НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ ФІЗИКО-ТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ НИЗЬКИХ ТЕМПЕРАТУР

імені Б. І. Вєркіна

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ

ФІЗИКО-ТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ НИЗЬКИХ ТЕМПЕРАТУР

імені Б. І. Вєркіна

Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису

Легенька Анастасія Олександрівна

УДК 538.915, 538.95

ДИСЕРТАЦІЯ

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

01.04.07 – фізика твердого тіла Фізико-математичні науки

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

(підпис, ініціали та прізвище здобувача)

Науковий керівник: Гречнєв Генадій Євгенович, доктор фізико-математичних наук, старший науковий співробітник

Харків 2017 р.

АНОТАЦІЯ

Легенька А.О. Прояви особливостей електронної структури в магнітних та надпровідних властивостях сполук перехідних металів з металоїдами. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізикоматематичних наук (доктора філософії) за спеціальністю 01.04.07-фізика твердого тіла. – Фізико-технічний інститут низьких температур імені Б. І. Вєркіна Національної академії наук України, м. Харків, 61103

Дійсна дисертаційна робота присвячена з'ясуванню мікроскопічних механізмів, що визначають стабільність, електричні і магнітні властивості анізотропних шаруватих сполук перехідних металів з металоїдами. Представники цих сполук виділяються рядом особливостей в прояві фізичних властивостей, зокрема, виникненням надпровідного стану, в тому числі і високотемпературного, співіснуванням надпровідного стану, в тому реалізацією нетривіальних магнітних станів. Особливий інтерес представляє встановлення кореляцій між електронною структурою і особливостями магнітних властивостей цих систем.

поставленої задіяний потужній Для виконання задачи був обчислювальний метод: теорія функціонала густини. Ця теорія дозволяє перейти від багаточастинкової задачі до рівнянь, що оперують з електронної густиноюю, які допускають чисельне розв'язання. Поява теорії функціоналу густини створила необхідні передумови для реалізації і розвитку ефективних методів обчислювальної фізики та хімії твердого тіла. Таким чином, з'являється можливість визначити повну енергію і отримати характеристики основного стану кристалів, досліджувати їхню стабільність і інтерпретувати результати розрахунків в термінах локальних властивостей електронної структури. Варто зазначити, що використані в даній роботі методи розрахунку електронної структури є адекватними для систем с

сильно неоднорідним розподілом електронної, якими і є об'єктами досліджень в даній роботі.

Відкриття надпровідності в ряді сполук систем RNi_2B_2C (R = Y, Ho, Er, Tm afo Lu) ta RRh_4B_4 (R = Y, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu i Th) стимулювало значний науковий інтерес до цих трикомпонентних боровмісних матеріалах. Притаманна даним системам різноманітність магнітних і надпровідних характеристик сприяє вивченню природи магнетизму і надпровідності, а також їхнього можливого співіснування. Останнім часом технологічний прогрес у вирощуванні монокристалічних зразків надав можливість досліджувати тонку структуру електронних енергетичних спектрів і поверхні Фермі борокарбідів за допомогою ефекту де Гааза - ван Альфена і фотоемісійної спектроскопії з кутовим розділом. Таким чином, проведення розрахунків з перших принципів електронної структури є необхідним для аналізу спектральних характеристик цих систем і вельми актуальне.

Отримані в даній роботі результати розрахунків густини електронних станів для сполук RNi_2B_2C (R = Y, La, Lu) і YRh₄B₄ і LuRh₄B₄ свідчать, що в цих системах енергія Фермі *E*_F розташована в околиці яскраво виражених піків електронних станів, що в даний час розглядається як важлива умова для реалізації надпровідності в сполуках перехідних металів. Розраховані в даній роботі електронні структури і поверхні Фермі шаруватих надпровідників YNi₂B₂C LuNi₂B₂C i узгоджуються 3 даними експериментальних досліджень електронних спектрів методами ARPES і дГвА.

На основі результатів розрахунків електронної структури проведено аналіз експериментальних даних про електронну теплоємність сполук RNi₂B₂C (R = Y, La, Lu) YRh₄B₄ і LuRh₄B₄, який дозволив отримати оцінки перенормування ефективних мас електронів провідності λ , які свідчать про можливість реалізації електрон-фононного механізму надпровідності в цих системах з $\lambda_{el-ph} \simeq 1$. Поряд з цим, результати розрахунків вказують на те, що можна очікувати, що внесок електрон-парамагнонних (спін-флуктуаційних) взаємодій в λ для YRh₄B₄ і LuRh₄B₄ відносно малий, незначно знижуючи оцінку значень λ_{el-ph} з даних про електронну теплоємність.

Зіставлення експериментальних і обчислених значень магнітної сприйнятливості для YRh₄B₄ і LuRh₄B₄ вказує на наявність значного діамагнітного вкладу, який можна віднести до орбітального діамагнетизму електронів провідності, χ_L . Передбачається, що значна величина χ_L в досліджуваних системах пов'язана з наявністю квазівироджених електронних станів з малою ефективною масою поблизу рівня Фермі.

Актуальним і необхідним на сьогоднішній день є детальне дослідження електронної енергетичної структури новітнього залізовмісного надпровідника FeSe, особливо – вивчення поведінки електронної структури під впливом зовнішніх факторів (тиску, магнітного поля). Істотно новим аспектом є проведення в дійсній роботі розрахунків з перших принципів парамагнітного відгуку в цій системі в зовнішньому магнітному полі з метою виявлення залежності магнітної сприйнятливості від міжатомної відстані і інших параметрів кристалічної структури FeSe.

В роботі продемонстровано, що наявні експериментальні дані про залежність від тиску магнітної сприйнятливості обумовлені сильною чутливістю магнітної сприйнятливості до зміни внутрішнього структурного параметру *Z*, який визначає висоту атомів халькогену над площиною атомів заліза.

Вперше виявлено, що поведінка густини електронних станів на рівні Фермі ($N(E_{\rm F}, P)$) в широкому інтервалі тисків демонструє немонотонний характер, який якісно корелює з експериментально виявленою немонотонною поведінкою температури надпровідного переходу під тиском $T_{\rm C}(P)$.

Ми представляємо результати детальних теоретичних досліджень електронної структури сполуки FeTe в парамагнітній і біколінеарній антиферомагнітній фазах. Сукупність отриманих раніше експериментальних і теоретичних результатів вказує на те, що електронні та магнітні властивості сполук Fe_{1+v}Te визначаються тонкими деталями кристалічної структури і кількістю надлишкового заліза у. Всебічні дослідження електронної структури необхідні, щоб з'ясувати механізми магнітного впорядкування в FeTe і пояснити походження його магнітних і структурних фазових переходів. Це дозволить пролити світло на умови формування надпровідного стану в сполуках FeSe_{1-x}Te_x, і, зокрема, на причини відсутності надпровідності в ізоструктурному і ізовалентному FeTe.

Аналіз хімічного зв'язку вказує на переважно металевий характер в сполуці FeTe, який домінує в базисній площині атомів заліза (001), з частково ковалентними складовими зв'язків Fe-Te, Te-Te i Fe-Fe. Припускається, що присутність ковалентних зв'язків сприяє стабілізації структурних моноклінних спотворень тетрагональної фази FeTe в області низьких температур при переході до антиферомагнітної фази. При цьому гібридизація *d*-станів заліза з *p*-станами телуру призводить до вираженої просторової анізотропії розподілу густини заряду в області між площинами атомів Fe i Te, а також до переносу заряду Te \rightarrow Fe.

Результати проведених розрахунків свідчать, що магнітні властивості FeTe добре описуються в рамках моделі делокалізованних електронів і DFT. Poзраховане значення магнітного моменту на атомі заліза для біколінеарної AФM фази ($M_{calc} \simeq 2.4 \mu_B$) добре узгоджується з даними нейтронографічних досліджень.

Вперше встановлено фрустрований характер магнітного впорядкування в біколінеарній АФМ фазі FeTe, що пояснює переорієнтацію вісі АФМ намагніченості, яке спостерігалося при вивченні дифракції нейтронів і вочевидь обумовлено варіацією надлишкового заліза в зразках Fe_{1+y}Te.

надпровідності Виявлення ряді шаруватих заліза В сполук з елементами sp-типу (As, Se, Te), в яких реалізується і антиферомагнітне дослідження i впорядкування, привертає увагу до природи параметрів електронних взаємодій в таких системах (не обов'язково надпровідних) на мікроскопічному рівні. Представником цього класу сполук є дігерманід заліза FeGe₂.

Розраховані рівняння станів для різних варіантів магнітної конфігурацій (парамагнітної, феромагнітної та колінеарної антиферомагнітної) атомів заліза в базисній площині продемонстрували, що основному стану сполуки FeGe₂ відповідає АФМ структура з колінеарним характером впорядкування моментів заліза.

Отримане невелике значення густини електронних станів на рівні Фермі свідчить про прсутність в сполуці FeGe₂ електронів з помірною ефективною масою, що сприяє спостереженню ефекту де Гааза ван Альфена. Розрахована поверхня Фермі сполуки дозволила ідентифікувати ділянку, відповідальну за виявлений експериментально ефект де Гааза ван Альфена.

Дослідження магнітних і транспортних властивостей сполук вуглецю і магнітних 3*d*-металів мають перспективу в контексті реалізації спінтроніки та її практичних застосувань. Різниця валентностей магнітних 3*d*-атомів обумовлює широкий спектр індукованих магнітних моментів і специфічний розподіл спінової густини. Можна очікувати, що така селективна спінова поляризація знайде застосування в спінтроніці і наноелектронних пристроях.

У дійсній роботі представлені результати теоретичних досліджень впливу інтеркаляції іонів магнітних 3*d*-металів на магнітні властивості і електронну структуру графіту, вивчені магнітні властивості систем на основі графіту та виявлено особливості їхнього магнітного впорядкування Встановлено, що в результаті інтеркаляції відбувається сильна гібридизація *p*-орбіталей вуглецю з *d*-орбіталями перехідного металу, що призводить до радикальних змін в електронній структурі графіту. Виявляється, що для розглянутих конфігурацій P6/*mmm* і P6₃/*mmc* в системах MC_6 з M = V, Cr, Mn, Fe і Co реалізується суттєва спінова поляризація. Для сполуки NiC₆ була спостережена металева система з нульовим магнітним моментом.

Вперше показано, що гібридизація і спінова поляризація виявляються сприятливими для реалізації стану феромагнітного половинного металу (half-metal state) в системах MnC₆, FeC₆ і CoC₆.

Ключові слова: електронна структура, ефекти тиску, зонні антиферомагнетики, поверхня Фермі, магнітна сприйнятливість, інтеркальований графіт.

ABSTRACT

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

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, Kharkiv, 2017.

This thesis is devoted to the investigation of microscopic mechanisms that determine the stability, electrical and magnetic properties of anisotropic layered compounds of transition metals with metalloids. Representatives of these compounds are distinguished by a number of peculiarities in the manifestation of physical properties, in particular, the superconducting state emergence, including high-temperature superconductivity, coexistence of the superconductivity and magnetism, the realization of non-trivial magnetic states. Our goal was to establish correlations between the electronic structure and the peculiarities of the magnetic properties of these systems.

A powerful computational method was used to perform the task: the theory of density functional. This theory allows us to go from a multiparticle problem to equations operating with electron density that allow a numerical solution. The emergence of the density functional theory has created the prerequisites for the implementation and development of effective methods of computational physics and solid state chemistry. Thus, it is possible to determine the total energy and obtain the characteristics of the crystals ground state, to investigate their stability and to interpret the results of calculations in terms of electronic structure local properties. It is worth mentioning that the used methods for calculating the electronic are adequate for systems with a highly heterogeneous distribution of electron, which are the objects of researches in this paper.

The discovery of superconductivity in a number of RNi_2B_2C (R = Y, Ho, Er, Tm or Lu) and RRh_4B_4 (R = Y, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu and Th) compounds stimulated significant scientific interest to these three-component boron materials. The variety of magnetic and superconducting characteristics inherent in these systems contributes to the study of the nature of magnetism and superconductivity, as well as their possible coexistence. Recently, technological progress in the growth of single-crystal samples has provided an opportunity to investigate the fine structure of electron energy spectra and the Fermi surface of borocarbidic compounds by the de Haas-van Alphen effect and the anglereserved photoemission spectroscopy. Thus, the first principles calculations of the electronic structure is necessary for analyzing the spectral characteristics of these systems and is very important.

The results of the density of electronic states calculations for the RNi₂B₂C (R = Y, La, Lu), YRh₄B₄ and LuRh₄B₄ compounds obtained in this paper indicate that in these systems the Fermi energy E_F is located in the vicinity of pronounced peaks of electronic states, that is now regarded as an important condition for the realization of superconductivity in transition metals compounds. The electron

structures and the Fermi surfaces of the layered superconductors YNi2B2C and LuNi2B2C are calculated in this paper and agree with the data of experimental studies of electronic spectra by the methods of ARPES and dHvA.

On the basis of the electronic structure calculations results, an analysis of the experimental data on the electronic heat capacity of the compounds RNi₂B₂C (R = Y, La, Lu) YRh₄B₄ and LuRh₄B₄ was carried out. This allowed obtaining estimates of the conduction electrons λ effective masses renormalization, indicating the possibility of realizing the electron-phonon mechanism of superconductivity in these systems with $\lambda_{el-ph} \simeq 1$. Simultaneously, the results of the calculations show that it can be expected that the contribution of electronparamagnon (spin-fluctuation) interactions in λ for YRh₄B₄ and LuRh₄B₄ is relatively small, slightly reducing the estimate of λ_{el-ph} from data on the electronic heat capacity.

A comparison of the experimental and calculated values of the magnetic susceptibility for YRh₄B₄ and LuRh₄B₄ indicates the presence of a significant diamagnetic contribution, which can be attributed to the orbital diamagnetism of conduction electrons, χ_L . It is assumed that a significant value of χ_L in the systems appearances due to the presence of quasi-degenerate electronic states with a small effective mass near the Fermi level.

Actual and necessary for today is a detailed study of the electronic energy structure of the new iron-based superconductor FeSe, especially the study of the behavior of the electronic structure under the influence of external factors (pressure, magnetic field). An essentially new aspect of the first principles calculation in the present work is the analysis of paramagnetic response in this system in an external magnetic field in order to reveal the dependence of the magnetic susceptibility on the interatomic distance and other parameters of the crystal structure of FeSe.

It is shown that the experimentally obtained large positive pressure effect on magnetic susceptibility appearances due to the strong sensitivity of the magnetic susceptibility to a changing of the internal structural parameter Z, which determines the height of atoms by chalcogenes over the plane of iron atoms.

It was first discovered that the behavior of the electronic states density at the Fermi level (N (E_F , P)) in a wide pressure range demonstrates a nonmonotonic character that qualitatively correlates with the experimentally observed nonmonotonic behavior of the superconducting transition temperature under the $T_C(P)$ pressure.

We present the results of detailed theoretical studies of the electronic structure of the FeTe compound in the paramagnetic and bicollinear antiferromagnetic phases. The set of experimental and theoretical results obtained earlier indicates that the electronic and magnetic properties of $Fe_{1+y}Te$ compounds are determined by the fine details of the crystal structure and the amount of excess iron y. Comprehensive investigations of the electronic structure are necessary to elucidate the mechanisms of magnetic ordering in FeTe and to explain the origin of its magnetic and structural phase transitions. This will shed light on the conditions for the formation of the superconducting state in FeSe_{1-x}Te_x compounds, and, in particular, the reasons for the absence of superconductivity in isostructural and isovalent FeTe.

Analysis of the chemical bond indicates a predominantly metallic character in the composition of FeTe, which dominates in the basal plane of the iron atoms (001), with partially covalent components of the FeTe, Te-Te, and Fe-Fe bonds. It is assumed that the presence of covalent bonds contributes to the stabilization of structural monoclinic distortions of the tetragonal FeTe phase in the lowtemperature region upon transition to the antiferromagnetic phase. In this case, the hybridization of iron d-states with the tellurium p-states leads to a pronounced spatial anisotropy of the charge density distribution in the region between the planes of Fe and Te atoms, and also to charge transfer Te \rightarrow Fe.

The results of the calculations show that the magnetic properties of FeTe are well described in the framework of the delocalized electron and DFT model.

The calculated value of the magnetic moment on the iron atom for the bicollinear AFM phase ($M_{calc} \simeq 2.4 \mu_B$) agrees well with neutron-diffraction data.

The frustrated character of magnetic ordering in the bicollinear AFM phase of FeTe is established for the first time, that explains the reorientation of the AFM axis that was observed in the study of neutron diffraction and is apparently due to the variation of excess iron in the samples $Fe_{1+y}Te$.

Discovery of the superconductivity in a number of layered iron compounds with the sp-type (As, Se, Te) elements in which antiferromagnetic ordering is realized draws attention to the study of the nature and parameters of electronic interactions in such systems (not necessarily superconducting) at the microscopic level. Representative of this class of compounds is FeGe₂.

The equations of state for various realizations of the magnetic configurations (paramagnetic, ferromagnetic, and collinear antiferromagnetic) of iron atoms in the basal plane have been calculated. It has been demonstrated that the ground state of the FeGe₂ compound corresponds to an AFM structure with a collinear character of the iron moments ordering.

The small value of the electron states density at the Fermi level in FeGe₂ indicates that there is persistent electrons with a small effective mass and it contributes to the observation of the de Haas van Alphen effect. The calculation of the Fermi surface of this compound allows to identify the region that is responsible for the de Haas van Alphen effect, which was experimentally demonstrated.

Investigation of the magnetic and transport properties of carbon compounds with magnetic 3d-metals has a perspective in the context of spintronics implementation and its practical applications. The difference in the valences of the magnetic 3d atoms causes a wide spectrum of induced magnetic moments and a specific distribution of the spin density. It can be expected that such selective spin polarization will find application in nanoelectronic devices. In this paper, the theoretical studies results of the effect of intercalation of ions with magnetic 3d metals on the magnetic properties and electronic structure of graphite are presented, the magnetic properties of graphite-based systems and the features of their magnetic ordering was studied. It is established that as a result of the intercalation, a strong hybridization of the p-orbitals of carbon with the d-orbitals of the transition metal occurs, which leads to radical changes in the graphite electronic structure. It turns out that for the considered configurations P6/*mmm* and P6₃/*mmc* in MC₆ systems with M = V, Cr, Mn, Fe and Co, an essential spin polarization is realized. For the NiC₆ compound, there was a noted metallic system with a zero magnetic moment.

It was shown for the first time that hybridization and spin polarization are favorable for the realization of the ferromagnetic half-metal state in MnC_6 , FeC_6 , and CoC_6 systems.

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

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ

- Logosha A.V. Features of electronic structure of layered superconductors RNi₂B₂C, RFe₄Al₈ and FeSe / A.V. Logosha, G.E. Grechnev, A.A. Lyogenkaya, A.S. Panfilov // ΦΗΤ. – 2014. – Vol. 40, No. 4. – P. 405 [Low Temp. Phys. 40, 311 (2014)].
- Г.Е. Гречнев Эффект де Гааза-ван Альфена в зонном антиферромагнетике FeGe₂: 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, № 3. – С. 492.
- Grechnev G.E. Electronic structure and properties of novel layered superconductors / G.E. Grechnev, A.V. Logosha, A.A. Lyogenkaya, A.G. Grechnev, A.V. Fedorchenko // УΦЖ. – 2014. – Vol. 59, No. 6. – P. 284.
- Grechnev G.E. 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 // ΦΗΤ. – 2014. – Vol. 40, No. 4. – P. 580.
- Grechnev G. E. 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 and O. Eriksson // J. of Phys. Cond. Mat. 2014. Vol. 26, No. 43. P. 436003.
- Grechnev G.E. 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, No. 12. – P. 990.
- 7. Grechnev G.E. Features of the electronic structure of the ternary superconductors RRh₄B₄ (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, No. 1. P. 26.

- 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.
- Electronic Structure and Magnetic Properties of FeGe₂ / 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.
- 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.
- 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: book of abstr.-Ukraine, Gaspra, Crimea. - 2013. - P. 62.
- Electronic Structure and Magnetic Properties of Layered Superconductors *R*Ni₂B₂C, *R*Fe₄Al₈, 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: книжка тезисів. - Україна, Харків. - 2013. – С. 35.
- 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: book of abstr.-Ukraine, Kharkiv. 2014. P. 55
- Electronic structure and itinerant antiferromagnetism of FeGe₂ / A.V.
 Logosha, A.A. Lyogenkaya, G.E. Grechnev // VI International Conference

for Young Scientists "Low Temperature Physics", June 2-5 2015: book of abstr. - Ukraine, Kharkiv. - 2015. - P. 41.

- Electronic structure and magnetic properties of FeTe, BiFeO₃, SrFe₁₂O₁₉ and SrCoTiFe₁₀O₁₉ 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 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: книжка тезисів. Україна, Харків. 2015. С. 72.
- Electronic Structure and Magnetic Properties of BiFeO₃, SrFe₁₂O₁₉ and SrCoTiFe₁₀O₁₉ 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: book of abstr. - Ukraine, Kharkiv. - 2016. - P. 84.

