Письма в ЖЭТФ, том 116, вып. 12, с. 843 – 845

Расчет в рамках классической теории функционала плотности колебательных свойств и теплоемкости кристаллической решетки квазиодномерного антиферромагнетика $KFeSe_2$

М. Д. Кузнецов, А. Г. Киямов[1], *Д. А. Таюрский*

Институт физики, Казанский федеральный университет, 420008 Казань, Россия

Поступила в редакцию 24 октября 2022 г.
После переработки 24 октября 2022 г.
Принята к публикации 2 ноября 2022 г.

Мы выполнили *ab-initio* расчеты колебательных свойств соединения $KFeSe_2$ с использованием теории функционала плотности. Общая и поэлементная плотности фононных состояний (PDOS) были рассчитаны в рамках гармонического приближения. Мы использовали фононную плотность состояний для расчета вклада решетки в удельную теплоемкость. Рассчитанная фононная плотность состояний показывает многочисленные высокочастотные колебательные моды атомов Fe и Se, что сильно ограничивает применение модели Дебая для анализа термодинамических свойств $KFeSe_2$. Результаты настоящей работы могут быть использованы при дальнейшей оценке магнитной теплоемкости $KFeSe_2$.

DOI: 10.31857/S1234567822240041, EDN: ndyqae

Квазиодномерные халькогениды железа $AFeX_2$ (A = K, Rb; X = S, Se) недавно начали привлекать некоторое внимание из-за их широкого спектра возможных применений. Недавние исследования показали, что антиферромагнитным состоянием можно эффективно управлять с помощью поля спин-орбитального момента Нееля (NSOT) [1–4]. Показано, что ограничивающим фактором для скорости изменения состояния и, следовательно, рабочей частоты является скорость магнона в антиферромагнитном кристалле [5]. Это новое открытие предполагает, что $AFeS_2$ являются перспективными соединениями для этой цели из-за их высоких магнонных скоростей, так $KFeS_2$ имеет скорость магнонов 90 км/с с частотами до 10 ТГц [6], в то время как другие известные антиферромагнетики имеют значения в диапазоне 10–40 км/с. Другая работа предполагает, что легированные халькогениды железа $AFeX_2$ являются перспективным кандидатом на высокотемпературную сверхпроводимость [7].

Соединения $AFeX_2$ (A = K, Rb; X = S, Se) кристаллизуются в моноклинную структуру рис. 1 с пространственной группой C2/c [8]. Основой кристаллической структуры является цепочка тетраэдров [FeX4] с общей гранью и выстроенных вдоль кристаллографической оси c [8]. Между такими цепочками располагаются ионы щелочного металла, образуя трехмерную структуру. Цепочки ионов железа характеризуются расстоянием Fe-Fe (2.815 Å) [8], ненамного превышающим расстояние Fe-Fe для металлического железа (2.48 Å). Предыдущие эксперименты по нейтронной дифракции на порошковых образцах [8] показали, что $KFeSe_2$ представляет собой трехмерный антиферромагнетик с $T_N = 310$ K и магнитным моментом на ионах Fe $3\,\mu_B$.

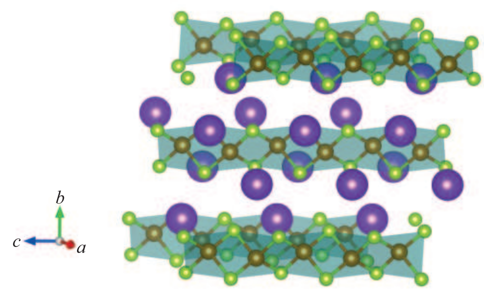

Рис. 1. (Цветной онлайн) Кристаллическая структура $KFeSe_2$. Тетраэдры $FeSe_4$ выделены прозрачным зеленым цветом, ионы Fe – оранжевые сферы в центрах тетраэдров, а ионы Se – зеленые сферы в вершинах. Большие фиолетовые сферы соответствуют ионам K

Как было показано в нашей предыдущей работе [9], чтобы корректно описать основное состояние кристалла $KFeS_2$ в рамках теории функционала плотности, необходимо использовать приближение DFT + U. Сильно делокализованные состояния $3d$-электронов ионов железа не могут быть удовлетворительно описаны обобщенным градиентным

