

05,04

Обменное взаимодействие в пирохлоровых ванадатах $\text{Lu}_2\text{V}_2\text{O}_7$, $\text{Y}_2\text{V}_2\text{O}_7$: *ab initio*-подход

© Д.В. Назипов, А.Е. Никифоров, В.А. Чернышев

Уральский федеральный университет им. Б.Н. Ельцина,
Екатеринбург, Россия

E-mail: qwear0@gmail.com

(Поступила в Редакцию 2 марта 2016 г.
В окончательной редакции 17 марта 2016)

Проведено первопринципное исследование обменного взаимодействия в ванадатах со структурой пирохлора $\text{Lu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ и $\text{Y}_2\text{V}_2\text{O}_7$. Получены значения константы изотропного обменного взаимодействия. Расчеты проведены методом неограниченного Хартри–Фока (UHF), а также в рамках теории функционала плотности (DFT) с использованием гибридных функционалов. Показано, что для описания обменного взаимодействия в исследуемых соединениях необходимо учитывать нелокальный обмен Хартри–Фока. В модельном подходе получены картины расщепления $3d^1$ -уровня иона V^{4+} в кристаллическом поле. Расчет проведен в приближении точечных зарядов, с учетом спин-орбитального взаимодействия. Показано, что в исследуемых соединениях не может наблюдаться состояние „орбитальной жидкости“, так как величина обменного взаимодействия много меньше расстояния по энергии между основным состоянием и первым возбужденным. Исследовано орбитальное упорядочение, построены карты спиновой плотности.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ (проект № 3.571.2014/К) и Правительства РФ (контракт № 02.А03.21.0006, постановление № 211).

Для расчетов использовался вычислительный кластер ИММ УрО РАН.

1. Введение

Магнитные соединения со структурой пирохлора $R_2M_2O_7$ (R — редкоземельный ион или иттрий; M — ион переходного металла) в последнее время привлекают особый интерес исследователей как с экспериментальной, так и с теоретической точки зрения [1–3]. Соединение $\text{Lu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ является моттовским диэлектриком и ферромагнетиком $T_c = 73$ К, вопреки тому, что обычно ферромагнетизм приводит к металлическому поведению [4]. Кроме того, $\text{Lu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ интересен в связи с открытием эффекта Холла на магнонах [5].

Пирохлоры являются фрустрированными магнетиками. Одна из причин возникновения уникальных магнитных состояний в данных соединениях — это геометрически фрустрированная кристаллическая структура. Ян-теллеровский ион V^{4+} имеет d^1 конфигурацию, которая в октаэдрическом поле расщепляется на E_g и T_{2g} орбитальный триплет, в связи с этим в геометрически фрустрированной решетке могут возникать необычные спиновые, орбитальные состояния и фазы. В частности, является актуальным обсуждение возможности реализации состояния орбитальной жидкости [6]. В ян-теллеровских кристаллах имеет место кооперативный эффект Яна–Теллера, вследствие которого искажается кристаллическая структура. Соединение $\text{Lu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ находится в кубической фазе вплоть до низких температур, так как сильное локальное тригональное поле расщепляет T_{2g} состояние на e_g и a_{1g} . Модельный расчет кристаллического поля показал, что низшим состоянием является орбитальный синглет, а энергетическая щель составляет ~ 0.27 eV, что много больше (сравнимо)

величины колебательного кванта $\hbar\omega \sim 0.07$ eV [7]. Орбитально невырожденное основное состояние означает, что мы можем использовать классический гамильтониан Гайзенберга для описания обменного взаимодействия в исследуемых соединениях, что, в свою очередь, позволяет нам оценить величину изотропной обменной константы из первых принципов, следуя описанной ниже методике.

