

12,10

## Структурные и электронные свойства нового соединения $\text{SrOs}_2\text{O}_6^*$

© П.А. Агзамова<sup>1,2</sup>, С.В. Стрельцов<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Институт физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН, Екатеринбург, Россия

<sup>2</sup> Уральский федеральный университет им. Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

E-mail: polly@imp.uran.ru

Поступила в Редакцию 8 июля 2021 г.

В окончательной редакции 13 июля 2021 г.

Принята к публикации 16 июля 2021 г.

Теоретически показана возможность существования нового соединения  $\text{SrOs}_2\text{O}_6$ , кристаллическая структура которого состоит из слоев октаэдров  $\text{OsO}_6$ , связанных через общие ребра и формирующие решетку типа пчелиные соты. Исследованы структурные и электронные свойства  $\text{SrOs}_2\text{O}_6$  с помощью расчетов в рамках теории функционала плотности. Показано, что энергетически выгодной для исследуемого соединения является антиферромагнитная структура.

**Ключевые слова:** *ab initio* расчеты, низкоразмерный магнетизм, зонная структура.

DOI: 10.21883/FTT.2022.01.51844.27s

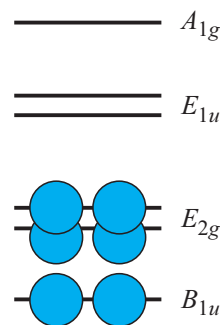
### 1. Введение

Слоистые системы на основе переходных металлов, имеющие решетку типа пчелиные соты, активно исследуются в последнее время. Некоторые из них, например,  $\alpha\text{-RuCl}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{IrO}_3$  или  $\text{Li}_2\text{IrO}_3$  представляют интерес из-за возможности реализации спин-жидкостного состояния и являются примерами систем, магнитные свойства которых описываются моделью Китаева–Гейзенберга [1–3]. В других соединениях наблюдается состояние типа жидкости валентных связей [4–6].

Важной особенностью таких систем в случае, когда переходный металл имеет незаполненную  $t_{2g}$ -оболочку, является существование квазимолекулярных орбиталей, центрированных на шестиугольниках (гексагонах). Квазимолекулярные орбитали дают особый электронный спектр, а зонные состояния могут быть классифицированы с помощью неприводимых представлений группы  $D_{6h}$  (так же как и в случае молекулы бензола) [7,8]. Однако, такие факторы как спин-орбитальное взаимодействие, число валентных электронов, тенденция к димеризации, различные искажения кристаллической решетки влияют на то, реализуется состояние с квазимолекулярными орбиталями или нет [9]. В качестве материалов, в которых формирование квазимолекулярных орбиталей может оказывать существенное влияние на физические свойства системы, можно выделить такие оксиды Ru как  $\text{SrRu}_2\text{O}_6$  [10–14] и  $\text{AgRuO}_3$  [15,16]. Важно отметить, что в этих соединениях ион Ru имеет валентность  $5+$ , что соответствует трем электронам на  $t_{2g}$ -оболочке данного иона или шести  $d$ -электронам на элементар-

ную ячейку. В этом случае квазимолекулярные орбитали симметрии  $B_{1u}$  и  $E_{2g}$  оказываются полностью заполненными и в зонном спектре открывается щель, см. рис. 1 и [9]. При этом важно, что расщепления в данном спектре определяются величинами интегралов перескока  $t_{pd}$  с узла на узел через  $p$ -орбитали лиганда [7]. В этой связи интересным является вопрос о том, каким образом изменится картина квазимолекулярных орбиталей, электронная структура в целом и физические свойства системы при замене  $4d$ -иона переходного металла на  $5d$ . Ведь в этом случае за счет увеличения главного квантового числа будет увеличиваться протяженность  $d$ -орбиталей, а значит и расти величина  $t_{pd}$  [17,18].

В настоящей работе выполнено моделирование структурных и электронных свойств соединения  $\text{SrOs}_2\text{O}_6$  на основе  $5d$ -металла Os. Путем вычисления энтальпии образования показано, что такой материал является стабильным. Изучены кристаллическая структура и зонный спектр данной системы.



