## МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕСИТЕТ ИМ. М. В. ЛОМОНОСОВА

ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

На правах рукописи

### Охотников Кирилл Сергеевич

# Магнитные взаимодействия в сильно коррелированных электронных системах на основе 3*d* элементов

01.04.09 — физика низких температур

Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук

> Научный руководитель доктор физико-математических наук Гиппиус А.А.

Москва 2009

## Оглавление

Введение		
1. Ли	тературный обзор	12
1.1. H	есоизмеримые магнитные структуры	12
1.1.1.	Основные типы несоизмеримого магнитного упорядочения	
	Магнитное упорядочение редкоземельных металлов.	13
1.2. Te	ермоэлектрики	17
1.2.1.	Теоретические основы.	19
1.2.2.	Пути повышения термоэлектрической добротности.	
	«Классические» термоэлектрические материалы.	23
1.2.3.	Современные подходы к поиску новых термоэлектрических	Δ
	материалов. Концепция Фононное стекло – электронный	
	кристалл.	25
<b>1.3.</b> C	куттерудиты.	27
1.3.1.	Структура наполненных скуттерудитов.	27
1.3.2.	Термоэлектрические свойства скуттерудитов	29
2. Me	тодика	31
2.1. Pe	еализация спектрометра ЯМР-ЯКР.	31
2.2. Pa	асчеты методом теории функционала плотности.	33
2.2.1.	Фундаментальные основы квантовой химии. «Экспоненциа	льная
	стенка».	33
2.2.2.	Ab-initio методы. Теория функционала плотности.	35
2.2.3.	Уравнения «Кона-Шема».	37
2.2.4.	Приближения в теории ФП. Обменно-корреляционный поте	енциал.
	Базисное представление волновых функций.	39
2.2.5.	Реализация расчетов. Пакет Wien2k.	45

3. Структура магнитного упорядочения в	
квазиодномерных магнитных купратах.	49
3.1. Структура соединений и магнитные свойства.	49
3.1.1. Структура соединений.	49
3.1.2. Теплоемкость и фазовые переходы.	53
3.1.3. Магнитная структура и квантовые расчеты.	56
3.1.4. Магнитные свойства.	58
3.1.5. Рассеяние нейтронов.	61
3.2. Ядерный магнитный резонанс в несоизмеримых систем	ax.
Магнитное упорядочение в NaCu <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	63
3.3. Исследование монодоменного образца LiCu <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .	69
3.4. Ядерный квадрупольный резонанс.	73
3.5. Расчет ЯМР спектра Li/Na от одной цепочки в приближ	сении
дипольного взаимодействия.	76
3.6. Особенности магнитного упорядочения в LiCu <sub>2</sub> O <sub>2</sub> и Na	Cu <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 80
3.7. Заключение по главе 3.	83
4. Статическое смещение гостевого атома в	
наполненных скуттерудитах MFe <sub>4</sub> Sb <sub>12</sub> (M= La, Ca	, Na). 85
4.1. Смещение гостевого атома по данным рентгеновской ди	ифракции и
ЯМР.	85
4.2. Ядерный квадрупольный резонанс ядер <sup>121</sup> Sb и <sup>123</sup> Sb.	87
4.3. Ab-initio расчеты смещения гостевого атома	91
4.4. Заключение по главе 4	94
5. Особенности зонной структуры FeSb₂ и RuS	b <sub>2</sub> . 95
5.1. Кристаллическая структура FeSb <sub>2</sub> и RuSb <sub>2</sub> .	95

5.2.	ЯКР <sup>121</sup> Sb и <sup>123</sup> Sb в FeSb <sub>2</sub> и RuSb <sub>2</sub> .	98
5.3.	Ab-initio расчеты зонной структуры.	101
5.4.	Спин-решеточная релаксация ядер сурьмы.	102
5.5.	Формирование энергетической щели в антимонидах железа и	
	рутения.	105
5.6.	Заключение по главе 5.	115
Заключение		118
Лите	Литература	
Спи	Список публикаций	
При	ложение 1. Схема спектрометра.	133

#### Введение

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

Несмотря на интенсивные теоретические и экспериментальные исследования проблема спинового упорядочения во фрустрированных квантовых спиновых цепочках остается открытой. Интерес к таким системам обусловлен теоретическими предсказаниями богатой фазовой диаграммы и новых магнитных свойств, возникающих из-за интенсивного взаимодействия геометрической фрустрации и квантовых флуктуаций в низкоразмерных системах. Большое внимание уделяется исследованию различных купратов, имеющих такие элементы структуры, как квадраты  $CuO_4$ , связанные по общему углу или общей грани. В последнем случае формируются  $CuO_2$ цепочки с углом связи Cu-O-Cu близким к 90°, что приводит к уменьшению ферромагнитного взаимодействия между ближайшими соседями, вызывая, в некоторых случаях, возникновение эффектов фрустрации.

В последнее время низкоразмерные фрустрированные квантовые спиновые системы привлекают повышенное внимание. Особый интерес представляют цепочки спинов <sup>1</sup>/<sub>2</sub> с сильной внутрицепочечной фрустрацией, вызванной различием в знаках между ближайшим (NN) и следующим за ближайшим (NNN) обменными интегралами. Физическая реализация была найдена только недавно в купратах ACuO<sub>2</sub> с общими гранями с двухвалентными катионами A = [Li<sup>+</sup>Cu<sup>+</sup>], [Na<sup>+</sup>Cu<sup>+</sup>], [Li<sup>+</sup>V<sup>+5</sup>O<sub>2</sub><sup>-2</sup>]. Ферромагнитное взаимодействие соседних атомов в таких купратах может быть срав-

нимо по порядку величины с антиферромагнитным взаимодействием соседних через одного атомов.

Недавно открытое несоизмеримое (HC) магнитное упорядочение с геликоидальной магнитной структурой при низких температурах в различных купратах с CuO<sub>2</sub> цепочками является признаком сильной фрустрации в квантовых спиновых цепочках (s=1/2), которые являются важным объектом современного квантового магнетизма. Некоторые из этих систем находятся вблизи квантовой критической точки, разделяющей ферромагнитное (ФМ) и спиральное внутрицепочечное упорядочение. Другим важным свойством данных систем, имеющим фундаментальное научное значение, является магнитоэлектрическое (multiferroic) поведение, обнаруженное в  $LiVCuO_4$  и  $LiCu_2O_2$ . Однако, сходных эффектов не наблюдалось в близких по структуре NaCu<sub>2</sub>O<sub>2</sub> и Li<sub>2</sub>ZrCuO<sub>4</sub>. На сегодняшний день нет единого микроскопического толкования свойств данных соединений, учитывающего симметрию и анизотропию обменных взаимодействий, а также релятивистские эффекты и эффекты связанные с нестехиометричностью. В частности, в низкоразмерных соединениях с Li возможно межцепочечное замещение Li в позиции Cu и наоборот вследствие близости ионных радиусов Li<sup>+</sup> и Cu<sup>2+</sup>. До сих пор неразрешенным вопросом остается эволюция несоизмеримой магнитной структуры в зависимости от величины и направления внешнего магнитного поля.

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

Важную роль в формировании основного состояния сложных соединений 3*d*-элементов играют электронные корреляции и спиновые флуктуации. Коррелированные полупроводники и особенно Кондо-изоляторы (или тяжелофермионные полупроводники) являются подклассом Кондорешеток, в которых решетка магнитных 3*d*-или 4*f*-ионов взаимодействует с электронами проводимости, образуя узкую гибридизационную щель на уровне Ферми. Признаки формирования такой щели обычно проявляются в изменении транспортных (сопротивление, термоэдс) и тепловых свойств. Убедительным экспериментальным свидетельством часто являются данные ЯМР и ЯКР, позволяющие обойти проблемы магнитной анизотропии и гранулярности поликристаллических образцов при определении величины щели. Формирование энергетической щели в этих узкозонных системах приводит к высокой плотности состояний вблизи уровня Ферми N(E<sub>F</sub>), что обуславливает экзотические низкотемпературные свойства, такие как гигантская термоэдс S(T). Рекордное значение |S| ~ 45 mV/K при 10 К было недавно обнаружено в соединении FeSb<sub>2</sub>, которое характеризуется как сильнокоррелированный узкозонный 3*d*-полупроводник.

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

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

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

<u>Обоснованность и достоверность</u> экспериментальных результатов определяется использованием современного оборудования и апробированных экспериментальных методик получения и обработки результатов, а так же сопоставлением данных эксперимента с результатами работ других авторов, проведенных в условиях меньшего разрешения спектральных характеристик либо на родственных соединениях. Обоснованность и достоверность расчетов определяется использованием широко апробированных методов, а так же сопоставлением с экспериментальными данными, как литературными, так и полученными в рамках работы над диссертацией.

<u>Научная новизна</u> результатов диссертации состоит в проведение экспериментального и теоретического изучения новых свойств низкоразмерных несоизмеримых магнетиков LiCu<sub>2</sub>O<sub>2</sub> и NaCu<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, наполненных скуттерудитов MFe<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub> (M= La, Ca, Na) и сильнокоррелированных систем FeSb<sub>2</sub> и RuSb<sub>2</sub>. методами радиоспектроскопии и *ab-initio* расчетов. На основе анализа данных эксперимента и последующих расчетов получена дополнительная информация о свойствах этих объектов: качественное различие структуры магнитного упорядочения в LiCu<sub>2</sub>O<sub>2</sub> и NaCu<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; информация о направлении и величине смещения гостевого атома в наполненных скуттерудитах MFe<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub> (M= La, Ca); уточнены параметры зонной структуры полупроводников FeSb<sub>2</sub> и RuSb<sub>2</sub>.

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

#### На защиту выносятся:

1) Результаты ЯКР эксперимента и *ab-initio* расчетов в наполненных скуттерудитах NaFe<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub>, CaFe<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub> и LaFe<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub>.

- Данные изучения магнитного упорядочения в квазиодномерных несоизмеримых магнетиках LiCu<sub>2</sub>O<sub>2</sub> и NaCu<sub>2</sub>O<sub>2</sub> и интерпретация эксперимента на основании дипольных расчетов.
- Комплексное исследование изоструктурных соединений FeSb<sub>2</sub> и RuSb<sub>2</sub> по данным ЯКР-спектроскопии, релаксационным измерениям и результатам расчетов методом ТФП.

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

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

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

Во второй главе описаны, используемые в данной работе, методы исследования. Описана экспериментальная установка ядерного резонанса. Даны основы метода теории функционала плотности (ТФП) и приближения, используемые в расчетах: представление функционала плотности (LDA, GGA) и метод линеаризованных плоских присоединенных волн (LAPW) для представления волновых функций.

Третья глава посвящена сравнительному изучению несоизмеримых магнетиков LiCu<sub>2</sub>O<sub>2</sub> и NaCu<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Дано сравнение параметров физических исследований данных соединений: структура, измерение теплоемкости, измерение магнитной восприимчивости, *ab-initio* расчеты обменных интегралов и данные дифракции нейтронов. Приведены данные ЯМР исследований ядер <sup>7</sup>Li и <sup>23</sup>Na в соединениях LiCu<sub>2</sub>O<sub>2</sub> и NaCu<sub>2</sub>O<sub>2</sub> и ЯКР исследований на ядрах <sup>63</sup>Cu, <sup>65</sup>Cu в обоих соединениях. Представлены результаты дипольных расчетов полей на ядрах Li и Na для каждого соединения.

В четвертой главе проанализирована вся совокупность, полученных экспериментальных данных ЯМР и ЯКР экспериментов в NaFe<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub>, CaFe<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub> и LaFe<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub>, проведены *ab-initio* расчеты и предложена концепция статического смещения гостевого атома в наполненных скуттерудитах LaFe<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub> и CaFe<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub>.

Пятая глава посвящена исследованию изоструктурных соединений FeSb<sub>2</sub> и RuSb<sub>2</sub>. Приведена кристаллическая структура FeSb<sub>2</sub> и RuSb<sub>2</sub> а также описан механизм формирования зонной структуры в данных соединениях. Далее приведены результаты исследований  $\text{ЯKP}^{121}$ Sb и  $^{123}$ Sb в FeSb<sub>2</sub> и RuSb<sub>2</sub>. Проведены *ab-initio* расчеты зонной структуры и представлены графики плотности состояний этих соединений. Представлены результаты исследования ядер сурьмы в температурном диапазоне 2-300 К. В конце данной главы обсуждается механизм формирование энергетической щели в антимонидах железа и рутения.

В Приложении 1 представлена схема ЯМР спектрометра, описанного во второй главе.

Основные *результаты* работы:

• В рамках модели дипольного взаимодействия проведены расчеты модуляции магнитного поля на атомах Li и Na в соединениях в LiCu<sub>2</sub>O<sub>2</sub> и NaCu<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, соответственно. Показана неэквивалентность ЯМР спектров от цепочек с противоположными волновыми векторами.

- Для монодоменного кристалла LiCu<sub>2</sub>O<sub>2</sub> обнаружен переход типа спин-флоп в магнитном поле ~3 Т в ориентации Н || b.
- Исследован ЯКР спектр Sb в соединениях NaFe<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub>, CaFe<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub> и LaFe<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub>. Обнаружена подструктура линий в спектре сурьмы CaFe<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub> и LaFe<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub>. Анализ ЯКР спектра позволил определить направление смещения гостевого атома в данных соединениях.
- Методом ТФП были рассчитаны параметры ГЭП на ядрах сурьмы при смещении гостевого атома в различных направлениях в структурах CaFe<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub> и LaFe<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub>. Определена величина смещения гостевого атома.
- Получен спектр ЯКР Sb в соединениях FeSb<sub>2</sub> и RuSb<sub>2</sub>. Существенные различия в параметре асимметрии в данных соединениях объяснены разной степенью гибридизации связей Fe(Ru)-Sb в соединениях FeSb<sub>2</sub> и RuSb<sub>2</sub>.
- Проведены расчеты зонной структуры для FeSb<sub>2</sub> и RuSb<sub>2</sub>. Получены значения энергетической щели в данных соединениях.
- Измерена температурная релаксация в данных соединениях в диапазоне температур 2-300 К. Предложена модифицированная модель зонной структуры полупроводников FeSb<sub>2</sub> и RuSb<sub>2</sub> и определены её параметры. С помощью данной модели проведена аппроксимация скорости релаксации во всем температурном диапазоне для обоих соединений.

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

### 1. Литературный обзор

#### 1.1. Несоизмеримые магнитные структуры

Период трансляционной решетки является одной из основных характеристик кристалла. В зависимости от расположения атомов внутри ячейки и симметрии кристаллографической решетки, каждый кристалл может быть отнесен к одной из трехмерных кристаллографических групп симметрии. Понятия симметрии и периода трансляции кристалла играют центральную роль в развитии физики твердого тела. Эти концепции были приняты как универсальные свойства кристаллического состояния.

В последнее время было найдено много разнообразных материалов, которые, безусловно, являются кристаллами, но проявляют отклонение от трехмерной периодической трансляционной решетки. В таких системах локальные свойства атома модулированы с периодом, который несоизмерим с периодом основной решетки, т.е. длина волны модуляции не равна целому числу периодов решетки. В таких системах, по меньшей мере, одна атомная позиция не повторяется точно от ячейки к ячейке и трансляционная симметрия кристалла теряется.

Расположение атомов в несоизмеримых фазах схематично представлено на рис. 1.1. В деформированной цепочке смещение между соседними атомами всегда различно. Поэтому невозможно найти трансляционную решетку, которая отобразила бы весь кристалл.

Несоизмеримые кристаллы стали интересны с точки зрения физики, так как в данных системах не выполняется одно из основных свойств кристалла – трансляционная симметрия. Они проявляют новые свойства, которые не были найдены в кристаллах с трансляционным периодом. Изуче-



Рис. 1.1. Схематичное расположение атомов в несоизмеримых фазах. Чертой показан центр куба. Сверху, расположение атомов в соизмеримой решетке, снизу – в несоизмеримой структуре.

ние несоизмеримых систем может привести к улучшению понимания непериодических материалов и, возможно, даже живой материи.

Несоизмеримая структура может быть связана не только с положением атомов в решетке. Существуют вещества, где несоизмеримым оказывается период магнитного упорядочения. Такие вещества обладают рядом интересных физических свойств. Особый интерес представляет структура магнитного упорядочения в данных телах [1-2].

1.1.1. Основные типы несоизмеримого магнитного упорядочения. Магнитное упорядочение редкоземельных металлов.

Первая модулированная магнитная структура — простая спираль (SS) — открыта в MnAu<sub>2</sub> более 40 лет назад [3]. Вслед за этим в других веществах была обнаружена структура типа продольной (*LSW*) и поперечной (*TSW*) спиновой волны. Все они, вместе с их разновидностями, образуют особый класс структур, которые можно рассматривать как длиннопериодическую модуляцию простых магнитных структур — ферромагнитных или антиферромагнитных. Период модуляции часто непрерывно

меняется с температурой, принимая несоизмеримые значения по отношению к периоду кристаллической решетки, поэтому модулированные или длиннопериодические структуры также называют несоизмеримыми. Все эти определения выступают как синонимы.

На рис. 1.2 схематически изображены основные типы модулированных структур, куда (наряду с перечисленными) входят: скошенная ( $\tilde{SS}$ ) и ферромагнитная (*FS*) спирали и веерная (*FAN*) структура, возникающая в магнитном поле. Стрелки указывают направления магнитных моментов (спинов) атомов, лежащих вдоль каждой атомной плоскости, перпендикулярной этому направлению. Изменение ориентации спинов происходит при переходе от одной плоскости к другой, причем во всех перечисленных структурах разность фаз для двух соседних плоскостей всегда постоянна, т. е. пространственное распределение спиновой плотности содержит одну гармонику.

Спиральную структуру удобно характеризовать вектором спирали



Рис. 1.2. Основные типы несоизмеримых магнитных структур (см. текст) [1].

 $\vec{m}$ , направленным перпендикулярно плоскости вращения спинов. Если  $\vec{m}$  коллинеарен направлению модуляции, имеем SS-структуру, если эти два вектора не коллинеарны, по определению, имеем структуру  $\tilde{SS}$ . Что касается веерной структуры, она возникает лишь в магнитном поле. Такая структура может возникнуть в кристалле, где имеется структура SS, если поле приложить к плоскости расположения спинов. Её можно рассматривать как модуляцию однородно намагниченной полем парамагнитной фазы кристалла.

Число чистых веществ — металлов и соединений, где обнаруживаются какие-либо модулированные магнитные структуры, больше сотни. К этому числу нужно прибавить несколько десятков различных систем сплавов, обычно получающихся сплавлением составляющих, которые сами являются ферро- и антиферромагнитными структурами. Таким образом, модулированные магнитные структуры — не экзотика, а весьма распространенный тип магнитного упорядочения в кристаллах. Хотя данные структуры изучаются уже много лет, интерес к ним не пропадает. Известны десятки веществ у которых возникают кристаллические сверхструктуры, несоизмеримые с периодом основной решетки, И обнаруживаются различные фазовые переходы между соизмеримыми и несоизмеримыми фазами (см. обзор [4] и книгу [5]). Одно из ярких проявлений эффектов соизмеримости в этих веществах — появление «чертовой лестницы» фазовых переходов при изменении, например, температуры или внешнего поля.

На рис. 1.3 показана структура магнитного упорядочения некоторых редкоземельных металлов [2]. Характерной особенностью редкоземельных металлов является наличие двух магнитных переходов. На рис. 1.3 (а) показано простое ферромагнитное упорядочение диспрозия ниже  $T_{c1} = 85K$ , в тоже время, в диапазоне температур 85-179 К для диспрозия характерно упорядочение, показанное на рис. 1.3(б). При данном



Рис. 1.3. Различные типы магнитного упорядочения в редкоземельных металлах [2]: а) Ферромагнетизм; б) геликоидальная структура; в) геликоидальная структура с постоянной магнитной составляющей вдоль вертикальной оси; г) сложное вращение с изменением величины магнитного момента.

упорядочении магнитные моменты лежат в одной плоскости, но не параллельны, а вращаются друг относительно друга на угол  $\alpha_0$ .

Более сложна магнитная структура гольмия. Ниже точки  $T_{c1}$ , в ферромагнитном состоянии имеется составляющая магнитного момента вдоль гексагональной оси рис. 1.3 (в). В антиферромагнитном состоянии, выше 20 К, но ниже 35 К, в гольмии наблюдается сильно искаженная геликоидальная структура с  $\alpha_0 = 36^\circ$ . Выше этой температуры имеет место чистое геликоидальное упорядочение.

Ситуация, когда периодически меняется направление и величина магнитного момента характерна для гольмия рис. 1.3 (г).

#### 1.2. Термоэлектрики

Феномен термоэлектричества известен довольно давно. Ещё 1821 году Зеебек открыл эффект возникновения электрического тока в двух связанных проводниках из разных материалов, контакты между которыми находятся при разных температурах. В 1834 году Пельтье обнаружил обратный эффект. При пропускании тока через спай проводников один из них нагревался, а другой охлаждался. Интересный опыт в 1838 году провел Э. Х. Ленц, который впервые заморозил каплю воду на стыке двух металлов Ві и Sb, пропуская ток в 100 ампер. При изменении направления тока капля таяла. Микроскопическое объяснение эти эффекты обрели в первой половине XX века с появлением квантовой теории твердого тела. Значительный в вклад в развитие термоэлектриков внес российский ученый А.Ф. Иоффе. На основе этих открытий были созданы современные термоэлектрические преобразователи энергии.

Преимущества термоэлектрических преобразователей энергии очевидны: отсутствие движущихся частей, что делает их работу максимально надежной и тихой; возможность создания приборов различной формы и геометрических размеров; отсутствие хладагентов — экологическая безопасность использования; безынерционность и вечное хранение. Они находят практическое применение в самых разных областях — от производства примитивных сумок-холодильников до использования в современных устройствах регулирования температуры или выработки электроэнергии на космических станциях, где крайне важна надежность оборудования.

И всё-таки круг применения термоэлектрических преобразователей ограничен. Это связано с низкой эффективностью промышленных термоэлектрических материалов на основе теллуридов висмута и свинца. Появление более эффективных термоэлектрических материалов приведет к

скачку в развитии техники. В частности, ожидается, что преобразование отводимого от двигателей внутреннего сгорания автомобиля тепла в электрический ток для питания бортового оборудования приведет к экономии 20-25% топлива [6]. А создание термоэлектрических материалов, способных работать при низких (ниже 150 К) температурах, приведет к возникновению новой области науки и техники — сверхпроводниковой электроники [7].



Рис. 1.4. Схема термоэлектрических преобразователей: **a**) генератор энергии; **b**) рефрижератор; **c**) термоэлектрическая ячейка. Специальная геометрия повышает термоэлектрическую эффективность.

Устройство современных термоэлектрических преобразователей показано рис. 1.4. В настоящее время эффективность работы преобразователей определяется термоэлектрическими материалами. Разработка этих материалов — очень сложный процесс. Он требует объединения усилий ученых из различных областей науки. При этом физические исследования

играют одну из ключевых ролей. И это не только измерения термоэлектрических параметров. Очень важно понять микроскопические свойства данных веществ. Понимание этих свойств позволит вести целенаправленный поиск новых веществ с большей термоэлектрической эффективностью и создавать термоэлектрические преобразователи с максимально эффективностью на основе уже известных веществ.

#### 1.2.1. Теоретические основы.

В этой секции рассматривается теория термоэлектрического преобразования энергии. На основании этой теории вводится понятие термоэлектрической эффективности (добротности) материалов, которое характеризует перспективность материала для термоэлектрического использования.

Работа термоэлектрических элементов основана на эффекте Зеебека. Он объединяет в себе эффект Томсона и эффект Пельтье. Первый заключается в возникновении градиента электрического потенциала  $\Delta V$  при наличии градиента температур  $\Delta T$ . Второй эффект проявляет себя в поглощении или выделении тепла на контактах разных проводников, пропускании через них тока. Причина возникновения эффекта Пельтье заключается в том, что средняя энергия носителей заряда в разных проводниках различна, т.к. зависит от их концентрации, энергетического спектра и механизма рассеяния. При переходе из одного проводника в другой носители заряда либо отдают избыток энергии решетке, либо восполняют недостаток энергии за счет неё же. В первом случае на контакте выделяется теплота, во втором случае контакт охлаждается.

Рассмотрим более подробно принцип работы рефрижератора. При работе термоэлемента проявляются три эффекта (рис. 1.5):

1) Эффект Зеебека с отводом теплоты  $Q_p$ 

- 2) Эффект Джоуля с выделением теплоты по всему объему. В среднем половина теплоты поступает к горячему спаю, другая половина к холодному  $\frac{1}{2}Q_J$ .
- Теплопроводность передача теплоты Q<sub>к</sub> от более нагретой к менее нагретой части системы.



