом и основном состояниях, соответственно [86]. Изомерный сдвиг IS в таком случае может быть выражен так:

$$IS = \frac{4\pi}{5} Z e^2 R^2 \frac{\delta R}{R} \left\{ |\psi(0)|_A^2 - |\psi(0)|_S^2 \right\}, \quad (4.6)$$

где $\delta R = (R_E - R_G)$, $R = (R_E + R_G)/2$, $-e |\psi(0)|_A^2$ и $-e |\psi(0)|_S^2$ - плотности электронного заряда на ядре поглотителя и источника, соответственно [86].

Выделенный фигурными скобками множитель в выражении (4.6) обычно называют атомным множителем [86], поскольку он зависит только от электронной плотности на ядре. В свою очередь, первый множитель зависит только от ядерных параметров, и его называют ядерный множитель [86].

Изомерный сдвиг позволяет измерять разницу электронных плотностей

на ядре источника и поглотителя. Хотя электронная плотность на ядре $|\psi(0)|_A^2$ в большей степени определяется s -состояниями электронов атома резонансного ядра [86], она зависит от электронной конфигурации валентных электронов [86]. Так, заметно различаются значения изомерного сдвига двухвалентного и трёхвалентного железа, электронная конфигурация которых отличается на один электрон d -орбитали [86]. Увеличение плотности электронов $3d$ -орбитали уменьшает электростатический потенциал, притягивающий к ядру электроны орбитали $3s$, что приводит к размазыванию волновой функции электронов $3s$ -орбитали, уменьшая тем самым электронную плотность на ядре [86]. Измерения изомерного сдвига позволяет определять валентное состояние и исследовать особенности локального окружения иона резонансного ядра. Нередко в литературе можно встретить название изомерного сдвига химическим сдвигом [86].

4.3. Квадрупольное взаимодействие

Необходимо напомнить, что приведённые выше выкладки были получены в предположении атомного ядра сферической формы. При отклонении формы атомного ядра от сферической для корректности анализа необходимо учитывать более высокие члены разложения электростатического взаимодействия по мультиполям. Вторым неисчезающим членом разложения по мультиполям электростатического взаимодействия атомного ядра с окружающим его электронным зарядом является квадрупольный член [86]. В основном состоянии ядра ^{57}Fe имеют спин $I = 1/2$ и обладают сферически симметричной формой и квадрупольный момент в этом случае равен нулю, в то время как в возбуждённом состоянии со спином $I = 3/2$ ядра ^{57}Fe имеют ненулевой квадрупольный момент ($Q=0.16$ бн), который взаимодействует с градиентом электрического поля ∇E :

$$\hat{H} = \frac{eqQ}{4I(2I-1)} \left(3I_z^2 - I(I-1) + \frac{\eta}{2}(I_+^2 + I_-^2) \right), \quad (4.7)$$

где $I_{\pm} = I_X \pm iI_Y$, η -параметр асимметрии, eq -компонента V_{ZZ} тензора градиента электрического поля [86]. Градиент поля $\nabla\mathbf{E}$ является тензором второго ранга, поскольку он получается в результате действия оператора градиента на три компоненты электрического поля $V_{ij} = \frac{\delta^2 v}{\delta i \delta j}$. Выбором системы координат тензор градиента электрического поля может быть приведён к диагональному виду с компонентами $V_{XX} = \frac{\delta^2 V}{\delta x^2}$, $V_{YY} = \frac{\delta^2 V}{\delta y^2}$, $V_{ZZ} = \frac{\delta^2 V}{\delta z^2}$. В силу уравнения Лапласа $\Delta V = 0$ эти три диагональные компоненты тензора градиента электрического поля не являются независимыми $V_{XX} + V_{YY} + V_{ZZ} = 0$. В результате остаётся только два независимых параметра, за которые обычно принимают V_{ZZ} и параметр асимметрии η , определяемый следующим образом:

$$\eta = \frac{V_{XX} - V_{YY}}{V_{ZZ}}. \quad (4.8)$$

Оператор (4.7) имеет следующие собственные значения:

$$E_Q = \frac{V_{ZZ}Q}{4I(2I-1)} (3m_I^2 - I(I+1)) \sqrt{1 + \frac{\eta^2}{3}}, \quad (4.9)$$

где m_I -магнитное квантовое число [86]. Поскольку собственные значения E_Q зависят от квадрата магнитного квантового числа уровни энергии с противоположенными по знаку значениями m_I являются вырожденными. Уровни энергии возбуждённого ядра со спином $I = 3/2$ расщепляются на два уровня соответствующих значениям магнитного квантового числа $m_I = \pm\frac{3}{2}$ и $m_I = \pm\frac{1}{2}$. Квадрупольное расщепление в случае возбуждённого ядра ^{57}Fe со спином $I = 3/2$ пропорционально главной компоненте тензора градиента электрического поля V_{ZZ} и может быть вычислено следующим образом:

$$QS = E_Q(m_I = \frac{3}{2}) - E_Q(m_I = \frac{1}{2}) = \sqrt{1 + \frac{\eta^2}{3}} \frac{eQ}{2} V_{ZZ}. \quad (4.10)$$

Можно подытожить, что в случае нахождения ядра ^{57}Fe в электрическом поле, такой конфигурации, что $V_{ZZ} \neq 0$ в мессбауэровском спектре будет наблюдаться две линии (Рисунок 4.2), соответствующих переходам

$$(I = 1/2, m_I \pm 1/2) \rightarrow (I = 3/2, m_I \pm 1/2), \quad (4.11)$$

$$(I = 1/2, m_I \pm 1/2) \rightarrow (I = 3/2, m_I \pm 3/2). \quad (4.12)$$

Энергетический интервал между этими линиями равен величине квадрупольного расщепления QS . Относительная вероятность наблюдения таких переходов в спектре зависит от угла θ между направлениями распространения γ -излучения и главной оси тензора градиента электрического поля, то есть оси z в системе координат, в которой тензор принимает диагональный вид. Для перехода (4.11) угловая зависимость принимает следующий вид

$$1 + \frac{3}{2} \sin^2 \theta, \quad (4.13)$$

в то время как для перехода (4.12) будет

$$\frac{3}{2}(1 + \cos^2 \theta). \quad (4.14)$$

Стоит отметить, что данные угловые зависимости верны только в случае изотропности фактора Лэмба-Мессбауэра, и полная вероятность перехода равна произведению данных зависимостей на зависящий от угла фактор Лэмба-Мессбауэра $f(\theta)$. Видно, что ни при каком значении угла ни одна из линий мессбауэровского спектра не исчезает. Угол θ при котором относительные вероятности переходов уравниваются между собой составляет 54.7° , его часто называют «магическим углом». Полученные в результате усреднения по сфере средние значения выражений (4.13) и (4.14) равны между собой, что позволяет утверждать, что в поликристаллическом образце линии квадрупольного дублета будут иметь одинаковые интенсивности. Последнее утверждение снова верно лишь в приближении изотропности фактора Лэмба-Мессбауэра. В ином случае может наблюдаться асимметрия амплитуд компонент квадрупольного дублета мессбауэровского спектра поликристаллического образца, получившая название «эффект Гольданского-Карягина» [87].

Анализ квадрупольного расщепления может быть полезен для изучения особенностей локального окружения иона резонансного ядра, так как оно чув-

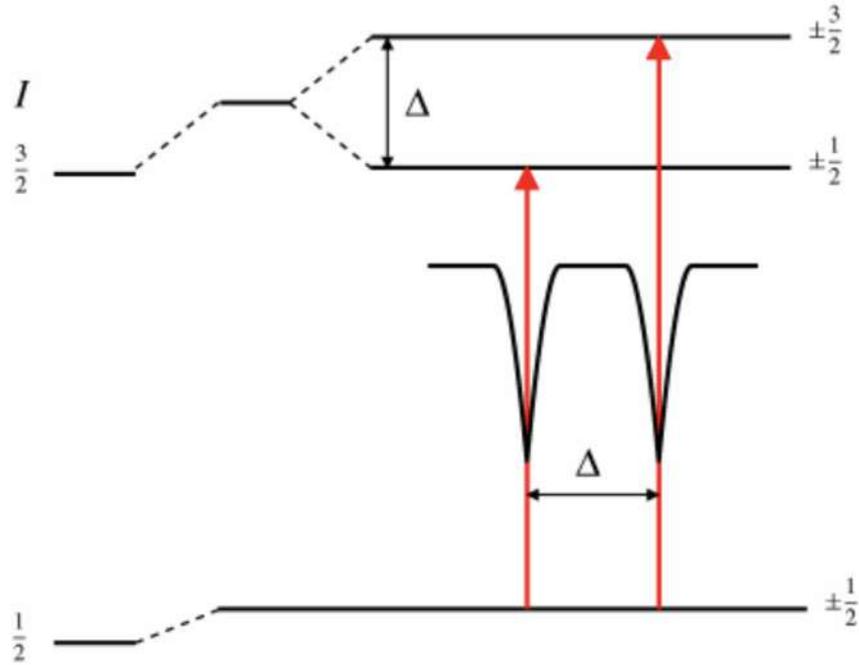


Рис. 4.2. Схема расщепления уровней вследствие взаимодействия градиента электрического поля ($V_{ZZ} > 0$) и квадрупольного момента резонансного ядра.

ствительно к точечной симметрии непосредственного окружения. Отсутствие квадрупольного расщепления как правило свидетельствует о нахождении резонансного ядра в высоко-симметричной позиции, например, в узлах кубической кристаллической решётки.

4.4. Магнитная сверхтонкая структура

Рассмотрим магнитную сверхтонкую структуру мессбауэровского спектра, возникающую вследствие взаимодействия магнитного момента ядра μ с магнитным полем на ядре \mathbf{H} , создаваемым электронами атома резонансного ядра [86]. Гамильтониан взаимодействия выражается следующим образом:

$$\hat{H}_M = -\mu\mathbf{H} = -g\mu_n\mathbf{I}\mathbf{H}, \quad (4.15)$$

а соответствующие уровни энергии описываются выражением:

$$E_M = -\frac{\mu H m_I}{I} = g\mu_n H m_I, \quad (4.16)$$

где μ_n -ядерный магнетон, g -гирромагнитное отношение (ядерный g -фактор), а магнитное квантовое число пробегает значения $I, I+1, \dots, -I$ [86]. Имеется $2I+1$ равноотстоящих на энергию $g\mu_n H$ друг от друга уровней. В случае ^{57}Fe возбуж-

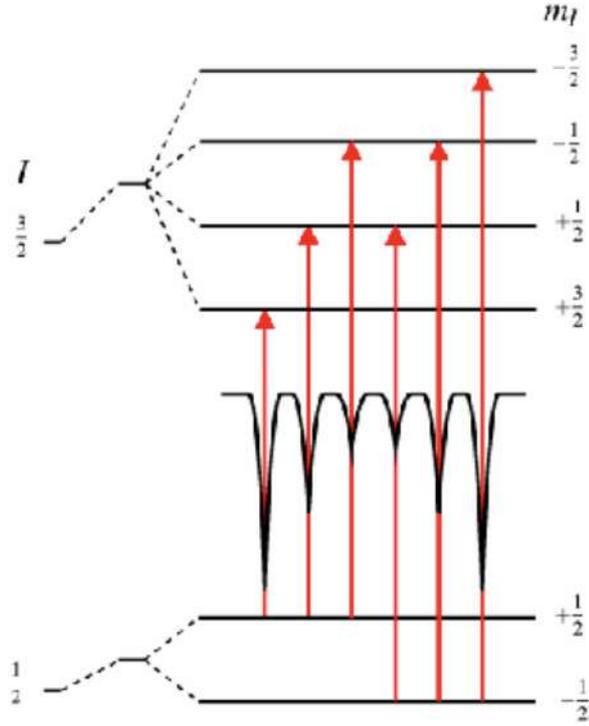


Рис. 4.3. Магнитное сверхтонкое расщепление основного и первого возбужденного состояния ^{57}Fe .

дённое состояние со спином $I = 3/2$ расщепляется на четыре состояния, в то время как основное состояние ($I = 1/2$) расщепляется на два, что с учётом правил отбора ($\Delta m_I = 0, 1, -1$) приводит к шести возможным переходам с соответствующими угловыми зависимостями относительной вероятности перехода от угла θ между направлением сверхтонкого поля и направления распространения γ -излучения [86]:

$$(I = 1/2, m_I = 1/2) \rightarrow (I = 3/2, m_I = 3/2), \frac{9}{4}(1 + \cos^2 \theta); \quad (4.17)$$

$$(I = 1/2, m_I = 1/2) \rightarrow (I = 3/2, m_I = 1/2), 3 \sin^2 \theta; \quad (4.18)$$

$$(I = 1/2, m_I = 1/2) \rightarrow (I = 3/2, m_I = -1/2), \frac{3}{4}(1 + \cos^2 \theta); \quad (4.19)$$

$$(I = 1/2, m_I = -1/2) \rightarrow (I = 3/2, m_I = 1/2), \frac{3}{4}(1 + \cos^2 \theta); \quad (4.20)$$

$$(I = 1/2, m_I = -1/2) \rightarrow (I = 3/2, m_I = -1/2), 3 \sin^2 \theta; \quad (4.21)$$

$$(I = 1/2, m_I = -1/2) \rightarrow (I = 3/2, m_I = -3/2), \frac{9}{4}(1 + \cos^2 \theta). \quad (4.22)$$

Заметим, что при нулевом угле θ обращаются в ноль относительные вероятности переходов (4.18) и (4.21) с $\Delta m_I = 0$. В случае усреднения по всем направлениям интенсивности линий секстета, соответствующих переходам (4.17), (4.18), (4.19), (4.20), (4.21), (4.22) будут соотноситься как 3:2:1:1:2:3 (Рисунок 4.3). Значение сверхтонкого поля на ядре в случае ^{57}Fe может быть найдено из следующих соотношений:

$$H = \frac{\Delta_{16}}{2\alpha} = \frac{\Delta_{25}}{2\beta} = \frac{\Delta_{34}}{2\gamma} \quad (4.23)$$

где Δ_{16} , Δ_{25} и Δ_{34} - разница позиций в спектре линий соответствующих переходам (4.17) и (4.22), (4.18) и (4.21), (4.19) и (4.20), соответственно, а значения $\alpha=0.016\frac{\text{ММ/с}}{\text{кЭ}}$, $\beta=0.0092\frac{\text{ММ/с}}{\text{кЭ}}$, $\gamma=0.0025\frac{\text{ММ/с}}{\text{кЭ}}$ рассчитываются из системы ядерных переходов резонансного ядра ^{57}Fe .

Анализ магнитного сверхтонкого расщепления позволяет установить наличие в исследуемом образце магнитного упорядочения и определить температуры Кюри или Нееля. Значение сверхтонкого поля пропорционально намагниченности образца [86]. Тем не менее, в [86] подчёркивается, что магнитная сверхтонкая структура не даёт возможности определить число магнетонов Бора приходящихся на ион резонансного ядра, поскольку нет однозначной связи между сверхтонким полем и магнитным моментом атома.

4.5. Ядерное неупругое рассеяние

Разумеется применение эффекта Мессбауэра в исследованиях в области физики конденсированного состояния не ограничивается только изучением магнитного сверхтонкого расщепления, изомерного сдвига и квадрупольного расщепления уровней энергии резонансного ядра. Так, анализ температурной зависимости фактора Лэмба-Мессбауэра позволяет изучать колебательные свойства ионов железа в различных твердых телах. Температурная зависимость фактора Лэмба-Мессбауэра может быть выражена в приближении модели Дебая:

$$f_M = \exp \left[-\frac{3E_R}{2k_B\theta_D} \left(1 + 4 \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^2 \int_0^{\theta_D/T} \frac{x dx}{e^x - 1} \right) \right], \quad (4.24)$$

где θ_D -температура Дебая, E_R - энергия отдачи свободного несвязанного с кристаллической решёткой излучающего ядра. Аппроксимация температурной зависимости $f_M(T)$ в рамках этой модели позволяют определить температуру Дебая колебательной системы ионов железа в соединении, которое может являться некоторой средней оценкой ее свойств. Кроме того, входящее в выражение (4.3) для фактора Лэмба-Мессбауэра среднеквадратичное отклонение иона железа может быть выражено через плотность фононных состояний:

$$\langle x^2 \rangle = \frac{\hbar}{2M} \int \frac{1}{\omega} \coth \left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T} \right) g_{Fe}(\omega) d\omega, \quad (4.25)$$

где ω -частота фонона, $g_{Fe}(\omega)$ -плотность состояний ионов железа (для исследований мессбауэровской спектроскопии ^{57}Fe), M -эффективная масса ядра [85]. Это позволяет выразить температурную зависимость фактора Лэмба-Мессбауэра (4.3) как функцию парциальной плотности состояний ионов железа. Так, температурная зависимость фактора Лэмба-Мессбауэра может применяться для верификации и уточнения рассчитанных плотностей фононных состояний ионов железа [A4].

Кроме того, применение синхротронного излучения в экспериментах по мессбауэровской спектроскопии позволяют измерять парциальную плотность

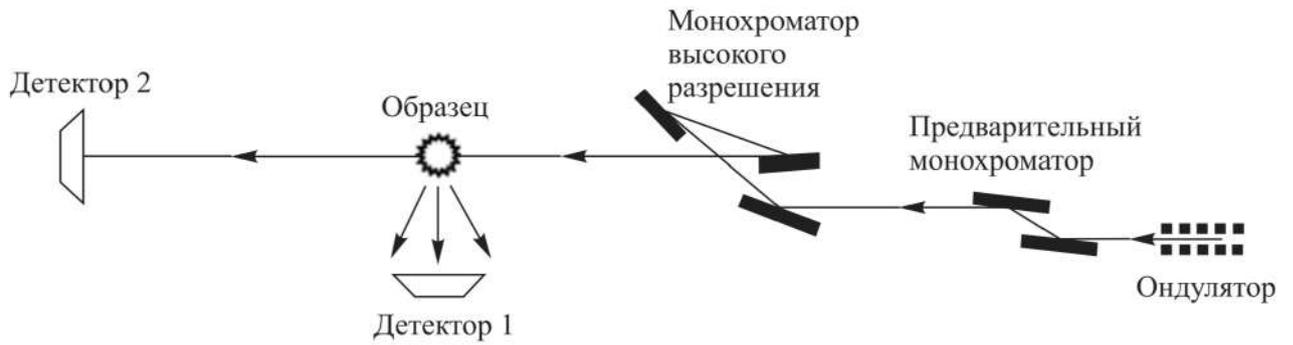


Рис. 4.4. Схема эксперимента по неупругому ядерному рассеянию [88].

фононных состояний ионов железа в твёрдых телах [12, 88, 89]. Если энергия используемых в эксперименте γ -квантов излучения не совпадает с резонансной энергией поглощения, то резонанс может быть достигнут за счет обмена энергии γ -кванта с тепловыми колебаниями резонансных ядер [88]. В этом случае, вероятность резонансного поглощения будет пропорциональна парциальной плотности фононных состояний для данной энергии резонирующих ядер [12, 88, 89]. Обычно основанные на таком эффекте эксперименты называют неупругим ядерным рассеянием (схема эксперимента приведена на Рисунке 4.4) [88]. После предварительной монохроматизации синхротронное излучение подаётся на монохроматор высокого разрешения, который выделяет γ -кванты с соответствующей мессбауэровскому резонансу энергией. Энергию γ -квантов можно варьировать путём изменения температуры монохроматора. В ходе эксперимента измеряется величина эффекта Мессбауэра в зависимости от энергии γ -квантов. С применением описанной в работе [89] процедуры из этой зависимости может быть получена парциальная плотность фононных состояний ионов резонансных ядер.

В работе [90] приведено сравнение парциальной плотности фононных состояний ионов железа в $\text{Al}_{62}\text{Cu}_{25.5}\text{Fe}_{12.5}$, измеренной методом ядерного неупругого рассеяния [12, 89], и полной плотности фононных состояний, полученной из экспериментов по неупругому рассеянию нейтронов (Рисунок 4.5). Видно, что в $\text{Al}_{62}\text{Cu}_{25.5}\text{Fe}_{12.5}$ ионы железа практически не участвуют в акустических низкочастотных колебаниях. Похожий результат наблюдался для соединения

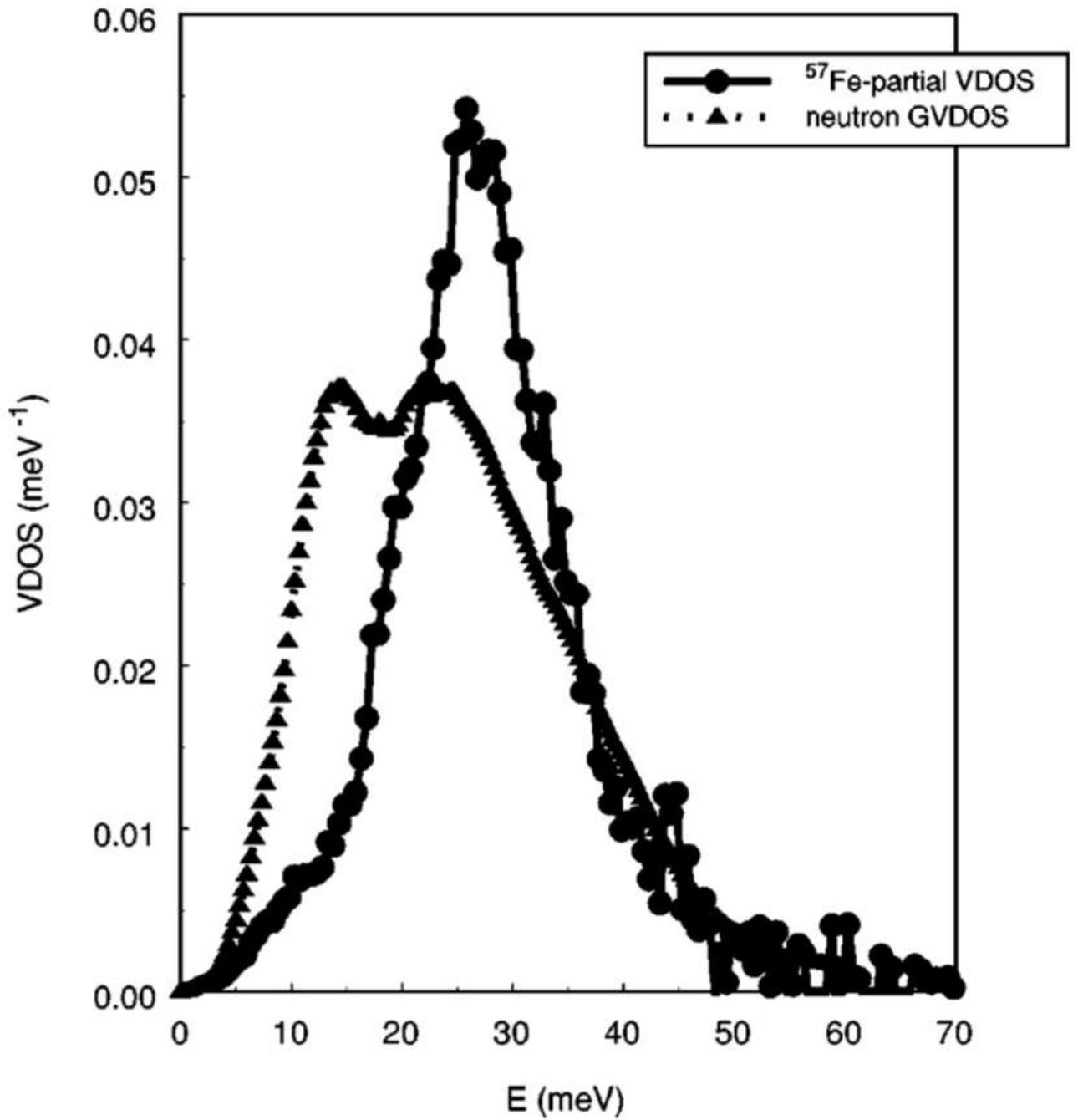


Рис. 4.5. Приведено в работе [90] сравнение парциальной плотности фоннных состояний ионов железа в $\text{Al}_{62}\text{Cu}_{25.5}\text{Fe}_{12.5}$, измеренной методом ядерного неупругого рассеяния [12, 89], и полной плотности фоннных состояний, полученной из экспериментов по неупругому рассеянию нейтронов

RbFeSe_2 [A4]. Видно, что метод неупругого ядерного рассеяния обеспечивает дополнительную информацию о колебательных свойствах твёрдых тел. Тем не менее, в отличии от экспериментов по неупругому рассеянию нейтронов ме-

тод неупругого ядерного рассеяния не позволяет измерять полный фононный спектр, обеспечивая лишь дополнительную информацию. Кроме того, существуют подходы измерения парциальных плотностей фононных состояний в экспериментах по неупругому рассеянию нейтронов [88]. Тем не менее, как подчёркивалось в [88] методы ядерного неупругого рассеяния не столь требовательны к количеству образца, позволяя проводить измерения с применением тонкоплёночных образцов и образцов очень малого размера, что не может быть реализовано в экспериментах по неупругому рассеянию нейтронов. Кроме того, существенным ограничением методов ядерного неупругого рассеяния является требование к содержанию в образце резонансных ядер. Образец должен быть образован ионами резонансных ядер, или же резонансные ядра должны быть предварительно внедрены, выступая в качестве локальных зондов. Обе экспериментальные техники имеют свои преимущества и ограничения, тем не менее, как подчёркивалось в [88], методы ядерного неупругого рассеяния и неупругому рассеянию нейтронов являются взаимодополняющими техниками.

Методы расчётов из первых принципов позволяют преодолеть ограничение метода ядерного неупругого рассеяния, заключающаяся в получении только парциальной плотности фононных состояний ионов резонансных ядер. Полные и парциальные для всех ионов твёрдого тела плотности фононных состояний могут быть рассчитаны из первых принципов в рамках теории функционала плотности. Тем не менее, как отмечалось выше, из-за ограничений подходов расчётов из первых принципов происходит систематическая недооценка частоты колебаний. Полученная из экспериментов ядерного неупругого рассеяния парциальная плотность фононных состояний ионов резонансных ядер может быть использована для верификации расчётной парциальной плотности фононных состояний, что позволяет определить степень недооценки частоты колебаний в рассчитанной парциальной плотности фононных состояний. В том случае, если результат расчёта находится в хорошем соответствии с экспериментальными данными, рассчитанная полная плотность фононных состояний может быть

использована для анализа колебательных свойств рассматриваемого твердого тела (с применением полученной из сравнения результатов расчёта и эксперимента поправки частот колебаний). Так, расчёты из первых принципов позволяют преодолеть одно из ограничений метода неупругого ядерного рассеяния, позволяя получить полную плотность фононных состояний твердого тела, не прибегая к экспериментам по неупругому рассеянию нейтронов.

4.6. Теоретический расчёт характеристик градиентов электрического поля на атомных ядрах

Традиционным подходом при расчётах градиентов электрического поля на атомных ядрах в твёрдых телах является модель точечных зарядов. При использовании этой модели образующие твёрдое тело атомы рассматриваются как ионы с постоянным зарядом. В этом приближении вся электронная плотность сконцентрирована в занимаемом ионами пространстве, что может иметь место в случае твёрдых тел с ионным типом связи. Кроме того, как отмечается в [91], модель точечных зарядов не обеспечивает удовлетворительную точность расчёта градиента электрического поля, поскольку не учитываются детали распределения электронной плотности в окрестности атомного ядра иона. Так, в обзоре [91] приводится сравнение экспериментального значения [92] наибольшей из компонент тензора градиента электрического поля на атомном ядре иона кислорода в стишовите (химическая формула SiO_2 , пространственная группа $R4_2/mnm$) с рассчитанным в рамках модели точечных зарядов с использованием зарядов $+4$ и -2 на ионах кремния и кислорода, соответственно. Полученное из расчёта значение оказалось примерно в 4 раза меньше экспериментально измеренного.

Как отмечалось выше, в отличие от модели точечных зарядов, расчёты из первых принципов в рамках теории функционала плотности с применением метода проекционных присоединённых волн обеспечивает точное описание

электронной плотности вблизи ядра и за его пределами, таким образом, хорошо подходит для расчёта характеристик градиентов электрического поля в позициях атомных ядер [44]. Градиент электрического поля на атомном ядре в позиции \mathbf{R} может быть напрямую получен из потенциала $v(\mathbf{R})$, полученного из расчёта из первых принципов:

$$V_{ij} = \frac{\delta^2 v(\mathbf{R})}{\delta i \delta j}. \quad (4.26)$$

В работе [44] приводится сравнение рассчитанных из первых принципов в рамках теории функционала плотности с применением метода проекционных присоединённых волн градиентов электрического поля с экспериментальными. Рассчитанные в рамках этого метода значения градиента электрического поля можно охарактеризовать как полуколичественные, поскольку расхождение с экспериментальными значениями в среднем составляет 30 %, в отдельных случаях 100 % (V_{XX} компонента в позиции атомного ядра иона кислорода в рутиле TiO_2) [44].

Можно заключить, что расчёт градиентов электрических полей из первых принципов в рамках теории функционала плотности с применением метода проекционных присоединённых волн обеспечивает большую точность результатов чем расчёты в рамках модели точечных зарядов [44, 93, 94]. Тем не менее, ввиду полуколичественного [44, 93, 94] характера полученных результатов, применение данного метода требует осторожности.

4.7. Выводы

Мессбауэровская спектроскопия является чрезвычайно полезным методом изучения внутреннего строения твёрдых тел, позволяя изучать особенности локального окружения ионов резонансных ядер, распределение электрических полей в твёрдом теле, магнитное состояние резонансных ядер и магнитную микроструктуру, колебательные свойства твёрдых тел. Необходимость использова-

ния радиоактивных источников γ -излучения в экспериментах мессбауэровской спектроскопии, требование к нахождению в структуре исследуемых образцов резонансных ядер и чувствительность только к ионам резонансных ядер ограничивает применение данного метода в исследовании твердых тел. Тем не менее, мессбауэровская спектроскопия широко используется уже более десяти лет с момента открытия сверхпроводимости в железосодержащих сверхпроводниках для изучения свойств этих соединений. Современные методы расчётов из первых принципов позволяют преодолевать ограничения методов мессбауэровской спектроскопии.

Колебательные свойства и магнитная теплоёмкость квазиодномерного цепочечного антиферромагнетика RbFeSe_2

В главе 1 обсуждались результаты работы [A2], посвященной магнитным свойствам квазиодномерного цепочечного антиферромагнетика RbFeSe_2 . Одной из задач работы [A2] было определение магнитного вклада в полную теплоемкость RbFeSe_2 . Рассматриваемые в настоящей работе монокристаллы RbFeSe_2 были выращены методом Бриджмена [A2, A3, A4]. Стехиометрия и кристаллическая структура исследовались методами рентгеноспектрального микроанализа (анализатор Camosa SX50) и рентгеноструктурного анализа (дифрактометр STOE STADI P, излучение $\text{CuK}\alpha$). По результатам рентгеноспектрального микроанализа истинная стехиометрия полученных монокристаллов была определена как $\text{Rb}_{0.98}\text{Fe}_{0.98}\text{Se}_2$. Экспериментальная порошковая дифрактограмма анализировалась с помощью полнопрофильного анализа Ритвельда (Рисунок 5.1) с применением программы FULLPROF [95]. Полученная в результате аппроксимации модельная структура полностью соответствует моноклинной структуре (пространственная группа $C2/c$) RbFeSe_2 представленной в работе [9]. Были получены следующие параметры решетки: $a=7.476 \text{ \AA}$, $b=12.101 \text{ \AA}$, $c=5.666 \text{ \AA}$, $\beta=112.405^\circ$. Содержание посторонних кристаллических фаз по результатам рентгеноструктурного анализа оценивается как пренебрежимо малое. Наблюдаемое небольшое несоответствие значений интенсивностей экспериментальной и модельной дифрактограмм может быть результатом эффектов, связанных с дефектами кристаллической структуры и внутренними напряжениями в кристаллитах, образовавшихся в результате перемола монокристаллов при их подготовке к исследованию методом порошкового рентгеноструктурного

анализа.