2. Методика расчетов

Расчет константы изотропного обменного взаимодействия проводился в рамках гамильтониана Гайзенберга

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i,j} J_{ij} \hat{S}_i \hat{S}_j. \quad (1)$$

Как показано в [8], данный гамильтониан в приближении среднего поля можно упростить и получить выражение (2) для разницы энергий ферромагнитного и антиферромагнитного состояний. При этом учитывается обменное взаимодействие только с ближайшими магнитными соседями

$$\Delta E_{\text{FM-AFM}} = -NZS_z^2J, \quad (2)$$

где N — число симметричных атомов в ячейке, Z — число ближайших соседей каждого атома с противоположным спином, S_z — проекция спина на ось z , J — константа изотропного обменного взаимодействия. Для исследуемых соединений $N = 4$, $Z = 2$, $S_z = 1/2$. Исходя из этого

$$J = -\frac{1}{2} \Delta E_{\text{FM-AFM}}. \quad (3)$$

Для расчета энергии ферромагнитного и антиферромагнитного состояний проведены *ab initio* расчеты в программе CRYSTAL09 [9]. Программа CRYSTAL предназначена для моделирования периодических структур в рамках МО ЛКАО подхода методом Хартри–Фока (HF), а также в рамках теории функционала плотности (DFT).

В связи с геометрической фрустрацией в исследуемых системах существует шесть антиферромагнитных конфигураций, которые, согласно проведенным расчетам, эквивалентны по энергии. Таким образом, мы видим, что антиферромагнитное состояние является вырожденным и система может флуктуировать между конфигурациями. Устойчивое состояние может возникнуть вследствие понижения энергии за счет анизотропного симметричного обмена и взаимодействия Дзялошинского–Мория, которые в данном случае не учитывались. После задания спиновой конфигурации значения спинов удерживаются неизменными в течение определенного количества циклов расчета самосогласованного поля, далее производится оптимизация структуры, нахождение волновых функций и энергии, приходящейся на ячейку. Данный способ позволяет избежать флуктуаций, которые в расчете отразились бы невозможностью для программы однозначно определить спиновую конфигурацию основного состояния.

Расчеты были проведены методом неограниченного Хартри–Фока, а также в рамках теории функционала плотности [10] с гибридным функционалом B3LYP [11,12]. Обменно-корреляционный потенциал B3LYP включает в себя обменную энергию, рассчитанную в приближении обобщенных градиентов (GGA), а доля обмена Хартри–Фока составляет 20%. Функционал B3LYP успешно используется в течение ряда лет для моделирования структур с ионно-ковалентной связью [13–15].

Для ионов V^{4+} , O^{2-} использовались полноэлектронные базисы гауссовского типа V_86-411d31G, O_8-411 [16] соответственно. Немагнитный ион Lu описывался псевдопотенциалом Хэя–Уадта [17] в приближении малых остовов, представленным на электронном ресурсе [18], а ион Y — полноэлектронным базисом, взятым из источника [19]. Все использованные базисы были оптимизированы. Самосогласование поля проводилось до разницы по энергии на ячейку в 10^{-7} eV для двух последовательных итераций. При интегрировании в обратном пространстве использовалась схема Монхорста–Пака с сеткой $4 \times 4 \times 4$ k -точек в зоне Бриллюэна. Точность расчета всех интегралов взята равной 10^{-10} Хартри.

Кристаллическая структура исследуемых соединений рассчитана из *ab initio* методом DFT в функционале PBE0 [20], в программе CRYSTAL09.

Для получения картины расщепления уровня $3d^1$ -иона V^{4+} в кристаллическом поле и нахождения волновых функций в модельном подходе проведена диагонализация на $d_\mu (\mu = \xi, \eta, \zeta, \theta, \varepsilon)$ -функциях в потенциале точечных зарядов, а также с учетом спин-орбитального

Таблица 1. Координаты атомов в ячейке в долях постоянной решетки для соединений структуры пирохлора $R_2M_2O_7$

Позиция	Символ Уайкоффа	x/a	y/a	z/a
R	16d	1/2	1/2	1/2
M	16c	0	0	0
O	48f	x	1/8	1/8
O'	8a	3/8	3/8	3/8

взаимодействия. При этом константа спин-орбитального взаимодействия взята равной $\lambda = 80 \text{ cm}^{-1}$. Координаты ионов были взяты из *ab initio* расчета кристаллической структуры, начало координат находилось на ионе V^{4+} .

