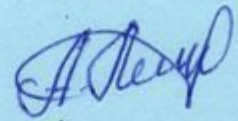


**НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ФІЗИКО-ТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ НИЗЬКИХ ТЕМПЕРАТУР
ім. Б.І. Веркіна**

ЛЕГЕНЬКА Анастасія Олександрівна



УДК 538.915, 538.95

**ПРОЯВИ ОСОБЛИВОСТЕЙ ЕЛЕКТРОННОЇ СТРУКТУРИ В МАГНІТНИХ ТА
НАДПРОВІДНИХ ВЛАСТИВОСТЯХ ШАРУВАТИХ СПОЛУК ПЕРЕХІДНИХ
МЕТАЛІВ З МЕТАЛОЇДАМИ**

01.04.07 – фізика твердого тіла

Автореферат
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата фізико-математичних наук

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана у Фізико-технічному інституті низьких температур ім. Б.І. Веркіна Національної академії наук України, м. Харків

Науковий керівник:

доктор фізико-математичних наук,
старший науковий співробітник,
Гречнєв Геннадій Євгенович
Фізико-технічний інститут низьких температур
ім. Б.І. Веркіна НАН України,
заступник директора з наукової роботи

Офіційні опоненти:

доктор фізико-математичних наук, професор
Пашкевич Юрій Георгійович
Донецький фізико-технічний інститут
ім. О.О. Галкіна НАН України,
завідувач відділу теорії динамічних
властивостей складних систем

кандидат фізико-математичних наук,
Бекєньов Лев Валерійович
Інститут металофізики ім. Г.В. Курдюмова
НАН України,
старший науковий співробітник
відділу обчислювальної фізики.

Захист відбудеться «21» листопада 2017 р. о 15:00 годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 64.175.03 при Фізико-технічному інституті низьких температур ім. Б.І. Веркіна НАН України за адресою: 61103, м. Харків, пр. Науки, 47.

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Фізико-технічного інституту низьких температур ім. Б.І. Веркіна НАН України за адресою: 61103, м. Харків, пр. Науки, 47.

Автореферат розісланий «19» жовтня 2017 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради Д 64.175.03



О.І. Юзефович

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Пошук сполук і сплавів з корисними фізичними властивостями з використанням математичного моделювання на основі сучасних методів квантової фізики твердого тіла, є вельми актуальним як з фундаментального, так і з практичного боку. Математичне моделювання істотно спрощує процес отримання нових матеріалів, зменшуючи витратну частину на дані дослідження, та дає можливість прогнозування стабільності кристалічних структур, фізичних характеристик і властивостей матеріалів, як в рівноважних умовах, так і при дії зовнішніх чинників.

Оптимізація процесу прогнозування неможлива без використання методів обчислювальної фізики твердого тіла. Сучасний етап розвитку обчислювальної техніки дозволяє проводити моделювання властивостей досліджуваних систем, доповнюючи і спрямовуючи методики синтезу і експериментальні дослідження. Комп'ютерне моделювання також дає можливість виявити мікроскопічні механізми, що визначають умови стабільності кристалічних фаз, пружні, електронні, а також і магнітні властивості твердих тіл.

В даний час для опису властивостей атомів, молекул і твердих тіл широко застосовується теорія функціоналу густини (DFT — Density Functional Theory, Walter Kohn із співробітниками, Нобелівська премія 1999 р.). Ця теорія заснована на теоремах, які затверджують принципову можливість точного опису властивостей рівноважного основного стану системи багатьох частинок в термінах одночастинкових станів. При цьому вдається перейти від проблеми багатьох тіл (атомів і електронів) до рівнянь, що оперують з електронною густиною, які допускають чисельне рішення. Поява DFT створила необхідні передумови для реалізації і розвитку ефективних методів обчислювальної фізики і хімії твердого тіла. Таким чином, з'являється можливість визначити повну енергію і отримати характеристики основного стану кристалів, досліджувати їх стабільність, а потім інтерпретувати результати розрахунків в термінах локальних властивостей електронної структури. Слід зазначити, що використані у даній роботі методи розрахунку електронної структури (FP-LMTO та FP-LAPW) є адекватними для систем с сильно неоднорідним розподілом електронної густини, якими і є досліджувані сполуки.

На сьогодні актуальним є з'ясування мікроскопічних механізмів, що визначають стабільність, електричні та магнітні властивості анізотропних шаруватих сполук перехідних металів з металоїдами. Особливий інтерес представляє встановлення кореляцій між електронною структурою й особливостями магнітних властивостей цих систем.

Сказане дає загальне уявлення про проблеми, розглянуті в дисертаційній роботі, і свідчить про актуальність даного напрямку досліджень, як у фундаментальному, так і в прикладному аспектах.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційну роботу виконано у відділі магнітних і пружних властивостей твердих тіл Фізико-технічного інституту низьких температур ім. Б. І. Веркіна НАН України в рамках тематичного плану інституту згідно з відомчою тематичною програмою НАН України: “Спектроскопічні, транспортні, магнітні та пружні властивості новітніх низьковимірних структур та надпровідних сполук” (номер державної реєстрації 0112U002635, термін виконання 2012 – 2016 рр.), та в рамках проекту “Дослідження нових магнітних та магнітоелектричних явищ в монокристалічних оксидних магнетиках з конкуруючими взаємодіями” (номер державної реєстрації 0114U0060005, термін виконання 2014 – 2015 рр.).

Мета й завдання дослідження. Метою дисертаційної роботи є виявлення особливостей електронних енергетичних спектрів анізотропних металевих систем на основі перехідних металів та їхнього впливу на магнітні, термодинамічні і надпровідні властивості.

Для досягнення поставленої мети в дисертаційній роботі вирішувалися наступні завдання:

- з'ясування мікроскопічних механізмів що визначають стабільність, електричні і магнітні властивості шаруватих сполук перехідних металів з металоїдами;
- встановлення кореляцій між електронною структурою та особливостями магнітних властивостей цих систем;
- встановлення кореляцій між особливостями електронної структури шаруватих сполук перехідних металів з металоїдами та можливістю переходу в надпровідний стан в цих системах.

Об'єкт дослідження — електронні енергетичні спектри і зонна структура шаруватих анізотропних сполук перехідних металів з металоїдами.

Предмет досліджень — деталі електронної структури і кореляції виявлених особливостей електронної структури з аномаліями в проявах магнітних та надпровідних властивостей сполук перехідних металів з металоїдами.

Методи дослідження. У роботі використовувалися сучасні повнопотенціальні методи обчислювальної фізики твердого тіла, призначені для проведення самоузгоджених розрахунків зонної структури твердих тіл в рамках теорії функціоналу густини (DFT): метод лінеаризованих МТ (muffin-tin) орбіталей (FP-LMTO) та метод лінеаризованих приєднаних пласких хвиль (FP-LAPW). Всі розрахунки були проведені з використанням обчислювальних можливостей ФТІНТ НАН України. Аналіз результатів чисельних розрахунків і їх порівняння з даними експериментів проводилися з використанням методів теоретичної фізики твердого тіла. Достовірність отриманих результатів забезпечувалася застосуванням апробованих у фізиці твердого тіла теоретичних і обчислювальних методів, використанням доповнюючих один одного програмних комплексів, адекватним вибором умов збіжності самоузгоджених розрахунків, ретельним тестуванням програм на основі літературних даних і аналітичних розрахунків, а також детальним порівнянням отриманих результатів з експериментальними даними.

Наукова новизна отриманих результатів. Серед пріоритетних результатів, отриманих у дисертаційній роботі, можна виділити нижченаведені, які виносяться на захист і, на думку автора, мають принциповий і фундаментальний характер:

1. Для надпровідних сполук RNi_2B_2C і RRh_4B_4 встановлено наявність яскраво виражених піків в густині електронних станів на рівні Фермі.
2. Для сполук YRh_4B_4 і $LuRh_4B_4$ встановлено наявність і конкуренцію аномально великих орбітальних внесків в магнітну сприйнятливість: парамагнетизму Ван Флека та діамагнетизму електронів провідності.
3. Вперше встановлено, що розрахована для сполуки FeSe залежність густини електронних станів на рівні Фермі від тиску якісно корелює з характерною немонотонною поведінкою температури надпровідного переходу сполуки в широкому інтервалі тисків.
4. Встановлено, що основному стану сполуки FeTe відповідає фрустрована біколінеарна антиферомагнітна фаза. Це пояснює суперечливі дані нейтронографічних досліджень і зміну знаку анізотропії магнітної сприйнятливості в монокристалах $Fe_{1+y}Te$.
5. Вперше встановлено, що основному стану сполуки $FeGe_2$ відповідає антиферомагнітна фаза з колінеарним впорядкуванням моментів заліза в базисній площині. Розрахована поверхня Фермі узгоджується з експериментальними даними ефекту де Гааза ван Альфена.
6. Розрахунки електронної структури систем MC_6 ($M = V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni$) вказують на можливість реалізації стану феромагнітного "половинного" металу (half-metal state) в сполуках MnC_6 , FeC_6 і CoC_6 .