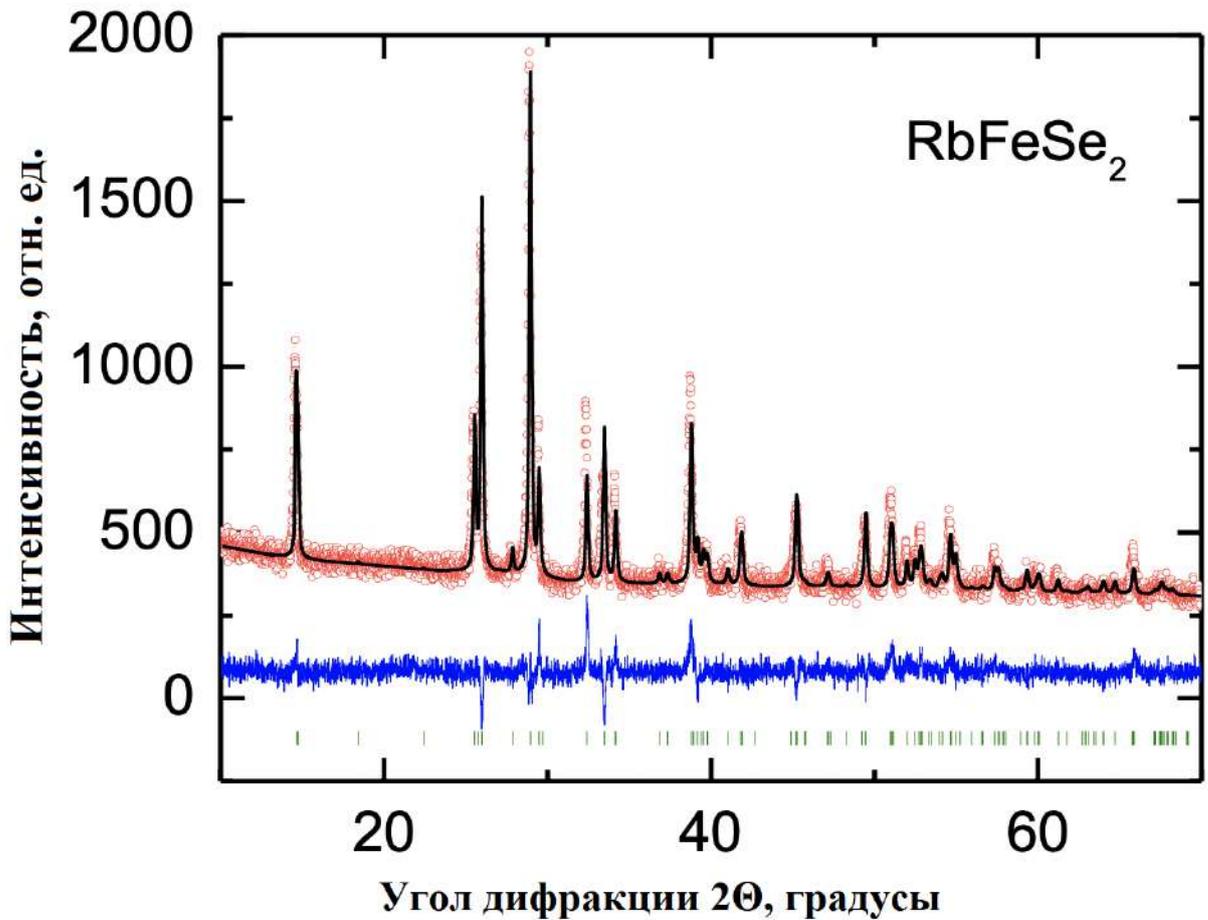


Рис. 5.1. Рентгеновская дифрактограмма RbFeSe_2 . Красные окружности представляют экспериментальные данные, черная линия - полученная в результате полнопрофильного анализа Ритвельда модельная дифрактограмма. Синяя линия - разница экспериментальной и модельной дифрактограмм.

Теплоемкость RbFeSe_2 была измерена релаксационным методом в диапазоне температур 1.8 К-300 К на установке PPMS-9 (Quantum Design, США). Измеренная теплоемкость представлена на Рисунке 5.2. В окрестности точки перехода в парамагнитное состояние экспериментальная теплоемкость демонстрирует ожидаемый скачок. Как отмечалось в Главе 3, в общем случае теплоемкость твердого тела состоит из трех вкладов: фононного, магнитного и электронного. Прямые измерения сопротивления монокристаллов RbFeSe_2 показали отсутствие проводимости [A2], что позволило исключить из рассмотрения электронный вклад в теплоёмкость. Магнитный вклад в теплоемкость RbFeSe_2 мо-

жет быть в этом случае получен как разница полной теплоемкости и фононного вклада.

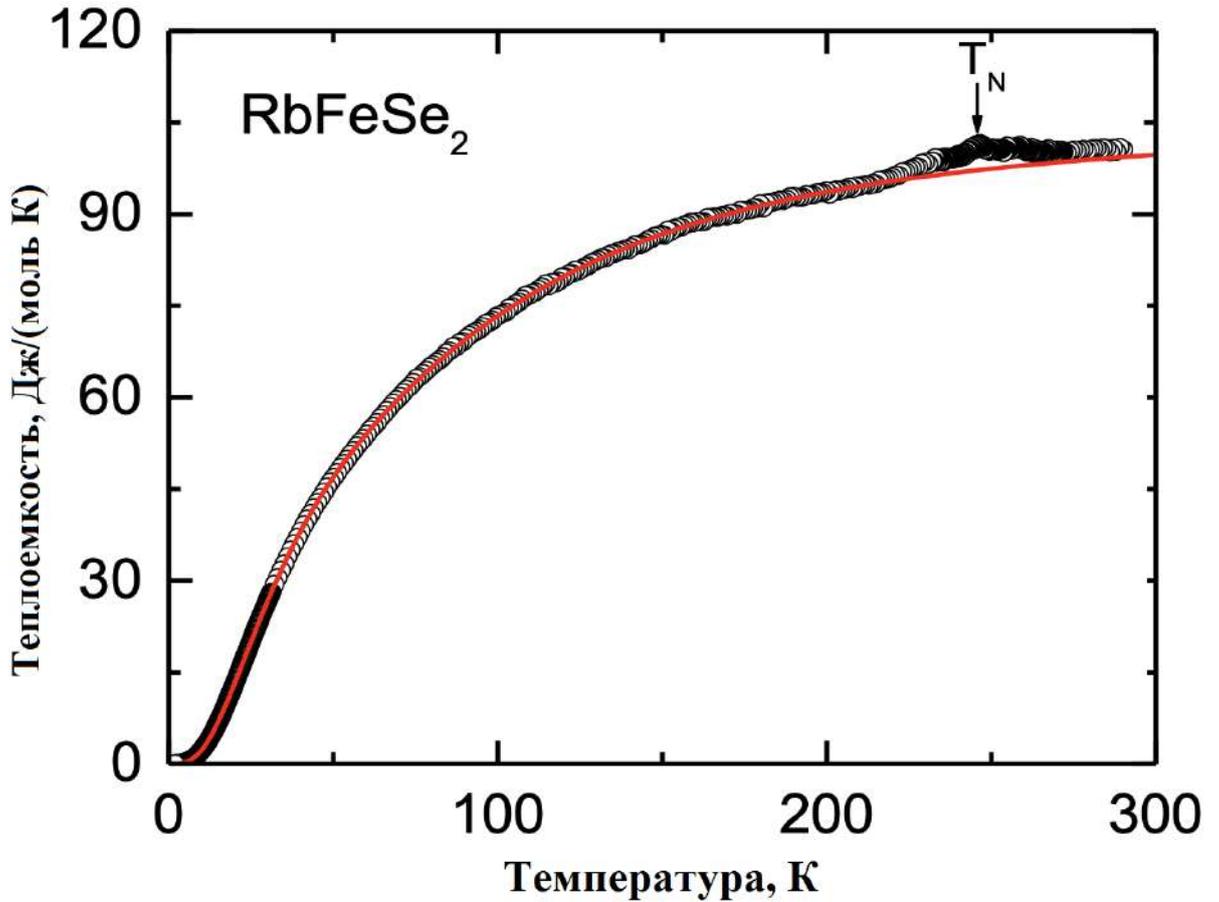


Рис. 5.2. Экспериментально измеренная теплоемкость RbFeSe₂ (черные окружности). Красная линия - феноменологическая аппроксимация суммой теплоемкостей, соответствующих моделям Дебая и Эйнштена. T_N -обозначает температуру перехода в парамагнитное состояние. Экспериментальная ошибка не превышает размера символов.

Кроме того, полученная в результате соответствующих антиферромагнитному состоянию расчетов в спин-поляризованном приближении плотность электронных состояний RbFeSe₂ демонстрирует щель шириной 0.467 эВ, что снимает необходимость учета электронного вклада в теплоемкость при анализе теплоемкости RbFeSe₂ при температурах $T < T_N$. Тем не менее, вопросы о проводимости RbFeSe₂ и учёте электронной теплоемкости выше температуры перехода в парамагнитное состояние остаются открытыми.

5.1. Классический анализ теплоёмкости RbFeSe_2

Для определения магнитного вклада в теплоемкость, в качестве первого приближения, фоновый вклад в теплоемкость RbFeSe_2 был смоделирован суммой трех теплоёмкостей: одно слагаемое представляло собой теплоёмкость дебаевской модели, остальные два вклада являлись теплоёмкостями модели Эйнштейна [A2]. Температура Дебая для первого вклада в теплоемкость определялась из анализа низкотемпературной части теплоемкости (до 10 К), где основной вклад вносят длинноволновые колебания решетки, подчиняющиеся закону Дебая $C_V \sim T^3$. В области низких температур функция C_V/T является линейной функцией от квадрата температуры:

$$\frac{C}{T}(T^2) = \beta_D T^2. \quad (5.1)$$

Наклон β_D легко может быть определен из экспериментальной теплоемкости представленной в виде $C_V/T(T^2)$, что позволяет легко определить температуру Дебая:

$$\theta_D = \sqrt[3]{\frac{12\pi^4 R}{5\beta_D}}. \quad (5.2)$$

Определенная таким образом полуэмпирическая температура Дебая RbFeSe_2 составила $\theta_D^{HC} = 95$ К. Тем не менее, поскольку магны в антиферромагнетике имеют как и фононы линейный закон дисперсии, и магнный вклад в теплоемкость в области низких температур в антиферромагнитном случае, аналогично модели Дебая, пропорционален кубу температуры, проделанный анализ, безусловно, не совсем точно оценивает температуру Дебая. Для описания фононного вклада в теплоемкость в области высоких температур дебаевский вклад был дополнен двумя слагаемыми теплоёмкости по модели Эйнштейна. Число эйнштейновских слагаемых выбиралось из условия их минимального количества. Значения температур Дебая и Эйнштейна, полученные из аппроксимации экспериментальной теплоемкости, составили $\theta_D^{HC} = 110$ К, $\theta_E^{HC} = 158$ К и $\theta_E^{HC} = 520$ К. Соответствующая аппроксимации модельная фононная теплоемкость приведе-

на на Рисунке 5.2. Видно, что полученная модельная теплоемкость хорошо описывает поведение экспериментальной теплоемкости во всем диапазоне температур, исключая окрестность точки магнитного перехода, в которой, как предполагалось, наблюдается магнитный вклад в теплоемкость [A2]. Вычисленная из предполагаемого магнитного вклада в теплоемкость магнитная энтропия продемонстрировала экстремально малое значение $\Delta S_M \approx 0.5$ Дж/(моль К), которое на порядок меньше значений $\Delta S_M = 5.76$ Дж/(моль К), $\Delta S_M = 11.52$ Дж/(моль К) и $\Delta S_M = 14.89$ Дж/(моль К), соответствующих случаям магнитного фазового перехода антиферромагнетик-парамагнетик для $S = \frac{1}{2}$, $S = \frac{3}{2}$ и $S = \frac{5}{2}$, соответственно. Подобный дефицит энтропии наблюдался ранее для других цепочечных соединений - изовалентных и изоструктурных $KFeSe_2$ [10], $TlFeSe_2$ [11] и $TlFeS_2$ [11]. Тем не менее, заниженное значение магнитной энтропии может свидетельствовать о неверном определении вида магнитной теплоемкости, по причине использования недостоверной модели фононного вклада в теплоемкость. В [A2] подчёркивалось, что только зная истинный фононный и электронный вклады в теплоемкость можно достоверно определить магнитный вклад в теплоемкость и точно вычислить значение магнитной энтропии.

Дополнительным доводом в пользу неточности использованной модели фононной теплоемкости были результаты анализа колебательных свойств $RbFeSe_2$ методами мессбауэровской спектроскопии. На Рисунке 5.3 представлена температурная зависимость полной площади мессбауэровского спектра (фактора Лэмба-Мессбауэра) $RbFeSe_2$, аппроксимированной в рамках модели Дебая. Видно, что в районе точки магнитного перехода зависимость претерпевает излом, что отражает изменение сил действующих на ионы железа. Для области выше T_N было получено значение температуры Дебая $\theta_D^{MS} = 194$ К, в то время как в условиях существования в системе дальнего магнитного порядка $\theta_D^{MS} = 223$ К. Оба значения практически в два раза превышают результаты анализа фононного вклада в теплоемкость. Безусловно результаты этих двух исследований нельзя сравнивать напрямую, хотя бы уже по той причине, что анализ теп-

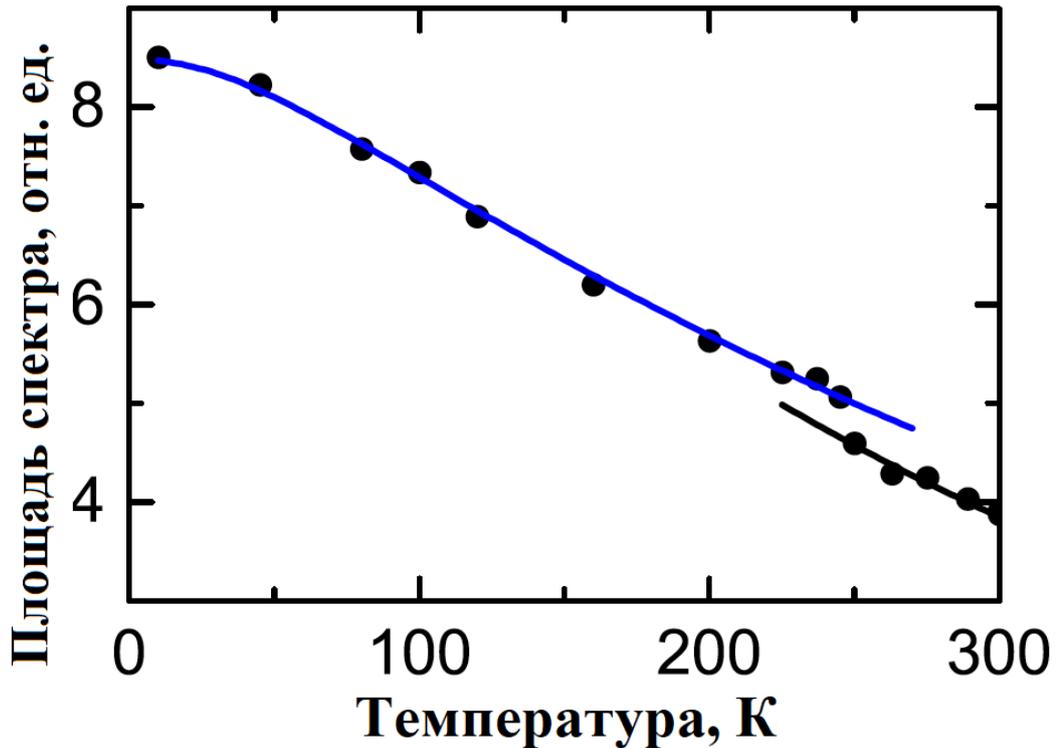


Рис. 5.3. Температурная зависимость полной площади мессбауэровского спектра RbFeSe_2 (черные точки). Синяя и черная линии - результаты аппроксимации в рамках модели Дебая.

лоемкости был основан на состоящих из трех слагаемых модели, в то время как температурная зависимость фактора Лэмба-Мессбауэра аппроксимировалась с применением классического дебаевского приближения. Кроме того, в то время как измерения теплоемкости несут в себе информацию о всех степенях свободы всех образующих кристалл RbFeSe_2 ионов, измерения мессбауэровской спектроскопии чувствительны лишь к колебаниям ионов железа. Однако, из такого сравнения может быть сделано предположение, что характер колебаний ионов железа в RbFeSe_2 отличается от колебаний остальных ионов в кристалле, что указывает на сложную структуру плотности фоновых состояний RbFeSe_2 , что неизбежно должно затруднять анализ колебательных свойств и фоновно-го вклада в теплоемкость этой системы с применением классических приближений. Расчет из первых принципов плотности фоновых состояний RbFeSe_2 позволит пролить свет на причины несоответствия модели.

5.2. Плотность фононных состояний RbFeSe_2

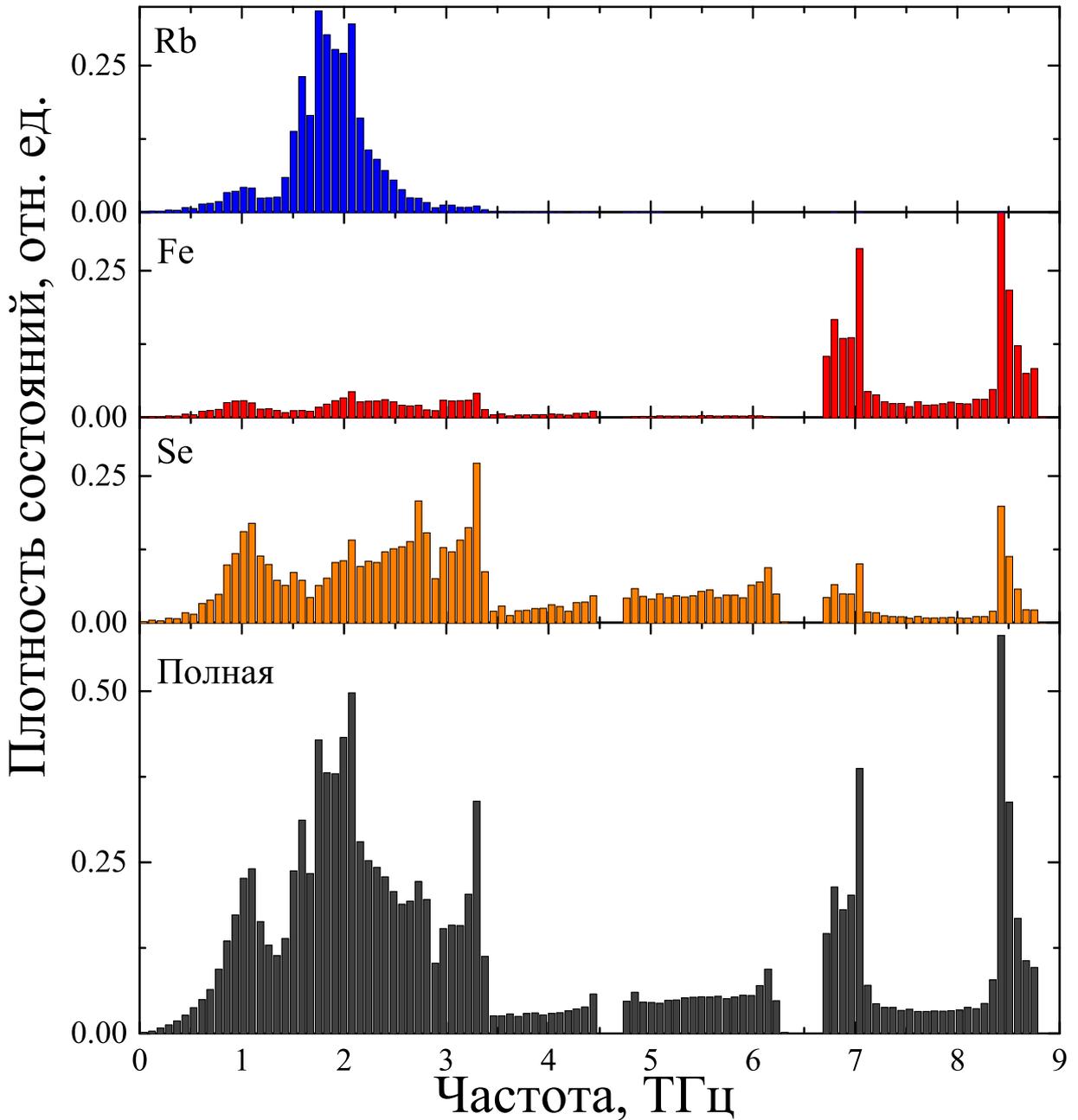


Рис. 5.4. Рассчитанные плотности фононных состояний RbFeSe_2 : полная (серый) и парциальная для ионов Rb (синий), Fe(красный), Se(оранжевый) [A4].

Рисунок 5.4 демонстрирует рассчитанные из первых принципов плотности фононных состояний, полную и парциальную для каждого из ионов [A4]. Расчеты из первых принципов проводились в рамках теории функционала плотности с использованием программы VASP [80], с применением метода проекционных присоединенных волн [43], который является развитием псевдопотенциального

подхода и использует для описания валентных электронов точные электронные волновые функции вместо набора псевдо-волновых функций. Для учета обменно-корреляционной энергии применялся основанный на обобщенном градиентном приближении функционал GGA-PBEsol [48]. Указанные в скобках валентные электроны ионов Rb ($4p^65s^1$), Fe ($3d^64s^2$), Se ($4s^24p^4$) рассматривались в явном виде, в то время как оставшиеся электроны атомного остова описывались эффективным потенциалом. Максимальное значение энергии в базисе плоских волн составляло 300 эВ. Использовалась сетка k -точек Монхорста-Пака $3 \times 2 \times 3$. Соответствующая минимальной энергии равновесная геометрия элементарной ячейки RbFeSe_2 получалась в результате трёх стадий полной структурной оптимизации, включавшей в себя подбор равновесных координат ионов в ячейке, значений параметров решетки, формы и объема элементарной ячейки. Полученные в результате оптимизации параметры решетки $a=7.520\text{\AA}$, $b=12.153\text{\AA}$, $c=5.574\text{\AA}$, $\beta=111.83^\circ$ несколько отличаются от приведенных в [9] экспериментально измеренных, что, тем не менее, характерно для расчетов теории функционала плотности [81]. Плотность фононных состояний вычислялась с помощью так называемого прямого подхода в рамках гармонического приближения с применением программы MEDEA-PHONON [73]. Для учета антиферромагнитного упорядочения в RbFeSe_2 расчеты проводились в спин-поляризованном приближении. Магнитная микроструктура задавалась по результатам исследований RbFeSe_2 методами дифракции поляризованных нейтронов [9]. В результате расчета было получено завышенное относительно экспериментально измеренного ($2.66 \mu_B$ [9]) значение магнитного момента на ионах железа $2.80 \mu_B$. Применение $DFT + U$ с положительными значениями параметра U приводило к еще большим значениям магнитного момента. Полностью соответствующее экспериментальному значению магнитного момента могло быть получено для отрицательных значений параметра U , как это было сделано в [53], что указывает на большую величину обменного параметра Хунда J . Тем не менее, поскольку в $DFT + U$ не реализован учет всех зависящих от J слагаемых функ-

ционала энергии, использование большего чем U параметра J в приближении $DFT + U$ фактически приводит лишь к изменению знака хаббардовского слагаемого, что может рассматриваться как кулоновское «притягивание электронов». В этой связи, $DFT + U$ поправки не применялись при расчете колебательных свойств $RbFeSe_2$.

Полная плотность фононных состояний $RbFeSe_2$ (Рисунок 5.4) демонстрирует сложную зависимость от частоты колебаний. Можно условно выделить две области частот, соответствующие наибольшим значениям фононной спектральной плотности: низкочастотная (диапазон частот 0-3.5 ТГц) и высокочастотная, содержащая два очевидных максимума в окрестности частот 7 ТГц и 8.5 ТГц. Сравнительный анализ рассчитанных плотностей фононных состояний, соответствующих всему кристаллу и только ионам железа, позволяет решить вопрос о несоответствии температур Дебая, полученных из анализа теплоемкости $RbFeSe_2$ и температурной зависимости фактора Лэмба-Мессбауэра этой системы. Видно, что практически вся плотность фононных состояний ионов железа сконцентрирована в области высоких частот. Как отмечалось в [63], приближение Дебая позволяет характеризовать колебательные свойства твердого тела всего лишь одним параметром - температурой Дебая. Очевидно, что ввиду высокочастотного характера колебаний ионов железа в $RbFeSe_2$, в случае описания температурной зависимости фактора Лэмба-Мессбауэра $RbFeSe_2$ в рамках модели Дебая будет получено завышенное значение температуры Дебая, относительно температуры Дебая, полученной из аппроксимации в рамках этой модели полной теплоёмкости системы. Стоит отметить, что столь сложная форма плотности фононных состояний ионов железа в $RbFeSe_2$ не может быть корректно описана соответствующей модели Дебая квадратичной функцией во всем диапазоне частот. На Рисунке 5.5 приведено сравнение рассчитанной из первых принципов [A4] и построенной в рамках модели Дебая плотностей фононных состояний ионов железа $RbFeSe_2$. Для построения дебаевской плотности фононных состояний использовалось значение $\theta_D^{MS} = 223$ К, полученное из ана-

лиза температурной зависимости фактора Лэмба-Мессбауэра [A2]. Видно, что дебаевская плотность фононных состояний не способна воспроизвести в полной мере и во всем диапазоне частот плотность фононных состояний ионов железа в RbFeSe_2 . По крайней мере происходит переоценка числа низкочастотных мод и исключение из рассмотрения высокочастотных колебаний.

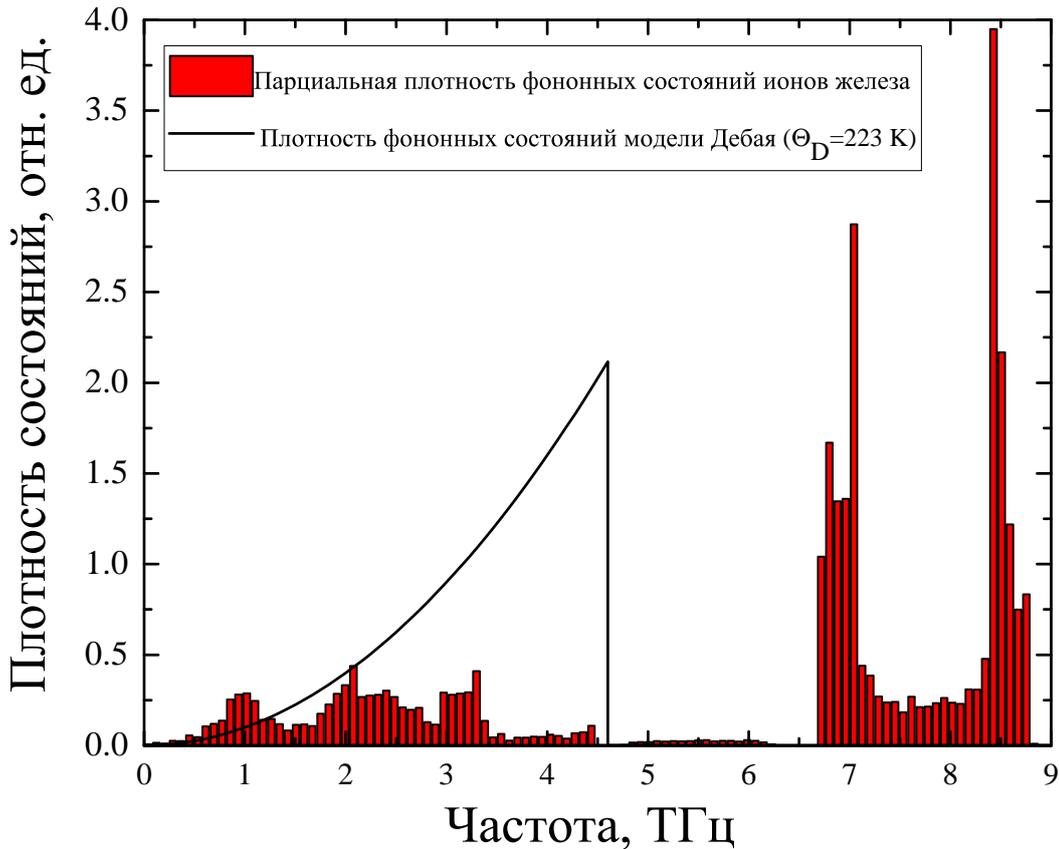


Рис. 5.5. Сравнение рассчитанной из первых принципов [A4] и построенной в рамках модели Дебая ($\theta_D^{MS}=223\text{ K}$ [A2]) плотностей фононных состояний ионов железа RbFeSe_2 .

Примечательно, что полученная из классических приближений Дебая и Эйнштейна модельная плотность фононных состояний находится в качественном согласии с рассчитанной из первых принципов (Рисунок 5.6). Так, дебаевский вклад с $\theta_D^{HC}=110\text{ K}$ хорошо описывает низкочастотную область рассчитанной плотности фононных состояний. Данный факт является вполне ожидаемым, если принимать во внимание, что температура Дебая для дебаевского

слагаемого подбиралась из анализа теплоемкости в области низких температур, где доминирующий вклад вносят низкочастотные колебания. Однако хорошо видно, что единственного дебаевского слагаемого было бы недостаточно для корректного описания фонной плотности состояний во всем диапазоне частот, согласно традиционным подходам анализа фонной теплоемкости, несовершенство модели Дебая компенсировалось слагаемыми, соответствующими модели Эйнштейна. Так эйнштейновский вклад с $\theta_E^{HC} = 158 \text{ K}$ ($\sim 3.3 \text{ ТГц}$) дополняет дебаевское слагаемое в описании высокочастотной части низкочастотной области фонной плотности состояний. Как было отмечено выше, при подборе температуры Дебая для дебаевского слагаемого, анализировался участок теплоемкости в диапазоне температур 0-10 К, что исключило из рассмотрения часть фонных мод низкочастотной области 0-3.5 ТГц. Наибольшее расхождение при сравнении плотностей фонных состояний RbFeSe_2 , полученных из расчетов из первых принципов [A4] и в результате аппроксимации полной теплоемкости в рамках модели основанной на моделях Дебая и Эйнштейна [A2], видно в области высоких частот. При традиционной аппроксимации с применением классических моделей, два высокочастотных максимума с центрами в окрестности частот 7 ТГц и 8.5 ТГц были описаны эйнштейновским вкладом с $\theta_E^{HC} = 520 \text{ K}$ (10.8 ТГц). Причина такого расхождения становится понятна, если вспомнить условия выбора количества слагаемых модели Эйнштейна при аппроксимации теплоемкости. Число слагаемых выбиралось из условия минимальности их количества. Вполне допустимо, что при использовании в традиционной аппроксимации трех эйнштейновских слагаемых, каждый из высокочастотных максимумов был бы описан собственным слагаемым в рамках модели Эйнштейна с соответствующими значениями θ_E^{HC} . Тем не менее, видно, что сложная форма фонной плотности состояний RbFeSe_2 не может быть корректно воспроизведена во всем диапазоне частот применением комбинаций моделей Дебая и Эйнштейна.

Однако, вопрос соответствия рассчитанной из первых принципов плотно-

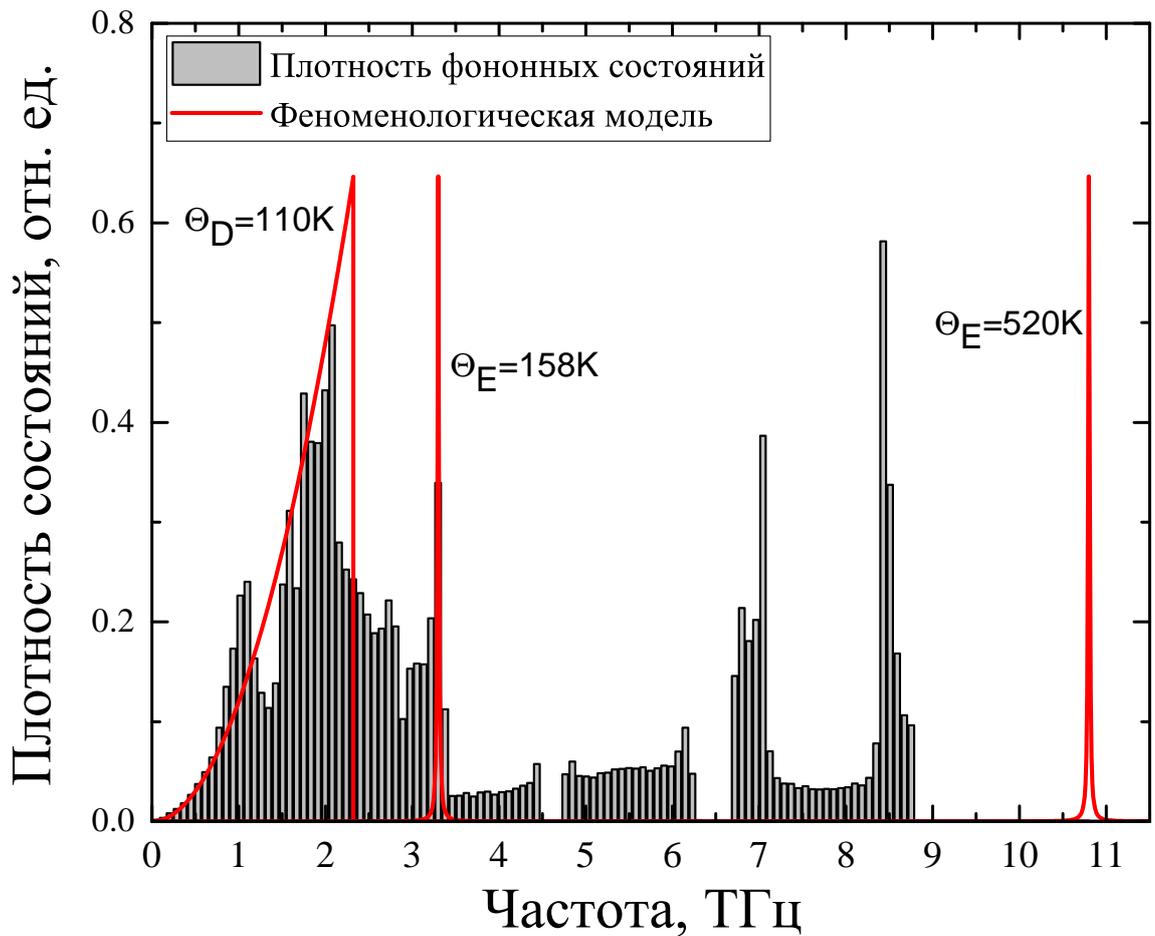


Рис. 5.6. Сравнение рассчитанной из первых принципов [A4] и полученной в результате аппроксимации полной теплоемкости в рамках модели, основанной на моделях Дебая и Эйнштейна [A2] плотностей фоновых состояний RbFeSe₂.