**Рис. 1.** Распределение электронов по квазимолекулярным орбиталям в случае электронной конфигурации  $d^3$ .

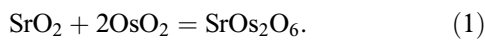
\* Доклад на XXI Всероссийской школе-семинаре по проблемам физики конденсированного состояния вещества (СПФКС-21), Екатеринбург, 18–25 марта 2021 г.

## 2. Методика расчета

В представленной работе моделирование структурных и электронных свойств соединения  $\text{SrOs}_2\text{O}_6$  было проведено в рамках методов теории функционала плотности (density functional theory, DFT) с использованием пакета VASP (Vienna Ab-initio Simulation Package) [19]. Вычисления проводились в рамках приближения обобщенного градиента (general gradient approximation, GGA) в формулировке PBE (Perdew–Burke–Ernzerhof) [20]. В расчетах энергия обрезания плоских волн  $E_{cutoff}$  была взята равной 520 eV. Число  $k$ -точек в первой зоне Бриллюэна было выбрано в виде сетки  $5 \times 5 \times 5$ , построенной с помощью схемы Монхорста–Пака [21] для всех исследуемых структур. Расчеты были выполнены с использованием приближения проекционных присоединенных волн (projected augmented wave) — PAW-потенциалов [22] Sr ( $4s4p5s$ ), Os ( $5p6s5d$ ) и O ( $s^2p^4$ ). Исходные параметры кристаллической структуры были взяты для  $\text{SrO}_2$  из [23] и для  $\text{OsO}_2$  из [24].

## 3. Результаты и обсуждение

Для вычисления энтальпии образования соединения  $\text{SrOs}_2\text{O}_6$  была рассмотрена химическая реакция



На первом этапе были получены зависимости полной энергии от объема для  $\text{SrOs}_2\text{O}_6$ ,  $\text{SrO}_2$  и  $\text{OsO}_2$  в результате серии расчетов, в которых объем элементарной ячейки варьировался в пределах  $\pm 10\%$  от среднего значения (рис. 2).

Для оценки значений равновесного объема и энергии зависимости  $E(V)$  были аппроксимированы уравнением состояния Берча–Мурнагана 3-го порядка

$$E(V) = E_0 + \frac{9V_0B_0}{16} \left( \left( \left( \frac{V_0}{V} \right)^{2/3} - 1 \right)^3 B'_0 + \left( \left( \frac{V_0}{V} \right)^{2/3} - 1 \right)^2 \left( 6 - 4 \left( \frac{V_0}{V} \right)^{2/3} \right) \right), \quad (2)$$

где  $V_0$  — объем элементарной ячейки при нормальном давлении,  $E_0$  — энергия, соответствующая равновесному объему,  $B_0$  — модуль (коэффициент) всестороннего сжатия и  $B'_0$  производная модуля  $B_0$  по давлению. Значения величин  $E_0$ ,  $V_0$ ,  $B_0$ ,  $B'_0$ , полученные в результате аппроксимации, представлены в табл. 1.

Анализ табл. 1 показывает, что вычисленные значения равновесных объемов  $V_0$  близки к экспериментальным, так что величина  $(V_0 - V_0^{\text{exp}})/V_0^{\text{exp}}$  составляет 5.2% для  $\text{SrO}_2$  [23] и 0.022 для  $\text{OsO}_2$  [24]. Полученные значения являются типичной оценкой для DFT-расчетов [25].

Термодинамическая стабильность  $\text{SrOs}_2\text{O}_6$  была изучена путем сравнения энтальпий для  $\text{SrOs}_2\text{O}_6$  и