Практичне значення отриманих результатів. Проведені в роботі теоретичні дослідження магнітних, термодинамічних та надпровідних властивостей анізотропних шаруватих систем на основі перехідних металів дозволяють прогнозувати зміни важливих магнітних характеристик при впливі всебічного й одновісного тиску. Результати досліджень прояву та співіснування магнітних і надпровідних властивостей сполук на основі заліза представляються перспективними в мікроелектроніці та спінтроніці.

Особистий внесок автора. Всі отримані та узагальнені в дисертаційній роботі результати досліджень виконані автором у співавторстві. Дисертант самостійно проводила чисельні розрахунки, приймала активну участь в аналізі і теоретичній інтерпретації отриманих результатів, формулюванні висновків та написанні статей. Автор особисто займалася модернізацією програмних комплексів для вирішення поставлених задач. Таким чином особистий внесок дисертанта є визначальним.

Апробація результатів дисертації. Матеріали й результати дисертаційної роботи доповідалися на наступних наукових конференціях і симпозіумах: "International Conference on Parallel and Distributed Computing Systems (PDCS 2013)" (Україна, Харків, 2013); "Electronic Structure and Electronic Spectroscopy (ES&ES 2013)" (Україна, Київ, 2013); "II Ukrainian-French School-Seminar Carbon Nanomaterials: Structure and Properties" (Україна, Берегове, Крим, 2013); "International Conference of

Functional Materials ICFM-2013" (Україна, Ялта, Крим, 2013); 11 та 12 Міжнародна наукова конференція «Фізичні явища в твердих тілах» (Україна, Харків, 2013, 2015); 22th International School-Seminar of Galyna Puchkovska "SPECTROSCOPY OF MOLECULES AND CRYSTALS" (Україна, Мукачево, Закарпаття, 2015); 5, 6, 7 International Conferences for Young Scientists "LOW TEMPERATURE PHYSICS" (Україна, Харків, 2014, 2015, 2016).

Публікації. Основний зміст роботи викладено в 17 наукових працях [1-17], серед них 7 статей [1-7] у провідних фахових журналах, що входять до наукометричної бази SCOPUS, та у 10 тезах доповідей [8-17] у збірках праць наукових конференцій.

Структура й об'єм дисертації. Дисертація складається з анотацій, вступу, шести розділів, висновків та списку використаних джерел зі 121 найменування. Повний обсяг роботи складає 137 сторінок. У роботі наведено 36 рисунків та 5 таблиць.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **Вступі** обґрунтована актуальність теми дисертації, визначені мета, задачі та методи їх вирішення, сформульовано основні отримані результати, їхня наукова новизна і практична значимість, наведені дані про особистий внесок здобувача, надана інформація щодо публікацій і апробації отриманих результатів та структури дисертації.

Перший розділ присвячений детальному опису теоретичних методів досліджень. Зокрема, описана теорія функціоналу густини (DFT). Основна увага приділяється деталям повнопотенціального методу FP-LMTO, який використовується у наступних розділах дисертації. Цей метод дозволяє розв'язувати рівняння Кона-Шема шляхом діагоналізації одночастинкового гамільтоніану у зручному мінімальному базисі, який має для кожного атома в елементарній комірці хвильові функції з атомними квантовими числами n , l , m та s . У цьому розділі також надані теоретичні відомості про реалізацію методів обчислювальної фізики для розрахунків різноманітних властивостей твердих тіл.

Теорія функціоналу густини, яка є основою сучасних методів розрахунку електронної структури твердих тіл, застосовує як основну змінну густину частинок $\rho(\mathbf{r})$. Метод Кона-Шема, який є розвитком DFT, зводить багаточастинкову задачу до одночастинкової задачі з ефективним потенціалом. При цьому використовуються певні наближення до обмінно-кореляційного потенціалу $V_{xc}(\mathbf{r})$, наприклад, наближення локальної густини (LDA, LSDA), або узагальнене градієнтне наближення (GGA).

Отримані за допомогою числових розрахунків власні значення рівнянь Кона-Шема, $E_n(\mathbf{k})$, за певних обмежень, використовують для визначення зонної структури, поверхні Фермі та густини стану квазічастинок (DOS). Ці базові характеристики електронного спектру дали змогу розрахувати термодинамічні характеристики систем і вивчити різноманітні властивості основного стану.

У дисертаційній роботі були виконані оригінальні розрахунки електронних структур у зовнішньому магнітному полі. Відповідний оператор Зеємана,

$$H_Z = \mu_B \mathbf{B}(\hat{\mathbf{i}} + 2\hat{\mathbf{s}}) \quad (1)$$

де $\hat{\mathbf{s}}$ - оператор спину, а $\hat{\mathbf{i}}$ - оператор орбітального кутового моменту, був включений в гамільтоніан FP-LMTO.

Таким чином, використання в ході виконання даної роботи сучасних методів розрахунку зонної структури кристалів „з перших принципів” (FP-LMTO та FP-LAPW) дозволило детально дослідити особливості електронної структури, а також їхню роль у формуванні магнітних та надпровідних характеристик сполук.

Другий розділ присвячений результатам розрахунків з перших принципів електронної структури, густини електронних станів і ряду термодинамічних характеристик сполук борокарбідів $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$, $\text{LaNi}_2\text{B}_2\text{C}$ і $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$. Ці сполуки містять немагнітні тривалентні перехідні метали Y, La і Lu, зовнішні електронні оболонки яких аналогічні рідкісноземельним елементам R.

На рисунку 1 представлено обчислений в даній роботі розподіл зарядової густини в площині (101) елементарної комірки сполуки $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$. Найбільша густина заряду відноситься до атомів нікелю. З рисунка видно високу концентрацію заряду між атомами бору і нікелю, що свідчить про ковалентний характер відповідного хімічного зв'язку. Розраховані густини електронних станів $N(E)$ цих борокарбідів

Рис.1 Розподіл електронної густини сполуки $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$

нікелю схожі, але відрізняються в деталях і положенням рівня Фермі E_F (рис. 2а). Результати розрахунків парціальних густин станів свідчать про сильну гібридизацію d -станів нікелю з p -станами бору.

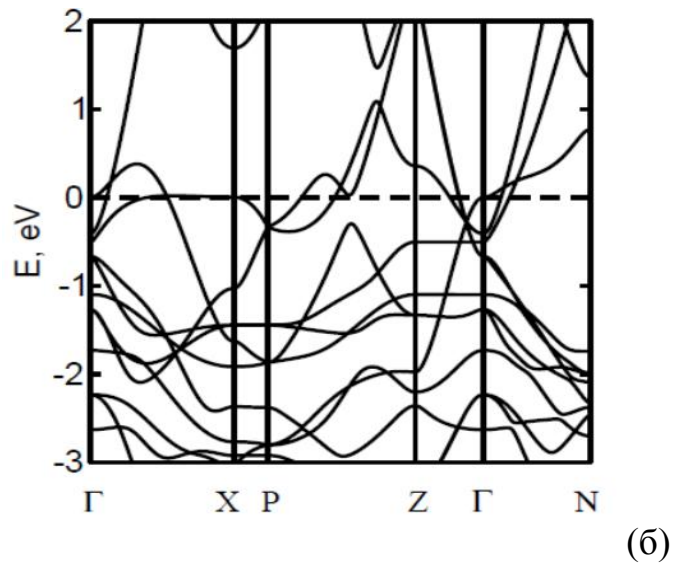
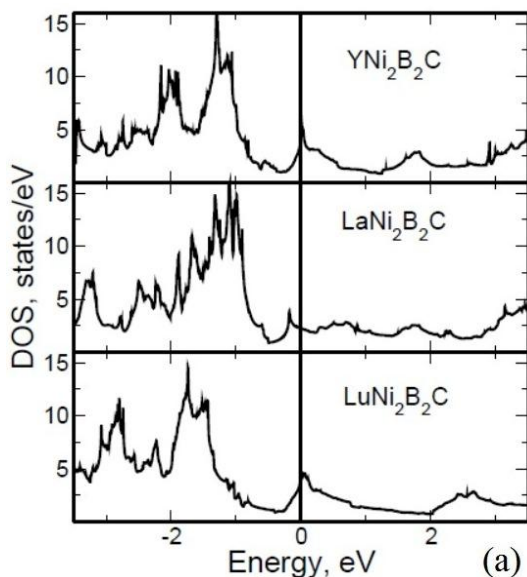


Рис.2 Розраховані густини електронних станів $\text{RNi}_2\text{B}_2\text{C}$ (а) та зонна структура $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ (б).

З рисунку 2а видно, що у безпосередній близькості рівня Фермі в густині електронних станів надпровідних борокарбідів $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ і $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$ наявний гострий пік, тоді як споріднений пік в $N(E)$ ненадпровідній сполуці $\text{LaNi}_2\text{B}_2\text{C}$ розташований помітно нижче E_F . Розрахована зонна структура сполуки $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ представлена на рисунку 2б, де можна бачити присутність поблизу рівня Фермі квазивироджених станів в околиці точки симетрії Γ і на лінії $\text{P} - \text{Z}$, а також майже бездисперсійної гілки спектру $E(k)$ у напрямку $\Gamma - \text{X}$. Положення цієї гілки відповідає гострому піку густини станів в околиці E_F (особливості Ван Хова на рисунку 2а). При цьому основний внесок в $N(E_F)$ вносять d -стани шарів нікелю.