[1]e-mail: AiratPhD@Gmail.com

приближением (GGA), и необходимо ввести поправку, подобную модели Хаббарда, чтобы явным образом учитывать обменно-корреляционное взаимодействие для данных электронов. В работе [10] для $KFeS_2$ мы использовали вращательно-инвариантный подход LSDA + U [11] с параметрами $U = 1.5$ эВ и $J = 2$ эВ, где U – кулоновское отталкивание электронов на одном узле, а J – обменное взаимодействие. Значения этих параметров были апробированы на электронной структуре, магнитной подсистеме и фононном спектре кристалла $KFeS_2$. Из-за отсутствия экспериментальных данных, необходимых для выбора параметров U и J для $KFeSe_2$, мы будем использовать стандартную теорию функционала плотности в качестве первого приближения к проблеме колебательных свойств $KFeSe_2$. Расчеты проводились в VASP [12–15], входящем в состав программного пакета MedeA. В качестве функционала для обменно-корреляционной энергии был использован GGA-PBAsol [16]. Предельная энергия в разложении по базису плоских волн была установлена равной 500 эВ. Интегрирование по зоне Бриллюэна было выполнено на сетке Монкхорста–Пака $7\times3\times5$, что соответствует фактическому расстоянию $0.178 \times 0.182 \times \times 0.191$ на Å. Оптимизированная структура кристалла была получена после нескольких стадий полной релаксации, которая включает релаксацию положения атомов, формы ячейки и размера ячейки. Полностью оптимизированная равновесная структура была использована для расчета фононной плотности состояний. Фононная плотность состояний была получена с использованием модуля Phonon, включенного в программный пакет MedeA, который реализует прямой подход гармонического приближения [17]. Расчеты проводились для антиферромагнитного состояния кристалла.

Фононные плотности состояний, полная и поэлементные, были рассчитаны в рамках теории функционала плотности с параметрами, описанными выше и представлены на рис. 2. Каждая колебательная мода является одновременно Раман и инфракрасно активной и принадлежит к одному из двух неприводимых представлений точечной группы симметрии C2, соответствующей структуре $KFeSe_2$. Фононную плотность состояний можно разделить на две отдельные области: низкочастотную и высокочастотную. Низкочастотная область располагается примерно до 4 ТГц, она демонстрирует частотную зависимость, подобную дебаевской (примерно до 3 ТГц), и доминирующий вклад в эту область дают атомы K и Se. Высокочастотная область демонстрирует значительную фононную плотность состояний и состоит

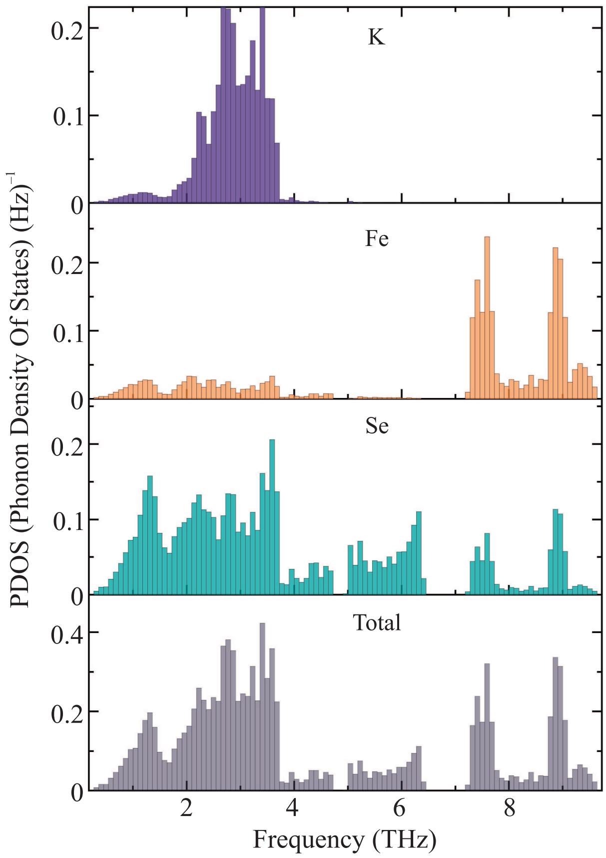

Рис. 2. (Цветной онлайн) Рассчитанная фононная плотность состояний кристалла $KFeSe_2$: поэлементная (атомы K, Fe и Se снизу вверх) и полная (внизу)

только из колебательных мод атомов Fe и Se. Из-за большого количества высокочастотных колебательных мод модель Дебая не может быть применена для точного анализа колебательных свойств системы, таких как удельная теплоемкость решетки или среднеквадратичное смещение атомов.

Фононная плотность состояний позволяет непосредственно рассчитать вклад решетки в удельную теплоемкость с использованием квазигармонического приближения. Теплоемкость решетки определяется следующим образом:

$$C(T) = \\ = Dk_B \int_0^\infty g(\omega) \left(\frac{\hbar\omega}{2k_BT}\right)^2 \frac{\exp(\hbar\omega/k_BT)}{[\exp(\hbar\omega/k_BT) - 1]^2} d\omega,$$

где D – число степеней свободы в элементарной ячейке; $g(\omega)$ – общая плотность фононных состояний (рис. 2, внизу), $\hbar$ и k_B – константы Планка и Больцмана соответственно; а T – это температура.