Рис. 1.5. Схематическое представление процессов в термоэлектрическом материале. Слева холодный участок, справа горячий. *Q*<sub>P</sub> — эффект Зеебека,

$$Q_{\kappa}$$
 — теплопроводность,  $\frac{1}{2}Q_{J}$  — эффект Джоуля.

В результате имеем уравнение для холодопроизводительности данной системы в приближении однородного материала и слабой зависимости теплопроводности, коэффициента термоЭДС и сопротивления от температуры:

$$Q_0 = \alpha T_{cold} I - \frac{1}{2} I^2 R - k (T_{hot} - T_{cold})$$
(1.1),

где  $\alpha$  – термоЭДС; *I* – сила тока; К – полная теплопроводность элемента;  $K = \frac{kl}{S}$  – полный коэффициент теплопроводности;  $T_{hot}$  и  $T_{cold}$  – температура «холодного» и «горячего» контактов, *R* – полное сопротивление системы  $R = \frac{\rho l}{S}$ . Уравнение (1.1) будет так же справедливо и для термогенератора, но зависимым параметром уже будет не  $Q_0$ , а ток *I*. Рассмотрим «оптимальный» режим работы термоэлемента. Этот режим характеризуется максимальной холодопроизводительностью. Найдем из (1.1) разность температур между спаями в этом режиме. Для этого приравняем  $Q'_0(I) = 0$ , найдем «оптимальный» ток. Зная оптимальный ток, можно определить и  $\Delta T_{max}$ :

$$Q_0(I) = \alpha T I - \frac{1}{2} I^2 R - K \Delta T$$

$$\Delta T_{\text{max}} = \frac{1}{2} \frac{\alpha^2 T^2}{KR}$$
(1.2).

T – температура холодного контакта  $T_{cold}$ ;  $\Delta T = T_{hot} - T_{cold}$  – разность температур между контактами.

Очевидно, что кроме разности температур существует много разных параметров, характеризующих термопреобразователь. Для бытовых применений, самым важным параметром будет минимальное потребление тока системой, для интенсивного отвода тепла от электронных приборов важна большая холодопроизводительность. Для нужд сверхпроводниковой электроники на первое место выходит  $\Delta T_{\text{max}}$ , поскольку нужно достичь перехода в сверхпроводящее состояние, при этом холодопроизводительность не так важна, при протекании тока через сверхпроводник тепло не выделяется.

Как было показано выше, существует четыре различных параметра (три термоэлектрических параметра материала  $\alpha$ , K,  $\sigma$  и температура T), влияющие на термоэлектрическую эффективность. Сравнивать различные термоэлектрические материалы по всем трем параметрам неудобно. В зависимости от применения, для характеристики материалов приняты различные параметры.

Рассмотрим некоторые из них. При необходимости отводить тепло с устройств (например, с полупроводниковых микросхем) удобно сравнивать «фактор мощности»:

$$PF = \alpha^2 \sigma = \frac{\alpha^2}{\rho} \tag{1.3},$$

где *α* – величина термоЭДС, *ρ* и *σ* – электросопротивление и электропроводность соответственно. Данный параметр характеризует максимальную возможную мощность, отводимую с единицы площади (температуры горячего и холодного спая равны).

Альтенкирх ввел термин *Z* — параметр термоэлектрической эффективности (добротности) материалов, которые равен

$$Z = \frac{\alpha^2 \sigma}{\kappa} = \frac{\alpha^2}{\rho \kappa}$$
(1.4),

где  $\alpha$  – величина термоЭДС,  $\rho$  и  $\sigma$  – электросопротивление и электропроводность соответственно,  $\kappa$  – теплопроводность материала. На практике, при сравнении различных термоэлектриков оказалась удобнее безразмерная величина *ZT*, называемая «figure of merit» термоэлектрических материалов.

Например, воспользуемся (1.2), (1.4) и  $K = \frac{kl}{S}$ ,  $R = \frac{\rho l}{S}$ , получим,

что  $\Delta T_{\text{max}} = \frac{1}{2} ZT \cdot T$ .

Ожидается, что при достижении ZT = 3 эффективность термоэлектрических материалов будет достаточна для повсеместного вытеснения компрессорных холодильных агрегатов термоэлектрическими [6].

В настоящее время рекордное значение ZT = 2.5 наблюдается у сверхрешетки PbTe – PbTe<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub> при температуре T = 400 K [8].

1.2.2. Пути повышения термоэлектрической добротности. «Классические» термоэлектрические материалы.

Рассмотрим различные кандидатуры на роль эффективных термоэлектрических веществ. Металлы обладают очень хорошей электропроводностью, но при этом большой теплопроводностью и низким коэффициентом Зеебека (термоЭДС) 1-5 мкВ/К. Это делает их пригодными только для термопар.

Широкозонные полупроводники, напротив, обладают очень хорошим коэффициентом Зеебека ±10<sup>3</sup> мкВ/К при комнатной температуре (знак зависит от носителей заряда) и малой теплопроводностью, но плохая электропроводность не позволяет их применять при комнатных температурах. Этот класс веществ применим только при температурах порядка 1000 К.

На данный момент оптимальными термоэлектрическими материалами считаются «узкозонные» полупроводники и полуметаллы. В начале 1950-х А.Ф. Иоффе связал оптимальные макроскопические параметры термоэлектрического преобразования с микроскопическими параметрами полупроводника [9]:

$$ZT \propto m^{*^{3/2}} \frac{\mu}{\kappa_L} \tag{1.5},$$

где  $m^*$  – эффективная масса носителей заряда,  $\mu$  - подвижность носителей заряда;  $\kappa_L$  – «решеточный» вклад в теплопроводность.

К практическому использованию эффекта термоэлектрического охлаждения и обратного ему эффекта термоэлектрической генерации тока подтолкнули прогнозы, сделанные А.Ф. Иоффе в середине 1950-х гг [9]. Согласно его выводам, эффективные термоэлектрические материалы следует искать среди узкозонных полупроводников, образованных постпереходными элементами 5 и 6 периодов. Такие вещества должны иметь большие значения фактора мощности (1.3), обусловленные высокой

концентрацией носителей и их большой эффективной массой  $m^*$ , но относительно низкую теплопроводность  $\kappa_L$ , поскольку их кристаллическая структура построена из тяжелых атомов. Последовавшие за этим прогнозом исследования привели к созданию семейства термоэлектрических преобразователей на основе легированных теллуридов висмута и свинца. Эти материалы применяются уже в течение полувека без существенного повышения их добротности.



Рис. 1.6. График зависимости термоэлектрической добротности от температуры для веществ *n*-Bi<sub>2</sub>Te<sub>3-*x*</sub>Se<sub>*x*</sub> и *p*-Bi<sub>0.5</sub>Sb<sub>1.5</sub>Te<sub>3</sub> [10], концентрация дырок возрастает от кривой 1 к кривой 4. Для *n*-Bi<sub>2</sub>Te<sub>3-*x*</sub>Se<sub>*x*</sub> максимальный КПД достигает 9% при Δ*T*=20 K.

Как видно из рис. 1.6, максимальная термоэлектрическая добротность достигается при температурах выше комнатной. Для низких температур эффективность использования этих материалов значительно ниже.

Так же «традиционными» материалами считаются кремниевогерманиевые сплавы. Химическая устойчивость твердого раствора  $Si_xGe_{1-x}$ при высоких температурах, в частности по отношению к окислению, создает предпосылки для использования термоэлектрических материалов на его основе при высокой температуре (1000-1200К), при этом термоэлектрическая эффективность достигает значения 0.9 для x = 0.3 [11]. К сожалению, падение добротности при уменьшении температуры делает их использование в области комнатных температур неэффективным.

Существует ещё ряд веществ, которые показывают сравнимые термоэлектрические свойства — это серия комплексных халкогенидов со сложной структурой и соединения таллия. В легированном  $Tl_9BiTe_6$  удалось добиться ZT = 1.2 при T = 500 К [12].

1.2.3. Современные подходы к поиску новых

термоэлектрических материалов. Концепция Фононное стекло – электронный кристалл.

Возобновление интереса к созданию принципиально новых термоэлектрических материалов связано с разработкой и первичной апробацией новых теоретических концепций. Рассмотрим некоторые из них<sup>\*</sup>.

Эффективная масса. Как следует из формулы (1.5) увеличение эффективной массы приводит к увеличению термоэлектрической добротности при неизменности остальных параметров. Однако подвижность носителей заряда  $\mu$  при увеличении эффективной массы уменьшается. Точные отношения между эффективной массой и подвижностью сложны, и зависят от электронной структуры механизмов рассеивания и анизотропии. В принципе, в анизотропном кристалле можно добиться большой эффективной массы в формуле для коэффициента Зеебека и малой эффективной массы (а, следовательно, и большой подвижности) в уравнении, отвечающем за электропроводность [13].

Выбор оптимальной эффективной массы носителей заряда не очевиден. Хорошие термоэлектрические материалы присутствуют в пределах

<sup>&</sup>lt;sup>\*</sup>В настоящее время существует множество различных концепций поиска эффективных термоэлектрических материалов, а так же классов перспективных термоэлектрических соединений. Более подробно о современных концепциях и материалах можно узнать в книге [14] и обзоре [15]

широкого диапазона эффективных масс и подвижностей: от поляронных проводников, для которых характерна высокая эффективная масса, но низкая подвижность [16, 17], до полупроводников с низкой эффективной массой, но с высокой подвижностью (SiGe, GaAs, см. 1.2.2).

Решеточная теплопроводность. Твердые аморфные вещества демонстрируют самую низкую решеточную теплопроводность. Это связано с отсутствием фононных возбуждений, а их теплопроводность объясняется концепцией минимальной теплопроводности  $\kappa_{min}$  [18, 19]. Однако аморфные тела – плохие термоэлектрики, они не обладают свойствами электронного кристалла. В сравнении с кристаллическими полупроводниками аморфные тела имеют низкую подвижность носителей заряда из-за возросшего электронного рассеяния и малую эффективную массу вследствие уширения энергетических зон. Таким образом, хорошие термоэлектрические материалы должны сильно рассеивать фононы, при этом не нарушая электропроводности.

Совмещение таких противоречивых свойств – задача нетривиальная. Для её решения Слэком предложена концепция создания вещества, которое может хорошо проводить электричество (как кристаллический проводник) и плохо — тепло (как стекло) [20]. Согласно первоначальной идее, эффективный термоэлектрический материал найдется среди веществ, в которых есть слабо связанные атомы (или молекулы), способные свободно вращаться или колебаться в пределах ограниченного объема – рэтлеры. Такие рэтлеры будут эффективно рассеивать фононы, понижая теплопроводность, но не окажут существенного влияния на электропроводность, которая будет обеспечиваться ковалентно-связанным каркасом с малой полярностью химических связей.

Среди ярких представителей данной концепции можно выделить два типа соединений: скуттерудиты и полупроводниковые клатраты.

#### 1.3. Скуттерудиты.

#### 1.3.1. Структура наполненных скуттерудитов.

Первым представителем концепции ФЭСК (фононное стекло – электронный кристалл) является класс химических соединений — наполненные скуттерудиты. Название скуттерудит пошло от местности в Норвегии — Скуттеруд, где интенсивно добывался минерал на основе CoAs<sub>3</sub>. В кристаллической структуре скуттерудита атомы кобальта образуют примитивную кубическую упаковку, а атомы мышьяка, объединяясь в квадраты  $As_4^{4-}$ , занимают позиции в шести из восьми октантов [21]. Два октанта в кристаллической структуре скуттерудита оказываются вакантными, од-



Рис. 1.7. Структура наполненного скуттерудита RM<sub>4</sub>X<sub>12</sub> [21]. Пространственная группа Im 3, *a* = 7.8 ÷ 9.35Å. — R = лантаноиды, щелочные, щелочноземельные металлы, In, Sn (0, 0, 0). — M = Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir; (0.25, 0.25, 0.25).
— X = P, As, Sb; (≈0.35, ≈0.16, 0).

нако существует семейство соединений, в котором эти октанты заселены крупными катионами электроположительных металлов (рис. 1.7 б). Такие соединения описываются общей формулой RM<sub>4</sub>X<sub>12</sub>, где R — щелочной, щелочноземельный, редкоземельный металл, индий или олово, T— переходный металл 8 или 9-й группы, а X — фосфор, мышьяк или сурьма. За ними закрепилось название «наполненные скуттерудиты», а катионы называют «наполнителями» или «гостевыми атомами».

Длина ребра каждого октанта в данных соединения равна  $\frac{a}{2}$  и составляет величину  $\approx 4.0 \div 4.7$ Å. Это достаточно большой размер, чтобы гостевые атомы «чувствовали себя свободно». О слабой связи гостевых атомов с решеткой свидетельствует большие параметры теплового атомного смещения при комнатной температуре. Этот параметр характеризует среднеквадратичное смещение атомов относительно положения равновесия, связанное с тепловыми колебаниями. Очевидно, что для атомов слабее связанных с решеткой параметр теплового смещения будет больше.

Например, для LaFe<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub> параметр изотропного теплового смещения атома лантана  $B_{La} = 1.30$ Å<sup>2</sup> [22]. Для NaFe<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub> параметр изотропного размытия Na равен  $B_{Na} = 1.74$ Å<sup>2</sup> по данным рентгеновской дифракции и  $B_{Na} = 3.24$ Å<sup>2</sup> по данным дифракции нейтронов [23]. Это в 5-10 раз больше, чем такой же параметр у атомов «остова» (Fe, Sb).

Как следует из вышесказанного, наполненные скуттерудиты являются хорошими фононными стеклами. Действительно, существуют полости ограниченного объема (кубы атомов типа М), в которых размещаются атомы рэтлеры («гостевые» атомы). Рассеяние рэтлерами фононов обеспечивает низкую теплопроводность.

#### 1.3.2. Термоэлектрические свойства скуттерудитов

В настоящее время известно более пятидесяти наполненных скуттерудитов. Среди них есть металлы, полупроводники и соединения с переходом металл-изолятор, а так же сверхпроводники. Есть также ферромагнетики и антиферромагнетики и тяжелофермионные соединения.

С точки зрения термоэлектрических свойств, наполненные скуттерудитные антимониды представляют собой хорошие примеры электронных кристаллов – фононных стекол [24]. Гостевые атомы в данных соединениях являются рэтлерами. Они уменьшают теплопроводность при комнатной температуре до величины, в два-три раза превышающей  $\kappa_{min}$  (см 1.2.3 выше).



Рис. 1.8. График зависимости коэффициента термоэлектрической добротности от температуры для некоторых современных термоэлектрических материалов и для наполненных скуттерудитов [21].

Электронный транспорт в наполненных скуттерудитах тоже изменяется в присутствии рэтлеров. В сравнении с ненаполненными структурами наполненные скуттерудиты обладают большими эффективными массами и меньшей подвижностью. В целом электронные свойства остаются хорошими, на что указывают большие значения *ZT* при температурах выше комнатной. Высокая концентрация носителей заряда в наполненных скуттерудитах вызвана главным образом вакансиями в позициях гостевого атома, которые образуются из-за особенностей синтеза. В работе [26] была предложена модель электронного транспорта в данных соединениях, в рамках которой были объяснены большинство особенностей сопротивления и коэффициента Зеебека в этих материалах. Эта модель предсказывает максимальный *ZT* = 1.4 при температуре 1000 К и *ZT* не более 0.3 при 300 К (рис. 1.8).

Значение ZT наполненных скуттерудитов слишком низкое для применения их при комнатных температурах. Относительно большой размер запрещенной зоны ( $\approx 0.6$  эВ) делает весьма сомнительным вероятность того, что будущие исследования позволят создать материалы лучше, чем Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> для применения при комнатных температурах [21].

#### 2. Методика

#### 2.1. Реализация спектрометра ЯМР-ЯКР.

Методы ядерного магнитного резонанса (ЯМР) и ядерного квадрупольного резонанса (ЯКР) широко применяются при изучении микроскопического строения самых разнообразных по составу, структуре и физикохимическим свойствам твердых тел [27, 28, 29]. Эффективность метода определяется возможностью получения важной информации о строении кристаллических твердых тел, электронной структуре, химической связи. Методы ядерного резонанса обычно разделяют на спектроскопию ЯМР и ЯКР, изучающую форму линий спектра, и релаксационную спектроскопию, изучающую времена ядерной намагниченности. Спектроскопия ЯМР/ЯКР и релаксационная спектроскопия взаимно дополняют друг друга. Именно поэтому целесообразно их совместное использование.

Спектрометр ядерного резонанса состоит из передающего и принимающего трактов. Передающий тракт обеспечивает поступление последовательности мощных (до 1 кВ) радиочастотных (РЧ) импульсов, требуемой для проведения эксперимента. В состав передающего тракта входят: радиочастотный генератор, блок получения высокочастотных прямоугольных импульсов (QPG на блок-схеме), усилитель выходного сигнала, последовательность нескольких встречно включенных Затем диодов. усиленные РЧ-импульсы поступают в датчик, содержащий исследуемый образец. В катушке датчика возникают импульсы тока, определяющие величину переменного магнитного поля в образце. После завершения действия импульсной последовательности, возникающий вследствие прецессии ядерных спинов образца индукционный ток катушки передается в приемные тракт. Приемный тракт состоит из элементов, обеспечивающих прием сигнала отклика исследуемой системы (1-100 мкВ), усиление его до тре-

буемой величины (1-100 мВ), разделение входящих сигналов на составляющие с 0° и 90° фазами, синхронное 2-канальное детектирование, фильтрацию сигналов и передачу их в ПЭВМ для дальнейшей обработки. Приемный тракт спектрометра представляется следующими узлами: предусилитель, приемник и блок низкочастотных фильтров.

Важным звеном созданной в лаборатории экспериментальной установки является персональный компьютер, обеспечивающий правильную работу передающего и приемного трактов, а также обработку полученных в результате эксперимента данных. Вычислительно-управляющий комплекс представляет собой IBM PC совместимый компьютер с установленными платами расширения, обеспечивающими генерацию и прием необходимых сигналов. Таким образом, существенным преимуществом рассматриваемого спектрометра является возможность дальнейшего улучшения качества работы, а особенно обработки результатов, путем простого усиления вычислительных возможностей базовой ПЭВМ.

Подробное описание разработанной и построенной в лаборатории экспериментальной установки ЯМР можно найти в [30].

ЯМР исследования проводятся при помещении датчика прибора в магнитное поле создаваемое катушкой соленоида. Управление соленоидом осуществляется с помощью ПЭВМ. Схема ЯМР спектрометра дана в Приложении 1.

## 2.2. Расчеты методом теории функционала плотности.

2.2.1. Фундаментальные основы квантовой химии. «Экспоненциальная стенка».

Фундаментальные основы теоретической химии были заложены в относительно короткий период в начале XX столетия. Открытие Резерфордом ядра атома в 1911 г. окончательно прояснило вопрос о том, из каких частиц состоят атомы и молекулы. После открытия Резерфорда, развитие учения о микромире (в будущем – квантовой механики) шло очень быстро. В 1913-м году Бор предложил свои знаменитые постулаты. В 1926-м году были предложены матричная (Гейзенберг) и волновая (Шредингер) трактовки квантовой механики. Вскоре Дирак предложил релятивистское обобщение.

Уравнение Шрёдингера легко решается для атома водорода и, как выяснилось, получаемые при этом результаты идентичны более ранним результатам Бора. Учет релятивистских поправок при использовании уравнения Дирака приводит к практически полному согласию с экспериментальными спектроскопическими данными. Однако для любой другой системы найти точное решение не удавалось, что и вызвало широко известное замечание Дирака 1929 года: «Таким образом, фундаментальные законы, необходимые для математического описания значительной части физики и всей химии, полностью известны, и проблема заключается только в том, что применение этих законов приводит к уравнениям, слишком сложным, чтобы их можно было решить».

Проанализируем причины, которые побудили Дирака высказать столь эмоциональное замечание. Рассмотрим уравнение Шредингера для

системы взаимодействующих электронов во внешнем поле, без учета спина:

$$\hat{H}\Psi = \left[\hat{T} + \hat{V} + \hat{U}\right]\Psi = \left[-\frac{\hbar^2}{2m}\sum_{i}^{N}\nabla_i^2 + \sum_{i}^{N}V(\vec{r}_i) + \sum_{i< j}U(\vec{r}_i, \vec{r}_j)\right]\Psi = E\Psi(2.1)$$

где суммирование ведется по *N* электронам;  $\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i}^{N} \nabla_i^2$  – опе-

ратор кинетической энергии,  $\hat{V} = \sum_{i=1}^{N} V(\vec{r}_{i})$  – оператор потенциальной энергии частиц во внешнем поле и  $\hat{U} = \sum_{i < j} U(\vec{r}_{i}, \vec{r}_{j})$  – потенциальная энергия межэлектронного взаимодействия.  $\Psi$  и E – волновая функция и энергия состояния. Эти параметры являются неизвестными в этом уравнении. Рассмотрим запись волновой функции  $\Psi$  в общем виде:

$$\Psi = \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3 ... \vec{r}_N)$$
(2.2).

где  $\vec{r}_i$  – радиус-вектор *i*-го электрона. Данная волновая функция имеет 3*N* независимых параметров (их можно уменьшить, используя операции симметрии). При численном решении данного уравнения необходимо подобрать аппроксимацию для данной волновой функции. Выберем простейшую, сеточную аппроксимацию с числом узлов по каждому параметру *M*. Тогда общее число узлов для волновой функции (2.2) будет равно  $P = M^{3N}$ . Если взять число узлов по каждому параметру *M* =10, то в молекуле водорода H<sub>2</sub>  $P = 10^6$ . Современные компьютеры могут обрабатывать эти данные достаточно быстро. Если же взять молекулу метана CH<sub>4</sub>, то  $P = 10^{48}$ . Сложно представить, что когда-нибудь компьютеры смогут работать с таким объемом данных, а молекула метана – далеко не самый сложный объект в химии.

Несмотря на невозможность решения уравнения Шредингера для сложных квантовых систем напрямую, физики и химики не потеряли инте-

рес к исследованию данных систем и с 30-х годов прошлого века начали развиваться приближенные методы.

2.2.2. Ab-initio методы. Теория функционала плотности.

*Ab-initio* переводится с латыни как «от начала». В русскоязычной литературе закрепился перевод *ab-initio* как «из первых принципов». Данным термином обозначают решение задачи из первых основополагающих принципов без привлечения дополнительных эмпирических предположений.

Среди разнообразных свойств и особенностей *ab-initio* расчетов можно выделить следующие:

- Решение исходных уравнений квантовой механики (уравнение Шредингера или Дирака).
- 2) Нахождение практически любых параметров исследуемого объекта (следует из 1). С помощью *ab-initio* методов (применительно к физике твердого тела) в настоящее время находится зонная структура и распределение электронной плотности в твердом теле. Проводится анализ параметров решетки и положения атомов в кристаллах. Находится фононные спектры, оптические свойства кристаллов. Этот список можно продолжать очень долго.
- 3) Несмотря на название, при расчете зачастую делаются какиелибо предположения и упрощения, и выставляются подгоночные параметры. Однако, эти предположения, упрощения и параметры носят скорее «математический» характер, т.е. связаны с математической процедурой решения исходных уравнений.

Одним из *ab-initio* методов в квантовой химии является метод Теории Функционала Плотности (ТФП) (см. обзоры [31, 32]). Данная теория позволяет вычислять физические параметры основного состояния электронной системы, минуя вычисление волновой функции (2.2). Искомой величиной в данной теории является электронная плотность:

$$n(\vec{r}) = N \int d^3 r_2 \int d^3 r_3 \cdots \int d^3 r_N \Psi^*(\vec{r}, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \Psi(\vec{r}, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$$
(2.3).

Основополагающим утверждением данной теории является лемма Хоэнберга-Кона [33]. Она гласит, что плотность  $n(\vec{r})$  основного состояния связанной системы взаимодействующих электронов в некотором внешнем потенциале  $V(\vec{r})$  однозначно определяет этот потенциал<sup>\*</sup>.

Поскольку плотность  $n(\vec{r})$  определяет как число частиц N, так и потенциал  $V(\vec{r})$  (с точностью до несущественной аддитивной постоянной), она дает полный гамильтониан  $\hat{H}$  и оператор числа частиц  $\hat{N}$  для электронной системы. Следовательно,  $n(\vec{r})$  неявно определяет все свойства, получаемые из  $\hat{H}$  путем решения зависящего или не зависящего от времени уравнения Шрёдингера, например, многочастичные основные собственные состояния.