Розраховані значення густини електронних станів на рівні Фермі $N(E_F)$ для борокарбідів нікелю можуть бути співставлені з наявними експериментальними даними про коефіцієнти електронної теплоємності γ_{exp} в рамках виразу

$$\gamma_{exp} = (1 + \lambda) \pi^2 k_B^2 N(E_F) / 3 = (1 + \lambda) \gamma_{theor} \quad (2)$$

При цьому відмінність γ_{theor} і γ_{exp} зазвичай пояснюють перенормуванням ефективних мас одноелектронного спектру внаслідок електрон-фононої взаємодії, що дає можливість визначити відповідний параметр перенормування λ (табл. 1).

З використанням розрахункових і наявних експериментальних даних з таблиці 1 була проведена оцінка температур надпровідного переходу для досліджуваних борокарбідів нікелю з використанням формули Макміллана:

$$T_c = \frac{\Theta_D}{1.45} \exp \left[\frac{-1.04(1 + \lambda)}{\lambda - \mu^*(1 + 0.62\lambda)} \right] \quad (3)$$

де Θ_D - температура Дебая, λ - стала електрон-фононої взаємодії, μ^* - кулонівський псевдопотенціал Мореля-Андерсона. Значення μ^* бралось таким, що дорівнює 0.13, прийнятим для перехідних металів. Таким чином, використовуючи експериментальні значення температур Дебая Θ_D і оцінені величини λ , були отримані значення T_c , які добре узгоджуються з експериментальними даними для $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ і $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$ (табл. 1). Відмінність оцінки T_c від експерименту для $\text{LaNi}_2\text{B}_2\text{C}$ може бути обумовлена помітним спін-флуктуаційним внеском λ_{sf} в параметр перенормування ефективних мас в (3): $\lambda = \lambda_{el-ph} + \lambda_{sf}$, що може пояснити помітно менше значення λ_{el-ph} . Проте, дані в таблиці 1 в цілому свідчать на користь електрон-фононного механізму надпровідності типу БКШ в борокарбідах нікелю з $\lambda \approx 1$.

<i>Таблиця 1</i>							
<i>Термодинамічні характеристики сполук $R\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$</i>							
Сполука	$N(E_F)$ eV^{-1}	γ_{theor}	γ_{exp}	Θ_D	λ	T_c (exp)	T_c (theor)
		мДж/моль К ²		К		К	К
$\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$	4.30	10.1	18.2	490	0.8	15.6	15.3
$\text{LaNi}_2\text{B}_2\text{C}$	2.24	5.25	8.4	495	0.6	-	6.5
$\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$	4.07	9.75	19.5	360	1.0	16.6	17.8

Для сполук $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$, $\text{LaNi}_2\text{B}_2\text{C}$ і $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$ були проведені розрахунки в зовнішньому магнітному полі індукованих полем спінових і орбітальних (ван-Флеківських) магнітних моментів. Для тетрагональної кристалічної структури відповідні вклади в магнітну сприйнятливість, χ_{spin} і χ_{orb} , були розраховані для зовнішнього поля $\mathbf{B} = 10$ Тл, спрямованого уздовж вісі c . В таблиці 2 наведені розраховані для досліджуваних сполук значення магнітної сприйнятливості ($\chi_{\text{theor}} = \chi_{\text{spin}} + \chi_{\text{orb}}$), в зіставленні з наявними експериментальними даними.

У загальному виді повна сприйнятливість при відсутності спонтанного магнітного моменту може бути виражена у вигляді суми доданків:

$$\chi_{\text{tot}} = \chi_{\text{spin}} + \chi_{\text{orb}} + \chi_{\text{dia}} + \chi_L, \quad (4)$$

які представляють, відповідно, спінову сприйнятливість (χ_{spin}), орбітальний парамагнетизм Ван-Флека (χ_{orb}), ланжевенівський діамагнетизм електронних оболонок іонів (χ_{dia}), а також орбітальний діамагнетизм електронів провідності (χ_L). Розрахунки електронної структури в зовнішньому магнітному полі дозволили визначити парамагнітні спіновий χ_{spin} та орбітальний χ_{orb} внески у магнітну сприйнятливість борокарбідів.

<i>Таблиця 2</i>				
<i>Магнітна сприйнятливість сполук $\text{RNi}_2\text{B}_2\text{C}$</i>				
Сполука	χ_{spin}	χ_{orb}	χ_{theor}	χ_{exp}
	(10^{-4} еме/моль)			
$\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$	1.35	0.87	2.22	2.0
$\text{LaNi}_2\text{B}_2\text{C}$	0.96	0.72	1.68	1.0
$\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$	1.29	0.73	2.02	1.9

З таблиці 2 видно, що спіновий внесок і орбітальний внесок Ван Флека є визначальними, причому χ_{orb} дає істотний внесок в повну парамагнітну сприйнятливість борокарбідів. Близькість розрахованих парамагнітних вкладів в χ до експериментальних значень сприйнятливості $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ і $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$ (табл. 2) дозволяє припускати, що в цих надпровідних системах парамагнітні внески в χ_{tot} (4) є визначальними.

У **третьому розділі** представлені результати розрахунків з перших принципів електронної структури, густини електронних станів і ряду термодинамічних характеристик сполук родієвих боридів RRh_4B_4 з немагнітними тривалентними перехідними металами Y і Lu, зовнішні електронні оболонки яких аналогічні рідкісноземельним елементам R.

На рисунку 3а представлені густини електронних станів $N(E)$ сполук YRh_4B_4 і LuRh_4B_4 , розраховані в широкому інтервалі енергій E . З рисунка видно, що для цих ізовалентних систем електронні структури мають близький вид і відрізняються тонкими деталями спектрів. Зокрема, звертає на себе увагу наявність в $N(E)$ в обох системах псевдощільнини в районі 1 еВ нижче енергії Фермі E_F . Також, розрахована в

даній роботі густина станів для YRh_4B_4 знаходиться в якісній згоді з результатами експериментів за оже-спектроскопією для системи сплавів $\text{Y}(\text{Rh}_{1-x}\text{Ru}_x)_4\text{B}_4$.

З рисунку 3а видно, що в безпосередній близькості від рівня Фермі в густині електронних станів надпровідних боридів YRh_4B_4 і LuRh_4B_4 є гострий пік. При цьому основний внесок в $N(E_F)$ вносять d -стани родію.

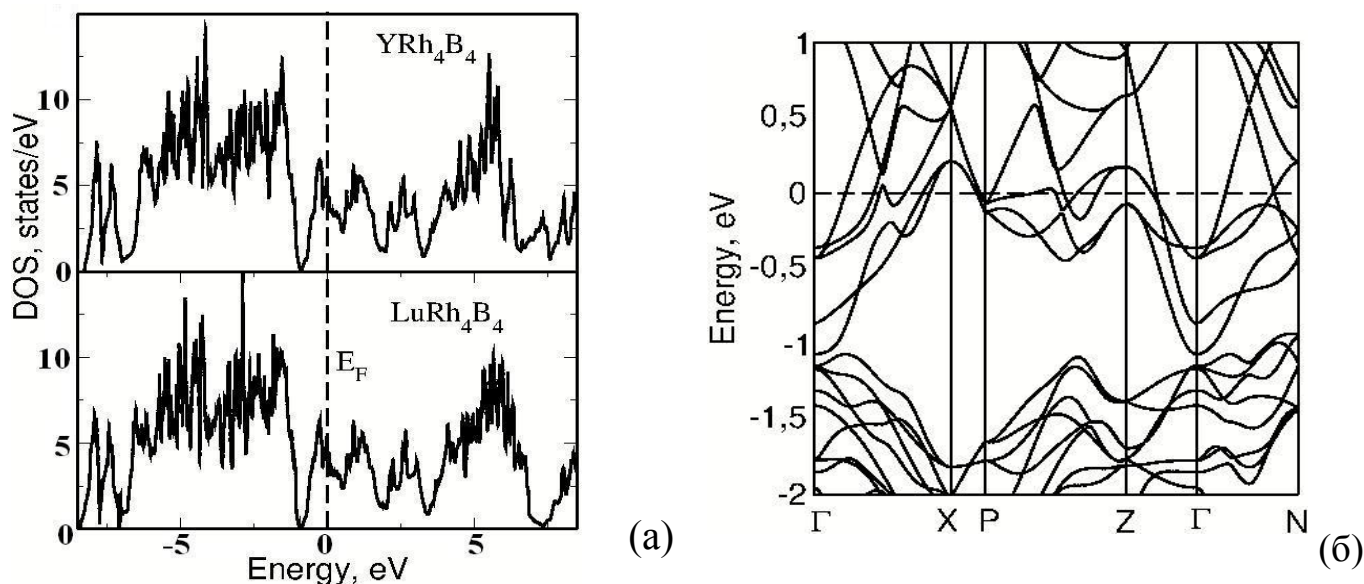


Рис.3 Розраховані густина електронних станів (а) та зонна структура (б) сполук RRh_4B_4 .