3MICT

ПЕРЕ	ЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ	21
ВСТУ	/П	22
РОЗДІЛ 1. МЕТОДИ РОЗРАХУНКУ ЕЛЕКТРОННОЇ СТРУКТУРИ КРИСТАЛІВ		28
1.1	Багатоелектронні системи в металах	28
1.2	Теорія функціоналу електронної густини	30
1.3	Спін-поляризовані системи: наближення локальної спінової густини	33
1.4	Загальні методи розв'язання рівнянь Кона Шема	35
1.5	Лінійний метод МТ орбіталей	38
1.6.	Практичні аспекти використання методу FP-LMTO	41
1.7	Врахування релятивістських і магнітних ефектів в методі LMTO	44
1.8	Метод лінеаризованих приєднаних пласких хвиль LAPW	47
	Висновки до розділу	48
РОЗД	ЦЛ 2. ЕЛЕКТРОННА СТРУКТУРА, МАГНІТНІ ТА	
НАДІ	ПРОВІДНІ ВЛАСТИВОСТІ СПОЛУК	40
RNi_2	$B_2C (R=Y, La, Lu) \dots$	49
2.1	Кристалічна структура і характер хімічних зв'язків сполук <i>R</i> Ni ₂ B ₂ C (<i>R</i> =Y, La, Lu)	50
2.2	Розрахунок і аналіз електронної структури борокарбідів <i>R</i> Ni ₂ B ₂ C	51
2.3	Розрахунок термодинамічних характеристик борокарбідів <i>R</i> Ni ₂ B ₂ C	54
2.4	Дослідження магнітної сприйнятливості борокарбідів <i>R</i> Ni ₂ B ₂ C	55
	Висновки до розділу	57
РОЗЛ	[ІЛ 3. ЕЛЕКТРОННА СТРУКТУРА. МАГНІТНІ ТА	
НАДІ	НАДПРОВІДНІ ВЛАСТИВОСТІ СПОЛУК RRh_4B_4 ($R=Y$, Lu)	

Розрахунок і аналіз електронної структури сполук YRh ₄ B ₄ i LuRh ₄ B ₄	59
Розрахунок і аналіз термодинамічних характеристик	
сполук YRh ₄ B ₄ i LuRh ₄ B ₄	62
Дослідження магнітної сприйнятливості сполук	
YRh_4B_4 i Lu Rh_4B_4	64
Висновки до розділу	67
ІЛ 4. ВПЛИВ ТИСКУ НА ЕЛЕКТРОННУ СРУКТУРУ, ІРОВІДНІ ТА МАГНІТНІ ВЛАСТИВОСТІ СПОЛУКИ FeSe	68
Розрахунок електронної структури сполуки FeSe	69
Аналіз магнітних та надпровідних властивостей	
сполуки FeSe	71
Ефекти тиску в магнітних та надпровідних властивостях сполуки FeSe	72
Висновки до розділу	76
ІЛ 5. ОСОБЛИВОСТІ ЕЛЕКТРОННОЇ СТРУКТУРИ ИХ АНТИФЕРОМАГНЕТИКІВ FeTe і FeGe2	77
Розрахунок і аналіз електронної структури сполуки FeTe	77
Особливості магнітного впорядкування	
в сполуці FeTe	81
Характер хімічного зв'язку в сполуці FeTe	86
Розрахунок і аналіз електронної структури сполуки FeGe2	88
Висновки до розділу	94
ІЛ 6. ЕЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА І МАГНІТНІ ТИВОСТІ ГРАФІТУ, ІНТЕРКАЛЬОВНОГО	
ЕТАЛАМИ	95
Кристалічна структура сполук МС ₆	96
Особливості хімічного зв'язку в сполуках МС ₆	98
	Розрахунок і аналіз електронної структури сполук YRh₄B₄ і LuRh₄B₄

6.3 Особливості спінової поляризації в сполуках MC ₆ .)
Висновки до розділу		3
ВИСНОВКИ		4
ПЕРЕЛІК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ		7
ДОДАТОК А. СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ′ ДИСЕРТАЦІЇ	ГЕМОЮ 12	1

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ І СКОРОЧЕНЬ

- ARPES фотоелектронна спектроскопія з кутовим дозволом
- ВСООР збалансована заселеність перекриття кристалічних орбіталей
- BZ перша зона Брілюена
- DFT теорія функционалу густини
- DOS гусина електронних станів
- EOS рівняння стану
- FP-LMTO метод лінеаризованих МТ орбіталей з повним потенціалом
- FP-LAPW лінійний метод приєднаних пласких хвиль з повним потенціалом
- LDA наближення локальної густини
- LSDA локальне наближення спінової густини
- GGA наближення узагальненого градієнта
- АФМ антиферомагнітний
- БКШ Бардіна Купера Шифера (теорія)
- ГПУ гексагональна щільна упаковка
- дГвА де Гааза ван Альфена (ефект)
- ЕП електрони провідності
- НП надпровідність
- ПМ перехідний метал
- ПФ поверхня Фермі
- РЗМ рідкісноземельный метал
- СОВ спін-орбітальна взаємодія
- СФ спінові флуктуації
- РКШ рівняння Кона-Шема
- ХФ Хартрі-Фока (метод, рівняння)
- N(E) густина електронних станів
- N(E_F) густина електронних станів на рівні Фермі
- χ магнітна сприйнятливість

χ_L – діамагнітна сприйнятливість електронів провідності

*T*_C – критична температура

λ – параметр переномування електронних мас

ВСТУП

Актуальність теми

На сьогоднішній день основним напрямком досліджень фізики твердого тіла є з'ясування мікроскопічних механізмів, що визначають електричні, надпровідні і магнітні властивості, з метою встановлення кореляцій між електронною структурою сполук і сплавів і особливостями в прояві фізичних властивостей, а також в спробах теоретичної інтерпретації цих кореляцій. Таким чином, детальне вивчення гібридизації електронних станів різної симетрії, ефектів спінової поляризації і відповідних особливостей електронних спектрів принципову можливість дає цілеспрямованого пошуку сполук і структур з затребуваними фізичними властивостями із використанням комп'ютерних моделей і програм, побудованих на основі сучасних методів квантової фізики і квантової хімії.

Математичне моделювання істотно спрощує процес пошуку нових матеріалів, зменшуючи витратну частину на дані дослідження, і дає можливість прогнозування стабільності кристалічних структур, фізичних характеристик і властивостей як в рівноважних умовах, так і під впливом зовнішніх факторів. Оптимізація процесу прогнозування неможлива без використання методів обчислюваної фізики твердого тіла. Сучасний етап розвитку обчислювальної техніки дозволяє проводити моделювання властивостей досліджуваних систем, доповнюючи і направляючи 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 зі співробітниками, Нобелівська премія 1999 [1]). Ця теорія заснована на теоремах, які стверджують принципову можливість точного опису властивостей рівноважного основного стану системи багатьох частинок в термінах одночастинкових станів [2]. При цьому вдається перейти від задачі багатьох частинок (атомів і електронів) до рівнянь, що оперують з електронною густиною, які допускають чисельне розв'язання. Поява DFT створила необхідні передумови для реалізації і розвитку ефективних методів обчислювальної фізики та хімії твердого тіла [3, 4, 5, 6]. 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.

У контексті сучасних проблем фізики і прогресу в створенні нових, перспективних сполук і сплавів особливий інтерес представляє з'ясування мікроскопічних механізмів, що визначають стабільність, електричні і магнітні властивості анізотропних шаруватих сполук перехідних металів з металоїдами. Представники цих сполук виділяються рядом особливостей в прояві фізичних властивостей, зокрема, виникненням надпровідного стану, в тому числі і високотемпературного, співіснуванням надпровідності і магнетизму, реалізацією нетривіальних магнітних станів. Особливий інтерес представляє встановлення кореляцій між особливостями електронної структури і проявами магнітних властивостей таких систем. Слід зазначити, що використані в даній роботі повнопотенціальні методи розрахунку електронної структури (FP-LMTO і FP-LAPW) є адекватними для систем з сильно неоднорідним розподілом електронної густини, якими і є об'єкти досліджень в даній роботі. Вищесказане 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

Дисертаційна робота виконана у відділі магнітних і пружних властивостей Фізико-технічного твердих тіл інституту низьких температур ім. Б. І. Вєркіна НАН України в рамках тематичного плану інституту згідно з відомчою тематичною програмою НАН України: "Спектроскопічні, транспортні, магнітні і пружні властивості нових низькорозмірних структур і надпровідних сполук" (номер державної реєстрації 0112U002635, термін виконання 2011-2016 рр.) та в рамках проекту "Дослідження новітніх магнітних і магнітоелектричних явищ в монокристалічних оксидах магнетиків з конкуруючими взаємодіями" (номер державної реєстрації 0114U0060005, термін виконання 2014-2015 рр.).

Мета і завдання дослідження

Основною метою дисертаційної роботи є виявлення особливостей електронних енергетичних спектрів шаруватих анізотропних металевих систем на основі перехідних металів і їх 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 і особливостями магнітних властивостей досліджуваних систем;

- встановлення кореляцій між особливостями електронної структури шаруватих сполук перехідних металів з металоїдами і можливістю переходу в надпровідний стан в цих системах.

Об'єкт дослідження – електронні енергетичні спектри та 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 і надпровідних властивостей сполук перехідних металів з металоїдами.

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

Наукова новизна отриманих результатів.

Серед пріоритетних результатів, отриманих в дисертаційній роботі, можна виділити наступні, які виносяться на захист і, на думку автора, мають принциповий і фундаментальний характер:

 Встановлено наявність яскраво виражених піків в густині електронних станів на рівні Фермі надпровідних сполук RNi₂B₂C і RRh₄B₄.

- 2. Встановлено наявність і конкуренції аномально великих орбітальних вкладів в магнітну сприйнятливість: парамагнетизм Ван Флека і діамагнетизму електронів провідності в сполуках YRh₄B₄ i LuRh₄B₄.
- 3. Вперше встановлено, що характерна немонотонна поведінка температури надпровідного переходу сполуки FeSe в широкому інтервалі тисків якісно корелює з розрахованою залежністю густини електронних станів на рівні Фермі від тиску.
- 4. Вперше встановлено, що основним станом сполуки FeTe відповідає фрустрована біколлінеарна антиферомагнітна фаза. Це пояснює суперечливі дані нейтронографіческіх досліджень і зміну знаку анізотропії магнітної сприйнятливості в монокристалах Fe_{1+y}Te.
- 5. Встановлено, що основному стану сполуки FeGe₂ відповідає антиферомагнітна фаза з колінеарним упорядкуванням моментів заліза в базисній площині. Розрахована поверхня Фермі узгоджується з експериментальними даними ефекту де Гааза ван Альфена.
- 6. Вперше показано, що гібридизація і спінова поляризація виявляються сприятливими для реалізації стану феромагнітного "половинного" металу (half-metal state) в сполуках інтеркальованого графіту MnC₆, FeC₆ i CoC₆.

Практичне значення отриманих результатів. Викладені в дисертаційній роботі результати досліджень мають як фундаментальне, так і практичне значення. Виконані теоретичні дослідження магнітних, термодинамічних і надпровідних властивостей анізотропних шаруватих систем на основі перехідних металів дозволяють прогнозувати зміни важливих магнітних характеристик під впливом всебічного і одновісного тиску. Результати досліджень проявів і співіснування магнітних та надпровідних властивостей микроелектроніці і спінтроніці.

Особистий внесок автора. В дисертації узагальнюються результати досліджень, представлених в статтях [7, 8, 9, 10, 11, 12, 13]. Всі отримані і узагальнені в дисертаційній роботі результати досліджень виконані автором у співавторстві. Дисертант проводила чисельні розрахунки, приймала активну участь в аналізі та теоретичній інтерпретації отриманих результатів, формулюванні висновків і написанні статей. Автор особисто модернізацією комплексів займалася програмних лля вирішення поставлених завдань.

Апробація результатів дисертації. Матеріали та 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, АР Крим, 2013);
- "International Conference of Functional Materials ICFM-2013" (Україна, Ялта, АР Крим, 2013);
- ХІ Міжнародня наукова конференція "Фізичні явища в твердих тілах" (Україна, Харків, 2013);
- V International Conferences for young Scientists "LOW TEMPERATURE PHYSICS" (Україна, Харків, 2014).
- XXII International School-Seminar of Galyna Puchkovska "SPECTROSCOPY OF MOLECULES AND CRYSTALS" (Україна, Мукачево, 2015);
- VI International Conferences for young Scientists "LOW TEMPERATURE PHYSICS" (Україна, Харків, 2015).
- XII Міжнародна наукова конференція "Фізичні явища в твердих тілах" (Україна, Харків, 2015);

- VII International Conferences for young Scientists "LOW TEMPERATURE PHYSICS" (Україна, Харків, 2016).

Основний зміст дисертації викладено в 17 наукових роботах, в тому числі 7 статей [7, 8, 9, 10, 11, 12, 13] у провідних фахових журналах, що входять до наукометричної бази SCOPUS, і в 10 тезах доповідей [14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23] в збірниках праць наукових конференцій.

Структура і обсяг дисертації. Дисертація складається зі Вступу, шести розділів, висновків і списку використаних джерел зі 121 найменування. Повний обсяг роботи становить 127 сторінок. В роботі наведені 35 малюнків і 6 таблиць.

РОЗДІЛ 1

МЕТОДИ РОЗРАХУНКУ ЕЛЕКТРОННОЇ СТРУКТУРИ КРИСТАЛІВ

Для вирішення поставлених в даній роботі завдань були використані сучасні методи обчислювальної фізики твердого тіла [3, 6, 24, 25] і побудовані на їх основі комплекси програм для проведення чисельних розрахунків на ЕОМ в рамках наближення теорії функціонала густини (DFT - density functional theory) [1, 2]. В роботі використовувалися найбільш ефективні методи і програми, відповідні обчислювальним можливостям Фізико-технічного інституту низьких температур імені Б. І. Вєркіна Національної академії наук України. Дійсний розділ присвячений описанню методів і програм, які використовувалися в даній роботі, а також їхнім принциповим деталям і реалізаціям, що адекватні поставленим науковим завданням.

1.1 Багатоелектронні системи в металах

Визначення електронної структури твердих тіл являє собою багаточасткову проблему, принциповою особливістю якої є необхідність врахування сильної кулонівської взаємодії між електронами. Зокрема, в металах система електронів провідності (ЕП) представляє собою не газ вільних електронів, а квантову фермі-рідину [26]. В рамках адіабатичного наближення Борна-Оппенгеймера гамільтоніан багатоелектронної системи можна записати в наступному загальному вигляді ([3, 25]):

$$\mathcal{H} = -\sum_{i} \nabla_{i}^{2} + \sum_{i} V(\mathbf{r}_{i}) + \sum_{i \neq j} \frac{2}{|\mathbf{r}_{i} - \mathbf{r}_{j}|} \quad , \tag{1.1}$$

де перший доданок представляє суму кінетичних енергій окремих електронів, другий відповідає за взаємодію кожного з електронів з потенціалом, який створюється ядрами і зовнішніми джерелами, а останній доданок відповідає енергії кулонівської взаємодії всеможливих пар електронів. Тут і надалі використовуються атомні одиниці: $\hbar = 1$, $e^2 = 2$, одиниця довжини — борівський радіус $a_0 = 0,529177$ Å, одиниця маси — подвоєна маса електрону, одиниця енергії — енергія іонізації атома водню — Ридберг (1 Ry = 13,6049 eV). Очевидно, що велике число змінних (~ 10^{23}) унеможливлює точне розв'язання рівняння Шредінгера з гамільтоніаном (1.1).

Протягом багатьох років робилися спроби розрахунків енергетичних спектрів багатоелектронних систем, зокрема атомів і твердих тіл, в рамках загального підходу, заснованого на побудові багаточасткових хвильових функцій і розв'язання рівнянь Хартрі-Фока (ХФ). Вважається [25, 27], що наближення ХФ дає найкраще описання багаточастинкової системи, сумісне з концепцією індивідуальних станів частинок. З урахуванням антисиметрії повної хвильової функції системи щодо перестановок пари електронів, що випливає з принципу Паулі, *N*-електронна хвильова функція в методі ХФ представляється детермінантою Слетера:

$$\Psi(\mathbf{r}_1\sigma_1, \mathbf{r}_2\sigma_2, \dots, \mathbf{r}_N\sigma_N,) = \frac{1}{\sqrt{N}} Det\{\psi_i(\mathbf{r}_i, \sigma_i)\},\tag{1.2}$$

де r_i – координата, σ_i – спіновий індекс, ψ_i - хвильова функція окремого електрону, тобто орбіталь. При підстановці хвильової функції (1.2) в рівняння Шредінгера, використанні варіаційного принципу Рітца і ортонормованості орбіталей ψ_i , рівняння ХФ мають вигляд [25, 27]:

$$\left[\nabla_{i}^{2}+V(\mathbf{r})+\sum_{j}\int\frac{2\varphi_{j}^{*}(\mathbf{r}')\varphi_{j}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}d\mathbf{r}'\right]\varphi_{i}(\mathbf{r})-\sum_{j}\varphi_{j}(\mathbf{r})\int\frac{2\varphi_{j}^{*}(\mathbf{r}')\varphi_{i}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}d\mathbf{r}'=\epsilon_{i}\varphi_{i}(\mathbf{r}),\quad(1.3)$$

Четвертий член в лівій частині рівняння ХФ (1.3) описує так звану обмінну взаємодію [3, 25, 27]. Ця взаємодія має кулонівський характер і виникає через використання хвильової функції у вигляді (1.2). При цьому, однак, в однодетермінантній хвильовій функції не враховано кореляції між електронами з протилежними спінами, що призводить до ряду

парадоксальних і неправильних результатів для металевих систем (див. [3, 6]).

В сучасних версіях методу ХФ кореляційні ефекти частково включення в розрахунок лінійної комбінації враховуються шляхом конфігураційної детермінантів Слетера (метод взаємодії). Однак, число детермінантів, які необхідно включати в лінійну комбінацію для отримання прийнятної точності, швидко збільшується з зростанням числа атомів в молекулі (або в елементарній комірці кристалу), що призводить до досить трудомістких розрахунків. З метою спрощення обчислень найбільш складного, обмінного, члену в наближенні ХФ Слетером був розвинений феноменологічний Хα-метод [25, 27], в якому обмінний потенціал береться пропорційним $\rho(r)^{1/3}$, де $\rho(r)$ – електронна густина. Через густину можна наближено виразити не тільки обмінну, але й кінетичну енергію електронів, обчисливши її в наближенні майже однорідного електронного газу.

1.2 Теорія функціоналу електронної густини

Успіхи теорії Томаса-Фермі-Дірака-Вайцзеккера і, особливо, Хаметоду Слетера давали підставу припускати, що одночасткова густина може мати важливе значення в теорії багаточастинкових систем. Чітке математичне формулювання цього положення було представлено в роботі Хоенберга і Кона [28], які поклали початок розвитку теорії функціоналу густини та її використання в розрахунках енергетичної структури і фізичних властивостей багатоелектронних систем [1, 2]. Хоенберг і Кона довели дві фундаментальні теореми, які стверджують, що:

 Повна енергія основного стану системи N тотожних заряджених ферміонів в зовнішньому полі V(r) є однозначним функціоналом густини частинок

$$E_{tot}[\rho(\mathbf{r})] = \int V(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' + \mathcal{G}[\rho(\mathbf{r})], \quad (1.4)$$

• Цей функціонал на множині густин, що задовольняють умові нормування

$$\int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N \tag{1.5}$$

приймають мінімальне значення для густини, що відповідає основному стану досліджуваної системи

Таким чином, для знаходження повної енергії E немає необхідності знати хвильові функції всіх електронів системи, а достатньо лише знайти мінімум функціоналу (1.4). При цьому інтеграл в (1.4) представляє собою потенційну енергію електростатичної взаємодії, а $G \left[\rho(\mathbf{r})\right]$ – універсальний функціонал електронної густини, що не залежить від зовнішнього потенціалу V(r).

Подальший розвиток DFT отримала у роботах Кона і Шема [29,30], в яких було запропоновано наступну апроксимацію $G[\rho(\mathbf{r})]$:

$$\mathcal{G}[\rho(\mathbf{r})] = \mathcal{T}_s[\rho(\mathbf{r})] + \mathcal{E}_{xc}[\rho(\mathbf{r})], \qquad (1.6)$$

де $T_{\rm s}[\rho(r)]$ – кінетична енергія системи невзаємодіючих електронів густини $\rho(r)$, а функціонал $E_{xc}[\rho(r)]$ містить обмінно-кореляційні ефекти. Для реальних систем точна функціональна залежність $E_{xc}[\rho(r)]$ залишається невідомою. Тому широко використовується наближення локальної електронної густини (LDA – local density approximation) [2, 29]), згідно з яким для кожної точки r_i функціональна залежність E_{xc} локально замінюється такою, яка знайдена в однорідній електронній рідини з густиною $\rho = \rho(r_i)$. Тоді в межі густини, яка повільно змінюється:

$$\mathcal{E}_{xc}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r})] d\mathbf{r}, \qquad (1.7)$$

де \mathcal{E}_{xc} [$\rho(r)$] — обмінно-кореляційний енергія, яка припадає на частинку однорідного електронного газу відповідної густини.

Використовуючи електронну густину в якості базисної змінної варіаційного принципу і варіюючи функціонал (1.4) з урахуванням збереження повного числа електронів (1.5), отримуємо наступне рівняння:

$$\int \delta\rho(\mathbf{r}) \left[\frac{\delta\mathcal{T}_s[\rho]}{\delta\rho(\mathbf{r})} + V(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \frac{\delta\mathcal{E}_{xc}[\rho]}{\delta\rho(\mathbf{r})}\right] d\mathbf{r} = 0$$
(1.8)

Якщо тепер в рівнянні (1.8) записати функціонал кінетичної енергії $T_s[\rho]$ і саму електронну густину ρ в термінах одночастинкових хвильових функцій $\psi_i(r)$ як

$$\mathcal{T}_s[\rho] = -\sum_{i=1}^N \int \psi_i^*(\mathbf{r}) \nabla^2 \psi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \qquad (1.9)$$

та

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{N} \psi_i^*(\mathbf{r}) \psi_i(\mathbf{r}), \qquad (1.10)$$

то ці хвильові функції будуть задовольняти одночастинковому рівнянню Шредінгера

$$[-\nabla^2 + v_{eff}(\mathbf{r})]\psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i\psi_i(\mathbf{r}).$$
(1.11)

Тут $v_{eff}(r)$ – ефективний одноелектронний потенціал

$$v_{eff}(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r}) + v_{\mathrm{H}} + v_{xc}, \qquad (1.12)$$

де

$$v_{\rm H} = \int \frac{2\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}'$$
(1.13)

- потенціал Хартрі, і

$$v_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta \mathcal{E}_{xc}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})}$$
(1.14)

- обмінно-кореляційний потенціал. Рівняння (1.11) і (1.12) відомі як рівняння Кона-Шема (РКШ) і повинні вирішуватися самоузгодженим чином. Одночастинкові орбіталі $\psi_i(r)$, взагалі кажучи, є чисто математичними конструкціями (квазічастинками). Вони використовуються для побудови електронної густини згідно (1.10) і не описують реальний рух електронів. На відміну від теорії ХФ, енергії цих орбіталей, ϵ_i , не можна інтерпретувати як справжні одночастинкові енергії електронних станів. В DFT, згідно [25, 31], має місце співвідношення $\partial E_{tot} / \partial n_i = \epsilon_i$, де E_{tot} – повна електронна енергія системи, а n_i – число заповнення для орбіталі ψ_i . У цьому випадку повна енергія системи може бути записана як:

$$E_{tot}[\rho(\mathbf{r})] = \sum_{i=1}^{N} \epsilon_{i} - \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' + \int \rho(\mathbf{r})(\epsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r})] - v_{xc}[\rho(\mathbf{r})]) d\mathbf{r}.$$
(1.15)

Ця теорія може бути застосована для парамагнітних систем при T = 0 K, і може бути узагальнена для магнітних систем.

1.3 Спін-поляризовані системи: наближення локальної спінової густини

З метою врахування ефектів спінової поляризації, DFT була модифікована в так зване наближення локальної спінової густини (LSDA) [2, 32]. В рамках цього наближення для магнітних систем енергія основного стану може бути записана як унікальний функціонал електронної густини $\rho(r)$ і намагніченості M(r), які визначаються густинами спінів "догори" (у напрямку магнітного поля) і "донизу" (проти поля): $\rho(r) = \rho^{\uparrow}(r) + \rho^{\downarrow}(r)$ і $M(r) = \rho^{\uparrow}(r) - \rho^{\downarrow}(r)$). Для спін-поляризованих систем цей функціонал має вигляд:

$$E[\rho^{\dagger}(\mathbf{r}), \rho^{\downarrow}(\mathbf{r})] = T[\rho^{\dagger}(\mathbf{r}), \rho^{\downarrow}(\mathbf{r})] + \int \rho(\mathbf{r})v(\mathbf{r})d^{3}r \qquad (1.16)$$
$$+ \frac{1}{2}\int \int e^{2}\frac{\rho(\mathbf{r}) \cdot \rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}d^{3}r \ d^{3}r' + E_{xc}[\rho^{\dagger}(\mathbf{r}), \rho^{\downarrow}(\mathbf{r})].$$

В твердих тілах переважне заповнення одного з спінових каналів пояснюється обмінною взаємодією, яка фактично є одним із проявів

електрон-електронних взаємодій, включених в гамільтоніан. В рамках схеми Кона-Шема для спін-поляризованих систем це з необхідністю означає залежність обмінно-кореляційного потенціалу, який в принципі включає

всі електрон-електронні взаємодії, як від зарядової, так і від спінової густини (або намагніченості). Відповідні дослідження систем з однорідною електронною густиною дозволили отримати параметризації для $E_{xc} [\rho^{\uparrow}(r), \rho^{\downarrow}(r)]$ в термінах $\rho^{\uparrow}(r)$ і $\rho^{\downarrow}(r)$. Аналогічно розгляду для немагнітних систем в (1.11) і (1.12) можна отримати одночастинковий гамільтоніан з потенціалами для спинив "догори" і "донизу",

$$\left[\frac{-\nabla^2}{2} + v_{eff}^{\uparrow(\downarrow)}\right]\psi_i^{\uparrow(\downarrow)} = E_i^{\uparrow(\downarrow)}\psi_i^{\uparrow(\downarrow)},\tag{1.17}$$

де електронна густина для електронів з даним напрямком спіну отримується з:

$$\rho^{\uparrow(\downarrow)}(\mathbf{r}) = \sum_{i=1} |\psi_i^{\uparrow(\downarrow)}(\mathbf{r})|^2 . \qquad (1.18)$$

У цьому наближенні функціонал енергії (1.4) повинен бути стаціонарним по відношенню до густин спінів "догори" (по полю) і "донизу",

що призводить до ефективних потенціалів, які відрізняються для двох напрямків спіну внаслідок відмінностей в обмінно-кореляційному потенціалі,

$$v_{eff}^{\uparrow(\downarrow)}(\mathbf{r}) = v(\mathbf{r}) + \int e^2 \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3 r' + \mu_{xc}(\rho^{\uparrow}(\mathbf{r}), \rho^{\downarrow}(\mathbf{r})).$$
(1.19)

Тому в випадку спін-поляризованих розрахунків електрони зі спінами "догори" і "донизу" розглядаються окремо на кожній ітерації розв'язання РКШ. Потім густини спінів "догори" і "донизу" обчислюються з умови заповнення N найнижчих власних значень для двох відповідних РКШ. Оскільки для даного $v_{eff}^{\uparrow}(r)$ (який в принципі відрізняється від $v_{eff}^{\downarrow}(r)$) може бути більше станів зі спіном "догори", E^{\uparrow} і, ніж зі спіном "донизу", E_{\downarrow} і, які розташовані нижче енергії Фермі $E_{\rm F}$), то стає можливим виникнення спінової поляризації в системі колективізованих електронів внаслідок обмінної взаємодії. При наявності самоузгоджено розрахованих густини спіну і намагніченості, M(r), магнітний момент може бути розрахований як $\int M(\vec{r}) d^3 r$ (в магнетонах Бора $\mu_{\rm B}$).

