Письма в ЖЭТФ, том 118, вып. 5, с. 323 – 329

Магнитная структура и механизм спин-кроссовера в людвигите Co_3BO_5

Н. Г. Замкова[+1)], *В. С. Жандун*[+], *С. Г. Овчинников*[+*]

[+]*Институт физики имени Киренского "Федеральный исследовательский центр "Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук", 660036 Красноярск, Россия*

[*]*Сибирский федеральный университет, 660041 Красноярск, Россия*

Поступила в редакцию 19 июля 2023 г.
После переработки 19 июля 2023 г.
Принята к публикации 25 июля 2023 г.

На основании DFT расчета с потенциалами SCAN предлагается механизм спин-кроссовера в людвигите Co_3BO_5. В рамках метода Монте-Карло показана роль отдельных обменных взаимодействий в установлении дальнего магнитного порядка.

DOI: 10.31857/S1234567823170032, EDN: jzjain

1. Введение. Оксибораты со структурой людвигита с общей формулой $M^{2+}M^{3+}O_2BO_3$ обладают большим разнообразием электронных и магнитных свойств в зависимости от состава. В соединениях со структурой людвигита можно обнаружить ряд интересных особенностей: низкоразмерные магнитные единицы (триады и слои), сосуществование нескольких магнитных подрешеток, сосуществование парамагнетизма и магнитного порядка, наличие в химическом составе различных комбинаций переходных металлов со смешанной валентностью и их неслучайным распределением по разным кристаллографическим позициям. В структуру людвигита могут входить различные элементы M^{2+} и $M3^{+}$, но на сегодняшний день экспериментально известны только два гомометаллических людвигита с атомами переходных металлов: Fe_3BO_5 и Co_3BO_5 [1–5]. Несмотря на подобные кристаллические структуры, эти два соединения имеют кардинально различные физические свойства. Так, Fe_3BO_5 при комнатной температуре испытывает структурный переход с удвоением параметра ячейки вдоль оси c,а затем два магнитных перехода при $T_{N1} = 112$ K и $T_{N2} = 70$ K, соответствующие независимому упорядочению различных магнитных подрешеток [1, 2]. Наоборот, Co_3BO_5 структурно стабилен и испытывает один магнитный переход при температуре ~ 42 K [3, 4]. В [2] предполагается, что структурный переход в Fe_3BO_5 обусловлен димеризацией катионов железа в одной из триад и образованием волн зарядовой плотности. В людвигите Co_3BO_5 ситуация другая: чтобы избежать структурных искажений трехвалентный атом кобальта Co^{3+} переходит в низкоспиновое состояние. Таким образом,одним из основных отличий людвигитов Fe_3BO_5 и Co_3BO_5 является существование в Co_3BO_5 спин-кроссовера [3, 4]. Оба соединения подробно исследованы как экспериментально, так и теоретически, в том числе и из первых принципов [5–8]. Однако, в расчетных работах основное внимание уделяется магнитной структуре данных людвигитов, тогда как механизм спинкроссовера в Co_3BO_5 остается неясным. Целью настоящей работы является *ab initio* исследование обменных взаимодействий и механизма спин-кроссовера в Co_3BO_5. Обычно спиновый кроссовер описывают как пересечение термов двух локализованных спинов, здесь же мы показываем механизм кроссовера на зонном языке.

2. Детали расчета. Расчеты проводились в пакете Vienna Ab initio Simulation Package (VASP) [9, 10] с использованием псевдопотенциалов PAW-PBE [11, 12]. Конфигурация валентных электронов для ионов Co, B и O бралась: $3d^7 4s^2$, $2s^2 2p^1$, $2s^2 2p^4$, соответственно. Обменно-корреляционный функционал учитывался с использованием приближения обобщенного градиента (GGA). Число плоских волн было ограничено энергией 520 эВ. При оптимизации кристаллических структур использовалась сетка $4 \times 2 \times 11$ Монкхорста–Пака [13]. Параметры и координаты атомов оптимизировались до тех пор, пока силы на ионах не стали меньше 1 мэВ/A. Теоретико-групповой анализ магнитных структур выполнен в пакете FullProf (BASIREPS) [14] для волновых векторов $\mathbf{k} = (0, 0, 0)$ и $\mathbf{k} = (0, 0, 0.5)$. GGA + U расчеты выполнены в рамках схемы Дударева [15].