Розрахована зонна структура $E(k)$ сполуки YRh_4B_4 представлена на рисунку 3б, де можна бачити присутність поблизу рівня Фермі квазивироджених станів на лініях симетрії Γ -X, P-Z і Γ -N, а також майже бездисперсійної гілки спектру $E(k)$ в напрямку P-Z. Положення цієї гілки відповідає гострому піку густини станів в околиці E_F (особливості Ван Хова на рисунку 3а). Зонна структура ізовалентної сполуки LuRh_4B_4 має схожий вигляд. Розраховані значення густини електронних станів на рівні Фермі $N(E_F)$ для YRh_4B_4 і LuRh_4B_4 представлені в таблиці 3. Їхні зіставлення з експериментальними даними про коефіцієнти електронної теплоємності γ_{exp} (2) вказують на помітну величину параметра λ , що описує перенормування ефективних мас внаслідок, головним чином, електрон-фононної взаємодії (табл. 3). Відповідні наведеним значенням параметра λ оцінки температури надпровідного переходу можуть бути отримані з використанням формули Макміллана (3). Підставляючи в формулу експериментальні значення Θ_D знаходимо значення T_c для досліджуваних сполук, які наведені в таблиці 3. Відзначимо, що точність отриманих оцінок T_c обумовлена, в основному, похибками визначення значень коефіцієнта електронної теплоємності γ та параметру λ , залежність від якого температури надпровідного переходу є найбільш істотна. Звернемо увагу також на можливу наявність спін-флуктуаційного внеску в параметр перенормування ефективних мас λ , врахування якого призводило б до більш низьких оцінок константи електрон-фононної взаємодії та покращенню згоди розрахункових значень

T_c з експериментом. Проте, наведені в таблиці 3 дані в цілому свідчать на користь електрон-фононного механізму надпровідності типу БКШ в боридів родію з $\lambda \approx 1$.

Сполука	$N(E_F)$ eV ⁻¹	γ_{theor}	γ_{exp}	Θ_D К	λ	T_c (exp) К	T_c (theor) К
		мДж/моль К ²					
YRh ₄ B ₄	4.81	11.0	22	334	1.0	11.3	16.6
LuRh ₄ B ₄	5.30	13.0	24	444	0.9	11.5	18.0

З метою виявлення природи і основних вкладів в магнетизм цих сполук нами були проведені розрахунки їхньої парамагнітної сприйнятливості шляхом обчислення магнітного моменту, індукованого зовнішнім полем \mathbf{B} . Обчислені у зовнішньому полі $\mathbf{B} = 10$ Тл індуковані спіновий та орбітальний магнітні моменти дозволили отримати відповідні компоненти тензора магнітної сприйнятливості, χ_{spin} і χ_{orb} наведені в таблиці 4, де також представлені розрахункові значення сприйнятливості Паулі, $\chi_P = \mu_B^2 N(E_F)$. Як видно з таблиці 4, значення χ_P і χ_{spin} виявляються близькими за величиною, що свідчить про слабкість ефектів обмінного посилення спінової сприйнятливості в боридів YRh₄B₄ і LuRh₄B₄.

Сполука	χ_P	χ_{spin}	χ_{orb}	χ_{theor}	χ_{exp}
	(10 ⁻⁴ еме/моль)				
YRh ₄ B ₄	1.5	1.7	2.0	3.7	2.2
LuRh ₄ B ₄	1.7	1.8	2.1	3.8	1.4

З таблиці 4 видно, що спіновий внесок і орбітальний внесок Ван Флека є визначальними, причому χ_{orb} виявляється того ж порядку, що і χ_{spin} . Зіставлення експериментальних даних з магнітної сприйнятливості досліджених боридів родію YRh₄B₄ і LuRh₄B₄ з розрахованими внесками χ_{spin} , χ_{orb} з таблиці 4 вказує на присутність значних діамагнітних внесків електронів провідності в їхню сприйнятливість.

Раніше було встановлено, що невеликі групи квазівироджених електронних станів з малими ефективними масами, які розташовані в безпосередній близькості від рівня Фермі E_F , дають значні діамагнітні внески в сприйнятливість металевих систем. У таких системах внески χ_L можуть у багато разів перевищувати оцінку Ландау χ_L^0 для діамагнетизму вільних електронів і цей аномальний діамагнетизм обумовлений малими ефективними масами носіїв заряду, малими спін-орбітальними розщепленнями в спектрі, і відносною близькістю критичних точок спектра до E_F . Як

видно з рисунку 3б, розрахунки зонної структури вказують на присутність квазівироджених електронних станів близьких до E_F в YRh_4B_4 на лініях симетрії Γ -X, P-Z і Γ -N. Аналогічні квазівироджені стани з малими ефективними масами поблизу E_F присутні і в $LuRh_4B_4$. У цих точках відбуваються електронні топологічні переходи, які у багатьох випадках супроводжуються сингулярностями діамагнітної орбітальної сприйнятливості χ_L .

Четвертий розділ присвячений дослідженню особливостей електронної структури сполуки FeSe, що є представником класу новітніх залізовмісних надпровідників $FeSe_{1-x}Te_x$. Розрахунки з перших принципів електронної структури та парамагнітної сприйнятливості проводилися для аналізу впливу тиску на магнітні та надпровідні властивості FeSe.

Характерною особливістю надпровідника FeSe є експериментально встановлений швидкий зріст температури надпровідного переходу T_c в умовах тиску: від 8 К при $P=0$ до 37 К при $P=9$ ГПа. Зокрема, в широкому інтервалі тисків спостерігалася немонотонна поведінка $T_c(P)$ [M. Bendele et al.// Phys. Rev.B, 2012, Vol. 85] (рис. 4).

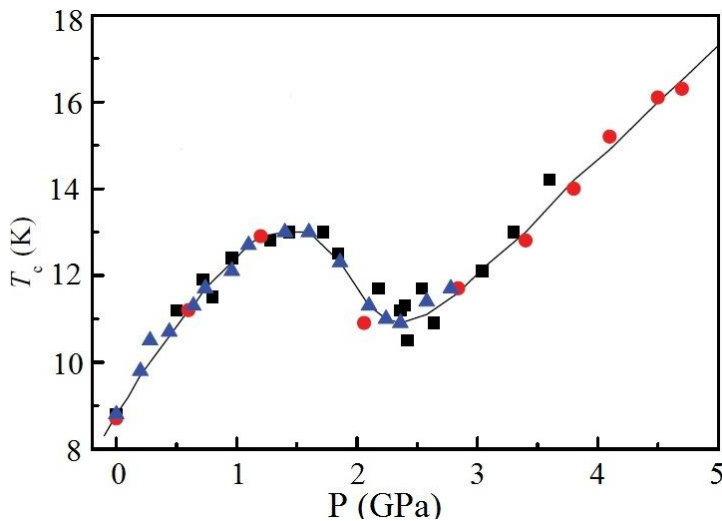


Рис.4 Залежність температури надпровідного переходу від тиску.

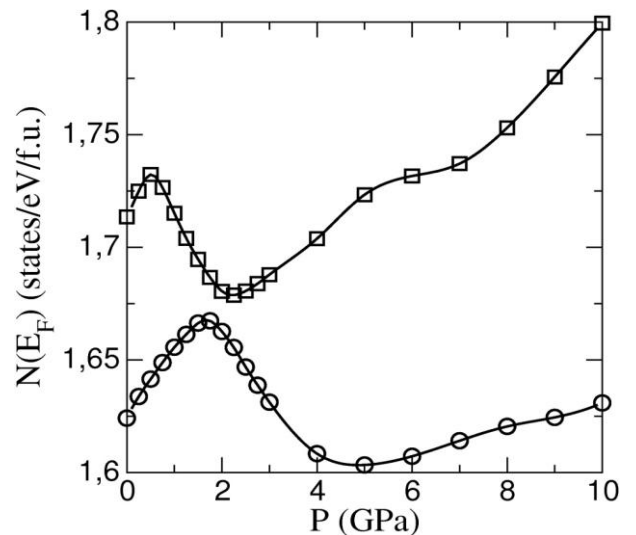


Рис.5 Залежність густини електронних станів на рівні Фермі від тиску.

Нами досліджувався вплив тиску на поведінку густини електронних станів на рівні Фермі $N(E_F, P)$ (рис. 5). Розрахунки проводилися з урахуванням зміни параметрів кристалічної ґратки в умовах тиску. Дані зі зміни параметрів ґратки бралися як з експериментальних досліджень (верхня крива рисунку 5), так і отримані шляхом комп'ютерної оптимізації (нижня крива рисунку 5). Як видно з рисунку, обидві залежності $N(E_F, P)$ демонструють немонотонну поведінку в області низьких тисків, що якісно корелює з поведінкою $T_c(P)$. Така згода дозволяє припустити, що в механізмі виникнення надпровідності в сполуці FeSe певну роль відіграє поведінка густини електронних станів на рівні Фермі.