1.4. Загальні методи розв'язань рівнянь Кона-Шема

В рамках DFT і з використанням рівнянь Кона-Шема вдається звести багаточастинкові завдання до одноелектронного РКШ з ефективним потенціалом $v_{eff}(r)$. В кристалах $v_{eff}(r)$ є періодичною функцією і тому розв'язання РКШ { $\epsilon_{k,n}, \psi_{k,n}$ } повинні мати вигляд функцій Блоха:

$$\psi_{\mathbf{k},n}(\mathbf{r}) = U_{\mathbf{k},n}(\mathbf{r})e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}$$
(1.20)

де k - квазіімпульс в межах 1-ї зони Бріллюена (ВZ), n - індекс зони, і функція $U_{n,k}(r)$ періодична в кристалічній гратці. Для локалізованих хвильових функцій атомів, $\varphi(r)$, можна побудувати блохівську суму такого вигляду:

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{T}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{T}}\phi(\mathbf{r} - \mathbf{T}), \qquad (1.21)$$

де додавання ведеться по всіх можливих векторах трансляцій Т.

В загальному вигляді для розв'язання РКШ необхідно ввести деякий базис в гільбертовому просторі станів (хвильових функцій). На практиці використовується кінцевомірний базис {|i >} для розкладання хвильової функції

$$\left|\psi\right\rangle = \sum_{i} c_{i} \left|i\right\rangle,\tag{1.22}$$

і РКШ має вигляд

$$0 = \frac{\partial}{\partial c_k^*} \left(\sum_{i,j} c_i^* c_j H_{ij} - \epsilon \sum_{i,j} c_i^* c_j S_{ij} \right) = \sum_j (H_{kj} - \epsilon S_{kj}) c_j, \tag{1.23}$$

де

$$H_{ij} \equiv \langle i | j \rangle \tag{1.24}$$

- матриця гамільтоніану, і

$$S_{ij} \equiv \langle i | j \rangle$$
 (1.25)

матриця перекриття. Базисні вектори {|i >} повинні бути лінійно незалежні, але не зобов'язані бути ортогональними або нормованими.

Схематично, цикл самоузгодженого розв'язання РКШ має наступний вигляд:

1. Будується "затравочна" електронна густина $\rho(r)$; як правило, пе суперпозиція електронної густини атомів кристалу. Потім, (1.12),обчислюється потенціалів іонів згідно $v_{eff}(r)$ ЯК сума V(r), $v_{\rm H}$ (з використанням рівняння Пуассона) і v_{xc} , отриманого в рамках наближення локальної густини (LDA – local density approximation) [2] або нового наближення узагальненого градієнта (GGA - generalized gradient approximation) [33].

2. РКШ розв'язується для деякого набору векторів квазіімпульсу в незвідній частині зони Бріллюена (враховується симетрія гратки), при цьому включаються тільки стани валентної зони і зони провідності, а електрони іонного остову зазвичай враховуються окремо.

• Будується базовий набір $|i(\mathbf{k})\rangle$ для даного квазіїмпульсу **k**.

• Обчислюються матриці H_{ij} і S_{ij} .

• Власні значення $\epsilon_{\mathbf{k},\mathbf{n}}$ і власні вектори $|\psi_{\mathbf{k},\mathbf{n}}\rangle$ знаходяться шляхом чисельної діагоналізації матриць в рівнянні (1.23).

3. Обчислюється нова електронна густина $\rho(r)$:

$$\rho(\mathbf{r}) = 2V_{cell} \sum_{n} \int_{BZ} \frac{d^3 \mathbf{k}}{(2\pi)^3} \Theta(\mu - \epsilon_{\mathbf{k},n}) |\psi_{\mathbf{k},n}(\mathbf{r})|^2, \qquad (1.26)$$
де V_{cell} позначає обсяг елементарної комірки. Коефіцієнт 2 враховує дворазове виродження за спіном в не спін-поляризованих системах.

4. Будується новий ефективний потенціал $v_{eff}(r)$ з $\rho(r)$.

5. Для забезпечення стійкої збіжності "змішуються" старий і новий v_{eff} , і, таким шляхом, визначається v_{eff} для наступної ітерації. При використанні тільки нового v_{eff} при самоузгодженому розв'язанні РКШ збіжність не досягається.

6. Проводиться тест на відповідність шляхом порівняння повних енергій або $\rho(r)$ для двох останніх ітерацій. Якщо необхідна збіжність не досягнута, то здійснюється перехід до пункту 2.

7. При досягненні збіжності зберігається готовий потенціал і обчислюються необхідні фізичні характеристики, такі, як повна енергія (1.15), густина електронних станів, *N*(*E*) (DOS – density of states), діелектричний тензор, магнітний момент (для спін-поляризованої електронної структури) та інші.

1.5 Лінійний метод МТ-орбіталей

Зупинимося на сучасному розвитку методу LMTO – версії з повним потенціалом (FP-LMTO), в якому природним чином враховуються ефекти несферичності електронної густини і кристалічного потенціалу. Більшість представленій розрахунків, проведених В роботі, засновані на модифікованій версії FP-LMTO, спочатку розробленої Джоном Уїлсом (John Wills, Los Alamos National laboratory), [34], а потім доповненої і вдосконаленої рядом дослідників. [35, 36, 37]. В основі методу FP-LMTO лежить припущення, що потенціал $v_{eff}(r)$ приблизно відповідає сферично симетричного атомному потенціалу в околиці ядер, і є відносно плоским біля кордонів атомних комірок Вігнера-Зейтца. В об'ємі елементарної комірки виділяються

MT (muffin-tin) сфери навколо ядер, які не перекриваються і область так званих міжвузлів між МТ-сферами. В рамках методу FP-LMTO матричне

рівняння (1.23) вирішується з використанням досить малого набору базисних функцій, які повинні бути побудовані таким чином:

 Бути локалізованими на даному атомі комірки τ і бути малими в іншому просторі. Тоді можна побудувати блохівську суму (1.21) за всіма елементарними комірками.

• Мати кутову залежність сферичних гармонік $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ в межах обраної МТ- сфери і бути близькою до валентному *l*, *m* стану даного атому.

$$\psi_{\tau,l,m}^{MT}(\mathbf{k},\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{T}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{T}} Y_{lm}(\mathbf{r}-\mathbf{T}-\tau) R(|\mathbf{r}-\mathbf{T}-\tau|).$$
(1.27)

Радіальна функція R(r) конструюється з чисельних розв'язань $\varphi_L(\epsilon_v, r)$ РКШ в усередненому сферично симетричному потенціалі МТ сфери для певної фіксованої енергії $\epsilon = \epsilon_v$, а також їхніх енергетичних похідних, φ_L (ϵ_v , r). Тут індекс L позначає набір квантових чисел: головного – n, орбітального – l, азимутального – m, і кінетичної енергії κ^2 . Атом перебуває в позиції $\mathbf{T} + \tau$, де τ – позиція в елементарній комірці і \mathbf{T} – вектор трансляції.

• Функції повинні бути безперервними і мати похідні на границі МТ сфер.

 Базисні функції повинні мати досить просту математичну форму в області міжвузлів. На практиці використовуються функції Ханкеля або Неймана:

$$\psi_{\tau,l,m}^{int}(\mathbf{k},\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{T}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{T}}(-\kappa^{l+1})Y_{lm}(\mathbf{r}-\mathbf{T}-\tau) \begin{cases} -ih_l^+(\kappa|\mathbf{r}-\mathbf{T}-\tau|) &, \kappa^2 \le 0\\ n_l(\kappa|\mathbf{r}-\mathbf{T}-\tau|) &, \kappa^2 > 0 \end{cases}$$
(1.28)

де параметр κ^2 називається енергією "хвостів". З його допомогою можна визначити кілька базисних функцій з однаковими значеннями τ , *l*, *m*, але з різними параметрами κ^2 і ϵ_v . Це дозволяє

дещо збільшити базовий набір і, таким чином, поліпшити точність FP-LMTO методу.

• В міжвузельній області базисні функції розкладаються в ряд Фур'є, при цьому дотримується безперервне і диференційоване сполучення на межі МТ- сфери.

Для розв'язання рівняння (1.17) можна представити шукану одноелектронну хвильову функцію у вигляді розкладання по відомим базисним

функціям:

$$\psi_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{l}^{l_{\max}} c_{li\mathbf{k}}\chi_{l\mathbf{k}}(\mathbf{r}).$$
(1.29)

В цьому рівнянні підсумовування має включати досить повний набір базисних функцій, і коефіцієнти *С*_{*li*k} визначаються з використанням варіаційного методу Релея-Рітца з наступного секулярного рівняння ([3]),

$$\sum_{l}^{l_{\text{max}}} [H_{ll'} - E_{i\mathbf{k}}O_{ll'}]c_{li\mathbf{k}} = 0, \qquad (1.30)$$

де:

$$H_{ll'} = \int_{U_c} \chi_{l\mathbf{k}}(\mathbf{r}) [\frac{-\nabla^2}{2} + v_{eff}^{\uparrow(\downarrow)}] \chi_{l'\mathbf{k}}(\mathbf{r}) d^3r \equiv \int_{U_c} \chi_{l\mathbf{k}}(\mathbf{r}) h_{eff} \chi_{l'\mathbf{k}}(\mathbf{r}) d^3r \quad (1.31)$$

i

$$O_{ll'} = \int_{U_c} \chi_{l\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \chi_{l'\mathbf{k}}(\mathbf{r}) d^3r; \qquad (1.32)$$

інтеграли беруться за елементарною коміркою (U_c). Після обчислення матричних елементів $H_{ll'}$ і $O_{ll'}$ власні значення, E_{ik} ($i = 1 - l_{max}$), визначаються з

$$\det |H_{ll'} - E_{i\mathbf{k}}O_{ll'}| = 0, \tag{1.33}$$

за допомогою ефективних методів сучасної обчислювальної математики (див. [38]). Технічно, в межах МТ-сфер базисні функції, електронна густина і потенціал розкладаються за сферичними хвилями, в той час, як в міжвузельній області ці функції можна розкласти в ряд Фур'є. Таким чином, обчислення матричних елементів гамільтоніану і матриці перекриття пов'язане з розбивкою кожного з інтегралів в (1.31) і (1.32) на два доданки, які відповідають областям МТ-сфер і міжвузельній області, схематично:

$$\int_{U_c} f(\mathbf{r}) d^3 r = \int_{MT} f(\mathbf{r}) d^3 r + \int_{Int} f(\mathbf{r}) d^3 r.$$

Базисні функції методу LMTO краще за все можуть бути описані з використанням модифікованих функцій Бесселя:

$$\mathcal{K}_{\ell}(\kappa, r) \equiv -\kappa^{\ell+1} \begin{cases} n_{\ell}(\kappa r) - ij_{\ell}(\kappa r) & \kappa^2 < 0\\ n_{\ell}(\kappa r) & \kappa^2 > 0 \end{cases}$$
(1.34)

$$\mathcal{K}_{L}(\kappa, \mathbf{r}) \equiv \mathcal{K}_{\ell}(\kappa, \mathbf{r}) \mathcal{Y}_{\mathbf{L}}(\hat{\mathbf{r}})$$
(1.35)

$$\mathcal{J}_{L}(\kappa, \mathbf{r}) \equiv \mathcal{J}_{\ell}(\kappa, \mathbf{r}) \mathcal{Y}_{L}(\hat{\mathbf{r}})$$
(1.36)

$$\mathcal{J}_{\ell}(\kappa, r) \equiv j_{\ell}(\kappa r) / \kappa^{\ell}$$
(1.37)

При цьому використовувалися позначення:

$$\mathcal{Y}_{\ell m}(\hat{\mathbf{r}}) \equiv i^{\ell} Y_{\ell m}(\hat{\mathbf{r}}) \tag{1.38}$$

$$C_{\ell m}(\hat{\mathbf{r}}) \equiv \sqrt{\frac{4\pi}{2\ell+1}} Y_{\ell m}(\hat{\mathbf{r}})$$
(1.39)

$$\mathcal{C}_{\ell m}(\hat{\mathbf{r}}) \equiv i^{\ell} C_{\ell m}(\hat{\mathbf{r}}), \qquad (1.40)$$

де Y – сферичні гармоніки, $n_{\ell}(\kappa r)$ і $j_{\ell}(\kappa r)$ – сферичні функції Неймана і Бесселя, відповідно.

Усередині МТ-сфери базисні функції рівнянь (1.30), (1.31) і (1.31) можуть бути записані в наступному загальному вигляді ([3, 35]):

$$\chi_L(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{L}'} \mathcal{Y}_{\mathbf{L}'}(\hat{\mathbf{r}}) (\Phi_{\ell'}(\kappa, \mathbf{s}_\tau) \delta(\mathbf{L}', \mathbf{L}) + \Phi_{\mathbf{L}'}(\kappa, \mathbf{s}) \mathbf{B}_{\mathbf{L}', \mathbf{L}}(\kappa, \mathbf{k}),) \quad (1.41)$$

де L позначає l, m. Ці базисні функції неперервні і мають похідні на МТсфері, а допоміжні функцій $\Phi_L(\kappa,s)$ будуються на основі наведених вище функцій Бесселя і Неймана, а також численних рішень РКШ для сферично симетричного потенціалу всередині МТ-сфери [3, 35].

Оскільки в міжвузельній області (поза МТ-сферами) ефективний потенціал і густину заряду зручно представити у вигляді ряду Фур'є, то використання аналогічного розкладання і для базисної функції виявляється ефективним з обчислювальної точки зору:

$$\chi_L(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \sum_G \chi_G e^{i(\mathbf{k} + \mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}}, \qquad (1.42)$$

З використанням цих функцій обчислюються внески від області міжвузлів в матричні елементи гамільтоніану і матриці перекриттів.

1.6 Практичні аспекти застосування методу FP-LMTO

Математичний формалізм методу FP-LMTO детально викладено в роботах [35, 36, 39], і тут є доцільним розглянути нетрадиційні аспекти реалізації методу в представленій дисертаційній роботі. Для розрахунків електронних структур складних шаруватих сполук перехідних металів з металоїдами використовувався так званий "подвійний базис", в якому вводяться дві різні функції з однаковими значеннями головного і орбітального квантового числа, що сполучаються на межах МТ-сфер неперервним і диференційованим чином з функціями Ханкеля і Неймана, які відносяться до різних кінетичним енергій κ^2 в міжвузельній області. Такий "подвійний базис" покращує варіаційну свободу при визначенні зони провідності, особливо для сильно стислої гратки. Максимальні значення кутового моменту в розкладах МТ-орбіталей поза МТ-сферами, а також при розкладанні кристалічного потенціалу і зарядової густини приймалися відповідно 3, 6 і 8.

В процесі самоузгоджених розрахунків стани іонного остову обчислюються окремо на кожній ітерації, тобто наближення "замороженого остову" в FP-LMTO не використовується. При цьому гібридизація між валентними і остовними станами не враховується, і базисні стани валентної зони будуються ортогональними до остових станів при обчисленні радіальної функції R(r). В дійсній роботі в РКШ поряд з валентними станами як правило включалися і так звані полуостовні стани, що лежать приблизно на 1 Ry нижче енергії Фермі (E_F), що дозволяло збільшити точність і надійність розрахунків повних енергій, структурних і пружних властивостей сполук. Схематично, гамільтоніан для такого випадку можна представити в наступному вигляді:

$$\left(\begin{array}{cccc}
e_1 & e_2 \\
\hline
e_1 & \text{semi-core states} & \text{semi-core, valence} \\
e_2 & \text{semi-core, valence} & \text{valence states}
\end{array}\right)$$
(1.43)

Таким чином, здійснюється гібридизація станів, що відповідають однаковим значенням моменту *l*, але різним значенням головного квантового числа *n*, в діапазоні енергій від вузької зони полуостовних станів (e_1) до $e_2 \simeq E_F$. Решта (глибоко лежачі) електрони остова, як правило, зонний розрахунок, густина їхніх не включалися в але зарядів перераховувалася на кожній ітерації процедури самоузгодження. В ході обчисленні самоузгоджених розрахунків, на кожній ітерації при електронної густини згідно (1.26) інтегрування по зоні Бріллюена зводиться до інтерполяції значень підінтегрального виразу для кінцевого числа точок k в її незвідній частини (IBZ). При цьому використовується ефективна схема так званих спеціальних точок [40], яка фактично зводиться до побудови кубатурних формул для BZ з урахуванням точкової групи даного кристалу.

При обчислені густини електронних станів твердих тіл,

$$N(E) = \sum_{i} \frac{1}{8\pi^3} \int_{BZ} \delta(E - E_{i\mathbf{k}}) d^3k.$$
(1.43)

а також різних спектральних характеристик, інтегрування по ВZ проводилося з використанням методу тетраедрів на густій сітці в *k*- просторі (деталі методу тетраедрів представлені в [38, 35]). Визначивши таким чином DOS, можна розрахувати і суму власних значень,

$$E_{sum} = \sum_{i} \sum_{\mathbf{k}} E_{i,\mathbf{k}} = \int_{-\infty}^{E_F} EN(E)dE, \qquad (1.44)$$

яка є необхідною для знаходження повної енергії систем (1.15).

З метою вивчення структурних властивостей проводилися розрахунки об'ємної залежності повної електронної енергії, $E_{tot}(V)$, згідно (1.15). Точність розрахованих для ряду значень обсягу елементарної комірки $E_{tot}(V)$ була не гірше 10⁻⁶ Ry при досягнені самоузгодження. В принципі, можливо побудувати поліноміальний розкладання $E_{tot}(V)$ за ступенями V, і потім визначити повну енергію основного стану, E₀, при рівноважному обсязі, V₀, а також пружний модуль всебічного стиску, $\mathbf{B} = V (\partial^2 \mathbf{E} / \partial \mathbf{V}^2).$

На практиці, однак, отримані з перших принципів значення $E_{tot}(V)$ зручно представити за допомогою параметризованого виразу, який описує рівняння стану системи. Термін "рівняння стану", суворо кажучи, можна застосувати до залежності тиску від об'єму, P(V), однак шляхом інтегрування останньої можна отримати енергію стиснення $E_{tot}(V)$, яку також часто називають рівнянням стану (EOS - equation of states) в контексті стабільності тіл [41]. Найбільш вивчення твердих відомими параметризаціями $E_{tot}(V)$ є рівняння Мурнагана і Берча, або Вінета [41, 42]. Рівняння Мурнагана засноване на припущенні, що похідна пружного модуля всебічного стиснення В за тиском, В', є константою. Тоді повна енергія може бути представлена у вигляді:

$$E(V) = E_0 + \frac{BV_0}{B'} \left(\frac{(V_0/V)^{B'-1}}{B'-1} + \frac{V}{V_0} - \frac{B'}{B'-1} \right),$$
(1.45)

де $B = B(V_0)$.

Рівняння Вінета було запропоновано порівняно нещодавно [42], і засноване на існуванні універсального енергетичного співвідношення, справедливого для широкого класу твердих тіл, включаючи і благородні гази. Це ЕОЅ називають універсальним, і воно має вигляд:

$$E(V) = C + \frac{9V_0B}{\eta} \left(1 - \nu - \frac{1}{\eta}\right) e^{\eta(1-\nu)},$$
(1.46)

де $v = (V/V_0)^{1/3}$, $\eta = 3(B' - 1)/2$, C – константа інтегрування, яка, взагалі кажучи, не дорівнює повній енергії основного стану E_0 . Тут похідна пружного модулю за тиском вже не вважається сталою, і B'в (1.46) позначає $B'(V_0)$.

1.7 Врахування релятивістських та магнітних ефектів в методі LMTO

Використання методу FP-LMTO для вирішення конкретних завдань цієї роботи вимагало проведення ряду модифікацій базового формалізму [35, 36, 38], зокрема, обумовлених необхідністю обліку релятивістських ефектів і спінової поляризації для ряду досліджених систем.

У формалізмі FP-LMTO густина намагніченості в областях МТсфер може бути представлена як:

$$\mathcal{M}_{mt,\tau}(\vec{r}) = \sum_{h} \mathcal{M}_{mt}(h\tau; r_{\tau}) \mathcal{D}_{h}(r_{\tau})$$
(1.47)

Сума в (1.47) береться за операціями інваріантного уявлення локальної точкової групи симетрії для вузла елементарної комірки τ . Крім того $\vec{r}_{\tau} = D_{\tau}(\vec{r} - \vec{\tau})$, де D_{τ} позначає поворот з кристалічною до локальної системи координат. При цьому функція $D_{\rm h}$ може бути виражена у вигляді лінійної комбінації сферичних гармонік. Аналогічним чином густину намагніченості в міжвузельній області можна розкласти по плоским хвилям:

$$\mathcal{M}_{I}(\vec{r}) = \sum_{S} \mathcal{M}(S) \sum_{\vec{G} \in S} e^{i\vec{G} \cdot \vec{r}}$$
(1.48)

де зовнішня сума береться за "зірками" векторів оберненої гратки, S, утворених операціями точкової групи кристалу, і \vec{G} – вектор, що належить зірці S.

При розрахунках електронної структури систем на основі важких *d*-металів враховувалося спін-орбітальна взаємодія (СОВ), і відповідний оператор ([43, 44]),

$$\mathcal{H}_{so} = (1/rc^2)(dV/dr)\hat{\mathbf{l}} \cdot \hat{\sigma}, \qquad (1.49)$$

додавався до гамільтоніану LMTO. Матричні елементи оператора СОВ обчислювалися всередині атомних (або MT) сфер на кожному кроці самоузгоджених розрахунків (тут σ – матриці Паулі, V(r) - потенціал всередині MT-сфери). Оператор спіну діє, відповідно, на спінову компоненту хвильової функції, змішуючи стани зі спинами "догори" і "донизу", в той час як орбітальний оператор діє на сферичні гармоніки, збільшуючи або зменшуючи магнітне квантове число *m* на одиницю. Включення СОВ подвоює розмір матриць, що підлягають діагоналізації, зважаючи на змішування станів зі спіном "догори" і "донизу". Однак, в методі FP-LMTO визначальними є витрати комп'ютерного часу на чисельне інтегрування при обчисленні радіальних частин матричних елементів, і зростання витрат часу на діагоналізації "подвоєних" матриць не є принциповим обмежуючим фактором при проведенні релятивістських розрахунків зонної структури.