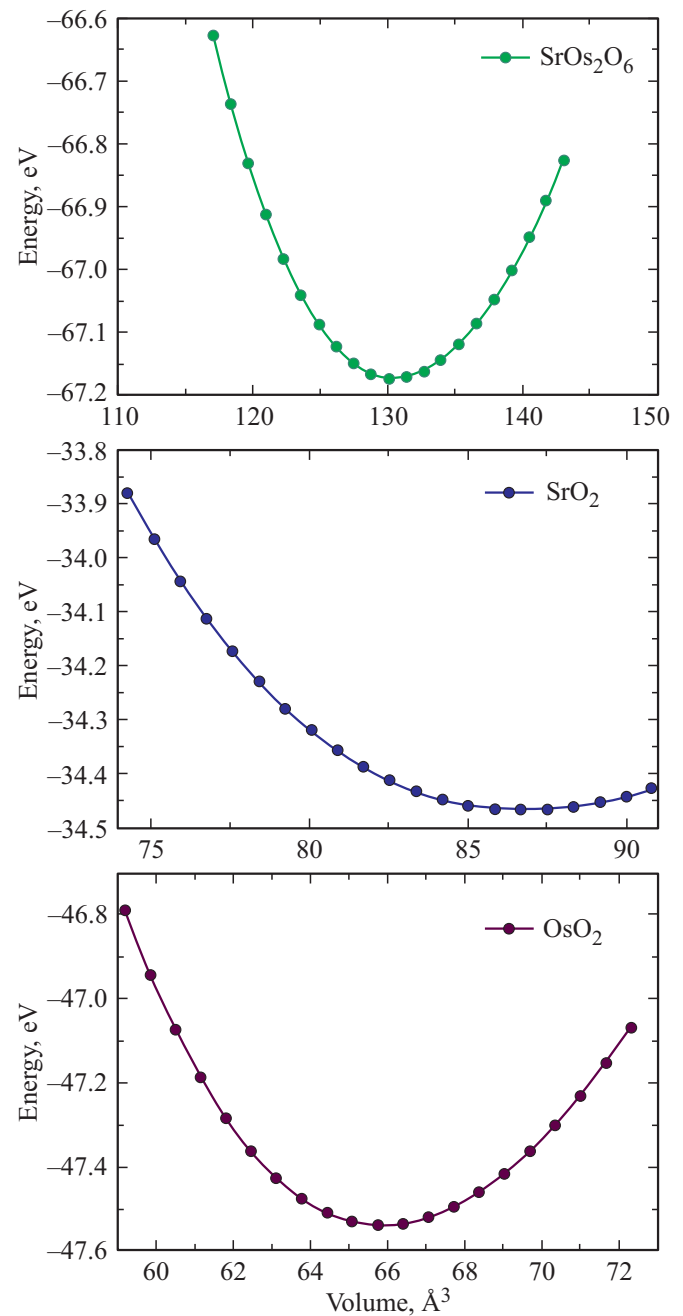


Рис. 2. Зависимости полной энергии от объема элементарной ячейки для  $\text{SrOs}_2\text{O}_6$ ,  $\text{SrO}_2$  и  $\text{OsO}_2$ .

$\text{SrO}_2 + 2\text{OsO}_2$ , входящих в реакцию (1), что показано на рис. 3.

Из рис. 3 видно, что соединение  $\text{SrOs}_2\text{O}_6$  остается стабильным при нормальных условиях, что позволяет нам перейти к дальнейшему рассмотрению его кристаллической и электронной структур, а также зонного спектра.

Кристаллическая структура  $\text{SrOs}_2\text{O}_6$  описывается группой симметрии  $P-31m$ , оптимизированные в DFT параметры решетки и позиции атомов представлены в табл. 2. Атомы Os находятся в вершинах шести-

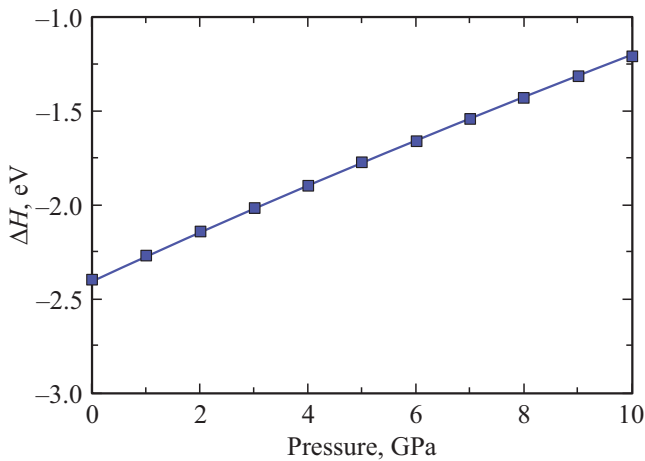


Рис. 3. Зависимость расчетной относительной энтальпии  $\Delta H$   $\text{SrOs}_2\text{O}_6$  по отношению к  $(\text{SrO}_2 + 2\text{OsO}_2)$  от давления.