сти фоновых состояний RbFeSe₂ реальным колебательным свойствам системы пока является открытым. Показано лишь ее несогласие с плотностью фоновых состояний, полученной в результате аппроксимации полной теплоемкости в рамках модели основанной на моделях Дебая и Эйнштейна [A2]. Кроме того, как было описано в Главе 3, расчеты в рамках теории функционала недооценивают значения частот колебаний ионов в решетке. Для определения соответствия рассчитанной плотности фоновых состояний реальным колебательным свойствам RbFeSe₂ и оценки фактора коррекции частотной шкалы, результаты расчетов сравнивались с экспериментальными данными мессбауэровской спектроскопии,

ИК-спектроскопии и неупругого ядерного рассеяния.

Соответствие рассчитанной плотности фононных состояний реальным колебательным свойствам кристалла может быть проверено из способности воспроизведения температурной зависимости фактора Лэмба-Мессбауэра. е будет лишним напомнить, что фактор Лэмба-Мессбауэра определяет вероятность эффекта Мессбауэра и может быть выражен следующим образом:

$$f_M(T) = \exp\left(-\frac{\langle x^2 \rangle E_\gamma^2}{(\hbar c)^2}\right), \quad (5.3)$$

где E_γ^2 -энергия гамма кванта, $\langle x^2 \rangle$ -среднеквадратичное отклонение иона железа в направлении распространения гамма кванта [85], которое может быть выражено через плотность фононных состояний:

$$\langle x^2 \rangle = \frac{\hbar}{2M} \int \frac{1}{\omega} \coth\left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T}\right) g_{Fe}(\omega) d\omega, \quad (5.4)$$

где ω -частота фонона, $g_{Fe}(\omega)$ -плотность состояний ионов железа (при исследованиях мессбауэровской спектроскопии ^{57}Fe), M -эффективная масса ядра [85]. В настоящем исследовании, при сопоставлении экспериментальной и рассчитанной температурных зависимостей фактора Лэмба-Мессбауэра, вводился фактор коррекции частотной шкалы рассчитанной плотности фононных состояний, на который умножалась частотная шкала рассчитанного спектра $\omega_C = \eta\omega$) [A4]. Экспериментальная температурная зависимость фактора Лэмба-Мессбауэра приведена на Рисунке 5.7. Рассчитанная с использованием вычисленной плотности фононных состояний ионов железа температурная зависимость полностью описывает экспериментальные данные. Лучшее согласие достигается при значении фактора коррекции частоты равного $\eta = 1.08$ (Рисунок 5.7).

ИК-активность высокочастотных колебаний RbFeSe_2 позволяет также привлечь методы ИК-спектроскопии к проверке соответствия рассчитанной плотности фононных состояний реальным колебательным свойствам кристалла. Представленный на Рисунке 5.8 спектр ИК-поглощения RbFeSe_2 (красная линия) был получен в диапазоне волновых чисел $200\text{-}400\text{ см}^{-1}$, что соответствует диа-

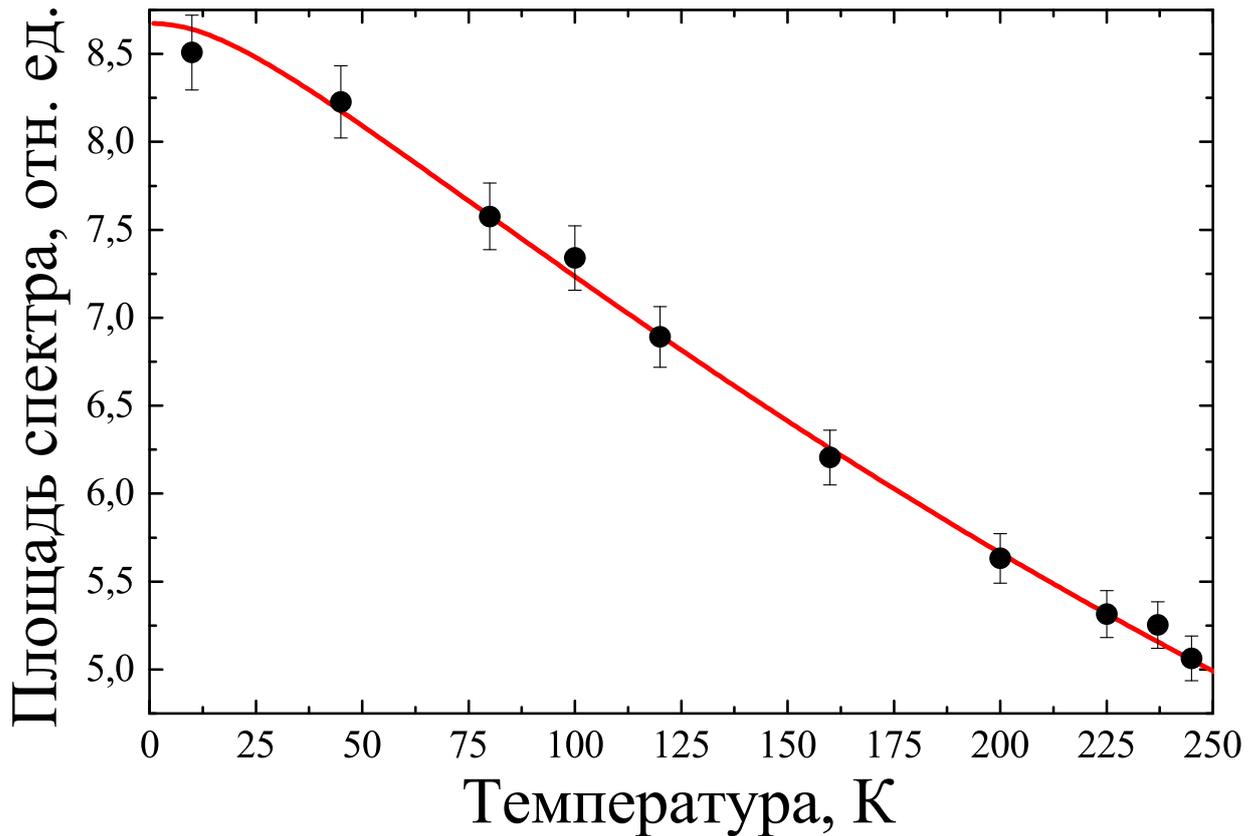


Рис. 5.7. Температурные зависимости спектральной площади мессбауэровского спектра (фактора Лэмба-Мессбауэра): экспериментально полученная (черные точки) и рассчитанная (красная линия) с использованием вычисленной плотности фононных состояний ионов железа с коррекцией частотной шкалы ($\omega_C = 1.08\omega$).

пазону частот 6-12 ТГц, с использованием спектрометра Bruker IFS113v [A4]. Хорошо видны два максимума поглощения в диапазонах частот 7.30–7.70 ТГц и 9.00–9.50 ТГц. Из Рисунка 5.8 видно, что экспериментально измеренный спектр ИК-поглощения находится в хорошем качественном соответствии с рассчитанной плотностью фононных состояний RbFeSe_2 . Тем не менее, положение максимумов поглощения ИК-излучения на частотной шкале наилучшим образом согласуются с максимумами полной плотности фононных состояний при значении фактора коррекции частоты 1.06.

Применение ИК-спектроскопии не позволяет проверить соответствие рассчитанной из первых принципов плотности фононных состояний реальным колебательным свойствам системы во всем диапазоне частот. Анализ температурной

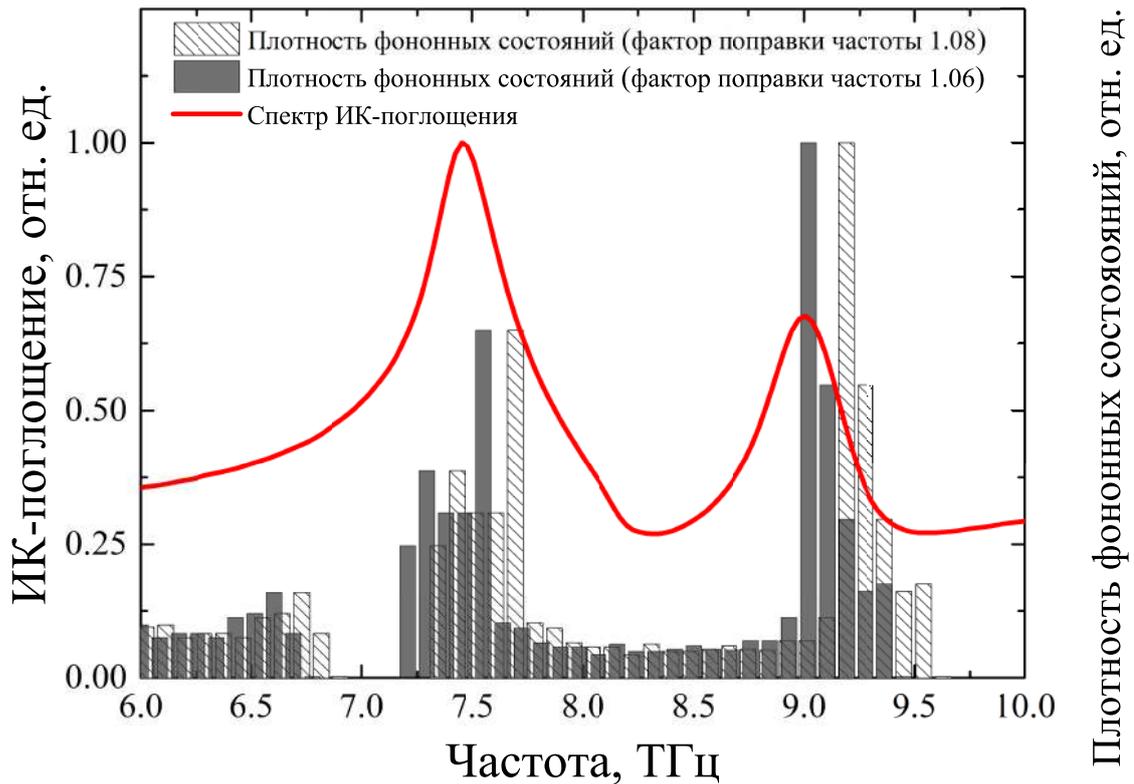


Рис. 5.8. Сравнение экспериментально измеренного спектра ИК-поглощения RbFeSe₂ (красная линия) и рассчитанной из первых принципов плотности фононных состояний RbFeSe₂ при разных значениях фактора коррекции частотной шкалы рассчитанного спектра - 1.06 (серые столбцы) и 1.08 (белые штрихованные столбцы).

зависимости фактора Лэмба-Мессбауэра является косвенным методом, и, экспериментальные данные были хорошо описаны (Рисунок 5.3) в рамках модели Дебая ($\theta_D^{MS} = 223$ К). То есть, само по себе, описание температурной зависимости фактора Лэмба-Мессбауэра не может указывать на полное соответствие рассчитанной плотности фононных состояний (Рисунок 5.4) реальным колебательным свойствам RbFeSe₂. Результаты ИК-спектроскопии же позволяют утверждать о таком соответствии только для колебаний в ограниченном частотном диапазоне. Эксперименты неупругого ядерного рассеяния по методике описанной в [12] позволяют измерить плотность фононных состояний ионов железа в широком диапазоне частот, что позволяет достоверно проверить соответствие реальным колебательным свойствам системы рассчитанной из первых принципов плотности фононных состояний. На Рисунке 5.9 приведено сравнение эксперименталь-

но измеренной и рассчитанной плотностей фононных состояний ионов железа в RbFeSe_2 . Эксперимент неупругого ядерного рассеяния проводился на станции Dynamics Beamline P01 синхротрона PETRA III исследовательского центра DESY (Гамбург, ФРГ). Измерения проводились на резонансных ядрах ^{57}Fe с применением излучения энергии 14.413 кэВ при температуре образца 296 К. Видно, что рассчитанная из первых принципов плотность состояний ионов железа находится в отличном соответствии с экспериментальными данными (Рисунок 5.9), наилучшее согласие достигается при значении фактора коррекции частоты равного 1.06.

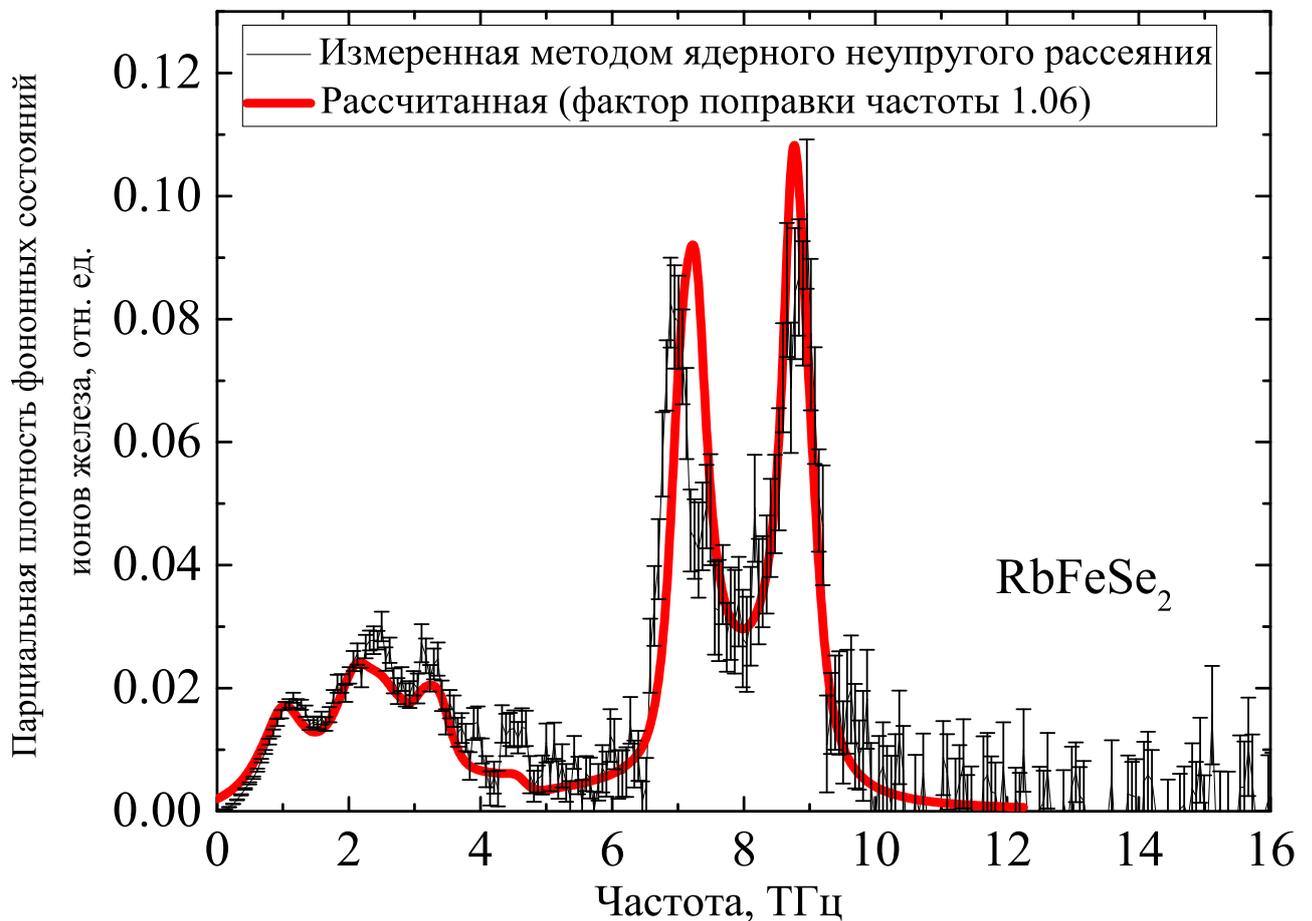


Рис. 5.9. Сравнение рассчитанной из первых принципов плотности фононных состояний ионов железа в RbFeSe_2 (красная линия) [A4] с экспериментально измеренной методом неупругого ядерного рассеяния (черная линия), согласно технике предложенной в работе [12]. Частотная шкала рассчитанной плотности состояний умножена на фактор 1.06.

Небольшое различие в полученных из экспериментов мессбауэровской спектроскопии и ИК-спектроскопии значений фактора коррекции частоты рассчитанной плотности состояний может быть результатом нескольких факторов. Связанное с подготовкой к эксперименту ИК-спектроскопии длительное перемалывание образца RbFeSe_2 могло привести к образованию дефектов кристаллической структуры, что могло отразиться на частотах колебаний ионов. Кроме того, в то время как использованный в экспериментах мессбауэровской спектроскопии образец RbFeSe_2 представлял собой запечатанную в алюминиевую фольгу в инертной атмосфере аргона таблетку и в ходе всех измерений мессбауэровской спектроскопии образец не контактировал с атмосферой, измерения ИК-спектроскопии проводились на воздухе. Несмотря на то, что подготовка образца RbFeSe_2 проводилась в инертной атмосфере, контакт с кислородом в ходе нескольких минут измерения спектра ИК-спектроскопии мог привести к незначительному окислению поверхности образца, в ходе которого селен выпадает в осадок, что также могло оказать влияние на частоты колебаний ионов железа и селена в RbFeSe_2 . В пользу окисления образца, как фактора влияющего на частоты колебаний, говорит также равенство факторов коррекции частоты полученных из экспериментов ИК-спектроскопии и неупругого ядерного рассеяния. Использованный в экспериментах неупругого ядерного рассеяния образец RbFeSe_2 представлял собой перемолотый в инертной атмосфере поликристалл, упакованный в полиамидную пленку, процесс упаковки занимал несколько минут и производился на воздухе, кроме того полиамидная упаковка образца не может гарантировать полной герметичности, то есть сохранности образца RbFeSe_2 от атмосферы в течении всей длительности эксперимента (12 часов) неупругого ядерного рассеяния, что неизбежно, как и в экспериментах ИК-спектроскопии, приводило к некоторому окислению образца. В этой связи, полученное из результатов экспериментов мессбауэровской спектроскопии значение фактора коррекции частоты рассчитанной плотности фононных состояний представляется более надежным, и значение $\eta=1.08$ будет использовано в

дальнейшем анализе фононной теплоемкости RbFeSe_2 .

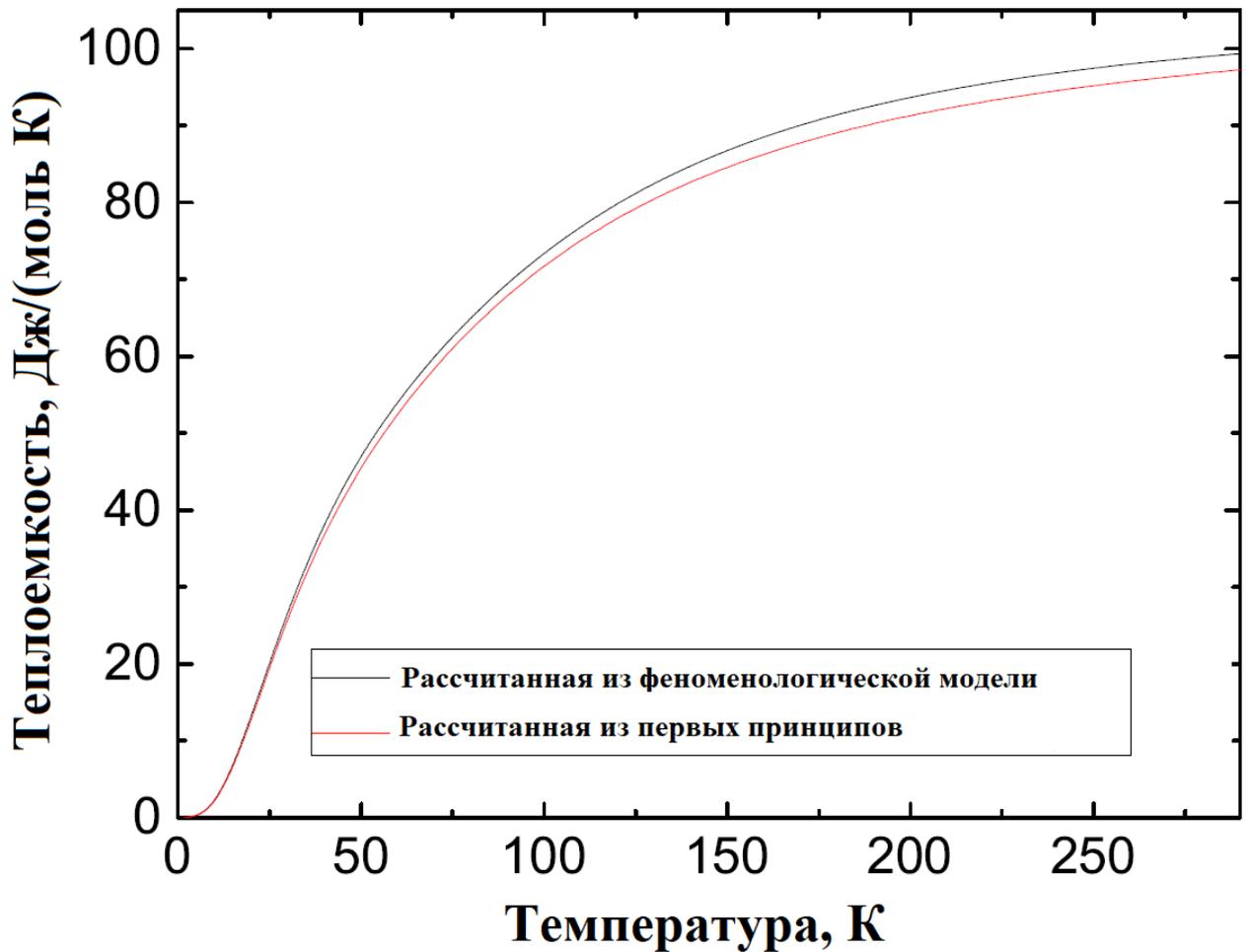


Рис. 5.10. Сравнение фононных вкладов в теплоемкость RbFeSe_2 . Полученной в результате аппроксимации полной теплоемкости (черная линия) основанной на моделях Дебая и Эйнштейна [A2] и вычисленная (красная линия) с применением рассчитанной из первых принципов плотности фононных состояний (чёрная линия) [A4].

На Рисунке 5.10 приведено сравнение фононных вкладов в теплоемкость вычисленной (формула 3.27) с помощью рассчитанной из первых принципов фононной плотности состояний [A4] и результаты аппроксимации традиционного подхода основанного на двух слагаемых модели Эйнштейна ($\theta_E^{HC}=158$ К и $\theta_E^{HC}=520$ К) и одной модели Дебая ($\theta_D^{HC}=110$ К) [A2]. Видно, что полученный из традиционного анализа фононный вклад в теплоемкость превосходит рассчитанную из первых принципов теплоемкость практически во всем диапазоне температур. Можно предположить, что экстремально малое значение

магнитной энтропии является следствием неправильного выделения магнитного вклада в теплоемкость, полученного как разность полной теплоемкости и фононной её части, по причине некорректности описания фононного вклада в теплоемкость, согласно модели, полученной из традиционной аппроксимации. Переоценка фононного вклада привела к занижению значений магнитной теплоемкости, в результате магнитная энтропия была недооценена. Точный расчет фононного вклада в теплоемкость позволит получить верное значение теплоемкости магнитной подсистемы в RbFeSe_2 .

5.3. Магнитный вклад в теплоёмкость RbFeSe_2

Представленная выше рассчитанная из первых принципов плотность фононных состояний RbFeSe_2 , как было показано, хорошо описывает реальные колебательные свойства данного соединения. Поскольку в магнитоупорядоченном состоянии RbFeSe_2 является изолятором с шириной запрещенной зоны 0.467 эВ, ниже T_N теплоемкость RbFeSe_2 является суммой двух слагаемых, соответствующих магнитному и фононному вкладам в теплоемкость, магнитный вклад в теплоемкость может быть определен как разница полной теплоемкости и фононного вклада. Фононный вклад в теплоемкость при постоянном объеме может быть вычислен из плотности фононных состояний:

$$C_V = 3Nk_B \int_0^{\infty} \frac{\hbar\omega/2k_B T}{2 \sinh(\hbar\omega/2k_B T)} D(\omega) d\omega, \quad (5.5)$$

где N -число ионов в рассматриваемой системе, $D(\omega)$ -плотность фононных состояний. В то же время, измерить экспериментально теплоемкость при постоянном объёме довольно затруднительно. Обычно измерения проводят при постоянном атмосферном давлении, что дает C_P . В области низких температур разница измеренных при постоянном давлении C_P и постоянной объеме C_V теплоемкостей несущественна и ею довольно часто пренебрегают. Высокое значение температуры перехода в парамагнитное состояние $T_N=247$ К RbFeSe_2 требует

при решении задачи определения магнитного вклада в теплоемкость RbFeSe_2 расчета фоновый вклад в теплоемкость в широком диапазоне температур. В этом случае необходимо учитывать разницу $C_P - C_V$, которая в случае твердых тел может быть выражена следующим образом [55]:

$$C_P - C_V = \alpha^2 B V_0 T, \quad (5.6)$$

где V_0 - молярный объем, α - коэффициент объемного расширения, B -модуль упругости [55]. В настоящем исследовании коэффициент объемного расширения α был вычислен из представленных в [9] данных о кристаллической структуре RbFeSe_2 при комнатной температуре и температуре 14 К. Значение модуля упругости B определялось в результате расчетов из первых принципов напрямую, как вторая производная от полной энергии как функции объёма элементарной

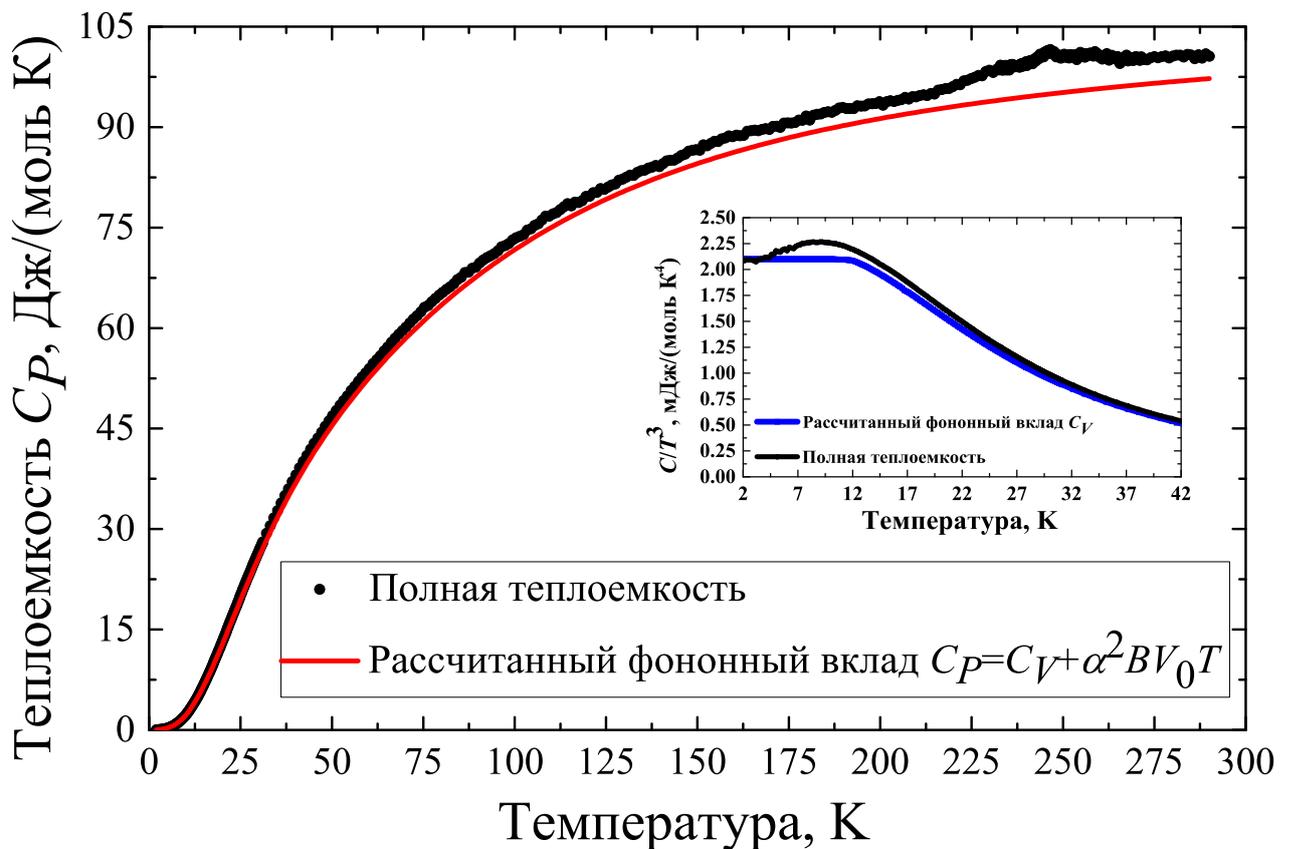


Рис. 5.11. Температурные зависимости теплоемкости при постоянном давлении RbFeSe_2 : экспериментально измеренная полная теплоемкость (черные окружности) и рассчитанный из первых принципов фоновый вклад в теплоемкость $C_P \approx C_V + 0.008 [\text{Дж}/(\text{моль K}^2)]T$ [A1].

ячейки, и было оценено как $B=17.10$ ГПа. Так, в соответствии с формулой (5.6), теплоемкость при постоянном объёме RbFeSe_2 может быть вычислена следующим образом: $C_P \approx C_V + 0.008 [\text{Дж}/(\text{моль К}^2)]T$.

На Рисунке 5.11 приведено сравнение экспериментально измеренной полной теплоемкости при постоянном давлении RbFeSe_2 и рассчитанного из первых принципов фононного вклада в теплоемкость. Из вставки Рисунка 5.11, видно, что ниже 12 К температурная зависимость фононного вклада в теплоемкость демонстрирует кубическую зависимость, что указывает на соответствие фононной теплоемкости RbFeSe_2 закону Дебая $C_V \sim T^3$, чего нельзя сказать о полной теплоемкости системы. Принимая во внимание факт антиферромагнитного упорядочения ионов железа RbFeSe_2 , вполне разумно ожидать для полной теплоемкости системы кубическую зависимость от температуры, поскольку из-за линейного закона дисперсии антиферромагнитных магнонов, в трехмерном случае магнитная теплоемкость антиферромагнетика в области низких температур демонстрирует, как и фононный вклад в теплоемкость, кубическую зависимость от температуры. Возможно, несоответствие магнитной теплоемкости RbFeSe_2 поведению обычного трехмерного антиферромагнетика является проявлением квазиодномерного характера магнитной подсистемы этого соединения.

На Рисунке 5.12 представлен вычисленный как разница полной теплоемкости и фононного вклада в теплоемкость магнитный вклад C_M в теплоемкость RbFeSe_2 и соответствующие температурные зависимости магнитной энтропии, вычисленной как

$$\Delta S_M(T) = \int_0^T \frac{C_M(T)}{T} dT. \quad (5.7)$$

Интегрирование по температурному промежутку 0-290 К дает значение магнитной энтропии $\Delta S_M(T) \approx 6.0$ Дж/(моль К) [A4], что является лишь оценкой снизу. Известно, что для квазиодномерных систем магнитные флуктуации существуют и при температурах много выше T_N [60, 96], что вносит свой вклад в магнитную энтропию (Рисунок 3.1).