У даній роботі використовувалася оригінальна модифікація методу LMTO з метою врахування впливу зовнішнього магнітного поля **B** на електронні стани кристалічних твердих тіл. В однорідному магнітному полі гамільтониан для одночастинкових станів в атомі (або MT сфері), аналогічний (1.11) і (1.17), можна записати у вигляді ([44]):

$$\mathcal{H} = [\mathbf{p} + \frac{e}{c} \mathbf{A}(\mathbf{r})]^2 + v_{eff}(\mathbf{r}) + \frac{2e}{c} \mathbf{B} \cdot \mathbf{s}, \qquad (1.50)$$

якщо відповідний векторний потенціал обраний у калібровці **A**=1/2[**B**×**r**], то гамільтоніан (1.50) набуває вигляду:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mu_{\rm B} \mathbf{B} \cdot (\hat{\mathbf{l}} + \hat{\sigma}) + \frac{e^2}{4c^2} [\mathbf{B} \cdot \mathbf{r}]^2, \qquad (1.51)$$

де H_0 – гамільтоніан за відсутності магнітного поля, l – оператор кутового моменту, і $\sigma = 2$ s – подвоєний оператор спіну. Аналогічний гамільтоніан отриманий при розгляді ефекту Зеємана [43, 44], і відповідний оператор Зеємана,

$$\mathcal{H}_{\mathrm{Z}} = \mu_{\mathrm{B}} \mathbf{B} \cdot (\hat{\mathbf{l}} + \hat{\sigma}), \qquad (1.52)$$

був включений в дійсній роботі в гамільтоніан LMTO поряд з операторами COB (1.49). В рамках методу FP-LMTO матричні елементи оператору Зеємана обчислювалися для області всередині МТ-сфер, і не враховувався зв'язок орбітального і спінового моментів в межвузельній області (поза МТсферами). Це наближення видається цілком виправданим для *d*- станів, які на 90-95% відсотків зосереджені всередині МТ-сфер.

1.8 Метод лінеаризованих приєднаних плоских хвиль

Лінійний метод приєднаних плоских хвиль з повним потенціалом (FP-LAPW) використовувався в представленій роботі для розрахунку ряду магнітних характеристик досліджуваних систем, а також поверхонь Фермі сполук. Різні методи зонної теорії відрізняються вибором базисних функцій, і ефективність того чи іншого методу визначається тим, наскільки добре пробна хвильова функція збігається з реальною хвильової функцією в кристалі, і залежить від конкретних особливостей досліджуваної системи (див. розділ 1.4). Основні рівняння і практичні аспекти методу FP-LAPW детально описані в роботах [3, 46]. В дійсній роботі використовувалася реалізація методу FP-LAPW комп'ютерним кодом Elk [47].

Як і в методі FP-LMTO, для побудови ефективного потенціалу в методі FP-LAPW використовуються наближення функціонала густини LSDA або GGA, а також наближення МТ-сфер при знаходженні потенціалу в сферично симетричній області в околиці іона. При цьому базисні функції FP-LAPW побудовані так, що вони неперервні і мають похідні у всьому просторі. В міжвузельній області вони представлені плоскими хвилями, а всередині МТ-сфер розкладаються в ряд по сферичних гармоніках. В цілому, застосовуваний в програмі Elk метод лінеаризованих приєднаних плоских хвиль з повним потенціалом є істотно модифікованою (і вільно поширюваною) версію відомого комерційного пакету WIEN2k методу FP-LAPW.

Основна конструктивна ідея методу FP-LAPW полягає в розподілі кристала на області двох типів: поблизу атомних ядер потенціал і хвильові функції подібні потенціалу і хвильовим функціям в атомі — вони помітно модифіковані, але є майже сферичними, і, навпаки, в просторі між атомами як потенціал, так і хвильові функції порівняно «розмиті». Відповідно до такого поділу простору, в цих областях використовуються різні базисні розкладання в ряд: розв'язання радіального рівняння Шредінгера $u_l(r)$ всередині зосереджених на атомах сфер, що не перекриваються і, відповідно, плоскі хвилі в проміжній області між сферами. Функції $u_l(r)$ отримують чисельним інтегруванням радіального рівняння Шредінгера всередині МТ сфери.

Для того, щоб поліпшити лінеаризацію і зробити можливим включення полуостовних і валентних станів в одному енергетичному «вікні», в реалізації FP-LMTO Elk можна додати додаткові базисні функції, які називаються «локальними орбиталями» (LO). Вони складаються з лінійної комбінації двох радіальних функцій при двох різних енергіях, наприклад, 3d- і 4d-енергіях. В межах одного розрахунку змішаний базис LAPW + LO може бути використаний для різних атомів і навіть різних величин l одного і того ж атому. Загалом, опис за допомогою LAPW + LO робиться для тих орбіталей, які сходяться слабо і вимагають великої кількості плоских хвиль (таких, як 3*d*-стани перехідних металів), або для атомів з малим розміром МТ сфери.

Висновки до розділу

Таким чином, використання в ході виконання даної роботи взаємодоповнюючих сучасних методів розрахунку електронної структури кристалів з перших принципів дозволяє детально досліджувати особливості гібридизації електронних станів і їхній вплив на структурні і магнітні властивості твердих тіл.

РОЗДІЛ 2

ЕЛЕКТРОННА СТРУКТУРА, НАДПРОВІДНІ ТА МАГНІТНІ ВЛАСТИВОСТІ СПОЛУК RNi_2B_2C (R = Y, La, Lu)

Відкриття надпровідності в ряді сполук систем RNi_2B_2C (R = Y, Ho, Er, Tm або Lu) стимулювало значний науковий інтерес до цих трикомпонентних боровмісних матеріалів. Притаманна даним системам різноманітність магнітних і надпровідних характеристик сприяє вивченню природи магнетизму і надпровідності, а також їхнього можливого співіснування. Останнім часом технологічний прогрес у вирощуванні монокристалічних зразків надав можливість досліджувати тонку структуру електронних енергетичних спектрів і поверхні Фермі борокарбідів за допомогою ефекту де Гааза - ван Альфена (дГвА) [48, 49] і фотоемісійної спектроскопії з кутовим дозволом ARPES [50]. Таким чином, проведення розрахунків з перших принципів електронної структури є необхідним для аналізу спектральних характеристик цих систем і вельми актуальне.

Розрахунки електронної структури проводилися з використанням релятивістського методу LMTO з повним потенціалом (FP-LMTO). Обмінно-кореляційний потенціал враховували в рамках наближення локальної густини (LDA) теорії функціонала густини (DFT). Для розрахунків електронних структур використовували розкладання по сферичним гармонікам базисних хвильових функцій всередині МТ-сфер, зі збереженням значень головного *n* і орбітального *l* квантових чисел, оболонкам відповідних зовнішнім електронним атомів. В процесі проведення самоузгоджених розрахунків кристалічного потенціалу, стани іонного остову обчислювалися на кожній ітерації, тобто наближення «замороженого остову» не використовувалося. В рамках даного методу FP-LMTO з повним потенціалом ніякі обмеження не накладалися на густину заряду або потенціал досліджуваних систем, що особливо важливо для анізотропних відкритих структур досліджуваних надпровідників. В процесі самоузгодженого розрахунку кристалічного потенціалу спін-орбітальна взаємодія враховували на кожній ітерації.

З метою детального аналізу магнітних і надпровідних властивостей сполук RNi_2B_2C (R = Y, La, Lu) в даній роботі були проведені розрахунки з перших принципів їхньої зонної структури, ряду термодинамічних характеристик і магнітних властивостей. Досліджувані сполуки містять немагнітні тривалентні перехідні метали Y, La i Lu, зовнішні електронні оболонки яких аналогічні рідкоземельним елементам R.

2.1 Кристалічна структура і характер хімічних зв'язків сполук RNi₂B₂C

Кристалічна структура борокарбідів (типу YNi₂B₂C, просторова група I4/*mmm*) являє собою об'ємно-центровану тетрагональную структуру з шарами, що чергуються Ni₂B₂ і плоскими сітками Y-C (див. рис. 2.1). Положення атомів бору над площиною ітрій-вуглець визначається структурним параметром *z*.



Рис. 2.1 Кристалічна структура борокарбіду YNi₂B₂C

На рис. 2.2 представлено розрахований в даній роботі розподіл зарядової густини в площині (101) елементарної комірки сполуки YNi₂B₂C. Як видно з рисунку, для цієї сполуки характерним є сильно неоднорідний розподіл заряду, і найбільша його щільність відноситься до атомів нікелю.

Крім того, на рисунку видно високу концентрацію заряду між атомами бору і нікелю, що свідчить про ковалентний характері відповідного хімічного зв'язку. Ковалентний зв'язок також характерний для вертикальних груп атомів В-С-В. З іншого боку, зарядова густина атомів Y помітно локалізована, і хімічний зв'язок Y (або P3M) з атомами вуглецю має скоріше іонний характер завдяки перенесенню заряду.



Рисунок 2.2 Переріз зарядової густини YNi₂B₂C площиною (101) елементарної комірки

2.2 Розрахунок і аналіз електронної структури борокарбідів RNi₂B₂C.

Розраховані густини електронних станів N(E) досліджуваних борокарбідів нікелю представлені на рис. 2.3. Вони схожі, але відрізняються деталями і положенням рівня Фермі E_F (див. Рис. 2.3). В безпосередній близькості рівня Фермі в густині електронних станів надпровідних борокарбідів YNi₂B₂C і LuNi₂B₂C є гострий пік, тоді як в не надпровідній сполуці LaNi₂B₂C споріднений пік в N(E) розташований помітно нижче E_F .



Рис. 2.3. Густина електронних станів N(E) сполук YNi_2B_2C , $LaNi_2B_2C$ і $LuNi_2B_2C$. Рівень Фермі (E = 0) позначений вертикальною лінією.



Рис. 2.4. Зонна структура YNi₂B₂C вздовж напрямків симетрії зони Брилюена. Рівень Фермі позначений горизонтальною лінією.

Розрахована зонна структура сполуки YNi_2B_2C представлена на рисунку 2.4, де можна бачити присутність поблизу рівня Фермі квазівироджених станів поблизу точки симетрії Г і на лінії Р-Z, а також майже бездисперсійної гілки спектру E(k) в напрямку Г-Х. Положення цієї гілки відповідає гострому піку густини станів в околиці E_F (особливості Ван Хова на рис. 2.3). При цьому основний внесок в $N(E_F)$ вносять *d*-стани шарів нікелю. В даний час близькість особливостей Ван Хова в N(E) до рівня Фермі E_F розглядається як важлива умова для реалізації надпровідності в сполуках *d*-металів [53].

На рис. 2.5 представлена розрахована в даній роботі поверхня Фермі (ПФ) сполуки YNi_2B_2C . Потрібно відзначити, що розрахована поверхня Фермі, як і виявлені піки густини електронних станів на рівні Фермі $N(E_F)$ добре узгоджуються з даними ARPES [50].



Рис. 2.5. Розрахована поверхня Фермі сполуки YNi2B2C.

Іншим підтвердженням надійності результатів дійсних розрахунків борокарбідів нікелю електронної структури € добрий опис даних експериментальних досліджень низькотемпературних квантових магнітної сприйнятливості - ефекту ле осциляцій Гааза ван Альфена для сполук YNi₂B₂C і LuNi₂B₂C. Зокрема, шляхом зіставлення з даними експериментів для YNi2B2C і LuNi2B2C встановлено, що виявлені в [48, 49] гілки осциляцій дГвА відповідають перерізам ПФ в околиці точки симетрії Γ в зоні Брилюена (див. залежності E(k) на рис. 2.4 і П Φ на рис 2.5).

Варто зазначити, що при невеликому зсуві рівня Фермі (менше 0.1 eB, що відповідає точності розрахунків положення енергії Фермі з перших принципів) розраховані екстремальні перерізи F_{α} ПФ сполук YNi₂B₂C i LuNi₂B₂C узгоджуються з даними [48, 49] в межах похибки експерименту. Зіставлення експериментальних циклотронних мас з відповідними розрахунковими, m^c_{exp} / m^c_{theor} = (1 + λ), для перерізів ПФ F_{α} сполуки YNi₂B₂C знаходиться в межах 1.5 - 1.7 для різних напрямків магнітного поля, що дає розумне значення відповідної константи багаточастинкового посилення мас, $\lambda_{\alpha} \simeq 0.6$. Слід, однак, відзначити, що в λ присутній і спін-флуктуаційний внесок λ_{sf} : $\lambda = \lambda_{el-ph} + \lambda_{sf}$. При цьому внески λ_{el-ph} і λ_{sf} можуть бути порівняними при наявності магнітних збуджень.

2.3 Розрахунок термодинамічних характеристик борокарбідів RNi₂B₂C.

Розраховані значення густини електронних станів на рівні Фермі $N(E_{\rm F})$ для борокарбідів нікелю представлені в Табл. 2.1, і можуть бути співставленні 3 наявними експериментальними даними про коефіцієнти електронної теплоємності у_{ехр} [54]. При цьому відмінність у_{theor} і у_{ехр} зазвичай пояснюють перенормуванням ефективних мас взаємодії, спектру внаслідок електрон-фононної одноелектронного $\gamma_{exp} = (1 + \lambda) \gamma_{theor}$, що дає можливість визначити відповідний параметр перенормування λ (див. Табл. 2.1).

Таблиця 2.1 Термодинамічні характеристики борокарбідів RNi₂B₂C (R = Y, La, Lu). N(E_F) — густина електронних станів на рівні Фермі на комірку, γ (експ) — коефіцієнт електронної теплоємності (з [54]), Θ_D температура Дебая (з [54]), λ - параметр перенормування ефективних мас, T_C — температура переходу в надпровідний стан (з [54, 55]).

Сполука	<i>N</i> (<i>E</i> _F) стан./еВ	γ (експ) мДж/моль·К ²	Θ _D K	λ	<i>T</i> _C (експ) К	<i>T</i> _C (теор) К
YNi ₂ B ₂ C	4.30	18.2	490	0.8	15.6	15.3
LaNi ₂ B ₂ C	2.24	8.4	495	0.6	-	6.5
LuNi ₂ B ₂ C	4.07	19.5	360	1.0	16.6	17.8

З використанням розрахункових і експериментальних даних з Табл. 2.1 була проведена оцінка температур надпровідного переходу *T*_C для досліджуваних борокарбідів нікелю з використанням формули Макмілана [56]:

$$T_{\rm c} = \frac{\Theta_{\rm D}}{1.45} \exp\left[-\frac{1.04(1+\lambda)}{\lambda - \mu^*(1+0.62\lambda)}\right]$$

де $\Theta_{\rm D}$ - температура Дебая, λ - константа електрон-фононної взаємодії, і μ^* - кулонівський псевдопотенціал Мореля-Андерсона. Значення μ^* бралося рівним 0.13, прийнятим для перехідних металів [56]. Таким чином, використовуючи експериментальні значення температур Дебая $\Theta_{\rm D}$ і припускаючи, що величина λ визначається виключно внеском електрон-фононних взаємодій, були отримані відповідні значення T_C. Як видно з Табл. 2.1, для систем YNi_2B_2C і Lu Ni_2B_2C розраховані значення T_C добре узгоджуються з експериментальними даними. Оскільки сполука LaNi₂B₂C не ϵ надпровідною, то відміну оцінки $T_{\rm C}$ від даних експерименту можна пояснити як похибками визначення γ_{exp} і $N(E_F)$, так і великим спінфлуктуаційним внеском λ_{sf} в параметр перенормування ефективних мас λ , що може пояснити помітно менше значення λ_{el-ph} в даній системі. Проте, дані в Табл. 2.1 в цілому свідчать на користь електрон-фононного механізму надпровідності типу БКШ в борокарбідах нікелю із $\lambda \approx 1$.

2.4 Дослідження магнітної сприйнятливості борокарбідів RNi₂B₂C.

У даній роботі для сполук YNi₂B₂C, LaNi₂B₂C і LuNi₂B₂C були проведені розрахунки індукованих полем спінових і орбітальних (ванфлеківських) магнітних моментів методом FP-LMTO з включенням оператору Зеємана (1.52). Для тетрагональної кристалічної структури відповідні вклади в магнітну сприйнятливість, χ_{spin} і χ_{orb} , були розраховані для зовнішнього поля **B** = 10 Тл, спрямованого вздовж вісі *c*. Розраховані для YNi₂B₂C, LaNi₂B₂C і LuNi₂B₂C значення магнітної сприйнятливості ($\chi_P = \mu^2 BN(E_F)$, $\chi_{theor} = \chi_{spin} + \chi_{orb}$), представлені в зіставленні з наявними експериментальними даними в Табл. 2.2.

Сполука	χp	χspin	χorb	χtheor	χexp		
	10-4 еме/моль						
YNi ₂ B ₂ C	1.39	1.35	0.87	2.22	2.0 [57]		
LaNi ₂ B ₂ C	0.72	0.96	0.72	1.68	1.0 [57]		
LuNi ₂ B ₂ C	1.31	1.29	0.73	2.02	1.9 [58]		

Таблиця 2.2 Магнітна сприйнятливість борокарбідів RNi_2B_2C (R = Y, La, Lu).

У загальному вигляді повна сприйнятливість за відсутності спонтанного магнітного моменту може бути виражена у вигляді доданків ([39, 59]):

$$\chi_{\text{tot}} = \chi_{\text{spin}} + \chi_{\text{orb}} + \chi_{\text{dia}} + \chi_{\text{L}},$$

які представляють, відповідно, спінову сприйнятливість Паулі (γ_{spin}), орбітальний парамагнетизм Ван ланжевенівській Флека $(\gamma_{\rm orb}),$ діамагнетизм електронних оболонок іонів (χ_{dia}), а також орбітальний діамагнетизм електронів провідності (*χ*_L). З Табл. 2.2 видно, що спіновий внесок і орбітальний внесок Ван Флека є визначальними, причому γ_{orb} дає істотний внесок в повну парамагнітну сприйнятливість борокарбідів. Теоретичний розрахунок діамагнетизму Ландау ₂ для багатозонного закону дисперсії електронів провідності є дуже складною процедурою [72, 73], проте близькість розрахованих парамагнітних вкладів В χ 3 експериментальними значеннями сприйнятливості YNi2B2C і LuNi2B2C (див. Табл. 2.2) дозволяє припускати, що в цих надпровідних системах діамагнітні вклади в _{хtot} незначні.

У сполуці LaNi₂B₂C розраховане значення χ_{spin} помітно перевищує χ_P , що свідчить про сильний ефект обмінного посилення спінової сприйнятливості і суттєвої ролі магнітних взаємодій. Крім того, отримане для даної сполуки значення χ_{theor} значно перевищує експериментальні дані

про сприйнятливість, що призводить до висновку про присутність в LaNi₂B₂C помітного діамагнітного вкладу χ_L.

Висновки до розділу

- Отримані в даній роботі результати розрахунків густини електронних станів N(E) для сполук RNi₂B₂C (R = Y, La, Lu) свідчать, що в цих системах енергія Фермі E_F розташована в околиці яскраво виражених піків в N(E), що в даний час розглядається як важлива умова для реалізації надпровідності в сполуках перехідних металів. Розраховані в даній роботі електронні структури і поверхні Фермі шаруватих надпровідників YNi₂B₂C і LuNi₂B₂C узгоджуються з даними експериментальних досліджень електронних спектрів методами ARPES і дГвА.
- На основі результатів розрахунків електронної структури було проведено аналіз експериментальних даних про електронну теплоємність (RNi_2B_2C) і циклотронних масах (ефект дГвА в YNi_2B_2C і LuNi₂B₂C). Отримані оцінки перенормування ефективних мас провідності свідчать можливість електронів про реалізації електрон-фононного механізму надпровідності в цих системах з λ_{el-ph}≃1. Поряд з цим, проведені оцінки вказують і на помітний електрон-парамагнонних (спін-флуктуаційних) взаємодій внесок в λ, що узгоджується з близькістю сполук RNi₂B₂C до магнітного впорядкування.

РОЗДІЛ З

ЕЛЕКТРОННА СТРУКТУРА, НАДПРОВІДНІ ТА МАГНІТНІ ВЛАСТИВОСТІ СПОЛУК RRh₄B₄ (R = Y, Lu)

Виявлений в ряді сполук сімейства RRh_4B_4 (R = Y, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu i Th) перехід в надпровідний стан за температури $T_C = 2.5$ -11.9 K [60, 61] викликав значний науковий інтерес до цих матеріалів. Серед цих систем надпровідниками є сполуки з R = Y, Nd, Sm, Er, Tm, Lu i Th, тоді як в сполуках з R = Gd, Tb, Dy i Ho має місце феромагнітне впорядкування. Притаманне даній системі широке розмаїття магнітних і надпровідних характеристик сприяє вивченню природи її магнетизму і надпровідності, а також їх можливого співіснування.

Нечисленні результати ранніх розрахунків електронної структури сполук RRh_4B_4 (R = Y, Er i Ho) [62, 63] продемонстрували, що їхньою характерною рисою є порівняно висока густина електронних станів N(E)поблизу рівня Фермі E_F . Однак, ці розрахунки були виконані для малої кількості k-точок (близько 20 в незвідній частині зони Бріллюена), що дало лише якісну картину електронних спектрів. У той же час детальні розрахунки особливостей електронної структури, необхідні для аналізу спектральних характеристик цих систем і їх зв'язку з фізичними властивостями, до теперішнього часу відсутні і дуже актуальні.

Серед сполук RRh_4B_4 найбільш високі значення температури переходу в надпровідний стан виявляють немагнітні системи: YRh_4B_4 ($T_C \approx 11$ K), що не має 4*f*-електронів, і LuRh_4B_4 ($T_C \approx 11.5$ K) з повністю заповненою 4*f*-оболонкою. У даній роботі виконані детальні *ab initio* розрахунки електронної структури цих сполук, з метою виявлення тонких особливостей електронних спектрів і аналізу їх зв'язку з надпровідними і магнітними властивостями розглянутих систем.

3.1 Розрахунок і аналіз електронної структури сполук YRh₄B₄ та LuRh₄B₄.

Кристалічна структура шаруватих сполук *R*Rh₄B₄ відноситься до тетрагонального типу CeCo₄B₄ [61]. Атоми R і центри тетраедрів родію злегка викривлену гратку типу NaCl (див. рис. 3.1). утворюють Штриховими лініями показаний контур відповідної примітивної тетрагональної елементарної комірки. Для наочності, в збільшеному масштабі зображені куби, що представляють комірки Rh₄B₄. Розрахунки YRh_4B_4 $LuRh_4B_4$ були електронної структури i проведені ДЛЯ експериментальних значень параметрів тетрагональної решітки [61].



Рис. 3.1. Кристалічна структура боридів родію RRh₄B₄

На рис. 3.2 представлені густини електронних станів N(E) для YRh₄B₄ і LuRh₄B₄, які розраховані в широкому інтервалі енергій *E*. З малюнка видно, що для цих ізовалентних систем електронні структури мають близький вигляд і відрізняються тонкими деталями спектрів. Зокрема, звертає на себе увагу наявність в N(E) в обох системах псевдощілини в районі 1 еВ нижче енергії Фермі E_F . Варто зазначити, що в роботах [62, 63] псевдощілина в розрахованих спектрах $ErRh_4B_4$ і Ho Rh_4B_4 була виявлена, хоча і відзначалося деяке зниження N(E) при енергіях близько 1 еВ нижче рівня Фермі. Також, розрахована в даній роботі густина станів для YR h_4B_4 знаходиться в якісній згоді з результатами експериментів по Ожеспектроскопії для системи сплавів Y($Rh_{1-x}Ru_x$) $_4B_4$ [64].



Рис. 3.2 Густини електронних станів N(E) для сполук YRh₄B₄ і LuRh₄B₄. Рівень Фермі (E=0) позначений вертикальною лінією.

Результати розрахунків парціальних густин станів (див. Рис. 3.3) свідчать про сильну гібридизацію *d*-станів родію з *d*-станами ітрію (або лютецію) і з *p*-станами бору. Це призводить до появи груп зв'язуючих і антизв'язуючих станів, розділених псевдощілиною в електронному спектрі нижче рівня Фермі. З рис. 3.2 і 3.3 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. В цілому, результати дійсних розрахунків для YRh_4B_4 і LuRh_4B_4 якісно узгоджуються з розрахованими DOS для $ErRh_4B_4$ [62] і HoRh_4B_4 [63]. Однак, вони дозволяють з великою точністю описати тонкі деталі електронних спектрів, зокрема – пік в густині електронних станів поблизу рівня Фермі, а також наявність і положення псевдощілини для YRh_4B_4 i LuRh_4B_4.



Рис. 3.3 Повні та парціальні густини електронних станів сполуки *YRh*₄B₄. Рівень Фермі (E=0) позначений вертикальною лінією.