На базе этой леммы базируется вариационный принцип Хоэнберга-Кона, который формально представляется, используя лемму ХК и вариационный принцип Ритца, следующим образом:

$$E_{0} = \min_{\tilde{n}(\vec{r}),\alpha} E[\tilde{n}(\vec{r})] = \min_{\tilde{n}(\vec{r}),\alpha} \int \Psi_{\alpha}^{*}[\tilde{n}(\vec{r})](\hat{T} + \hat{V} + \hat{U})\Psi_{\alpha}[\tilde{n}(\vec{r})]d\vec{r_{1}}d\vec{r_{2}}...d\vec{r_{N}}$$
(2.4),

где  $E_0$  – энергия основного состояния  $\Psi_{\alpha}[\tilde{n}(\vec{r})]$  – класс волновых функций, которым соответствует электронная плотность  $\tilde{n}(\vec{r})$ . Другими словами, сначала мы берем пробную электронную плотность  $\tilde{n}(\vec{r})$  и мини-

<sup>&</sup>lt;sup>\*</sup>В условиях наличия векторного потенциала, в частности, в присутствии магнитного поля данная теорема не верна [34]. Попытки обобщения формализма для учета эффектов, связанных с магнитным полем, вылились в две теории. В обеих теориях функционал обменно-корреляционной энергии обобщается и становится зависящим не только от электронной плотности. Сравнение подходов дано в [35].
мизируем среднее значение оператора энергии по всему набору волновых функций соответствующих плотности  $\tilde{n}(\vec{r})$  – получаем наименьшую энергию для электронной плотности  $\tilde{n}(\vec{r})$ . Потом повторяя данный шаг для других плотностей, находим  $\tilde{n}(\vec{r})$  с минимальной энергией. Усредним уравнение (2.4) по  $\hat{T}$ ,  $\hat{V}$ ,  $\hat{U}$  отдельно, минимизируем по  $\alpha$ , но не будем минимизировать по  $\tilde{n}(\vec{r})$ :

$$E[\tilde{n}(\vec{r})] = \int V(\vec{r})\tilde{n}(\vec{r})d\vec{r} + F[\tilde{n}(\vec{r})]$$
(2.5),

где

$$F[\tilde{n}(\vec{r})] = \min_{\alpha} \int \Psi_{\alpha}^{*}[\tilde{n}(\vec{r})](\hat{T} + \hat{U})\Psi_{\alpha}[\tilde{n}(\vec{r})]d\vec{r_{1}}d\vec{r_{2}}...d\vec{r_{N}}$$
(2.6).

В практическом плане (2.5), (2.6) не дает ничего нового по сравнению с исходным уравнением Шредингера (2.1) – остались многочастичные волновые функции. Но данное представление имеет огромное формальное значение – функционал (2.6) является универсальным для всех электронных систем (не зависит от  $V(\vec{r})$ ). Это значит, что если найти представление  $F[\tilde{n}(\vec{r})]$  в более простом виде, то нахождение основного состояния системы сведется к минимизации выражения (2.5). «Экспоненциальная стенка» будет преодолена.

#### 2.2.3. Уравнения «Кона-Шема».

Проведем минимизацию функционала (2.5). Рассмотрим газ невзаимодействующих электронов.

$$E[\tilde{n}(\vec{r})] = \int V(\vec{r})\tilde{n}(\vec{r})d\vec{r} + F[\tilde{n}(\vec{r})]$$
(2.7),

где  $F[\tilde{n}(\vec{r})] \equiv T[\tilde{n}(\vec{r})] - функционал кинетической энергии электро$ нов. Проведем минимизацию (2.7). Выпишем уравнения Эйлера-Лагранжа,при сохранении полного числа частиц*N* $, т.е. <math>\int V(\vec{r})\tilde{n}(\vec{r})d\vec{r} = N$ :

$$\delta E[\tilde{n}(\vec{r})] = \int \delta \tilde{n}(\vec{r}) \{ V(\vec{r}) + \frac{\delta}{\delta \tilde{n}(\vec{r})} T[\tilde{n}(\vec{r})] - \mathcal{E} \} d\vec{r}$$
(2.8),

где  $\tilde{n}(\vec{r})$  - точная плотность основного состояния, а  $\varepsilon$  – множитель Лагранжа, обеспечивающий сохранение числа частиц (нормировку  $\tilde{n}(\vec{r})$ ). С другой стороны, решение уравнения Шредингера (здесь и далее перейдем к безразмерным уравнениям) для невзаимодействующих частиц можно выписать в виде *N* одночастичных уравнений:

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + V(\vec{r}) - \varepsilon_j\right)\psi_j = 0$$
(2.9).

А полная энергия и электронная плотность могут быть записаны в виде:

$$E = \sum_{j=1}^{N} \mathcal{E}_{j}$$

$$n(\vec{r}) = \sum_{j=1}^{N} |\psi_{j}(\vec{r})|^{2}$$
(2.10).

Перейдем к случаю взаимодействующих частиц. В этом случае запишем функционал  $F[\tilde{n}(\vec{r})]$  в виде:

$$F[n(\vec{r})] = T[n(\vec{r})] + \frac{1}{2} \int \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' + E_{xc}[n(\vec{r})]$$
(2.11),

где  $T[n(\vec{r})]$  - кинетическая энергия невзаимодействующих электронов (2.7), второе слагаемое – Кулоновская энергия,  $E_{xc}[n(\vec{r})]$  - обменнокорреляционный функционал. Формула (2.11) является его определением. Поведем минимизацию (2.5) (запишем уравнение (2.8) для взаимодействующих электронов):

$$\delta E[\tilde{n}(\vec{r})] = \int \delta \tilde{n}(\vec{r}) \{ V_{eff}(\vec{r}) + \frac{\delta}{\delta \tilde{n}(\vec{r})} T[\tilde{n}(\vec{r})] - \varepsilon \} d\vec{r}$$
(2.12),

где

$$V_{eff}(\vec{r}) \equiv V(\vec{r}) + \frac{1}{2} \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + V_{xc}(\vec{r})$$
(2.13)

И

$$V_{xc}(\vec{r}) \equiv \frac{\delta}{\delta \tilde{n}(\vec{r})} E_{xc}[n(\vec{r})]$$
(2.14).

Теперь уравнение (2.12) ничем по виду не отличается от уравнения (2.8). Таким образом решить (2.12) можно путем решения одночастичных уравнений следующего вида:

$$(-\frac{1}{2}\nabla^{2} + V_{eff}(\vec{r}) - \mathcal{E}_{j})\psi_{j} = 0$$

$$n(\vec{r}) = \sum_{j=1}^{N} |\psi_{j}(\vec{r})|^{2}$$
(2.15).

Эти самосогласованные уравнения называют уравнениями Кона-Шема (КШ) [36].

## 2.2.4. Приближения в теории ФП. Обменно-корреляционный потенциал. Базисное представление волновых функций.

На рис. 2.1 представлены основные практические реализации ТФП. От конкретной реализации данного метода зависит скорость и точность расчета. При этом для различных классов систем будут оптимальны разные реализации ТФП. Рассмотрим подробнее применение метода ТФП для расчетов кристаллических структур.

Симметрия потенциала. Любой кристалл обладает трансляционной симметрией, поэтому расчет ведется в пределах одной ячейки со специальными граничными условиями (теорема Блоха). Так же для многих кристаллических структур характерно симметричное расположение атомов в кристаллической ячейке. Соответственно на потенциал и электронную плотность накладываются дополнительные требования симметрии. Это по-



Рис. 2.1. Основные приближения в практической реализации расчетов методом ТФП (см. далее). Полужирным шрифтом выделены приближения, наиболее часто используемые в расчетах твердого тела.

зволяет решать уравнения КШ не во всей ячейке, а в её части, что напрямую сказывается на скорости расчета.

**Обменно-корреляционный функционал.** Точный вид обменнокорреляционного функционала до сих пор неизвестен, поэтому при расчетах пользуются отдельными аппроксимациями.

Простейшее, и в тоже время очень полезное приближение для  $E_{xc}[n(\vec{r})]$  – это приближение локальной плотности (local density approximation, LDA) [36]:

$$E_{xc}^{LDA}[n(\vec{r})] = \int e_{xc}(n(\vec{r}))n(\vec{r})d\vec{r}$$
(2.16),

где  $e_{xc}(n)$  – обменно-корреляционная энергия однородного электронного газа с плотностью *n*. Несмотря на то, что данное приближение и очень простое, а электронный газ в твердом теле очень далек от однородного, тем не длины связей в кристаллах и молекулах рассчитываются с точностью ~1% (см. табл. 2.1.).

Таблица 2.1

Сравнение экспериментальных и расчетных параметров простых кристаллических структур: параметров решетки и модуля упругости (В) [37].

Соединение	a <sub>meop</sub> , Å	a <sub>эксn</sub> , Å	$\Delta(a), \%$	<i>В<sub>теор</sub></i> , Мбар	<i>В<sub>эксп</sub></i> , Мбар	$\Delta(B), \%$
Si	5.45	5.43	0.4	0.98	0.99	1
NaCl	5.56	5.60	0.7	0.284	0.266	7
Al	4.01	4.02	0.2	0.715	0.722	1

Логическим продолжением уравнения (2.16) стало появление обобщенной градиентной аппроксимации (generalized gradient approximation, GGA). К функционалу (2.16) вводится поправка, связанная с неоднородностью электронной плотности. Характеристикой неоднородности выступает модуль градиента электронной плотности  $|\nabla n|$ .

$$E_{xc}^{GGA}[n(\vec{r})] = \int f(n(\vec{r}), |\nabla n(\vec{r})|) n(\vec{r}) d\vec{r}$$
(2.17).

Нахождение функции f – сложная задача. Современный её вид – это результат использования правила сумм, общих свойств скейлинга, асимптотического поведения потенциалов, а так же подгоночных параметров. Переход от LDA функционала к GGA функционалу значительно увеличил точность расчетов. Ошибка атомизации энергии легких молекул уменьшилась в 3-5 раз. Более подробно с градиентными методами аппроксимации можно познакомится в обзоре [38]

Чтобы понять физическую суть остальных приближений обратимся к рисунку 2.2. На этом рисунке выделены три региона. Геометрическое

разделение региона Іа и Іб условно. В каждом регионе электронная плотность имеет свои особенности:

- I. Регион в непосредственной близости от ядра (muffin-tin sphere). Вклад в электронную плотность вносят электроны внутренних оболочек (Ia) и внешних (валентных) оболочек (Iб).
- II. Промежуточный (*interstitial*) регион. Основной вклад валентные электроны.



Рис. 2.2. Схема разделения элементарной ячейки на регионы при практической реализации расчетов.

Рассмотрим более подробно свойства электронов внутренних оболочек и валентных электронов:

- Электроны внутренних оболочек. Находятся глубоко по энергии, следовательно, электронная плотность слабо зависит от соседних атомов. Не участвуют в образовании химической связи. Релятивистские эффекты существенны.
- Валентные электроны. Участвуют в образовании химических связей. Допускается нерелятивистское описание.

Из этого следует, что электронная плотность внутренних оболочек вычисляется в сферически симметричном потенциале в релятивистском приближении. При расчете плотности валентных электронов в эффективный потенциал (2.13) добавляется член, связанный с потенциалом электронов внутренних оболочек.

Вид потенциала и волновых функций для валентных электронов (подробное описание дано в книге [39]). Выбор базиса для представления потенциала  $V_{eff}(\vec{r})$  и волновых функций  $\psi_j$  определяет скорость и точность расчета. Оптимальным считается базис который а) корректно аппроксимирует выбранную функцию линейной комбинацией небольшого количества базисных элементов и б) позволяет быстро осуществлять математические операции, заложенные в исходных уравнениях. Для различных регионов (рис. 2.2) оптимальный базис будет разным.

Рассмотрим описание потенциала при практическом применении метода ТФП. В регионе I удобнее использовать «сферическое» описание потенциала, в регионе II удобнее всего представлять потенциал в базисе плоских волн:

$$V(\vec{r}) = \begin{cases} \sum_{LM} V_{LM}(r') Y_{LM}(\vec{r}') & \vec{r} \in \mathbf{I}^{\alpha} \\ \sum_{\vec{k}} V_{\vec{k}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} & \vec{r} \in \mathbf{I} \end{cases}$$
(2.18),

где радиус в регионе  $I^{\alpha}$  отсчитывается от ядра в центре данного региона  $\vec{r}' = \vec{r} - \vec{R}_{\alpha}$ ,  $Y_{LM}(\vec{r}')$  – сферические функции, из  $\vec{r}'$  извлекаются углы  $\phi$  и  $\theta$ . Описание потенциала по формуле (2.18) является математически точным. Данное описание часто называют «полнопотенциальным» (full potential).

Так же существуют приближенные описания распределения потенциала. В приближение атомных сфер (muffin-tin) потенциал в регионе I предполагается сферически симметричным (L = 0), а в регионе II постоянным ( $\vec{K} = 0$ ). Для волновых функций существует огромное количество разнообразных аппроксимаций. Опишем, используемый нами метод LAPW (linearized augmented plane wave; линеаризованных присоединенных плоских волн). Для начала обратимся к методу APW (присоединенных плоских волн) [39]. В данном методе волновая функция представляется в виде:

$$\phi_{\vec{K}}^{\vec{k}}(\vec{r},E) = \begin{cases} \sum_{l,m} A_{lm}^{\alpha,\vec{k}+\vec{K}} u_l^{\alpha}(r',E) Y_{lm}(\vec{r}\,') & \vec{r} \in \mathbf{I}^{\alpha} \\ \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(\vec{k}+\vec{K})\cdot\vec{r}} & \vec{r} \in \mathbf{I} \end{cases}$$
(2.19),

где разбиение на регионы аналогично (2.18).  $\vec{K}$  и  $\vec{k}$  – вектор обратной решетки и волновой вектор в первой зоне Бриллюэна соответственно. V – объем элементарной ячейки.  $u_l^{\alpha}(r', E)$  – радиальная часть решения уравнения Шредингера для свободного атома. Для «настоящего» атома при решении уравнения Шредингера ставится граничное условие при  $r' \rightarrow \infty$ . Это ограничивает количество возможных решений уравнения. Если граничные условия не ставить, то можно найти решение для всех энергий *E*. Вычисление функции  $u_l^{\alpha}(r', E)$  занимает достаточно много времени, поэтому для ускорения расчетов был предложен метод линеаризованных присоединенных плоских волн (LAPW) [40]. В данном методе функция  $u_l^{\alpha}(r', E)$  раскладывается в ряд Тейлора вокруг заранее вычисленной энергии:

$$u_{l}^{\alpha}(r',\varepsilon) = u_{l}^{\alpha}(r',E_{0}) + (\varepsilon - E_{0}) \underbrace{\frac{\partial u_{l}^{\alpha}(r',E)}{\partial E}}_{u_{l}^{\alpha}(r',E)} + o[(\varepsilon - E_{0})^{2}] \qquad (2.20).$$

Выбор энергии  $E_0$ , очевидно, зависит от атома (параметра  $\alpha$ ) и от квантового числа *l*. Параметр ( $\varepsilon - E_0$ ) неизвестен, его надо включить в уравнение (2.19) как неизвестную величину  $B_{lm}^{\alpha,\vec{k}+\vec{K}}$ . Суммируя всё вышесказанное получаем конечное выражение для волновых функций в методе LAPW:

$$\phi_{\vec{k}}^{\vec{k}}(\vec{r}) = \begin{cases} \sum_{l,m} (A_{lm}^{\alpha,\vec{k}+\vec{K}} u_l^{\alpha}(r', E_l^{\alpha}) + B_{lm}^{\alpha,\vec{k}+\vec{K}} \dot{u}_l^{\alpha}(r', E_l^{\alpha})) Y_{lm}(\vec{r}') & \vec{r} \in \mathbf{I}^{\alpha} \\ \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(\vec{k}+\vec{K})\cdot\vec{r}} & \vec{r} \in \mathbf{I} \end{cases}$$
(2.21).

Методы решения уравнений Кона-Шема. Основных методов решения два: метод Харриса [41] и метод «самосогласованного поля» (метод последовательных приближений, SCF). Обсуждение последнего метода будет приведено в следующем параграфе.

### 2.2.5. Реализация расчетов. Пакет Wien2k.

Существует множество программных пакетов, в которых реализован механизм ТФП расчетов. Программные продукты отличаются друг от друга приближениями, сделанными в расчетах, и свойствами соединений, которые извлекаются из электронной плотности. Для наших целей был выбран пакет Wien2k [42], исходя из следующих соображений:

- Расчет ведется методом FP-LAPW, одним из самых точных, на данный момент, используя различные приближения функционала плотности: L(S)DA, GGA (PBE'96 [43], Wu-Cohen'06 [44]), LDA+U и др.
- 2) Данный пакет ориентирован на расчеты кристаллических структур. Он позволяет извлекать информацию о зонных структурах и плотности состояний в исследуемых системах, производить оптимизацию структурных параметров, рассчитывать градиент электронной плотности, константы сверхтонкого взаимодействия и многое другое.
- 3) Продукт свободно коммерчески распространяется.

 Работает на различных платформах, постоянно обновляется и имеет удобный пользовательский интерфейс.

Пакет Wien2k состоит из нескольких независимых программ, которые объединены с помощью скриптов. Последовательность выполнения и использование данных программ схематически показано на рис. 2.3.

Инициализация состоит из выполнения серии небольших вспомогательных программ, которые подготавливают данные для выполнения основного цикла программ. Основными подготовительными программами являются:

- NN. Это программа выдает список расстояний между ближайшими соседями и, таким образом, позволяет определить радиус атомных сфер (RMT).
- 2) SGROUP. Определяет пространственную группу введенной структуры.
- SYMMETRY. Определяет в явном виде все симметрии, заданные пространственной группой, определяет точечные группы симметрии позиций атомов.
- 4) **LSTART** рассчитывает электронную плотность свободных атомов и определяет, как различные орбитали трактуются в расчете (например, как внутренние или валентные состояния).
- 5) **КGEN** создает расчетную сетку k-точек в неприводимой зоне Бриллюэна.
- 6) DSTART создает начальную электронную плотность для самосогласованного (SCF) цикла, как суперпозицию атомных плотностей, рассчитанных программой LSTART.



Рис. 2.3. Блок-схема программы Wien2k [42].

После выполнения всех подготовительных операций запускается основной цикл и продолжает работу пока не выполнится критерий сходимости. Этот цикл состоит из следующих подпрограмм:

- LAPW0 рассчитывает распределение потенциала из электронной плотности.
- LAPW1 рассчитывает одночастичные состояния: волновые функции и энергию.
- LAPW2 проводит расчет электронной плотности по результатам программы LAPW1
- 4) LCORE рассчитывает электронную плотность внутренних оболочек.
- 5) **MIXER** создает электронную плотность для следующей итерации по результатам данной итерации.

Для работы пакета Wien2k был собран кластер из двух персональных компьютеров на процессорах Intel под управлением операционной системы Mandrake Linux 10.0. Для ускорения расчетов программа была скомпилирована с использованием специальных высокопроизводительных библиотек математических расчетов фирмы Intel (Math Kernel Library).

# 3. Структура магнитного упорядочения в квазиодномерных магнитных купратах.

## 3.1. Структура соединений и магнитные свойства.

### 3.1.1. Структура соединений.

Вещества LiCu<sub>2</sub>O<sub>2</sub> и NaCu<sub>2</sub>O<sub>2</sub> изоструктурны: у них общий тип примитивной ячейки — орторомбическая и пространственной симметрии – Pnma.



Рис. 3.1. Структура LiCu<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [47].

Рассмотрим общие структурные особенности исследуемых веществ на примере  $LiCu_2O_2$ . Кристаллическая структура представляет собой цепочки, состоящие из сдвоенных пирамид направленных вверх и вниз отно-

сительно оси *с*. Особенностью данной структуры является то, что апикальный кислород нижней пирамиды является одновременно планарным для верхней, и наоборот. В середине основания желто-зеленой пирамиды находится  $Cu^{2+}$ (позиция Cu2), а в середине основания синей пирамиды – Li. Таким образом, происходит чередование пар цепочек с  $Cu^{2+}$  и Li<sup>1+</sup>. Слои с цепочками разделены плоскостями, содержащими Cu<sup>1+</sup> (позиция Cu1). Атомы Li<sup>1+</sup> или Cu<sup>2+</sup>, находящиеся в основаниях смежных (имеющих общую грань пирамид) сдвинуты относительно друг друга на полпериода элементарной ячейки вдоль оси *b*. Атомы Cu2 и O образуют цепочки Cu-O-Cu с углом связи ~90°.



Рис. 3.2. Структура LiCu<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (слева) и NaCu<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (справа).Плоскость (*ac*)

Различия в структуре данных соединений можно видеть на рис. 3.2. Оно заключается в искажении кристаллической структуры при замене атома Li на атом Na с большим ионным радиусом. Увеличиваются постоянные решетки и расстояние между цепочками Cu2 в плоскости (*ab*). Параметры решетки и характерные углы и расстояния приведены в сравнительной таблице табл. 3.1. Сравнение структуры LiCu<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [47; 48] и NaCu<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [49; 54]

	LiCu <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	NaCu <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
$a_{\text{cell}}, \text{\AA}$	5.73	6.2087
$\boldsymbol{b}_{ ext{cell}},  ext{\AA}$	2.861	2.9343
$c_{\text{cell}}, \text{\AA}$	12.417	13.0548
Cu2-Cu2 (между смежными це- почками), Å	3.09	3.53
Cu2-Cu2 (между цепочками в плоскости ( <i>ab</i> )), Å	$a_{\rm cell}$	$a_{ m cell}$
Угол Cu2-O-Cu2	92.24°, 92.47°	94.74°, 96.02°

(комнатная температура).

Данные по структуре позволяют говорить о возможном магнитном обменном взаимодействии между атомами Cu2 в цепочки вдоль оси b, в смежных цепочках, в соседних цепочках в плоскости (ab). В ранних работах [45] рассматривалось взаимодействие между атомами меди в цепочке вдоль оси b и взаимодействие в смежных цепочках, причем все взаимодействия считались антиферромагнитными (AФ). Это приводило к образованию зигзагообразной магнитной структуры с сильной фрустрацией. Однако, в последующих работах было показано, что цепочка направлена вдоль оси b (данные по рассеянию нейтронов [50; 51; 52]) и взаимодействии между смежными цепочками малo (LDA-расчеты [53, 54]).

Кристаллы LiCu<sub>2</sub>O<sub>2</sub> синтезируются двумя методами: методом кристаллизации из расплава и методом зонной плавки. По методу кристаллизации из расплава смесь Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> и CuO расплавляют при температуре 1100 °C, а затем медленно охлаждают со скоростью 5 °C/час до 930 °C. После чего тигель с закристаллизованным расплавом закаливают до комнатной температуры [46]. Кристаллы NaCu<sub>2</sub>O<sub>2</sub> синтезируются аналогичным способом описанным в [49].

51

Реальные кристаллы LiCu<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, выращенные методом кристаллизации из расплава, обладают некоторыми особенностями. Близость отношения размеров *a* и *b* к 2 ( $\frac{a}{b}$  = 2.0028 ≈ 2) является причиной двойникования кристаллов LiCu<sub>2</sub>O<sub>2</sub> с образованием доменов четырех различных ориентаций повернутых по отношению друг к другу на 90° относительно их общей оси *c*. Рентгеноструктурные исследования фазы указывают также на наличие локальных деформаций ее кристаллической решетки с отклонениями от симметрии *Pnma*, которые связываются либо с внедрением в решетку дополнительных атомов кислорода, либо с взаимными замещениями атомов Li и Cu2 в слоях - LiCuO<sub>2</sub>-. Замещение Cu2 на Li возможно из-за близости ионных радиусов Cu<sup>2+</sup> и Li<sup>1+</sup> (0.72 Å и 0.68 Å). По данным рассеяния нейтронов [50] это замещение может достигать 16%.

Кристаллы LiCu<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, выращенные методом зонной плавки монодоменные. Степень замещения Cu2 на Li не изучена. Данный метод предложен относительно недавно, поэтому большинство исследователей использовали двойниковые кристаллы. Эксперименты, представленные в разделах 3.1 и 3.4 проведены на образцах с двойникованием. Для проведения экспериментов в разделе 3.3 использовался монодоменный образец.

В NaCu<sub>2</sub>O<sub>2</sub> двойникование отсутствует ( $\frac{a}{b}$  = 2.116). Замещение Cu2 на Na маловероятно из-за большого отличия в ионных радиусах (0.72 Å у иона Cu<sup>2+</sup>, 0.97 Å у иона Na<sup>1+</sup>). Из всего вышесказанного можно сказать, что соединение NaCu<sub>2</sub>O<sub>2</sub> обладает б*о*льшим порядком в цепочке Cu2.