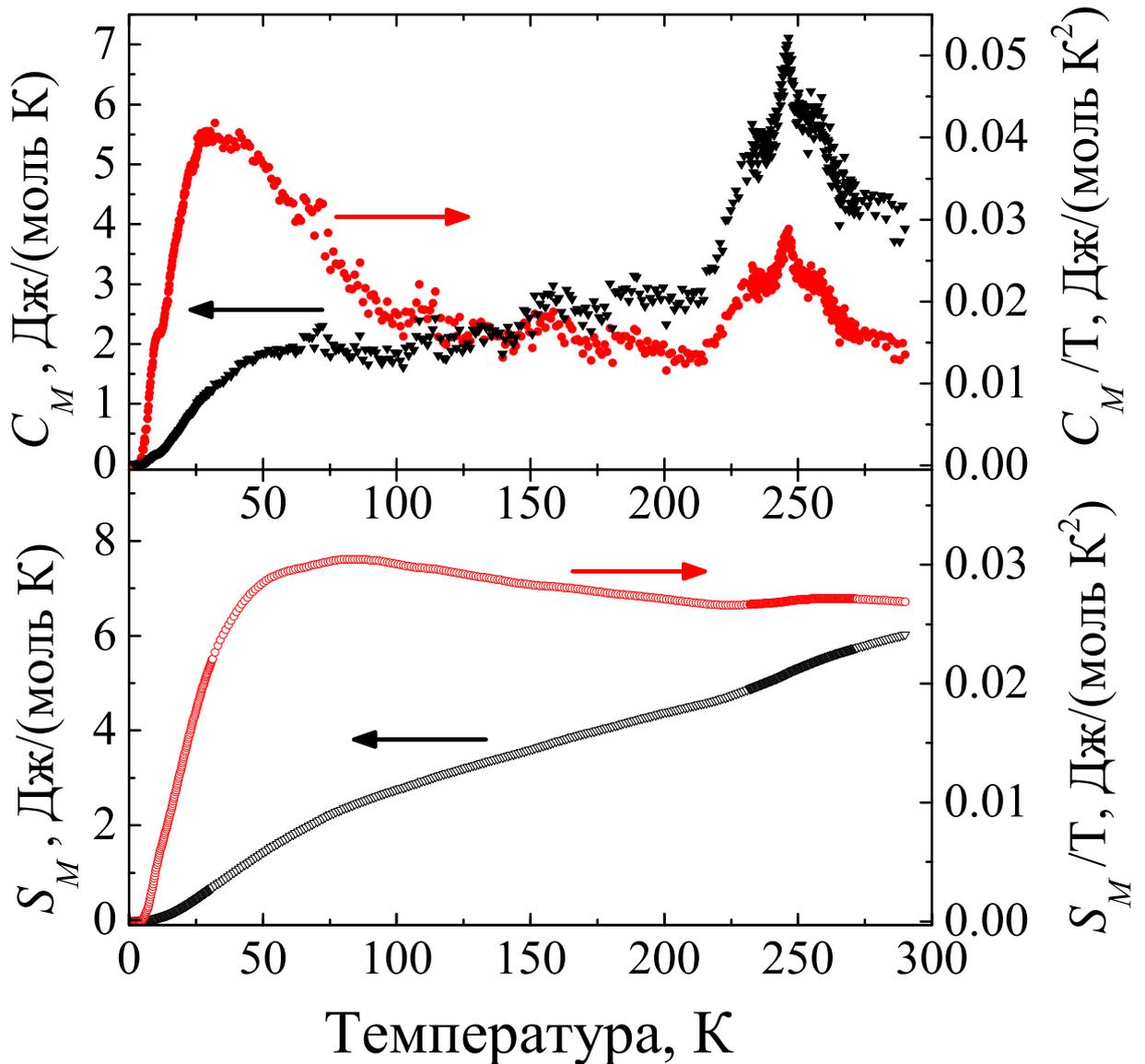


Рис. 5.12. Верхняя секция: черные треугольники-температурная зависимость магнитного вклада в теплоемкость, полученная как разница полной теплоемкости и фононного вклада; красные точки-температурная зависимость деленного на температуру магнитного вклада в теплоемкость $C_M/T(T)$. Нижняя секция: черные пустые треугольники-температурная зависимость магнитной энтропии, красные точки-температурная зависимость деленной на температуру магнитной энтропии $S_M/T(T)$. Стрелки указывают шкалу ординат [A4].

На квазиодномерный характер магнитной подсистемы RbFeSe_2 , помимо квазиодномерности кристаллической структуры и некубической температурной зависимости магнитной теплоемкости, могут также указывать исследования магнитной восприимчивости этого соединения [A2, A3]. Так температурная за-

зависимость магнитной восприимчивости RbFeSe_2 показывает выше T_N характерный для спиновых цепочек [29, 96] квазилинейный рост без какой-либо тенденции к насыщению вплоть до температуры 720 К (Рисунок 5.13) [A2, A3]. В [96] предлагается выражение связывающее значение внутрицепочечного обменного взаимодействия J_{intra} и температуры достижения максимального значения магнитной восприимчивости однородной цепочки спинов с антиферромагнитным обменом:

$$k_B T_{max} = -1.282 J_{intra}. \quad (5.8)$$

В случае альтернированной цепочки спинов с антиферромагнитным обменом приводится похожее значение [7]:

$$k_B T_{max} = -1.25 J_{intra}. \quad (5.9)$$

Из уравнения (5.8) видно, что выраженное в температурных единицах значение внутрицепочечного обмена в RbFeSe_2 по меньшей мере превосходит 720 К, а принимая во внимание вид температурной зависимости магнитной восприимчивости цепочек спинов около температуры достижения максимального значения (Рисунок 5.14) [29, 96], можно предположить, что в RbFeSe_2 выраженный в температурных единицах параметр внутрицепочечного обменного взаимодействия J_{intra}/k_B достигает значения 1000 К и, возможно, даже больше, что, принимая во внимание значение температуры Нееля, неизбежно значительно превышает параметр межцепочечного обменного взаимодействия J_{inter} . В работе [29] в приближении среднего поля оценивалось значение параметра межцепочечного обменного взаимодействия J_{inter} в KFeS_2 , демонстрирующем практически одинаковую с RbFeSe_2 температуру Нееля: 249 К и 247 К, соответственно. Выраженное в температурных единицах значение параметра межцепочечного обменного взаимодействия составило $J_{inter}/k_B \approx 54$ К, что почти на порядок меньше значения внутрицепочечного обменного взаимодействия в KFeS_2 ($J_{intra}/k_B = 440$ К). В другом исследовании KFeS_2 [8], сообщалось, что J_{intra} на два порядка превосходит значение параметра межцепочечного обменного взаимодействия.

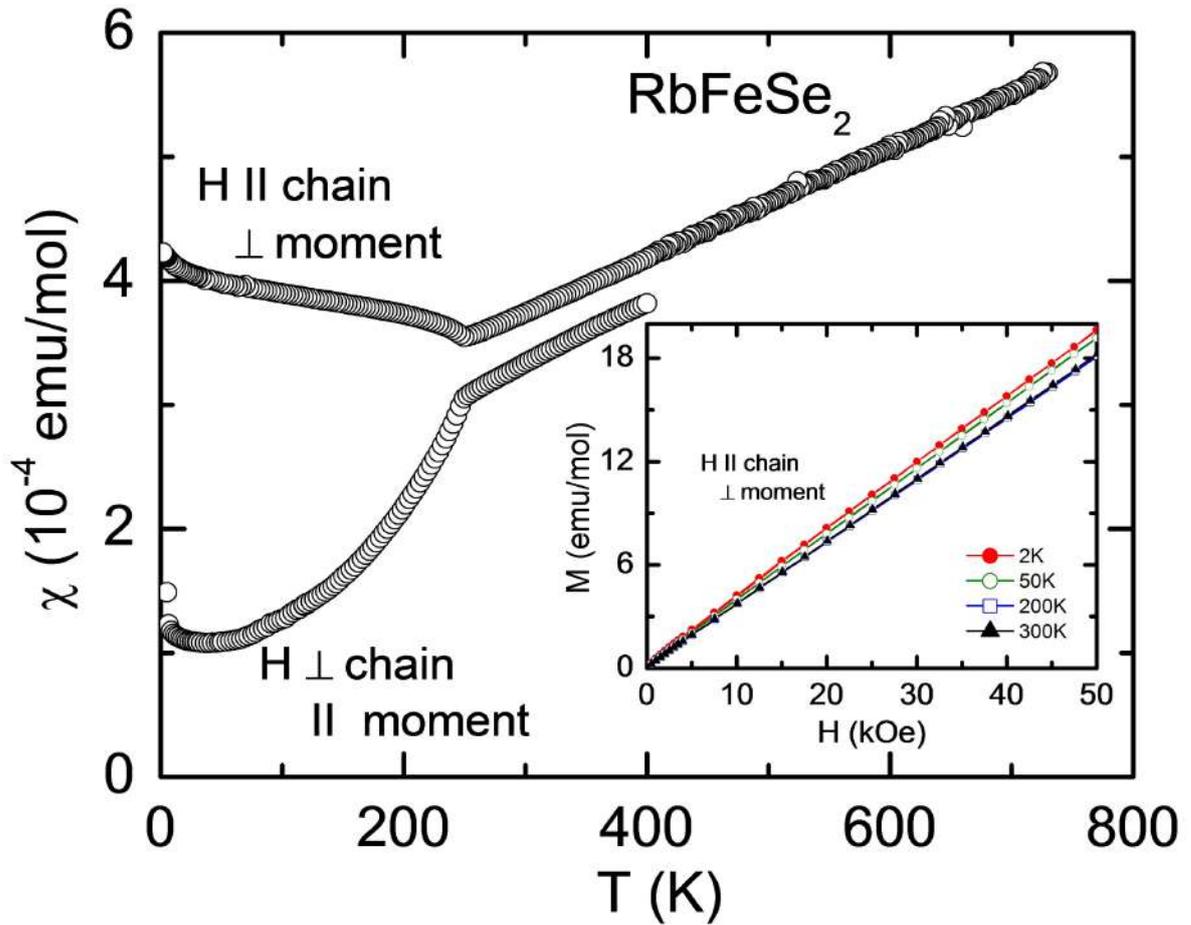


Рис. 5.13. Температурная зависимость магнитной восприимчивости RbFeSe_2 при различных ориентациях кристалла относительно магнитного поля ($H=10$ кЭ). Вставка: полевая зависимость намагниченности при разных температурах при ориентации цепочек ионов железа вдоль направления магнитного поля [A2, A3].

Высокое значение J_{intra} в RbFeSe_2 указывает на то, что магнитные флуктуации продолжают существовать при температурах выше температуры Нееля, что вносит дополнительный вклад в магнитную энтропию системы. Так, полученное выше в результате интегрирования на температурном промежутке 0-290 К значение магнитной энтропии является оценкой снизу, хотя бы уже по той причине, что был выбран фактически произвольный с математической точки зрения промежуток интегрирования функции, обусловленный аппаратными возможностями оборудования и методики измерения теплоемкости, и с ростом температуры

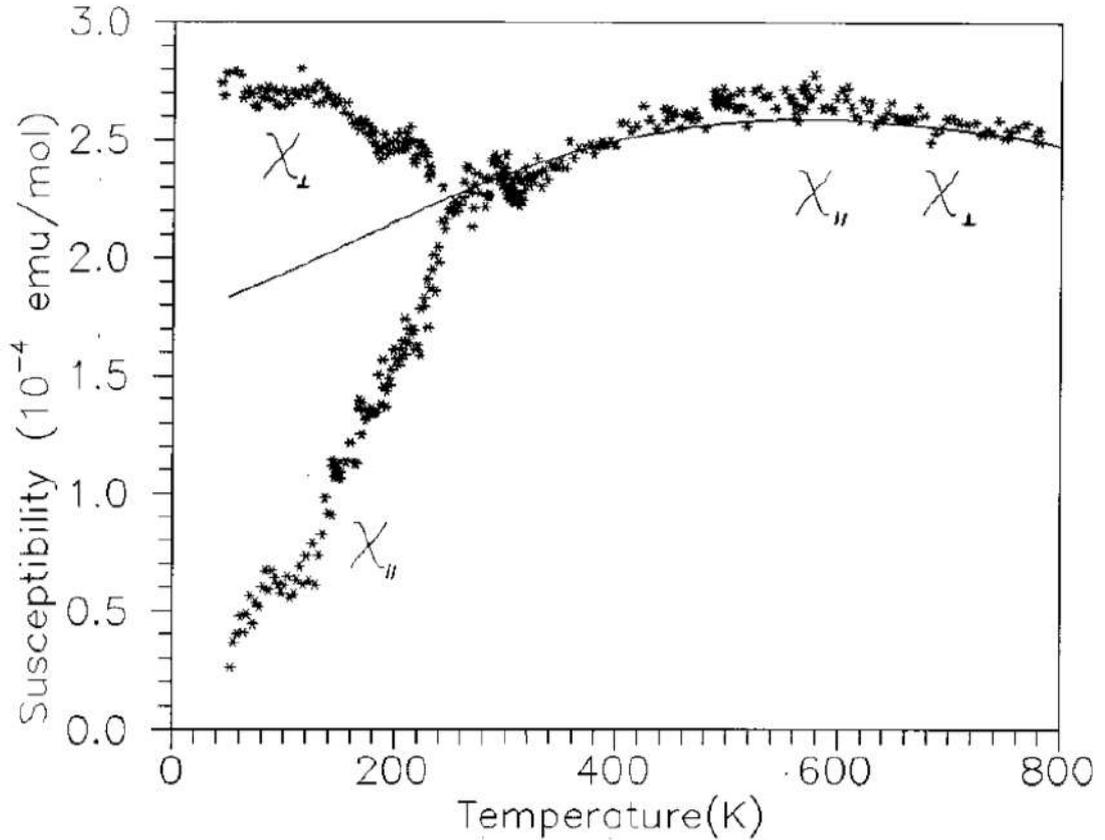


Рис. 5.14. Приведенная в [29] температурная зависимость магнитной восприимчивости KFeS_2 . Выше $T_N=250$ К происходит квазилинейный рост восприимчивости с достижением максимума при температуре $T_{max}=565$ К ($J_{intra}/k_B \approx 440$ К) [29].

магнитная энтропия продолжает возрастать.

Тем не менее, из сравнения полученного значения магнитной энтропии с значениями $\Delta S_M = R \ln 2 = 5.76$ Дж/(моль К), $\Delta S_M = R \ln 4 = 11.52$ Дж/(моль К) и $\Delta S_M = R \ln 6 = 14.89$ Дж/(моль К), соответствующих случаям магнитного фазового перехода антиферромагнетик-парамагнетик для $S = \frac{1}{2}$, $S = \frac{3}{2}$ и $S = \frac{5}{2}$, соответственно, можно сделать вывод что в RbFeSe_2 для ионов железа реализуется промежуточное спиновое состояние $S = \frac{3}{2}$. Так, поскольку полученное значение магнитной энтропии 6.0 Дж/(моль К) заметно превышает 5.76 Дж/(моль К), вариант реализации спинового состояния $S = \frac{1}{2}$ исключается из возможных альтернатив. Достижение в области высоких температур соответствующего высокоспинового состоянию значения $S_M = R \ln 6 = 14.89$ Дж/(моль К) менее вероятно,

чем вариант нахождения ионов железа в промежуточном спиновом состоянии, поскольку полученное значение магнитной энтропии составляет примерно половину от значения $\Delta S_M = R \ln 4 = 11.52 \text{ Дж}/(\text{моль К})$. Из вида температурной зависимости C_M/T можно предположить замедление роста магнитной энтропии с ростом температуры. Кроме того, значение магнитного момента на ионах железа ($\mu_{Fe} = 2.66 \mu_B$ [9]) и полученная из исследований мессбауэровской спектроскопии величина сверхтонкого поля на ядрах железа равная 216 кЭ [A2], свидетельствуют в пользу промежуточно спинового состояния $S = \frac{3}{2}$. Отклонения значений магнитного момента на ионах железа и сверхтонкого поля на ядрах железа от более типичных для случая $S = \frac{3}{2}$, а именно $3\mu_B$ и 330 кЭ, соответственно, может являться следствием делокализации электронных состояний ионов железа в RbFeSe_2 [A2].

5.4. Выводы

В рамках теории функционала плотности из первых принципов были рассчитаны плотности фоновых состояний соединений RbFeSe_2 . Результаты расчета для RbFeSe_2 показывают качественное и количественное согласие с экспериментальными данными, полученными из экспериментов ИК-спектроскопии, неупругого ядерного рассеяния и мессбауэровской спектроскопии. Из анализа колебательных свойств RbFeSe_2 можно сделать вывод, что плотность фоновых состояний этого соединения демонстрирует сложную форму зависимости от частоты, которая не может быть удовлетворительно описана в рамках классических моделей Дебая и Эйнштейна. Полученное в [A2] экстремально малое значение магнитной энтропии RbFeSe_2 является результатом переоценки фонового вклада в теплоемкость. Применение рассчитанной из первых принципов плотности фоновых состояний RbFeSe_2 позволило произвести точный расчет фонового вклада в теплоемкость RbFeSe_2 [A4]. Как разница полной теплоёмкости и фонового вклада в теплоёмкость был получен магнитный вклад в

теплоемкость RbFeSe_2 . Определена температурная зависимость энтропии магнитной подсистемы RbFeSe_2 . Исходя из значения магнитной энтропии, спиновое состояние ионов железа в RbFeSe_2 было определено как $S = \frac{3}{2}$.

Плакетная структура ионов железа в квазидвумерных халькогенидах $\text{Fe}_{1+\delta}\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$

Рассматриваемые в настоящей работе монокристаллы теллурида железа $\text{Fe}_{1.05}\text{Te}$, $\text{Fe}_{1.125}\text{Te}$ и $\text{FeTe}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ были выращены методом Бриджмана [25, A1, A5]. Во всех случаях контроль стехиометрии и кристаллической структуры осуществлялись применением рентгеноструктурного анализа и электронно-зондового рентгеноспектрального микроанализа, с использованием, соответственно, порошкового дифрактометра STADI-P STOE&CIE и анализатора WDS EPMA Cameca SX50. Порошковые дифрактограммы образцов (Рисунки 6.1 и 6.2) анализировались методом полно-профильного анализа Ритвельда [95].

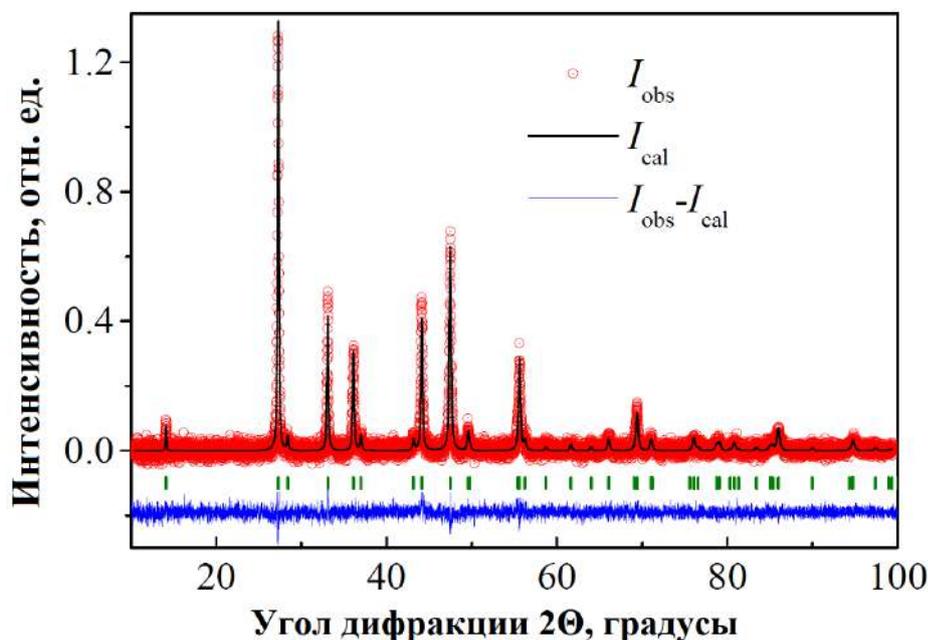


Рис. 6.1. Рентгеновская дифрактограмма $\text{Fe}_{1.05}\text{Te}$ [A1]. Красные окружности представляют экспериментальные данные, черная линия - полученная в результате полнопрофильного анализа Ритвельда модельная дифрактограмма. Синяя линия - разница экспериментальной и модельной дифрактограмм.

Стехиометрия первого образца по данным рентгеноспектрального микроанализа была определена как $\text{Fe}_{1.0524}\text{Te}$ [A1]. По данным рентгеноструктурно-

го анализа первого образца было подтверждено, что полученное из рентгено-спектрального микроанализа соотношение между содержанием ионов железа и теллура не является следствием дефицита последних, и часть ионов железа занимает кристаллографическую полицию $2c$, находящуюся между слоями Fe-Te, образованных ионами теллура и находящимися в позиции $2a$ ионов железа. Далее в нашем исследовании этот образец рассматривается как $\text{Fe}_{1.05}\text{Te}$ [A1].

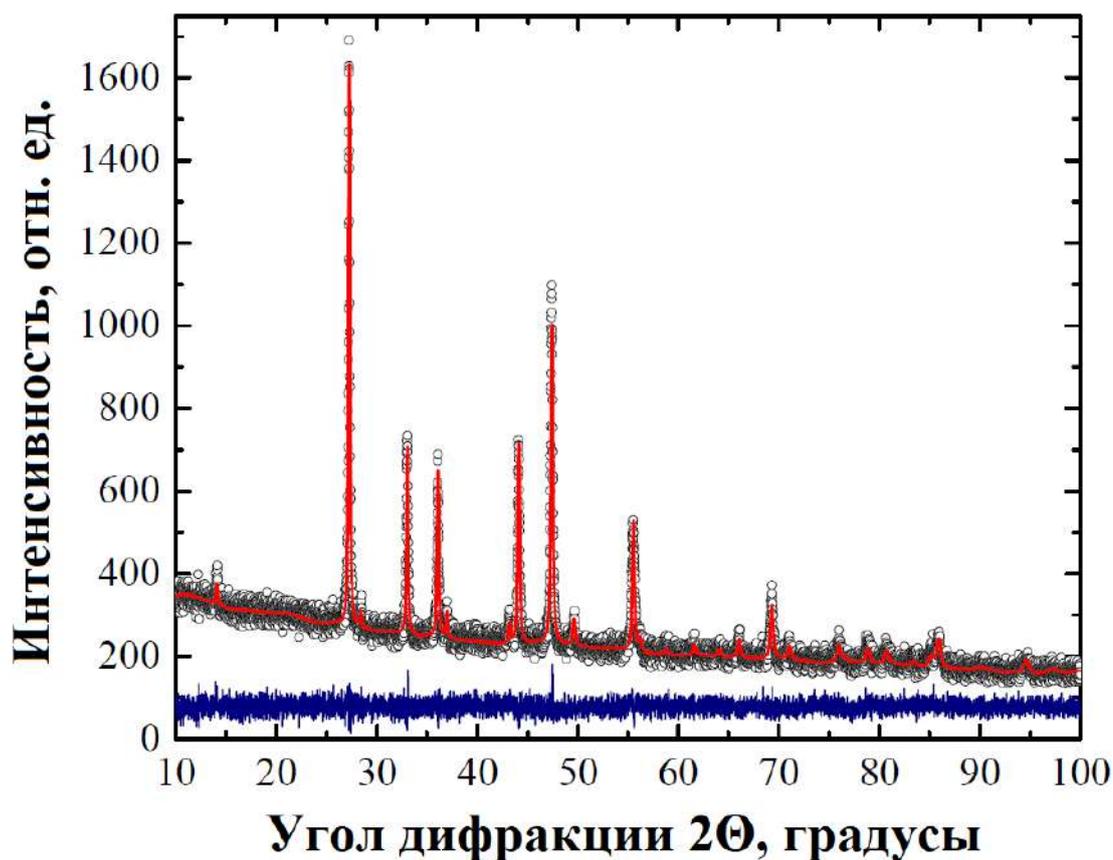


Рис. 6.2. Рентгеновская дифрактограмма $\text{Fe}_{1.125}\text{Te}$ [A5]. Чёрные окружности представляют экспериментальные данные, красная линия - полученная в результате полнопрофильного анализа Ритвельда модельная дифрактограмма. Синяя линия - разница экспериментальной и модельной дифрактограмм.

Аналогичные результаты были получены при анализе структуры и стехиометрии второго образца теллурида железа $\text{Fe}_{1.125}\text{Te}$. Из рентгеноспектрального микроанализа была получена стехиометрия $\text{Fe}_{1.1244}\text{Te}$. Из рентгеноструктурного анализа было подтверждено, что полная заполненность ионами железа кристаллографической позиции $2a$. Фактор заполнения кристаллографической по-

зиции $2c$ был определён как 0.1262. Далее в нашем исследовании этот образец рассматривается как $\text{Fe}_{1.125}\text{Te}$ [A5].

Из рентгеноспектрального микроанализа третьего образца была получена стехиометрия $\text{FeTe}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$, что однако не означало нулевое значение фактора заполнения кристаллографической позиции $2c$. Полученные из рентгеноструктурного анализа значения фактора заполнения ионами железа кристаллографических позиций $2a$ и $2c$ составили 0.907 и 0.093, соответственно [25]. Далее в нашем исследовании этот образец рассматривается как $\text{FeTe}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$, принимая во внимание нахождение девяти процентов ионов железа в кристаллографической позиции $2c$. Для отражения сложной структуры данного образца далее по тексту вводится специальное его обозначение - $\text{Fe}_{0.91+0.09}\text{Te}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$.

Измерения эффекта Мессбауэра на резонансных ядрах ^{57}Fe этих соединений проводились с применением стандартного спектрометра постоянного ускорения производства компании WissEl (ФРГ). В качестве источника γ -излучения с энергией 14.4 кэВ использовался размещённый в родиевой матрице изотоп ^{57}Co . Низкотемпературные измерения проводились с помощью криостата непрерывного потока CFICEV производства компании ICE Oxford (Великобритания). Железная фольга использовалась для калибровки спектрометра. Все значения изомерных сдвигов приведены относительно α -Fe при комнатной температуре.

При измерениях мессбауэровской спектроскопии образцов $\text{Fe}_{1.05}\text{Te}$ при комнатной температуре в качестве поглотителей использовались высококачественные монокристаллы $\text{Fe}_{1.05}\text{Te}$ без какой-либо предварительной обработки, в то время как для низкотемпературных измерений поглотитель представлял собой тонкий диск, составленный из набора полученных отсечением от высококачественных монокристаллов $\text{Fe}_{1.05}\text{Te}$ монокристаллических чешуек, наклеенных на клейкую ленту таким образом, что направления кристаллографических осей c чешуек были параллельны друг другу и совпадали с осью диска. Параллельность между нормалью поверхности дисков поглотителей и кристаллографических осей c кристаллитов проверялась методом рентгеноструктурного анализа

(дифрактометр Bruker D8 ADVANCE). Отклонение составило не более 3 градусов. В случае монокристаллического поглотителя, отклонение кристаллографических осей c от нормали к поверхности кристалла составило менее одного градуса. Кроме того, одно измерение мессбауэровской спектроскопии $\text{Fe}_{1.05}\text{Te}$ при комнатной температуре осуществлялось с применением поликристаллического поглотителя - спрессованного порошка $\text{Fe}_{1.05}\text{Te}$, полученного путём перемола в агатовой ступке в течении 12 часов монокристалла $\text{Fe}_{1.05}\text{Te}$.

В случае образцов $\text{Fe}_{1.125}\text{Te}$ и $\text{FeTe}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$, для всех измерений мессбауэровской спектроскопии поглотитель представлял собой тонкий диск, составленный из набора полученных отсечением от высококачественных монокристаллов $\text{Fe}_{1.05}\text{Te}$ монокристаллических чешуек, наклеенных на клейкую ленту таким образом, что направления кристаллографических осей c чешуек были параллельны друг другу и совпадали с осью диска. Параллельность между нормалью поверхности дисков поглотителей и кристаллографических осей c кристаллитов проверялась методом рентгеноструктурного анализа, отклонение составило не более 3 градусов (дифрактометр Bruker D8 ADVANCE).

6.1. Мессбауэровская спектроскопия $\text{Fe}_{1.05}\text{Te}$

Снятый при комнатной температуре при нулевом угле β между кристаллографической осью c и направлением распространения γ -излучения мессбауэровский спектр монокристаллического образца $\text{Fe}_{1.05}\text{Te}$ представлен на Рисунке 6.3 [A1]. Он представляет собой асимметричный дублет. Принимая во внимание тетрагональную симметрию теллурида железа, разумно ожидать, что направление главной оси тензора градиента электрического поля будет параллельно кристаллографической оси c кристалла. В этом случае соотношение интенсивностей компонент должно быть 3:1, что, однако, не наблюдается в экспериментальном спектре. Очевидно, что это может быть следствием присутствия в структуре $\text{Fe}_{1.05}\text{Te}$ ионов железа, находящихся в кристаллографической по-

зиции $2c$, которые далее по тексту в соответствии с принятой терминологией будут называться Fe2 или избыточным железом, в то время как ионы железа в кристаллографической позиции $2a$ обозначаются как Fe1 [A1].

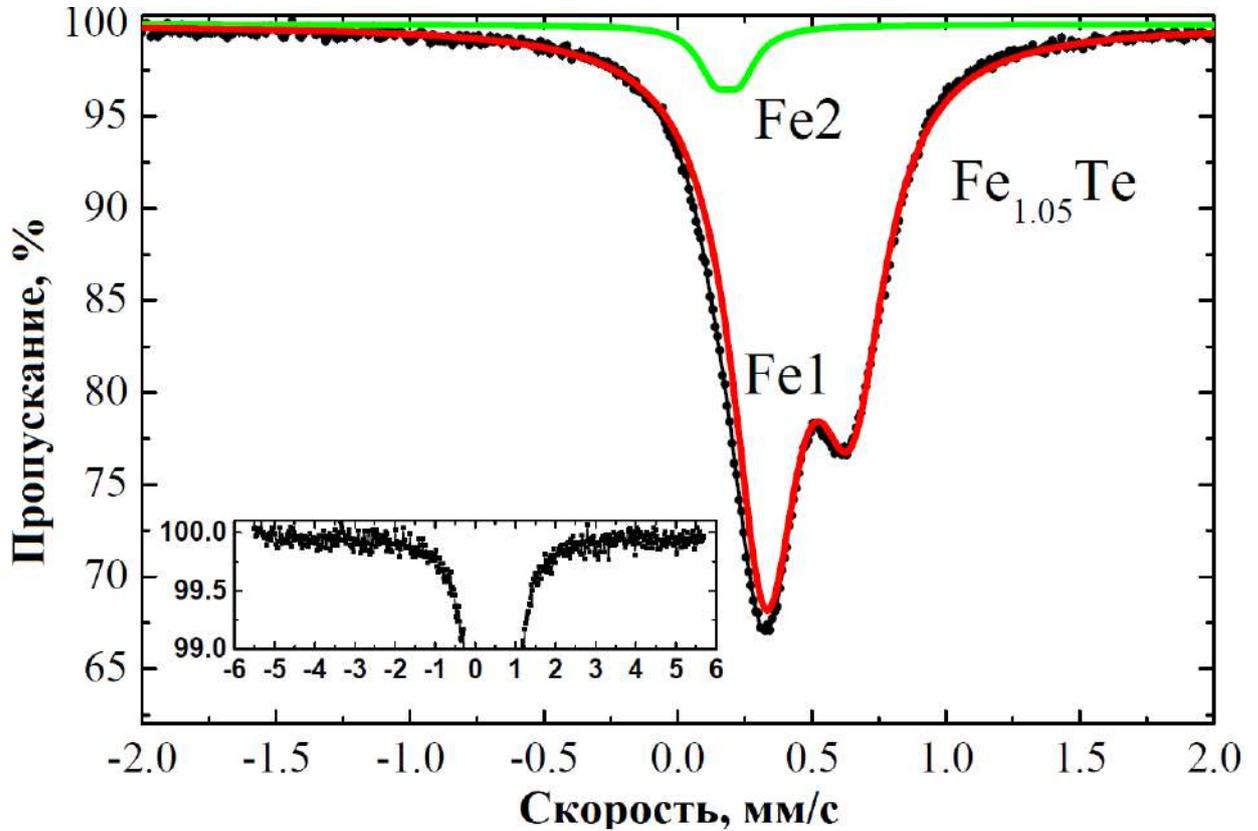


Рис. 6.3. Полученный при комнатной температуре при нулевом угле между кристаллографической осью c и направлением распространения γ -излучения мессбауэровский спектр монокристаллического образца $\text{Fe}_{1.05}\text{Te}$ (черные линия и черные точки) и вариант его аппроксимации двумя под-спектрами с соотношением парциальных площадей 100 к 5. Вставка демонстрирует снятый в широком диапазоне скоростей спектр того же образца.

В качестве первого приближения можно попробовать описать экспериментальный мессбауэровский спектр $\text{Fe}_{1.05}\text{Te}$ суперпозицией двух под-спектров с соотношением парциальных площадей 100 к 5, соответствующих центрам железа Fe1 и Fe2, соответственно. Вариант такой аппроксимации приведён на Рис. 6.3. Под-спектр центров железа Fe1 в этой аппроксимации имеет отношение интенсивностей компонент дублета 3:1.9, что указывает на отклонение от нуля угла между главной осью тензора градиента электрического поля и кристаллографической осью c кристалла. Кроме того, стоит вопрос о применимости основанной

на двух под-спектрах модели для описания мессбауэровского спектра $\text{Fe}_{1.05}\text{Te}$, особенно, принимая во внимание снятый при температуре 4.2 К мессбауэровский спектр данного образца, который представлен на Рисунке 6.4 [A1]. Низкотемпературный спектр демонстрирует сложную форму, и будет разумно предположить, что он образован несколькими секстетамми, поскольку при данной температуре, согласно литературным данным, в теллурид железа существует дальний магнитный порядок, приводящий к ненулевому сверхтонкому полю на ядрах ионов железа.