Розрахована зонна структура E(k) сполуки YRh₄B₄ представлена на рис. 3.4, де можна бачити присутність поблизу рівня Фермі квазівироджених станів на лініях симетрії Г-Х, Р-Z і Г-N, а також майже бездисперсійної гілки спектра E(k) в напрямку Р-Z. Положення цієї гілки відповідає гострому піку густини станів в околиці E_F (особливості Ван Хова на рис. 3.3). Для ізовалентної сполуки LuRh₄B₄ зонна структура має схожий вигляд.



Рис. 3.3 Повні та парціальні густини електронних станів сполуки LuRh₄B₄. Рівень Фермі (E=0) позначений вертикальною лінією.



Рис. 3.4 Зонна структура YRh₄B₄ розрахована вздовж напрямків симетрії зони Бріллюена. Рівень Фермі (E=0) позначений горизонтальною пунктирною лінією.

3.2 Розрахунок і аналіз термодинамічних характеристик сполук **YRh**4**B**4 і LuRh4**B**4

Розраховані в даній роботі значення густини електронних станів на рівні Фермі $N(E_{\rm F})$ для сполук YRh₄B₄ і LuRh₄B₄ представлені в табл. 3.1. Їхнє зіставлення з наявними експериментальними значеннями коефіцієнтів електронної теплоємності $\gamma_{\rm exp}$ в рамках виразу $\gamma_{\rm exp} = (1 + \lambda)\pi^2 k_{\rm B} {}^2N(E_{\rm F})/3$ вказує на помітну величину параметру λ , який описує перенормування ефективних мас внаслідок, головним чином, електрон-фононної взаємодії (Табл. 3.1).

Відповідні наведеним в таблиці значенням параметру λ оцінки температури надпровідного переходу можуть бути отримані з використанням формули Макміллана [56]:

$$T_{\rm c} = \frac{\Theta_{\rm D}}{1.45} \exp\left[-\frac{1.04(1+\lambda)}{\lambda - \mu^*(1+0.62\lambda)}\right] \quad , \tag{3.1}$$

де $\Theta_{\rm D}$ - температура Дебая, λ - константа електрон-фононної взаємодії, і μ^* - кулонівський псевдопотенціал Мореля-Андерсона. Значення μ^* бралося рівним 0.13, прийнятим для перехідних металів [56].

Таблиця 2.1 Термодинамічні характеристики сполук RRh_4B_4 (R = Y, Lu). $N(E_F)$ – густина електронних станів на рівні Фермі на формульну одиницю, γ – коефіцієнт електронної теплоємності, Θ_D – температура Дебая, λ - параметр перенормування ефективних мас, T_C – температура переходу в надпровідний стан.

Сполука	<i>N</i> (<i>E</i> _F) стан./еВ	γ (експ) мДж/моль·К ²	Θ _D K	λ	<i>T</i> _C (експ) К	<i>T</i> _C (теор) К
YRh ₄ B ₄	4.81	22 [65]	334 [68]	1.0	11.3 [60]	16.5
LuRh ₄ B ₄	5.30	24 [68]	444 [68]	0.9	11.5 [68]	18.0

Підставляючи в (3.1) експериментальні значення Θ_D і величину $\mu^* = 0.13$, прийняту для перехідних металів [56], знаходимо значення $T_{\rm C}$ для досліджуваних сполук, які наведені в Табл. 3.1. Відзначимо, що точність $T_{\rm C}$ отриманих оцінок обумовлена, В основному, похибками визначення значень коефіцієнта електронної теплоємності у та похідних від нього значень параметра λ , залежність від якого температури надпровідного переходу найбільш суттєва. Варто вказати також на можливу наявність спін-флуктуаційного внеску в параметр перенормування ефективних мас $\lambda = \lambda_{el-ph} + \lambda_{sf}$, врахування якого сприяло би більш низьким оцінкам взаємодії і поліпшенню константи електрон-фононної узгодження розрахункових значень T_C з експериментом. Тим не менш, наведені в Табл. 3.1 дані в цілому свідчать на користь електрон-фононного механізму надпровідності типу БКШ в боридах родію з $\lambda_{el-ph} \approx 1$.

3.3 Дослідження магнітної сприйнятливості сполук YRh₄B₄ і LuRh₄B₄

З метою виявлення природи і основних внесків в магнетизм цих сполук в даній роботі були проведені розрахунки їхньої парамагнітної сприйнятливості. Обчислення виконувалися в рамках методу LMTO з включенням оператору Зеємана (1.52). Розраховані в зовнішньому полі В = 10 Тл індуковані спіновий і орбітальний (ван-Флеківскій) магнітні моменти дозволили отримати відповідні компоненти тензору магнітної сприйнятливості, χ_{spin} і χ_{orb} , шляхом диференціювання по полю індукованих намагніченостей. Значення цих компонент, розрахованих для напрямку зовнішнього магнітного поля уздовж вісі с, наведені в Табл. 3.2, де також представлені розрахункові значення сприйнятливості. Попередньо обчислені в даній роботі значення магнітної сприйнятливості доповнені наявними експериментальними даними χ_{ekcn} при Т $\rightarrow 0$ К з [67, 68].

Сполука	χp	Xspin	χorb	χtheor	χ_{exp}		
Chonyka	10-4 еме/моль						
YRh ₄ B ₄	1.5	1.7	2.0	3.7	2.2 [67]		
LuRh ₄ B ₄	1.7	1.8	2.1	3.8	1.4 [68]		

Таблиця 2.2 Магнітна сприйнятливість сполук RRh_4B_4 (R = Y, Lu).

За відсутності спонтанного магнітного впорядкування повну магнітну сприйнятливість металевих систем можна представити у вигляді доданків ([39, 59]):

$$\chi_{\text{tot}} = \chi_{\text{spin}} + \chi_{\text{orb}} + \chi_{\text{dia}} + \chi_{\text{L}}, \qquad (3.2)$$

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), відомий як діамагнетизм Ландау.

Як видно з Табл. 3.2, значення χ_P і χ_{spin} виявляються близькими за величиною, що свідчить про слабке обмінне посилення спінової сприйнятливості в боридах YRh₄B₄ і LuRh₄B₄. Для розглянутих систем спіновий і орбітальний вклади Ван Флека є визначальними, причому χ_{orb} навіть перевершує χ_{spin} . Великий орбітальний внесок можна пояснити структурою спектру N(E) (див. рис. 3.2), а саме наявністю піку густини станів $N(E \simeq 1 \text{ eV})$, який лежить вище рівня Фермі піку в області збуджених станів, що сприяє реалізації орбітального парамагнетизму ван Флека.

Зіставлення експериментальних даних з магнітної сприйнятливості досліджуваних боридів родію YRh₄B₄ і LuRh₄B₄ з розрахованими внесками з Табл. 3.2 дозволяє припустити присутність істотного $\chi_{\rm spin}, \chi_{\rm orb}$ діамагнітного внеску електронів провідності в їхню сприйнятливість. Відоме наближення Ландау для діамагнетизму вільних електронів, χ_L^0 , становить -1/3 від відповідної спінової сприйнятливості Паулі і часто використовується для оцінок. На відміну від спінового внеску, діамагнітна сприйнятливість електронів провідності, γ_L , обернено пропорційна ефективній масі електрону *m*^{*}, оскільки вплив магнітного поля на орбітальний рух прямо пропорційний швидкості електрону. В літературі широко поширена думка, що в перехідних металах і їхніх сполуках внесок χ_L дуже малий у порівнянні з парамагнітним внесками в сприйнятливість $\chi_{
m spin}$ і $\chi_{
m orb}$, оскільки в спектрі цих металів поблизу рівня Фермі домінують dелектрони з великими ефективними масами *m*^{*}. До цього висновку слід ставитися з обережністю, оскільки при наявності виродження s-, p- і гібридизованих зон в околиці $E_{\rm F}$ в сполуках *d*-металів можлива реалізація аномально великих внесків в χ_L [70, 71].

Раніше було встановлено, що невеликі групи квазівироджених електронних станів з малими ефективними масами, розташовані в безпосередній близькості від рівня Фермі *E*_F (близько 0.1 еВ або ближче),

дають домінуючі діамагнітні внески в сприйнятливість *s*, *p* металів [72, 73]. В таких системах внески χ_L можуть у багато разів перевершувати 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 близькістю критичних точок спектра до E_F [73].

Розрахунок діамагнітного внеску χ_L в магнітну сприйнятливість є досить складним завданням (див. [72, 73]). Подібні розрахунки χ_L виходять за рамки цієї роботи, і в якості першого кроку слід виявити електронні стани поблизу $E_{\rm F}$, які можуть бути джерелом великого діамагнетизму в сполуках YRh₄B₄ і LuRh₄B₄. Як видно з рис. 3.4, розрахунки зонної структури вказують на присутність квазівироджених гібридизованих електронних станів близьких до $E_{\rm F}$ в YRh₄B₄ на лініях симетрії Г-Х, Р-Z і Г-N. Аналогічні квазівироджені стани з малими ефективними масами поблизу $E_{\rm F}$ присутні і в LuRh₄B₄. При підвищенні температури, з урахуванням "розмиття" функції Фермі-Дірака, можливе відносне наближення рівня хімічного потенціалу до цих точок виродження енергетичних зон, близьких до E_F. У цих точках відбуваються електронні топологічні переходи, які, згідно з [72, 73], у багатьох випадках супроводжуються сингулярностями діамагнітної орбітальної сприйнятливості χ_L . Необхідно відзначити, що в рамках DFT розрахунків тонкі деталі спектру E(k), зокрема положення критичних точок спектру або ж точок виродження енергетичних зон щодо $E_{\rm F}$, можуть бути достовірно визначені з точністю не більше 0.1 еВ.

Висновки до розділу

- Отримані в дійсній роботі результати розрахунків густини електронних станів N(E) для сполук YRh₄B₄ і LuRh₄B₄ свідчать, що в цих системах енергія Фермі E_F розташована в околиці яскраво виражених піків в N(E). Необхідно відзначити, що близькість псевдощілини і особливостей Ван Хова в N(E) до рівня Фермі в даний час розглядається як важлива умова для реалізації надпровідності в сполуках перехідних металів.
- Аналіз експериментальних даних про електронну теплоємність в YRh₄B₄ і LuRh₄B₄ дозволив отримати оцінки перенормування ефективних мас електронів провідності λ, які свідчать про можливість реалізації електрон-фононного механізму надпровідності в цих системах з λ_{el-ph} ≃1. Поряд з цим, можна очікувати, що внесок електрон-парамагнонних (спін-флуктуаційних) взаємодій в λ для YRh₄B₄ і LuRh₄B₄ відносно малий, незначно знижуючи оцінку значень λ_{el-ph} з даних про електронну теплоємність.
- Порівняно великий парамагнітний орбітальний внесок Ван Флека *χ*_{orb} в *R*Rh₄B₄ обумовлений присутністю піку *N*(*E*) вище рівня Фермі *E*_F в області збуджених станів при *E* - *E*_F = 1 eB.
- Зіставлення експериментальних і обчислених значень магнітної сприйнятливості для YRh₄B₄ і LuRh₄B₄ вказує на наявність значного діамагнітного вкладу, який можна віднести до орбітального діамагнетизму електронів провідності, χ_L. Передбачається, що значна величина χ_L в досліджуваних системах пов'язана з наявністю квазівироджених електронних станів з малою ефективною масою поблизу рівня Фермі.

РОЗДІЛ 4

ВПЛИВ ТИСКУ НА ЕЛЕКТРОННУ СТРУКТУРУ, НАДПРОВІДНІ ТА МАГНІТНІ ВЛАСТИВОСТІ СПОЛУКИ FeSe

Особливістю нещодавно відкритих надпровідних сполук на основі заліза (пніктидів і FeSe (Te)) є передбачуваний нефононний механізм спарювання, який заснований на магнітних збудженнях і передбачає домінуючу роль спінових флуктуацій. Одним з експериментальних фактів на користь цього припущення є кореляція між ефектом придушення антиферомагнітного упорядкування при легуванні (або під тиском) і появою надпровідності, з супутнім зростанням критичної температури. У той же час, результати вивчення динамічних властивостей кристалічних решіток цих шаруватих сполук свідчать про можливість сильної електронфононної взаємодії і механізму надпровідності типу БКШ. Таким чином, детальне і систематичне вивчення характеру співіснування надпровідності і магнетизму в розглянутих сполуках набуває принципового значення для остаточних висновків про внесок магнітних взаємодій в природу надпровідного стану.

У зв'язку з цим великий інтерес представляють халькогеніди заліза FeX (X = S, Se, Te), і, особливо, селенід заліза. Сполука FeSe має порівняно кристалічну справжнім просту шарувату структуру i £ високотемпературним надпровідником, в якому Т_с швидко зростає під тиском (від 8 К при Р = 0) і досягає 37 К при Р = 9 ГПа. При подальшому збільшенні тиску надпровідність FeSe зникає при структурному переході в гексагональну фазу. Іншою цікавою особливістю FeSe є відсутність магнітного упорядкування при всіх тисках. Отже, зростання T_C під тиском аж ніяк не обумовлене усуненням будь-якого конкуруючого магнітного впорядкування.

У контексті проблем, які виникають при поясненні аномальних властивостей FeSe, актуальним і необхідним є детальне дослідження електронної енергетичної структури цієї системи, особливо – вивчення поведінки електронної структури FeSe під впливом зовнішніх факторів (тиску, магнітного поля). Результати, які отримані при вирішенні цих завдань в рамках теорії функціоналу густини, представлені в цьому розділі. Істотно новим аспектом є проведення розрахунків з перших принципів парамагнітного відгуку в цій системі в зовнішньому магнітному полі з метою виявлення залежності магнітної сприйнятливості від міжатомної відстані і інших параметрів кристалічної структури FeSe.

4.1 Розрахунок електронної структури сполуки FeSe

Розрахунки електронної структури FeSe проводилися для тетрагональної структури P4/*nmm*, а також для орторомбічної структури С*mma*, які відповідають немагнітній надпровідній фазі. Параметри кристалічної гратки сполуки FeSe були взяті згідно з даними робіт [74, 75, 76].



Рис. 4.1 Густина електронних станів N(E) сполуки FeSe. Рівень Фермі (E=0) позначений вертикальною лінією.

Розрахована в дійсній роботі густина електронних станів тетрагонального FeSe представлена на рис. 4.1, при цьому домінуючий внесок в $N(E_{\rm F})$ дають 3*d*-стани заліза. Як видно з рис. 4.1, рівень Фермі розташований в безпосередній близькості (~0.1 eB) від гострого піку густини електронних станів. Аналогічна особливість N(E) поблизу $E_{\rm F}$ має місце і в орторомбічній фазі FeSe.



Рис. 4.2 Поверхня Фермі сполуки FeSe.

Розрахована в дійсній роботі поверхня Фермі сполуки FeSe представлена на рис. 4.2 і якісно узгоджується з результатами розрахунків [77] і з експериментальними даними ARPES [78]. Поверхня Фермі складається з двох гофрованих електронних циліндрів, зосереджених в точці M зони Бріллюена, а також трьох концентричних діркових листів, що оточують точку симетрії Г. Електронні і діркові листи ПФ сполуки FeSe пов'язані нестинг-вектором $\mathbf{Q} = (\pi, \pi, 0)$, і такий нестинг ПФ сприяє прояву антиферомагнітних спінових флуктуацій [77].
4.2 Аналіз магнітних та надпровідних властивостей сполуки FeSe

З метою отримання даних про магнітну сприйнятливості сполуки FeSe були проведені самоузгоджені розрахунки в зовнішньому магнітному полі спінового і орбітального парамагнітних моментів шляхом включення в гамільтоніан оператору Зеємана (1.52). Розрахунки індукованих полем спінових і орбітальних магнітних моментів проводилися в зовнішньому полі **B**=10 Тл, що дозволило отримати відповідні внески магнітної сприйнятливості χ_{orb} і χ_{spin} для напрямків зовнішнього поля як вздовж, так і перпендикулярно вісі *с*. Розрахунки показали, що орбітальний внесок *d*станів заліза χ_{orb} виявився помітно менше основного вкладу від посиленої спінової сприйнятливості χ_{spin} . Магнітна анізотропія, яка визначається орбітальним внеском, виявилася незначною.

Отримані результати розрахунків електронної структури та магнітної сприйнятливості FeSe в нормальному стані в зовнішньому магнітному полі свідчать про близькість сполуки до магнітної нестійкості з домінуючим обмінно-посиленим спіновим парамагнетизмом χ_{spin} . В рамках моделі Стонера обмінно-посилений паулівський спіновий внесок в магнітну сприйнятливість можна представити у вигляді: $\chi_{ston} = S \mu_B^2 N(E_F)$, де S фактор Стонера, $N(E_F)$ – густина станів на рівні Фермі, μ_B - магнетон Бора. Розраховане значення густини електронних станів на рівні Фермі для FeSe, з урахуванням похибки визначення параметрів гратки, складає $N(E_F) \simeq 1$ ст./(eB·ком.). Використовуючи експериментальне значення сприйнятливості FeSe в області низьких температур, $\chi \simeq 1.6 \times 10^{-4}$ Eme / моль [7], отримуємо оцінку фактора Стонера: $S \simeq 5$.

Розрахункове значення $N(E_{\rm F})$ також можна порівнювати з експериментальними даними про коефіцієнт електронної теплоємності в FeSe, $\gamma_{\rm exp} = 5.73$ мДж/моль·K² [79] в рамках виразу $\gamma_{\rm exp} = (1+\lambda)\pi^2 k_{\rm B}^2 N(E_{\rm F})/3$. Таким чином, відповідний параметр перенормування ефективних мас одноелектронного спектру становить $\lambda = \lambda_{el-ph} + \lambda_{sf} \simeq 1.4$. Якщо припустити можливість переходу сполуки FeSe в надпровідний стан при $T_{\rm C} = 8$ K, то в рамках формалізму Макміланна (3.1) з використанням експериментального значення $\Theta_{\rm D} = 210$ K [79], можна оцінити цей параметр електрон-фононної взаємодії, $\lambda_{el-ph} \simeq 0.9$. Однак при цьому слід враховувати, що відповідний внесок в λ спін-флуктуаційного доданка $\lambda_{\rm sf}$ виявляється $\simeq 0.5$.

4.3 Ефекти тиску в магнітних та надпровідних властивостях сполуки FeSe

Виявлений експериментально великий позитивний ефект тиску на магнітну сприйнятливість χ [7] і температуру надпровідного переходу $T_{\rm C}$ [74, 80] сполуки FeSe, свідчить про істотні зміни електронної структури селеніду заліза під тиском. З метою з'ясування характеру цих змін, була проведена оптимізація геометрії тетрагональної структури P4/*nmm* FeSe в рамках наближення GGA. Таким шляхом була розрахована залежність від

тиску параметрів кристалічної решітки, зокрема встановлено зростання під тиском відносної висоти Z атомів селену над площиною атомів заліза. Ці результати якісно узгоджуються з експериментальними даними [75, 76], а також з результатами DFT оптимізації параметрів решітки FeSe в [81], виконаної в наближенні LDA з використанням псевдопотенціальних програм Quantum Espresso i ABINIT.

З метою з'ясування основного механізму експериментально виявленого сильного зростання магнітної сприйнятливості χ в FeSe під тиском, в даній роботі було проведено теоретичний аналіз впливу зміни обсягу елементарної комірки V і внутрішнього структурного параметру Z на парамагнітну сприйнятливість сполуки FeSe. Розрахунок парамагнітної сприйнятливості проводився в рамках розглянутого вище зонного підходу



Рис. 4.3. Розраховані залежності магнітної сприйнятливості FeSe від об'єму елементарної комірки V при фіксованому параметрі Z=0,26 (стрілками позначені теоретичне (1) і експериментальне (2) значення рівноважного об'єму) структурного параметру та від Ζ при об'єму (стрілка відповідає експериментальному значенні експериментальному значенню Z=0,26).

FP-LMTO з включенням оператору Зеємана (1.52). Отримані залежності χ від об'єму осередку V і параметра Z представлені на рис. 4.3.

Вплив тиску на магнітну сприйнятливість можна представити у вигляді суми наступних вкладів:

$$\frac{d\ln\chi}{dP} = \frac{\partial \ln\chi}{\partial \ln V} \frac{d \ln V}{dP} + \frac{\partial \ln\chi}{\partial Z} \frac{dZ}{dP} , \qquad (4.1)$$

Необхідні приватні похідні у за обсягом V і параметру Z були отримані з відповідних розрахованих залежностей (рис. 4.3). Разом з експериментальними даними по стисливості d lnV /dP і похідною по тиску внутрішнього параметра Z можна визначити величину відповідних вкладів в повний ефект тиску для FeSe. Таким чином, внесок від першого доданка в 4.1 виявляється великий негативною величиною близько ≃ -24 ГПа⁻¹, в той час, як друге доданок дає великий позитивний внесок ~ 36 ГПа⁻¹. Відповідно, теоретична оцінка ефекту тиску становить $dln\chi/dP \simeq 12 \Gamma\Pi a^{-1}$, що якісно узгоджується з експериментальним значенням баричної похідної магнітної сприйнятливості в області низьких температур, dln $\gamma/dP \simeq 10 \cdot 10^{-10}$ ² ГПа⁻¹ [7]. Важливо відзначити, що отримані оцінки свідчать про те, що визначальний внесок в позитивний ефект тиску на парамагнітну сприйнятливість сполуки FeSe визначається домінуючим позитивним чутливістю внеском, обумовленим сильною сприйнятливості до внутрішнього параметру Z і характером його зміни під тиском.

Нами досліджувався вплив тиску на поведінку густини електронних станів на рівні Фермі $N(E_F, P)$ (рис. 4.4). Розрахунки проводилися з урахуванням зміни параметрів кристалічної гратки в умовах тиску. Дані зі зміни параметрів гратки бралися як з експериментальних досліджень (верхня крива рисунку), так і отримані шляхом комп'ютерної оптимізації (нижня крива рисунку).



Рис.4.4 Розрахована залежність густини електронних станів на рівні Фермі під тиском.



Рисунок 4.5. Зависимость температуры сверхпроводящего перехода FeSe от давления [82]

Необхідно відзначити, що розрахована залежність $N(E_{\rm F}, {\rm P})$ якісно корелює з експериментально виявленою характерною немонотонною поведінкою температури надпровідного переходу сполуки FeSe в широкому інтервалі тисків (див. рис. 4.5). Таке узгодження може свідчити як на користь БКШ механізму надпровідності, так і альтернативних механізмів, які могли б включати відповідним чином густину електронних станів на рівні Фермі.

Висновки до розділу

- Розрахована в даній роботі електронна структура і поверхня Фермі залізовмісного надпровідника FeSe узгоджується з даними експериментального дослідження електронних спектрів методом спектроскопії з кутовим дозволом (ARPES).
- Результати розрахунків густини електронних станів вказують, що в цій сполуці енергія Фермі розташована поблизу яскраво вираженого піку (особливості ван Хова) в N(E). Необхідно відзначити, що близькість особливості ван Хова до рівня Фермі в даний час розглядається як ключовий компонент для реалізації надпровідності в шаруватих сполуках 3*d*-металів. У той же час сам рівень Фермі знаходиться в області псевдощілини електронного спектра з невисоким значенням N(E).
- В роботі продемонстровано, що наявні експериментальні дані про залежність від тиску магнітної сприйнятливості обумовлені сильною чутливістю магнітної сприйнятливості до зміни внутрішнього структурного параметру Z.
- Експериментально виявлена немонотонна поведінка температури надпровідного переходу під тиском *T*_C(*P*) якісно корелює з розрахованою поведінкою густини електронних станів на рівні Фермі (*N*(*E*_F, P)) в широкому інтервалі тисків.