3. Результаты и обсуждение

Из всего ряда пирохлоровых ванадатов $R_2V_2O_7$ соединения $Lu_2V_2O_7$ и $Y_2V_2O_7$ являются уникальными, так как Lu и Y — немагнитные ионы, таким образом магнетизм в этих соединениях определяется ионом V^{4+} . Также ванадаты с Lu, Y являются простыми для исследования в связи с тем, что V^{4+} имеет только один электрон на внешнем уровне. Основное спиновое состояние ферромагнитное, следовательно, несмотря на геометрически фрустрированную решетку, фрустрация магнитной структуры отсутствует.

Соединение $Lu(Y)_2V_2O_7$ имеет гранецентрированную кубическую кристаллическую структуру, пространственная группа $Fd\bar{3}m$. Координаты ионов в ячейке представлены в табл. 1. Различными для соединений данной пространственной группы являются только параметр x и постоянная решетки. Ионы ванадия формируют цепочки тетраэдров с одной общей вершиной, каждый из ионов окружен искаженным октаэдром O_6 симметрии D_{3d} (рис. 1). Кристаллографические оси лежат в плоскостях

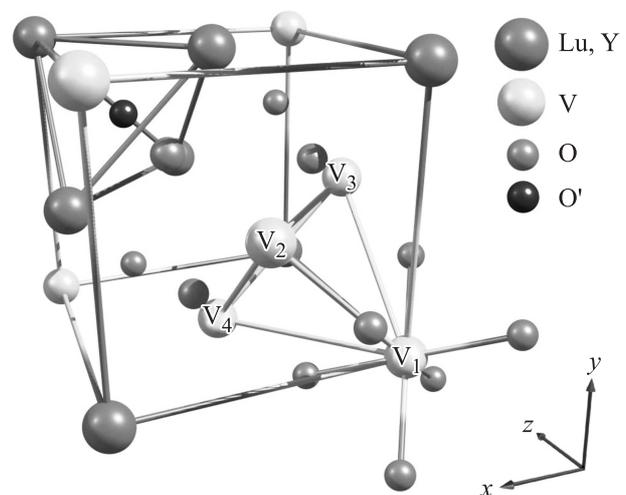


Рис. 1. Кристаллическая структура пирохлора $R_2V_2O_6O'$ (R — ионы Lu, Y).

Таблица 2. Параметры кристаллической структуры соединений $\text{Lu}_2\text{V}_2\text{O}_7$, $\text{Y}_2\text{V}_2\text{O}_7$ (в скобках указаны экспериментальные данные, полученные в работе [21])

Соединение	Параметр решетки, Å	Параметр x , в долях постоянной решетки	Длины связей	
			V–O	V–V
$\text{Lu}_2\text{V}_2\text{O}_7$	9.939 (9.933)	0.321	1.934 (1.957)	3.514 (3.512)
$\text{Y}_2\text{V}_2\text{O}_7$	10.021 (10.014)	0.327	1.932 (1.942)	3.542 (3.746)

O–V–O „кислород–ванадий–кислород“, но не совпадают ни с одной связью V–O. Ионы Lu упорядочены аналогичным образом и находятся в окружении восьми ионов кислорода: шести O_6 и двух O' . Локальная ось z' направлена по оси C_3 , а направление x' выбрано вдоль оси второго порядка.

Расчитанные параметры структуры соединений $\text{Lu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ и $\text{Y}_2\text{V}_2\text{O}_7$ представлены в табл. 2. Результаты получены методом DFT в функционале PBE0. В модельном расчете использовались координаты ионов, взятые из данного расчета, так как постоянная решетки, полученная в функционале PBE0, лучше согласуется с экспериментом [21] по сравнению с результатами, указанными в табл. 3.

С помощью *ab initio*-расчетов получены константы изотропного обменного взаимодействия, значения приведены в meV (табл. 3). В рамках исследования расчет энергии ферромагнитного и антиферромагнитных состояний проводился методом неограниченного Хартри–Фока (UHF), а также в рамках теории функционала плотности (DFT) с использованием гибридного функционала B3LYP. При расчетах DFT-методом варьировалась доля нелокального HF-обмена в функционале B3LYP.