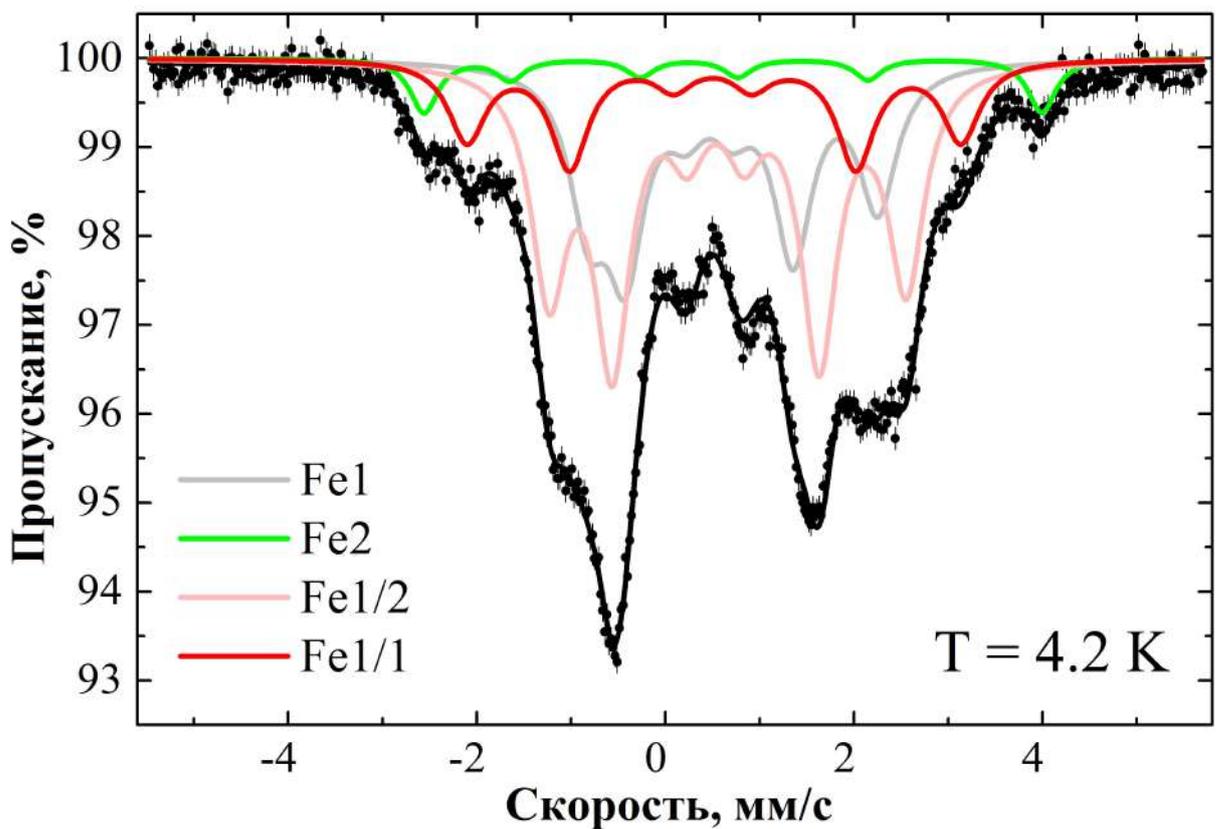


Рис. 6.4. Снятый при температуре 4.2 К мессбауэровский спектр $\text{Fe}_{1.05}\text{Te}$ (черные точки) и его аппроксимация четырьмя секстетамми.

Минимальное количество под-спектров, которым удалось удовлетворительно описать снятый при температуре 4.2 К мессбауэровский спектр $\text{Fe}_{1.05}\text{Te}$ было равно четырём [A1]. Результат данной аппроксимации приведён на Рисунке 6.4, а сверхтонкие параметры секстетов приведены в Таблице 6.1. На Рисунке 6.4 полученные в результате аппроксимации под-спектры имеют обозначения Fe2,

Fe1, Fe1/1 и Fe1/2. Пока оставим без обсуждения причины такого их обозначения, этому будет дано объяснение ниже. Стоит отметить, что в результате аппроксимации для трех под-спектров с общей относительной парциальной площадью 95 % было получено соотношение интенсивностей компонент секстета $I_1:I_2:I_3:I_4:I_5:I_6$ равное 3:4:1:1:4:3, что соответствует значению угла между направлением сверхтонкого поля и направления распространения γ -излучения $\theta=90^\circ$ [86], что согласуется с литературными данными об ориентации магнитных моментов в теллуриде железа в ab -плоскости, перпендикулярной кристаллографической оси c [97, 98]. Для четвертого под-спектра Fe2 из аппроксимации получено иное соотношение интенсивностей компонент секстета, что может быть следствием некоторой особенности магнитного упорядочения ионов железа в теллуриде железа $\text{Fe}_{1.05}\text{Te}$.

Цвет под-спектра (Рисунок. 6.4)	HF, кЭ	QS, мм/с	I_1, I_6	I_2, I_5	I_3, I_4	W
Серый	95	0.25	3.0	4.0	1.0	0.31(1)
Зеленый	203	0.46	3.0	1.2	1.0	0.05(1)
Алый	117	0.12	3.0	4.0	1.0	0.46(1)
Красный	162	0.01	3.0	4.0	1.0	0.18(1)

Таблица 6.1. Результаты аппроксимации низкотемпературного мессбауэровского спектра $\text{Fe}_{1.05}\text{Te}$. HF и QS - сверхтонкое поле и квадрупольное расщепление, соответственно. W - относительная парциальная площадь под-спектра. I_i - относительная интенсивность i -ой линии секстета.

Из анализа приведённых выше двух мессбауэровских спектров можно сделать предположение, что в теллуриде железа $\text{Fe}_{1.05}\text{Te}$ существует более чем два неэквивалентных центра железа. Расчёт из первых принципов сверхтонких параметров данной системы возможно позволит пролить свет на данный вопрос.

Расчеты из первых принципов проводились в рамках теории функционала плотности с использованием программы VASP [80], с применением метода проекционных присоединенных волн [43], который является развитием псевдо-

потенциального подхода и использует для описания валентных электронов точные электронные волновые функции вместо набора псевдо-волновых функций. Для учета обменно-корреляционной энергии применялся основанный на обобщенном градиентном приближении функционал GGA-PBEsol [48]. Указанные в скобках валентные электроны ионов Te ($5s^25p^4$), Fe ($3d^64s^2$) рассматривались в явном виде, в то время как оставшиеся электроны атомного остова описывались эффективным потенциалом. Максимальное значение энергии в базисе плоских волн составляло 500 эВ. Использовалась сетка k -точек Монхорста-Пака $4 \times 4 \times 7$. Ранее было показано [99], что корректный расчёт электронных свойств теллурида железа не требует применение приближений подхода $DFT + U$. Были использованы экспериментальные значения кристаллической структуры [A1]. Расчёт значений градиентов электрических полей на позициях ядер ионов железа осуществлялся по методу описанным в работе [44].

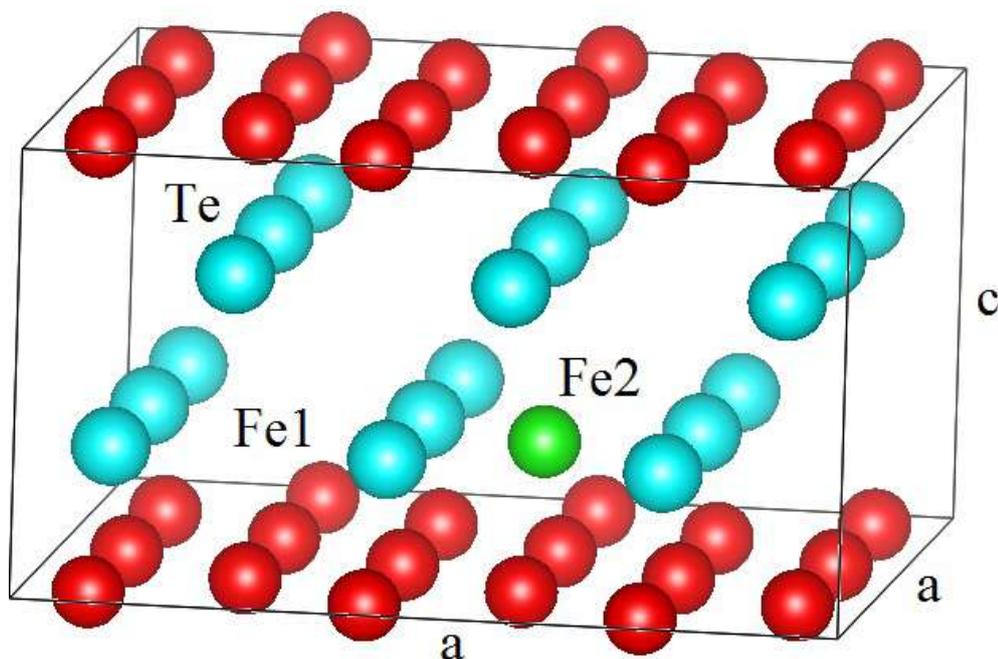


Рис. 6.5. Элементарная ячейка $\text{Fe}_{1.05}\text{Te}$, состоящая из 18 атомов теллура (голубой цвет) и 19 атомов железа, включая атом железа Fe2 в позиции кристаллографической $2c$ (зеленый цвет). Ионы железа Fe1 в позициях $2a$ обозначены красным цветом.

Для описания реальной стехиометрии $\text{Fe}_{1.05}\text{Te}$ в расчёте использовалась $3 \times 3 \times 1$ сверхъячейка, образованная из девяти элементарных ячеек гипотети-

ческого FeTe с нулевым содержанием избыточного железа Fe2 с добавлением в кристаллографическую позицию 2с одной из элементарных ячеек сверхъядчейки одного дополнительного иона железа. В результате чего рассматриваемая $3 \times 3 \times 1$ сверхъядчейка содержала в себе 19 ионов железа и 18 ионов теллура (Рисунок 6.5), что соответствует стехиометрии $\text{Fe}_{1.05(5)}\text{Te}$, что позволяет применять данную модель для расчёта свойств рассматриваемого образца. Кроме того, был проведён дополнительно расчет градиентов электрического поля на атомных ядрах ионов железа гипотетического FeTe с нулевым содержанием избыточного железа Fe2. Несмотря на тот факт, что расчеты теории функционала плотности не учитывают температуры, для большего соответствия нашей модели условиям эксперимента, который проводился при комнатной температуре, мы использовали соответствующие комнатной температуре параметры кристаллической структуры $\text{Fe}_{1.05}\text{Te}$.

Хорошо известно, что при комнатной температуре теллуриды железа являются парамагнетиками. Представленные ранее расчёты из первых принципов $\text{Fe}_{1.125}\text{Te}$ предсказывали значение магнитного момента избыточных ионов железа Fe2 около $2.4 \mu_B$ [99]. Для корректного описания магнитного состояния $\text{Fe}_{1.05}\text{Te}$ расчеты проводились в спин-поляризованном приближении. Было установлено значение магнитного момента на ионах железа Fe2 равное $2.5 \mu_B$, в то время как магнитный момент ионов железа Fe1 был нулевым. После самосогласованного расчета теории функционала плотности магнитный момент избыточного железа Fe2 составил $2.3 \mu_B$, в то время как магнитные моменты остальных ионов железа оставались равными нулю.

Расчёт градиента электрического поля на позиции атомного ядра иона железа гипотетического FeTe с нулевым содержанием избыточного железа Fe2 дал вполне ожидаемое направление главной оси тензора градиента электрического поля параллельное кристаллографической оси с. Рассчитанное значение квадратурного расщепления составило -0.152 мМ/с [A1].

Существенно иные результаты были получены в случае соответствующей

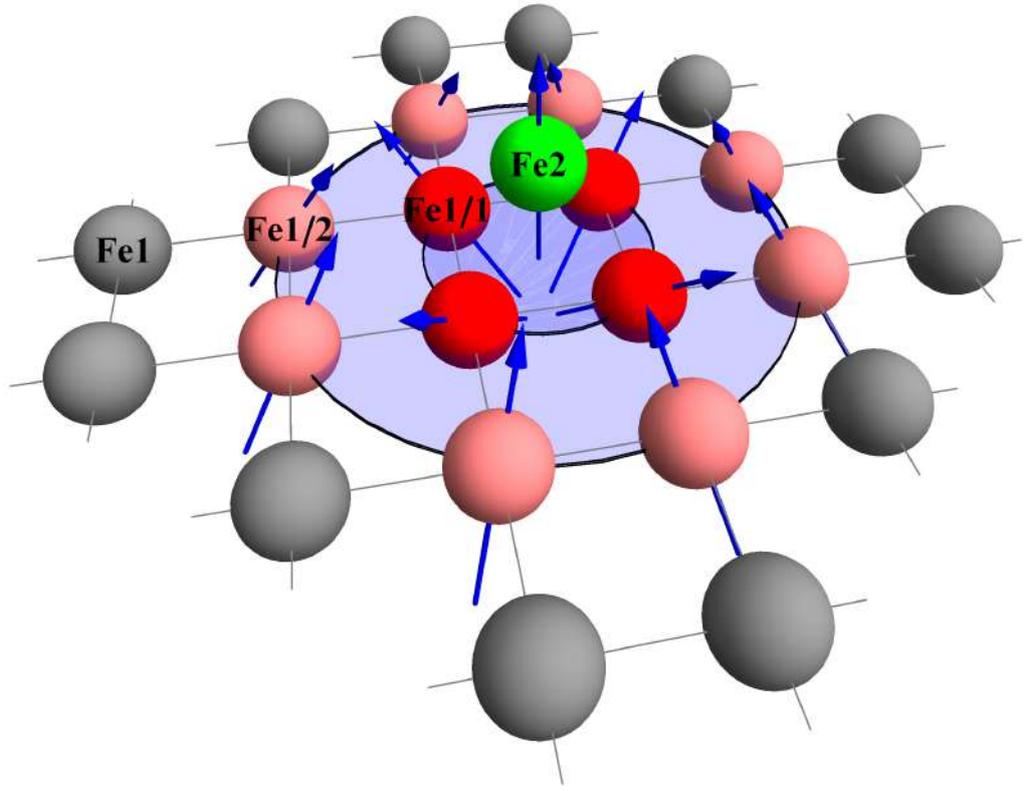


Рис. 6.6. Схематическое изображение групп ионов железа в $\text{Fe}_{1.05}\text{Te}$. Синие стрелки указывают направление главной оси тензора градиента электрического поля на атомном ядре соответствующего иона железа [A1]. Ионы железа групп Fe1/1, Fe1/2 и Fe2 образуют структурный плакет, изображённый полу-прозрачным синим диском, который окружен ионами железа группы Fe1.

$\text{Fe}_{1.05}\text{Te}$ структуры [A1]. Исходя из значений квадрупольных расщеплений и углов α между кристаллографической осью c и главной осью тензора градиента электрического поля, было идентифицировано четыре неэквивалентных группы ионов железа. Первая из них образована только центрами избыточного железа Fe2 и далее в исследовании обозначается как Fe2, и в пересчёте на рассматриваемую сверхъединицу состоит из одного атома. Следующие две группы представляют собой, соответственно, первое ($R=1.91 \text{ \AA}$) и второе ($R=4.27 \text{ \AA}$) ко-

ординационное кольцо ионов железа Fe1 вокруг избыточного иона железа Fe2, и в пересчёте на рассматриваемую сверхъячейку эти группы состоят из четырёх и восьми атомов железа, соответственно (Рисунок 6.5). Далее в исследовании эти центры обозначаются как Fe1/1 и Fe1/2. Остальные ионы железа рассматриваемой сверхъячейки, находящиеся на удалении более 5 Å были отнесены к четвёртой группе, которая далее в исследовании обозначается как Fe1. Рассчитанные сверхтонкие параметры для каждой из групп приведены в Таблице 6.2 (столбец «Расчет»). Стоит отметить, что значения относительных парциальных площадей под-спектров, соответствующих одной из групп ионов железа, вычислялись лишь исходя из соотношения количества ионов железа в каждой группе в пересчёте на рассматриваемую сверхъячейку. И они не обязательно должны быть в полном согласии с полученными из эксперимента, поскольку значения фактора Лэмба-Мессбауэра может заметно отличаться для ионов железа находящихся в разных кристаллографических позициях и отстоящих на разное расстояние от положения избыточного железа Fe2.

		Расчет			Эксперимент			
		$\alpha, ^\circ$	QS, мм/с	W	$\alpha, ^\circ$	QS, мм/с	W	IS, мм/с
Fe _{1.05} Te	Fe2	0	0.18	0.05(1)	0	0.10	0.05(1)	0.14
	Fe1/1	49	0.33	0.21(1)	49	0.49	0.26(1)	0.48
	Fe1/2	33	-0.13	0.42(1)	35	-0.29	0.46(1)	0.47
	Fe1	0	-0.16	0.32(1)	0	-0.17	0.23(1)	0.46
FeTe	Fe1	0	-0.15	1.0	-	-	-	-

Таблица 6.2. Соответствующие атомным ядрам ионов железа групп Fe2, Fe1/1, Fe1/2 и Fe1 в Fe_{1.05}Te значения квадрупольных расщеплений (QS), изомерных сдвигов (IS), относительных парциальных площадей W и углов α между кристаллографической осью *c* и главной осью тензора градиента электрического поля, полученные из расчётов из первых принципов (столбец «Расчет») и результат их уточнения из аппроксимации снятого при комнатной температуре экспериментального мессбауэровского спектра Fe_{1.05}Te (столбец «Эксперимент») [A1].

Примечательно, что значения угла α и квадрупольного расщепления ядерных уровней энергии ядер ионов железа группы Fe1 в системе $\text{Fe}_{1.05}\text{Te}$ примерно равны таковым для ионов железа в гипотетическом FeTe с нулевым содержанием избыточного железа. Можно предположить, что ядра ионов железа этой группы, являющихся по сути третьим координационным кольцом ионов Fe1 вокруг избыточного железа Fe2, почти не испытывает воздействия центров Fe2, в то время как параметры градиентов электрического поля на позициях атомных ядер ионов железа групп Fe1/1 и Fe1/2 заметно изменились и демонстрируют заметное отклонение главной оси тензора градиента электрического поля от кристаллографической оси c кристалла $\text{Fe}_{1.05}\text{Te}$ (Рисунок 6.6) [A1].

Полученные в результате расчётов из первых принципов распределение градиента электрического поля в $\text{Fe}_{1.05}\text{Te}$ вкупе с наблюдением четырёх секстетов в низкотемпературном спектре $\text{Fe}_{1.05}\text{Te}$ делает разумными попытку описания снятого при комнатной температуре мессбауэровского спектра этой системы четырьмя под-спектрами с соответствующими значениями квадрупольных расщеплений, угла α и парциальных площадей.

Необходимо отметить, что расчёты из первых принципов в рамках теории функционала плотности способны определять значения компонент тензора градиента электрического поля и, соответственно, квадрупольного расщепления только полуколичественно [44, 93, 94]. Кроме того, нельзя упускать из внимания тот факт, что расчёты теории функционала плотности проводятся без учёта влияния температуры, в то время как квадрупольное расщепление, кроме прочего, является, по крайней мере, вследствие тепловых колебаний атомов, функцией температуры, что не позволяет ожидать полного согласия между полученными из снятых при комнатной температуре экспериментальных мессбауэровских спектров и вычисленными из первых принципов значениями квадрупольного расщепления, даже если при расчете используются параметры кристаллической решётки и координаты атомов, соответствующих комнатной температуре. Тем не менее, предложенные из расчётов из первых принципов значения сверх-

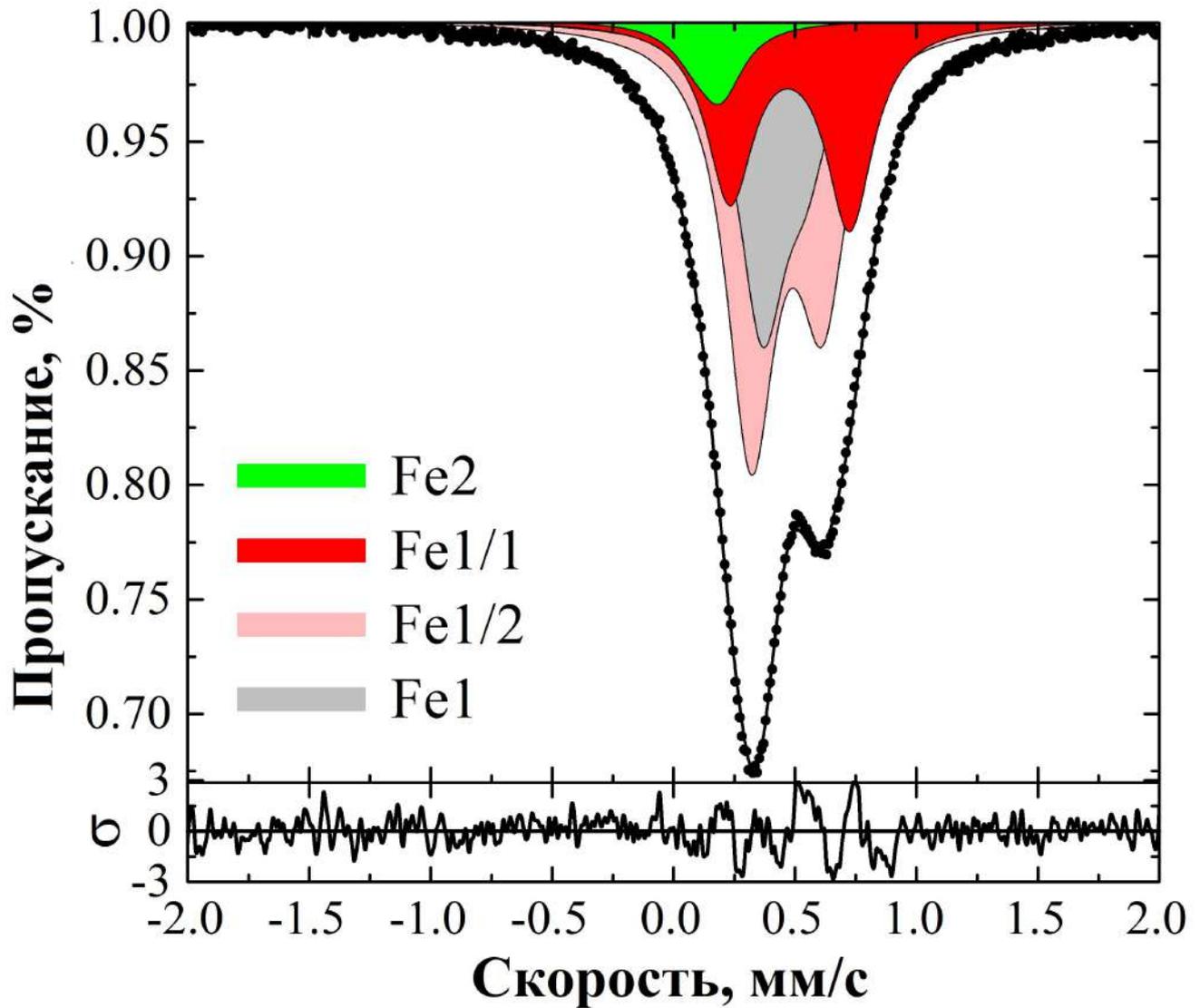


Рис. 6.7. Аппроксимация (черная линия) полученного при комнатной температуре экспериментального мессбауэровского спектра (черные точки) $\text{Fe}_{1.05}\text{Te}$ в рамках предложенной из расчётов из первых принципов модели четырёх центров [A1].

тонких параметров могут быть использованы в качестве стартовых при аппроксимации экспериментального спектра. Начальное значение изомерного сдвига каждого из под-спектров было равно 0.45 мм/с , и было взято из работы [24]. Результат аппроксимации приведён на Рисунке 6.7. Видно хорошее согласие между экспериментальным спектром и предложенной из модели четырех центров формой спектра. Таблица 6.2 (столбец «Эксперимент») содержит сверхтонкие параметры под-спектров групп ионов железа, полученных в результате аппроксимации снятого при комнатной температуре экспериментального мессбауэров-

ского спектра $\text{Fe}_{1.05}\text{Te}$ в рамках предложенной из расчётов из первых принципов модели четырёх центров. Из Таблицы 6.2 можно увидеть, что в результате аппроксимации произошло уточнение значений квадрупольного расщепления и, в меньшей степени, парциальных площадей под-спектров, в то время как значения углов α между кристаллографической осью c и главной осью тензора градиента электрического поля практически не изменились. Как было отмечено выше, несоответствие значений квадрупольных расщеплений вполне ожидаемо и объяснимо. Отклонения же в распределении парциальных площадей может быть признаком неравенства между собой факторов Лэмба-Мессбауэра для ядер ионов железа разных групп. Можно отметить факт, что с увеличением расстояния от избыточного железа Fe_2 спадают соответствующие разным группам ионов железа значения изомерного сдвига. Существенно меньшее значение изомерного сдвига ядерных уровней атомного ядра ионов группы Fe_2 может отражать отличную от ионов других групп валентность избыточного железа Fe_2 . Кроме того, меньшее относительно ионов Fe_1 значение изомерного сдвига для центров избыточного железа Fe_2 сообщалось в работе [24].

Для проверки предложенной модели четырёх центров и полученных из аппроксимации значений сверхтонких параметров, модель была использована для описания снятого при комнатной температуре мессбауэровского спектра того же образца $\text{Fe}_{1.05}\text{Te}$ при значении угла β между кристаллографической осью c образца и направлением γ -излучения равного 47° . Необходимо подчеркнуть, что при описании этого спектра не применялась какая либо новая аппроксимация с изменением сверхтонких параметров. В рамках предложенной модели четырех центров с применением полученных из аппроксимации снятого при нулевом угле β предыдущего спектра $\text{Fe}_{1.05}\text{Te}$ сверхтонких параметров (Таблица 6.2) был построен модельный мессбауэровский спектр с учетом, что угол $\beta=47^\circ$, который потом сравнивался с экспериментальным. Данное сравнение приведено на Рисунке 6.8, из которого можно увидеть хорошее согласие модельного и экспериментального мессбауэровских спектров. Небольшие отклонения могут быть

результатом погрешности измерения угла β в эксперименте и некоторой расходимостью пучка γ -излучения.

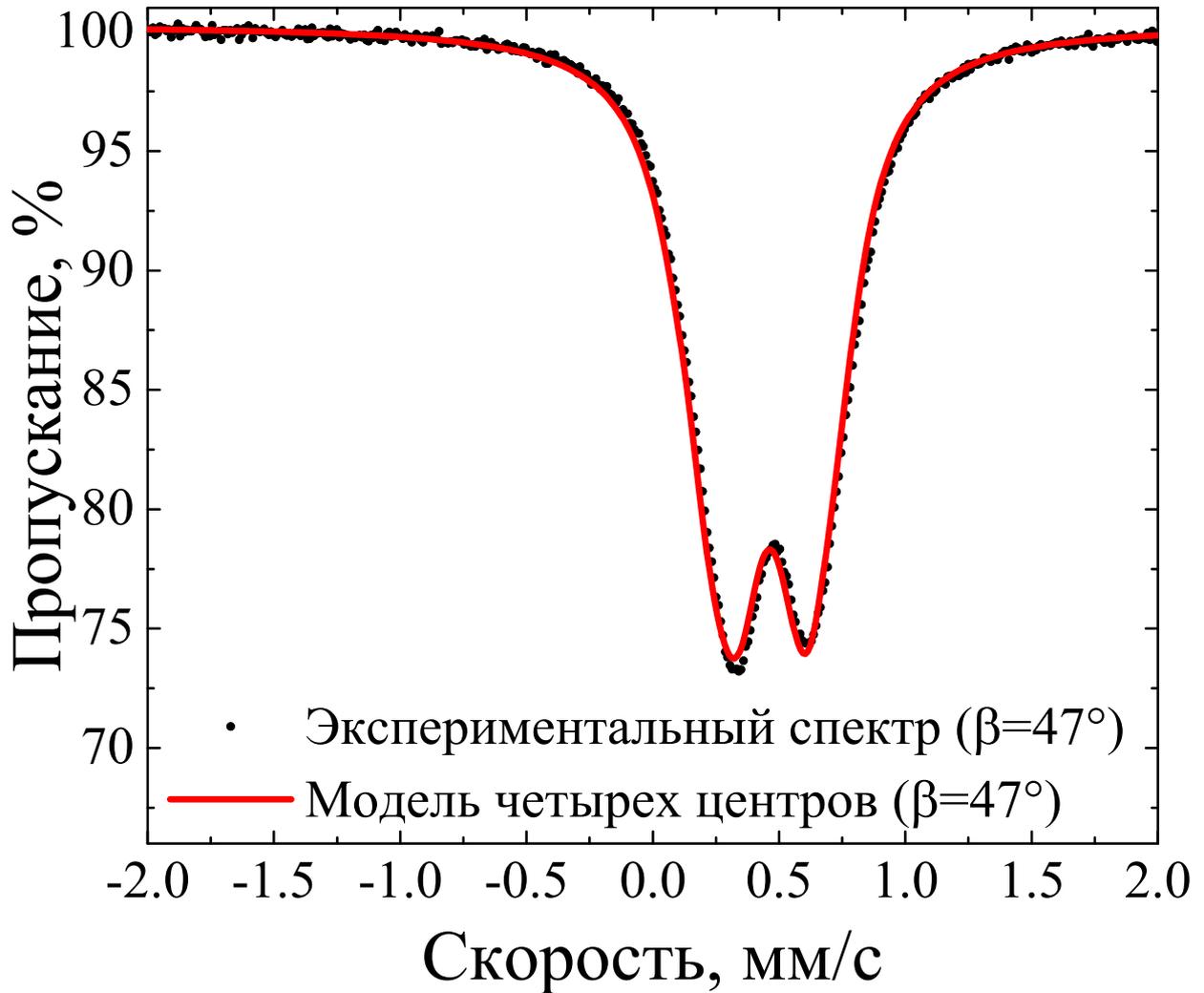


Рис. 6.8. Сравнение полученного в рамках модели четырех центров модельного мессбауэровского спектра (красная линия) $\text{Fe}_{1.05}\text{Te}$ для значения угла $\beta=47^\circ$ с измеренным при комнатной температуре экспериментальным мессбауэровским спектром (черные точки) $\text{Fe}_{1.05}\text{Te}$ при значении угла $\beta=47^\circ$ [A1].

Далее, из предложенной модели четырех центров с применением полученных из аппроксимации снятого при нулевом угле β предыдущего спектра $\text{Fe}_{1.05}\text{Te}$ параметров (Таблица 6.2) путём усреднения по углу β был построен модельный мессбауэровский спектр, соответствующий случаю поликристаллического образца $\text{Fe}_{1.05}\text{Te}$. На Рисунке. 6.9 приведено его сравнение с экспериментальным мессбауэровским спектром, снятым с использованием поглотите-

ля, сделанного из поликристаллического порошка $\text{Fe}_{1.05}\text{Te}$, полученного длительным перемалыванием в течении 12 часов монокристалла $\text{Fe}_{1.05}\text{Te}$. Видно хорошее согласие модельного и экспериментального мессбауэровских спектров, соответствующих поликристаллическим образцам $\text{Fe}_{1.05}\text{Te}$. Небольшие отклонения могут быть результатом изменения концентрации избыточного железа после длительного перемалыванием в течении 12 часов.

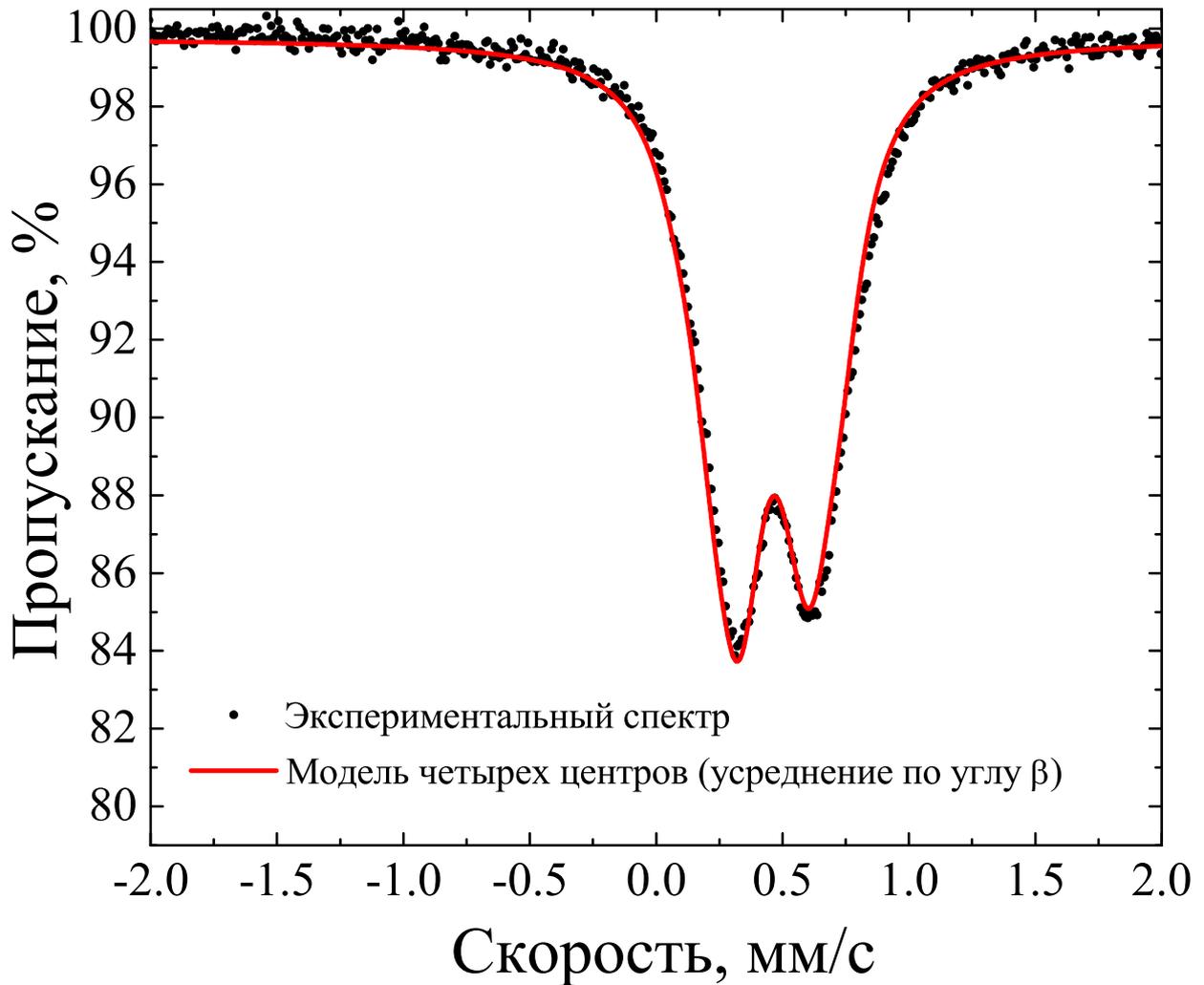


Рис. 6.9. Сравнение полученного в рамках модели четырёх центров путём усреднения по углу β модельного мессбауэровского спектра (красная линия) поликристаллического $\text{Fe}_{1.05}\text{Te}$ с измеренным при комнатной температуре экспериментальным мессбауэровским спектром (черные точки) поликристаллического $\text{Fe}_{1.05}\text{Te}$ [A1].