РОЗДІЛ 5

ОСОБЛИВОСТІ ЕЛЕКТРОННОЇ СТРУКТУРИ ЗОННИХ АНТИФЕРОМАГНЕТИКІВ FeTe і FeGe₂

5.1 Розрахунок і аналіз електронної структури сполуки FeTe

відноситься Сполука Fe_{1+v}Te до класу недавно відкритих залізовмісних надпровідників FeSe_{1-x}Te_x. В парамагнітній фазі граничні сполуки зазначених твердих розчинів – FeSe і FeTe – мають схожі електронні структури з характерним "нестингом" поверхні Фермі – наявністю електронних і діркових гофрованих циліндрів ПФ, що вкладаються один в одного. Такий нестинг може сприяти реалізації як антиферомагнетизму (AΦM), i зонного так запропонованого нетрадиційного механізму надпровідності – за допомогою АФМ спінових флуктуацій з вектором нестингу *Q*, відповідним хвилі спінової густини [77, 83]. Для надпровідних пніктидів заліза міспе має аналогічний нестинг ПФ, який призводить до стехіометричних сполук (типу LaFeAsO) до характерного АФМ впорядкування моментів Fe в базисній площини у вигляді колінеарних смуг ("страйп", "single-stripe") з $\mathbf{Q} = (\pi, \pi)$, що чергуються. Передбачалося, що FeTe теж може бути надпровідником, аналогічно FeSe, внаслідок подібного нестингу [77, 83]. Однак в зразках Fe_{1+v}Te при температурі при 70 К було встановлено перехід до АФМ фази з унікальною біколінеарною ("double stripe") страйп-структурою (рис. 5.1) і вектором поширення спінової густини $\mathbf{Q} = (\pi, 0)$ [84, 85, 86].

Необхідно відзначити, що надпровідність була виявлена при 13 К в тонких плівках FeTe, напилених на спеціальні підкладки, що забезпечило сильну деформацію вихідної кристалічної структури [87]. В припущенні, що придушення структурного і магнітного переходів може стимулювати виникнення надпровідності, були зроблені спроби реалізувати НП стан в об'ємних зразках FeTe при високому тиску [83, 88]. Однак ніяких слідів НП не було виявлено при тисках до 190 кбар при вимірюваннях питомого електроопору FeTe. Це узгоджується зі спостереженням негативного ефекту тиску на температуру переходу в НП стан в збагачених телуром сполуках $FeSe_{1-x}Te_x$ при x ~ 0.8 ÷ 0.9 [89]. З іншого боку, зі зростанням тиску спостерігалося незвичайне збільшення намагніченості FeTe [88]. Також аномально великий позитивний ефект тиску на магнітну сприйнятливість був виявлений для парамагнітної та AФM фаз FeTe [90]. Нарешті нещодавно було встановлено [91, 92], що в FeTe відбувається перехід від AФM до феромагнітної фази при тисках вище 2 ГПа.

Таким чином є підстави вважати, що магнетизм сполуки FeTe не може бути пояснений виникненням хвиль спінової густини внаслідок "нестингу" ПФ типу (π , π), подібного до "нестингу" електронних і доручених листів ПФ в нових залізовмісних надпровідниках [77]. Були зроблені припущення [86, 93], що спостерігається біколлінеарне АФМ впорядкування в FeTe може бути обумовлено взаємодіями локалізованих спінових моментів, включаючи також і вклад делокалізованих електронів, без залучення моделі "нестингу". В роботі [94] було показано, що допирования FeTe надмірною залізом може привести до іншого типу "нестинг" в Fe_{1+y}Te - (π , 0) - який міг би пояснити біколінеарне АФМ впорядкування (рис. 5.1). Однак такий тип "нестингу" не був підтверджений в дослідженнях FeTe методом спектроскопії з кутовим розділом (ARPES) [95].

Сукупність наведених вище експериментальних і теоретичних результатів вказує на те, що електронні та магнітні властивості сполук Fe_{1+y}Te визначаються тонкими деталями кристалічної структури і кількістю надлишкового заліза *у*. Всебічні дослідження електронної структури необхідні, щоб з'ясувати механізми магнітного впорядкування в FeTe і пояснити походження його магнітних і структурних фазових переходів. Це дозволить пролити світло на умови формування НП стану в

сполуках FeSe_{1-x}Te_x, і, зокрема, на причини відсутності надпровідності в ізоструктурному і ізовалентному FeTe. Ми представляємо результати детальних теоретичних досліджень електронної структури сполуки FeTe в парамагнітній і біколінеарній антиферомагнітній фазах.



Рис. 5.1 Схема впорядкування магнітних моментів іонів заліза в базисній площині сполуки FeTe в біколінеарній АФМ фазі

У ланій роботі розрахунки електронної структури Fe_{1+v}Te проводилися самоузгодженим чином в рамках теорії функціонала густини (DFT) з використанням релятивістського методу лінеаризованих МТ (muffin-tin) орбіталей з повним потенціалом (FP-LMTO) [39, 96, 97], а також методу приєднаних плоских хвиль з повним потенціалом (FP-LAPW). Обмінно-кореляційний потенціал електронів провідності враховувався в наближенні узагальненого градієнта (GGA) теорії функціонала щільності [33]. Методи DFT з повним потенціалом застосовні для розрахунків електронних спектрів систем з істотно неоднорідним розподілом електронної густини. До таких систем відноситься і сполука FeTe, досліджене в даній роботі. В процесі Гартрі розрахунку кристалічного потенціалу спін-орбітальна взаємодія враховувалося на кожній ітерації.

Результати розрахунку густини електронних станів *N*(*E*) представлені на рис. 5.2 і показують, що в парамагнітній фазі сполука FeTe має

найбільшу густину станів на рівні Фермі $N(E_{\rm F})$ в ряду систем FeSe_{1-x}Te_x, і критерій Стонера практично задовольняється для експериментальних значень параметрів гратки: $IN(E_{\rm F}) \simeq 1$, де I - параметр обмінної взаємодії. Це вказує на нестійкість парамагнітного стану FeTe і можливість переходу в феромагнітну фазу, що узгоджується з недавнім спостереженням феромагнетизму в зразках Fe_{1.03}Te при тисках вище 2 ГПа [91, 92].



Рис. 5.2 Густини електронних станів сполуки FeTe в парамагнітній фазі: (а) повна густина станів FeTe на формульну одиницю; (b) густина станів на атомі заліза; (c) густина станів на атомі телуру. Рівень Фермі (E=0) позначений вертикальною лінією.

Розрахована поверхня Фермі для парамагнітної фази представлена на рис. 5.3. Вона складається з двох гофрованих електронних циліндрів, зосереджених в точці М зони Бріллюена, а також трьох концентричних діркових листів, що оточують точку симетрії Г, і подібна встановленої раніше для сполуки FeSe (див. Рис. 4.2 роботи [7, 77]). Однак, у порівнянні з ПФ FeSe, тут слід відзначити помітно більші радіуси квазіциліндричних листів ПФ, зосереджених в точках симетрії Г і М.



Рис. 5.3 Поверхня Фермі сполуки FeTe в парамагнітній фазі. Точки симетрії зони Бріллюена вказані згідно [98].

На рис. 5.4 представлено обчислений в дійсній роботі розподіл зарядової густини в базисній площині (001) елементарної комірки FeTe. На малюнку видно характерну для *d*-орбіталей чотирьох-пелюсткову структуру електронної густини, яка якісно узгоджується з експериментальними даними про розподіл густини заряду [12]. Слід врахувати, що сферичний характер розподілу розрахункової електронної густини на рис. 5.4 обумовлений усрідненням потенціалу в області МТ-сфер.



Рис. 5.4 Розраховані контури розподілу зарядової густини для парамагнітної фази сполуки FeTe в парамагнітній фазі.

5.1.1 Особливості магнітного впорядкування в сполуці FeTe

Відповідно до проведених розрахунків [86, 99, 100] встановлено, що біколінеарна АФМ фаза FeTe відповідає основному стану сполуки. В дійсній роботі ми спробували дослідити особливості магнітного впорядкування в сполуках FeTe, включаючи відносні енергії різних конфігурацій біколінеарної АФМ фази. Для розрахунків вибиралася елементарна магнітна комірка [2a × b × c]. Структурні параметри *a*, *b* і *c* бралися згідно [84, 101], тоді як кут між осями *a* і *c* приймався рівним 90° (замість 89,2° для структури з малим моноклінним спотворенням).

Розрахований для основного стану розподіл спінової густини, показаний на рис. 5.5, який чітко демонструє біколінеарний характер АФМ впорядкування магнітних моментів на атомах заліза в площині (001). Також було розраховано електронну зонну структуру сполуки FeTe представлену на рис. 5.6.



Рис. 5.5 Розраховані контури спінової густини в площині (001) для біколінеарної АФМ фази FeTe



Рис. 5.6 Електронна зонна структура FeTe в біколінеарній AФM фазі. Рівень Фермі (E=0) позначений горизонтальною лінією.



Рис. 5.7 Густини електронних станів сполуки FeTe в біколінеарній AФM фазі: (а) повна густина станів на формульну одиницю; (b) і (c) спін поляризовані густини станів на атомі Fe зі спіном «догори» та «донизу», відповідно; (c) густина станів на атомі Te. Рівень Фермі (E=0) позначений вертикальною лінією.

При антиферомагнітному впорядкуванні FeTe відбувається В розщеплення за спіном густини електронних станів N(E) і формування магнітних моментів М на атомах заліза (рис. 5.7). Розраховані в даній роботі значення магнітних моментів на атомах заліза для різних конфігурацій біколінеарного АФМ впорядкування наведені в таблиці 5.1. Показано, що в порівнянні з LSDA, наближення GGA забезпечує більшу величину М як для методу FP-LMTO, так і в рамках FP-LAPW розрахунку. Отримане значення магнітного моменту M_{calc} 2.37 \simeq $\mu_{\rm B}$ узгоджується 3 даними нейтронографічних досліджень ($M_{exp} = 2.26 \div 2.54 \ \mu_B$ [84, 101]). Така гарна згода з експериментом свідчить про адекватність використовуваного нами зонного підходу в наближенні DFT-GGA для вивчення магнітних характеристик FeTe.

Розрахункове значення густини електронних станів для АФМ фази на рівні Фермі, $N(E_{\rm F}) \simeq 3$ ст./еВ, можна порівнювати з експериментальними даними про коефіцієнт електронної теплоємності в FeTe, $\gamma_{\rm exp} \simeq 34$ мДж /(моль·K²) [103, 102]:

$$\gamma_{\rm exp} = (1 + \lambda) \gamma_{\rm theor}$$
(5.1).

Відповідний параметр перенормування λ включає електрон-фононний (λ_{el}_{ph}) і спін-флуктуаційний (λ_{sf}) внески і, згідно (5.1), становить $\lambda \simeq 3.8$. Необхідно відзначити, що спін-флуктуаційний внесок λ_{sf} може бути досить великим для металевих систем, близьких до магнітної нестійкості [39]. Різкий спад температури переходу в надпровідний стан в сполуках FeSe₁₋ _xTe_x при наближенні до FeTe вказує на те, що сильні спінові флуктуації не сприяють виникненню надпровідності в системі FeTe [89].

Таблиця 5.1 Розраховані різниці ∆Е та магнітні моменти М біколінеарної АФМ фази сполуки FeTe для напрямків осей намагнічування вздовж [100], [010] та [001]

Вісь	ΔE , meV/ф.од.				Μ, μ _B /aτ.Fe			
АФМ	RSPt		ELK		RSPt		ELK	
	LSDA	GGA	LSDA	GGA	LSDA	GGA	LSDA	GGA
[100]	+0.3	+0.6	+0.4	+0.9	2.16	2.37	2.33	2.51
[010]	+0.4	+0.4	+0.2	+0.6	2.16	2.37	2.33	2.51
[001]	0	0	0	0	2.16	2.37	2.33	2.51

В таблиці 5.1 представлені розраховані в даній роботі оцінки енергії основного стану ΔE для різних конфігурацій біколінеарного АФМ

впорядкування в стехіометричному FeTe. Розрахунки показують слабку перевагу АФМ вісі вздовж напрямку [001]. Цей результат виявився справедливим як для наближення LSDA, так і для GGA, які були використані в двох різних методах розрахунку DFT, RSPt [97] і Elk [47]. Однак різниці значень повних енергій виявилися дуже малі (в межах 1 meV), що вказує на близькість магнітних конфігурацій і свідчить про вироджений (фрустрований) характер магнітного впорядкування. Можна припустити, що переорієнтація вісі АФМ намагніченості обумовлена невеликою надлишковою кількістю заліза в зразках Fe_{1+y}Te. Також можливістю "перемикання" АФМ вісі можна пояснити експериментально спостережувані різні знаки анізотропії магнітної сприйнятливості в магнітно впорядкованих монокристалічних зразках Fe_{1+y}Te [11].



Рис. 5.8 Поверхня Фермі біколінеарної АФМ фази сполуки FeTe. Точки симетрії зони Бріллюена вказані згідно [98]

У даній роботі для біколінеарної АФМ фази сполуки FeTe встановлений досить складний вид ПФ, наведеної на рис. 5.7. При цьому поверхня Фермі низькотемпературної фази радикально відрізняється від ПФ парамагнітного FeTe, зображеного на рис. 5.3. Ця реконструкція ПФ при АФМ переході може бути причиною зміни знака коефіцієнту Холла, який експериментально спостерігався в сполуці FeTe [103, 104]. Внаслідок багатозонної електронної структури FeTe при АФМ переході, вірогідно, відбувається перерозподіл внесків в коефіцієнт Холла від електронних і діркових листів поверхні Фермі. Необхідно, однак, відзначити, що кількісний аналіз поведінки коефіцієнта Холла в FeTe зажадав би детального вивчення не тільки ПФ, але також і зміни швидкості електронів провідності і часу релаксації.

5.1.2 Характер хімічного зв'язку в сполуці FeTe

На рис. 5.8 представлені обчислені в даній роботі контури розподілу зарядової густини в площині (100) елементарної комірки сполуки FeTe. 3 рисунка видно помітну анізотропію розподілу зарядової густини між атомом заліза і найближчими до нього атомами телуру. Необхідно відзначити, що внесок *p*-станів Te в N(E) валентної зони FeTe помітно збіднений (рис. 5.7 (d)) внаслідок перетікання заряду від Te до сусідніх атомів Fe i далі в міжвузельну область. Можна запропонувати, що встановлення спрямованих зв'язків між сусідніми атомами Fe i Te (рис. 5.9) обумовлено гібридизацією *d*-орбіталей заліза з *p*-орбіталями телуру.

З метою більш детального дослідження природи хімічних зв'язків в сполуці FeTe, в дійсній роботі були також проведені розрахунки заселеності перекриття кристалічних орбіталей (BCOOP, [37]) в рамках методу FP-LMTO. Розраховані залежності BCOOP(*E*) (див.



Рис. 5.9 Контури зарядової густини в площині (100) для біколінеарної АФМ фази FeTe

рис. 5.10) є узагальненням для твердих тіл відомих в квантовій хімії характеристик молекул СООР (Crystal Orbital Overlap Population). Величини ВСООР залежать від енергії електронних станів валентної зони, і, згідно з [37], виявляються позитивними для зв'язуючих орбіталей, і негативними - для антизв'язуючих, а також у разі металевого типу зв'язку.

Згідно з результатами розрахунків ВСООР(*E*), найбільш виражені зв'язуючі і антизв'язуючі стани в FeTe утворюються при гібридизації *p*-станів найближчих атомів телуру (рис. 5.10 (с)). Перекриття орбіталей Fe-Te дає зв'язуючі стани ближче до дна валентної зони (позитивні BCOOP(*E*) в інтервалі $-4 \div -2$ еВ на рис. 5.10 (b)). Це узгоджується з характерним збігом по енергії домінуючих областей парціальних густин *d*станів заліза (рис. 5.7 (b)) і *p*-станів телуру (рис. 5.7 (d)) в валентній зоні FeTe. Зв'язуючі стани також реалізуються при перекритті орбіталей Fe-Fe



Рис. 5.10 Заселеності перекриття кристалічних орбіталей ВСООР(Е) сполуки FeTe в біколінеарній АФМ фазі сполуки FeTe для найближчих атомів в елементарні комірці: (a) Fe-Fe; (b) Fe-Te; (c) Te-Te. Рівень Фермі (E=0) позначений вертикальною лінією.

в інтервалі $-3 \div -1$ eB (рис. 5.10 (а)), що узгоджується з результатами розрахунків для ізовалентного залізу рутенію в [37]. Поблизу енергії Фермі, в інтервалі $-1 \div 1$ eB, для зв'язків Fe-Te i Fe-Fe отримані негативні значення BCOOP(*E*) (рис. 5.10 (а) і (b)), що відповідає металевому характеру хімічного зв'язку. Розподіл електронної густини в базисній площині FeTe (рис. 5.4) також характерний для металевого зв'язку, тоді як в області між площинами Fe i Te чітко простежуються ковалентні зв'язки (рис. 5.10).

5.2 Розрахунок і аналіз електронної структури сполуки FeGe2

надпровідності ряді Виявлення В шаруватих сполук заліза з елементами sp-типу (As, Se, Te), в яких реалізується і антиферомагнітне дослідження впорядкування, привертає увагу до природи i параметрів електронних взаємодій в таких системах (не обов'язково надпровідних) на мікроскопічному рівні. Представником цього класу сполук є дігерманід заліза FeGe2. Інтерметалева сполука FeGe2 має тетрагональну структуру типу С16 з чергуванням шарів заліза і германію. Характерною структурною особливістю дігерманіду заліза є те, що відстані між найближчими атомами заліза в базисної площини і вздовж вісі с помітно відрізняються.

Існування АФМ впорядкування в FeGe2 було виявлено в роботах 106. [105, 107]. Однак дані нейтронографічних досліджень продемонстрували суперечливі результати. При дослідженнях дифракції нейтронів на порошках дігерманіду заліза була отримана колінеарна АФМ структура з магнітними моментами в базисній площини ≃1.2 µ_в [105, 106]. Однак в роботі [107] для монокристалічного зразка FeGe₂ був зроблений висновок про неколінеарність АФМ структури з кутом 71±6° між магнітними моментами заліза, що лежать в сусідніх площинах і дорівнюють $\simeq 0.73 \ \mu_B$. Крім того, детальні дослідження АФМ структури в роботі [108] показали, що при температурі нижче $T_1 = 289$ К сполука переходить з парамагнітної фази в неспіврозмірний стан хвиль спінової густини. Подальше зменшення температури нижче Т₂ = 263 К призводить до фазового переходу, при якому магнітні моменти заліза зберігають феромагнітний порядок уздовж вісі с, однак, моменти в базисній площини змінюються від спіральної структури до антиферомагнітного порядку, який забезпечується електронами провідності.

Потужним методом досліджень природи електронних станів на поверхні Фермі є ефект де Гааза-ван Альфена (дГвА), з якого окрім площ

екстремальних перерізів ПФ можуть бути вилучені характеристики взаємодій носіїв заряду на екстремальних траєкторіях. І хоча осциляції де Гааза-ван Альфена в FeGe₂ спостерігалися в роботах [109, 110], їхня інтерпретація до теперішнього часу відсутня.

В дійсній було проведено дослідження електронної структури сполуки FeGe₂ з метою встановлення характеру магнітного впорядкування атомів заліза в базисній площині і вивчення його впливу на магнітні властивості дігерманіду заліза. Варто зазначити, що збіг хімічної та магнітної граток в FeGe₂ забезпечує проведення детального теоретичного аналізу його електронних властивостей.



Рис. 5.11 Розраховане рівняння стану сполуки FeGe₂ для парамагнітної (пунктирна лінія), феромагнітної (штрихова лінія) та колінеарної антиферомагнітної (суцільна лінія) фаз.

Розраховані рівняння станів для різних варіантів магнітної конфігурацій (парамагнітної, феромагнітної колінеарної та антиферомагнітної) атомів заліза в базисній площині представлені на рис. 5.11. Встановлено, що мінімуму повної енергії і, відповідно, основному стану сполуки FeGe₂ відповідає АФМ структура з колінеарним характером впорядкування моментів заліза, які до того ж чергуються феромагнітними шарами (100). Розрахунок для неколінеарної АФМ структури з кутом 45° між магнітними моментами заліза продемонстрував приріст повної енергії на величину $\simeq 5.5$ mRy порівняно з колінеарною A Φ M конфігурацією.



Рис. 5.12 Розрахована густина електронних станів колінеарної АФМ фази сполуки FeGe₂. Рівень Фермі (E=0) позначений вертикальною лінією.



Рис. 5.13 Розрахована поверхня Фермі колінеарної АФМ фази сполуки FeGe₂

На рис. 5.12 представлений результат розрахунку густини електронних станів в колінеарній антиферомагнітній фазі сполуки FeGe₂, який демонструє порівняно низьке значення N(E) на рівні Фермі. Це свідчить про присутність електронів з малою ефективною масою, що сприяє спостереженню ефекту дГвА.

В дійсній роботі також був проведений розрахунок поверхні Фермі для основного стану FeGe₂, представлений на рис. 5.13. В результаті було встановлено існування листа діркової ПФ, подібного до октаедру, злегка витягнутому вздовж тетрагональної вісі. Таким чином, згідно з дійсними розрахунками, саме цей лист ПФ, центрований в точці Г зони Бріллюена, і відповідальний за квантові осциляції намагніченості, які експериментально спостерігалися в FeGe₂ [109, 110].

Висновки до розділу

- Результати дійсної роботи вказують на переважно металевий характер хімічного зв'язку в сполуці FeTe, який домінує в базисній площині атомів заліза (001), з частково ковалентними складовими зв'язків Fe-Te, Te-Te i Fe-Fe. Можна припускати, що присутність ковалентних зв'язків сприяє стабілізації структурних моноклінних спотворень тетрагональної фази FeTe в області низьких температур. При цьому гібридизація *d*-станів заліза з *p*-станами телуру призводить до вираженої просторової анізотропії розподілу густини заряду в області між площинами атомів Fe i Te, а також до переносу заряду Te → Fe.
- Результати проведених розрахунків свідчать, що магнітні властивості FeTe добре описуються в рамках моделі делокалізованних електронів i DFT. Встановлено, що біколінеарна АФМ фаза має більш низьку повну енергію, ніж парамагнітна, феромагнітна і колінеарна АФМ фази, і відповідає основному станом сполуки FeTe. Розраховане значення магнітного моменту на атомі заліза для біколінеарної АФМ фази (M_{calc} ~ 2.4µ_B) добре узгоджується з даними нейтронографічних досліджень.
- Встановлено фрустрований характер магнітного впорядкування в біколінеарній АФМ фазі FeTe, що пояснює переорієнтацію вісі АФМ намагніченості при варіації надлишкового заліза в зразках Fe_{1+y}Te.
- Проведені розрахунки електронної структури показали, ЩО FeGe₂ відповідає колінеарна основному стану сполуки антиферомагнітна фаза. Розрахована поверхня Фермі сполуки дозволила ідентифікувати ділянку, відповідальну за виявлений експериментально ефект де Гааза ван Альфена.

РОЗДІЛ 6

ЕЛЕКТРОННА СТРУКТУРА І МАГНІТНІ ВЛАСТИВОСТІ ГРАФІТУ, ІНТЕРКАЛЬОВАНОГО 3d-МЕТАЛАМИ

Завдяки унікальному поєднанню фізичних, механічних і хімічних властивостей вуглецеві матеріали широко застосовуються в сучасних технологіях: електроніці, енергетиці, в якості сорбентів і ущільнювачів, як конструкційні матеріали та ювелірні вироби. При цьому за останні десятиліття коло цих застосувань істотно розширилось за рахунок відкриття нових форм вуглецю - фулерену C₆₀, нанотрубок і графену.

Для описання електронних спектрів і властивостей нових вуглецевих теперішнього часу, матеріалів ЛО ЯК правило, використовуються феноменологічні моделі, що ускладнює з'ясування природи їхніх унікальних фізичних властивостей і пошук шляхів спрямованого синтезу нових сполук з необхідними характеристиками.