[1)]e-mail:ngzamkova@gmail.com

3. Магнитная структура. Структуру людвигита с пр. гр. Pbam (# 55) принято представлять в виде лестничной структуры. В структуре людвигита атомы переходного металла занимают четыре неэквивалентных позиции: $2a$, $2d$, $4g$ и $4h$. Атомы на позициях $2a$ и $4g$ образуют одну трехступенчатую лестницу или триаду (3-1-3), атомы на позициях $2d$ и $4h$ – вторую триаду (4-2-4) (рис. 1). В людвигите

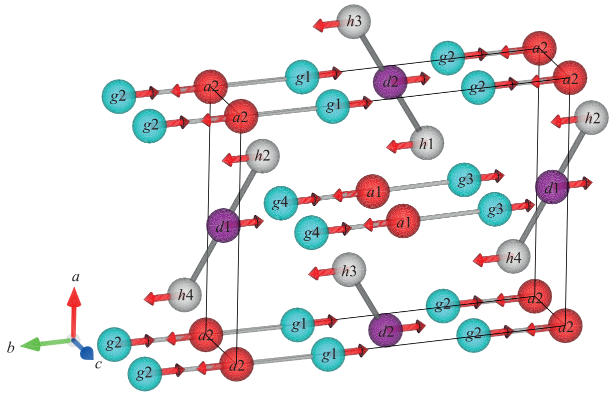


Рис. 1. (Цветной онлайн) Магнитная структура людвигита Co_3BO_5. Показаны только атомы кобальта

Co_3BO_5 триада 3-1-3 занята двухвалентными атомами кобальта Co^{2+}, триада же 4-2-4 занята как двухвалентными Co^{2+} на позициях $2d$, так и трехвалентными Co^{3+} на позициях $4h$. Все атомы кобальта расположены в сильно искаженных кислородных октаэдрах.

Как показано в [3, 4], Co_3BO_5 испытывает магнитный переход в полностью упорядоченное состояние при $T_N = 42$ K, при этом трехвалентные атомы кобальта на позициях $4h$ находятся в низкоспиновом состоянии (LS). При высоких температурах $T > 500$ K эти атомы переходят в высокоспиновое состояние (HS). Магнитная структура (рис. 1) людвигита Co_3BO_5 определена в работах [3, 4]. Экспериментальная магнитная структура является коллинеарной и, согласно теоретико-групповому анализу, проведенному в [3, 5], описывается одним неприводимым представлением (НП) для всех магнитных подрешеток $\tau5(y)$ с собственным вектором

$$\begin{array}{cccccc} & 2a & 2d & 4g & 4h & \\ \mathrm{LS} & -- & ++ & ++++ & 0000 & . \\ \mathrm{HS} & -- & ++ & ++++ & ---- & \end{array}$$

Для определения основного магнитного состояния в людвигите Co_3BO_5 были рассчитаны полные энергии ряда коллинеарных и неколлинеарных магнитных конфигураций, построенным согласно НП пр. гр. Pbam при $k = 0$ и $k = (0, 0, 0.5)$ и пр. гр. Pbnm при $k = 0$ (табл. 1). В частности, были рассмотрены магнитные конфигурации, упоминающиеся в литературе для соединений со структурой людвигита [1, 3–7, 16]. Расчет полных энергий для всех магнитных конфигураций был проведен в приближении GGA + U с $U = 4$ эВ для атомов кобальта. При данном значении параметра U наиболее энергетически выгодной оказывается экспериментально установленная магнитная конфигурация [3, 4], но с ионом Co^{3+} на позиции $4g$ в HS состоянии (рис. 1).

Таблица 1. Разложение магнитного представления пр. гр. Pbam по НП при $k = 0$ и $k = (0, 0, 0.5)$ и пр. гр. Pbnm при $k = 0$

	Pbam, $k = 0$
$2a$, $2d$	$\tau1 + \tau3 + 2\tau5 + 2\tau7$
$4g$, $4h$	$\tau1 + 2\tau2 + \tau3 + 2\tau4 + 2\tau5 + \tau6 + 2\tau7 + \tau8$
	Pbam, $k = (0, 0, 0.5)$
$2a$	$\tau1 + \tau3 + 2\tau5 + 2\tau7$
$2d$	$\tau2 + tau4 + 2\tau6 + 2\tau8$
$4g$	$\tau1 + 2\tau2 + \tau3 + 2\tau4 + 2\tau5 + \tau6 + 2\tau7 + \tau8$
$4h$	$2\tau1 + \tau2 + 2\tau3 + \tau4 + \tau5 + 2\tau6 + \tau7 + 2\tau8$
	Pbnm $k = 0$
$4a$	$3\tau1 + 3\tau3 + 3\tau5 + 3\tau7$
$4c$	$\tau1 + 2\tau2 + 2\tau3 + \tau4 + \tau5 + 2\tau6 + 2\tau7 + \tau8$
$8d$	$3\tau1 + 3\tau2 + 3\tau3 + 3\tau4 + 3\tau5 + 3\tau6 + 37tau7 + 3\tau8$

В обоих типах триад 3-1-3 и 4-2-4 упорядочение атомов антиферромагнитное, тогда как вдоль оси с упорядочение триад ферромагнитное. Однако, в приближении GGA + U не удается однозначно определить энергетическую выгодность HS или LS конфигураций, которая во многом зависит от значения параметра U.