#### 3.1.2. Теплоемкость и фазовые переходы.

Данные по теплоемкости показывают наличие фазовых переходов в данных соединениях[45; 50; 55]. Для LiCu<sub>2</sub>O<sub>2</sub> на графике зависимости теплоемкости от температуры видно два перехода (рис. 3.3). Наличие серии переходов характерно для низкоразмерных магнитных систем. В некоторых ранних работах упоминается о третьем переходе при 9K [45], который относят к примеси LiCu<sub>3</sub>O<sub>3</sub>.



Рис. 3.3. Зависимость теплоемкости от температуры LiCu<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [55]. На кривой видно наличие 2-х переходов T<sub>1</sub> = 24 K, T<sub>2</sub> = 22.5 K. На вставке показана зависимость теплоемкости второго перехода от магнитного поля.

Наличие серии квантовых переходов характерно для магнитных систем с конкурирующим взаимодействием. В конце 70-х годов была предложена модель, которая объясняет такое необычное поведение данных систем. Эта модель была впервые предложена в работах [57; 58] и названа «чертовой лестницей» ("The Devil's Staircase"). В работе [58] авторы проводят аналитический и численный расчет для системы спинов с конкурирующим взаимодействием. Основной особенностью модели «чертовой ле-

стницы» является наличие бесконечного количества фазовых переходов с бесконечно малым изменением параметра порядка вблизи  $T_c$ . К сожалению, экспериментально обнаружить бесконечное количество переходов не удается. Численно рассчитанная фазовая диаграмма представлена на рис. 3.4.

Для NaCu<sub>2</sub>O<sub>2</sub> на кривой теплоемкости, измеренной в нулевом внешнем магнитном поле, наблюдается один переход при 13.1 К (рис. 3.5) [54]. Для данного соединения модель «чертовой лестницы» либо не применима, либо магнитные переходы находятся очень близко друг от друга и неразличимы экспериментально. Для экспериментального определения типа магнитной структуры был выделен вклад в теплоемкость, связанный с магнитными взаимодействиями. Использовалась модель одномерной магнитной цепочки для аппроксимации зависимости теплоемкости. Хорошее согласие теории с экспериментом наблюдается при высоких температурах (более подробно это обсуждается в п. 3.1.4).



Рис. 3.4. Фазовая диаграмма переходов в модели «чертова лестница». РМпарамагнитная область, FM-ферромагнитная область. *x* / *y* - период магнитной структуры в постоянных решетки.



Рис. 3.5. Зависимость теплоемкости от температуры NaCu<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [54]. На правом рисунке показано семейство кривых теплоемкости в зависимости от поля. Наблюдается подавление перехода магнитным полем.

В этой же работе приведена зависимость температуры фазового перехода от магнитного поля — явление подавление перехода магнитным полем (при увеличении внешнего поля температура перехода уменьшается). Это хорошо согласуется с ЯМР результатами полученными нами для NaCu<sub>2</sub>O<sub>2</sub> в разных полях (см. ниже).

## 3.1.3. Магнитная структура и квантовые расчеты.

В общем виде для описания Гейзенберговской магнитной цепочки применяется формула

$$\tilde{\mathbf{H}} = \sum_{i,j,\alpha,\beta} \left( J_{ij}^{\alpha\beta} S_i^{\alpha} S_j^{\beta} + \vec{D}_{ij} \times [\vec{S}_i \times \vec{S}_j] \right)$$
(3.1).

В данной формуле учитывается взаимодействие всех магнитных моментов в цепочке, а не только с ближайшими соседями. Кроме того, учет спин-орбитального взаимодействия в кристаллах с низкой симметрией дает антисимметричный вклад по спиновым операторам (взаимодействие Дзялошинского-Мория). В исследуемых структурах это взаимодействие определяет направление закручивания спирали и слабый ферромагнетизм (см. п. 3.1.4).



Рис. 3.6. Структура цепочки Cu<sup>2+</sup>.

В настоящее время для описания магнитной структуры в соединениях LiCu<sub>2</sub>O<sub>2</sub> и LiCu<sub>2</sub>O<sub>2</sub> принята следующая модель[53; 56; 59]. Основное взаимодействие происходит в цепочках Cu<sup>2+</sup>, направленных вдоль оси *b* (Рис. 3.6). В данной цепочке есть ферромагнитное взаимодействие  $J_1 = J_{i,i+1}$  с ближайшими соседними атомами Cu<sup>2+</sup> и антиферромагнитное взаимодействие  $J_2 = J_{i,i+2}$  с соседями через одного.

Так же существует значительное взаимодействие между соседними цепочками в плоскости (*ab*). Наличие  $J_1$  и  $J_2$  взаимодействия разных знаков и выполнения условия  $\alpha = -J_2/J_1 > 1/4$  приводит к появлению специфического явления — появление несоизмеримой магнитной структуры. Более подробно особенности этой структуры будут описаны ниже.

Рассмотрим ещё один важный метод исследования магнитной структуры – DFT-LDA-расчеты (см. пункт 2.2). Этот метод позволяет сделать выводы о энергии взаимодействия между атомами Cu2 и предположить тип магнитной структуры. Данные расчетов приведены табл. 3.2. Обменная энергия рассчитана на основании вычисленного интеграла перескока |t| и параметра кулоновского отталкивания U = 3 eV для LiCu<sub>2</sub>O<sub>2</sub> и U = 3.4 eV для NaCu<sub>2</sub>O<sub>2</sub> соответственно [53; 54].

Таблица 3.2

Результаты расчетов [53; 54], J > 0 — АФМ ,J < 0 — ФМ взаимодействие. Верхнее значение для LiCu<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, нижнее для NaCu<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. На рисунке схематически изображено расположение атомов Cu<sup>2+</sup>, одинаковым цветом и формой показаны атомы лежащие в одной плоскости перпендикулярной *с* 

	У	2y	X	ĩ	ху	
<sub>t</sub>	64	109	73	18	25	]
11	76.5	95.5	73	11	25	
<b>J</b> AFM	5.5	15.8	7.1	0.4	0.8	🖌 🕇 🚽 🖌 /
J	6.9	10.7	7.1	0.1	0.8	
<b>7</b> FM	-13.6	-1.4	-1.4	-	-	XV XV 3V
J	-11.4	-1.4	-1.4	-	-	×
<b>7</b> eff	-8.1	14.4	5.7	0.4	0.8	││ ♥ │ ¥
J	-4.5	9.3	5.7	~ 0	0.8	

Из расчетов видно, что взаимодействие между смежными цепочками  $J_{\tilde{x}}$  мало по сравнению с взаимодействием в цепочке  $J_y$ ,  $J_{2y}$  и взаимодействием между соседними цепочками в одной плоскости  $J_x$ . Это исключает возможности образования лестничной зигзагообразной структуры, как указывалось ранее [45; 50]. Так же из расчетов видно, что межцепочечное взаимодействие  $J_x$ , такого же порядка, что и внутрицепочечное  $J_y$  и  $J_{2y}$ . Это говорит о квазиодномерности магнитного упорядочения в данных соединениях. Значение  $\alpha = -J_2/J_1 = -J_{2y}/J_y$  для обоих соединений значительно превосходит 1/4, что дает нам право говорить о возможности образования несоизмеримой магнитной структуры.

#### 3.1.4. Магнитные свойства.

Особенности магнитных свойств данных соединений определяются в основном указанными выше Cu-O-цепочками в основании пирамид, в которых катионы Cu<sup>2+</sup> являются взаимодействующими гейзенберговскими цепочками спинов S = 1/2. Ближайшие друг к другу Cu-O-цепочки находятся на значительном расстоянии и изолированы друг от друга ионами Li<sup>1+</sup> и слоями немагнитной одновалентной меди Cu<sup>1+</sup>.

В случае идеальных цепочечных структур в них не должно возникать магнитного упорядочения. Наличие фазовых переходов в  $LiCu_2O_2$ объясняется дефектами решетки (см. выше) и межцепочечным взаимодействием. Для  $NaCu_2O_2$ , видимо, основную роль в упорядочении играет взаимодействие в плоскости (*ab*).

Магнитная восприимчивость  $LiCu_2O_2$  вдоль различных кристаллографических направлений, измеренная в поле, равном 1 кЭ, представлена на рис. 3.7. Температурное поведение магнитной восприимчивости типично для низкоразмерных магнетиков. В работе [63] был проведен численный расчет восприимчивости цепочки магнитных атомов и было показано, что поведение этой восприимчивости отличается от трехмерных магнетиков. Для трехмерных антиферромагнетиков в максимуме восприимчивости наблюдается излом. Для случая низкоразмерных систем оказывается, что на кривой восприимчивости имеется широкий максимум без излома.

58

Переход к магнитоупорядоченной фазе хорошо виден на зависимости производной магнитной восприимчивости от температуры, он совпадает с температурой 23 К. Для высокотемпературной области ход магнитной восприимчивости хорошо описывается моделью альтернированной цепочки. В низкотемпературной области нужна более сложная модель для объяснения поведения восприимчивости, т.к. в данной модели удовлетворительно аппроксимировать зависимости восприимчивости от температуры не удается.



Рис. 3.7. Зависимость магнитной восприимчивости от температуры LiCu<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [50]. Измерения проводились в плоскости (*ab*) (треугольники) и параллельно оси *c* (пустые кружки). Линия показывает кривую для альтернированной цепочки со значениями

$$J_1 = 5.8(1) \text{ meV } \text{ } \alpha = \frac{-J_2}{J_1} = 0.29.$$



Рис. 3.8. Зависимость магнитной восприимчивости от температуры NaCu<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [54]. Аппроксимация магнитной цепочкой с  $J_1 = -4.09$  meV,  $J_2 = -7.78$  meV,

g-факторы:  $g_a = 2.05$ ,  $g_b = 1.96$ ,  $g_c = 2.23$ .

Второе из исследуемых нами соединений NaCu<sub>2</sub>O<sub>2</sub> переходит в магнитоупорядоченное состояние при более низких температурах [54]. Так же как и для LiCu<sub>2</sub>O<sub>2</sub> для восприимчивости NaCu<sub>2</sub>O<sub>2</sub> характерно поведение низкоразмерного магнетика (Рис. 3.8). Основное отличие от LiCu<sub>2</sub>O<sub>2</sub> это наличие при низких температурах резкого увеличения восприимчивости. Это свидетельствует о наличие слабого ферромагнетизма в данном соединении. Слабый ферромагнетизм связывается с взаимодействием Дзялошинского-Мория (п. 3.1.3). Однако на спектрах ЯМР нет никаких особенностей, указывающих на ферромагнетизм данных соединений. Это объясняется тем, что восприимчивость меряется в малом поле (0.1 T), а ЯМР – в больших полях (4 - 6T). Сильные поля подавляют ферромагнитное взаимодействие в кристалле.

Для описания высокотемпературного хода восприимчивости использовалась такая же модель цепочки, как и для  $LiCu_2O_2$ . Эта модель удовлетворительно описывает поведение восприимчивости во всех 3-х ориентациях кристалла.

60

#### 3.1.5. Рассеяние нейтронов.

Рассеяние нейтронов — один из самых информативных способов исследования магнитной структуры кристаллов. В отличие от рентгеноструктурного анализа, метод дифракции нейтронов на кристалле чувствителен к магнитному моменту атомов. С помощью данного метода можно непосредственно измерить параметры магнитной структуры.

Теоретически данные дифракции нейтронов дают исчерпывающую информацию о магнитной структуре соединения. Однако, для комплексного исследования соединений используется, кроме дифракции нейтронов используются и исследования методом ЯМР [65; 66]. Например, для высокосимметричных кристаллов невозможно определить направление вращения магнитных моментов в цепочке.

При низких температурах на нейтронограмме обоих соединений LiCu<sub>2</sub>O<sub>2</sub> и NaCu<sub>2</sub>O<sub>2</sub> виден пик не укладывающийся в целое число перио-



Рис. 3.9. Данные дифракции нейтронов на образце LiCu<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [50]. На верхнем рисунке видна зависимость интенсивности магнитного пика от температуры. На вставке – магнитный пик при T=2 K. На нижнем рисунке – зависимость параметра трансляции *ζ* от температуры.

дов обратной элементарной ячейки (рис. 3.9, 3.10). Это говорит о появлении несоизмеримой структуры в данных соединениях. Температурная зависимость интенсивности пика однозначно свидетельствует о образовании нового упорядочения вследствие фазового перехода.

Из данных нейтронов, как в LiCu<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, так и в NaCu<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [50; 51] магнитное упорядочение происходит в спираль, магнитные моменты которой вращаются в плоскости CuO<sub>4</sub>. Вектор трансляции магнитной структуры для обоих соединений имеет вид {0.5,  $\zeta$ , 0}, где  $\zeta$  =0.174 и 0.227 для (LiCu<sub>2</sub>O<sub>2</sub> и NaCu<sub>2</sub>O<sub>2</sub> соответственно). Используя формулу [51]:

$$\cos\varphi \cong -\frac{J_1 - 3J_3}{4(J_2 - 3J_4)}$$
(3.2),

где  $J_2=0$  и  $J_3=0$  (взаимодействие с соседями через 2 и 3 соответственно, см п. 3.1.3) можно определить зная угол  $\varphi = \frac{2\pi}{\zeta}$  отношение  $J_1/J_2$ . Для LiCu<sub>2</sub>O<sub>2</sub> —  $\alpha = -J_2/J_1 = 0.29$ , для NaCu<sub>2</sub>O<sub>2</sub>  $\alpha = -J_2/J_1 = 0.55$ .



Рис. 3.10. Данные дифракции нейтронов (интенсивность в зависимости от угла рассеяния) на образце NaCu<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [51]. На вставке – нормированная интенсивность пика (0.5, ζ,1) в зависимости от температуры. ζ = 0.227

## **3.2.** Ядерный магнитный резонанс в несоизмеримых системах. Магнитное упорядочение в NaCu<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Ядерный магнитный резонанс – очень распространенный метод изучения магнитной структуры. Почти любые магнитные явления в твердом теле находят свое отражение на спектрах ЯМР. В исследуемых соединениях для получения спектра ЯМР можно использовать ядра  $^{63}$ Cu,  $^{65}$ Cu для обоих соединений, <sup>7</sup>Li, <sup>6</sup>Li для LiCu<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, <sup>23</sup>Na для NaCu<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Кислород <sup>16</sup>O для ЯМР исследований непригоден. У данного ядра спин 0.



Рис. 3.11. Спектры ЯМР <sup>7</sup>Li (левая панель) и <sup>23</sup>Na (правая панель), измеренные выше *T<sub>c</sub>* (нижние спектры) и ниже *T<sub>c</sub>* (верхние спектры) для Н || *с*. Для удобства сравнения масштаб оси абсцисс для всех спектров одинаков.

Анализ полученных спектров ЯМР удобно начать с NaCu<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Рис. 3.11, правая панель). При T > T<sub>c</sub> (T = 60 K, нижний спектр) спектр <sup>23</sup>Na представляет собой спектр ядерного магнитного резонанса для ядер со спином 3/2 в присутствии квадрупольного расщепления первого порядка. При понижении температуры и переходе через T<sub>c</sub> = 12.6 K происходит качественное изменение спектра – расщепление ЯМР линии центрального перехода -1/2  $\leftrightarrow$  1/2 с возникновением характерной формы линии с двумя краевыми сингулярностями. Такая форма линии указывает на распределенный характер локального магнитного поля на ядрах <sup>23</sup>Na, возникающего вследствие несоизмеримой (HC) модуляции локального магнитного поля [60; 64; 67] ниже  $T_c$ . Это подтверждают эксперименты по рассеянию нейтронов (см. выше). В LiCu<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ситуация более простая. В парамагнитном состоянии квадрупольное расщепление ЯМР спектра ядер <sup>7</sup>Li (рис. 3.11, левая панель, нижний спектр) значительно (~ в 33 раза) меньше квадрупольного расщепления для <sup>23</sup>Na. Поэтому в магнитоупорядоченном состоянии квадрупольные эффекты полностью скрыты магнитным уширением центрального перехода и практически не оказывают влияния на наблюдаемый спектр ЯМР (рис. 3.11, левая панель, верхний спектр).



Рис. 3.12. ЯМР в NaCu<sub>2</sub>O<sub>2</sub> на ядре <sup>23</sup>Na в ориентации H || с (частота 46.0 МГц), в зависимости от температуры.

Рассмотрим более подробно эксперимент с  $NaCu_2O_2$ . В эксперименте использовался монокристалл данного соединения. Внешнее магнитное поле было направлено вдоль оси *с*. На рис. 3.12 отображено изменение спектра <sup>23</sup>Na в зависимости от температуры. При уменьшении температуры наблюдается небольшое уширение спектра и изменение формы спектра – увеличение разницы между высотой краев спектра. Это говорит о постепенном отклонении магнитной цепочки от идеальной геликоидальной структуры с понижением температуры.



Рис. 3.13. Схематическая иллюстрация возникновения распределенной линии ЯМР с двумя краевыми сингулярностями при наличии геликоидального магнитного поля на ядре в магнитоупорядоченном состоянии. Локальное поле  $H_{local} \sim 0.1$  Т направлено в плоскости (*a*,*b*) и составляет угол  $\phi_i = k \cdot Z_i$  с внешним полем  $H_{ext} \sim 4$  Т, где  $Z_i -$ координата иона  $Cu^{2+}$  вдоль цепочки, *k* – волновой вектор спирали.

Особенности формы линий ЯМР можно наглядно объяснить с помощью рис. 3.13. Эксперимент проводится при фиксированной частоте в изменяемом внешнем магнитном поле. При отсутствии внутреннего локального поля (до перехода) мы имеем классическую ЯМР-линию с гауссовым распределением интенсивности. Ниже перехода образуется несоизмеримая магнитная цепочка, которая создает внутреннее локальное магнитное поле на ядрах Na(Li). Величина этого поля небольшая – около 0.1 Т. Это поле векторно складывается с внешним магнитным полем. Вследствие этого на ядрах Na(Li) имеется различное результирующее поле. Функция плотности распределения магнитного поля и определяет фор-

му линии ЯМР  $g(z) \propto \left(\frac{\partial H}{\partial z}\right)^{-1}$ . Из рисунка 3.13. хорошо видно, что максимальная плотность состояний приходится на ориентацию локального поля, по или против внешнего поля, наименьшая плотность – когда внешнее поле перпендикулярно локальному. Поэтому результирующая форма линии имеет характерную дублетную структуру, с практически симметричными сингулярностями на краях линий. На рис. 3.13 представлена простейшая модель магнитной цепочки в которой при движении вдоль цепочки от атома к атому магнитный момент поворачивается на угол *k*.

С более строгой, математической точки зрения форму линии ЯМР можно объяснить так. Надо просуммировать интенсивность радиочастотного отклика от всех ядер Na(Li) по всему образцу при заданном внешнем поле, учитывая то, что поле на каждом ядре разное и является функцией номера положения магнитного атома в цепочке атома в решетке. Поскольку рассматриваемые магнитные явления носят одномерный характер, то суммировать можно только по одной координате (вдоль оси b):

$$I(\vec{H}) = \sum_{i=0}^{\infty} I_0(|\vec{H} + \vec{H}_{loc}(i)|$$
(3.3).

Где  $I_0(H) = Ae^{\frac{(H-H_L)^2}{2(\Delta H)^2}}$  – распределение Гаусса интенсивности ЯМР линии (в однородном поле).  $H_L = \frac{v}{\gamma}$  — магнитное поле при котором наблюдается резонансное поглощение внешнего радиочастотного поля частоты v,  $\vec{H}_{loc}(i)$  - распределение магнитного поля внутри образца. Для нахождения этой функции необходимо знать вид магнитной цепочки (её математическое выражение) и как происходит распределение поле по образцу от каждого магнитного момента цепочки. Эта функция будет более подробно рассмотрена ниже.

Если цепочка у нас несоизмеримая и периодическая (соответственно функция  $\vec{H}_{loc}(i)$  будет обладать такими же свойствами), то от суммирования по бесконечной цепочке можно перейти к интегрированию по её периоду:

$$I(\vec{H}) = \int_0^T I_0(\left|\vec{H} + \vec{H}_{loc}(x)\right|) dx$$
(3.4).

Если предположить, что локальное поле сонаправлено с магнитным моментом и постоянно по абсолютной величине, то функция локального поля будет выгладить так  $\vec{H}_{loc}(x) = H_0 \{\cos(kx), \sin(kx), 0\}$ . Результаты численного интегрирования приведены на рис. 3.14. В 3-х различных ориентациях внешнего поля. Результаты симуляции похожи на полученные нам ЯМР спектры. Это дает основание предполагать, что форма спектра ЯМР вызвана локальными модуляциями магнитного поля. Похожие спектры наблюдаются и других соединениях [64].



Рис. 3.14. Результаты численного расчета спектра ЯМР для простейшей модели геликоиды, закрученной в плоскости (*ab*). При Н || *с* получается синглетная линия.

На рис. 3.15 мы можем видеть ЯМР спектр <sup>23</sup>Na измеренный в трех различных ориентациях. Для ЯМР спектра в ориентации H || b квадрупольное взаимодействие имеет тот же порядок энергии, что и магнитное взаимодействие, поэтому наблюдается перекрытие квадрупольного и магнитного расщеплений. Для поля H || c видна классическая картина несоизмеримой магнитной структуры. Как уже указывалось ранее, перекос краев свидетельствует об искажении идеальной формы геликоиды (рис. 3.14-симуляция геликоиды).



Рис. 3.15. ЯМР в NaCu<sub>2</sub>O<sub>2</sub> в ориентации Н||(*a*, *b*, *c*) (70.0 МГц) при температуре 1.8 К.

Наглядно это можно представить так (рис. 3.16). Энергетически выгодно становится нахождение спинов в определенном направлении (по внешнему полю). В результате угол поворота между соседними магнитными моментами  $\vec{k}$  уменьшается, если спины находятся под небольшим углом к внешнему полю и увеличивается, если угол магнитный момент внешнее поле близок к 180°.



Рис. 3.16. Искажение формы геликоиды в результате воздействия внешнего магнитного поля: а) отсутствие внешнего магнитного поля; б) Внешнее поле меньше критического значения; в) Внешнее поле больше критического, но меньше H<sub>0</sub> (поля подавления геликоиды); г) Разрушение геликоиды – внешнее поле больше H<sub>0</sub>

Для ЯМР-спектров при Н || *а* магнитное взаимодействие самое большое из всех трех ориентаций. Так же наблюдается глубокий провал в середине ЯМР спектров.

#### 3.3. Исследование монодоменного образца LiCu<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Детальное ЯМР-исследование двойникового кристалла LiCu<sub>2</sub>O<sub>2</sub> было приведено в [53]. Исследование нового монодоменного образца LiCu<sub>2</sub>O<sub>2</sub> дало много важной информации об особенностях магнитного упорядочения в данных кристаллах.

На рис. 3.17 представлен график зависимости магнитного момента монодоменного образца  $LiCu_2O_2$  от внешнего магнитного поля в трех различных ориентациях. Измерения проведены на SQUID-магнетометре фир-

мы Quantum Design. Из графика видно, что при ориентации внешнего магнитного поля вдоль оси b происходит переход типа спин-флоп в поле H = 3 T.



Рис. 3.17. Зависимость намагниченности образца LiCu<sub>2</sub>O<sub>2</sub> от приложенного магнитного поля в различных ориентациях (T = 2 K). На вставке, производная магнитного момента по полю. Стрелкой указан переход типа спин-флоп в поле H || *b*, H = 3 T.

Для более подробного изучения магнитного упорядочения в данном соединении были проведены ЯМР исследования. На рис. 3.18 приведены спектры ядерного магнитного резонанса на ядрах <sup>7</sup>Li, измеренные на частотах 10 МГц (левая панель) и 90 МГц (правая панель) для трех ориентаций статического поля. Измерения проведены при температуре T=4.5 K, много меньшей температуры магнитного упорядочения. Измерительные частоты выбраны так, чтобы область полей ЯМР для частоты 10 МГц была ниже поля переориентационного перехода  $H_c = 3$  T, а область полей соответствующая частоте 90 МГц выше  $H_c$ .

Спектр ЯМР для всех ориентаций имел вид характерный для спиральных магнитных структур. Область полей, где наблюдается сигнал

ЯМР (~ 2 kOe) существенно превосходит величину квадрупольного расщепления (~ 60 Oe) [53]. Спектр ЯМР при ориентации статического поля H || с практически совпадает со спектром ЯМР, измеренным в работе [53] на образцах с микродвойникованием. Спектры ЯМР, измеренные при ориентациях поля H || b и H || c при значениях частот 10 и 90 МГц, что соответствует полям ~0.6 и ~6 T практически одинаковы, что указывает на то, что магнитная структура в исследованной области полей искажается слабо.