Відомі алотропні модифікації вуглецю – графіт і графен – представляють великий інтерес в науковій і прикладній областях. Особливістю графіту є його квазідвомірна просторова структура, яка призводить до сильно анізотропних електронних властивостей і дозволяє їх модифікувати при інтеркаляції атомів металів [111, 112]. Моношар графіту - графен, що має двовимірну структуру і унікальні фізичні властивості, останнім ОЛНИМ З найперспективніших низькорозмірних часом € наноматеріалів [113, 114]. В основному стані, обидва ці матеріали є немагнітними, однак, виникнення магнетизму в них можливо завдяки іонній інтеркаляції і точковим дефектам [114, 115]. З іншого боку, завдяки шаруватій гексагональній кристалічній структурі графіту, існує також можливість індукувати феромагнетизм шляхом інтеркаляції магнітних іонів 3*d*-металів між вуглецевими шарами [116, 117].

В базовій площині графіту атоми вуглецю пов'язані сильними ковалентними *σ*-зв'язками, в той час як атоми сусідніх шарів пов'язані

слабкими силами Ван дер Ваальса [117, 118]. Завдяки великій відстані і відносно слабкому зв'язку між шарами графіту з'являється можливість інтеркаляції атомів домішкових металів (переважно, лужних), при цьому шари графіту помітно розсуваються (приблизно на 10% в LiC₆), а параметр гратки в базисній площині збільшується незначно (на 1% в LiC₆) [112]. Це призводить до зміни електронної структури і прояву ряду специфічних особливостей [111, 112], зокрема – надпровідності. Вперше надпровідність спостерігалася в сполуці KC₈ при температурі $T_C = 0,14$ K [119]. Пізніше були синтезовані сполуки YbC₆ і CaC₆ з більш високими температурами переходу в надпровідний стан $T_C = 6,5$ До і $T_C = 11,5$ K, відповідно [120].

Дослідження магнітних і транспортних властивостей сполук вуглецю і магнітних 3*d*-металів мають і перспективу в контексті реалізації спінтроніки та її практичних застосувань. Різниця валентностей магнітних 3*d*-атомів обумовлює широкий спектр індукованих магнітних моментів і специфічний розподіл спінової густини. Можна очікувати, що така селективна спінова поляризація знайде застосування в спінтроніці і наноелектронних пристроях.

У цьому розділі представлені результати теоретичних досліджень впливу інтеркаляції іонів магнітних 3*d*-металів на магнітні властивості і електронну структуру графіту, вивчені магнітні властивості систем на основі графіту та виявлено особливості їхнього магнітного впорядкування і можливість переходу в стан половинного металу (half-metal state).

6.1 Кристалічна структура та особливості хімічного зв'язку сполук МС6

Для аналізу магнітних властивостей сполук графіту з перехідними 3*d*металами були проведені розрахунки електронної структури і магнітних моментів сполук MC_6 (M = V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni) в рамках теорії функціонала густини (DFT). Експериментальні дослідження показали, що досліджувані системи мають гексагональну симетрію і відносяться до двох подібних просторових груп P6/*mmm* і P6₃/*mmc* [121]. Структурні параметри систем MC_6 були обрані згідно з даними робіт [117, 121]. Розрахунки з перших принципів електронної структури систем MC_6 проводилися з застосуванням повнопотенціального методу FP-LMTO (в реалізації коду RSPt [59, 96, 97]. Обмінно-кореляційний потенціал враховувався методами наближень локальної спінової густини (LSDA) і узагальненого градієнта (GGA) в рамках теорії DFT.

В представленій роботі було розраховано розподіл густини валентних електронів сполук MC_6 (M = V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni), і відповідні результати для представницької системи FeC₆ наведені на Рис. 6.1. Розподіл густини заряду в базисній площині атомів вуглецю чітко вказує на ковалентний характер відповідних зв'язків за рахунок щільно розташованих контурів зарядової густини. З іншого боку, густина заряду атому Fe більш локалізована, і хімічний зв'язок Fe з атомами вуглецю, носить імовірно іонний характер, завдяки помітному переносу заряду. Розподіли густини електронного заряду для інших сполук MC_6 в обох кристалічних конфігураціях виявилися якісно подібні.

Для більш детального дослідження хімічного зв'язку в сполуках *MC*₆, в рамках методу FP-LMTO був проведений розрахунок збалансованої заселеності перекриття кристалічних орбіталей BCOOP (Balanced Crystal Orbital Overlap Population). Цей метод є узагальненням для твердих тіл характеристики COOP, квантовохімічної ЩО визначає заселеність перекриття кристалічних орбіталей. Величини ВСООР залежать від енергії електронних станів валентної зони, і, згідно з класичною теорією [37], виявляються позитивними для зв'язуючих орбіталей, і негативними - для антизв'язуючих, а також у разі металевого типу зв'язку. Зміна характеру зв'язку метал-вуглець в залежності від заповнення зони провідності важливо для розуміння ролі інтеркальованих магнітних 3*d*-атомів для різних типів магнітного впорядкування [116]. Було встановлено, що гібридизація *p*-станів вуглецю з *d*-станами перехідного металу мала, і це забезпечує частково іонний – частково металевий характер зв'язків *М*-С (див. Рис. 6.2).



Рис. 6.1 Контурний розподіл зарядової густини валентних електронів сполуки FeC₆ в структурі P6₃/mmc: (а) в вертикальній площині (010), (b) в базисній площині (001).



Рис. 6.2 Розраховані ВСООР сполуки FeC₆ в структурі Р6₃/ттс. Рівень заповнення (енергія Фермі) відповідає E=0.

6.3 Особливості спінової поляризації в системах МС6

Розрахунки спін-поляризованої електронної структури систем MC_6 з 3d-металами V, Cr, Fe, Mn, Co i Ni були виконані в наближенні LSDA для обох кристалічних структур P6/mmm i P6₃/mmc i дозволили отримати магнітні моменти, наведені в Таблиці 6.1. Встановлено, що інтеркаляція графіту атомами Ni не призводить до виникнення феромагнітного стану для обох структур. Різниця величин магнітних моментів атомів M в структурах P6/mmm i P6₃/mmc обумовлена різною середньою довжиною зв'язку M--C. Зменшення відповідної довжини зв'язку призводить до збільшення намагніченості.

Сполука	Кристалічні конфігурації				
Сполука	P6/mmm	P6 ₃ / mmc			
VC_6	0.88	1.42			
CrC_6	1.59	2.53			
MnC ₆	2.89	2.66			
FeC ₆	1.99	1.78			
CoC_6	0.99	0.24			

Таблиця 6.1. Магнітні моменти сполук МС₆, µ_В

Результати розрахунків показують, що для конфігурацій Р6/*mmm* і Р6₃/ *mmc* спостерігається загальна тенденція збільшення величини магнітного моменту вздовж ряду V \rightarrow Mn з локальним максимумом в сполуці MnC₆, а для систем з атомами Fe і Co величина магнітного моменту помітно зменшується. Для системи NiC₆ заповнення всіх 3*d*-орбіталей і гібридизація 3*d*-орбіталей з *p*-орбіталями вуглецю призводить до нульового магнітного моменту.

Як видно з розрахованих спін-поляризованих парціальних густин електронних станів N(E) представлених на Рис. 6.3, 6.4, 6.5 в сполуках графіту з перехідними 3*d*-металами реалізується металевий стан. Спінполяризовані N(E) свідчать, що присутність 3*d*-атомів істотно збільшує густину станів на рівні Фермі $E_{\rm F}$, в порівнянні з напівметалевим чистим графітом [118].



Рис. 6.3. Розраховані парціальні спін-поляризовані густини станів сполук VC_6 і CrC_6 : суцільні лінії відповідають станам металу, пунктирні — станам вуглецю, чорним та червоним кольором позначені протилежні за напрямком спіну стани. Рівень Фермі (E=0) позначений вертикальною лінією.



Рис. 6.3. Розраховані парціальні спін-поляризовані густини станів сполук MnC_6 і FeC_6 : суцільні лінії відповідають станам металу, пунктирні — станам вуглецю, чорним та червоним кольором позначені протилежні за напрямком спіну стани. Рівень Фермі (E=0) позначений вертикальною лінією.



Рис. 6.3. Розраховані парціальні спін-поляризовані густини станів сполуки CoC₆: суцільні лінії відповідають станам металу, пунктирні — станам вуглецю, чорним та червоним кольором позначені протилежні за напрямком спіну стани. Рівень Фермі (E=0) позначений вертикальною лінією.

Аналіз розрахованих густин електронних станів N(E) вказує на те, що для графітових систем з інтеркальованими атомами Mn, Fe i Co, *d*-стани зі спіном "догори" розташовуються переважно нижче рівня Фермі E_F , і їхній внесок в $N(E_F)$ дуже малий. Основний внесок на рівні Фермі $N(E_F)$ в системах MnC₆, FeC₆ i CoC₆ забезпечують стани зі спіном "донизу" від *d*станів атомів металу (див Рис. 6.4, 6.5). Відповідна "псевдощілина" в густині електронних станів свідчить про можливість виникнення стану половинного металу (half-metal state).

У системах VC₆ і CrC₆ присутні істотні і конкуруючі вклади на рівні Фермі від d-станів з протилежними напрямками спіну (див. Рис. 6.3 і 6.4), що перешкоджає реалізації стану половинного металу. У сполуці NiC₆ майже заповнені 3d-орбіталі практично не забезпечують спінову поляризацію густини електронних станів на рівні Фермі, і це пояснює немагнітну поведінку системи. Домінуючі p-орбіталі вуглецю сильно гібридизуються з d-станами металу у всіх вивчених сполуках MC_6 , однак, різниці густини електронних станів між станами з протилежним напрямком спину вуглецю є невеликими, як і відповідні внески в магнітні моменти сполук MC_6 .

Висновки до розділу

- З метою встановлення можливості отримання стану половинного металу в сполуках на основі графіту, була досліджена спінполяризована електронна структура ряду графітових систем, інтеркальованих атомами 3*d*-перехідних магнітних металів V, Cr, Mn, Fe, Co i Ni.
- В результаті інтеркаляції відбувається сильна гібридизація *p*-орбіталей вуглецю з *d*-орбіталями перехідного металу, що призводить до радикальних змін в електронній структурі графіту. Виявляється, що для конфігурацій Рб/*mmm* і Рб₃/*mmc* в системах *M*C₆ з *M* = V, Cr, Mn, Fe і Co реалізується суттєва спінова поляризація. Для сполуки NiC₆ встановлена металева система з нульовим магнітним моментом.
- Встановлено, що гібридизація і спінова поляризація виявляються сприятливими для реалізації стану феромагнітного половинного металу (half-metal state) в системах MnC₆, FeC₆ i CoC₆.

ВИСНОВКИ

В результаті проведених досліджень встановлені кореляції між особливостями електронної структури шаруватих сполук перехідних металів з металоїдами і проявами в них магнітних та надпровідних властивостей, зокрема, можливістю переходу в надпровідний стан і реалізації стану феромагнітного «половинного» металу в цих системах; з'ясовані мікроскопічні механізми, що визначають стабільність, електричні і властивості досліджених сполук. Достовірність магнітні отриманих результатів забезпечувалася застосуванням успішно 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.

Основні результати роботи, що випливають з узагальнення проміжних висновків, та відповідають темі дослідження, можна сформулювати наступним чином:

• Виявлені яскраво виражені піки поблизу рівня Фермі для сполук RNi_2B_2C (R = Y, La, Lu) і RRh_4B_4 (R = Y, Lu). Для системи LaNi_2B_2C передбачається можливий істотний внесок в параметр перенормування ефективних мас внеску спін-флуктуаційних взаємодій. Отримані вказівки на наявність значного діамагнітного внеску в сполуках YRh_4B_4 і LuR_4B_4, який можна віднести до орбітального діамагнетизму електронів провідності, χ_L . Передбачається, що це обумовлено наявністю квазівироджених електронних станів з малою ефективною масою поблизу рівня Фермі.

- Вперше виявлена кореляція залежності густини електронних станів на рівні Фермі від тиску N(E_F, P) з характерною немонотонною поведінкою температури надпровідного переходу сполуки в широкому інтервалі тисків T_C(P). Великий позитивний ефект тиску на магнітну сприйнятливість χ сполуки FeSe обумовлений поведінкою внутрішнього структурного параметру Z, який визначає висоту атомів халькогену над площиною атомів заліза, під тиском.
- Встановлено, що основному стану сполуки FeTe відповідає фрустрована біколінеарна АФМ фаза, що пояснює суперечливі дані нейтронографічних досліджень і зміну знака анізотропії магнітної сприйнятливості в монокристалах Fe_{1+y}Te і обумовлено варіацією малої кількості надлишкового заліза у.
- Вперше виявлено кардинальну реконструкцію поверхні Фермі при переході з парамагнітної до антиферомагнітної фази, що може бути причиною зміни знаку коефіцієнта Холла, який експериментально спостерігався в FeTe. Передбачається, що це обумовлено перерозподілом внесків в коефіцієнт Холла від електронних і діркових листів поверхні Фермі.
- Встановлено, що основному стану сполуки FeGe₂ відповідає антиферомагнітна фаза з колінеарним упорядкуванням моментів заліза в базисній площині. Розрахований вид поверхні Фермі дозволив виявити ділянку ПФ, яка узгоджується з експериментальними даними по ефекту де Гааза-ван Альфена.
- Вперше можливість реалізації феромагнітного виявлена стану "половинного" (half-metal металу state) В системах графіту, інтеркальованого атомами перехідних магнітних 3*d*-металів MC_6 (M = Mn, Fe, Co) внаслідок гібридизації вуглецевих *p*-орбіталей з *d*-орбіталямі перехідного металу.
Наприкінці хочу висловити велику подяку і почуття глибокої вдячності моєму науковому керівнику – доктору фізико-математичних наук, старшому науковому співробітнику Гречнєву Геннадію Євгеновичу, за обрання цікавої і актуальної теми, невпинну увагу, вимогливість, всебічну підтримку, неоціненну допомогу та тепле ставлення на всіх етапах виконання роботи.

Дійсна робота виконувалась при підтримці з боку дирекції ФТІНТ ім. Б. І. Вєркіна Національної академії наук України, очолюваному академіком НАН України Гнатченко Сергієм Леонідовичем.

Висловлюю подяку всім співробітникам відділу Магнітних та пружних властивостей твердих тіл дирекції ФТІНТ ім. Б. І. Вєркіна Національної академії наук України, особливо А. С. Панфілову, В. О. Десненко, О. В. Федорченко та І. П. Журавльовій за участь в обговореннях, створення творчої робочої атмосфери і дружнє ставлення.

ПЕРЕЛІК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

- Kohn W. Nobel lecture: Electronic structure of matter wave functions and density functionals / W. Kohn // Rev. Mod. Phys. – 1999. – Vol. 71, №. 5. – P. 1253–1266.
- Уильямс А. Приложение теории функционала плотности к атомам, молекулам и твердым телам / А. Уильямс, У. Барт. – М.: – Мир, 1987. – 317 с.
- Немошкаленко В. В. Методы вычислительной физики в теории твердого тела. Зонная теория металлов / В. В. Немошкаленко, В. Н. Антонов – К.: Наукова думка, 1985. – 407 с.
- Немошкаленко В. В. Методы вычислительной физики в теории твердого тела. Электронные состояния в неидеальных кристаллах. / В. В. Немошкаленко, Ю. Н. Кучеренко – К.: Наукова думка, 1986. – 296 с.
- Юхновский И. Р. Квантово-статистическая теория неупорядоченных систем / И. Р. Юхновский, З. А. Гурский – К.: Наукова думка, 1991. – 288 с.
- Antonov V. Electronic structure and magneto-optical properties of solids / V. Antonov, B. Harmon, A. Yaresko – N.Y.: –Kluwer Academic Publishers, 2004. – P. 528.
- Logosha A.V. Features of electronic structure of layered superconductors RNi₂B₂C, RFe₄Al₈ and FeSe / A.V. Logosha, G.E. Grechnev, A.A. Lyogenkaya, A.S. Panfilov // ΦΗΤ. – 2014. – Vol. 40, No. 4. – P. 405 [Low Temp. Phys. 40, 311 (2014)].
- Г.Е. Гречнев Эффект де Гааза-ван Альфена в зонном антиферромагнетике FeGe₂: 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, № 3. – С. 492.

- Grechnev G.E. Electronic structure and properties of novel layered superconductors / G.E. Grechnev, A.V. Logosha, A.A. Lyogenkaya, A.G. Grechnev, A.V. Fedorchenko // УΦЖ. – 2014. – Vol. 59, No. 6. – P. 284.
- Grechnev G.E. 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 // ΦΗΤ. – 2014. – Vol. 40, No. 4. – P. 580.
- Grechnev G. E. 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 and O. Eriksson // J. of Phys. Cond. Mat. 2014. Vol. 26, No. 43. P. 436003.
- Grechnev G.E. 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, No. 12. – P. 990.
- 13. Grechnev G.E. Features of the electronic structure of the ternary superconductors RRh₄B₄ (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, No. 1. P. 26.
- 14. 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.
- Electronic Structure and Magnetic Properties of FeGe₂ / 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.

- 16. 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.
- 17. 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: book of abstr.-Ukraine, Gaspra, Crimea. - 2013. - P. 62.
- Electronic Structure and Magnetic Properties of Layered Superconductors *R*Ni₂B₂C, *R*Fe₄Al₈, 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: книжка тезисів. - Україна, Харків. - 2013. – С. 35.
- 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: book of abstr.-Ukraine, Kharkiv. 2014. P. 55
- Electronic structure and itinerant antiferromagnetism of FeGe₂ / A.V. Logosha, A.A. Lyogenkaya, G.E. Grechnev // VI International Conference for Young Scientists "Low Temperature Physics", June 2-5 2015: book of abstr. - Ukraine, Kharkiv. - 2015. - P. 41.
- Electronic structure and magnetic properties of FeTe, BiFeO₃, SrFe₁₂O₁₉ and SrCoTiFe₁₀O₁₉ 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 2015: book of abstr.- Ukraine, Mukachevo. 2015. P. 104.
- 22. 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: книжка тезисів. - Україна, Харків. - 2015. – С. 72.

- Electronic Structure and Magnetic Properties of BiFeO₃, SrFe₁₂O₁₉ and SrCoTiFe₁₀O₁₉ 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: book of abstr. - Ukraine, Kharkiv. - 2016. - P. 84.
- Барьяхтар В. Г. Методы вычислительной физики в теории твердого тела. Атомные свойства металлов / В. Г. Барьяхтар, Е. В. Зароченцев, Е. П. Троицкая – К.: Наукова думка, 1990. – 374 с.
- 25. Абаренков И. В. Методы вычислительной физики в теории твердого тела. Электронная структура идеальных и дефектных кристаллов / И. В. Абаренков, И. М. Антонова, В. Г. Барьяхтар, В. Л. Булатов, Е. В. Зароченцев – К.: Наукова думка, 1991. – 456 с.
- Лифшиц Е. М. Статистическая физика, ч.2 / Е. М. Лифшиц, Л. П. Питаевский – М.: –Наука, 1978. – 448 с.
- Слэтер, Дж. Методы самосогласованного поля для молекул и твердых тел / Дж. Слэтер – М.: –Наука, 1978. – 658 с.
- 28. Hohenberg P. Inhomogeneous electron gas / P. Hohenberg, W. Kohn // Phys. Rev. B. 1964. Vol. 136, №. 3. P. 864–871.
- 29. Kohn W. Self-consistent equations including exchange and correlation effects / W. Kohn, L.J. Sham // Phys. Rev. A. 1965. Vol. 140, №. 4. P. 1133–1137.
- Sham L. J. One-partical properties of an inhomogeneous electron gas / L. J.
 Sham, W. Kohn // Phys. Rev. 1966. Vol. 145, №. 2. P. 561–567.
- Janak J. F Proof that ∂E/∂ni=qi in density-functional theory / J. F. Janak // Phys. Rev. B. 1978. Vol. 18, №. 12. P. 7165–7168.
- von Barth U. A local exchange-correlation potential for the spin polarized case / U. Barth, L. Hedin // J. Phys. C: Solid State Phys. 1972. Vol. 5, P. 1629–1642.

- Perdew J. P. Generalized gradient approximation made simple / J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof // Phys. Rev. Lett. 1996. Vol. 77, P. 3865–3868.
- 34. Wills J. M. Synthesis of band and model Hamiltonian theory for hybridizing cerium systems / J. M. Wills, B. R. Cooper // Phys. Rev. B. 1987. Vol. 36, №. 7. P. 3809–3823.
- 35. Wills J. M. Synthesis of band and model Hamiltonian theory for hybridizing cerium systems / J. M. Wills, O. Eriksson, M. Alouani, D. L. Price – Berlin: –Springer, 2000. – P. 148–167.
- Alouani M. Excited states calculated by means of the LMTO method / M. Alouani, J. M. Wills – Berlin: –Springer, 2000. – P. 168–186.
- 37. Grechnev A. G. Balanced crystal orbital overlap population: a tool for analysing chemical bonds in solids / A. G. Grechnev, R. Ahuja, O. Eriksson // J. Phys.: Condens. Matter 2003. Vol. 15, №. 45. P. 7751–7761.
- Skriver H. L. The LMTO method: muffin-tin orbitals and electronic structure / H. L. Skriver – Berlin: –Springer, 1984. – P. 281.
- Grechnev G.E. Magnetic-field-induced effects in the electronic structure of itinerant d- and f-metal systems / G.E. Grechnev // Fizika Nizkikh Temperatur – 2009. – Vol. 35, №. 8-9 – P. 812–828.
- Monkhorst H. J. Special points for Brillouin-zone integrations / H. J. Monkhorst, J. D. Pack // Phys. Rev. B. – 1976. – Vol. 13, – P. 5188–5192.
- Johansson B. Theory of cohesion in rare earths and actinides / B. Johansson, M. S. S. Brooks Amsterdam: –Elsevier/ North Holland, 1993. Vol. 17. P. 149.
- 42. Vinet P. Universal features of the equation of state of solids / P. Vinet,
 J. H. Rose, J. Ferrante, J. R. Smith // J. Phys.: Condens. Matter 1989.
 Vol. 11, № 1. P. 1941–1963.
- 43. Еременко В. В. Введение в оптическую спектроскопию магнетиков /
 В. В. Еременко К.: Наукова думка, 1975. 472 с.

- 44. Kubler J. Theory of itinerant electron magnetism " / V. Antonov, B. Harmon, A. Yaresko N.Y.: –Oxford University Press, 2000. P. 427.
- 45. Соболев В. В. Методы вычислительной физики в теории твердого тела. Электронная структура полупроводников / В. В. Соболев, В. В. Немошкаленко К.: Наукова думка, 1988. 424 с.
- 46. Singh D. J. Plane waves, Pseudopotentials, and the LAPW Method.
 Second Edition. / D.J. Singh, L. Nordstrom Springer, Berlin. 2006.
 134 p.
- 47. http://elk.sourceforge.net/
- 48. Goll G. de Haas-van Alphen study in the superconducting state of YNi₂B₂C, M. Heinecke, A.G.M. Jansen, W. Joss, L. Nguyen, E. Steep, K. Winzer and P. Wyder // Phys. Rev. B. – 1996. – Vol. 53, No. 14. – P. R8871-R8874.
- 49. Bergk B. Magnetic quantum oscillations in borocarbide superconductors /
 B. Bergk and J. Wosnitza // ΦΗΤ. 2009 Τ. 35, № 8-9. C. 872-878
 [Low Temp. Phys. 35, 687 (2009)].
- Baba T. Angle-resolved photoemission observation of the superconducting-gap minimum and its relation to the nesting vector in the phonon-mediated superconductor / T. Baba, T. Yokoya, S. Tsuda, Watanabe, T. M. Nohara, H. Takagi, T. Oguchi, and S. Shin // Phys. Rev. B. 2010. Vol. 81, No. 18. P. 180509(R).
- 51. Muller K.-H. Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earth / K.-H. Muller, M. Schneider, G. Fuchs, and S.-L. Drechsler, in: K.A. " Gscheidner Jr., J.-C.G. Bunzli, V.K. Pecharsky (Eds.) // Amsterdam: Elsevier / North Holland 2008. Vol. 38, Chap. 239. p. 175.
- 52. Lynn J.W. Magnetic order and crystal structure in the superconducting RNi₂B₂C materials / J.W. Lynn, S. Skanthakumar, Q. Huang, S.K. Sinha, Z. Hossain, L.C. Gupta, R. Nagarajan, and C. Godart // Phys. Rev. B. – 1997. – Vol. 55, No. 10. – P.6584.