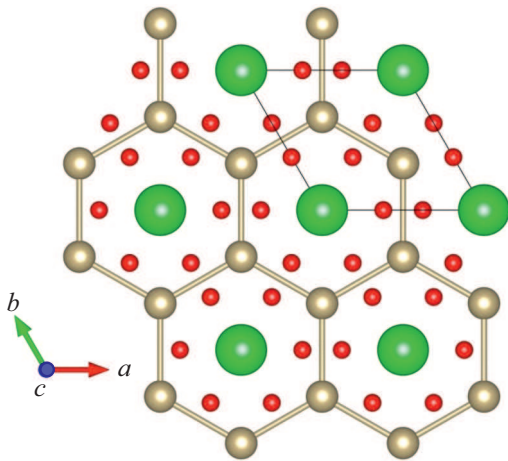


Рис. 4. Проекция кристаллической структуры  $\text{SrOs}_2\text{O}_6$  на плоскость  $ab$ . Атомы Os представлены средними по размеру (коричневыми) шарами, соединенными линиями, показывающими образование пчелиных сот. Атомы кислорода — маленькие (красные) шары, а Sr — наибольшие (зеленые) шары в центре сот.

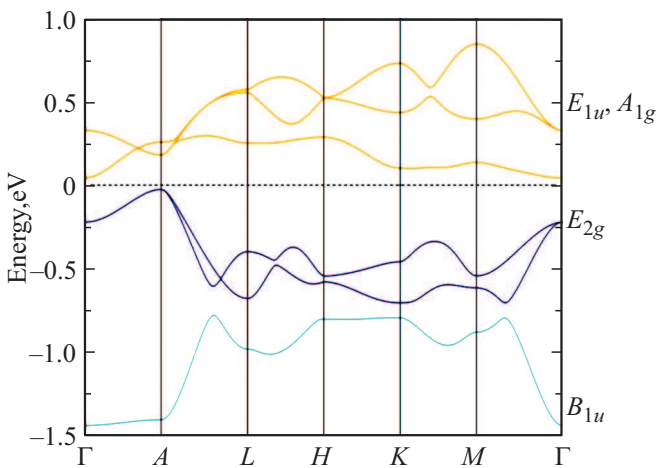


Рис. 5. Зонная структура  $\text{SrOs}_2\text{O}_6$ , полученная для немагнитного состояния.

Таблица 1. Параметры уравнения состояния для соединений  $\text{SrOs}_2\text{O}_6$ ,  $\text{SrO}_2$ ,  $\text{OsO}_2$ , полученные путем аппроксимации зависимостей  $E(V)$  уравнением состояния Берча–Мурнагана 3-го порядка

Параметр	$\text{SrOs}_2\text{O}_6$	$\text{SrO}_2$	$\text{OsO}_2$
$E_0$ , eV	-67.2	-34.5	-47.5
$V_0$ , Å	130.5	86.8	65.9
$B_0$ , GPa	106.4	77.3	286.3
$B'_0$	3.8	4.7	4.7

Таблица 2. Параметры решетки и координаты атомов для соединения  $\text{SrOs}_2\text{O}_6$

Симметрия	Параметры решетки	Позиции атомов
$P-31m$	$a = 5.37152 \text{ Å}$ $c = 5.25716 \text{ Å}$	Sr: $a$ (0.000, 0.000, 0.000) Os: $d$ (0.333 0.667 0.500) O: $k$ (0.378 0.000 0.301)

угольников, образующих решетку типа пчелиные соты, см. рис. 4. Атомы Sr и O располагаются между плоскостями, образованными атомами Os. Таким образом соединение  $\text{SrOs}_2\text{O}_6$  изоструктурно соединению  $\text{SrRu}_2\text{O}_6$ , и можно ожидать, что его электронный спектр может быть описан концепцией квазимолекулярных орбиталей с центром на шестиугольниках  $\text{Os}^{5+}$ , предложенной в работе [5], а зонные состояния могут быть классифицированы с помощью неприводимых представлений группы  $D_{6h}$ .