Рассчитанный вклад решетки в удельную теплоемкость представлен на рис. 3. Решеточная

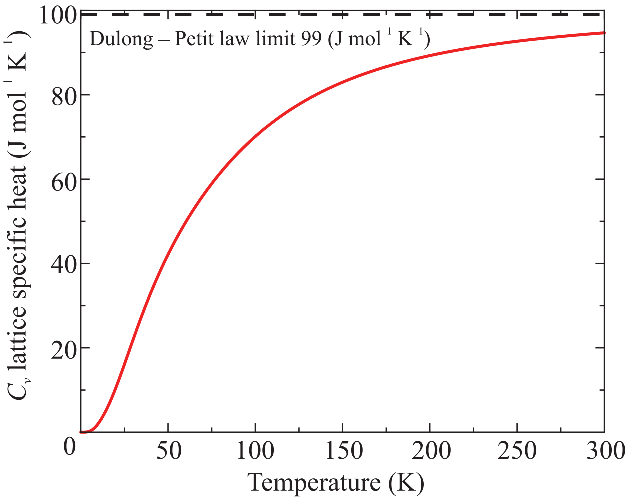

Рис. 3. (Цветной онлайн) Температурная зависимость вклада решетки в удельную теплоемкость кристалла $KFeSe_2$

теплоемкость достигает значения 96 Дж K^{-1} моль$^{-1}$ при температуре 300 K и не превышает предела, определяемого законом Дюлонга–Пти (около 99 Дж K^{-1} моль$^{-1}$).

Подводя итог, можно сказать, что фононная плотность состояний была рассчитана с использованием теории функционала плотности и гармонического приближения. Вклад решетки в удельную теплоемкость был рассчитан с использованием фононной плотности состояний. Удельная теплоемкость решетки может быть использована в будущем для детального анализа магнитных свойств $KFeSe_2$, таких как удельная теплоемкость и энтропия магнитной подсистемы. Следует отметить, что рассматриваемая система не может быть достоверно описана в рамках стандартного подхода теории функционала плотности, отличного от DFT + U, и необходимо вводить поправки, подобные модели Хаббарда, в функционал энергии системы. Таким образом, в случае магнитоупорядоченных соединений правильный выбор параметра Хаббарда необходим для корректного описания основного магнитного состояния и значений магнитных моментов в [9].

Мы благодарим доктора Юрия Лысогорского (Рурский университет Бохума, Бохум, Германия) и проф. Ленара Тагирова (Физико-технический институт им. Завойского, Казань, Россия) за плодотворные дискуссии.

Эта статья была поддержана Программой стратегического академического лидерства Казанского федерального университета (ПРИОРИТЕТ-2030).

1. J. Zelezny, H. Gao, K. Vyborny, J. Zemen, J. Masek, A. Manchon, J. Wunderlich, J. Sinova, and T. Jungwirth, Phys. Rev. Lett. **113**, 157201 (2014).
2. T. Jungwirth, X. Marti, P. Wadley, and J. Wunderlich, Nat. Nanotechnol. **11**, 231 (2016).
3. P. Wadley, B. Howells, J. Železný et al. (Collaboration), Science **351**, 587 (2016).
4. C. Marrows, Science **351**, 558 (2016).
5. O. Gomonay, T. Jungwirth, and J. Sinova, Phys. Rev. Lett. **117**, 017202 (2016).
6. D. Welz, M. Kohgi, Y. Endoh, M. Nishi, and M. Arai, Phys. Rev. B **45**, 12319 (1992).
7. X. Zhao, F. Ma, Z.-Y. Lu, and T. Xiang, Phys. Rev. B **101**, 184504 (2020).
8. W. Bronger, A. Kyas, and P. Müller, J. Solid State Chem **70**, 262 (1987).
9. A. G. Kiiamov, M. D. Kuznetsov, R. G. Batulin, and D. A. Tayurskii, JETP Lett. **115**, 98 (2022).
10. A. G. Kiiamov, M. D. Kuznetsov, D. Croitori, I. Filippova, V. Tsurkan, H.-A. Krug von Nidda, Z. Seidov, F. Mayr, S. Widmann, F. G. Vagizov, D. A. Tayurskii, and L. R. Tagirov, Molecules **27**, 2663 (2022).
11. V. I. Anisimov, F. Aryasetiawan, and A. I. Lichtenstein, J. Phys. Condens. Matter **9**, 767 (1997).
12. G. Kresse and J. Hafner, Phys. Rev. B **47**, 558 (1993).
13. G. Kresse and J. Hafner, Phys. Rev. B **49**, 14251 (1994).
14. G. Kresse and J. Furthmuller, Phys. Rev. B **54**, 11169 (1996).
15. G. Kresse and J. Furthmuller, Comput. Mater. Sci. **6**, 15 (1996).
16. J. P. Perdew, A. Ruzsinszky, G. I. Csonka, O. A. Vydrov, G. E. Scuseria, L. A. Constantin, X. Zhou, and K. Burke, Phys. Rev. Lett. **100**, 136406 (2008).
17. K. Parlinski, Z. Li, and Y. Kawazoe, Phys. Rev. Lett. **78**, 4063 (1997).