- 53. Kordyuk A.A. Iron-based superconductors: magnetism, superconductivity and electronic structure (Review Article) / A.A. Kordyuk // ΦΗΤ. 2012. T. 38, №9. C. 1119-1134. [Low Temp. Phys. 38, 901 (2012)].
- Michor H. Specific-heat analysis of rare-earth transition-metal borocarbides: An estimation of the electron-phonon coupling strength / H. Michor, T. Holubar, C. Dusek, and G. Hilsher // Phys. Rev. B. 1995. Vol. 52, No. 22. P. 16165.
- 55. Sanchez D.R. YNi₂B₂C: possible anisotropic pressure dependence of the superconducting transition temperature / D.R. Sanchez, S.L. Bud'ko, and E.M. Baggio-Saitovitch // J. Phys.: Condens. Matter. 2000. Vol. 12, No. 48. P. 9941.
- McMillan W.L. Transition Temperature of Strong-Coupled Superconductors / W.L. McMillan // Phys. Rev. – 1968. – Vol. 167. – P. 331-344.
- 57. Fisher I.R. Normal-state transport and magnetic properties of RNi₂B₂C (R=Y, Ho, La) / I.R. Fisher, J.R. Cooper, and R.J. Cava // Phys. Rev. B. 1995. Vol. 52. P. 15086 15089 (1995).
- 58. Lai C.C. Systematic variation of superconductivity for the quaternary borocarbide system RNi₂B₂C (R=Sc, Y, La, Th, U, or a lanthanide) / C.C. Lai, M.S. Lin, Y.B. You, and H.C. Ku // Phys. Rev. B. – 1995. – Vol. 51, No.1. – P. 420.
- 59. Grechnev G.E. Magnetic susceptibility of hcp iron and the seismic anisotropy of Earth's inner core / G.E. Grechnev, R. Ahuja, and O. Eriksson // Phys. Rev. B. – 2003. – Vol. 68, No. 6. – P. 064414.
- Matthias B.T. High superconducting transition temperatures of new rare earth ternary borides / B.T. Matthias, E. Corenzwit, J.M. Vandenberg and H. Barz // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. – 1977. – Vol. 74. – P. 1334.
- Vandenberg J.M. Crystallography of new ternary borides, J.M. Vandenberg and B.T. Matthias / Proc. Natl. Acad. Sci. USA. 1977. Vol. 74. P. 1336.

- Jarlborg T. Electronic Structure and Reentrant Magnetism in Superconducting ErRh₄B₄ / T. Jarlborg, A.J. Freeman and T.J. Watson-Yang // Phys. Rev. Lett. – 1977. – Vol. **39**, No.16. – P. 1032.
- 63. Freeman A.J. Magnetism and superconductivity in rare-earth ternary borides / A.J. Freeman and T. Jarlborg // J. Appl. Phys. 1979. Vol. 50, No. 3. P. 1876.
- Hamaker H.C. Boron local density of states of Y(Rh_{1-x}Ru_x)₄B₄ superconductors / H.C. Hamaker, G. Zajac and S.D. Bader // Phys. Rev. B. 1983. Vol. 27, No. 11. P. 6713.
- Rieger J.J. Superconducting and magnetic properties of Y_{1-x}U_xRh₄B₄ / J.J. Rieger, W.W. Kim, G. Fraunberger, A.Mielke, E.W. Scheidt, G.R. Steward // J. Alloys. Comp. 1993. Vol. 200, No. 1-2. P. 59.
- 66. Kumagai K. NMR and Specific Heat Investigations in RRh₄B₄ (R=Y, Gd, Tb, Dy, Ho and Er) / K. Kumagai, Y. Inoue, K. Asayama // J. Soc. Japan. 1979. Vol. 47, No. 4. P. 1363.
- Tse P.K. Anomalous Conduction-Electron Polarization in Superconducting YRh₄B₄ / P.K. Tse, A.T. Aldred and F.Y. Fradin // Phys. Rev. Lett. – 1979. – Vol. 43, No. 24. - P. 1825.
- Woolf L.D. Superconducting and normal state properties of ErRh₄B₄ and LuRh₄B₄ / L.D. Woolf, D.C. Johnston, H.B. MacKay, R.W. McCallum, M.B Maple // J. Low. Temp. Phys. – 1979. – Vol. 35, No. 5-6. – P. 651.
- 69. Селвуд П. Магнетохимия / П. Селвуд // М: Изд-во иностранной литературы. 1958, 485.
- Барановский А.Е. Аномальный магнетизм соединения YbPb₃: эффект давления / А.Е. Барановский, Г.Е. Гречнев, А.С. Панфилов, И.В. Свечкарев, O. Zogal, A. Czopnik, A. Hackemer // ФНТ. – 2007. – Т. **33**, № 4. – С. 1353 [Low Temp. Phys. **33**, 1028 (2007)].
- 71. Grechnev G.E. Electronic structure and magnetic properties of transition metal diborides / G.E. Grechnev, A.V. Fedorchenko, A.V. Logosha, A.S.

Panfilov, I.V. Svechkarev, V.B. Filippov, A.B. Lyashchenko, A.V. Evdokimova // J. Alloys Comp. – 2009. Vol. **481**, No. 1. – P. 75.

- 72. Grechnev G.E. Anomalous temperature dependence of the magnetic susceptibility of beryllium / G.E. Grechnev, I.V. Svechkarev, Yu.P. Sereda // ЖЭТФ. – 1978. – Т. 75, №. 3. - С. 993. [Sov. Phys. JETP 48, 502 (1978)].
- 73. Микитик Г.П. Гигантские аномалии магнитной восприимчивости, обусловленные вырождением энергетических зон в кристалах / Г.П. Микитик, И.В. Свечкарев // ФНТ. – 1989. – Т. 15, № 10. – С. 295.
- Mizuguchi Y. Review of Fe Chalcogenides as the Simplest Fe-Based Superconductor / Y. Mizuguchi and Y. Takano // J. Phys. Soc. Jpn. – 2010. -Vol 79, No.10. – P. 102001.
- 75. Millican J. N. Pressure-induced effects on the structure of the FeSe superconductor / J. N. Millican, D. Phelan, E.L. Thomas, J.B. Leao, and E. Carpenter // Solid State Commun. 2009. Vol. 149, No. 17-18. P. 707.
- 76. Kumar R.S. Crystal and electronic structure of FeSe at high pressure and low temperature / R.S. Kumar, Y. Zhang, S. Sinogeikin, Y. Xiao, S. Kumar, P. Chow, A.L. Cornelius, and C. Chen // J. Phys. Chem. B. 2010. Vol. 114, No. 39. P. 12597.
- 77. Subedi A. Density functional study of FeS, FeSe, and FeTe: Electronic structure, magnetism, phonons, and superconductivity / A. Subedi, L. Zhang, D.J. Singh, and M.H. Du // Phys. Rev. B. 2008. Vol. 78, No. 13. P. 134514.
- Maletz J. Unusual band renormalization in the simplest iron based superconductor / J. Maletz, V.B. Zabolotnyy, D.V. Evtushinsky, S. Thirupathaiah, A.U.B. Wolter, L. Harnagea, A.N. Yaresko, A.N. Vasiliev, D.A. Chareev, E.D.L. Rienks, B. Buchner, and S.V. Borisenko // Phys. Rev. B. – 2014. – Vol. 89, No. 13. – P. 220506.
- 79. Lin J.Y. Coexistence of isotropic and extended s-wave order parameters in FeSe as revealed by low-temperature specific heat / J.Y. Lin, Y.S. Hsieh,

D.A. Chareev, A.N. Vasiliev, Y. Parsons, and H.D. Yang // Phys. Rev. B. – 2011. – Vol. 84, No. 22. – P. 220507(R).

- 80. Wen J. Interplay between superconductivity and magnetism in Fe_{1-x}Pd_xTe / J. Wen, G. Xu, G. Gu, J.M. Tranquada and R.J. Birgeneau // Rep. Prog. Phys. 2011. Vol. 74, No. 12. P. 124503.
- Ciechan A. The Pressure Effects on Electronic Structure of Iron Chalcogenide Superconductors FeSe_{1-x}Te_x / A. Ciechan, M.J. Winiarski, and M. Samsel-Czekala // Acta Phys.Polonica A. – 2012. – Vol. **121**, No.4. – P. 820.
- Bendele M. Coexistence of Superconductivity and Magnetism in FeSe_{1-x} under Pressure / M. Bendele, A. Ichsanow, Yu. Pashkevich, L. Keller, Th. Strassle, A. Gusev, E. Pomjakushina, K. Conder, R. Khasanov, and H. Keller //Phys. Rev. B. 2012. Vol. 85, No. 6. P. 064517.
- Mizuguchi Y. FeTe as a candidate material for new iron-based superconductor / Y. Mizuguchi, F. Tomioka, S. Tsuda, T. Yamaguchi, and Y. Takano // Physica C. – 2009. – Vol. 469, No. 15-20. – P. 1027.
- 84. Li S. First-order magnetic and structural phase transitions in Fe_{1+y}Se_xTe_{1-x} / S. Li, C. de la Cruz, Q. Huang, Y. Chen, J.W. Lynn, J. Hu, Y.-L. Huang, F.-C. Hsu, K.-W. Yeh, M.-K. Wu, and P. Dai // Phys. Rev. B. 2009. Vol. 79, No.5. P. 054503.
- 85. Bao W. Tunable (δπ, δπ)-Type Antiferromagnetic Order in α-Fe(Te,Se) Superconductors / W. Bao, Y. Qiu, Q. Huang, M.A. Green, P. Zajdel, M.R. Fitzsimmons, M. Zhernenkov, S. Chang, M. Fang, B. Qian, E.K. Vehstedt, J. Yang, H.M. Pham, L. Spinu, and Z.Q. Mao // Phys. Rev. Lett. – 2009. – Vol. 102, No. 24. – P. 247001.
- 86. Ma F. First-Principles Calculations of the Electronic Structure of Tetragonal α-FeTe and α-FeSe Crystals: Evidence for a Bicollinear Antiferromagnetic Order / F. Ma, W. Ji, J. Hu, Z.-Y. Lu, and T. Xiang // Phys. Rev. Lett. – 2009. – Vol. **102**, No. 17. – P. 177003.

- 87. Han Y. Superconductivity in Iron Telluride Thin Films under Tensile Stress / Y. Han, W.Y. Li, L.X. Cao, X.Y. Wang, B. Xu, B.R. Zhao, Y.Q. Guo, and J.L. Yang // Phys. Rev. Lett. – 2010. – Vol. 104, No. 1. – P. 017003.
- 88. Okada H. Successive Phase Transitions under High Pressure in FeTe_{0.92} / H. Okada, H. Takahashi, Y. Mizuguchi, Y. Takano, and H. Takahashi // J.Phys. Soc. Japan. 2009. Vol. 78, No. 8. P. 083709.
- Панфилов А.С. Взаимосвязь сверхпроводимости и магнетизма в соединениях FeSe_{1-x}Te_x. Эффекты давления. / А.С. Панфилов, В.А. Пащенко, Г.Е. Гречнев, В.А. Десненко, А.В. Федорченко, А.Н. Блудов, С.Л. Гнатченко, Д.А. Чареев, Е.С. Митрофанова, А.Н. Васильев // ФНТ. 2014. Т. 40, № 7. С. 793 [Low Temp. Phys. 40, 615 (2014)].
- 90. Fedorchenko A.V. Pressure effects on the magnetic susceptibility of FeTe(x) (x ~ 1.0) / A.V. Fedorchenko, G.E. Grechnev, V.A. Desnenko, A.S. Panfilov, S.L. Gnatchenko, V. Tsurkan, J. Deisenhofer, A. Loidl, O.S. Volkova, and A.N. Vasiliev // J. Phys.: Condens. Matter. 2011. Vol. 23, No. 32. P. 325701.
- 91. Bendele M. Pressure-induced ferromagnetism in antiferromagnetic Fe_{1.03}Te / M. Bendele, A. Maisuradze, B. Roessli, S.N. Gvasaliya, E. Pomjakushina, S. Weyeneth, K. Conder, H. Keller, and R. Khasanov // Phys. Rev. B. 2013. Vol. 87, No. 6. P. 060409(R).
- 92. Bendele M. Pressure Effects in the Iron Chalcogenides / M. Bendele, E. Pomjakushina, K. Conder, R. Khasanov, and H. Keller // J. Supercond. Nov. Magn. 2014. Vol. 27, No. 4. P. 965.
- Johannes M.D. Microscopic origin of magnetism and magnetic interactions in ferropnictides / M.D. Johannes and I.I. Mazin // Phys. Rev. B. – 2009. – Vol. 79, No. 22. – P. 220510(R).
- 94. Han M.-J. Doping Driven (π, 0) Nesting and Magnetic Properties of Fe_{1+x}Te Superconductors / M.-J. Han and S.Y. Savrasov // Phys. Rev. Lett. 2009. Vol. 103, No. 6. P. 067001.

- 95. Nakayama K. Angle-resolved photoemission spectroscopy of the ironchalcogenide superconductor Fe_{1.03}Te_{0.7}Se_{0.3}: strong coupling behavior and the universality of interband scattering / K. Nakayama, T. Sato, P. Richard, T. Kawahara, Y. Sekiba, T. Qian, G.F. Chen, J.L. Luo, N.L. Wang, H. Ding, and T. Takahashi // Phys. Rev. Lett. – 2010. – Vol. **105**, No. 19. – P. 197001.
- 96. Wills J.M. Full-Potential Electronic Structure Method. Energy and Force Calculations with Density Functional and Dynamical Mean Field Theory. Springer Series in Solid-State Sciences / J.M. Wills, M. Alouani, P. Andersson, A. Delin, O. Eriksson, A. Grechnev – Berlin: Springer Verlag. – 2010. - Vol. 167. – p. 200.
- 97. http://fplmto-rspt.org/
- 98. Bradley C. The Mathematical Theory of Symmetry in Solids: Representation Theory for Point Groups and Space Groups / C. Bradley and A. Cracknell. - London : Oxford University Press, Ely House. – 1972. – 755.
- 99. Ding M.-C. Hidden (π,0) instability as an itinerant origin of bicollinear antiferromagnetism in Fe_{1+x}Te / M.-C. Ding, H.-Q. Lin, and Y.-Z. Zhang // Phys. Rev. B. – 2013. – Vol. 87, No. 6. – P. 125129.
- 100. Ciechan A. Magnetic phase transitions and superconductivity in strained FeTe / A. Ciechan, M.J. Winiarski, and M. Samsel-Czekala // J. Phys.: Condens. Matter – 2014. – Vol. 26, No. 2. – P. 025702.
- 101. Martinelli A. From antiferromagnetism to superconductivity in Fe_{1+y}Te_{1-x}Se_x (0≤x≤0.20): Neutron powder diffraction analysis / A. Martinelli, A. Palenzona, M. Tropeano, C. Ferdeghini, M. Putti, M.R. Cimberle, T.D. Nguyen, M. Affronte, and C. Ritter // Phys. Rev. B. 2010. Vol. 81, No. 3. P. 094115.
- 102. Bud'ko S.L. Anisotropic thermal expansion of Fe_{1.06}Te and FeTe_{0.5}Se_{0.5} single crystals / S.L. Bud'ko, P.C. Canfield, A.S. Sefat, B.C. Sales, M.A. McGuire, and D. Mandrus // Phys. Rev. B. 2009. Vol. **80**, No. 13. P. 134523.

- 103. Chen G.F. Electronic properties of single-crystalline Fe1.05Te and Fe1.03Se0.30Te0.70 / G.F. Chen, Z.G. Chen, J. Dong, W.Z. Hu, G. Li, X.D. Zhang, P. Zheng, J.L. Luo, and N.L. Wang // Phys. Rev. B. 2009. Vol. 79, No. 14. P. 140509(R).
- 104. Liu Y. Doping evolution of the magnetic susceptibility and transport properties of $Fe_{1+\delta}Te_{1-x}Se_x$ single crystals / Y. Liu, R.K. Kremer, and C.T. Lin // Supercond. Sci. Technol. 2011. Vol. **24**, No. 3. P. 035012.
- 105. Kren E. Antiferromagnetic structure of FeGe₂ / E. Kren, and P. Szabo // Phys. Lett. 1964. Vol. 11, No. 1. P. 215.
- 106. Satya M.N.S Magnetic structures in the iron-germanium system / Begum
 R.J., Somanathan C.S., and Murphy M.R.L.N. // Solid State Commun. –
 1965. Vol. 3. P.113
- 107. Forsyth J.B. The magnetic structure and hyperfine field of FeGe2 / Forsyth J.B., Johnson C.E., and Brown P.J. // Phil. Mag. 1964. Vol. 10. P. 713-21
- 108. Corliss L.M. Magnetic structure and critical properties of FeGe2 / L.M. Corliss, J.M. Hastings, W. Kunnmann, R. Thomas, J. Zhuang, R. Butera, and D. Mukamel // Phys. Rev. B. 1985. Vol.**31.** P.4337
- 109. Verkin B.I., Pluzhnikov V.B., Svechkarev I.V., Fomenko Yu. N, Geld
 P.V., and Krenthis R.P. // Inst. Phys. Conf. Ser., 1978. Vol. 39. P. 617.
- 110. Svechkarev I.V. Uniaxial stress dependence of the Fermi surface of antiferromagnetic FeGe₂ / I.V. Svechkarev, Fawcett E., Holroyd F.W. FeGe2
 // Solid State Commun. 1980. Vol. 35, No. 3. P. 297.
- 111. William A. Handbook of Carbon, Graphite, Diamond, and Fullerenes: Properties, Processing, and Applications / A. William ed. by Hugh O. Pierson // ser. Materials Science and Process Technology. - 1995.
- 112. Dresselhaus M.S. Intercalation compounds of graphite / M.S. Dresselhaus and G. Dresselhaus // Adv. Phys. 1981. Vol. **30**, No. 2. P. 139.
- 113. Pati S.K. Graphene and its fascinating attributes / S.K. Pati, T. Enoki,
 C.N.R. Rao. Singapore: World Scientific Publishing. 2011. 287.

- 114. Katsnelson M.I. Graphene: Carbon in Two Dimensions / M.I. Katsnelson. -Cambridge University Press: Cambridge, N.Y. 2012.
- 115. Carbon-Based Magnetism: An Overview of Metal Free Carbon-Based Compounds and Materials / edited by T. Makarova and F. Palacio // Amsterdam: Elsevier. – 2005. – P. 35.
- 116. Sielemann R. Magnetism at Single Isolated Iron Atoms Implanted in Graphite / R. Sielemann, Y. Kobayashi, Y. Yoshida, H. P. Gunnlaugsson, and G. Weyer // Phys. Rev. Lett. – 2008. – Vol. 101., No. 13. – P. 137206.
- 117. Singh R. First-principles investigation into structural and magnetic properties of binary graphite 3d-transition metal intercalated compounds (XC₆; X = Cr, Mn, Fe) / R. Singh and P. Prakash // Carbon. 2010. Vol. 48, No. 5. P. 1341.
- 118. Grechnev G.E. Electronic structure and optical spectra of novel rechargeable lithium batteries / G.E. Grechnev, R. Ahuja, J. Guo, and O. Eriksson // Proceedings SPIE. – 2004. – Vol. 35. – P. 5507.
- 119. Hannay N. B. Superconductivity in Graphitic Compounds / N. B. Hannay,
 T. H. Geballe, B. T. Matthias, K. Andres, P. Schmidt, and D. MacNair //
 Phys. Rev. Lett. 1965. Vol. 14, No. 7. P. 225.
- 120. Weller T.E. Superconductivity in the intercalated graphite compounds C₆Yb and C₆Ca / T.E. Weller, M.Ellerby, S.S. Saxena, R.P. Smith, N.T. Skipper // Nat.Phys. – 2005 - Vol. 1, No. 39-41 – P. 39.
- 121. Emery N. Structural study and crystal chemistry of the first stage calcium graphite intercalation compound / N. Emery, C. Herold, and P. Lagrange // J. Solid State Chem. – 2005. – Vol. 178., No. 9. - P. 2947.

ДОДАТОК А

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

НАУКОВІ ПРАЦІ В ЯКИХ ОПУБЛІКОВАНІ ОСНОВНІ НАУКОВІ РЕЗУЛЬТАТИ ДИСЕРТАЦІЇ

- Logosha A.V. Features of electronic structure of layered superconductors RNi₂B₂C, RFe₄Al₈ and FeSe / A.V. Logosha, G.E. Grechnev, A.A. Lyogenkaya, A.S. Panfilov // ΦΗΤ. – 2014. – Vol. 40, No. 4. – P. 405 [Low Temp. Phys. 40, 311 (2014)].
- Г.Е. Гречнев Эффект де Гааза–ван Альфена в зонном антиферромагнетике FeGe₂: 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, № 3. – С. 492.
- Grechnev G.E. Electronic structure and properties of novel layered superconductors / G.E. Grechnev, A.V. Logosha, A.A. Lyogenkaya, A.G. Grechnev, A.V. Fedorchenko // УΦЖ. – 2014. – Vol. 59, No. 6. – P. 284.
- Grechnev G.E. 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 // ΦΗΤ. – 2014. – Vol. 40, No. 4. – P. 580.
- Grechnev G. E. 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 and O. Eriksson // J. of Phys. Cond. Mat. 2014. Vol. 26, No. 43. P. 436003.
- 23. Grechnev G.E. 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, No. 12. P. 990.

- 24. Grechnev G.E. Features of the electronic structure of the ternary superconductors RRh₄B₄ (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, No. 1. P. 26.
- 25. 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.
- 26. Electronic Structure and Magnetic Properties of FeGe₂ / 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.
- 27. 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.
- 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: book of abstr.-Ukraine, Gaspra, Crimea. - 2013. - P. 62.
- Electronic Structure and Magnetic Properties of Layered Superconductors *R*Ni₂B₂C, *R*Fe₄Al₈, 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: книжка тезисів. - Україна, Харків. - 2013. – С. 35.
- 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: book of abstr.-Ukraine, Kharkiv. - 2014. - P. 55

- 31. Electronic structure and itinerant antiferromagnetism of FeGe₂ / A.V. Logosha, A.A. Lyogenkaya, G.E. Grechnev // VI International Conference for Young Scientists "Low Temperature Physics", June 2-5 2015: book of abstr. Ukraine, Kharkiv. 2015. P. 41.
- 32. Electronic structure and magnetic properties of FeTe, BiFeO₃, SrFe₁₂O₁₉ and SrCoTiFe₁₀O₁₉ 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 2015: book of abstr.- Ukraine, Mukachevo. 2015. P. 104.
- 33. 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: книжка тезисів. Україна, Харків. 2015. С. 72.
- 34. Electronic Structure and Magnetic Properties of BiFeO₃, SrFe₁₂O₁₉ and SrCoTiFe₁₀O₁₉ 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: book of abstr. Ukraine, Kharkiv. 2016. P. 84.

ВІДОМОСТІ ПРО АПРОБАЦІЮ РЕЗУЛЬТАТІВ

- 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, АР Крим, 2013);
- "International Conference of Functional Materials ICFM-2013" (Україна, Ялта, АР Крим, 2013);
- XI Міжнародня наукова конференція "Фізичні явища в твердих тілах" (Україна, Харків, 2013);
- V International Conferences for young Scientists "LOW TEMPERATURE PHYSICS" (Україна, Харків, 2014).
- XXII International School-Seminar of Galyna Puchkovska "SPECTROSCOPY OF MOLECULES AND CRYSTALS" (Україна, Мукачево, 2015);
- VI International Conferences for young Scientists "LOW TEMPERATURE PHYSICS" (Україна, Харків, 2015).
- XII Міжнародна наукова конференція "Фізичні явища в твердих тілах" (Україна, Харків, 2015);
- VII International Conferences for young Scientists "LOW TEMPERATURE PHYSICS" (Україна, Харків, 2016).