Раніше для FeSe експериментально було встановлено, що магнітний відгук на прикладений тиск виявився дуже чутливим до зміни двох параметрів: об'єму елементарної комірки V та внутрішнього структурного параметру Z , який визначає висоту атомів халькогену над площиною атомів заліза. Для з'ясування механізму експериментально спостережуваного сильного зросту магнітної сприйнятливості сполуки FeSe під тиском був проведений аналіз ефекту тиску з використанням наступного виразу:

$$\frac{d\ln\chi}{dP} = \frac{d\ln\chi}{d\ln V} \times \frac{d\ln V}{dP} + \frac{\partial\ln\chi}{\partial Z} \times \frac{dZ}{dP} \quad (5)$$

Відповідні значення частинних похідних магнітної сприйнятливості χ за об'ємом V та структурним параметром Z були отримані з теоретичних розрахунків парамагнітної сприйнятливості сполуки FeSe в зовнішньому полі, які виконувалися в рамках методу FP-LMTO шляхом включення оператора Зеємана (1). Отримані залежності парамагнітної сприйнятливості від об'єму елементарної комірки V та внутрішнього параметру Z представлені на рисунках ба,б, відповідно. Теоретичні результати були доповнені експериментальними даними модуля стискання $d\ln V/dP$ та даними щодо зміни структурного параметру Z під тиском.

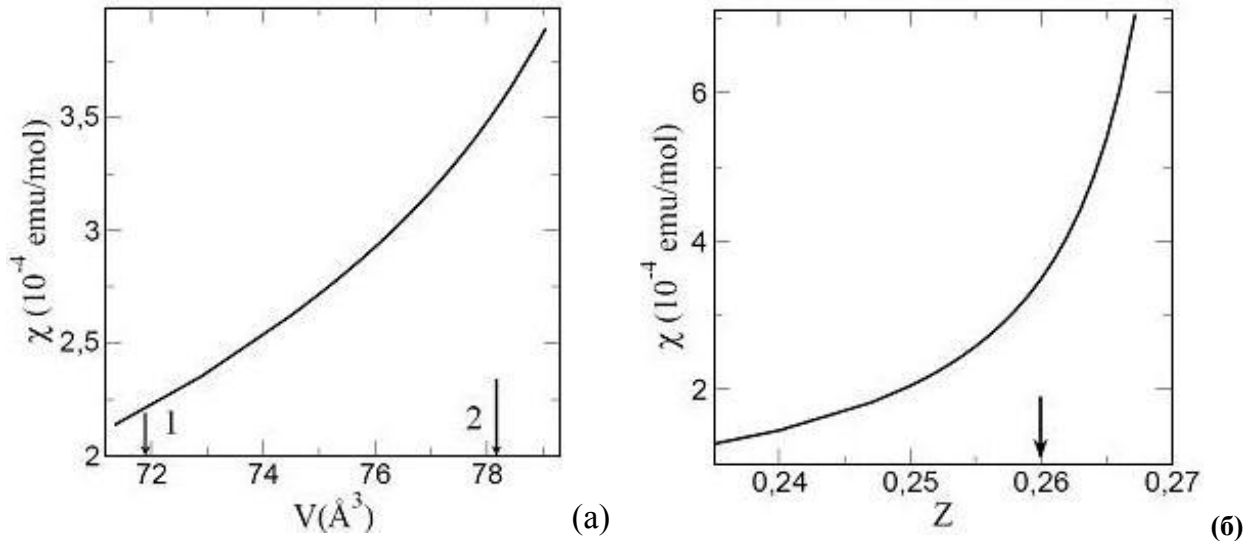


Рис.6 Розраховані залежності парамагнітної сприйнятливості FeSe від об'єму елементарної комірки V (а) і структурного параметру Z (б).

Розрахунки показали, що перший доданок у виразі (5) виявився від'ємною величиною близько -24 ГПа^{-1} , у той час як другий доданок є великим і позитивним $\cong 36 \text{ ГПа}^{-1}$. Разом доданки дають теоретичну оцінку ефекту тиску для сполуки FeSe $d\ln\chi/dP \cong 12 \text{ ГПа}^{-1}$, яка якісно збігається з експериментальними даними в області низьких температур. Важливо зазначити, що у цьому випадку ефект зміни параметра Z з тиском є визначальним і пояснює отримане в експерименті велике позитивне значення $d\ln\chi/dP$.

У п'ятому розділі теоретично досліджені особливості основного стану зонних антиферромагнетиків FeTe і FeGe₂. Сполука FeTe належить до класу халькогенідів заліза FeSe_{1-x}Te_x, представників новітніх залізовмісних надпровідників. Однак, вона не виявляє очікуваних надпровідних властивостей, які спостерігалися у його ізоструктурного та ізовалентного аналогу FeSe. Навпаки, як було встановлено даними з дослідження дифракції нейтронів, при температурах нижче 70 К відбувається перехід сполуки FeTe до антиферромагнітної (АФМ) фази з унікальною біколінеарною страйп-структурою (рис. 7), що супроводжується структурними моноклінними спотвореннями і відповідає основному стану сполуки.

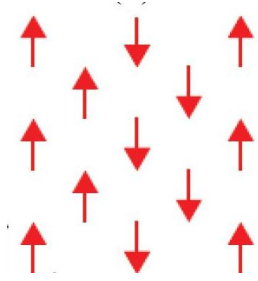


Рис.7 Біколінеарне АФМ впорядкування моментів атомів заліза.

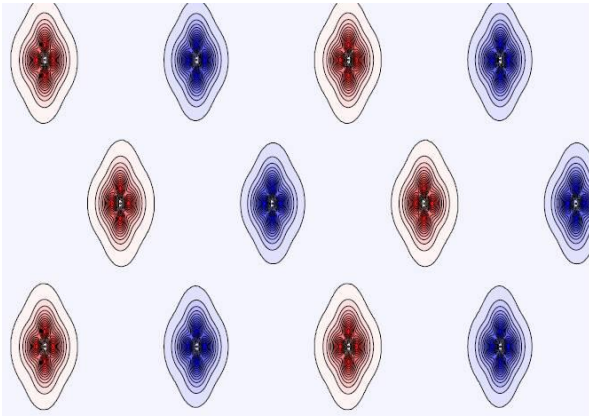


Рис.8 Розрахований розподіл спінової густини в площині (001) для біколінеарної АФМ фази сполуки FeTe.

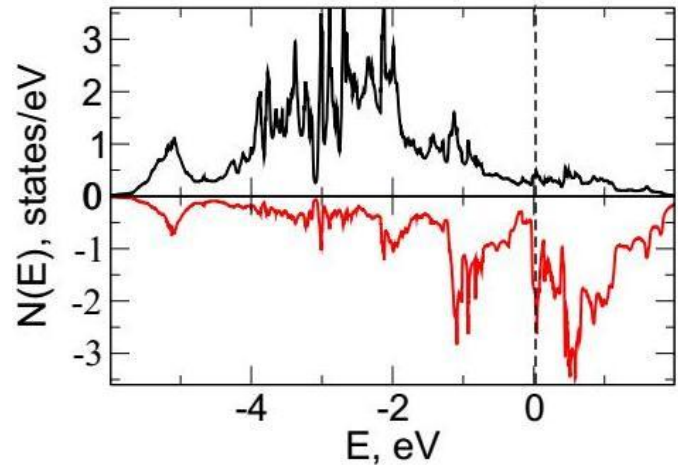


Рис.9 Розраховані розділені за спіном густини електронних станів на атомі заліза сполуки FeTe.

Ми провели детальні розрахунки електронної структури біколінеарної АФМ фази даної сполуки. Розрахований розподіл спінової густини в базисній площині атомів заліза представлений на рисунку 8 (різними кольорами позначені протилежні за спіном стани) і чітко демонструє біколінеарний АФМ характер розподілу моментів на атомах Fe. Дані з досліджень дифракції нейтронів свідчать, що такий розподіл можливий як в базисній площині, так і з перпендикулярною орієнтацією магнітних моментів або під деяким кутом. В нашій роботі показано, що повні енергії таких конфігурацій виявляються дуже близькими, тобто основний стан є виродженим. Це пояснює суперечливі дані щодо положення моментів, а також експериментально виявлений різний знак магнітної анізотропії на монокристалічних

зразках Fe_{1+y}Te . Припускається, що ця особливість визначається невеликою кількістю надлишкового заліза y .

Результати розрахунків поляризованої за спіном густини електронних станів (рис. 9.) визначили величину магнітного моменту на атомі заліза $M_{\text{Fe}} \cong 2.37 \mu_B$, що добре узгоджується з даними нейтронної дифракції ($M_{\text{Fe}}^{\text{exp}} \cong 2.26 \div 2.54 \mu_B$). Таке погодження з експериментом свідчить про зонну природу магнітних моментів в FeTe та доцільність обраних методів розрахунку.