Положительное значение обменной константы, исходя из выражения (3), обусловлено тем, что энергия ферромагнитного состояния ниже, чем антиферромагнитного. Таким образом, из *ab initio*-расчетов показано, что исследуемые материалы являются ферромагнетиками. Это подтверждает заключение, сделанное в работе [22]. Экспериментальное значение J получено в работе [23] из спектров спиновых волн, измеренных с помощью неупругого рассеяния нейтронов.

Существуют работы [24–26], в которых получено значение изотропной обменной константы различными способами. В работе [24] обменная константа рассчитывается методом DFT + U в приближении плоских волн с использованием подгоночных параметров. Основываясь на экспериментальных данных по температурным зависимостям магнитной восприимчивости, авторы работы [25] получили значения обменной константы и рассчитали структуру электронных уровней иона V, но в их модели также использовались полуэмпирические параметры. Работа [26] посвящена теоретическому расчету константы D взаимодействия Дзялошинского–Мория, а обменная константа найдена из соотношения D/J . В настоящей работе обменная константа получена из

Таблица 3. Расчитанные значения константы изотропного обменного взаимодействия J в meV и постоянные решетки a , Å

Метод (функционал)	Расчет	Эксперимент				
		UHF	DET(B3LYP)			
Доля HF обмена (%)		100	20	75	100	
$\text{Lu}_2\text{V}_2\text{O}_7$	J	10.42	16.86	9.91	8.18	8.22 [23]
	a	9.985	10.040	9.877	9.825	9.933 [21]
$\text{Y}_2\text{V}_2\text{O}_7$	J	9.67	14.41	9.26	7.71	–
	a	10.048	10.081	9.937	9.89	10.014 [21]

Таблица 4. Волновые функции иона V_1 в кристаллическом поле для $\text{Lu}_2\text{V}_2\text{O}_7$

Волновая функция	d_ξ	d_η	d_ξ	d_θ	d_ε
$\psi_1^{e_g}$	–0.103	0.103	0	0	0.989
$\psi_2^{e_g}$	–0.059	–0.059	0	–0.989	0
$\psi_1^{e'_g}$	0.403	0.403	–0.807	–0.145	0
$\psi_2^{e'_g}$	–0.699	0.699	0.119	0	–0.145
$\psi^{a_{1g}}$	0.577	0.577	0.577	0	0

первых принципов, ее значение хорошо согласуется с экспериментальным. Как можно видеть из табл. 3, увеличение доли нелокального HF-обмена в функционале B3LYP улучшает согласие с экспериментом. Наилучшее согласие достигается, когда доля HF-обмена равна 100%. Заметим также, что B3LYP со 100% HF-обмена дает результат более близкий к эксперименту, чем сам метод Хартри–Фока. Таким образом, можно предположить опосредованное влияние корреляций на величину обменной константы.

Получены картины расщепления $3d^1$ -уровня иона V^{4+} в кристаллическом поле для соединений $\text{Lu}_2\text{V}_2\text{O}_7$, $\text{Y}_2\text{V}_2\text{O}_7$ в приближении точечных зарядов (рис. 2), в том числе с учетом спин-орбитального взаимодействия. В октаэдрическом поле 2D терм расщепляется на E_g дублет и T_{2g} триплет. Тригональное поле симметрии D_{3d} расщепляет триплет T_{2g} на a_{1g} и e'_g состояния. Уровень e'_g двукратно вырожден, а основное состояние является синглетным a_{1g} . Учет спин-орбитального взаимодействия привел к сравнительно небольшому расщеплению уровней, в случае $\text{Lu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ расщепление уровней e'_g и