Можно с уверенностью утверждать, что предложенная по результатам расчётов из первых принципов и количественно уточнённая из сравнения с экс-

периментальными данными модель четырёх центров хорошо описывает мессбауэровские спектры монокристаллических и поликристаллических образцов $\text{Fe}_{1.05}\text{Te}$ [A1]. Это позволяет сделать вывод, что в $\text{Fe}_{1.05}\text{Te}$ ионы железа разделяются на четыре группы, различающиеся по характеристикам градиентов электрического поля на атомных ядрах ионов железа этих групп [A1]. Примечательно, что данный вывод хорошо согласуется с результатами анализа низкотемпературного мессбауэровского спектра $\text{Fe}_{1.05}\text{Te}$. Как описано выше, минимальное число под-спектров, которым удалось удовлетворительно описать низкотемпературный мессбауэровский спектр $\text{Fe}_{1.05}\text{Te}$, было равно четырём. Необходимо отметить, что аппроксимация низкотемпературного спектра не базировалась на модели четырех центров или результатах расчётов из первых принципов, и проводилась без каких либо априорных предположений, кроме выбора формы линий под-спектров секстетам. Для под-спектров аппроксимации низкотемпературного мессбауэровского спектра $\text{Fe}_{1.05}\text{Te}$ были получены следующие в порядке убывания относительные парциальные площади: 0.46, 0.31, 0.18, 0.05. Данный набор находится в хорошем согласии с таковым для групп ионов железа модели четырёх групп: 0.46, 0.32, 0.21, 0.05, что позволяет отнести каждый из полученных из аппроксимации низкотемпературного мессбауэровского спектра $\text{Fe}_{1.05}\text{Te}$ под-спектров к одной из групп ионов железа модели четырех групп, как это сделано в обозначении под-спектров на Рисунке. 6.4. При такой интерпретации, из анализа сверхтонких параметров секстетов (Таблица 6.1) можно сделать вывод, что максимальное значение сверхтонкого поля на ядре достигается в случае ионов железа $\text{Fe}2$, что согласуется с высокими значениями $\approx 2 \mu\text{B}$ магнитного момента, предсказываемого для избыточного железа $\text{Fe}2$ [99]. Значения сверхтонкого поля на ядрах ионов железа остальных групп убывает с увеличением расстояния между ионами этих групп и позицией избыточного железа $\text{Fe}2$, что может указывать, кроме прочего, на уменьшение значений магнитного момента на соответствующих ионах железа. Отклонение от 3:4:1:1:4:3 соотношения интенсивностей линий секстета, соответствующего ионам железа $\text{Fe}2$, мо-

жет являться признаком отклонения от ab -плоскости направления магнитного момента на ионе Fe_2 , в то время как соотношения интенсивностей линий секстетов центров железа Fe_1 соответствует ориентации их магнитных моментов в ab -плоскости кристалла, что согласуется литературными данными [98].

Принимая во внимание сложную структуру низкотемпературного мессбауэровского спектра $Fe_{1.05}Te$, которая не может быть описана в приближении обыкновенного антиферромагнитного упорядочения, в котором при последовательном переходе от одного узла решётки к другому происходит смена направления магнитного момента на противоположное, и прямо следующее из расчётов из первых принципов разделение ионов железа в $Fe_{1.05}Te$ на четыре различные по характеристикам градиентов электрического поля на атомных ядрах ионов железа группы, можно рассуждать о возникновении в $Fe_{1.05}Te$ некоего подобия плакетной структуры, каждый плакет которой образован тремя группами ионов железа Fe_2 , $Fe_1/1$ и $Fe_1/2$, то есть избыточного иона железа Fe_2 и окружающих его первой и второй координационных колец из ионов Fe_1 (Рисунок 6.6). Присутствие ионов избыточного железа Fe_2 даже в количестве нескольких процентов относительно содержания ионов железа Fe_1 приводит к существенному изменению свойств всего образца теллурида железа, что наиболее явно проявляется в экспериментах мессбауэровской спектроскопии. В этом случае центры избыточного железа не могут рассматриваться как локальные точечные дефекты, поскольку они изменяют распределение электрических полей, электронной и спиновой плотности вокруг себя на расстояниях более чем радиус второго координационного кольца ($\approx 5\text{\AA}$). В случае $Fe_{1.05}Te$, 5% концентрация избыточного железа Fe_2 приводит к изменению свойств локального окружения более чем 60% центров железа Fe_1 . Несмотря на тот факт, что все ионы железа Fe_1 находятся в одинаковых кристаллографических позициях $2a$, их локальное окружение сильно зависит от близости к избыточному железу. Структура ионов железа в $Fe_{1.05}Te$ может быть представлена как сетка образованных тремя группами ионов железа Fe_2 , $Fe_1/1$ и $Fe_1/2$ плакетов, в то время как, пространство между

плакетами занято ионами железа группы Fe1 (Рис. 6.6). Таким образом, магнитная микроструктура $\text{Fe}_{1.05}\text{Te}$ в этом случае может быть представлена как сетка магнитных плакетов, которые взаимодействуют между собой через разделяющих плакеты ионы железа группы Fe1, в то время как внутри каждого из плакетов реализуется волна спиновой плотности.

Идея о существовании плакетной магнитной структуры в теллуриде железа не нова. Так в [100] приводится исследование теллурида железа $\text{Fe}_{1.1}\text{Te}$ методами неупругого рассеяния нейтронов. В [100] сообщается о наблюдении магнитных плакетов, образованных четырьмя ближайшими друг к другу ионами железа Fe1. В этой работе отмечалось, что в то время как между собой плакеты взаимодействуют антиферромагнитно, спины ионов железа внутри плакета упорядочены ферромагнитно. То есть, тот факт, что избыточное железо приводит к образованию магнитных плакетов в теллуриде железа, ранее уже наблюдалось экспериментально.

Результаты настоящей работы показывают, что происходит образование не только магнитных, но и структурных плакетов. И такая плакетная структура ионов железа позволяет объяснить наблюдаемые формы линий мессбауэровских спектров снятых при комнатной температуре с применением поликристаллических и монокристаллических образцов $\text{Fe}_{1.05}\text{Te}$ при различных ориентациях относительно направления γ -излучения. В то же время, рассмотрение избыточного железа как обычного локального точечного дефекта приводит к неверным результатам [A1].

Разумно предположить, что гипотеза о возникновении плакетной структуры в $\text{Fe}_{1.05}\text{Te}$ может быть расширена на все соединения ряда Fe_{1+x}Te . Интересным в этом случае представляется рассмотрение использованным для $\text{Fe}_{1.05}\text{Te}$ подходом теллурида железа стехиометрии $\text{Fe}_{1.125}\text{Te}$. В этом случае, концентрация избыточных ионов железа Fe2 такова, что они отстоят друг от друга на расстояние четырёх параметров решётки a . Можно ожидать, что в этом случае плакеты не будут, как в случае $\text{Fe}_{1.05}\text{Te}$, разделены незатронутыми влиянием из-

быточного железа Fe2 ионами Fe1 (Рисунок 6.6), а будут соприкасаться своими границами. Стехиометрия $\text{Fe}_{1.125}\text{Te}$ в этом случае, ожидаемо, является переходной. Так, при концентрациях избыточного железа более 12.5 % должно происходить частичное наложение плакетов друг на друга, и часть ионов железа Fe1 будет испытывать влияние сразу двух и более ионов избыточного железа Fe2, в то время как, в случае меньших концентраций плакетки будут отделены друг от друга незатронутыми влиянием избыточного железа Fe2 ионами Fe1, как и наблюдалось для $\text{Fe}_{1.05}\text{Te}$.

6.2. Мессбауэровская спектроскопия $\text{Fe}_{1.125}\text{Te}$

Снятый при комнатной температуре при нулевом значении угла β между кристаллографической осью c кристаллитов и направлением распространения γ -излучения мессбауэровский спектр монокристаллического $\text{Fe}_{1.125}\text{Te}$ представлен на Рисунке 6.10 [A5]. Он демонстрирует аналогичную мессбауэровским спектрам $\text{Fe}_{1.05}\text{Te}$ асимметричную форму линии. Как было отмечено выше, разумно ожидать, что такая форма линии мессбауэровского спектра является отражением плакетной структуры ионов железа в $\text{Fe}_{1.125}\text{Te}$. Для проверки этой гипотезы, были проведены расчёты градиентов электрического поля на атомных ядрах ионов железа $\text{Fe}_{1.125}\text{Te}$.

Расчеты из первых принципов проводились в рамках теории функционала плотности с использованием программы VASP [80], с применением метода проекционных присоединенных волн [43], который является развитием псевдопотенциального подхода и использует для описания валентных электронов точные электронные волновые функции вместо набора псевдо-волновых функций. Для учета обменно-корреляционной энергии применялся основанный на обобщенном градиентном приближении функционал GGA-PBEsol [48]. Указанные в скобках валентные электроны ионов Te ($5s^25p^4$), Fe ($3d^64s^2$) рассматривались в явном виде, в то время как оставшиеся электроны атомного остова описывались

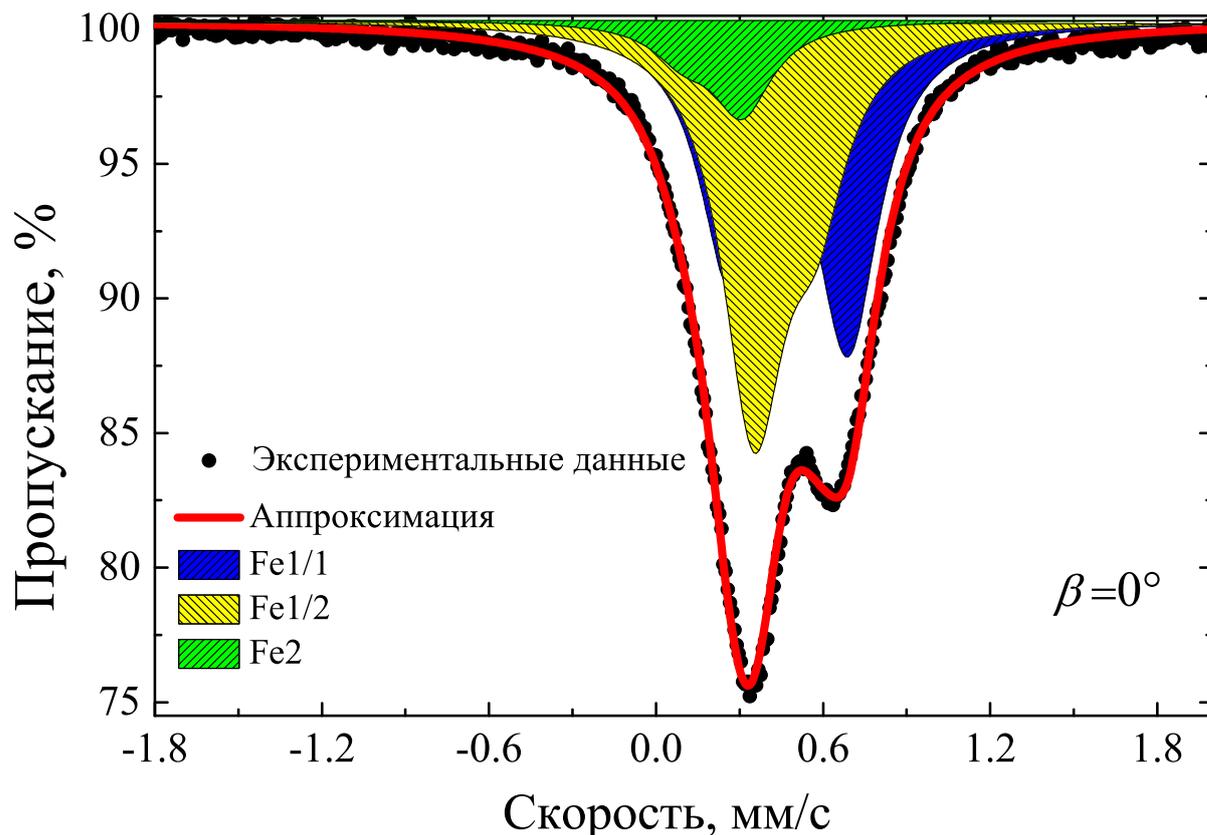


Рис. 6.10. Полученный при комнатной температуре при значении угла $\beta=0^\circ$ мессбауэровский спектр монокристаллического образца $\text{Fe}_{1.125}\text{Te}$ (черные точки) и его аппроксимация в рамках модели плакетной структуры ионов железа (красная линия) [A5].

эффективным потенциалом. Максимальное значение энергии в базисе плоских волн составляло 500 эВ. Использовалась сетка k -точек Монхорста-Пака $9 \times 9 \times 9$. Ранее было показано [99], что корректный расчёт электронных свойств теллурида железа не требует применение приближений подхода $DFT + U$. Были использованы экспериментальные значения кристаллической структуры [A1]. Расчёт значений градиентов электрических полей на позициях ядер ионов железа осуществлялся по методу, предложенному и описанному в работе [44].

Для описания реальной стехиометрии $\text{Fe}_{1.125}\text{Te}$ в расчёте использовалась $2 \times 2 \times 1$ сверхъячейка, образованная из четырёх элементарных ячеек гипотетического FeTe с нулевым содержанием избыточного железа Fe_2 с добавлением в кристаллографическую позицию $2c$ одной из элементарных ячеек сверхъячейки одного дополнительного иона железа. В результате чего рассматриваемая

$2 \times 2 \times 1$ сверхъячейка содержала в себе 9 ионов железа и 8 ионов теллура (Рисунок 6.6), что соответствует стехиометрии $\text{Fe}_{1.125}\text{Te}$. Несмотря на тот факт, что расчёты теории функционала плотности не учитывают температуру, для большего соответствия нашей модели условиям эксперимента, который проводился при комнатной температуре, мы использовали соответствующие комнатной температуре параметры кристаллической структуры $\text{Fe}_{1.05}\text{Te}$.

Хорошо известно, что при комнатной температуре теллуриды железа являются парамагнетиками. Представленные ранее расчёты из первых принципов $\text{Fe}_{1.125}\text{Te}$ предсказывали значение магнитного момента избыточных ионов железа Fe2 около $2.4 \mu_B$ [99]. Для корректного описания магнитного состояния $\text{Fe}_{1.125}\text{Te}$ расчеты проводились в спин-поляризованном приближении. Было установлено значение магнитного момента на ионах железа Fe2 равное $2.5 \mu_B$, в то время как магнитный момент ионов железа Fe1 был нулевым. После самосогласованного расчета теории функционала плотности магнитный момент избыточного железа Fe2 составил $2.3 \mu_B$, в то время как магнитные моменты остальных ионов железа оставались равными нулю.

Было идентифицировано три различные группы ионов железа, отличающиеся между собой характеристиками градиентов электрических полей на атомных ядрах ионов этих групп. Первая из них образована только центрами избыточного железа Fe2 и далее в исследовании обозначается как Fe2. В пересчёте на рассматриваемую сверхъячейку она состоит из одного атома. Следующие две группы представляют собой, соответственно, первое ($R=1.91 \text{ \AA}$) и второе ($R=4.27 \text{ \AA}$) координационное кольцо ионов железа Fe1 вокруг избыточного иона железа Fe2, и в пересчёте на рассматриваемую сверхъячейку обе эти группы состоят из четырёх атомов железа и далее обозначаются как Fe1/1 и Fe1/2, соответственно. Полученные из расчётов сверхтонкие параметры, соответствующие ионам железа каждой из групп мессбауэровских спектров, представлены в Таблице 6.3 в столбце «расчет». Эти параметры были количественно уточнены в результате аппроксимации снятого при комнатной температуре при нулевом

значении угла β между кристаллографической осью c кристаллитов и направлением распространения γ -излучения мессбауэровского спектра монокристаллического $\text{Fe}_{1.125}\text{Te}$ (Рисунок 6.10) тремя под-спектрами, каждый из которых соответствовал одной из групп ионов железа в $\text{Fe}_{1.125}\text{Te}$. Уточнённые сверхтонкие параметры мессбауэровских под-спектров групп ионов железа приведены в Таблице 6.3 в столбце «эксперимент», а результат такой аппроксимации приведён на Рисунок 6.10. Значения квадрупольных расщеплений были несколько уточнены, что вполне ожидаемо, принимая во внимание обсуждавшуюся выше полу-количественную точность результатов расчётов этих величин в рамках теории функционала плотности. Стоит отметить, что для соответствующего ионам избыточного железа Fe2 под-спектра по результатам аппроксимации было получено более высокое, чем следуют из расчётов, значение парциальной площади, что может отражать различие значений факторов Лэмба-Мессбауэра для ионов железа, находящихся в кристаллографических позициях $2a$ и $2c$.

		Расчет			Эксперимент			
		$\alpha, ^\circ$	QS, мм/с	W	$\alpha, ^\circ$	QS, мм/с	W	IS, мм/с
$\text{Fe}_{1.125}\text{Te}$	Fe2	0	0.11(1)	0.11	0	0.23(1)	0.130	0.20
	Fe1/1	49	0.24	0.44(1)	46	0.42	0.435(5)	0.480
	Fe1/2	6	-0.04	0.44(1)	8	-0.22	0.435(5)	0.460

Таблица 6.3. Соответствующие атомным ядрам ионов железа групп Fe2, Fe1/1, Fe1/2 в $\text{Fe}_{1.125}\text{Te}$ значения квадрупольных расщеплений (QS), изомерных сдвигов (IS), относительных парциальных площадей W и углов α между кристаллографической осью c и главной осью тензора градиента электрического поля, полученные из расчётов из первых принципов (столбец «Расчет») и результат их уточнения из аппроксимации снятого при комнатной температуре экспериментального мессбауэровского спектра $\text{Fe}_{1.125}\text{Te}$ (столбец «Эксперимент»).

Видно, что форма мессбауэровского спектра монокристаллического $\text{Fe}_{1.125}\text{Te}$ может быть хорошо описана в рамках модели плакетной структуры ионов железа. Далее, модель плакетной структуры ионов железа и значения уточнённых

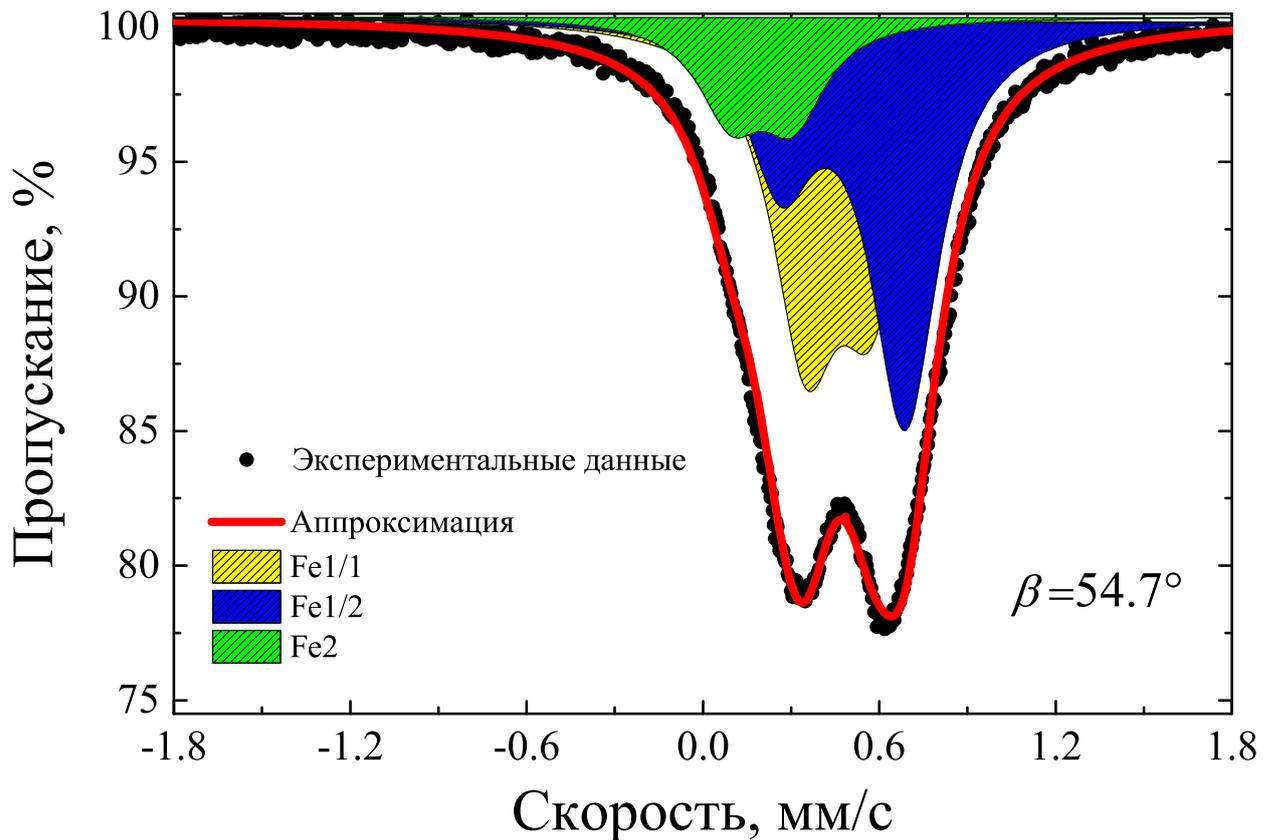


Рис. 6.11. Полученный при комнатной температуре при значении угла $\beta=54.7^\circ$ мессбауэровский спектр монокристаллического образца $\text{Fe}_{1.125}\text{Te}$ (черные точки) в сравнении с модельным спектром (красная линия), построенным в рамках модели плакетной структуры ионов железа для значения угла $\beta=54.7^\circ$ [А5].

сверхтонких параметров под-спектров была использована для описания мессбауэровского спектра монокристаллического образца $\text{Fe}_{1.125}\text{Te}$ снятого при комнатной температуре при значении угла между кристаллографической осью c и направлением распространения γ -излучения $\beta=54.7^\circ$ (Рисунок 6.11). Как это было проделано выше для $\text{Fe}_{1.05}\text{Te}$, происходило сопоставление экспериментального спектра и модельного спектра, полученного с применением представленных в Таблице 6.3 (столбец «Эксперимент») значений сверхтонких параметров под-спектров с учетом значения угла $\beta=54.7^\circ$. Видно отличное согласие между модельным и экспериментальными спектрами (Рисунок 6.10). Можно сделать вывод, что, как и в случае $\text{Fe}_{1.05}\text{Te}$, в $\text{Fe}_{1.125}\text{Te}$ ионы железа образуют плакетную структуру, возникающую в результате влияния избыточного железа на

ионы железа Fe1 в слоях Fe-Te, приводящего к изменению характеристик градиентов электрического поля на атомных ядрах ионов железа. Из-за более высокой концентрации ионов избыточного железа в $\text{Fe}_{1.125}\text{Te}$, чем в $\text{Fe}_{1.05}\text{Te}$, как и предполагалось выше, образованные ионами избыточного железа и первыми двумя координационными кольцами из ионов железа Fe1 плакетки образуют плотную сетку и не разделены между собой ионами железа Fe1, не входящими в плакетки, как это происходит в $\text{Fe}_{1.05}\text{Te}$. Тем не менее, это не является единственным различием плакетной структуры ионов железа в случае $\text{Fe}_{1.05}\text{Te}$ и $\text{Fe}_{1.125}\text{Te}$. Плотная упаковка плакеток приводит к изменению характеристик градиентов электрического поля на атомных ядрах ионов железа, находящихся внутри плакетки. Так, если сравнить значения угла α между кристаллографической осью c кристалла и направлением главной оси тензора градиента электрического поля в случае $\text{Fe}_{1.05}\text{Te}$ и $\text{Fe}_{1.125}\text{Te}$, видно, что в то время, как для ионов железа группы Fe1/1 (первое координационное кольцо) этот угол практически совпадает (48° и 46° , соответственно), для группы Fe1/2 (второе координационное кольцо) наблюдается существенное различие: 35° и 8° , соответственно. Можно предположить, что уменьшение угла возникает вследствие плотной упаковки плакеток. То есть это может быть результатом влияния избыточного железа Fe2 одного плакетки на ионы железа группы Fe1/2, находящиеся на краю соседнего плакетки. Что касается изомерного сдвига, то наблюдается тенденция аналогичная наблюдавшейся в случае $\text{Fe}_{1.05}\text{Te}$: уменьшение значения изомерного сдвига с увеличением расстояния до ионов железа Fe2 и существенно меньшее значение изомерного сдвига ядерных уровней атомного ядра иона железа Fe2, чем в случае ионов групп Fe1/1 и Fe1/2.

Разумно ожидать, что низкотемпературный спектр $\text{Fe}_{1.125}\text{Te}$ будет представлять собой суперпозицию трех секстетов, каждый из которых соответствует одной из трех групп ионов железа: Fe2, Fe1/1 и Fe1/2. На левых частях Рисунков 6.12 и 6.13 приведены, соответственно, снятые при температурах 4.3 К и 35 К мессбауэровские спектры монокристаллического $\text{Fe}_{1.125}\text{Te}$. Оба спектра

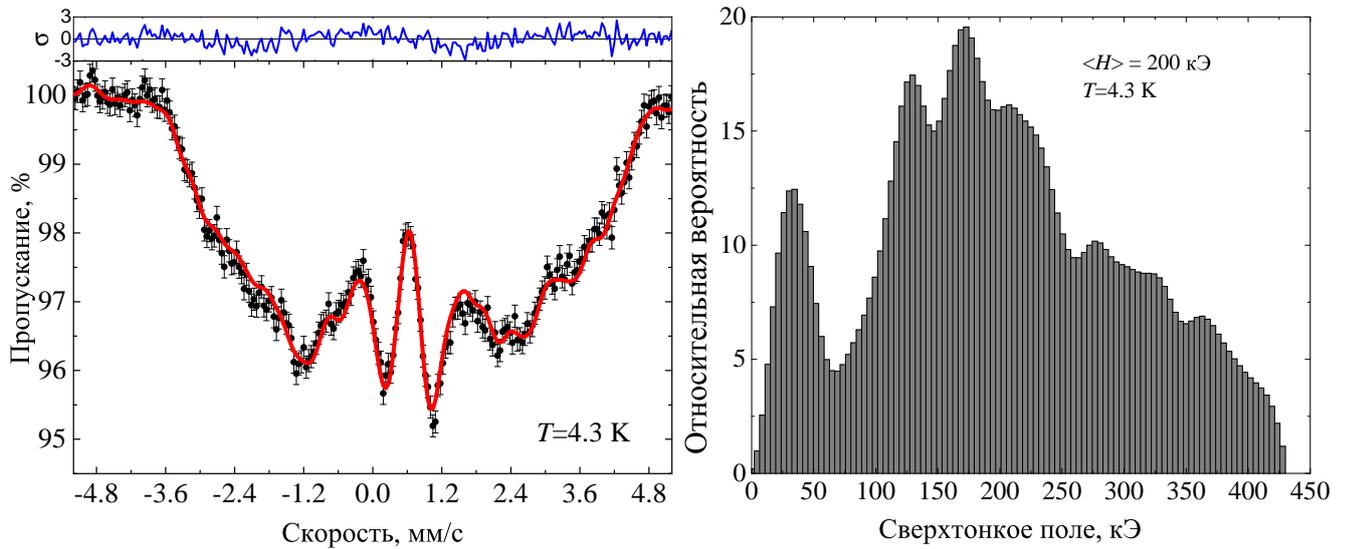


Рис. 6.12. (слева) Снятый при температуре 4.3 К мессбауэровский спектр монокристаллического $\text{Fe}_{1.125}\text{Te}$ (черные точки) и его аппроксимация (красная линия) набором секстетов с распределением сверхтонких полей на ядре. (справа) Использованное при аппроксимации распределение сверхтонкого поля на резонансных ядрах [A5].

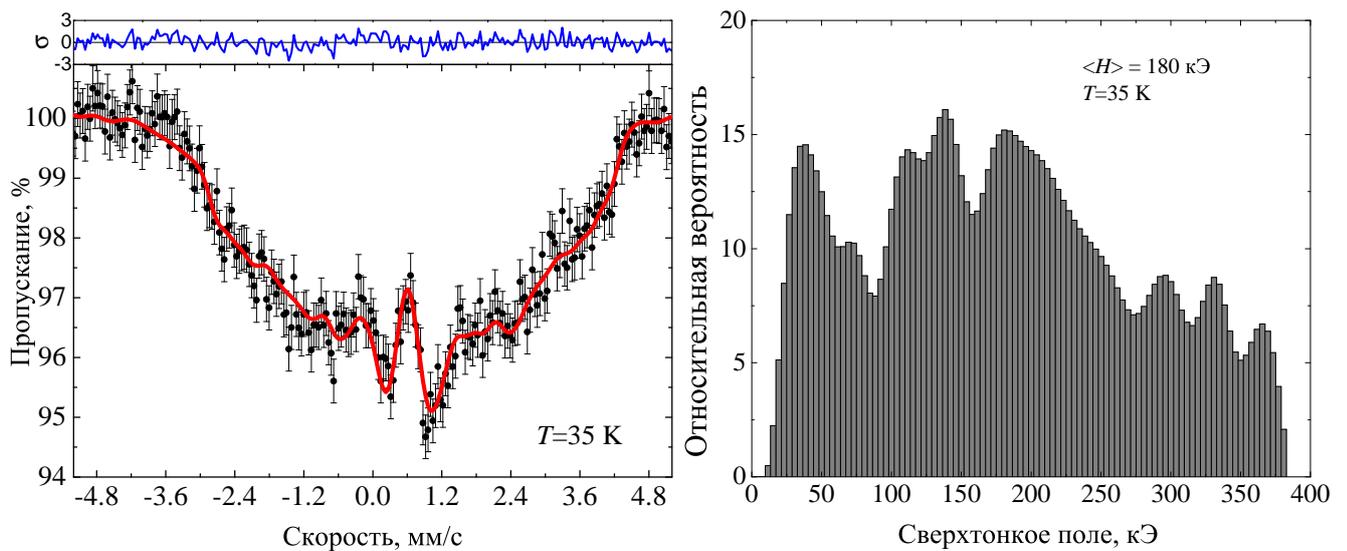


Рис. 6.13. (слева) Снятый при температуре 35 К мессбауэровский спектр монокристаллического $\text{Fe}_{1.125}\text{Te}$ (черные точки) и его аппроксимация (красная линия) набором секстетов с распределением сверхтонких полей на ядре. (справа) Использованное при аппроксимации распределение сверхтонкого поля на резонансных ядрах [A5].

демонстрируют сложную форму, и попытки описания их системой трёх подспектров в рамках модели трех центров не увенчались успехом. Тем не менее, магнитная микроструктура теллурида железа стехиометрии $\text{Fe}_{1.125}\text{Te}$ ранее была хорошо изучена методами дифракции поляризованных нейтронов [101] и

представляет собой лежащую в плоскости ab несоразмерную волну спиновой плотности с периодом около 10-11 периодов элементарной ячейки. Поскольку структурный плакет содержит в себе три неэквивалентных типа ионов железа, а радиус составляет около двух периодов элементарной ячейки, можно ожидать, что низкотемпературные мессбауэровские спектры состоят из около 15-16 секстетов. В настоящей работе, снятые при температурах 4.3 К и 35 К мессбауэровские спектры монокристаллического $\text{Fe}_{1.125}\text{Te}$ были аппроксимированы набором секстетов с распределением значений сверхтонких полей. Соотношение интенсивностей линий секстетов задавалось как 3:4:1:1:4:3, что соответствует ориентации магнитных моментов в плоскости ab . Соответствующие распределения сверхтонких полей изображены на правых частях Рисунков 6.12 и 6.13 для мессбауэровских спектров снятых при температурах 4.3 К и 35 К, соответственно. Средние значения сверхтонкого поля составили 200 кЭ и 180 кЭ при температурах 4.3 К и 35 К, соответственно.