При ориентации поля H  $\parallel b$  спектры ЯМР, измеренные на частотах соответствующих разным полевым диапазонам, различны, что указывает на то, что в поле H<sub>c</sub> между 0.6 и 6 T происходит переориентационный переход.



Теперь обратимся к температурной зависимости ЯМР спектра <sup>7</sup>Li в

Рис. 3.18. Спектры ядерного магнитного резонанса на ядрах <sup>7</sup>Li, измеренные на частотах 10 МГц (слева) и 90 МГц (справа) для трех ориентаций внешнего магнитного поля при температуре T = 4.5 K.

монодоменном соединении LiCu<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. График ЯМР-спектров (H || b, 10 МГц) при различной температуре приведен на рис. 3.19. Из данного графика видно, что переход в магнитоупорядоченное состояние происходит в несколько этапов в соответствии с данными измерения теплоемкости и моделью «чертовой лестницы» (п. 3.1.2). В диапазоне между первым и вторым переходом (22.5 – 24 К) наблюдается один дублет (рис. 3.19; 24 К 23 К), после второго перехода появляются ещё две пары особенностей. При дальнейшем понижении температуры график уширяется, что свидетельствует об увеличении локальных полей, но при этом качественно картина не меняется.

В заключение, спектры ЯМР <sup>6,7</sup>Li и <sup>23</sup>Na, измеренные в магнито-



Рис. 3.19. ЯМР в LiCu<sub>2</sub>O<sub>2</sub> в ориентации Н  $\parallel b$  (частота 10.0 МГц), в зависимости от температуры.
упорядоченном состоянии изоструктурных квазиодномерных магнетиков  $LiCu_2O_2$  и  $NaCu_2O_2$  однозначно свидетельствуют о несоизмеримых статических модуляциях локального магнитного поля, соответствующего HC спиральной модуляции локальных магнитных моментов меди. Однако характер магнитной спирали в обоих соединениях принципиально различен, что является следствием особенностей кристаллической структуры и отражается как в ЯМР, так и в ЯКР спектрах. Обсуждение особенностей магнитного упорядочения в данных соединениях будет изложено в пункте 3.5.

#### 3.4. Ядерный квадрупольный резонанс.

Наличие дефектов в кристаллической структуре LiCu<sub>2</sub>O<sub>2</sub> хорошо видно из сравнения результатов измерения спектров ЯКР меди в обоих соединениях при разных температурах (рис. 3.20).



Рис. 3.20. Спектры ЯКР NaCu<sub>2</sub>O<sub>2</sub> и LiCu<sub>2</sub>O<sub>2</sub> при температурах выше  $T_c$  на ядрах меди (<sup>63</sup>Cu, <sup>65</sup>Cu) в позиции Cu2.

Правая линия каждого дублета соответствует изотопу <sup>63</sup>Cu, левая – изотопу  $^{65}$ Cu, отношение интенсивностей и частот соответствует отношению естественного содержания и квадрупольных моментов этих изотопов, соответственно. В дальнейшем речь будет идти о линии ЯКР <sup>63</sup>Cu. Видно, что в купрате натрия полуширина линии в 3 раза меньше, что указывает на большую пространственную однородность градиента электрического поля (ГЭП) в NaCu<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Это является следствием наличия некоторого количества ионов Li<sup>1+</sup> ионов в цепочках, возмущающих электрическое поле. Следует отметить, что в LiCu<sub>2</sub>O<sub>2</sub> и NaCu<sub>2</sub>O<sub>2</sub> данные линии ЯКР резко исчезают ниже T<sub>c</sub>, при этом в LiCu<sub>2</sub>O<sub>2</sub> возникает сложный спектр AФMP. Этот эффект обусловлен возникновением пространственного модулированного магнитного поля в позиции Cu2. В NaCu<sub>2</sub>O<sub>2</sub> по неизвестной пока причине спектр АФМР не наблюдается. От меди в позиции Cu1 в LiCu<sub>2</sub>O<sub>2</sub> сигнала не наблюдается из-за большой пространственной неоднородности ГЭП. Следует отметить, что в поликристаллическом образце LiCu<sub>2</sub>O<sub>2</sub> линия ЯКР на частоте ~ 27 МГц ( $^{63}$ Cu) наблюдалась ранее в работе [61], но была ошибочно отнесена к позиции Cu1.

Теперь обратимся к спектрам меди ниже  $T_c$ . Ниже фазового перехода к квадрупольному взаимодействию добавляется магнитное взаимодействие с внутренним локальным полем. На рис. 3.21 представлен спектр ядерного антиферромагнитного резонанса (АФМР) меди для соединения LiCu<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.



Рис. 3.21. А $\Phi$ MP спектр LiCu<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Внешнее поле отсутствует.

Анализ полученного спектра затруднителен по нескольким причинам:

- Спектр имеет большую протяженность по частоте. Это связано с тем, что внутреннее поле не меняется по величине (с точностью до эффектов анизотропии), но поворачивается относительно главных осей ГЭП..
- В данном соединении квадрупольное взаимодействие имеет тот же порядок энергии, что и взаимодействие ядра с внутреннем магнитным полем.
- 3) Естественное содержание <sup>63</sup>Cu, <sup>65</sup>Cu имеет тот же порядок (69.2% и 30.8% соответственно). Гиромагнитное отношение и квадрупольный момент близки ( $\gamma = 11.28$  МГц/Т и Q = -0.222барн у <sup>63</sup>Cu,  $\gamma = 12.09$  МГц/Т и Q = -0.195 барн у <sup>65</sup>Cu).

Совокупность этих причин привела к тому, что расшифровать АФМР меди спектр в LiCu<sub>2</sub>O<sub>2</sub> не удаётся.

Для NaCu<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. по до конца не непонятным причинам AФMP спектр не найден. Поиск AФMP выполнялся в области частот 14 – 135МГц.

## 3.5. Расчет ЯМР спектра Li/Na от одной цепочки в приближении дипольного взаимодействия.

Вид функции  $\bar{H}_{loc}(x)$  (3.4) очень важен для понимания спектров ЯМР. В самом общем виде поле на атоме Na/Li будет выражено в виде  $H_{loc}^{p} = \sum h_{i}(\vec{\mu}_{i})$ , где вид функции  $h_{i}(\vec{\mu}_{i})$  зависит от взаимного расположения атома Na/Li и атома меди в цепочке. Очевидно, что на больших расстояниях между атомом Na/Li и атомом Cu2 взаимодействие несущественно, поэтому суммировать надо только по ближайшим, к выбранному атому Na/Li, атомам меди.



Рис. 3.22. Схема расположения цепочек Na и Cu2 в NaCu<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (вид вдоль оси c). Расстояние между атомами дано в ангстремах.

На рис. 3.22 показано расположение ближайших к атому Na/Li атомов Cu2. Видно, что основное влияние оказывает на атом Na(1) оказывают влияние атомы Cu2(2,3,4,5).

Теперь вопрос о самом виде  $h_i(\vec{\mu})$ . В твердом теле возможны два варианта магнитного взаимодействия:

- 1) Диполь-дипольное взаимодействие.
- 2) Обменное взаимодействие.

Судя по структуре нашего соединения обменное взаимодействие возможно между Na/Li и Cu2 в позициях 2,3,4,5 (рис. 3.22). Воспользуемся предположением, что обменное взаимодействие мало. Это предположение обосновывается тем, что атом Na/Li расположен почти посередине между атомами 2 и 3, а взаимодействие между этими атомами антиферромагнитное, т.е происходит компенсация магнитного взаимодействия соседних атомов Cu2 справа и слева. Обменное взаимодействие с атомами Cu2(4,5) пренебрежимо мало в следствии 90-градусного характера взаимодействия Cu2-O-Na/Li (см. рис. 3.6). Таким образом, остается дипольное взаимодействие с близким атомами.

Численные расчеты были проведены для обоих соединений. Расчет производился для случая плоской (плоскость (*ab*)) [50; 51; 62] изотропной магнитной цепочки с углом поворота  $\phi_0 = 81.7^\circ$  для NaCu<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [51] и  $\phi_0 = 61.9^\circ$  для NaCu<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [50]. Т.е. магнитный момент в зависимости от угла имеет вид  $\vec{\mu}(\phi) = \mu_B \{\cos\phi, \sin\phi, 0\}$ , а индукция магнитного поля на атоме натрия/лития определяется формулой

$$B(\phi) = \vec{B}_d(\vec{R}_{A-Cu4}, \vec{\mu}(\phi)) + \vec{B}_d(\vec{R}_{A-Cu5}, \vec{\mu}(\phi + \phi_0))$$
(3.5).

где

$$\vec{B}_{d}(\vec{r},\vec{\mu}) = \frac{\mu_{0}}{4\pi} \left[ \frac{3(\vec{\mu}\vec{r})\vec{r}}{r^{5}} - \frac{\vec{\mu}}{r^{3}} \right]$$
(3.6).

поле создаваемое отдельным диполем,  $\vec{R}_{A-Cu4}$  - расстояние от Na/Li до атома Cu2 под номером 4 (рис. 3.22),  $\vec{R}_{A-Cu4}$  - расстояние от Na/Li до атома Cu2 под номером 5.



Рис. 3.23. График распределение магнитных моментов Cu2 (слева) и графики распределения локального магнитного поля на Na для  $+\vec{k}$  (в середине) и  $-\vec{k}$  (справа).

На рис. 3.23 слева можно видеть распределение магнитных моментов в цепочке, справа – отображение магнитной цепочки в виде распределения магнитного поля на атоме Na. Данный расчет показывает поворот модуляции поля на Na. Это позволяет сделать вывод о том, что даже для случая плоской спирали закрученной в (*ab*) распределение поля на Na будет по всем 3-м осям.

Таблица 3.3

Сравнение величины локального магнитного поля полученного из эксперимента с рассчитанным в диполь-дипольном приближении для

Ориентация	Локальное поле,	Локальное поле	Локальное поле
внешнего маг-	эксперимент,	расчеты $+\vec{k}$ ,	расчеты $-\vec{k}$ ,
нитного поля	Тесла	Тесла/ $\mu_{\scriptscriptstyle B}$	Тесла/ $\mu_{\scriptscriptstyle B}$
H   <i>a</i>	0.21	0.15	0.017
H   <b>b</b>	0.03	0.11	0.05
H   <i>c</i>	0.05	0.14	0.04

соединения NaCu<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Численные результаты расчетов и сравнение с экспериментальными данными для соединения  $NaCu_2O_2$ . приведены в табл. 3.3, для  $LiCu_2O_2$  в табл. 3.4. Плохое согласие с экспериментом в точном значении говорит о

существенном влиянии обменного взаимодействия и, может быть, дипольного взаимодействия от атомов Cu2(2,3) (рис. 3.22) и более дальних атомов Cu2, которые не учитывались в расчетах. Учесть в расчетах поле от всех ближайших Cu2 атомов достаточно сложно. Пока нет расчетов и экспериментов, которые могли бы определенно сказать о сдвиге фаз между смежными цепочками Cu2.

Таблица 3.4

Сравнение величины локального магнитного поля полученного из эксперимента с рассчитанным в диполь-дипольном приближении для соединения LiCu<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Ориентация	Локальное поле,	Локальное по	эле	Локальное	поле
внешнего маг-	эксперимент (90	расчеты +	$+\vec{k}$ ,	расчеты	$-\vec{k}$ ,
нитного поля	МГц), Тесла	Тесла/ $\mu_{\scriptscriptstyle B}$		Тесла/ $\mu_{\scriptscriptstyle B}$	
H   <i>a</i>	0.24	0.14		0.01	
H   <b>b</b>	0.17, 0.07	0.10		0.03	
H   <i>c</i>	0.08, 0.23	0.14		0.07	

Результаты данных расчетов показывают:

- Наличие модулированного поля во всех трех кристаллографических ориентациях даже при «плоской» цепочке магнитных моментов. Это хорошо согласуется с данными нейтронографии.
- 2) Величина расщепления ЯМР спектра на Na/Li зависит от знака волнового вектора спирали  $\vec{k}$ .
- 3) Диполь-дипольное взаимодействие играет существенную роль в модуляции внутреннего магнитного поля на атоме Na/Li.

В следующей главе, используя данные дипольных расчетов, будут объяснены различия в спектрах ЯМР, а так же показана возможная структура магнитного упорядочения кристалла LiCu<sub>2</sub>O<sub>2</sub> и NaCu<sub>2</sub>O<sub>2</sub> в целом.

## 3.6. Особенности магнитного упорядочения в LiCu<sub>2</sub>O<sub>2</sub> и NaCu<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Для определения магнитной структуры кристалла в первую очередь нужно определить элементарную магнитную ячейку:

- *ось b*: Вдоль оси *b* наблюдается несоизмеримая магнитная структура, следовательно размер магнитной ячейки в данном направлении бесконечен.
- *ось а*: Данные нейтронографии (п. 3.1.5) и расчетов (п. 3.1.3) показали, магнитные моменты в соседних (вдоль оси *а*) цепочках направлены противоположно друг другу, следовательно в данном направлении размер магнитной ячейки удваивается, по сравнению с кристаллографической ячейкой.
- *ось с*: Размер магнитной ячейки равен размеру кристаллографической ячейки.

В определенной выше элементарной ячейке находится 8 цепочек атомов Li/Na. В общем случае каждая цепочка Li/Na может иметь неэквивалентное магнитное окружение, а следовательно и ЯМР спектр. Для сужения количества неэквивалентных цепочек обратимся к схеме на рис. 3.24. Из схемы видно, что моменты в соседних цепочках меди (по оси a) направлены противоположно (AФ упорядочение). При интегрировании по формуле (3.4) сдвиг фаз на 180° (п.3.1.3) не изменит результата (интегрирование ведется по периоду), следовательно, удвоение магнитной ячейки вдоль оси a не повлияет на вид ЯМР-спектра. Из оставшихся 4-х цепочек Li/Na две находятся в слое A и две в слое B. Нет оснований полагать, что существует сильный межслойный обмен, способный вызывать неэквивалентность слоев A и B. Остаются две неэквивалентные цепочки, обозначенные цифрами 1 и 2 (рис. 3.24).



Рис. 3.24. Схема расположения цепочек меди и Li/Na в проекции на кристаллографическую плоскость (*ab*). Зеленым обозначены атомы двухвалентной (магнитной) меди; серым – одновалентная медь; оранжевый – атомы Li/Na.  $\Delta \varphi_a$  - угол между магнитными моментами в соседних цепочках (вдоль оси *a*);  $\Delta \varphi_c$  - угол между моментами в смежных цепочках;  $\Delta \varphi_l$  сдвиг фаз между цепочками в слоях A и B;  $\varphi_p$  - угол между магнитными моментами в цепочке атомов меди (см. п. 3.1.5). Слой A переходит в слой B путем отражением по плоскости (*bc*) и сдвигом вдоль оси *c*. Пунктирные линии соединяют атомы сдвинутые на полпериода вглубь (ось *b*). Цифрами обозначены неэквивалентные атома Li/Na.

Обратимся снова к данным ЯМР эксперимента и дипольным расчетам. В ЯМР спектре <sup>23</sup>Na в NaCu<sub>2</sub>O<sub>2</sub> в любых полях и при любых ориентациях наблюдается один магнитный дублет (рис. 3.15). Это означает, что магнитное окружение для атомов Na1 и Na2 эквивалентно. Дипольными расчетами было показано, что направление закручивания спирали влияет на ЯМР спектр. Следовательно, для того, чтобы спектр атомов Na1 и Na2 совпадал нужно, чтобы направление закручивания спирали относительно обоих атомов было одинаковым. В кристаллографических координатах такое упорядочение выглядит так, как показано на рис. 3.25 справа. В смежных цепочках атомов меди направление закручивания спирали противоположно. При таком упорядочении атомы Na1 и Na2 становятся эквивалентными и наблюдается одна линия в спектре ЯМР. Стоит отметить, что ситуация с одним дублетом в спектре ЯМР может осуществляться и при наличии спин-модулированной структуры, где нет выделенного направления закручивания спирали и, следовательно, атомы Na1 и Na2 становятся эквивалентными.



Рис. 3.25. Схема возможного магнитного упорядочения в кристаллах LiCu<sub>2</sub>O<sub>2</sub> и NaCu<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Представлен вид в плоскости (*ab*). Слева – упорядочение, при котором атомы 1 и 2 неэквивалентны (спектр ЯМР с двумя дублетами). Справа – атомы 1 и 2 эквивалентны (спектр ЯМР с одним дублетом). Зеленые значки – атомы магнитной меди; оранжевые – Na/Li. Кружками обозначены атомы в верхней плоскости, ромбиками – в нижней. Направление стрелки соответствует направлению закручивания магнитных моментов по часовой стрелке. Углы между магнитными моментами обозначены фигурными скобками.

Для  $LiCu_2O_2$  ситуация гораздо более сложная. В данном соединении существует несколько магнитных переходов: два перехода при изменении температуры и один переориентационный переход в магнитном поле, а так же качественное различие ЯМР спектра в разных направлениях внешнего магнитного поля. Наличие двух дублетов в ЯМР спектре может быть объяснено различным направлением спирали относительно атомов Li1 и Li2 (рис. 3.25, слева). Наличие одной линии (рис. 3.18, H || a) объясняется как в случае с Na: закручиванием спирали или спинмодулированной структурой. В рамках используемой модели объяснить три дублета в малых полях вдоль оси b нельзя. Для объяснения такой структуры, возможно, следует учитывать взаимодействие слоев A и B, а так же использовать в модели спираль более сложную структуру, чем геликоида в плоскости (ab).

#### 3.7. Заключение по главе 3.

- 1. Проведено ЯМР-исследование магнитной структуры и фазовых переходов в квазиодномерных изоструктурных купратах  $LiCu_2O_2$  и  $NaCu_2O_2$  на ядрах <sup>6,7</sup>Li, <sup>23</sup>Na и <sup>63,65</sup>Cu. В монодоменном образце  $LiCu_2O_2$  обнаружено изменение типа магнитного упорядочения в различных ориентациях и величинах внешнего магнитного поля: обнаружен переориентационный переход в поле H || *b*, H = 3 T; качественное различие упорядочения в различных ориентациях внешнего магнитного поля.
- 2. Показано, что ниже температуры магнитного упорядочения  $T_c = 24$  К в LiCu<sub>2</sub>O<sub>2</sub> и  $T_c = 13$  К в NaCu<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. ЯМР спектры <sup>7</sup>Li и <sup>23</sup>Na являются характерными для HC статической модуляции локального магнитно-го поля, обусловленного спиральной модуляцией магнитных моментов меди вдоль оси цепочки.
- 3. В рамках модели дипольного взаимодействия проведены расчеты модуляции магнитного поля на атомах Li и Na в соединениях в LiCu<sub>2</sub>O<sub>2</sub> и NaCu<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, соответственно. Эти расчеты показали неэквивалентность ЯМР спектров от цепочек с противоположными волновыми векторами и существенный вклад в модуляцию локального по-

ля дипольного взаимодействия в обоих соединениях. Определена возможная структура межцепочечного упорядочения.

 Произведено измерение спектров ЯКР в обоих соединения и показано, что NaCu<sub>2</sub>O<sub>2</sub> обладает большим кристаллографическим порядком. Впервые показано, что наблюдаемая линия меди в ЯКР спектре соответствует позиции Cu2.

# 4. Статическое смещение гостевого атома в наполненных скуттерудитах MFe<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub> (M= La, Ca, Na).

## 4.1. Смещение гостевого атома по данным рентгеновской дифракции и ЯМР.

Обратимся снова К структуре наполненных скуттерудитов (рис. 1.7). Как уже было сказано, гостевому атому, по атомным масштабам, предоставлен большой объем и это влечет за собой большой теплового атомного смещения. Детально исследуя дифракцию рентгеновских лучей и рассеяние нейтронов в наполненных скуттерудитах, был замечен очень интересный факт — параметр теплового атомного смещения ведет себя необычно [25, 68]. Появились предположения о статическом смещении гостевого атома из центра. Один из примеров необычного поведения температурная зависимость этого параметра. На рис. 4.1 представлена температурная зависимость параметра среднеквадратичного отклонения длины ближайшей связи Pr-Sb в соединении PrOs<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub> [68]. Необычным поведением на данной картинке является то, что при стремлении темпера-



Рис. 4.1. Температурная зависимость параметра среднеквадратичного отклонения длины ближайшей связи Pr-Sb в соединения PrOs<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub> [68].

туры к нулю, параметр  $\sigma^2$  выходит на константу, отличную от нуля. Это свидетельствует о смещении гостевого атома относительно остова сурьмы.

Смещение гостевого атома в наполненных скуттерудитах обнаруживается и ультразвуковыми измерениями [69, 70], а так же данными ЯМР исследований. Для соединений LaFe<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub> и NaFe<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub> были проведены ЯМР исследования на ядрах <sup>139</sup>La и <sup>23</sup>Na соответственно, которые однозначно показывают существование двух неэквивалентных позиций ядра <sup>139</sup>La в соединении LaFe<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub>. и одной неэквивалентной позиции ядра <sup>23</sup>Na в NaFe<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub> [71]. На рис. 4.2 (а) показан ЯМР спектр <sup>139</sup>La. Из графика видно, что при низкой температуре спектр ядра лантана состоит из двух линий, что соответствует двум неэквивалентным позициям La. При повышении температуры линии сближаются и при комнатной температуре становятся практически неразличимыми. Для спектра натрия (рис. 4.2 (б)) наблюдается одна линия с четкой Гауссовой структурой во всем измеренном диапазоне температур.

Аналогичный эксперимент для CaFe<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub> невозможен. Естественное содержание ЯМР-активного ядра <sup>43</sup>Ca чрезвычайно низкое – 0.135%.



Рис. 4.2. ЯМР спектр <sup>139</sup>La в LaFe<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub> (а) и <sup>23</sup>Na в NaFe<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub> (б) [71]. Окружностями показаны экспериментальные данные. Красная линия – аппроксимация линий Гауссовой функцией (б) или суммой двух Гауссовых функций (а).

## 4.2. Ядерный квадрупольный резонанс ядер <sup>121</sup>Sb и <sup>123</sup>Sb.

В ЯКР эксперименте использовались поликристаллические однофазные образцы NaFe<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub> и CaFe<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub>, которые были синтезированы и охарактеризованы в соответствии с [23]. Детали синтеза, химические и структурные параметры LaFe<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub> были описаны в статье [72]. В результате детального изучения кристаллической структуры LaFe<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub> было обнаружено около 10% вакансий в позиции гостевого атома (позиция (0,0,0) в пространственной группе  $Im\bar{3}$ ) [73].

ЯКР спектр изучаемых скуттерудитов состоит из пяти линий



Рис. 4.3. ЯКР спектр <sup>121</sup>Sb и <sup>123</sup>Sb в LaFe<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub>. Частоты  $v_1$ ,  $v_2$ ,  $v_3$  соответствуют переходам  $\pm \frac{3}{2} \leftrightarrow \pm \frac{1}{2}$ ,  $\pm \frac{5}{2} \leftrightarrow \pm \frac{3}{2}$ ,  $\pm \frac{7}{2} \leftrightarrow \pm \frac{5}{2}$ 

(спектр LaFe<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub> представлен на рис. 4.3). Три линии ( $v_1$ ,  $v_2$ ,  $v_3$ ) относятся к переходам ядра <sup>123</sup>Sb и две ( $v_1$ ,  $v_2$ ) к переходам ядра <sup>121</sup>Sb. Частоты линий определяются двумя параметрами градиента электрического поля (ГЭП). В таблице 4.2 приведены частоты, а так же параметры ГЭП для исследуемых соединений.

Детальное рассмотрение выявляет существенную разницу в ЯКР спектрах сурьмы у данных скуттерудитов. В то время как в NaFe<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub> все линии ЯКР сурьмы узкие, в LaFe<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub> и CaFe<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub> линии гораздо более широкие и обладают дополнительными особенностями (подструктурой), которые лучше всего видны на самом высокочастотном ЯКР переходе  $V_2$  ядра <sup>121</sup>Sb (рис. 4.4).



Рис. 4.4. Линии  $v_2$  ЯКР спектра <sup>121</sup>Sb в LaFe<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub>, CaFe<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub> и NaFe<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub>. Для спектра каждого соединения частотная ось сдвинута на значение  $v_2$  этого соединения. Стрелки указывают позицию линий подструктуры.

Для объяснения наличия подструктур у линий ЯКР переходов воспользуемся следующими соображениями:

- Частота квадрупольного перехода зависит от электронного окружения ядра (параметров ГЭП).
- Для кристаллографически-эквивалентных позиций ядра электронное окружение эквивалентно.
- 3) В пространственной группе *Im*3, характерной для скуттерудитов, только одна кристаллографически неэквивалентная позиция сурьмы.