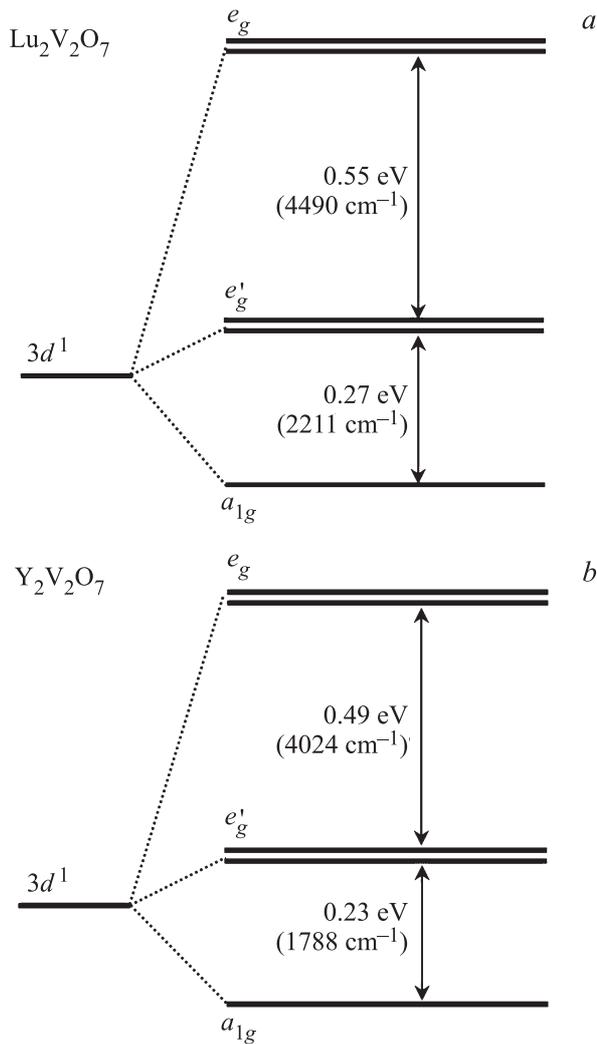


Рис. 2. Структура электронных уровней иона V^{4+} в соединениях $Lu_2V_2O_7$ (a), $Y_2V_2O_7$ (b).

e_g составило 22 и 105 cm^{-1} соответственно, а в случае $Y_2V_2O_7$ 18 и 82 cm^{-1} . При расчете параметров кристаллического поля учитывался вклад от $\sim 40\,000$ ионов. Рассчитаны волновые функции в базисе $d_{\xi}, d_{\eta}, d_{\xi}, d_{\theta}, d_{\epsilon}$ для исследуемых соединений. В табл. 4 приведены результаты для $Lu_2V_2O_7$. Основное состояние ванадия в $Lu_2V_2O_7$ исследовалось ранее в работе [27] и, исходя из заключения, что оно является двукратно вырожденным, делались выводы о природе ферромагнетизма в данном соединении. В настоящей работе из первых принципов и в приближении точечных зарядов найдены волновые функции основного состояния ионов ванадия, которые имеют вид

$$\begin{aligned} \psi^{a_{1g}}(V_1) &= kd_{\xi} + kd_{\eta} + kd_{\xi}, \\ \psi^{a_{1g}}(V_2) &= -kd_{\xi} - kd_{\eta} + kd_{\xi}, \\ \psi^{a_{1g}}(V_3) &= -kd_{\xi} + kd_{\eta} - kd_{\xi}, \\ \psi^{a_{1g}}(V_4) &= kd_{\xi} - kd_{\eta} - kd_{\xi}. \end{aligned} \quad (4)$$

Результат удовлетворяет условиям, накладываемым симметрией пространственной группы $Fd\bar{3}m$. Определенное из модельного расчета значение $k = 1/\sqrt{3}$, согласуется с экспериментальными данными, полученными методом дифракции поляризованных нейтронов [28]. Волновые функции из *ab initio*-расчета также соответствуют синглетному состоянию a_{1g} , а отличные от $1/\sqrt{3}$ значения коэффициентов $k = 0.201$ объясняются примешиванием волновых функций от других ионов.