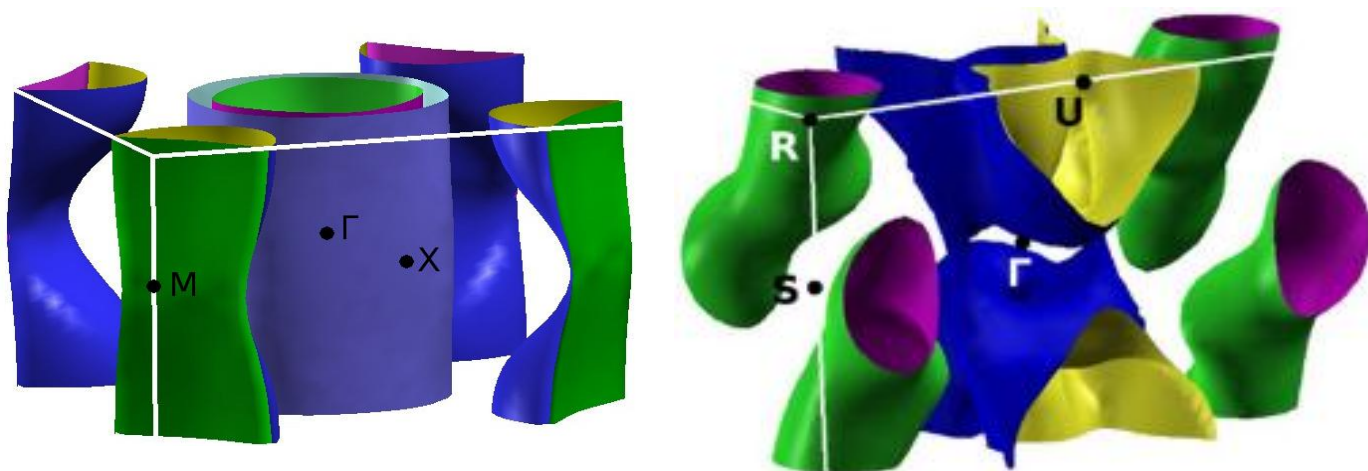


Рис.10 Розраховані поверхні Фермі для парамагнітної (справа) та біколінеарної АФМ (зліва) фаз сполуки FeTe .

Проведені в роботі розрахунки продемонстрували, що при переході від парамагнітної до біколінеарної антиферомагнітної фази поверхня Фермі сполуки FeTe зазнає кардинальних змін (рис. 10). Ця реконструкція ПФ при АФМ переході може бути причиною зміни знаку коефіцієнта Холу, яка спостерігалася експериментально в FeTe [Y. Liu et al.// Supercond. Sci. and Tech., 2011, Vol. 24] і обумовлена перерозподілом електронних та діркових носіїв заряду.

Розрахунки електронної структури та рівняння основного стану зонного антиферомагнетика FeGe_2 визначили, що мінімуму повної енергії, а відповідно і основному стану системи відповідає колінарна АФМ фаза. Розрахована поверхня Фермі для колінеарної антиферомагнітної фази FeGe_2 (рис. 11) дозволила ідентифікувати ділянки, що узгоджуються з експериментальними даними ефекту де Гааза ван Альфена.

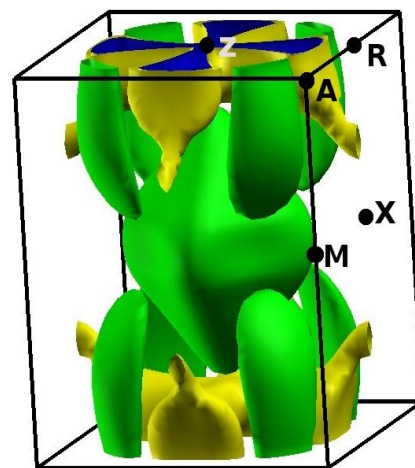


Рис. 11 Розрахована поверхня Фермі колінеарної АФМ фази FeGe_2

В шостому розділі досліджується зміна електронної структури графіту при інтеркаляції магнітними атомами перехідних металів та її вплив на магнітні

властивості системи. Об'єктом досліджень стали сполуки графіту з $3d$ -металами (V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni) зі стехіометричною формулою MC_6 . Згідно з експериментальними даними, для таких систем можлива реалізація у дві споріднені гексагональні кристалічні структури $P6/mmm$ та $P63/mmc$.

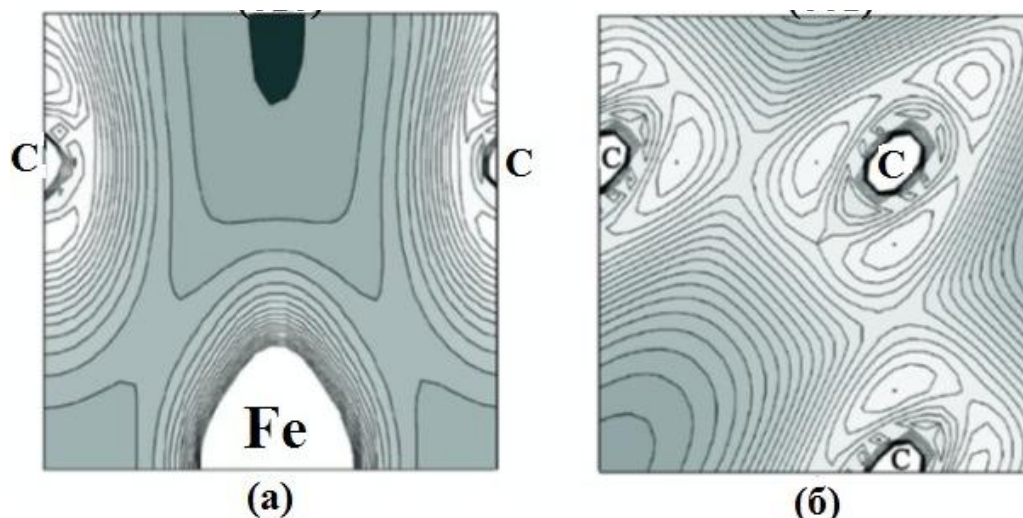


Рис.12 Розрахований розподіл зарядової густини сполуки FeC_6 в вертикальній (а) та базисній (б) площині.

Для обох систем був проведений аналіз типів хімічного зв'язку, який показав, що для обох систем в базисній площині між атомами вуглецю спостерігається висока концентрація заряду і відповідно реалізується ковалентний зв'язок (рис. 12б). В вертикальній площині (рис. 12а) між атомами перехідного металу та шаром вуглецю помітні провали зарядової густини, що вказує на скоріше іонний тип хімічного зв'язку і, як наслідок, перетікання заряду від металу до вуглецю.

Сполуки	Таблиця 5 Магнітні моменти сполук MC_6 , μ_B	
	$P6/mmm$	$P63/mmc$
VC₆	0.88	1.42
CrC₆	1.59	2.53
MnC₆	2.89	2.66
FeC₆	1.99	1.78
CoC₆	0.99	0.24

Розраховані магнітні моменти систем MC_6 для обох структур $P6/mmm$ та $P63/mmc$ виявили виникнення спінової поляризації в системах з $M = V, Cr, Mn, Fe, Co$, що забезпечило відповідні магнітні моменти представлені в таблиці 5. Отримані величини магнітних моментів демонструють немонотонну поведінку в ряду $3d$ -металів з максимальним значенням для системи MnC_6 для обох кристалічних

конфігурацій. Це можна пояснити різною середньою довжиною зв'язку між атомами металу та вуглецю C–M.

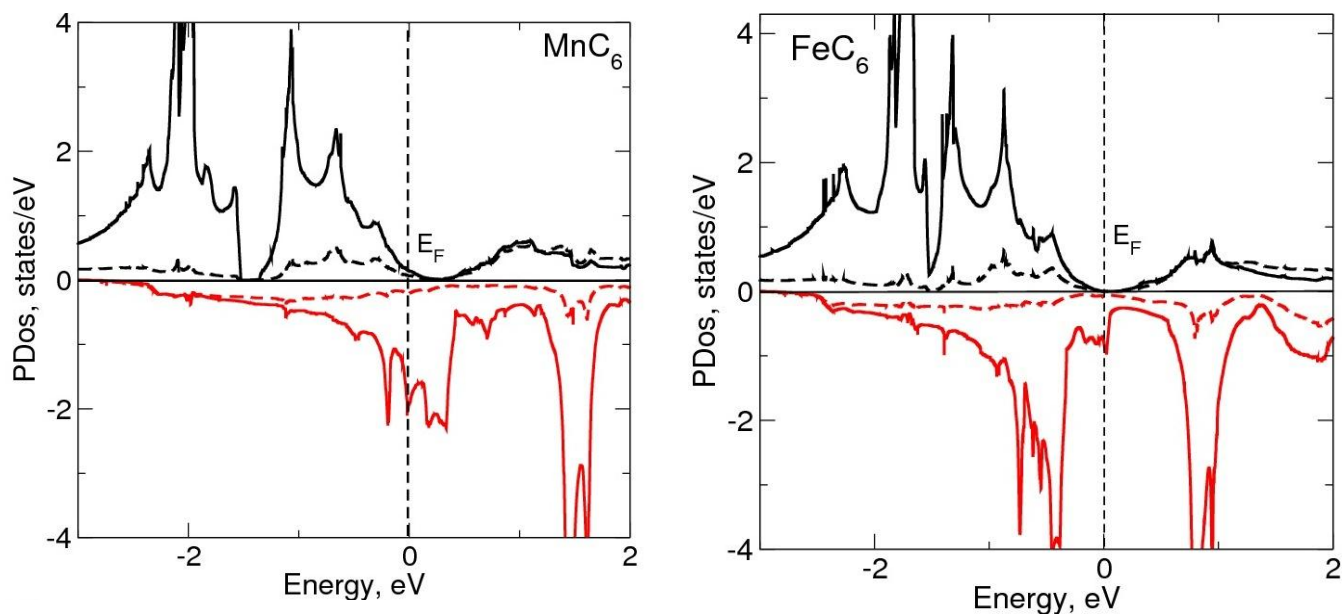


Рис.13 Розділені за спіном парціальні густини електронних станів металу (суцільна лінія) та вуглецю (пунктирна лінія) сполук MnC_6 (справа) та FeC_6 (зліва).