Следовательно, в данных соединениях наличие дополнительных линий обусловлено отклонением структуры соединений  $LaFe_4Sb_{12}$  и  $CaFe_4Sb_{12}$  от идеальной (от пространственной группы  $Im\bar{3}$ ).

Рассмотрим возможные причины отклонения:

- Наличие вакансий. Наличие неупорядоченных вакансий чаще всего вызывает уширение линий ЯКР, без образования подструктуры. Для CaFe<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub> наличие вакансий не превышает 1-2%, но при этом подструктура линий отчетливо различается. Такая четкая подструктура не может быть вызвана таким малым количеством вакансий.
- Понижение симметрии соединений за счёт смещения положения отдельных атомов.

При произвольном смещении одного или нескольких атомов пространственная группа в общем случае изменяется. Рассмотрим смещение гостевого атома относительно позиции (0,0,0). Сдвиг гостевого атома ведет к уменьшению степени симметрии в зависимости от направления сдвига (табл. 4.1). Исходя из симметрийных соображений, смещение гостевого атома по направлению (1,1,0) и (1,1,1) приводит к образованию восьми и

четырёх неэквивалентных позиций сурьмы, соответственно, что должно соответствовать на графике восьми или четырём особенностям на подструктуре. Это противоречит экспериментальным спектрам. Только смещение вдоль направления (0,0,1) разбивает одну неэквивалентную позицию сурьмы на пять, при этом количество атомов в этих позициях находится в пропорции 2:1:1:1:1, что согласуется с экспериментальными данными: количество и интенсивность линий подструктуры (рис. 4.4). Заметим, что смещения (0,0,1), (0,1,0) и (0,0,1) физически эквивалентны.

Таблица 4.1

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

Направление	Пространственная	Число неэквива-	Заполнение по-
смещения	группа	лентных позиций Sb	зиций
(0,0,0)	$204 - Im\overline{3}$	1	12
(0,0,1)	44 - <i>Imm</i> 2	5	4:2:2:2:2
(1,1,0)	8 - <i>Cm</i>	8	2:2:1:1:1:2:2
(1,1,1)	146 - <i>R</i> 3	4	3:3:3:3

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

#### 4.3. Ab-initio расчеты смещения гостевого атома

С целью дальнейшей проверки и развития данной гипотезы были проведены *ab-initio* DFT-LAPW расчеты частот ЯКР сурьмы в пакете Wien2k. Расчет частот спектра ЯКР сурьмы для пространственной группы  $Im\bar{3}$  представлен в таблицах 4.2. Из приведенных значений видно хорошее согласие экспериментальных и рассчитанных параметров ГЭП. Для NaFe<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub> в пределах 5%, для CaFe<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub> и LaFe<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub> – 10%.

Следующим этапом были проведены расчеты частот ЯКР сурьмы для различных смещений La и Ca вдоль направления (0,0,1). Результаты расчетов и их сопоставления с экспериментальными данными приведены на рис. 4.5. По оси абсцисс отложено смещение гостевого атома в единицах параметра решётки, по оси ординат – «размах» подструктуры, то есть нормированная разность частот высокочастотной и низкочастотной линии подструктуры. Как видно из рисунка, рассчитанная относительная ширина субструктуры ЯКР сурьмы практически пропорциональна расстоянию смещения гостевого атома. Пересечение с величинами экспериментальных данных (горизонтальные линии) происходит при смещениях гостевых атомов на 0.01 параметра кристаллической решетки для LaFe<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub> и CaFe<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub>. Это означает, что смещение гостевого атома La приблизительно равно 0.1 Å. Это смещение близко по значению к параметру температурного смещения, описанного в литературе [22]. Следует отметить, что тепловое смещение атома La в центре каркаса сурьмы описывается сферическим распределением по соображениям симметрии.

Экспериментальные и расчетные значения частот ЯКР переходов, градиента электрического поля ГЭП, и параметра асимметрии на ядрах  $^{121,123}$ Sb для несмещенной кубической позиции (0,0,0) гостевого атома в NaFe<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub>, CaFe<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub> и LaFe<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub>. Частоты v<sub>1</sub>, v<sub>2</sub>, v<sub>3</sub> см. рис. 4.3

NaFe <sub>4</sub> Sb <sub>12</sub>	Theory (Wien2k)		Experiment		
EFG $(10^{21}V/m^2)$	-19.9		-20.80		
η	0.439		0.45		
Transition frequency	<sup>121</sup> Sb	<sup>123</sup> Sb	<sup>121</sup> Sb	<sup>123</sup> Sb	
(MHz)	$v_2 = 73.95$	$v_3 = 68.27$	$v_2 = 77.45$	$v_3 = 71.65$	
	$v_1 = 45.6$	$v_2 = 43.36$	$v_1 = 48.26$	$v_2 = 45.43$	
		$v_1 = 35.61$		$v_1 = 37.9$	

CaFe <sub>4</sub> Sb <sub>12</sub>	Theory (Wien2k)		Experiment		
EFG $(10^{21} \text{V/m}^2)$	-18.87		-20.3		
η	0.38		0.38		
Transition frequency	<sup>121</sup> Sb	<sup>123</sup> Sb	<sup>121</sup> Sb	<sup>123</sup> Sb	
(MHz)	$v_2 = 70.00$	$v_3 = 64.5$	$v_2 = 76.05$	$v_3 = 70.0$	
	$v_1 = 41.20$	$v_2 = 41.20$	$v_1 = 44.75$	$v_2 = 44.75$	
		$v_1 = 31.0$		$v_1 = 33.65$	

LaFe <sub>4</sub> Sb <sub>12</sub>	Theory (Wien2k)		Experiment		
EFG $(10^{21} \text{V/m}^2)$	-18.085		-19.55		
η	0.36		0.37		
Transition frequency	<sup>121</sup> Sb	<sup>123</sup> Sb	<sup>121</sup> Sb	<sup>123</sup> Sb	
(MHz)	$v_2 = 68.10$	$v_3 = 63.57$	$v_2 = 73.2$	$v_3 = 68.05$	
	$v_1 = 33.83$	$v_2 = 40.22$	$v_1 = 42.7$	$v_2 = 43.1$	
		$v_1 = 28.33$		$v_1 = 32.0$	



Рис. 4.5. Расчет частот линий подструктуры <sup>121</sup>Sb в зависимости от величины смещения гостевого атома и сравнение с экспериментальными данными. По оси X – смещение гостевого атома в единицах параметра решётки. F<sub>max</sub> и F<sub>min</sub> – максимальная и минимальная частота линий подструктуры. F<sub>c</sub> – частота центральной линии.

Остается вопрос, каково значение ГЭП на смещенном ядре La и почему не наблюдается квадрупольное расщепление ЯМР-линии <sup>139</sup>La в соответствующих экспериментах Выполненные расчеты показывают, что для смещения La на 0.0075*a* (табл. 4.3) значение ГЭП в позиции La составляет ~ 0.005  $10^{21}$  V/m<sup>2</sup> и параметр асимметрии  $\eta = 0.889$ . В этом случае самый высокочастотный ЯКР-переход  $\pm 5/2 \leftrightarrow \pm 7/2$  (линия v<sub>3</sub>) ядра <sup>139</sup>La имеет частоту ~ 5 кГц, что соответствует ~7 Ое на спектре ЯМР и, следовательно, не приводит к видимому квадрупольному расщеплению ЯМР-линии La.

Таблица 4.3

Атом	Позиция			Запол-	ГЭП,	η	ЯКР час-
				нение	$10^{21} \cdot \mathrm{B/m^2}$		тота, МГц
La	0	0	0.0075	2	0.00553	0.0311	0.014
Fe	0.75	0.25	0.75	8			-
Sb	0.66042	0.50000	0.83696	4	-17.553	0.374	65.80
Sb	0.50000	0.16304	0.66042	4	-17.818	0.328	67.17
Sb	0.83696	0.33958	0.50000	8	-18.15	0.334	68.38
Sb	0.50000	0.83696	0.33958	4	-18.424	0.339	69.37
Sb	0.33958	0.50000	0.16304	4	-18.68	0.327	70.43

Расчет ГЭП при смещении атома La в для LaFe<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub>.

#### 4.4. Заключение по главе 4

Было проведено подробное сравнительное исследование структурных свойств трёх соединений семейства скуттерудитов  $NaFe_4Sb_{12}$ , LaFe<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub> и CaFe<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub> на основе данных, полученных с помощью экспериментальной ЯКР-спектроскопии, а также *ab-initio* теоретических расчетов структурных параметров. Наличие дополнительных особенностей спектра ЯКР сурьмы в соединениях LaFe<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub> и CaFe<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub> свидетельствует о смещении гостевого атома из центральной позиции. Методом теоретических *ab-initio* расчетов было определено направление и величина смещения атома La и Ca, а также объяснено отсутствие квадрупольного расщепления на ЯМР-спектре <sup>139</sup>La.

### 5. Особенности зонной структуры FeSb<sub>2</sub> и RuSb<sub>2</sub>.

#### 5.1. Кристаллическая структура FeSb<sub>2</sub> и RuSb<sub>2</sub>.

Соединение FeSb<sub>2</sub> кристаллизуется в структуру типа марказита (рис. 5.1 а) [74, 75]. Атом Fe окружен шестью атомами сурьмы и вместе с ними образует искаженный октаэдр ( $xa \neq xb$ ,  $ya \neq yb$ ; рис. 5.1 б), имеющий точечную группу симметрии  $C_{2h}$ . При этом каждый атом сурьмы имеет три связи с атомом Fe и одну связь Sb–Sb с другим атомом сурьмы, находящимся на расстоянии 2.88 Å и, таким образом, образует тетраэдр вместе с окружающими его атомами. Октаэдры FeSb<sub>6</sub> имеют общие вершины и противоположные грани, составляя трехмерную структуру. Каждый атом, Fe и Sb, занимает только одно кристаллографическое положение, следовательно, в пределах структуры все октаэдры одинаковы.



Рис. 5.1. Структура FeSb<sub>2</sub> [74, 75] и RuSb<sub>2</sub> [77]. ● — Fe, Ru. ● — Sb. Пространственная группа *Pnnm*. Параметры FeSb<sub>2</sub>/RuSb<sub>2</sub>, Å : *a* = 5.83/5.95; *b* = 6.54/6.67; *c* = 3.20/3.18; *xa* = 3.70/3.79; *xb* = 3.60/3.67; *ya* = *c*; *yb* = 4.08/4.24.

Расстояния между атомами Fe и Sb довольно невелики, два из них, до апикального атома сурьмы, равны 2.57 Å, а четыре, в плоскости, составляют 2.59 Å (рис. 5.1 б), что указывает на наличие сильного ковалентного взаимодействия между *sp*<sup>3</sup>-гибридизированными орбиталями сурьмы и симметричными *d*-орбиталями железа. В результате сильного ковалентного взаимодействия  $d_z^2$  и  $d_x^2 - y^2$  орбитали железа, направленные на атомы сурьмы, стабилизируются. Орбитали  $t_{2g}$  расщепляются, поскольку  $d_{\chi\chi}$  и  $d_{\chi\chi}$ орбитали остаются практически несвязанными. При этом орбиталь  $d_{xy}$ сильно гибридизуется с орбиталями сурьмы, поскольку валентный угол Sb–Fe–Sb в плоскости *xy* равен 76° (угол  $\alpha$  на рис. 5.1 б), что сильно отличается от значения 90°, необходимого для несвязывающего взаимодействия [76]. Следовательно, при ковалентном взаимодействии орбиталь  $d_{XY}$ дестабилизируется. Энергетическая щель Eg между верхней границей валентной зоны и дном зоны проводимости образуется из-за отделения дестабилизированной орбитали  $d_{\chi\gamma}$  атома Fe от остального  $t_{2g}$ -мультиплета (рис. 5.2). Малая длина связей Sb–Sb означает, что можно выделить димеры  $Sb_2^{4-}$ , так что формулу соединения можно записать в виде  $Fe^{4+}Sb_2^{4-}$ . При этом основное состояние железа  $d^4$  обусловливает наличие конфигу-



Рис. 5.2. Зонная структура FeSb<sub>2</sub> (см. текст) [76]

рации  $(d_{XZ,YZ})^4$ . Следовательно, экспериментально наблюдаемый термически инициированный переход спинового состояния можно объяснить тепловой населенностью состояний  $d_{XY}$ .

Соединение RuSb<sub>2</sub> также кристаллизуется в структуру типа марказита [77]. Она обладает такими же особенностями, как и ее содержащий железо аналог. А именно, расстояния между атомами Ru и Sb в плоскости *ху* лишь немногим больше, чем расстояния между ними вдоль оси *z* (2.62 Å по сравнению с 2.65 Å), а угол Sb–Ru–Sb равен 73.5° (рис. 5.1 а,б). Поэтому сравнение параметров зонной структуры соединений FeSb<sub>2</sub> и RuSb<sub>2</sub>, необходимо проводить, принимая во внимание следующие моменты. Во-первых, *d*-орбитали рутения лежат ниже по энергии, чем *d*орбитали железа; во-вторых, 4*d*-орбитали рутения являются более диффузными, чем 3*d*-орбитали железа, и, таким образом, обеспечивают более сильное ковалентное соединение с *sp*<sup>3</sup>-гибридами сурьмы. Это наводит на мысль, что, по сравнению с материалом FeSb<sub>2</sub>, для соединения ширина запрещенной зоны должны быть больше, что согласуется с результатами проведенных численных расчетов (см. 5.3).

## 5.2. ЯКР <sup>121</sup>Sb и <sup>123</sup>Sb в FeSb<sub>2</sub> и RuSb<sub>2</sub>.

ЯКР-спектр изотопов <sup>121,123</sup>Sb в соединении FeSb<sub>2</sub>, измеренный при температуре 10 K, представлен на рис. 5.3 (нижнее изображение). Совокупность частот v<sub>1</sub>, v<sub>2</sub> и v<sub>3</sub> соответствует квадрупольным переходам  $|\pm 1/2\rangle \leftrightarrow |\pm 3/2\rangle, |\pm 3/2\rangle \leftrightarrow |\pm 5/2\rangle, |\pm 5/2\rangle \leftrightarrow |\pm 7/2\rangle$ , соответственно. Спектр состоит из трех линий изотопа <sup>123</sup>Sb (ядерный спин <sup>123</sup>I = 7/2, квадрупольный момент <sup>123</sup>Q = -0.68 барн, гиромагнитное отношение <sup>123</sup>γ = 10.19 МГц/Тл) и двух линий изотопа <sup>121</sup>Sb (ядерный спин <sup>123</sup>I = 7/2, квадрупольный момент <sup>123</sup>Q = -0.53 барн, гиромагнитное отношение <sup>123</sup>γ = 5.52 МГц/Тл). Частоты резонансных линий, а также значение коэффициента асимметрии  $\eta$ (FeSb<sub>2</sub>) = 0.43 хорошо согласуются с данными, опубликованными в [78].



Рис. 5.3. ЯКР спектр <sup>121, 123</sup>Sb в RuSb<sub>2</sub> (сверху) и FeSb<sub>2</sub> (снизу). Частоты  $v_1$ ,  $v_2$ ,  $v_3$  соответствуют переходам  $\pm \frac{3}{2} \leftrightarrow \pm \frac{1}{2}$ ,  $\pm \frac{5}{2} \leftrightarrow \pm \frac{3}{2}$ ,  $\pm \frac{7}{2} \leftrightarrow \pm \frac{5}{2}$ 

Как ни удивительно, ЯКР-частоты сурьмы изоструктурного соединения  $RuSb_2$  (рис. 5.3, верхнее изображение) сильно сдвинуты относительно ЯКР-частот, полученных для материала  $FeSb_2$ . Также существенно отличается коэффициент асимметрии, определенный из спектра соединения  $RuSb_2$ :  $\eta(RuSb_2) = 0.62$ . Такое резкое различие коэффициентов асимметрии не может быть связано с относительно небольшим отличием постоянных решетки в соединениях  $FeSb_2$  и  $RuSb_2$ , но может отражать неодинаковую степень гибридизации Fe-Sb в этих материалах.

Интересно проследить температурную зависимость наблюдаемых ЯКР-частот сурьмы, которая представлена на рис. 5.4. Для упрощения сравнения графиков трех вставок на рис. 5.4 для них был выбран одинаковый масштаб как по оси Y, так и по оси X. В то время как для линии  $v_1$  в соединении RuSb<sub>2</sub> и для линии  $v_2$  в соединении FeSb<sub>2</sub> наблюдаются сход-



Рис. 5.4. Температурная зависимость <sup>123</sup>Sb ЯКР резонансных частот в FeSb<sub>2</sub> и RuSb<sub>2</sub>. Красный пунктир и голубые сплошные линии – лучшая аппроксимация согласно формуле (5.1) and (5.2), соответственно (смотреть текст).

ные гладкие температурные зависимости, частота линии  $v_1$  в соединении FeSb<sub>2</sub> убывает существенно быстрее с увеличением температуры. Это означает, что отношение  $v_1 / v_2$  для соединения FeSb<sub>2</sub> меняется в зависимости от температуры, что обусловливает наличие температурной вариации коэффициента асимметрии  $\eta$ . Этот эффект наблюдался ранее и описан в соответствующей литературе [78]. Поскольку величина коэффициента асимметрии очень сильно зависит от локальной симметрии окружающей атом Sb среды, возникновение такого эффекта свидетельствует об анизотропном температурном изменении связей и углов Fe-Sb, о чем было упомянуто в соответствующей литературе [79]. Как правило, температурное поведение ЯКР-частот можно описать с помощью эмпирического соотношения, справедливого в случае некубических металлов [80], которое также использовалось в соответствующей литературе [78]:

$$\nu_{Q} = \nu_{0} \left( 1 - \alpha T^{\frac{3}{2}} \right)$$
(5.1).

Но вследствие наблюдаемых отличий в температурном поведении частот разных квадрупольных переходов (рис. 5.4) была использована более общая формула [81]:

$$\nu_Q = \nu_0 \left( 1 - \alpha T^n \right) \tag{5.2}$$

содержащая переменный аппроксимирующий степенной коэффициент *n*, необходимый для аппроксимации экспериментальных кривых v(T), полученных для соединений FeSb<sub>2</sub> и RuSb<sub>2</sub>. Получившиеся в результате наилучшие аппроксимирующие кривые также показаны на рис. 5.4 (сплошные линии). Как можно видеть из этой аппроксимации, только для линии <sup>123</sup>v<sub>1</sub> соединения RuSb<sub>2</sub> степенной коэффициент *n* имеет стандартное значение и равен 3/2. Для квадрупольных линий соединения FeSb<sub>2</sub> коэффициент n существенно больше: он почти равен 3 для линии <sup>123</sup>v<sub>1</sub>, а для линии <sup>123</sup>v<sub>2</sub> приблизительно равен 2.3, что отражает необычное анизотропное температурное изменение связей и углов Fe-Sb в соединении FeSb<sub>2</sub>. Это отклонение от нормы можно было бы объяснить тем, что преобладающий вклад в величину ГЭП вносят локальные электроны, поскольку, как обычно предполагается, зависимость  $T^{3/2}$  возникает вследствие колебаний решетки и из-за расширения, например, вследствие создаваемого решеткой вклада в ГЭП [80].

#### 5.3. Ab-initio расчеты зонной структуры.

*Ab-initio* квантовомеханические расчеты электронной зонной структуры соединений FeSb<sub>2</sub> и RuSb<sub>2</sub> были проведены на основе Теории Функционала Плотности (ТФП) с помощью метода Линеаризованных Присоединенных Плоских Волн (LAPW) в программном пакете Wien2k (см. 2.2). На рис. 5.5 представлена рассчитанная плотность состояний g(E) для обоих соединений. Основной вклад в плотность состояний вносят 3*d*состояния Fe и 5*sp*-состояния Sb в соединении FeSb<sub>2</sub> и 4*d*-состояния Ru и 5*sp*-состояния Sb в соединении RuSb<sub>2</sub>. Вид функции g(E) для материала FeSb<sub>2</sub> хорошо согласуется с результатами, представленными в работе [82], за исключением небольшой области вблизи уровня энергии Ферми (см. вставку на рис. 5.5). С помощью наших расчетов получены небольшие величины ширины энергетической щели в соединении, содержащем железо:  $E_g = 0.083$  эВ (946 K), и в соединении, содержащем рутений:  $E_g = 0.19$  зВ (2166 K).



Рис. 5.5. Плотность состояний в FeSb<sub>2</sub> (слева) и RuSb<sub>2</sub> (справа).Вставки: увеличенный регион g(E) вблизи уровня Ферми (0 eV).

Рассчитанные значения градиента электрического поля (ГЭП) для Sb составляют –  $27.93 \cdot 10^{21}$  B/m<sup>2</sup> и –24.469  $\cdot 10^{21}$  B/m<sup>2</sup>, а коэффициенты асимметрии  $\eta$  равны 0.590 и 0.683 для соединений FeSb<sub>2</sub> и RuSb<sub>2</sub>, соответственно что хорошо согласуется с параметрами ГЭП рассчитанными ранее методом FP-LMTO [83]. С помощью рассчитанных для RuSb<sub>2</sub> значений ГЭП и  $\eta$  были проведены оценки положения ЯКР-резонансных частот Sb в соединении RuSb<sub>2</sub>, неизвестные прежде. Это способствовало экспериментальному отысканию всех ЯКР-линий <sup>121,123</sup>Sb, положения которых хорошо согласуются с рассчитанными значениями частот.

#### 5.4. Спин-решеточная релаксация ядер сурьмы.

Наиболее важную информацию об электронной структуре и свойствах соединений FeSb<sub>2</sub> и RuSb<sub>2</sub> можно получить, рассматривая ядерную спин-решеточную релаксацию (ЯСРР) в сурьме. Для линии <sup>123</sup>v<sub>2</sub> в обоих соединениях было исследовано температурное поведение зависимости 1/T<sub>1</sub>. Поскольку лишь одна ЯКР-линия (переход  $\pm 3/2 \leftrightarrow \pm 5/2$ ) была насыщена последовательностью радиоимпульсов, то кривые восстановления ЯКР для I = 7/2 состоят из трех экспонент:

$$Y(\tau) = Y_0 + \sum_{i=1}^{3} C_i \left[ 1 - \exp(-2k_i W_i \tau) \right]$$
(5.3).

Здесь Y( $\tau$ ) – интегральная интенсивность спинового эха,  $\tau$  - задержка между последовательностью насыщения и зондирующей последовательностью, 2W<sub>0</sub> = 1/T<sub>1</sub> – скорость релаксации ядерной спиновой системы, Y<sub>0</sub> – намагниченность, остающаяся сразу после прохождения последовательности насыщения (при  $\tau \rightarrow 0$ ),  $C_i(\eta)$ ,  $k_i(\eta)$  – весовые коэффициенты. Значения весовых коэффициентов  $C_i(\eta)$ ,  $k_i(\eta)$  для соединений FeSb<sub>2</sub> ( $\eta = 0.43$ ) и RuSb<sub>2</sub> ( $\eta = 0.62$ ) были взяты из результатов численных расчетов [84]. Получившиеся в результате аппроксимированные экспериментально полученные кривые восстановления хорошо согласуются с описываемыми уравнением (5.3) (рис. 5.6).





Рис. 5.6. <sup>123</sup>Sb кривая восстановления намагниченности для  $v_2$  (квадрупольный переход  $|\pm 3/2\rangle \leftrightarrow |\pm 5/2\rangle$ ) для RuSb<sub>2</sub> (сверху) and FeSb<sub>2</sub> (снизу) при 10 K и 100 K.

нов  $2W = 1/T_1$  для соединений FeSb<sub>2</sub> и RuSb<sub>2</sub> представлены на рис. 5.7 в виде функций температуры. Температурная зависимость 1/T<sub>1</sub> состоит из двух различных частей: при высоких температурах (ВТ, выше 40 К) кривая 1/Т<sub>1</sub> резко возрастает с температурой, но различным для каждого из соединений FeSb<sub>2</sub> и RuSb<sub>2</sub> способом. В низкотемпературной области (НТ, ниже 40 К) для обоих соединений можно наблюдать удивительно похожие температурные зависимости с пологим максимумом в окрестности температуры 10 К, в результате чего наличие уровней в запрещенной зоне становитособенности подробно возможным. Эти проанализированы СЯ В следующем разделе.



Рис. 5.7. Температурная зависимость скорости спин-решеточной релаксации ядра <sup>123</sup>Sb для резонансной линии v<sub>2</sub> в FeSb<sub>2</sub> и RuSb<sub>2</sub>. Сплошная линия – лучшая аппроксимация по формуле (5.7), (см. ниже).