Важным параметром является расстояние по энергии между основным состоянием и первым возбужденным (Δ). В результате расчетов получены значения $\Delta \approx 0.27\text{ eV}$ для $Lu_2V_2O_7$ и $\Delta \approx 0.23\text{ eV}$ для $Y_2V_2O_7$. Конкуренция между обменным взаимодействием и кристаллическим полем при сравнимых значениях Δ и J может приводить к возникновению уникальных магнитных состояний с сильными флуктуациями, таких как „орбитальная жидкость“ [29]. Результаты данной работы показали, что в исследуемых соединениях такие состояния не могут наблюдаться, так как $\Delta \gg J$.

Ab initio расчеты позволяют построить карты спиновой плотности в заданной плоскости. На рис. 3, a приведено распределение спиновой плотности в плоскости (111), проходящей через три иона ванадия, в которой также лежат четыре из шести ионов O, ближайшего окружения иона V. На рис. 3, b приведена спиновая плотность в плоскости, содержащей ион ванадия и два иона кислорода, которые расположены вне плоскости, представленной на рис. 3, a.

Данные карты приведены на примере $Lu_2V_2O_7$ (аналогичный результат получен для $Y_2V_2O_7$). Анализируя полученные распределения, можно оценить ориентацию орбиталей в пространстве. Электронные орбитали ионов V^{4+} направлены к центру тетраэдров, сформированных ванадиями. По отношению к ближайшим соседям орбиталь направлена вдоль оси C_3 искаженного октаэдра O_6 . Данная ориентация орбиталей согласуется с полученной экспериментально в работе [28].

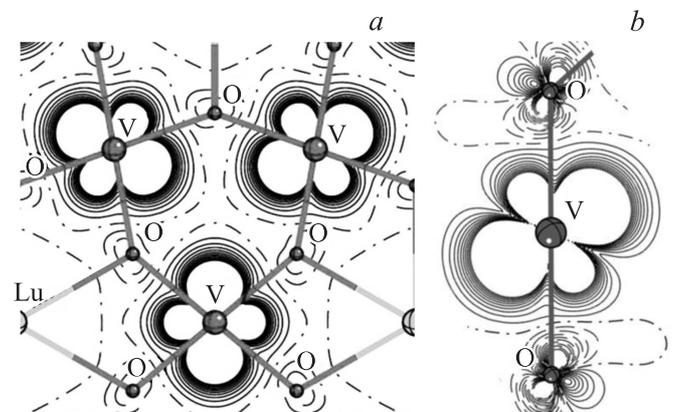


Рис. 3. Спиновая плотность в соединении $Lu_2V_2O_7$: в плоскости (111), содержащей три иона V^{4+} (a); в плоскости, проходящей через связи O–V–O (b).

4. Заключение

В данной работе из первых принципов рассчитана кристаллическая структура пироклорных ванадатов $\text{Lu}_2\text{V}_2\text{O}_7$, $\text{Y}_2\text{V}_2\text{O}_7$. Полученные постоянные решетки находятся в хорошем согласии с экспериментальными данными.

На основе *ab initio* расчетов получены значения для констант изотропного обменного взаимодействия методом неограниченного Хартри–Фока, а также DFT-методом, с использованием гибридного функционала B3LYP при разных долях хартри-фоковской обменной энергии. Наилучшее согласие с экспериментом, $J = 8.18$ meV для $\text{Lu}_2\text{V}_2\text{O}_7$, достигается при расчете энергии методом DFT в функционале B3LYP с долей HF-обмена 100%.

Из первых принципов подтверждено, что основное состояние иона V^{4+} в исследуемых системах является ферромагнитным и невырожденным. Исследована орбитальная структура.

В модельном подходе, в приближении точечных зарядов получены картины расщепления и волновые функции уровня $3d^1$ -иона ванадия в кристаллическом поле, в том числе с учетом спин-орбитального взаимодействия.

Показано, что в исследуемых системах не может наблюдаться состояние орбитальной жидкости, так как расстояние между основным состоянием и ближайшим возбужденным Δ много больше обменного взаимодействия.