Как предлагалось выше, в случае рассмотрения с точки зрения плакетной структуры упорядочения ионов железа в теллуриде железа Fe_{1+y}Te , стехиометрия $\text{Fe}_{1.125}\text{Te}$ является пограничной между ситуацией, когда плакеты частично накладываются друг на друга, и варианта, когда плакеты разделены друг от друга не входящими в плакеты ионами железа, как это наблюдается в $\text{Fe}_{1.05}\text{Te}$. Примечательно, что стехиометрия $\text{Fe}_{1.125}\text{Te}$ является пограничной и при эволюции с изменением концентрации избыточного железа магнитной микроструктуры теллурида железа [101]. На приведённой в [101] магнитной фазовой диаграмме Fe_{1+y}Te , существует две области: при концентрациях избыточного железа ниже 12.5% в теллуриде железа в области низких температур реализуются различные варианты биколлинеарного антиферромагнитного упорядочения, в то время как, при концентрациях избыточного железа выше 12.5% реализуются спиральные магнитные упорядочения. В случае $\text{Fe}_{1.125}\text{Te}$ наблюдается уже упомянутое выше состояние несоразмерной коллинеарной волны спиновой плотности [101]. Можно заключить, что ранее, из анализа магнитных свойств

теллурида железа, уже делался вывод о фактическом дальнодействии влияния ионов избыточного железа Fe_2 , которое могло приводить к возникновению магнитной плакетной структуры, и существенно изменять свойства всего образца даже при малых концентрациях избыточного железа Fe_2 . Результаты настоящей работы показывают, что эффекты присутствия даже малых концентрации избыточного железа проявляются и при комнатной температуре в экспериментах мессбауэровской спектроскопии. Если в случае концентрации избыточного железа 5 % меняло свойства сверхтонких параметров мессбауэровских спектров около 60 % центров железа в $Fe_{1.05}Te$, то уже при концентрации 12.5 % произошло изменение всех центров железа в образце $Fe_{1.125}Te$ [A5].

6.3. Мессбауэровская спектроскопия $Fe_{0.91+0.09}Te_{0.5}Se_{0.5}$

Следующий рассматриваемый в настоящей работе образец $Fe_{0.91+0.09}Te_{0.5}Se_{0.5}$ не является обычным теллуридом железа, половина ионов теллура заменена в нем ионами селена. Как было отмечено в начале этой главы, реальная стехиометрия образца может быть выражена следующим образом $Fe_{0.91+0.09}Te_{0.5}Se_{0.5}$, то есть, несмотря на тот факт, что на каждый ион селена и теллура приходится по два иона железа, девять процентов ионов железа занимают кристаллографическую позицию $2c$ [A6]. В сравнении с предыдущими образцами, структура этого соединения чрезвычайно сложна. Кроме присутствия избыточных центров железа Fe_2 , которые, как показано выше, существенно меняют свойства локального окружения остальных ионов железа, в этом соединении происходит чередование ионов селена и теллура. Кроме того, с вероятностью около девяти процентов занимаемая ионами железа $Fe1$ кристаллографическая позиция $2a$ окажется не занятой.

Ранее в работе [25] именно этот образец был охарактеризован как сверхпроводник с критической температурой $T_C \approx 13.5$ К. Снятый при комнатной температуре мессбауэровский спектр монокристалла $Fe_{0.91+0.09}Te_{0.5}Se_{0.5}$ представлен

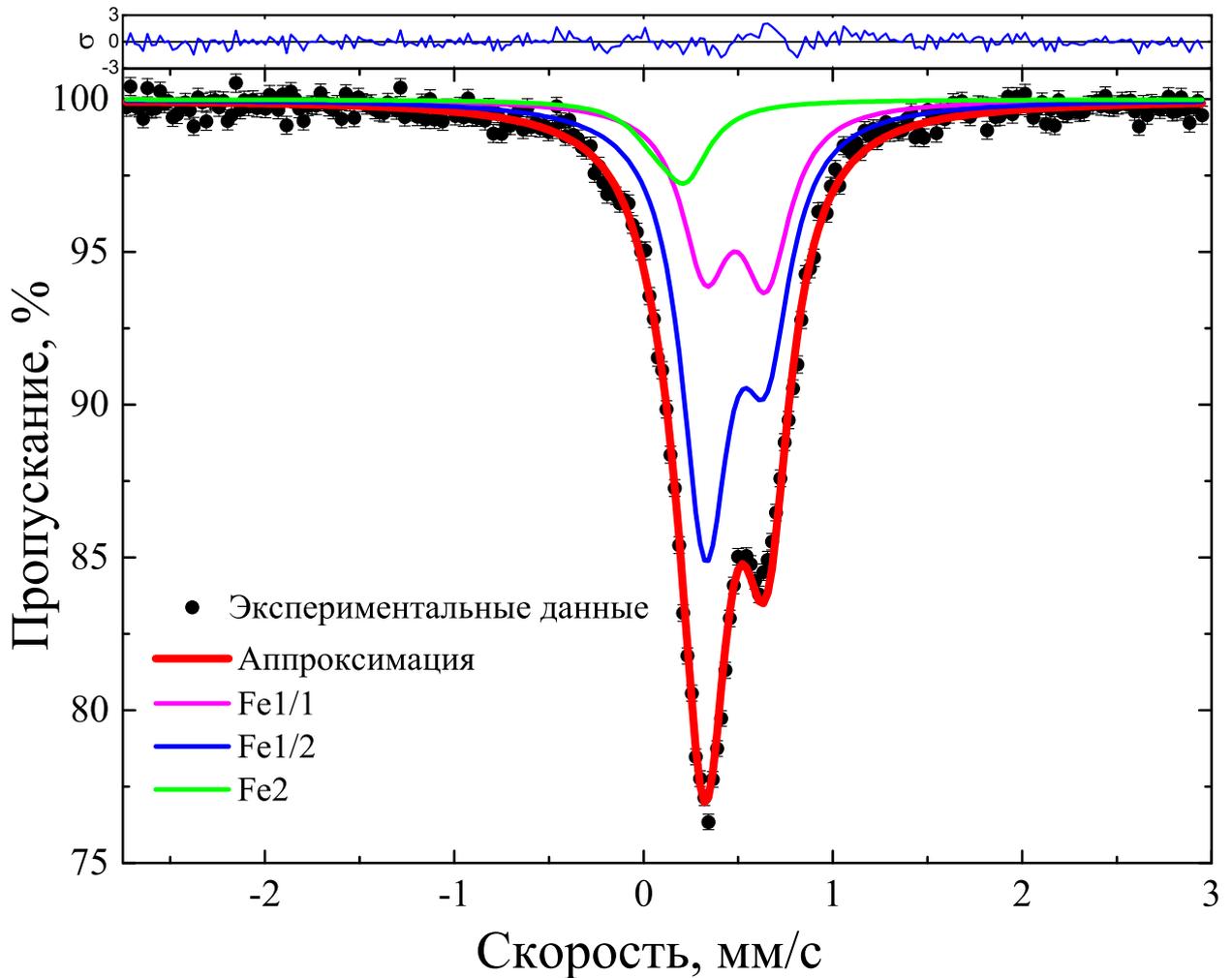


Рис. 6.14. Полученный при комнатной температуре мессбауэровский спектр монокристаллического $\text{Fe}_{0.91+0.09}\text{Te}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ (черные точки) и его аппроксимация в рамках модели плакетной структуры ионов железа (красная линия) [A6].

на Рисунке. 6.14. Он демонстрирует типичную для теллурида железа асимметричную форму линии. Рассчитаем, как это было сделано ранее для $\text{Fe}_{1.05}\text{Te}$ и $\text{Fe}_{1.125}\text{Te}$, сверхтонкие параметры ионов железа в $\text{Fe}_{0.91+0.09}\text{Te}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$.

Расчеты из первых принципов проводились в рамках теории функционала плотности с использованием программы VASP [80], с применением метода проекционных присоединенных волн [43], который является развитием псевдопотенциального подхода и использует для описания валентных электронов точные электронные волновые функции вместо набора псевдо-волновых функций. Для учета обменно-корреляционной энергии применялся основанный на обоб-

щенном градиентном приближение функционал GGA-PBEsol [48]. Указанные в скобках валентные электроны ионов Te ($5s^25p^4$), Fe ($3d^64s^2$) рассматривались в явном виде, в то время как оставшиеся электроны атомного остова описывались эффективным потенциалом. Максимальное значение энергии в базисе плоских волн составляло 500 эВ. Использовалась сетка k -точек Монхорста-Пака $5 \times 5 \times 5$. Ранее было показано [99], что корректный расчёт электронных свойств теллурида железа не требует применение приближений подхода $DFT + U$. Были использованы экспериментальные значения кристаллической структуры [A1]. Расчёт значений градиентов электрических полей на позициях ядер ионов железа осуществлялся по методу, предложенному и описанному в работе [44].

В расчёте использовалась $3 \times 2 \times 1$ сверхъячейка, образованная из шести элементарных ячеек $\text{FeTe}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ с нулевым содержанием избыточного железа Fe2 с добавлением в кристаллографическую позицию $2c$ одной из элементарных ячеек сверхъячейки одного дополнительного иона железа. В результате, рассматриваемая $3 \times 2 \times 1$ сверхъячейка содержала в себе 13 ионов железа и по 6 ионов теллура и селена, что соответствует стехиометрии $\text{Fe}_{1.08}\text{Te}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$. Количественно, использованная сверхъячейка не отражает в полной мере все структурные особенности $\text{Fe}_{0.91+0.09}\text{Te}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$. Так, несколько недооценивается концентрация избыточного железа, что, тем не менее, не приведёт к большой ошибке расчётов сверхтонких параметров, поскольку отклонение этого параметра приводит лишь к недооценки степени разрежённости сетки плакетов. Кроме того, такая модель не учитывает вакансии ионов железа Fe1, более того, она не учитывает возможного беспорядка катионного упорядочения, предположение о котором высказывалось в [25]. Тем не менее, учитывая полу-количественную точность расчётов теории функционала плотности, такая модель может быть использована в качестве первого приближения для анализа сверхтонких параметров системы $\text{Fe}_{0.91+0.09}\text{Te}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$.

Как это было проделано для рассмотренных выше двух других образцов, несмотря на тот факт, что расчеты теории функционала плотности не учиты-

вают температуру, для большего соответствия нашей модели условиям эксперимента, который проводился при комнатной температуре, мы использовали соответствующие комнатной температуре параметры кристаллической структуры.

Для корректного описания магнитного состояния расчёты проводились в спин-поляризованном приближении. Было установлено значение магнитного момента на ионах железа Fe2 равное $2.5 \mu_B$, в то время как магнитный момент ионов железа Fe1 был нулевым. После самосогласованного расчёта теории функционала плотности магнитный момент избыточного железа Fe2 составил $2.5 \mu_B$, в то время как магнитные моменты остальных ионов железа оставались равными нулю.

Было идентифицировано три группы ионов железа, различающихся между собой по характеристикам градиента электрического поля на атомных ядрах. Как и в двух вышеописанных случаях $Fe_{1.125}Te$ и $Fe_{1.05}Te$, они были обозначены как Fe2, Fe1/1 и Fe1/2. Первая из них состоит только из ионов избыточного железа, вторая представляет собой ионы железа Fe1, образующие первое координационное кольцо вокруг Fe2. Остальные же ионы железа отнесены в группу Fe1/2. Рассчитанные значения сверхтонких параметров представлены в Таблице 6.4 (столбец «Расчет»).

Полученные из расчётов значения уточнялись в результате аппроксимации снятого при комнатной температуре мессбауэровского спектра монокристаллического $Fe_{0.91+0.09}Te_{0.5}Se_{0.5}$. Результат аппроксимации приведен на Рисунке 6.14. Видно, что модель способна удовлетворительно описать экспериментальный спектр. Уточнённые в результате аппроксимации значения сверхтонких параметров под-спектров, соответствующие ионам железа каждой из групп, приведены в Таблице 6.4 (столбец «Эксперимент»). Видно, что, в то время как значения угла α между главной осью тензора градиента электрического поля и кристаллографической осью c практически не изменились, значения квадрупольного расщепления были уточнены в значительной мере, тем не менее примерно со-

$\text{Fe}_{0.91+0.09}\text{Te}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$	Расчёт			Эксперимент			
	$\alpha, ^\circ$	QS, мм/с	W	$\alpha, ^\circ$	QS, мм/с	W	IS, мм/с
Fe2	0	0.18	0.08(1)	0	0.08	0.09(1)	0.14
Fe1/1	49	0.39	0.31(1)	48	0.16	0.30(1)	0.49
Fe1/2	35	-0.46	0.61(1)	36	-0.16	0.61(1)	0.48

Таблица 6.4. Соответствующие атомным ядрам ионов железа групп Fe2, Fe1/1, Fe1/2 в $\text{Fe}_{0.91+0.09}\text{Te}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ значения квадрупольных расщеплений (QS), изомерных сдвигов (IS), относительных парциальных площадей W и углов α между кристаллографической осью c и главной осью тензора градиента электрического поля, полученные из расчётов из первых принципов (столбец «Расчет») и результат их уточнения из аппроксимации снятого при комнатной температуре экспериментального мессбауэровского спектра $\text{Fe}_{0.91+0.09}\text{Te}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ (столбец «Эксперимент»).

хранилось соотношение между соответствующими разным группам значениями. Примечательно, что углы α групп ионов железа в $\text{Fe}_{0.91+0.09}\text{Te}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ практически идентичными таковым для групп в $\text{Fe}_{1.05}\text{Te}$, что может указывать, что внутренняя структура плакетов ионов железа сохраняется. Кроме того, значения квадрупольных расщеплений в случае ионов железа групп Fe1/1 и Fe1/2 $\text{Fe}_{0.91+0.09}\text{Te}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ равны по модулю и отличаются только знаком. Похожее наблюдается и для аналогичных групп ионов железа в случае $\text{Fe}_{1.05}\text{Te}$, так значения квадрупольных расщеплений отличаются по знаку, тем не менее, их модули отличаются на 40 %, что может быть следствием более плотной упаковки плакетов в $\text{Fe}_{0.91+0.09}\text{Te}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$. Можно сделать предположение, что в случае малой плотности упаковки плакетов, которые достигаются при значениях концентрации избыточного железа Fe2 менее 12.5 %, углы α между кристаллографической осью c и главной осью тензора градиента электрического поля на атомном ядре ионов железа сохраняются.

Примечательно, что ранее отклонения от кристаллографической оси c направления главной оси тензора градиента электрического поля на атомных ядрах ионов железа в $\text{FeTe}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ наблюдались экспериментально [6]. Хотя в

работе [6] оставлено за рамками какая доля ионов железа занимает кристаллографическую позицию $2c$, нулевая концентрация центров Fe_2 маловероятна ввиду сильной тенденции их образования в теллуриде железа. Тем не менее, учитывая, что в образце половина ионов теллура заменена на ионы селена, разумно предполагать, что она не превышает десяти процентов. Используемый в работе [6] поглотитель изготавливался из перемолотых в инертной атмосфере кристаллов $FeTe_{0.5}Se_{0.5}$. Однако подчёркивалось, что образец имел выраженную текстуру упаковки кристаллитов, которая подтверждалась завышенными значениями интенсивностей рефлексов ряда $(00l)$ рентгеновской дифрактограммы, полученной для использованного при создании поглотителя поликристалла $FeTe_{0.5}Se_{0.5}$. То есть, значительная доля кристаллитов имела параллельную к нормали образца ориентацию кристаллографической оси c . Тот факт, что остальные кристаллиты были равновероятно ориентированы в разные стороны, не является препятствием при исследовании асимметрии мессбауэровской линии, поскольку их вклад в спектр представляет собой симметричный дублет, который не оказывает влияния на соотношение компонент дублета ориентированных кристаллитов. При анализе угловых зависимостей снятых при комнатной температуре мессбауэровских спектров $FeTe_{0.5}Se_{0.5}$ в работе [6] было установлено, что направление главной оси тензора градиента электрического поля на атомных ядрах ионов железа отклонено от направления распространения γ -излучения на угол, значение которого было оценено как лежащее в диапазоне от 30° до 45° . Принимая во внимание текстуру образца, это означало, что направление главной оси тензора градиента электрического поля на атомных ядрах ионов железа отклонено от кристаллографической оси c на этот угол. В работе [6] данный результат связывался с кристаллической текстурой образца. Однако, из представленных в настоящей работе результатов можно сделать вывод, что это является проявлением влияния избыточного железа Fe_2 и отражает плакетную структуру ионов железа в образцах теллурида железа и $FeTe_{0.5}Se_{0.5}$. Действительно, если посмотреть на значения углов α групп ионов железа в

$\text{Fe}_{1.05}\text{Te}$ и $\text{Fe}_{0.91+0.09}\text{Te}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ (Таблицы 6.2 и 6.4, соответственно), видно, что, соответственно, у 60 % и 90 % процентов ионов железа в этих соединениях главная ось тензора градиента электрического поля на атомных ядрах этих ионов отклонена от кристаллографической оси c на углы 35° и 48° , которые по своим значениям близки границам диапазона угла отклонения главной оси тензора градиента электрического поля от нормали к образцу, представленного в [6].

Анализ мессбауэровских спектров этих соединений в приближении, что спектр образован лишь одним дублетом, неизбежно дал бы значение отклонения направления главной оси тензора градиента электрического поля от нормали к образцу (параллельной кристаллографической оси c) в диапазоне углов 35° и 48° , поскольку под-спектры с такими углами α составляют большую часть площади мессбауэровского спектра.

Исходя из результатов настоящей работы, можно сделать вывод, что наблюдавшееся в [6] отклонение направления главной оси тензора градиента электрического поля на атомных ядрах ионов железа от кристаллографической оси c является следствием не кристаллической текстуры, а «текстуры» направления главных осей тензора градиента электрического поля, которое возникает вследствие присутствия в структуре ионов избыточного железа Fe_2 . Последнее утверждение ни в коем случае не преследует цель умалить результаты работы [6]. Наоборот, полученные независимо и задолго до настоящего исследования результаты работы [6] являются дополнительным экспериментальным подтверждением результатов настоящей работы.

Снятый при температуре 5 К мессбауэровский спектр монокристаллического $\text{Fe}_{0.91+0.09}\text{Te}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ представлен на Рисунке 6.15. Спектр демонстрирует сложную форму линии, которая, очевидно, не является суммой нескольких дублетов или синглетов. Спектр имеет качественное сходство с низкотемпературным спектром образца $\text{Fe}_{1.125}$. Разумно будет предположить, что снятый при температуре 5 К мессбауэровский спектр монокристаллического $\text{Fe}_{0.91+0.09}\text{Te}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ является суммой нескольких секстетов. Однако, как отмечалось выше, рассмат-

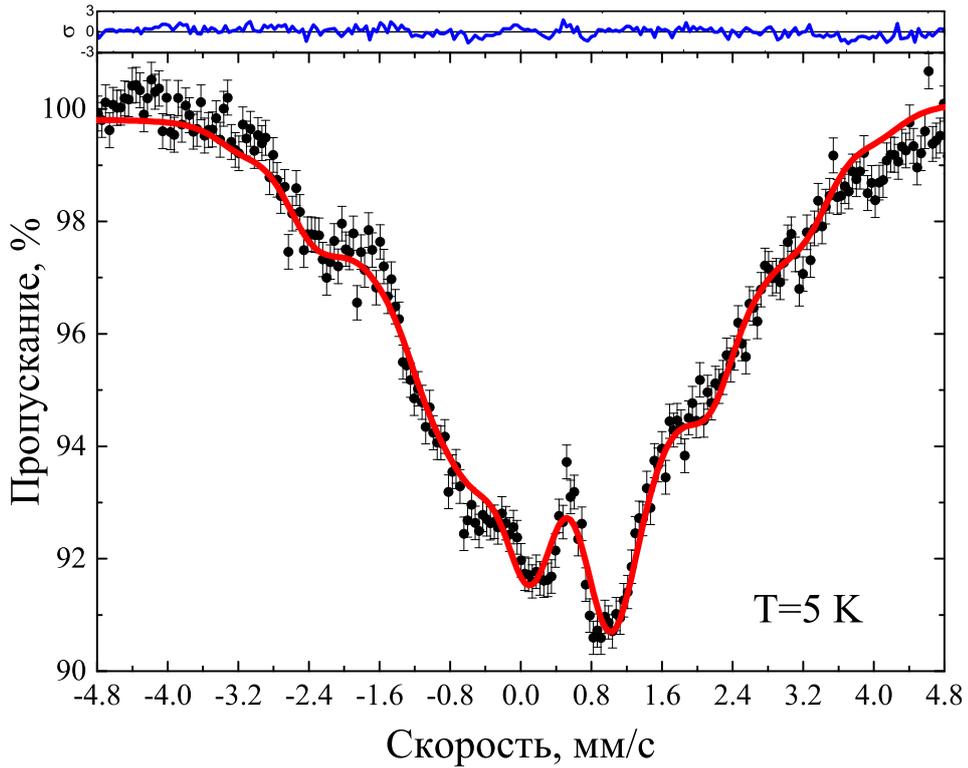


Рис. 6.15. Снятый при температуре 5 К мессбауэровский спектр монокристаллического $\text{Fe}_{0.91+0.09}\text{Te}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ (черные точки) и его аппроксимация (красная линия) набором секстетов с распределением сверхтонкого поля, представленным на Рисунке. 6.16 [А6].

риваемый образец $\text{Fe}_{0.91+0.09}\text{Te}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ ранее в работе [25] был охарактеризован как сверхпроводник, и не было зафиксировано какого-либо магнитного упорядочения. Тем не менее, для соединений ряда $\text{Fe}_{1+\delta}\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$ предсказываются ферромагнитные и антиферромагнитные корреляции соседних спинов [102]. В [102] было предложено, что это может приводить к сосуществованию и взаимной конкуренции между состоянием волны спиновой плотности и сверхпроводимости в соединениях ряда $\text{Fe}_{1+\delta}\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$. Отмечалось, что большой уровень замещения ионов теллура ионами селена приводит к сверхпроводимости и подавлению магнитного упорядочения, в то время как ионы избыточного железа Fe^{2+} напротив подавляют сверхпроводимость и усиливают магнитный порядок [102]. Принимая это во внимание и учитывая значительную концентрацию избыточного железа Fe^{2+} в $\text{Fe}_{0.91+0.09}\text{Te}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$, разумно предположить, что низкотемпературный мессбауэровский спектр этого соединения является суперпозицией

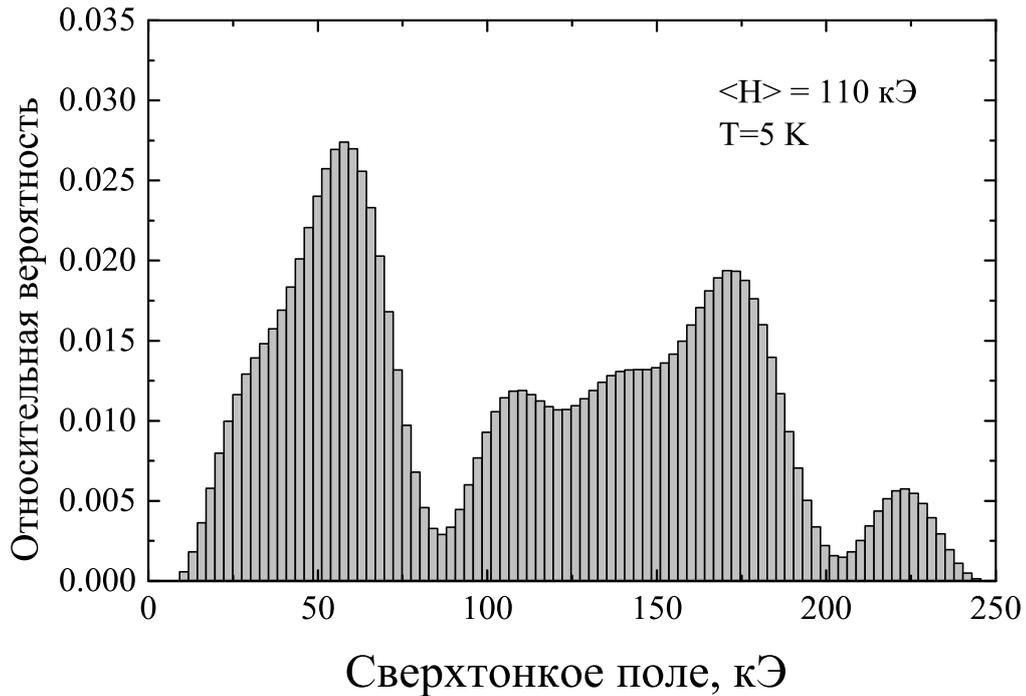


Рис. 6.16. Использованное при аппроксимации (Рисунок 6.15) распределение сверхтонкого поля на резонансных ядрах [A6].

нескольких секстетов. Низкотемпературный спектр не удалось описать суммой трех секстетов, каждый из которых соответствует группам ионов железа Fe2, Fe1/1, Fe1/2. Снятый при температуре 5 К мессбауэровский спектр монокристаллического $\text{Fe}_{0.91+0.09}\text{Te}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ был аппроксимирован набором секстетов с распределением значений сверхтонкого поля на резонансных ядрах. Результат аппроксимации представлен на Рисунке 6.15, распределение сверхтонкого поля представлено на Рисунке 6.16. Интенсивности линий секстетов соотносятся как 3:4:1:1:4:1, что соответствует ориентации магнитных моментов в плоскости ab . Из Рисунка. 6.16 видно, что распределение сверхтонких полей демонстрирует три отдельные области с границами 0-70 кЭ, 70-200 кЭ и 200-250 кЭ, что может являться отражением плакетной структуры ионов железа в $\text{Fe}_{0.91+0.09}\text{Te}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$. Разумно предположить, что неидеальная упорядоченность ионов Se и Te, значительная концентрация вакансий ионов железа Fe1 и дефекты кристаллической структуры дополнительно усложняют магнитный порядок в $\text{Fe}_{0.91+0.09}\text{Te}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$, и в случае идеального монокристаллического $\text{Fe}_{1.1}\text{Te}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ снятый при темпе-

ратуре 5 К мессбауэровский спектр представлял бы собой композицию из трех секстетов, аналогично тому, как это наблюдалось для $\text{Fe}_{1.05}\text{Te}$ [A1]. Среднее значение сверхтонкого поля на резонансных ядрах $\langle H \rangle = 110$ кЭ совпадает с таковым для $\text{Fe}_{1.1}\text{Te}$ (116 кЭ) [103].

Форма низкотемпературного спектра, явно указывающего на ненулевые значения сверхтонких полей на ядрах ионов железа в $\text{Fe}_{0.91+0.09}\text{Te}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ может рассматриваться как свидетельство установления магнитного порядка или существования магнитных корреляций спинов ионов железа. Учитывая, что ранее, в рассматриваемом в настоящей работе образце $\text{Fe}_{0.91+0.09}\text{Te}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ наблюдалась сверхпроводимость, можно сделать предположение о сосуществовании в данной системе слабого магнитного порядка, подобного состоянию волны спиновой плотности, и сверхпроводимости [25]. Ранее, сосуществование дальнего магнитного порядка и сверхпроводимости неоднократно наблюдалось [104–106], и этот результат является вполне ожидаемым.

6.4. Выводы

При комнатной и гелиевых температурах получены мессбауэровские спектры монокристаллов $\text{Fe}_{1.05}\text{Te}$, $\text{Fe}_{1.125}\text{Te}$ и $\text{Fe}_{0.91+0.09}\text{Te}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ и одного поликристаллического $\text{Fe}_{1.05}\text{Te}$. Проведены расчёты из первых принципов характеристик градиентов электрических полей на ядрах ионов железа этих соединений и гипотетического FeTe с нулевой концентрацией избыточного железа. Из анализа результатов расчётов сделан вывод, что избыточные ионы железа существенно изменяют характеристики градиентов электрических полей на ядрах ионов железа. Это приводит к подразделению ионов железа на несколько групп, что может рассматриваться как образование плакетной структуры ионов железа в этих соединениях. Показано, что асимметричная форма мессбауэровских спектров монокристаллов $\text{Fe}_{1.05}\text{Te}$, $\text{Fe}_{1.125}\text{Te}$ и $\text{Fe}_{0.91+0.09}\text{Te}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ является следствием плакетной структуры ионов железа в этих соединениях. Построенные в рам-

ках модели плакетной структуры модельные мессабуэровские спектры $\text{Fe}_{1.05}\text{Te}$, $\text{Fe}_{1.125}\text{Te}$ и $\text{Fe}_{0.91+0.09}\text{Te}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ хорошо воспроизводят снятые при комнатной температуре экспериментальные мессабуэровские спектры поликристаллического $\text{Fe}_{1.05}\text{Te}$ и монокристаллов $\text{Fe}_{1.05}\text{Te}$, $\text{Fe}_{1.125}\text{Te}$ и $\text{Fe}_{0.91+0.09}\text{Te}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ при разных ориентациях образцов относительно распространения γ -излучения, что указывает на правдоподобность модели. Предложенная модель плакетной структуры ионов железа в $\text{Fe}_{1.05}\text{Te}$, $\text{Fe}_{1.125}\text{Te}$ и $\text{Fe}_{0.91+0.09}\text{Te}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ хорошо согласуется с полученными ранее экспериментальными результатами работы [6]. Можно подытожить, что находящиеся между слоями Fe-Te/Se избыточные иона железа Fe2 в соединениях ряда $\text{Fe}_{1+\delta}\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$ не могут рассматриваться как локальные точечные дефекты и оказывают влияние на значительную долю ионов железа в соединении, например, $\approx 60\%$ при концентрации избыточного железа $\approx 5\%$ и $\approx 100\%$ при концентрациях выше 10% , изменяя характеристики распределения электрических полей, электронную и спиновые плотности.

Как было отмечено в введении, теоретические расчёты предсказывают, что теллурид железа может потенциально являться сверхпроводником с критической температурой выше чем у родственного ему селениде железа [2]. Тем не менее, пока сверхпроводимость в теллуриде железа не наблюдалась. Присутствие избыточного железа Fe2 в структуре теллурида железа может быть одним из факторов подавления сверхпроводимости в нем. Так, в предсказывающем сверхпроводимость FeTe теоретическом исследовании работы [2] рассматривался теллурид железа с нулевой концентрацией избыточного железа. В то время как в работе [99] было показано, что в $\text{Fe}_{1.125}\text{Te}$ ионы избыточного железа Fe2 обладают магнитным моментом $\approx 2.5 \mu_B$ и приводят к образованию волны спиновой плотности на ионах железа в слоях Fe-Te, что может приводить к разрушению куперовских пар [99]. В работе [102] отмечалось, что в случае соединений ряда $\text{Fe}_{1+\delta}\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$ ионы избыточного железа Fe2 подавляют сверхпроводимость. Разумно предположить, что в случае экспериментального получения теллурида железа с нулевой концентрацией избыточного железа, он будет являться сверх-

проводником с критической температурой превосходящей таковую у селенида железа. Как было отмечено в введении, недавно был предложен способ доведения до нуля концентрации избыточного железа Fe_2 в родственном теллуриду железа соединения FeCuTe_2 ($\text{Fe}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Te}$) с помощью интеркалирования ионов калия в пространство между слоями $\text{Fe}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Te}$ [26]. Можно ожидать, что применение данного подхода к теллуриду железа позволит получить теллурид железа с нулевой концентрацией избыточного железа, что позволит пронаблюдать сверхпроводимость в FeTe . В свою очередь исследования полученных образцов методами мессбауэровской спектроскопии в рамках использованного в настоящей работе подхода могут быть использованы для изучения распределения по кристаллографическим позициям ионов железа и точного контроля стехиометрии.

Заключение

Основные результаты и выводы настоящей диссертации могут быть сформулированы следующим образом:

- Из первых принципов в рамках теории функционала плотности рассчитаны как функции частоты колебаний полные и парциальные плотности фононных состояний соединения RbFeSe_2 . Рассчитанные плотности фононных состояний проверялись и уточнялись с применением результатов экспериментов по мессбауэровской спектроскопии и ИК-спектроскопии. Проанализированы колебательные свойства этого соединения. Рассчитан фононный вклад в теплоемкость RbFeSe_2 .
- Как разница экспериментально измеренной полной теплоёмкости и фононного вклада в теплоёмкость была определена температурная зависимость магнитного вклада в теплоёмкость RbFeSe_2 . Получена энтропия магнитной подсистемы RbFeSe_2 . Исходя из значения магнитной энтропии определено спиновое состояние ионов железа в RbFeSe_2 - $S=3/2$.
- Проведены расчёты из первых принципов характеристик градиентов электрических полей на ядрах ионов железа соединений $\text{Fe}_{1.05}\text{Te}$, $\text{Fe}_{1.125}\text{Te}$ и $\text{Fe}_{0.91}^{2a}\text{Fe}_{0.09}^{2c}\text{Te}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ (факторы заполнения кристаллографических позиций $2a$ и $2c$ равны, соответственно, 0.91 и 0.09). Показано, что содержание избыточного железа Fe_2 существенным образом изменяет градиенты электрических полей на ядрах ионов железа этих соединений, что приводит к подразделению ионов железа в этих соединениях на несколько групп, что может рассматриваться как формирование плакетной структуры.
- С применением предложенных из анализа результатов расчётов из первых принципов моделей объяснена структура экспериментальных мессбауэровских спектров монокристаллов $\text{Fe}_{1.05}\text{Te}$, $\text{Fe}_{1.125}\text{Te}$ и $\text{FeTe}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$, получен-

ных при разных ориентациях образца относительно направления распространения γ -излучения.