На рис. 5 представлена зонная структура, полученная в расчете методом DFT без учета магнитного взаимодействия для соединения  $\text{SrOs}_2\text{O}_6$ . Вблизи уровня Ферми находится шесть зон, которые могут быть описаны с помощью квазимолекулярных орбиталей с симметрией  $A_{1g}$ ,  $E_{1u}$ ,  $E_{2g}$ ,  $B_{1u}$  ( $E_{1u}$  и  $E_{2g}$  дважды вырождены) [10]. Указанные зоны имеют преимущественно характер Os  $t_{2g}$  (два атома Os в элементарной ячейке). Три из них полностью заполнены ( $A_{1g}$  и двукратно вырожденная  $E_{1u}$ ) и отделены щелью от  $E_{2g}$  и  $B_{1u}$ , так же как и в случае  $\text{SrRu}_2\text{O}_6$ .

Помимо DFT-расчетов без учета магнитного взаимодействия было проведено моделирование для ферромагнитной и антиферромагнитной (ближайшие соседи антиферромагнитны) конфигурации спинов ионов  $\text{Os}^{5+}$ . Расчеты показали, что энергия, соответствующая антиферромагнитному состоянию, ниже энергии, соответствующей ферромагнитному состоянию. Разница энергий составляет  $\delta E = 0.145 \text{ eV/f.u.}$  (f.u. — формульная единица). Данный результат свидетельствует о том, что основное антиферромагнитное состояние является более выгодным и именно его появления можно ожидать в низкотемпературной области  $\text{SrOs}_2\text{O}_6$ . Рассчитанный из

первых принципов магнитный момент для антиферромагнитной конфигурации спинов ионов  $\text{Os}^{5+}$  оказывается сильно подавленным и равным  $1.34 \mu_B$ , где  $\mu_B$  — магнетон Бора, что может объясняться как существенной гибридизацией с кислородом, так и эффектом образования квазимолекулярных орбиталей.

#### 4. Заключение

В настоящей работе было проведено моделирование структурных и электронных свойств нового материала — оксида (V) осмия  $\text{SrOs}_2\text{O}_6$  из первых принципов. Показано, что данное соединение является термодинамически стабильным при нормальных условиях. Получены кристаллическая структура  $\text{SrOs}_2\text{O}_6$  и зонный спектр для немагнитного состояния, который описывается концепцией квазимолекулярных орбиталей с центром на шестиугольниках  $\text{Os}^{5+}$ , при этом зонные состояния могут быть классифицированы с помощью неприводимых представлений группы  $D_{6h}$ . Показано, что энергетически выгодным для  $\text{SrOs}_2\text{O}_6$  является антиферромагнитное состояние.

#### Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке Российского Научного Фонда (проект № 20-62-46047) и Министерства образования и науки РФ (проект № FEUZ-2020-0054). При проведении работ был использован суперкомпьютер „Уран“ ИММ УрО РАН.

#### Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

#### Список литературы

- [1] S.M. Winter, A.A. Tsirlin, M. Daghofer, J. van den Brink, Y. Singh, P. Gegenwart, R. Valenti. *J. Phys. Condens. Matter* **29**, 493002 (2017).
- [2] H. Takagi, T. Takayama, G. Jackeli, G. Khaliullin, S.E. Nagler. *Nature Rev. Phys.* **1**, 264 (2019).
- [3] D.I. Khomskii, S.V. Streltsov. *Chem. Rev.* **121**, 2992 (2021).
- [4] S.A.J. Kimber, I.I. Mazin, J. Shen, H.O. Jeschke, S.V. Streltsov, D.N. Argyriou, R. Valenti, D.I. Khomskii. *Phys. Rev. B* **89**, 081408 (2014).
- [5] Z.V. Pchelkina, A.L. Pitman, A. Moewes, E.Z. Kurmaev, T.-Y. Tan, D.C. Peets, J.-G. Park, S.V. Streltsov. *Phys. Rev. B* **91**, 115138 (2015).
- [6] J. Park, T. Tan, D.T. Adroja, A. Daoud-Aladine, S. Choi, D. Cho, S. Lee, J. Kim, H. Sim, T. Morioka, H. Nojiri, V.V. Krishnamurthy, P. Manuel, M.R. Lees, S.V. Streltsov, D.I. Khomskii, J.-G. Park. *Sci. Rep.* **6**, 25238 (2016).
- [7] I.I. Mazin, H.O. Jeschke, K. Foyevtsova, R. Valenti, D.I. Khomskii. *Phys. Rev. Lett.* **109**, 197201 (2012).
- [8] Z.V. Pchelkina, S.V. Streltsov, I.I. Mazin. *Phys. Rev. B* **94**, 205148 (2016).
- [9] S.V. Streltsov. *Phys. Met. Metallogr.* **119**, 1276 (2018).
- [10] S. Streltsov, I.I. Mazin, K. Foyevtsova. *Phys. Rev. B* **92**, 134408 (2015).
- [11] C.I. Hiley, M.R. Lees, J.M. Fisher, D. Thompsett, S. Agrestini, R.I. Smith, R.I. Walton. *Angew. Chem. Int. Ed.* **53**, 4423 (2014).
- [12] W. Tian, C. Svoboda, M. Ochi, M. Matsuda, H.B. Cao, J. Cheng, B.C. Sales, D.G. Mandrus, R. Arita, N. Trivedi, J. Yan. *Phys. Rev. B* **92**, 100404 (2015).
- [13] H. Suzuki, H. Gretarsson, H. Ishikawa, K. Ueda, Z. Yang, H. Liu, H. Kim, D. Kukusta, A. Yaresko, M. Minola, J.A. Sears, S. Francoual, H. Wille, J. Nuss, H. Takagi, B.J. Kim, G. Khaliullin, H. Yavaş, B. Keimer. *Nature Mater.* **18**, 563 (2019).
- [14] Y.S. Ponomov, E.V. Komleva, D.A. Zamyatin, R.I. Walton, S.V. Streltsov. *Phys. Rev. B* **99**, 85103 (2019).
- [15] B.E. Prasad, S. Kanungo, M. Jansen, A.C. Komarek, B. Yan, P. Manuel, C. Felser. *Chem. Eur. J.* **23**, 1521 (2017).
- [16] W. Schnelle, B.E. Prasad, C. Felser, M. Jansen, E.V. Komleva, S.V. Streltsov, I.I. Mazin, D. Khalyavin, P. Manuel, S. Pal, D.V.S. Muthu, A.K. Sood, E.S. Klyushina, B. Lake, J.-C. Orain, H. Luetkens. *arXiv:2103.04815*
- [17] W.A. Harrison. *Elementary Electronic Structure*. World Scientific, Singapore (1999).
- [18] С.В. Стрельцов, Д.И. Хомский. **187**, Журн. УФН 1205 (2017).
- [19] G. Kresse, J. Hafner. *Phys. Rev. B* **47** 558 (1993).
- [20] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof. *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- [21] H. Monkhorst, J. Pack. *Phys. Rev. B* **13**, 5188 (1976).
- [22] G. Kresse, D. Joubert. *Phys. Rev. B* **59**, 1758 (1999).
- [23] J.D. Bernal, E. Djalilowa, I. Kasarnowsky, S. Reichstein, A.G. Ward. *Z. Kristallogr. Cryst. Mater.* **92**, 344–354 (1935).
- [24] Y.C. Venudhar, L. Iyengar, K.V. Krishna Rao. *Cryst. Res. Technol.* **20**, 1393 (1985).
- [25] R.M. Martin. *Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods*. Cambridge University Press, Cambridge (2004).

Редактор Е.Ю. Флегонтова