Список литературы

- [1] J.S. Garden, M.J. Gingras, J.E. Greedan. *Rev. Mod. Phys.* **82**, 53 (2010).
- [2] G.T. Knoke, A. Niazi, J.M. Hill, D.C. Johnston. *Phys. Rev. B* **76**, 054439 (2007).
- [3] Y. Yamashita, K. Ueda. *Phys. Rev. Lett.* **85**, 4960 (2000).
- [4] S. Shamoto, T. Nakano, Y. Nozue, T. Kajitani. *J. Phys. Chem. Solids* **63**, 1047 (2002).
- [5] Y. Onose, T. Ideue, H. Katsura, Y. Shiomi, N. Nagaosa, Y. Tokura. *Science* **329**, 297 (2010).
- [6] G. Khaliullin. *Prog. Theor. Phys. Suppl.* **160**, 155 (2005).
- [7] В.А. Чернышев, В.П. Петров, А.Е. Никифоров. *ФТТ* **57**, 982 (2015).
- [8] O. Kahn. *Molecular Magnetism*. VCH Publishers, N.Y. (1993).
- [9] <http://www.crystal.unito.it/>
- [10] В.Г. Цирельсон. *Квантовая химия. Молекулы, молекулярные системы и твердые тела*. Бином, М. (2010). 496 с.
- [11] A.D. Becke. *J. Chem. Phys.* **98**, 5648 (1993).
- [12] P.J. Stephens, F.J. Devlin, C.F. Chabalowski, M.J. Frisch. *J. Phys. Chem.* **98**, 11623 (1994).
- [13] Р.А. Эварестов, А.В. Бандура. *Рос. хим. журн.* **LI**, 5, 149 (2007).
- [14] J. Muscat, A. Wander, N.M. Harrison. *Chem. Phys. Lett.* **342**, 397 (2001).
- [15] Р.А. Эварестов, А.В. Бандура, В.Е. Александров. *ФТТ* **47**, 2157 (2005).
- [16] <http://www.crystal.unito.it/basis-sets.php>
- [17] M. Dolg, H. Stoll, A. Savin, H. Preuss. *Theor. Chim. Acta* **75**, 173 (1989).
- [18] <http://www.tc.uni-koeln.de/PP/clickpse.en.html>
- [19] I.I. Leonidov, V.P. Petrov, V.A. Chernyshev, A.E. Nikiforov, E.G. Vovkotrub, A.P. Tyutynnik, V.G. Zubkov. *J. Phys. Chem. C* **118**, 8090 (2014); <http://pubs.acs.org/doi/suppl/10.1021/jp410492a>
- [20] J.P. Perdew, M. Ernzerhof, K. Burke. *J. Chem. Phys.* **105**, 9982 (1996).
- [21] A.A. Haghighirad, G. Gross, W. Assmus. *J. Crys. Growth* **310**, 2277 (2008).
- [22] Г.В. Базуев, А.А. Самохвалов, Ю.Н. Морозов, И.И. Матвеевко, В.С. Бабушкин, Т.И. Арбузова, Г.П. Швейкин. *ФТТ* **19**, 3274 (1977).
- [23] M. Mena, R.S. Perry, T.G. Perring, M.D. Le, S. Guerrero, M. Storni, D.T. Adroja, Ch. Rüegg, D.F. McMorrow. *Phys. Rev. Lett.* **113**, 047202 (2014).
- [24] H.J. Xiang, E.J. Kan, M.-H. Whangbo, C. Lee, Su-Huai Wei, X.G. Gong. *Phys. Rev. B* **83**, 174402 (2011).
- [25] A.A. Biswas, Y.M. Jana. *J. Magn. Magn. Mater.* **329**, 118 (2013).
- [26] L. Zhang, J. Ren, J.S. Wang, B. Li. *Phys. Rev. B* **87**, 144101 (2013).
- [27] S. Shamoto, H. Tazawa, Y. Ono, T. Nakano, Y. Nozue, T. Kajitani. *J. Phys. Chem. Solids* **62**, 325 (2001).
- [28] H. Ichikawa, L. Kano, M. Saitoh, S. Miyahara, N. Furukawa, J. Akimitsu, T. Yokoo, T. Matsumura, M. Takeda, K. Hirota. *J. Phys. Soc. Jpn.* **74**, 1020 (2005).
- [29] L. Balents. *Nature* **464**, 199 (2010).