- Показано, что при гелиевых температурах в $\text{Fe}_{1.05}\text{Te}$ существует четыре магнитно неэквивалентных центров ионов железа, что может рассматриваться как соразмерная волна спиновой плотности. Магнитное состояние $\text{Fe}_{1.125}\text{Te}$ охарактеризовано как несоразмерная волна спиновой плотности, что согласуется с представленными ранее результатами исследований данной системы методами дифракции поляризованных нейтронов [101]. Показано, что в $\text{Fe}_{0.91}^{2a}\text{Fe}_{0.09}^{2c}\text{Te}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ (факторы заполнения кристаллографических позиций $2a$ и $2c$ равны, соответственно, 0.91 и 0.09) сосуществуют сверхпроводимость и ближний магнитный порядок.
- Находящиеся между слоями Fe-Te/Se избыточные ионы железа Fe²⁺ в соединениях ряда $\text{Fe}_{1+y}\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$ не могут рассматриваться как локальные дефекты. Они оказывают влияние на значительную долю ионов железа в соединении, например, $\approx 60\%$ при концентрации избыточного железа $\approx 5\%$ и $\approx 100\%$ при концентрациях выше 10%, изменяя характеристики распределения электрических полей, электронную и спиновые плотности.

Автор выражает **глубокую благодарность**

- своему научному руководителю **Дмитрию Альбертовичу Таюрскому** за внимание к работе, научное руководство и поддержку;
- своему научному консультанту **Фариту Габдулхаковичу Вагизову** за научное консультирование и помощь в проведении экспериментов по мессбауэровской спектроскопии;
- **Владимиру Цуркану** за предоставление монокристаллов всех рассматриваемых в настоящей работе образцов, помощь в проведении измерений проводимости монокристаллов RbFeSe_2 и плодотворные обсуждения полученных результатов;
- **Ленару Рафгатовичу Тагирову** и **Юрию Вячеславовичу Лысогорскому** за сотрудничество при решении поставленных в диссертации задач;
- **Роману Валерьевичу Юсупову**, **Мухамедшину Иреку Рафкатовичу**, **Zakir Seidov**, **Hans-Albrecht Krug von Nidda** и **Alois Loidl** за плодотворные обсуждения полученных результатов;
- **Franz Mayr** за помощь в проведении экспериментов по ИК-спектроскопии RbFeSe_2 ;
- научному сотруднику научно-исследовательского центра DESY (Гамбург, ФРГ) **Илье Сергееву** за проведение экспериментов по неупругому ядерному рассеянию по измерению парциальной плотности фононных состояний ионов железа в RbFeSe_2 .

Представленные в диссертации исследования проводились при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований РФФИ (проект 18-32-00342), Министерства образования и науки Российской Федерации (тема

3.9779.2017/8.9), Немецкого научного фонда DFG (программа TRR 80 Augsburg-Munich-Stuttgart) и Немецкой службы академических обменов DAAD (в рамках совместной с Министерством образования Республики Татарстан программы «Евгений Завойский»).

Публикации автора по теме диссертации

- A1. Mössbauer spectroscopy evidence of intrinsic non-stoichiometry in iron telluride single crystals / **Airat G. Kiiamov**, Yury V. Lysogorskiy, Farit G. Vagizov, Lenar R. Tagirov, Dmitrii A. Tayurskii, Dorina Croitori, Vladimir Tsurkan and Alois Loidl // *Annalen der Physik.* — 2017. — Vol. 529, no. 4. — P. 1600241.
- A2. Magnetic properties of the covalent chain antiferromagnet RbFeSe₂ / Z. Seidov, H.-A. Krug von Nidda, V. Tsurkan, I. G. Filippova, A. Günther, T. P. Gavrilova, F. G. Vagizov, **A. G. Kiiamov**, L. R. Tagirov and A. Loidl // *Physical Review B.* — 2016. — Vol. 94, no. 13. — P. 134414.
- A3. Magnetic properties of chain antiferromagnets RbFeSe₂, TlFeSe₂, and TlFeS₂ / Z. Seidov, H. -A. Krug von Nidda, V. Tsurkan, I. Filippova, A. Günther, A. Najafov, M. N. Aliyev, F. G. Vagizov, **A. G. Kiiamov**, L. R. Tagirov, T. Gavrilova, A. Loidl // *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics.* — 2017. — Vol. 81, no. 7. — P. 885–887.
- A4. Vibrational properties and magnetic specific heat of the covalent chain antiferromagnet RbFeSe₂ / **A. G. Kiiamov**, Y. V. Lysogorskiy, F. G. Vagizov, L. R. Tagirov, D. A. Tayurskii, Z. Seidov, H.-A. Krug von Nidda, V. Tsurkan, D. Croitori, A. Günther, F. Mayr, and A. Loidl// *Physical Review B.* — 2018. — Vol. 98, no. 21. — P. 214411.
- A5. Evidence of the Plaquette Structure of Fe_{1+x}Te Iron Telluride: Mössbauer Spectroscopy Study / **Airat G. Kiiamov**, Lenar R. Tagirov, Farit G. Vagizov, Dmitrii A. Tayurskii, Hans-Albrecht Krug von Nidda, Dorina Croitori, Vladimir Tsurkan, Alois Loidl // *Phys. Status Solidi B.* — 2019. — P. 1800698 (DOI: 10.1002/pssb.201800698).
- A6. DFT and Mössbauer spectroscopy study of FeTe_{0.5}Se_{0.5} single crystal / **A. G. Kiiamov**, D. A. Tayurskii, F. G. Vagizov, D. Croitori, V. Tsurkan, H.-A. Krug von Nidda, L. R. Tagirov// *Pis'ma v ZhETF.* — 2019. — Vol. 109, no. 5. — Pp. 256-257.

- A7. **Киямов А. Г.** Экспериментальные и теоретические исследования железосодержащих халькогенидов // Тезисы докладов Второго Всероссийского научного форума «Наука будущего — наука молоды». — Казань, 2016 г.— Том 1, С. 332-334.
- A8. Magnetic properties of the chain antiferromagnet RbFeSe_2 / Z. Seidov, H.-A. Krug von Nidda, V. Tsurkan, I. Filipova, A. Günther, M. Aliyev, F. Vagizov, **A. Kiiamov**, L. Tagirov, T. Gavrilova and A. Loidl// Тезисы докладов XIV Международной конференции «Мессбауэровская спектроскопия и её применения», г. Казань, 2016 г.— С. 32.
- A9. Low temperature Mössbauer study of $\text{Fe}_{1.05}\text{Te}$ / **A. G. Kiiamov**, F. G. Vagizov, L. R. Tagirov, Y. V. Lysogorskiy, V. Tsurkan, A. Loidl, D. A. Tayurskii // Тезисы докладов XIV Международной конференции «Мессбауэровская спектроскопия и её применения», г. Казань, 2016 г.— С. 55.
- A10. Колебательные свойства квазиодномерного антиферромагнетика RbFeSe_2 / **A. Г. Киямов**, Ю. В. Лысогорский, Ф. Г. Вагизов, Л. Р. Тагиров, Д. А. Таюрский, Z. Y. Seidov, V. Tsurkan, H.-A. Krug von Nidda, A. Loidl // Тезисы докладов LI школы ПИЯФ по физике конденсированного состояния «ФКС-2017», г. Санкт-Петербург, 2017 г.— С. 116.
- A11. Mössbauer study of a collinear spin density wave phase in $\text{Fe}_{1.125}\text{Te}$ / **A. G. Kiiamov**, F. G. Vagizov, D. A. Tayurskii, L. R. Tagirov, V. Tsurkan, and A. Loidl// XV Mössbauer spectroscopy and applications: Book of Abstracts. — Sochi, 2018. — P.49.
- A12. *Ab initio* study of the hyperfine parameters of $\text{Fe}_{1.125}\text{Te}$ / **A. G. Kiiamov**, Y. V. Lysogorskiy, D. A. Tayurskii, L.R. Tagirov, V. Tsurkan, A. Loidl// XV Mössbauer spectroscopy and applications: Book of Abstracts.—Sochi, 2018. — P.50.
- A13. Mössbauer study of iron-based superconductor $\text{Fe}_{1.09}\text{Se}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ / **A. G. Kiiamov**, A.G. Ivanova, F.G. Vagizov, D. A. Tayurskii, L. R. Tagirov, V. Tsurkan, and A. Loidl// XV Mössbauer spectroscopy and applications: Book

of Abstracts. – Sochi, 2018. – P.51.

- A14. Magnetic Properties of Antiferromagnetic Chain Ternary Chalcogenides TlFeS_2 and RbFeSe_2 / **A. Kiiamov**, F. Vagizov, L. R. Tagirov, T. P. Gavrilova, Z. Seidov, V. Tsurkan, I. Filipova, D. Croitori, H.-A. Krug von Nidda, A. Günther, A. Loidl // Modern development of magnetic resonance: Book of Abstracts. – Kazan, 2018. – P.153.

Литература

1. Paglione, J. High-temperature superconductivity in iron-based materials / J. Paglione, R. L. Greene // *Nature physics*. — 2010. — V. 6, no. 9. — P. 645.
2. Density functional study of FeS, FeSe, and FeTe: Electronic structure, magnetism, phonons, and superconductivity / A. Subedi, L. Zhang, D. J. Singh, M.-H. Du // *Physical Review B*. — 2008. — V. 78, no. 13. — P. 134514.
3. Superconductivity at 27 K in tetragonal FeSe under high pressure / Y. Mizuguchi, F. Tomioka, S. Tsuda et al. // *Applied Physics Letters*. — 2008. — V. 93, no. 15. — P. 152505.
4. Tetragonal-to-orthorhombic structural phase transition at 90 K in the superconductor $\text{Fe}_{1.01}\text{Se}$ / T. McQueen, A. Williams, P. Stephens et al. // *Physical Review Letters*. — 2009. — V. 103, no. 5. — P. 057002.
5. Mössbauer study of the '11'iron-based superconductors parent compound Fe_{1+x}Te / A. Błachowski, K. Ruebenbauer, P. Zajdel et al. // *Journal of Physics: Condensed Matter*. — 2012. — V. 24, no. 38. — P. 386006.
6. Mössbauer studies of powdered single crystals of $\text{FeTe}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ / K. Szymański, W. Olszewski, L. Dobrzyński et al. // *Superconductor Science and Technology*. — 2011. — V. 24, no. 10. — P. 105010.
7. Pressure-induced superconductivity in the iron-based ladder material BaFe_2S_3 / H. Takahashi, A. Sugimoto, Y. Nambu et al. // *Nature materials*. — 2015. — V. 14, no. 10. — P. 1008.
8. Exchange interactions in the quasi-linear-chain antiferromagnet KFeS_2 / A. Mauger, M. Escorne, C. A. Taft et al. // *Physical Review B*. — 1984. — V. 30, no. 9. — P. 5300.
9. Bronger, W. The antiferromagnetic structures of KFeS_2 , RbFeS_2 , KFeSe_2 and RbFeSe_2 and the correlation between magnetic moments and crystal field calculations / W. Bronger, A. Kyas, P. Müller // *Journal of Solid State Chemistry*. — 1987. — V. 70, no. 2. — Pp. 262–270.

10. Johnston, D. C. Observation of the antiferromagnetic transition in the linear chain compound KFeS_2 by magnetic susceptibility and heat capacity measurements / D. C. Johnston, S. C. Mraw, A. J. Jacobson // *Solid State Communications*. — 1982. — V. 44, no. 2. — Pp. 255–258.
11. Magnetic Heat Capacity and Susceptibility of the pseudo-One-Dimensional Magnetic Systems TlFeS_2 and TlFeSe_2 / M. A. Aldzhanov, N. G. Guseinov, G. D. Sultanov, M. D. Nadzafzade // *Physica status solidi (b)*. — 1990. — V. 159, no. 2. — Pp. K107–K110.
12. Chumakov, A. Nuclear inelastic scattering / A. Chumakov, R. Ruffer // *Hyperfine Interactions*. — 1998. — V. 113, no. 1-4. — Pp. 59–79.
13. Iron-based layered superconductor $\text{La}[\text{O}_{1-x}\text{F}_x]\text{FeAs}$ ($x= 0.05-0.12$) with $T_c=26\text{ K}$ / Y. Kamihara, T. Watanabe, M. Hirano, H. Hosono // *Journal of the American Chemical Society*. — 2008. — V. 130, no. 11. — Pp. 3296–3297.
14. Superconductivity in the PbO-type structure $\alpha\text{-FeSe}$ / F.-C. Hsu, J.-Y. Luo, K.-W. Yeh et al. // *Proceedings of the National Academy of Sciences*. — 2008. — V. 105, no. 38. — Pp. 14262–14264.
15. Electronic and magnetic phase diagram of $\beta\text{-Fe}_{1.01}\text{Se}$ with superconductivity at 36.7 K under pressure / S. Medvedev, T. McQueen, I. Troyan et al. // *Nature materials*. — 2009. — V. 8, no. 8. — P. 630.
16. Superconductivity above 100 K in single-layer FeSe films on doped SrTiO_3 / J.-F. Ge, Z.-L. Liu, C. Liu et al. // *Nature materials*. — 2015. — V. 14, no. 3. — P. 285.
17. Chubukov, A. Pairing mechanism in Fe-based superconductors / A. Chubukov // *Annu. Rev. Condens. Matter Phys.* — 2012. — V. 3, no. 1. — Pp. 57–92.
18. Коршунов, М. М. Сверхпроводящее состояние в соединениях железа и спин-флуктуационная теория спаривания / М. М. Коршунов // *Успехи физических наук*. — 2014. — Т. 184, № 8. — С. 882–888.
19. Day, C. Iron-based superconductors / C. Day // *Physics today*. — 2009. —

- V. 62, no. 8. — Pp. 36–40.
20. Gronvold, F. Phase and structural relations in the system iron-tellurium / F. Gronvold, H. Haraldsen, J. Vihovde // *Acta Chem. Scand.* — 1954. — V. 8, no. 10. — Pp. 1927–1942.
21. Some Electrical Characteristics of Single Crystal Iron Monotelluride / D. M. Finlayson, D. Greig, J. P. Llewellyn, T. Smith // *Proceedings of the Physical Society. Section B.* — 1956. — V. 69, no. 8. — P. 860.
22. From antiferromagnetism to superconductivity in $\text{Fe}_{1+y}\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$ ($0 < x < 0.20$): Neutron powder diffraction analysis / A. Martinelli, A. Palenzona, M. Tropeano et al. // *Physical Review B.* — 2010. — V. 81, no. 9. — P. 094115.
23. Correlation between T_c and hyperfine parameters of Fe in layered chalcogenide superconductors / S. I. Shylin, V. Ksenofontov, S. A. Medvedev, C. Felser // *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism.* — 2016. — V. 29, no. 3. — Pp. 573–576.
24. Mössbauer studies on FeSe and FeTe / Y. Mizuguchi, T. Furubayashi, K. Deguchi et al. // *Physica C: Superconductivity and its applications.* — 2010. — V. 470. — Pp. S338–S339.
25. Physical properties of $\text{FeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ single crystals grown under different conditions / V. Tsurkan, J. Deisenhofer, A. Günther et al. // *The European Physical Journal B.* — 2011. — V. 79, no. 3. — Pp. 289–299.
26. KFeCuTe_2 : a new compound to study the removal of interstitial Fe in layered tellurides / F. Sun, Z. Guo, N. Liu et al. // *Dalton Transactions.* — 2017. — V. 46, no. 11. — Pp. 3649–3654.
27. Hong, H. Y. The crystal chemistry of phases in the Ba-Fe-S and Se systems / H. Y. Hong, H. Steinfink // *Journal of Solid State Chemistry.* — 1972. — V. 5, no. 1. — Pp. 93–104.
28. Atanasov, M. Electronic structure of tetrahedral iron (III)—sulfur clusters in alkaline thioferrates: an X-ray absorption study / M. Atanasov, R. H. Potze, G. A. Sawatzky // *Journal of Solid State Chemistry.* — 1995. — V. 119, no. 2. —

- Рр. 380–393.
29. Tiwary, S. K. Regular versus alternating $(\text{FeS}_4)_n$ chains: Magnetism in KFeS_2 and CsFeS_2 / S. K. Tiwary, S. Vasudevan // *Physical Review B*. — 1997. — V. 56, no. 13. — P. 7812.
 30. Souza, A. M. C. Magnetic behavior of the KFeS_2 / A. M. C. Souza, S. R. O. Neto, C. A. Macedo // *Journal of magnetism and magnetic materials*. — 2004. — V. 272. — Pp. 521–522.
 31. Law, J. M. Padé approximations for the magnetic susceptibilities of Heisenberg antiferromagnetic spin chains for various spin values / J. M. Law, H. Benner, R. K. Kremer // *Journal of Physics: Condensed Matter*. — 2013. — V. 25, no. 6. — P. 065601.
 32. Zeller, H. R. Electrical conductivity of one-dimensional conductors / H. R. Zeller // *Physical Review Letters*. — 1972. — V. 28, no. 22. — P. 1452.
 33. Изюмов, Ю. А. Электронная структура соединений с сильными корреляциями / Ю. А. Изюмов, В. И. Анисимов. — Ижевск: НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика», 2009.
 34. Born, M. Zur quantentheorie der molekeln / M. Born, R. Oppenheimer // *Annalen der Physik*. — 1927. — V. 389, no. 20. — Pp. 457–484.
 35. Цирельсон, В. Г. Квантовая химия. Молекулы, молекулярные системы и твердые тела: учебное пособие для вузов / В. Г. Цирельсон. — Москва: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2010.
 36. Hohenberg, P. Inhomogeneous electron gas / P. Hohenberg, W. Kohn // *Physical review*. — 1964. — V. 136, no. 3B. — P. B864.
 37. Kohn, W. Self-consistent equations including exchange and correlation effects / W. Kohn, L. J. Sham // *Physical review*. — 1965. — V. 140, no. 4A. — P. A1133.
 38. Full-potential self-consistent linearized-augmented-plane-wave method for calculating the electronic structure of molecules and surfaces: O_2 molecule / E. Wimmer, H. Krakauer, M. Weinert, A. J. Freeman // *Physical Review B*. — 1981. — V. 24. — P. 864.

39. Kleinman, L. Efficacious form for model pseudopotentials / L. Kleinman, D. M. Bylander // *Physical Review Letters*. — 1982. — V. 48, no. 20. — P. 1425.
40. Troullier, N. Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations / N. Troullier, J. L. Martins // *Physical review B*. — 1991. — V. 43, no. 3. — P. 1993.
41. Bachelet, G. B. Pseudopotentials that work: From H to Pu / G. B. Bachelet, D. R. Hamann, M. Schlüter // *Physical Review B*. — 1982. — V. 26, no. 8. — P. 4199.
42. Vanderbilt, D. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism / D. Vanderbilt // *Physical Review B*. — 1990. — V. 41, no. 11. — P. 7892.
43. Blöchl, P. E. Projector augmented-wave method / P. E. Blöchl // *Physical review B*. — 1994. — V. 50, no. 24. — P. 17953.
44. Electric-field-gradient calculations using the projector augmented wave method / H. M. Petrilli, P. E. Blöchl, P. Blaha, K. Schwarz // *Physical Review B*. — 1998. — V. 57, no. 23. — P. 14690.
45. Morales-García, Á. An empirical, yet practical way to predict the band gap in solids by using density functional band structure calculations / Á. Morales-García, R. Valero, F. Illas // *The Journal of Physical Chemistry C*. — 2017. — V. 121, no. 34. — Pp. 18862–18866.
46. NiO: correlated band structure of a charge-transfer insulator / J. Kuneš, V. I. Anisimov, S. L. Skornyakov et al. // *Physical review letters*. — 2007. — V. 99, no. 15. — P. 156404.
47. Perdew, J. P. Generalized gradient approximation made simple / J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof // *Physical review letters*. — 1996. — V. 77, no. 18. — P. 3865.
48. Restoring the density-gradient expansion for exchange in solids and surfaces / J. P. Perdew, A. Ruzsinszky, G. I. Csonka et al. // *Phys. Rev. Lett.* — 2008. — V. 100. — P. 136406.
49. Leung, T. C. Ground-state properties of Fe, Co, Ni, and their monoxides: Re-

- sults of the generalized gradient approximation / T. C. Leung, C. T. Chan, B. N. Harmon // *Phys. Rev. B.* — 1991. — V. 44. — P. 2923.
50. Asada, T. Generalized-gradient-approximation study of the magnetic and cohesive properties of bcc, fcc, and hcp Mn / T. Asada, K. Terakura // *Physical Review B.* — 1993. — V. 47, no. 23. — P. 15992.
51. Lebegue, S. Electronic structure and properties of the Fermi surface of the superconductor LaOFeP / S. Lebegue // *Physical Review B.* — 2007. — V. 75, no. 3. — P. 035110.
52. Electron-energy-loss spectra and the structural stability of nickel oxide: An LSDA+ U study / S. L. Dudarev, G. A. Botton, S. Y. Savrasov et al. // *Physical Review B.* — 1998. — V. 57, no. 3. — P. 1505.
53. First-principle electronic structure calculations for magnetic moment in iron-based superconductors: An LSDA+ negative U study / H. Nakamura, N. Hayashi, N. Nakai et al. // *Physica C: Superconductivity.* — 2009. — V. 469, no. 15-20. — Pp. 908–911.
54. In *Correlated Electrons: From Models to Materials, Vol. 2 Modeling and Simulation, Ch. 4* / M. Cococcioni, E. Pavarini, E. Koch et al. — Jülich: Forschungszentrum Jülich GmbH, 2012.
55. Landau, L. *Statistical Physics, 3rd ed., Part 1 (Course of Theoretical Physics, Vol. 5)* / L. Landau, E. Lifshitz. — New-York: Pergamon, 1980.
56. Киттель, Ч. *Введение в физику твердого тела* / Ч. Киттель. — Москва: Наука, 1978.
57. Weiss, P. *L'hypothèse du champ moléculaire et la propriété ferromagnétique* / P. Weiss // *J. Phys. Theor. Appl.* — 1907. — V. 6, no. 1. — Pp. 661–690.
58. Experimental specific heat of iron, cobalt, and nickel clusters studied in a molecular beam / D. Gerion, A. Hirt, I. M. L. Billas et al. // *Physical Review B.* — 2000. — V. 62, no. 11. — P. 7491.
59. Вейсс, Р. *Физика твердого тела* / Р. Вейсс. — Москва: Атомиздат, 1968.
60. De Jongh, L. J. *Experiments on simple magnetic model systems* /

- L. J. De Jongh, A. R. Miedema // *Advances in Physics*. — 1974. — V. 23, no. 1. — Pp. 1–260.
61. Benjamin, W. A. *Modern Theory of Critical Phenomena* / W. A. Benjamin. Advanced book program: Addison-Wesley. — Advanced Book Program, 1976.
62. Lederman, F. L. Experimental verification of scaling and test of the universality hypothesis from specific-heat data / F. L. Lederman, M. B. Salamon, L. W. Shacklette // *Physical Review B*. — 1974. — V. 9, no. 7. — P. 2981.
63. Займан, Д. Электроны и фононы. Теория переноса в твердых телах / Д. Займан. — Москва: Издательство иностранной литературы, 1962.
64. Киттель, Ч. Квантовая теория твердых тел / Ч. Киттель. — Москва: Наука, 1967.
65. Kalinkina, I. N. Magnetic heat capacity of antiferromagnetic Co, Ni, Mn and Fe carbonates / I. N. Kalinkina // *Sov. Phys. JETP*. — 1963. — V. 16, no. 1963. — Pp. 1432–1438.
66. Киттель, Ч. Элементарная физика твердого тела / Ч. Киттель. — Москва: Наука, 1965.
67. Strong electron-phonon coupling in superconducting MgB_2 : A specific heat study / C. Wälti, E. Felder, C. Degen et al. // *Physical Review B*. — 2001. — V. 64, no. 17. — P. 172515.
68. Ramirez, A. P. Large low temperature specific heat in the negative thermal expansion compound ZrW_2O_8 / A. P. Ramirez, G. R. Kowach // *Physical review letters*. — 1998. — V. 80, no. 22. — P. 4903.
69. Specific heat of $\text{Pr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Os}_4\text{Sb}_{12}$ / Y.-C. Chang, S. Hishida, P.-C. Ho et al. // *Bulletin of the American Physical Society*. — 2019.
70. Walker, C. X-ray study of lattice vibrations in aluminum / C. Walker // *Physical Review*. — 1956. — V. 103, no. 3. — P. 547.
71. Sköld, K. *Neutron scattering* / K. Sköld, D. L. Price. — Elsevier, 1986.
72. Spin-phonon coupling in $\text{K}_{0.8}\text{Fe}_{1.6}\text{Se}_2$ and KFe_2Se_2 : Inelastic neutron scattering and ab initio phonon calculations / R. Mittal, M. K. Gupta, S. L. Chaplot

- et al. // *Physical Review B*. — 2013. — V. 87, no. 18. — P. 184502.
73. Parlinski, K. First-principles determination of the soft mode in cubic ZrO_2 / K. Parlinski, Z. Q. Li, Y. Kawazoe // *Physical Review Letters*. — 1997. — V. 78, no. 21. — P. 4063.
74. Gross, E. K. U. Density functional theory / E. K. U. Gross, R. M. Dreizler. — Springer Science & Business Media, 2013. — V. 337.
75. Phonons and related crystal properties from density-functional perturbation theory / S. Baroni, S. De Gironcoli, A. Dal Corso, P. Giannozzi // *Reviews of Modern Physics*. — 2001. — V. 73, no. 2. — P. 515.
76. Rahman, A. Correlations in the motion of atoms in liquid argon / A. Rahman // *Physical Review*. — 1964. — V. 136, no. 2A. — P. A405.
77. Martyna, G. J. Nosé–Hoover chains: The canonical ensemble via continuous dynamics / G. J. Martyna, M. L. Klein, M. Tuckerman // *The Journal of chemical physics*. — 1992. — V. 97, no. 4. — Pp. 2635–2643.
78. Kresse, G. Ab initio force constant approach to phonon dispersion relations of diamond and graphite / G. Kresse, J. Furthmüller, J. Hafner // *EPL (Europhysics Letters)*. — 1995. — V. 32, no. 9. — P. 729.
79. Frank, W. Ab initio force-constant method for phonon dispersions in alkali metals / W. Frank, C. Elsässer, M. Fähnle // *Physical review letters*. — 1995. — V. 74, no. 10. — P. 1791.
80. Hafner, J. Ab-initio simulations of materials using VASP: Density-functional theory and beyond / J. Hafner // *Journal of computational chemistry*. — 2008. — V. 29, no. 13. — Pp. 2044–2078.
81. Vibrational and magnetic properties of crystalline CuTe_2O_5 / Y. V. Lyso-gorskiy, R. M. Eremina, T. Gavrilova et al. // *JETP letters*. — 2015. — V. 100, no. 10. — Pp. 652–656.
82. Kwon, K. D. Defect-induced photoconductivity in layered manganese oxides: A density functional theory study / K. D. Kwon, K. Refson, G. Sposito // *Physical review letters*. — 2008. — V. 100, no. 14. — P. 146601.

83. Liu, S. Development of a bond-valence based interatomic potential for BiFeO₃ for accurate molecular dynamics simulations / S. Liu, I. Grinberg, A. M. Rappe // *Journal of Physics: Condensed Matter*. — 2013. — V. 25, no. 10. — P. 102202.
84. Moon, P. B. Resonant nuclear scattering of gamma-rays: Theory and preliminary experiments / P. B. Moon // *Proceedings of the Physical Society. Section A*. — 1951. — V. 64, no. 1. — P. 76.
85. Chen, Y.-L. Mössbauer effect in lattice dynamics: experimental techniques and applications / Y.-L. Chen, D.-P. Yang. — John Wiley & Sons, 2007.
86. Вертхейм, Г. Эффект Мессбауэра. Принципы и применение. / Г. Вертхейм. — Москва: Издательство МИП, 1966.
87. Goldanskii, V. I. On the difference in two peaks of quadrupole splitting in Mossbauer spectra / V. I. Goldanskii, E. F. Makarov, V. V. Khrapov // *Phys. Letters*. — 1963. — V. 3.
88. Белушкин, А. В. Синхротронные и нейтронные методы исследования свойств конденсированных сред: соперничество или сотрудничество? / А. В. Белушкин, Д. П. Козленко, А. В. Рогачев // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*. — 2011. — Т. 9. — С. 18–46.
89. Kohn, V. G. Dos: Evaluation of phonon density of states from nuclear resonant inelastic absorption / V. G. Kohn, A. I. Chumakov // *Hyperfine Interactions*. — 2000. — V. 125, no. 1-4. — Pp. 205–221.
90. Partial phonon density of states of Fe in an icosahedral quasicrystal Al₆₂Cu_{25.5}⁵⁷Fe_{12.5} by inelastic nuclear-resonant absorption of 14.41-keV synchrotron radiation / R. A. Brand, G. Coddens, A. I. Chumakov, Y. Calvayrac // *Physical Review B*. — 1999. — V. 59, no. 22. — P. R14145.
91. Zwanziger, J. W. Computing electric field gradient tensors / J. W. Zwanziger // *eMagRes*. — 2007.
92. Xue, X. X. Correlations between 17o nmr parameters and local structure

- around oxygen in high-pressure silicates: implications for the structure of silicate melts at high pressure / X. X. Xue, J. F. Stebbins, M. Kanzaki // *American Mineralogist*. — 1994. — V. 79, no. 1-2. — Pp. 31–42.
93. Comparison of ab initio and density functional calculations of electric field gradients: the 57 Fe nuclear quadrupole moment from Mössbauer data / P. Schwerdtfeger, T. Söhnel, M. Pernpointner et al. // *The Journal of Chemical Physics*. — 2001. — V. 115, no. 13. — Pp. 5913–5924.
94. Short-range order and Fe clustering in $\text{Mg}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}$ under high pressure / I. Kantor, L. Dubrovinsky, C. McCammon et al. // *Physical Review B*. — 2009. — V. 80, no. 1. — P. 014204.
95. Rodríguez-Carvajal, J. Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction / J. Rodríguez-Carvajal // *Physica B: Condensed Matter*. — 1993. — V. 192, no. 1-2. — Pp. 55–69.
96. Bonner, J. C. Linear magnetic chains with anisotropic coupling / J. C. Bonner, M. E. Fisher // *Physical Review*. — 1964. — V. 135, no. 3A. — P. A640.
97. First-principles calculations of the electronic structure of tetragonal α -FeTe and α -FeSe crystals: evidence for a bicollinear antiferromagnetic order / F. Ma, W. Ji, J. Hu et al. // *Physical review letters*. — 2009. — V. 102, no. 17. — P. 177003.
98. Real-space imaging of the atomic-scale magnetic structure of Fe_{1+y}Te / M. Enayat, Z. Sun, U. R. Singh et al. // *Science*. — 2014. — V. 345, no. 6197. — Pp. 653–656.
99. Zhang, L. Density functional study of excess Fe in Fe_{1+x}Te : Magnetism and doping / L. Zhang, D. J. Singh, M.-H. Du // *Physical Review B*. — 2009. — V. 79, no. 1. — P. 012506.
100. Unconventional temperature enhanced magnetism in $\text{Fe}_{1.1}\text{Te}$ / I. A. Zaliznyak, Z. Xu, J. M. Tranquada et al. // *Physical review letters*. — 2011. — V. 107, no. 21. — P. 216403.
101. Competing spin density wave, collinear, and helical magnetism in Fe_{1+x}Te /

- C. Stock, E. E. Rodriguez, P. Bourges et al. // *Physical Review B*. — 2017. — V. 95, no. 14. — P. 144407.
102. Short-range incommensurate magnetic order near the superconducting phase boundary in $\text{Fe}_{1+\delta}\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$ / J. Wen, G. Xu, Z. Xu et al. // *Physical Review B*. — 2009. — V. 80, no. 10. — P. 104506.
103. ^{57}Fe nuclear resonant inelastic scattering of $\text{Fe}_{1.1}\text{Te}$ / M. Kurokuzu, S. Kitao, Y. Kobayashi et al. // *Hyperfine Interactions*. — 2018. — V. 239, no. 1. — P. 9.
104. Coexistence of the spin-density wave and superconductivity in $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ / H. Chen, Y. Ren, Y. Qiu et al. // *EPL (Europhysics Letters)*. — 2009. — V. 85, no. 1. — P. 17006.
105. Coexistence of superconductivity and ferromagnetism in LiFeAs / D. Aoki, A. Huxley, E. Ressouche et al. // *Nature*. — 2001. — V. 413, no. 6856. — P. 613.
106. Coexistence of multiphase superconductivity and ferromagnetism in lithiated iron selenide hydroxide $[(\text{Li}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{OH}]\text{FeSe}$ / C. Urban, I. Valmianski, U. Pachmayr et al. // *Physical Review B*. — 2018. — V. 97, no. 2. — P. 024516.