## 5.5. Формирование энергетической щели в антимонидах железа и рутения.

Рассмотрим сначала поведение скорости спин-решеточной релаксации изотопа <sup>123</sup>Sb в соединении  $FeSb_2$  в высокотемпературном диапазоне, используя так называемую модель "Узкая зона – малая энергетическая щель". Эта модель широко применяется для анализа экспериментальных данных, полученных при исследовании коррелированных узкозонных 3d и 4f Кондо-изоляторов [85, 86, 87]. В этой модели предполагается существование двух узких прямоугольных пиков шириной W, разделенных энергетической щелью размером  $2\Delta$ , в центре которой расположен уровень Ферми. Для полосы гибридизации два узких пика плотности состояний возникают из-за взаимодействия локального *d*-состояния и зоны проводимости, которое влечет за собой появление корреляционных эффектов, обусловленных внутриатомным кулоновским отталкиванием на f- или dуровнях с удвоенной населенностью. Впервые эта модель была использована Яккарино и др. для аппроксимации данных при измерении магнитной восприимчивости в соединении FeSi [85]. Она также успешно применялась Такигавой и др. для анализа поведения ядерной спин-решеточной релаксации изотопа <sup>11</sup>В в соединении SmB<sub>6</sub> при температуре выше 20 К [87]. С помощью этой модели можно с хорошей точностью аппроксимировать температурную зависимость магнитной восприимчивости в соединении FeSb<sub>2</sub>, что было показано, например, в соответствующей литературе [79]. В приведенной по ссылке публикации [88] такая же модель использовалась для аппроксимации температурной зависимости найтовского сдвига изотопа <sup>27</sup>АІ в соединении FeSi<sub>0.95</sub>Аl<sub>0.05</sub>. Применяя эту модель для анализа экспериментальных данных при исследовании зависимости 1/Т<sub>1</sub> изотопа <sup>123</sup>Sb, мы получили величину  $\Delta = 430(40)$  K, очень близкую к рассчитанному значению ( $\Delta_{calc} = 473$  K), а также хорошо согласующуюся с результатами, представленными в соответствующей литературе [78].

Несмотря на то, что с помощью модели "Узкая зона – малая энергетическая щель" можно с большой точностью описать физику магнитной восприимчивости, теплоемкости и ядерной спин-решеточной релаксации в высокотемпературном (активационном) диапазоне, в этой модели имеются существенные недостатки:

- Источник возникновения узких зон не ясен, особенно, для З*d*-элементов.
- Расположение уровня Ферми между двумя гигантскими пиками кажется искусственным.
- Очень слабая зависимость формы аппроксимирующих кривых от ширины зоны W.

Действительно, в приведенной по ссылке публикации [85] для наилучшей аппроксимации данных при исследовании магнитной восприимчивости в соединении FeSi был использован предельный случай W = 0. Как было показано [79], две аппроксимирующие кривые, построенные для соединения FeSb<sub>2</sub> при W = 295 K и W = 0, практически неотличимы.

Но ключевой недостаток простой модели "Узкая зона – малая энергетическая щель" по отношению к соединению FeSb<sub>2</sub> состоит в том, что с помощью нее нельзя объяснить наблюдаемый для Sb при низких температурах максимум кривой 1/T<sub>1</sub>. Недавно был обнаружен подобный максимум зависимости 1/T<sub>1</sub>(T) для изотопа <sup>11</sup>B в соединении SmB<sub>6</sub> при температуре от 4 до 10 K, зависящей от приложенного магнитного поля [89]. Авторы [89] высказали предположение о том, что существование уровней в запрещенной зоне, обусловливающих возникновение наблюдаемого при низких температурах максимума, зависит от температуры и параметров поля. Эти уровни формируют узкий пик плотности состояний вблизи дна зоны проводимости, имеющий интенсивность  $\rho_i(\varepsilon) ~ \rho_0 \exp(-T/T_0)$ . Модель, допускающая существование уровней в запрещенной зоне, позволяет успешно

описать особенности зависимости  $1/T_1$  для изотопа <sup>11</sup>В в соединении SmB<sub>6</sub> [89]. Достаточно уверенно можно сказать, что уровни в запрещенной зоне вызывают пик термоэдс при низких температурах, как в FeSb<sub>2</sub> [82, 90], так и в SmB<sub>6</sub> [91].

Предполагается, что существование уровней в запрещенной зоне является общей, внутренне присущей чертой, большинства Кондоизоляторов или возникать из-за наличия дефектов. Например, обсуждалось, что возможной причиной возникновения уровней в запрещенной зоне соединения FeSi могут быть спин-поляронные эффекты [91]. В соединении YbB<sub>12</sub> замещение участков *f*-уровней не *f*-примесями обусловливает существование уровней в запрещенной зоне [92]. Естественный дефицит бора в кристаллах гексаборида играет ключевую роль при образовании уровней в запрещенной зоне полуметалла EuB<sub>6</sub>, диэлектрика CaB<sub>6</sub> и полупроводника SmB<sub>6</sub> [89, 93].

Для понимания низкотемпературного поведения ядерной спинрешеточной релаксации сурьмы в соединениях  $FeSb_2$  и  $RuSb_2$  необходимо обсудить следующие вопросы. Во-первых, зависимость скорости релаксации от температуры в соединениях  $FeSb_2$  и  $RuSb_2$  имеет схожий вид и отражает скорее магнитную, чем фононную природу взаимодействия. Вовторых, электропроводность соединения  $FeSb_2$  зависит от параметров конкретного образца: большинство исследователей считают это соединение полупроводником, хотя имеются сведения и об его анизотропной металлической проводимости [94]. В-третьих, расчеты параметров зонной структуры, включая и представленные в этой работе, дают возможность предположить, что материал  $FeSb_2$  должен быть либо вырожденным полупроводником с псевдозапрещенной зоной ненулевой плотности в окрестности уровня Ферми или узкозонным полупроводником с энергетической щелью, ширина которой составляет менее 0.1 эВ. В частности, с помощью наших *ab-initio* расчетов было обнаружено, что ширина запре-

щенной зоны в соединении FeSb<sub>2</sub> равна 83 мэВ (946 К). В отличие от этого, для соединения RuSb<sub>2</sub> с помощью расчетов было предсказано гораздо большее значение ширины запрещенной зоны, равное  $E_g = 0,19$  эВ (2166 К). Для того, чтобы установить связь с наблюдаемыми свойствами, было сделано предположение, что оба материала FeSb<sub>2</sub> и RuSb<sub>2</sub> являются слабыми нестехиометрическими соединениями с естественным дефицитом сурьмы, и их формулы могут быть записаны в виде MSb<sub>2-х</sub>, где *x* – очень малые величины. Эта особенность имеет сходство с естественным дефицитом бора в гексаборидах  $RB_6$  (R = Ca, Eu, Sm), который обсуждался в соответствующей литературе [89, 93]. Предположение о естественном дефиците сурьмы дает основания полагать, что небольшое количество ионов Fe или Ru формально должно обладать степенью окисления +3 и, следовательно, иметь конфигурацию  $d^5$ . Это приводит к правильному написанию химической формулы FeSb<sub>2-х</sub> (RuSb<sub>2-х</sub>) где х составляет менее 1 %. В соответствии с этой моделью, дополнительные электроны должны занять d<sub>xv</sub> орбиталь железа и сформировать узкий энергетический уровень локализованных спинов S = 1/2 вблизи нижней границы зоны проводимости. Если концентрация таких электронов невелика, то при умеренных и высоких температурах (T > 40 K) преобладает проводимость, обусловленная активацией из основной запрещенной зоны  $E_g = 2\Delta$  в зону проводимости, и наблюдаются полупроводниковые свойства. Только при низких температурах (т.е., ниже 40 К) вклад этих электронов отражает свойства материала, такие как скорость ядерной спин-решеточной релаксации.

Для количественного описания исходных данных, касающихся скорости релаксации  $1/T_1$  ядерно-спиновой подрешетки изотопа <sup>123</sup>Sb, была использована модифицированная модель "Узкая зона – малая энергетическая щель". В этой модели предполагается существование двух прямоугольных зон шириной W, разделенных основной энергетической щелью размером 2 $\Delta$  с узким пиком уровней, расположенных внутри нее, имею-
щим ширину *w* и интенсивность  $\rho_i(\varepsilon) \sim \rho_0 \exp(-T/T_0)$ , отделенным от дна зоны проводимости небольшой щелью размером 2δ (см. рис. 5.8). В этой модели используется два основных температурных диапазона. В низкотемпературном (HT) диапазоне уровень Ферми  $\varepsilon_{F,LT}$  лежит в середине небольшой энергетической щели размером 2δ, и механизм ядерной спинрешеточной релаксации обусловлен активацией электронов, локализованных на расположенных в запрещенной зоне уровнях, которые попадают с этих уровней в пустую зону проводимости. Это приводит к постепенному увеличению скорости релаксации 1/T<sub>1</sub> подрешеток сурьмы при возрастании температуры от самой малой T до соответствующей максимальной скорости ядерной спин-решеточной релаксации.

Расположенный в запрещенной зоне узкий пик с интенсивностью



Рис. 5.8. Модель зонной структуры с дополнительной зоной внутри щели для FeSb<sub>2</sub> (см. текст).

 $\rho_i(\varepsilon)$  с увеличением температуры исчезает вследствие уширения и перекрытия с зоной проводимости, что приводит к уменьшению скорости ядерной спин-решеточной релаксации и появлению пологого максимума кривой 1/T<sub>1</sub>. В высокотемпературном (ВТ) диапазоне уровень Ферми  $\varepsilon_{F,HT}$ сдвигается вниз, к середине основной запрещенной зоны 2 $\Delta$ , тем самым, вариант развития событий соответствует модели "Узкая зона – малая энергетическая щель".

Как правило, выражение для скорости ядерной спин-решеточной релаксации можно записать в виде:

$$\frac{1}{T_1} = \frac{\hbar k_B T}{\omega} \sum_{q} A^2 F(q) \chi_{q,\omega}^{"}$$
(5.4).

где 
$$\chi_{q,\omega} \approx \frac{\pi}{k_B T} \int d\varepsilon f(\varepsilon) [1 - f(\varepsilon)] \rho^2(\varepsilon)$$
 – мнимая часть динамиче-

ской восприимчивости;  $f(\varepsilon) = \frac{1}{\exp(\varepsilon/T)+1}$  функция распределения Ферми; *A* – постоянная сверхтонкого взаимодействия; *F*(*q*) – форм-фактор, зависящий от геометрии. Предполагая, что величины *A* и *F*(*q*) слабо зависят от переменных *q* и  $\omega$  и, используя уравнение  $-T\partial f/\partial \varepsilon = f(\varepsilon) \cdot (1 - f(\varepsilon))$ , после интегрирования уравнения (5.4) по прямоугольным зонам можно получить:

$$\frac{1}{T_1} \propto T \Big[ \rho_d^2 \cdot \big\{ f(\Delta) - f(\Delta + W) \big\} + \rho_i^2 \cdot \big\{ f(\delta) - f(\delta + w) \big\} \Big]$$
(5.5).

Здесь первый член отвечает за релаксационное поведение в ВТдиапазоне, вызываемое активацией, тогда как второй обусловливает возникновение пологого максимума кривой в НТ-диапазоне. Используя уравнение (5), удалось аппроксимировать наблюдаемую для изотопа <sup>123</sup>Sb зависимость  $1/T_1$  во всем исследуемом температурном диапазоне (HT + BT) для соединения FeSb<sub>2</sub>. Наилучшая аппроксимирующая кривая показана на Рис. 5 сплошной красной линией. Получившиеся в результате аппроксимируемые параметры равны:  $\delta = 4$  K,  $\Delta = 400$  K, w = 26 K и W = 1100 K. Как видно из этих значений, состояния, расположенные в запрещенной зоне, действительно, образуют очень узкий уровень шириной w = 26 K, отделенный от дна зоны проводимости полосой размером только  $2\delta = 8$  K.

Как ни удивительно, в высокотемпературном диапазоне наблюдается совершенно другое релаксационное поведение соединения RuSb<sub>2</sub>. В соответствии с проведенными *ab-initio* расчетами, для соединения RuSb<sub>2</sub> ширина энергетической щели более чем в два раза превышает таковую для соединения FeSb<sub>2</sub>: 2166 К по сравнению с 946 К, соответственно. При измерениях удельного электрического сопротивления [95] соединения RuSb<sub>2</sub> была получена даже большая ширина запрещенной зоны: ~ 3500 К. Это означает, что в исследованном температурном диапазоне 40 – 200 К механизм тепловой активации электронов валентной зоны в зону проводимости уже не доминирует в релаксации. Действительно, предпринятая попытка использовать тот же самый подход, основанный на действии механизма активации, для соединения RuSb<sub>2</sub> не привела к удовлетворительному результату. Следовательно, в этом температурном диапазоне должен преобладать другой механизм релаксации ядерно-спиновых подрешеток сурьмы. Было выдвинуто предположение, что таким механизмом является фононная релаксация, связанная с двухфононным (рамановским) рассеянием. Действительно, на величину градиента электрического поля в узлах решетки, где расположены атомы Sb, сильно влияют тепловые флуктуации. В основе механизма квадрупольной релаксации, скорость которой возрастает с увеличением температуры по закону T<sup>2</sup>, лежит взаимодействие флуктуирующего ГЭП с квадрупольными моментами ядер Sb [96, 97]:

$$\frac{1}{T_1} \sim \frac{9k_B^2}{8\pi^3\hbar^3} \left(\frac{e^2\gamma Q}{R^3}\right) T^2$$
(5.6).

111

где  $\gamma$  - гиромагнитное отношение, Q – квадрупольный момент, R – межатомное расстояние. Добавляя к уравнению (5) уравнение (6) в более общем степенном виде  $1/T_1 = AT^n$ , можно получить выражение, описывающее скорость релаксации в соединении RuSb<sub>2</sub>:

$$\frac{1}{T_1} \propto T \Big[ \rho_d^2 \cdot \big\{ f(\Delta) - f(\Delta + W) \big\} + \rho_i^2 \cdot \big\{ f(\delta) - f(\delta + w) \big\} \Big] + A \cdot T^n \quad (5.7).$$

При наиболее точной аппроксимации экспериментальных данных, характеризующих скорость релаксации  $1/T_1$ , уравнением (5.7) (сплошная голубая линия на Рис. 5) степенной коэффициент равен  $n \approx 2$ . Тем самым подтверждается тот факт, что при фононном механизме релаксации, обусловленном двухфононным (рамановским) рассеянием, характеристика ведет себя как функция  $T^2$ .

Суммируя вышеприведенные соображения, можно представить скорость релаксации ядерно-спиновой подрешетки Sb в виде трех слагаемых:

$$\left(\frac{1}{T_1}\right)_{\Sigma} = \left(\frac{1}{T_1}\right)_{in-gap} + \left(\frac{1}{T_1}\right)_{act} + \left(\frac{1}{T_1}\right)_{ph}$$
 (5.8).  
где  $\left(\frac{1}{T_1}\right)_{in-gap}$  – магнитная релаксация, обусловленная активацией

из состояний, лежащих в запрещенной зоне, в зону проводимости;  $\left(\frac{1}{T_1}\right)_{act}$  – магнитная релаксация, возникающая при активации 3*d*-электронов, при которой они преодолевают основную запрещенную зону шириной  $E_g = 2\Delta$ , попадая из валентной зоны в зону проводимости;  $\left(\frac{1}{T_1}\right)_{ph}$  – квадрупольная

релаксация, причиной которой является фононное рассеяние. Взаимодействие этих трех составляющих определяет наблюдаемое температурное

поведение спин-решеточной релаксации в соединениях FeSb<sub>2</sub> и RuSb<sub>2</sub>. При низких температурах (T < 40 K) для обоих соединений FeSb<sub>2</sub> и RuSb<sub>2</sub> основной вклад в величину 1/T<sub>1</sub> вносит первый член уравнения (5.8), обеспечивая возникновение пологого максимума кривых 1/Т<sub>1</sub> при температуре T<sub>max</sub> ≈ 10 К. При увеличении температуры начинают преобладать вклады от других членов уравнения (5.8), вызывая быстрое возрастание скорости релаксации 1/T<sub>1</sub>. В соединении FeSb<sub>2</sub> ширина энергетической щели E<sub>g</sub> относительно невелика, основным механизмом релаксации является активация, и наблюдается экспоненциальный рост скорости релаксации 1/Т<sub>1</sub>. В отличие от соединения FeSb<sub>2</sub>, ширина энергетической щели в материале RuSb<sub>2</sub> гораздо больше, вследствие чего процесс активации становится неэффективным, что приводит к преобладанию механизма фононной релаксации в температурном диапазоне 40 – 200 К. Необходимо отметить, что в публикации [78] релаксация ядерно-спиновых подрешеток Sb соединения  $FeSb_2$  не рассматривается в низкотемпературном диапазоне, поскольку авторы по некоторым причинам ограничились измерениями скорости релаксации  $1/T_1$  при температуре T ~ 40 K, когда поведение кривой  $1/T_1$  только начинает отклоняться от активационного.

Изотропный найтовский сдвиг можно представить в виде суммы нескольких вкладов:

$$K_{iso} = K_s + K_{cp} + K_0$$
(5.9).

где  $K_s$  - контактный сдвиг, обусловленный взаимодействием электронов проводимости с магнитными моментами атомных ядер,  $K_{cp}$  - сдвиг, связанный с поляризацией электронов внутренних оболочек,  $K_0$  - сдвиг, обусловленный орбитальным парамагнетизмом. В данном случае основной вклад в температурную зависимость наблюдаемого найтовского сдвига вносит член  $K_s$ , который можно представить в виде:

$$K_{s} = \frac{8}{3}\pi \chi_{s} \Omega \left\langle \left| \Psi_{F}(0) \right|^{2} \right\rangle$$
(5.10),

где  $\chi_s$  - электронная спиновая восприимчивость на единицу объема,  $\Omega$  - объем атома, и  $\langle |\Psi_F(0)|^2 \rangle$  - плотность вероятности нахождения электронов *s*-типа на поверхности Ферми. Общее выражение для магнитной восприимчивости Паули можно записать в виде:

$$\chi(T) = -\mu_B \int N(\varepsilon) \frac{\partial f(\varepsilon, \mu, T)}{\partial \varepsilon} d\varepsilon$$
(5.11).



Рис. 5.9. График зависимости контактного сдвига *K<sub>s</sub>* от температуры. Черными кружками обозначены данные эксперимента. Зеленая сплошная линия – аппроксимация по формуле (5.12).

Поскольку в низкотемпературном диапазоне величина найтовского сдвига практически не зависит от температуры (рис. 5.9), для анализа экспериментальных данных необходимо использовать ограничение предложенной модели в высокотемпературном диапазоне (рис. 5.8), где  $\mu = 0$ . После интегрирования выражение для величины найтовского сдвига можно записать в виде:

$$K_s \propto \rho_d \cdot \left\{ f(\Delta) - f(\Delta + W) \right\}$$
(5.12).

При аппроксимации экспериментальной зависимости  $K_s(T)$  уравнением (5.12) (рис. 5.9) ширина энергетической щели  $E_g = 2\Delta$  составляет 710(30) К. Эта величина имеет тот же порядок и лишь немногим меньше, чем значение 800 К, полученное при анализе характеризующих скорость релаксации  $1/T_1$  данных, проведенном с помощью той же модели. Следовательно, при независимом анализе данных, полученных при оценке величины найтовского сдвига с помощью предложенной модели, обнаруживается приемлемое соответствие результатам измерений скорости ядерной спин-решеточной релаксации, магнитной восприимчивости, а также результатам *ab-initio* расчетов.

#### 5.6. Заключение по главе 5.

Было проведено подробное сравнительное исследование электронных свойств двух изоструктурных узкозонных полупроводников FeSb<sub>2</sub> и RuSb<sub>2</sub> на основе данных, полученных с помощью экспериментальной ЯКР-спектроскопии, а также *ab-initio* теоретических расчетов параметров зонной структуры. Коэффициент асимметрии для соединения RuSb<sub>2</sub> приблизительно на 50% больше, чем в соединении FeSb<sub>2</sub>, что вызывает существенное изменение ЯКР-частот сурьмы. Этот эффект объясняется разной степенью гибридизации связей Fe(Ru)-Sb в соединениях FeSb<sub>2</sub> и RuSb<sub>2</sub>. С помощью проведенных расчетов для соединения FeSb<sub>2</sub> была получена меньшая по сравнению с материалом RuSb<sub>2</sub> ширина энергетической щели  $E_g = 2\Delta$ : 0.083 эВ и 0.19 эВ, соответственно. Температурная зависимость скорости релаксации 1/T<sub>1</sub> в сурьме состоит из двух различных частей: высокотемпературной (ВТ, выше 40 К), где для соединения FeSb<sub>2</sub> прослеживается активационное поведение, и низкотемпературной (НТ, ниже 40 К), где при температуре 10 К наблюдается пологий максимум кривой, наличие которого служит подтверждением существования уровней в запрещенной зоне.

Для анализа поведения скорости релаксации  $1/T_1$  ядерно-спиновых подрешеток Sb в низкотемпературной области в качестве возможной причины существования энергетических уровней в запрещенной зоне была предложена модель естественного дефицита сурьмы в обоих соединениях FeSb<sub>2</sub> и RuSb<sub>2</sub>, возникающего при синтезе. Это приводит к образованию небольших количеств ионов Fe (Ru), обладающих формальной степенью окисления +3 и, следовательно, имеющих магнитную конфигурацию d<sup>5</sup>. Согласно этой модели, дополнительные электроны должны занимать d<sub>xy</sub> орбиталь железа (рутения) и образовывать узкий энергетический уровень локализованных спинов S = ½ вблизи нижней границы зоны проводимости. Использование предложенной модели позволяет аппроксимировать зависимость  $1/T_1$  во всем диапазоне температур (HT + BT) для соединения FeSb<sub>2</sub>.

Вследствие того, что в соединении  $RuSb_2$  ширина энергетической щели гораздо больше, механизм активации в высокотемпературном диапазоне (40-200 K) уже становится неэффективным, и форма зависимости 1/T<sub>1</sub> в этом диапазоне более близка к виду кривой  $T^2$ , характерной для фононного механизма релаксации, обусловленного двухфононным (рамановским) рассеянием.

Можно заключить, что предложенная модель зонной структуры, в которой предполагается существование двух прямоугольных зон равной ширины, разделенных основной запрещенной зоной, внутри которой, вблизи дна зоны проводимости, расположен узкий пик энергетических уровней, описывает фундаментальные физические свойства соединений FeSb<sub>2</sub> и RuSb<sub>2</sub>, обеспечивая приемлемое соответствие результатам измерений скорости ядерной спин-решеточной релаксации, магнитной восприимчивости, найтовского сдвига, а также результатам *ab-initio* расчетов.

# Заключение

В заключении хочу выразить огромную благодарность и признательность моему научному руководителю Андрею Андреевичу Гиппиусу и поблагодарить всех, кто помогал мне успешно завершить работу.