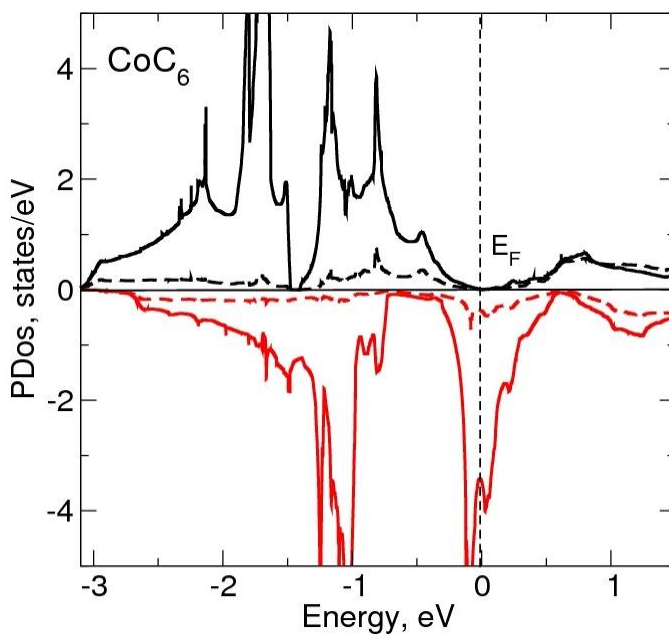


Рис.14 Розділені за спіном парціальні густини електронних станів кобальту (суцільна лінія) та вуглецю (пунктирна лінія) сполуки CoC_6 .

Розраховані парціальні густини електронних станів спин-поляризованих систем MnC_6 , FeC_6 та CoC_6 представлені на рисунках 13, 14. Видно, що на відміну від напівметалевого чистого графіту, в інтеркальованих перехідними металами

сполуках реалізується металевий стан. Спін-поляризовані $N(E)$ демонструють, що наявність магнітних $3d$ -атомів істотно збільшує значення густини електронних станів на рівні Фермі E_F . Обчислені $N(E)$ показують, що при інтеркаляції графіту атомами Mn, Fe і Co d -стани спін-догори розташовані переважно нижче рівня Фермі, тоді як основний внесок в густину електронних станів походить від d -станів спін-донизу атомів $3d$ -металу. Слід зазначити, що в системах MnC_6 , FeC_6 і CoC_6 дуже малий внесок станів спін-догори в $N(E_F)$. Відповідна «псевдощілина» в $N(E)$ для станів спін-догори дає можливість реалізації спінового напівметалевого стану (half-metal state) в цих сполуках.

ВИСНОВКИ

У дисертації узагальнені результати оригінальних досліджень електронних структур досліджуваного ряду сполук RNi_2B_2C , RRh_4B_4 , FeSe, FeTe, $FeGe_2$ та MC_6 , а також властивості основного стану цих систем.

Основні результати, отримані в дисертаційній роботі, можна сформулювати наступним чином:

1. Результати розрахунків густини електронних станів сполук RNi_2B_2C і RRh_4B_4 виявили наявність яскраво виражених піків поблизу рівня Фермі. Отримані в сполуках RNi_2B_2C і RRh_4B_4 оцінки перенормування ефективних мас електронів провідності свідчать про можливість реалізації електрон-фононного механізму надпровідності. В системі $LaNi_2B_2C$ передбачається суттєвий внесок спін-флуктуаційних взаємодій.
2. Зіставлення експериментальних та обчислених значень парамагнітних внесків магнітної сприйнятливості для YRh_4B_4 і $LuRh_4B_4$ вказує на присутність значного діамагнітного внеску електронів провідності, який пов'язаний з наявністю квазівироджених електронних станів з малою ефективною масою поблизу рівня Фермі.
3. Вперше встановлена кореляція залежності густини електронних станів на рівні Фермі від тиску з характерною немонотонною поведінкою температури надпровідного переходу сполуки FeSe в широкому інтервалі тисків.
4. Виявлено, що значний позитивний ефект тиску на магнітну сприйнятливість сполуки FeSe обумовлений поведінкою внутрішнього структурного параметру Z під тиском.
5. Встановлено, що основному стану сполуки FeTe відповідає **фрустрована** біколінеарна антиферомагнітна фаза, що пояснює суперечливі дані нейтронографічних досліджень та зміну знака анізотропії магнітної сприйнятливості в монокристалах $Fe_{1+y}Te$.
6. Теоретично встановлено, що основному стану сполуки $FeGe_2$ відповідає антиферомагнітна фаза з колінеарним впорядкуванням моментів заліза в базисній площині.
7. Вперше встановлена можливість реалізації стану феромагнітного "половинного" металу (half-metal state) в сполуках MnC_6 , FeC_6 і CoC_6 .

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Features of electronic structure of layered superconductors RNi_2B_2C , RFe_4Al_8 and $FeSe$ / A.V. Logosha, G.E. Grechnev, **A.A. Lyogenkaya**, A.S. Panfilov // *Low Temp. Phys.* — 2014. — Vol.**40**, No 4. — P. 311-317 .
2. Эффект де Гааза–ван Альфена в зонном антиферромагнетике $FeGe_2$: проявление спиновых расщеплений / Г.Е. Гречнев, **А.А. Лёгенькая**, В.Б. Плужников, И.В. Свечкарев, А.В. Федорченко, J.M. Perz // *ФНТ.* — 2014. — Т.**40**, №4. — 492-496.
3. Electronic structure and properties of novel layered superconductors / G.E. Grechnev, A.V. Logosha, **A.A. Lyogenkaya**, A.G. Grechnev, A.V. Fedorchenko // *УФЖ.* - 2014.- Т.**59**, №3. – С. 286-293.
4. Electronic structure and magnetic properties of graphite intercalated with 3d-metals / G.E. Grechnev, **A.A. Lyogenkaya**, Yu.A. Kolesnichenko, Yu.I. Prylutskyy, R. Hayn // *Физика низких температур.* -2014.- Т.**40**, №5. – С. 580-584.
5. Anisotropy of magnetic properties of $Fe_{1+y}Te$ / G.E. Grechnev, A.S. Panfilov, A.V. Fedorchenko, **A.A. Lyogenkaya**, I.P. Zhuravleva, D.A. Chareev, A.N. Nekrasov, E.S. Mitrofanova, O.S. Volkova, A.N. Vasiliev, O. Eriksson // *J. Phys.: Cond. Mat.* - 2014. - Vol.**26**, №43. – P. 436003-1 - 436003-7.
6. Features of the electronic structure of $FeTe$ compounds / G.E. Grechnev, **A.A. Lyogenkaya**, A.S. Panfilov, A.V. Logosha, O.V. Kotlyar, and V.P. Gnezdilov // *Low Temp. Phys.* - 2015. - Vol. **41**, №12. – P. 990-995 .
7. Features of the electronic structure of the ternary superconductors RRh_4B_4 ($R = Y, Lu$) / G.E. Grechnev, A.V. Logosha, A.S. Panfilov, I.P. Zhuravleva, and **A.A. Lyogenkaya** // *Low Temp. Phys.* -2016.- Vol. **42**, №1. – P. 26-30.
8. Расчеты из первых принципов электронной структуры и физических свойств боридов переходных и редкоземельных металлов / **А.А. Лёгенькая**, Г.Е. Гречнев, А.В. Логоша, А.Е. Барановский // *International Conference on Parallel and Distributed Computing Systems*, March 13 – 14, 2013: book of abstr.-Ukraine, Kharkiv, 2013.- P. 122
9. Electronic Structure and Magnetic Properties of $FeGe_2$ / **A.A. Lyogenkaya**, G.E. Grechnev // *International Conference "Electronic Structure and Electronic Spectroscopy"*, May 20-23, 2013: book of abstr.-Ukraine, Kiyv, 2013.- P. 37
10. Magnetic Properties of Graphite Intercalated with 3d-metals / **A.A. Lyogenkaya**, G.E. Grechnev, Yu.A. Kolesnichenko, Yu.I.Prylutskyy // *II Ukrainian-French School-Seminar "Carbon Nanomaterials: Structure and Properties"*, September 16-20, 2013: book of abstr.-Ukraine, Beregove, Crimea, 2013.- P. 51
11. Electronic Structure and Magnetic Properties of Novel Layered Superconductors / **A.A. Lyogenkaya**, A. Grechnev, A.V. Logosha, G.E. Grechnev // *International Conference of Functional Materials*, September 29 – Oktober 5, Ukraine, Gaspra, Crimea: book of abstr.-Ukraine, Gaspra, Crimea, 2013.- P. 62
12. Electronic Structure and Magnetic Properties of Layered Superconductors RNi_2B_2C , RFe_4Al_8 , and $FeSe_{1-x}Te_x$ / **A.A. Lyogenkaya**, A.V. Logosha, G.E. Grechnev // *XI*

- Міжн. наук. конф. «Фізичні явища в твердих тілах», 3 - 6 грудня 2013, Україна, Харків: книжка тезисів. - Україна, Харків, 2013. – С. 35
13. Anisotropy of Magnetic Properties of Fe_{1+y}Te / **A.A. Lyogenkaya**, A.V. Fedorchenko, I.P. Zhuravleva, A.S. Panfilov, G.E. Grechnev, D.A. Chareev, E.S. Mitrofanova // V International Conference for Young Scientists "Low Temperature Physics", June 2-6 2014, Ukraine, Kharkiv: book of abstr.-Ukraine, Kharkiv, 2014.- P. 55
 14. Electronic structure and itinerant antiferromagnetism of FeGe_2 / A.V. Logosha, **A.A. Lyogenkaya**, G.E. Grechnev // VI International Conference for Young Scientists "Low Temperature Physics", June 2-5 2015, Ukraine, Kharkiv: book of abstr.-Ukraine, Kharkiv, 2015.- P. 41
 15. Electronic structure and magnetic properties of FeTe , BiFeO_3 , $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ and $\text{SrCoTiFe}_{10}\text{O}_{19}$ compounds / **A.A. Lyogenkaya**, G.E. Grechnev, O.V. Kotlyar, A.S. Panfilov, and V.P. Gnezdilov // 22th International School-Seminar of Galyna Puchkovska "Spectroscopy of Molecules and Crystals", Oktober 27 – November 4, Ukraine, Mukachevo, 2015: book of abstr.-Ukraine, Mukachevo, 2015.- P. 104
 16. Electronic Structure and Magnetic Properties of Fe_{1+y}Te Compounds / **A.A. Lyogenkaya**, G.E. Grechnev, A.S. Panfilov, A.V. Fedorchenko, I.P. Zhuravleva // XII Міжн. наук. конф. «Фізичні явища в твердих тілах», 1 – 4 грудня 2015, Україна, Харків: книжка тезисів. - Україна, Харків, 2015. – С. 72
 17. Electronic Structure and Magnetic Properties of BiFeO_3 , $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ and $\text{SrCoTiFe}_{10}\text{O}_{19}$ Compounds / **A.A. Lyogenkaya**, Grechnev G.E., Panfilov A.S., Kotlyar O.V., Pashchenko V.O., Bludov A.N. // VII International Conference for Young Scientists "Low Temperature Physics", June 2-5 2016, Ukraine, Kharkiv: book of abstr.-Ukraine, Kharkiv, 2016.- P. 84

АНОТАЦІЯ

Легенька А.О. Прояви особливостей електронної структури в магнітних та надпровідних властивостях шаруватих сполук перехідних металів з металоїдами. – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.07 – фізика твердого тіла. – Фізико-технічний інститут низьких температур ім. Б.І. Веркіна НАН України, Харків, 2017.

Дисертаційна робота присвячена дослідженню особливостей електронних енергетичних структур шаруватих сполук перехідних металів з металоїдами, а також прояву цих особливостей в магнітних і надпровідних властивостях систем $R\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$, $RRh_4\text{V}_4$, FeSe , FeTe , FeGe_2 і MC_6 . Для отримання інформації про електронні енергетичні спектри та їх зв'язок з властивостями досліджених систем були проведені самоузгоджені розрахунки зонної структури та рівнянь стану "з перших принципів" в рамках теорії функціонала густини з використанням методів лінеаризованих МТ-орбіталей і лінеаризованих приєднаних плоских хвиль з повним потенціалом. На основі результатів розрахунків електронної структури були

досліджені термодинамічні, надпровідні та магнітні властивості сполук нікелевих борокарбідів і родієвих боридів з немагнітними аналогами РЗМ; встановлена еволюція електронної структури надпровідника FeSe під тиском, яка корелює з поведінкою температури надпровідного переходу $T_c(P)$; виявлено характер магнітного впорядкування зонних антиферромагнетиків FeTe і FeGe₂; прогнозується можливість реалізації стану феромагнітного "половинного металу" (half-metal state) при інтеркаляції графіту в сполуках MnC₆, FeC₆ і CoC₆.

Ключові слова: електронна структура, ефекти тиску, зонні антиферромагнетики, поверхня Фермі, магнітна сприйнятливність, інтеркальований графіт.

АННОТАЦИЯ

Легенькая А.А. Проявления особенностей электронной структуры в магнитных и сверхпроводящих свойствах слоистых соединений переходных металлов с металлоидами. – Рукопись.

Диссертация на соискание учёной степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 - физика твердого тела. - Физико-технический институт низких температур им. Б.И. Веркина НАН Украины, Харьков, 2017.

Диссертационная работа посвящена исследованию особенностей электронных энергетических структур слоистых соединений переходных металлов с металлоидами, а также проявления этих особенностей в их магнитных и сверхпроводящих свойствах.

Рассчитанные плотности электронных состояний $N(E)$ соединений RNi_2B_2C ($R = Y, La, Lu$) и RRh_4B_4 ($R = Y, Lu$) свидетельствуют, что в этих системах энергия Ферми E_F расположена в окрестности ярко выраженных пиков в $N(E)$, что в настоящее время рассматривается как важное условие реализации сверхпроводимости в соединениях переходных металлов. Полученные оценки перенормировки эффективных масс электронов проводимости данных соединений свидетельствуют о реализации электрон-фононного механизма сверхпроводимости в этих системах.

Вычисленные значения магнитной восприимчивости соединений YRh_4B_4 и $LuRh_4B_4$ указывают на наличие значительного диамагнитного вклада, который можно отнести к орбитальному диамагнетизму электронов проводимости. Предполагается, что это обусловлено наличием квазивырожденных электронных состояний с малой эффективной массой вблизи уровня Ферми.

Для соединения FeSe исследована эволюция электронной структуры в условиях давления. Установлена качественная корреляция поведения плотности электронных состояний на уровне Ферми в широком интервале давлений с характерным немонотонным поведением температуры сверхпроводящего перехода под давлением $T_c(P)$. Показано, что зависимость от давления магнитной восприимчивости χ в FeSe обусловлена сильной чувствительностью χ к изменению структурного параметра Z , определяющего высоту атомов халькогена над плоскостью атомов железа.

Установлены особенности магнитного упорядочения в зонных антиферромагнетиках (АФМ) FeTe и FeGe₂. Основному состоянию FeTe соответствует фрустрированная биколлинеарная АФМ фаза. Для соединения FeGe₂ коллинеарной АФМ фазе соответствует поверхность Ферми, которая согласуется с экспериментальными данными по эффекту де Гааза ван Альфена.

Исследована спин-поляризованная электронная структура ряда графитовых систем, интеркалированных атомами магнитных 3*d*-металлов V, Cr, Mn, Fe, Co и Ni. В результате интеркаляции происходит сильная гибридизация *p*-орбиталей углерода с *d*-орбиталями переходного металла, что в условиях спиновой поляризации оказывается благоприятным для реализации состояния ферромагнитного половинного металла (half-metal state) в системах MnC₆, FeC₆ и CoC₆.

Ключевые слова: электронная структура, эффекты давления, зонные антиферромагнетики, поверхность Ферми, магнитная восприимчивость, интеркалированный графит.

ABSTRACT

Lyogenkaya A.A. Manifestations of the features of the electronic structure in the magnetic and superconducting properties of layered compounds of transition metals with metalloids. – Manuscript.

Thesis for a candidate's degree in physics and mathematics by speciality 01.04.07 – solid state physics. – B.I. Verkin Institute for Low Temperature Physics and Engineering, NAS of Ukraine, Kharkov, 2017.

The thesis is devoted to the study of the features of the electronic energy structures of layered compounds of transition metals with metalloids, as well as the manifestation of these features in the magnetic and superconducting properties of the systems *RNi₂B₂C*, *RRh₄B₄*, FeSe, FeTe, FeGe₂ and *MC₆*. To obtain information on electronic energy spectra and their relation to the properties of the systems studied, self-consistent calculations of the band structure and the "first-principles" state equations were carried out within the framework of the density functional theory using the full potential methods of linearized MT orbitals and linearized augmented plane waves. Based on the results of electronic structure calculations, the thermodynamic, superconducting and magnetic properties of compounds of nickel borocarbides and rhodium borides with nonmagnetic REM analogues were studied. The evolution of the electronic structure of the FeSe superconductor under pressure is established, which correlates with the behavior of the superconducting transition temperature $T_c(P)$; the nature of magnetic ordering of the itinerant antiferromagnets FeTe and FeGe₂ is revealed; the possibility of realizing the ferromagnetic "half-metal state" by means of intercalation of graphite in the MnC₆, FeC₆, and CoC₆ compounds is predicted.

Key words: electronic structure, pressure effects, itinerant antiferromagnets, Fermi surface, magnetic susceptibility, intercalated graphite.