### Литература

- Ю.А. Изюмов, Модулированные, или длиннопериодические, магнитные структуры кристаллов, УФН, 144 (1984) 439
- К.П. Белов, Р.З. Левитин, С.А. Никитин, Ферро- и Антиферромагнетизм редкоземельных металлов, УФН Вып. 3 (1964) 449
- 3. André Herpin et Pierre Meriel, Étude de l'antiferromagnétisme helicoidal de MnAu<sub>2</sub> par diffraction de neutrons, *J. Phys. Radium*, **22** (1961) 337
- P. Bak, Commensurate phases, incommensurate phases and the devil's staircase, *Rep. Prog. Phys.*, 45 (1982) 587
- 5. Изюмов Ю.А., Сыромятников В.Н. Фазовые переходы и симметрия кристаллов. М., 1984
- 6. Jihui Yang and Thierry Caillat, Thermoelectric Materials for Space and Automotive Power Generation, *MRS Bulletin*, **31** (2006) 224
- S. B. Riffat and Xiaoli Ma, Thermoelectrics: a review of present and potential applications, *Applied Thermal Engineering*, 23 (2003) 913
- 8. Rama Venkatasubramanian, Edward Siivola, Thomas Colpitts and Brooks O'Quinn, Thin-film thermoelectric devices with high room-temperature figures of merit, *Nature*, **413** (2001) 597
- Иоффе А. Ф. Полупроводниковые термоэлементы, Издательство АН СССР, 1960
- Термоэлектрическое охлаждение. /Под ред. Л.П. Булата. СПб: СПбГУНиПТ, 2002, С. 99
- C. Wood, Materials for thermoelectric energy conversion, *Rep. Prog. Phys.* 51 (1988) 459

- Bernd Wölfing, Christian Kloc, Jens Teubner and Ernst Bucher, High Performance Thermoelectric Tl<sub>9</sub>BiTe<sub>6</sub> with an Extremely Low Thermal Conductivity, *Phys. Rev. Lett.* 86 (2001) 4350
- Bhandari, C. M. & Rowe, D. M. in CRC Handbook of Thermoelectrics (ed. Rowe, D. M.) Ch. 5, 43–53 (CRC, Boca Raton, 1995)
- CRC Handbook of Thermoelectrics, in: D.M. Rowe (Ed.), Chemical Rubber, Boca Raton, FL, 1995
- 15. А.В. Шевельков, Химические аспекты создания термоэлектрических материалов, *Успехи химии*, **77** (2008) 3
- 16. K. Koumoto, I. Terasaki, and R. Funahashi, Complex oxide materials for potential thermoelectric applications. *Mater. Res. Soc. Bull.* **31**, (2006) 206
- Snyder, G. J., Caillat, T. & Fleurial, J.-P. Thermoelectric transport and magnetic properties of the polaron semiconductor Fe<sub>x</sub>Cr<sub>3-x</sub>Se<sub>4</sub>. *Phys. Rev. B* 62 (2000) 10185
- Glen A. Slack, The Thermal Conductivity of Nonmetallic Crystals, *Solid* State Physics (book series), 34 (1979) 1
- D. G. Cahill, S. K. Watson and R. O. Pohl, Lower limit to the thermal conductivity of disordered crystals, *Phys. Rev. B* 46 (1992) 6131
- G.A. Slack, CRC Handbook of Thermoelectrics, in: D.M. Rowe (Ed.), Chemical Rubber, Boca Raton, FL, 1995.
- B. C. Sales, Filled Skutterudites in Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, Elsevier 2003
- D.J. Braun, W. Jeitschko, Preparation and structural investigations of antimonides with the LaFe<sub>4</sub>P<sub>12</sub> structure, *J. Less. Common Met* 72 (1980) 147
- A. Leithe-Jasper, W. Schnelle, H. Rosner, M. Baenitz, A. Rabis, A. A. Gippius, E. N. Morozova, H. Borrmann, U. Burkhardt, R. Ramlau, U. Schwarz, J. A. Mydosh, Y. Grin, V. Ksenofontov, S. Reiman, Weak itiner-

ant ferromagnetism and electronic and crystal structures of alkali-metal iron antimonides: NaFe<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub> and KFe<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub>, *Phys. Rev. B* **70** (2004) 214418

- 24. B.C. Sales, D. Mandrus, R.K. Williams, Filled Skutterudite Antimonides: A New Class of Thermoelectric Materials, Science 272 (1996) 1325
- Bryan C. Chakoumakos, Brian C. Sales, David Mandrus and Veerle Keppens, Disparate atomic displacements in skutterudite-type LaFe<sub>3</sub>CoSb<sub>12</sub>, a model for thermoelectric, *Acta Cryst.*, **B55** (1999) 341-347
- B. C. Sales, D. Mandrus, B. C. Chakoumakos, V. Keppens, and J. R. Thompson, Filled skutterudite antimonides: Electron crystals and phonon glasses, *Phys. Rev. B*, 56 (1997) 15081
- 27. Гречишкин В.С., Ядерное квадрупольное взаимодействие в твердых телах (Наука, 1977)
- Т. Фаррар, Э. Беккер, Импульсная и фурье-спектроскопия ЯМР (Мир, 1973)
- 29. П.М. Бородин, Ядерный магнитный резонанс (ЛГУ, 1982)
- А.А. Гиппиус, Ядерный резонанс в низкоразмерных металлооксидных системах на основе меди (докторская диссертация, Москва, 2001)
- Density Functionals: Theory and Applications, *Lecture Notes in Physics*, 500 (1998)
- В. Кон, Электронная структура вещества волновые функции и функционалы плотности, *УФН*, **172** (2002) 336
- P. Hohenberg and W. Kohn, Inhomogeneous Electron Gas, *Phys. Rev.* 136 (1964) B864
- G. Vignale and Mark Rasolt, Density-functional theory in strong magnetic fields, *Phys. Rev. Lett.* 59 (1987) 2360
- 35. Christopher J. Grayce and Robert A. Harris, Magnetic-field densityfunctional theory, *Phys. Rev. A* 50 (1994) 3089

- W. Kohn and L. J. Sham, Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects, *Phys. Rev.* 140 (1965) A1133
- G. P. Srivastava and D. Weaire, The theory of the cohesive energies of solids. *Advances in Physics*, **36** (1987) 463
- Perdew J P, Kurth S, in Density Functionals: Theory and Applications (Lecture Notes in Physics, Vol. 500, Ed. D Joubert) (Berlin: Springer, 1998) p. 8
- D. J. Singh and L. Nordstrom, Planewaves, Pseudopotentials and the LAPW Method, 2nd Edition, Spinger, Berlin, 2006
- 40. O. K. Andersen, Linear methods in band theory, *Phys. Rev. B*, **12** (1975) 3060
- 41. J. Harris, Simplified method for calculating the energy of weakly interacting fragments, *Phys. Rev. B*, **31** (1985) 1770
- P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, WIEN2k. An Augmented plane wave plus local orbitals program for calculating crystal properties, Tech. Univ. Wien, Wien (2001)
- 43. J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77 (1996) 3865
- 44. Zhigang Wu and R. E. Cohen, More accurate generalized gradient approximation for solids, *Phys. Rev. B* **73** (2006) 235116
- S. A. Zvyagin, G. Cao, Y. Xin, S. McCall, T. Caldwell, W. Moulton, L.-C. Brunal, A. Anderhofer, and J. E. Crow, Dimer liquid state in the quantum antiferromagnet compound LiCu<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, *Phys. Rev. B* 66 (2002) 064424
- 46. А.А. Буш, К.Е. Каменцев, Электрическая неустойчивость кристаллов LiCu<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, *Физика твердого тела* **46** (2004) 433
- 47. F. Sapina, J. Rogriguez-Carvajal, M. J. Sanchis, R. Ibanez, A. Beltran, D. Beltran, Crystal and magnetic structure of Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub>, *Solid state comm.* 74 (1990) 779

- 48. R. Berger, A note on the Li-Cu-O system, *Journal of the less-common metals* **169** (1991) 33.
- G. Tams and Hk. Müller-Buschbaum, Synthese und Kristallstruktur eines gemischtvalenten Natrium-Oxocuprats (I, II): NaCu<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, *Journal of Alloys* and Compounds 189 (1992) 241
- T. Masuda, A. Zeludev, A. Bush, M. Markina, and A. Vasiliev, Competition between helimagnetism and commensurate quantum spin correlations in LiCu<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, *Phys. Rev. Letters* **92** (2004) 177201.
- L. Capogna, M. Mayr, P. Horsch, M. Raichle, R. K. Kremer, M. Sofin, A. Maljuk, M. Jansen, and B. Keimer, Helicoidal magnetic order in the spin-chain compound NaCu<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, *Phys. Rev. B* 71 (2005) 140402 (R).
- 52. Masuda et al., Reply, Phys. Rev. Lett. 94 (2005) 039706
- 53. A. A. Gippius, E. N. Morozova, A. S. Moskvin, A. V. Zalessky, A. A. Bush, M. Baenitz, H. Rosner, and S.-L. Drechsler, NMR and local-density-approximation evidence for spiral magnetic order in the chain cuprate LiCu<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, *Phys. Rev. B* 70 (2004) 020406
- 54. S.-L. Drechsler, J. Richter, A. A. Gippius, A. Vasiliev, A. A. Bush, A. S. Moskvin, J. Málek, Yu. Prots, W. Schnelle and H. Rosner, Helical ground state and weak ferromagnetism in the edge-shared chain cuprate NaCu<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, *Europhysics Letters* **73** (2006) 83
- B. Roessli, U. Staub, A. Amato, D. Herlach, P. Pattison, K. Sablina and G. A. Petrakovskii, Magnetic phase transitions in the double spin-chains compound LiCu<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, *Physica B* 296 (2001) 306.
- 56. S.-L. Drechsler, J. Málek, J. Richter, A. S. Moskvin, A. A. Gippius, H. Rosner, Comment on "Competition between Helimagnetism and Commensurate Quantum Spin Correlations in LiCu<sub>2</sub>O<sub>2</sub>", *Phys. Rev. Lett.* **94**, (2005) 039705

- J. Boehm, P. Bak, Devil's Stairs and the Commensurate-Commensurate Transitions in CeSb, *Phys. Rev. Lett.* 42 (1979) 122
- J. Boehm, P. Bak, Ising model with solitons, phasons, and "the devil's staircase", *Phys. Rev. B* 21 (1980) 5297
- K.-Y. Choi, S. A. Zvyagin, G. Cao, and P. Lemmens, Coexistence of dimerization and long-range magnetic order in the frustrated spin-chain system LiCu<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: Inelastic light scattering study, *Phys. Rev. B* 69 (2004) 104421
- 60. R Blinc, J Seliger, S Zumer, NMR in incommensurate systems: non-local effects, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **18** (1985) 2313
- F. C. Fritschij, H. B. Brom, and R. Berger, NMR and susceptibility characterization of two oxocuprates with antiferromagnetic Cu-chains: LiCuO<sub>2</sub> and LiCu<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, *Solid state comm.* **107** (1998) 719
- László Mihály, Balázs Dóra, András Ványolos, Helmuth Berger and László Forró, Spin-Lattice Interaction in the Quasi-One-Dimensional Helimagnet LiCu<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, *Phys. Rev. Lett.* 97 (2006) 067206
- J. C. Bonner and M. E. Fisher, Linear Magnetic Chains with Anisotropic Coupling, *Phys. Rev.* 135 (1964) 640
- 64. M Kogoj, S Zumer and R Blinc, Motion of the modulation wave and the NMR lineshape in incommensurate systems, *J. Phys. C: Solid State Phys.* 17 (1984) 2415
- 65. H. Nakamura and M. Shiga, NMR and neutron scattering of the frustrated metallic compound YMn<sub>2</sub>, *Journal of Alloys and Cmpds* **326** (2001) 157
- 66. H. Nakamura, N. Metoki, S. Suzuki, F. Takayanagi and M. Shiga, Helimagnetic structure of YMn<sub>2</sub> observed by means of nuclear magnetic resonance and neutron diffraction, *J. Phys.: Condens. Matter* **13** (2001) 475

- 67. R. Blinc, Magnetic resonance and relaxation in structurally incommensurate systems, *Physics Reports* **79** (1981) 331
- D. Cao, F. Bridges, S. Bushart, E. D. Bauer, M. B. Maple, X-rayabsorption spectroscopy study of the heavy-fermion superconductor PrOs<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub>, *Phys. Rev. B* 67 (2003) 180511
- Y. Nakanishia, T. Tanizawaa, T. Fujinoa, P. Suna, M. Nakamuraa, M. Yo-shizawaa, H. Sugawarab, D. Kikuchic and H. Sato, Ultrasonic measurement on the La-substituted PrOs<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub> system, *J. Magn. Magn. Matter* **310** (2007) 263
- 70. Yuri Yasumoto, Akio Yamaguchi, Tatsuya Yanagisawa, Yuichi Nemoto, Terutaka Goto and Akira Ochiai, Off-center Rattling and Tunneling in Filled Skutterudite LaOs<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub>, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **77** (2008) 242
- A. Gippius, M. Baenitz, E. Morozova, A. Leithe-Jasper, W. Schnelle, A. Shevelkov, E. Alkaev, A. Rabis, J. Mydosh, Yu. Grin, F. Steglich, Crossover between itinerant ferromagnetism and antiferromagnetic fluctuations in filled skutterudites MFe<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub> (M=Na, Ba, La) as determined by NMR, *J. Magn. Magn. Matter* **300** (2004) e403
- L. Chapon, D. Ravot, J.C. Tedenac, Nickel-substituted skutterudites: synthesis, structural and electrical properties, *J. Alloys Compounds* 282 (1999) 58
- R. Viennois, D. Ravot, F. Terki, C. Hernandez, S. Charar, P. Haen, S. Paschen, F. Steglich, Kondo effect, crystalline electric fields and itinerant magnetism in antimony-based filled skutterudites, *J. Magn. Magn. Matter* 272–276 (2004) e113.
- Hans Holseth and Arne Kjekshus, Compounds with the Marcasite Type Crystal Structure. IV. The Crystal Structure of FeSb<sub>2</sub>, *Acta Chemica Scandinavica*, 23 (1969) 3043

- 75. Hans Holseth, Arne Kjekshus and Arne F. Andresen, Compounds with the Marcasite Type Crystal Structure. VI. Neutron Diffraction Studies of CrSb<sub>2</sub> and FeSb<sub>2</sub>, *Acta Chemica Scandinavica*, **24** (1970) 3309
- 76. John B. Goodenough, Energy bands in TX<sub>2</sub> compounds with pyrite, marcasite, and arsenopyrite structures, *Journal of Solid State Chemistry*, 5 (1972) 144
- 77. Arne Kjekshus, Trond Rakke and Arne F. Andresen, Compounds with the Marcasite Type Crystal Structure. XII. Structural Data for RuP<sub>2</sub>, RuAs<sub>2</sub>, RuSb<sub>2</sub>, OsP<sub>2</sub>, OsP<sub>2</sub>, OsAs<sub>2</sub>, and OsSb<sub>2</sub>, *Acta Chemica Scandinavica*, **31a** (1977) 253
- 78. T. Koyama, Y. Fukui, Y. Muro, T. Nagao, H. Nakamura, and T. Kohara, Nuclear quadrupole resonance study of the electronic properties of the narrow-gap semiconductor FeSb<sub>2</sub>, *Phys. Rev. B* 76 (2007) 073203
- C. Petrovic, Y. Lee, T. Vogt, N. Dj. Lazarov, S. L. Bud'ko, and P. C. Canfield, Kondo insulator description of spin state transition in FeSb<sub>2</sub>, *Phys. Rev. B* 72 (2005) 045103
- K. Nishiyama and D. Riegel, Recent developments in the analysis of electric field gradients in metals, *Hyperfine Interactions*, 4 (1978) 490
- H. C. Verma and G. N. Rao, Systematic study of the temperature dependence of electric field gradients at probe nuclei in non-cubic metals, *Hyper-fine Interactions*, 15/16 (1983) 207
- A. Bentien, G. K. H. Madsen, S. Johnsen, and B. B. Iversen, Experimental and theoretical investigations of strongly correlated FeSb<sub>2-x</sub>Sn<sub>x</sub>, *Phys. Rev. B* 74 (2006) 205105
- A. Svane, Calculations of hyperfine parameters in antimony compounds, *Phys. Rev. B* 68 (2003) 064422

- 84. J Chepin and J H Ross, Magnetic spin-lattice relaxation in nuclear quadrupole resonance: the η≠0 case, J. Phys.: Condens. Matter 3 (1991) 8103
- R. E. Walstedt, J. H. Wernick, V. Jaccarino, New Determination of the Nuclear Gyromagnetic Ratio γ of <sup>59</sup>Co, *Phys. Rev.*, **162** (1967) 301
- B. C. Sales, E. C. Jones, B. C. Chakoumakos, J. A. Fernandez-Baca, H. E. Harmon, J. W. Sharp and E. H. Volckmann, Magnetic, transport, and structural properties of Fe<sub>1-x</sub>Ir<sub>x</sub>Si, *Phys. Rev. B* 50 (1994) 8207
- Masashi Takigawa, Hiroshi Yasuoka, Yoshio Kitaoka, Takaho Tanaka, Hiroshi Nozaki and Yoshio Ishizawa, NMR Study of a Valence Fluctuating Compound SmB<sub>6</sub>, J. Phys. Soc. Jpn., 50 (1981) 2525
- T.H. Su, C.P. Fang, C.S. Lue, NMR study of Al substitution effects in FeSi, J. Magn. Magn. Matter 310 (2007) e38
- T. Caldwell, A. P. Reyes, W. G. Moulton, P. L. Kuhns, M. J. R. Hoch, P. Schlottmann, and Z. Fisk, High-field suppression of in-gap states in the Kondo insulator SmB<sub>6</sub>, *Phys. Rev. B* **75** (2007) 075106
- 90. A. Bentien, S. Johnsen, G. K. H. Madsen, B. B. Iversen and F. Steglich, Colossal Seebeck coefficient in strongly correlated semiconductor FeSb<sub>2</sub>, *Europhys. Lett.* **80** (2007) 39901
- 91. Случанко Н.Е., Волков А.А., Глушков В.В., Горшунов Б.П., Демишев С.В., Кондрин М.В., Пронин А.А., Самарин Н.А., Брунсераде И., Мощалков В.В., Кунии С., Природа низкотемпературных аномалий физических свойств соединения с промежуточной валентностью SmB<sub>6</sub>, ЖЭТФ **112** (1999) 970
- Peter S. Riseborough, Collapse of the coherence gap in Kondo semiconductors, Collapse of the coherence gap in Kondo semiconductors, *Phys. Rev. B* 68 (2003) 235213

- P. Vonlanthen, E. Felder, L. Degiorgi, H. R. Ott, D. P. Young, A. D. Bianchi, and Z. Fisk, Electronic transport and thermal and optical properties of Ca<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>B<sub>6</sub>, *Phys. Rev. B* 62 (2000) 10076
- 94. C. Petrovic, J. W. Kim, S. L. Bud'ko, A. I. Goldman, P. C. Canfield, W. Choe and G. J. Miller, Anisotropy and large magnetoresistance in the narrow-gap semiconductor FeSb<sub>2</sub>, *Phys. Rev. B* 67 (2003) 155205
- 95. F. Hulliger, Marcasite-type Semiconductors, Nature 198 (1963) 1081
- Robert L. Mieher, Quadrupolar Nuclear Relaxation in the III-V Compounds, *Phys. Rev.* 125 (1962) 1537
- 97. J. Van Kranendonk, Theory of quadrupolar nuclear spin-lattice relaxation, *Physica* 20 (1954) 781

## Список публикаций

- Гиппиус А.А., Охотников К.С., Шевельков А.В., Статическое смещение гостевого атома в наполненных скуттерудитах MFe<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub> (M=La, Ca, Na), *Письма в ЖЭТФ*, **89** (2009) 224
- A.A. Gippius, E.N. Morozova, K.S. Okhotnikov, A.S. Moskvin, M. Baenitz and S. Drechsler, Comparative NMR study of incommensurate helix magnetic order in quasi-1D chain cuprates LiCu<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and NaCu<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **316** (2007) 298-301
- А.А. Гиппиус, А.С. Москвин, Е.Н. Морозова, К.С Охотников, Несоизмеримый геликоидальный магнитный порядок в квази-одномерных соединениях LiCu<sub>2</sub>O<sub>2</sub> и NaCu<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, *Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики*, **105** (2007) 86.
- Gippius A.A., Morozova E.N., Baenitz M., Leithe-Jasper A., Grin Yu., Steglich F., Viennois R., Okhotnikov K.S., Shevelkov A.V., Sb NQR in filled skutterudites MFe<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub> (M = Na, Ca, La), *Physica B*, **378** (2006) 239.

#### Труды конференций:

- Okhotnikov K.S., Gippius A.A., Baenitz M., Shevelkov A.V., Band structure calculations and magnetic relaxation in correlated semiconductors FeSb<sub>2</sub> and RuSb<sub>2</sub>. Moscow International Symposium on Magnetism, Moscow, June (2008).
- Gippius A.A., Morozova E.N., Okhotnikov K.S., Moskvin A.S., Spin polarization in low dimensional Incommensurate systems with helical magnetic structure as seen by NMR, Moscow International Symposium on Magnetism, Moscow, June (2008).
- A.A. Gippius, M. Baenitz, E.N. Morozova, K.S. Okhotnikov, A. Shevelkov, NMR relaxation in strongly correlated intermetallic compounds FeSb<sub>2</sub> and RuSb<sub>2</sub>, EUROMAR-2008, St. Petersburg
- A.A. Gippius, M. Baenitz, A.K. Rajarajan, E.M. Bruening, K.S. Okhotnikov, R. Walstedt, A. Strydom, J. Mydosh, F. Steglich, Magnetic Resonance on Correlated Semimetals: the case of U<sub>2</sub>Ru<sub>2</sub>Sn, CeRu<sub>4</sub>Sn<sub>6</sub> and FeSb<sub>2</sub>, 25<sup>th</sup> international conference on Low Temperature Physics, Amsterdam, 2008
- Gippius A.A., Moskvin A.S., Morozova E.N., Okhotnikov K.S. NaFe<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub> и FeSb<sub>2</sub> as a promising thermoelectric materials. NQR study. International Conference "Functional Materials" (2007) Crimea, Ukraine.
- Gippius A.A., Moskvin A.S., Morozova E.N., Okhotnikov K.S. Computer simulation of NMR spectra in incommensurate systems with helical magnetic structure. International Symposium and Summer School in Saint Petersburg 9-13 July (2007). Book of Abstracts, p.69-70.
- Гиппиус А.А., Алкаев Е.А., Морозова Е.Н., Охотников К.С. Ядерный квадрупольный резонанс в антимонидах железа NaFe<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub> и FeSb<sub>2</sub>. Труды 10 международного симпозиума «Упорядочение в минералах и сплавах». 19-24 сентября (2007). Ростов-на-Дону, Россия.

- Gippius A.A., Alkaev E.A., Morozova E.N., Okhotnikov K.S. Nuclear quadrupole resonance in NaFe<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub> and FeSb<sub>2</sub>. International conference "Modern development of magnetic resonance". (2007) Proceedings, p.110. Kazan.
- A.A. Gippius, E.N. Morozova, K.S. Okhotnikov, A.S. Moskvin. NMR study of quasi-1D magnetic chain in cuprates LiCu<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and NaCu<sub>2</sub>O<sub>2</sub> International school for young scientists on NMR and applications. Russia, Kazan 31 october – 3 november (2006), p.81.
- Гиппиус А.А., Москвин А.С., Морозова Е.Н., Охотников К.С. Несоизмеримый геликоидальный магнитный порядок в квази-одномерных соединениях LiCu<sub>2</sub>O<sub>2</sub> и NaCu<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. 34-е Всероссийское совещание по физике низких температур, секция "Низкотемпературная физика твердого тела". Ростов-на-Дону, 26 – 30 сентября (2006), стр. 102.
- Алкаев Е.А., Гиппиус А.А., Морозова Е.Н., Охотников К.С. Ядерный квадрупольный резонанс в узкощелевом полупроводнике FeSb<sub>2</sub> 9-ый Междисциплинарный, международный симпозиум «Фазовые превращения в твердях растворах и сплавах» Сочи, 19 – 23 сентябрь (2006).
- Е.А. Алкаев, А.А.Гиппиус, Е. Н. Морозова, К.С. Охотников. Ядерный квадрупольный резонанс в антимонидах железа NaFe<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub> и FeSb<sub>2</sub> – перспективных материалах для термоэлектрических применений. 5-ая Международная научно-техническая конференция «Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения». Москва 5 -9 декабря (2006).
- Gippius A.A., Morozova E.N., Okhotnikov K.S., Moskvin A.S., Drechsler S.-L., Baenitz M. Incommensurate helix magnetic order in quasi-1D chain cuprates LiCu<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and NaCu<sub>2</sub>O<sub>2</sub> as seen by NMR. *ESF Workshop "Highly frustrated magnetism*". 7-9 November (2005). La Londe les Maures, France. P.34.

- Gippius A.A., Morozova E.N., Okhotnikov K.S., Moskvin A.S., Drechsler S.-L., Baenitz M. Incommensurate helix magnetic order in 1D chain cuprates LiCu<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and NaCu<sub>2</sub>O<sub>2</sub> as seen by NMR. *Workshop on HTSC and magnetic systems*, Dresden, November (2005).
- 15. Gippius A.A, Morozova E.N., Baenitz M., Leithe-Jasper A., Grin Yu., Steglich F., Viennois R., Okhotnikov K.S., Shevelkov A.V., Sb NQR in filled skutterudites MFe<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub> (M = Na, Ca, La), *International Conference on Strongly correlated electron systems*, Wien, July (2005), We-CS-37, p.64.
- 16. A.A. Gippius, E.N. Morozova, E.A. Alkaev, K.S. Okhotnikov A.V. Shevelkov, M. Baenitz, A. Leithe-Jasper, W. Schnelle, R. Viennois, J. Mydosh, Yu. Grin, F. Steglich, Crossover between itinerant ferromagnetism and antiferromagnetic fluctuations in filled skutterudites  $MFe_4Sb_{12}$  (M = Na, Ba, La) as determined by NMR. Moscow International Symposium on Magnetism, Moscow, June (2005).



Приложение 1. Схема спектрометра.