Чтобы избежать подобной неоднозначности в определении основного состояния, был проведен расчет полной энергии данной магнитной конфигурации с атомом Co^{3+} в HS и LS состояниях в более строгом приближении с потенциалами SCAN [17]. При расчете энергий проводилась полная релаксация структуры, как по параметрам элементарной ячейки, так и по координатам атомов. Результаты расчета вместе с экспериментальными данными приведены в табл. 2. Как видно, расчет SCAN устанавливает, что наиболее энергетически выгодной при низких температурах действительно является магнитная кофигурация с Co^{3+} в LS состоянии.

Что же касается высокотемпературной фазы,то согласно работе [4], переход трехвалентных атомов Co^{3+} в HS состояние при высокой температуре $T > 500$ K сопровождается увеличением объема элемен-

Таблица 2. Экспериментальные и рассчитанные с испольльзованием потенциалов SCAN параметры решетки (a, b, c), объем элементарной ячейки V и магнитные моменты ионов кобальта на позициях $2a$ (M1), $2d$ (M2), $4g$ (M3) и $4h$ (M4) в HS и LS конфигурациях. В последних двух строках приведены энергии (E) LS состояния относительно HS состояния и величина энергетической щели (E_g)

	Эксперимент [3, 4]		SCAN			
			Низкотемпературная фаза		Высокотемпературная фаза	
	HS (700K)	LS (2K)	HS	LS	HS	LS
a, Å	9.27	9.32	9.16	9.28	9.26	
b, Å	12.25	11.95	12.14	11.88	12.26	
c, Å	3.05	2.96	3.00	2.95	3.12	
V, Å^3	346.35	329.67	334.26	337.52	357.94	
M1, μ_B		3.4	2.46	2.62	2.56	2.62
M2, μ_B		−3.06	−2.68	−2.60	−2.68	−2.65
M3, μ_B		−3.38	−2.85	−2.63	−2.9	−2.71
M4, μ_B		0.11	2.32	−0.07	2.38	0.15
E, эВ			0.0	−2.1973	0.0	0.4421
E_g, эВ		1.7	0.0	0.4	0.0	0.0

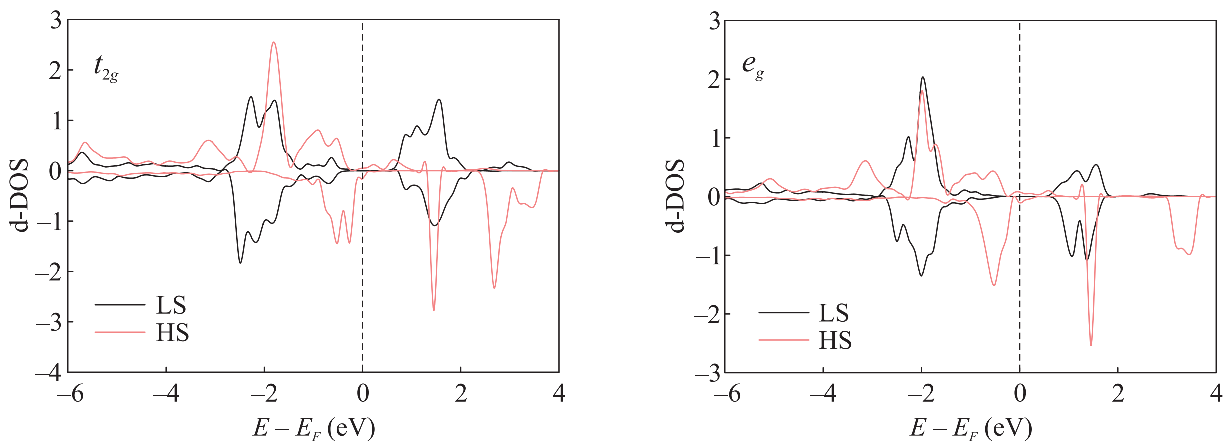


Рис. 2. (Цветной онлайн) Плотность состояний t_{2g} и e_g электронов людвигита Co_3BO_5 в HS (светло-коричневая линия) и LS (черная линия) состояниях

тарной ячейки на $\sim 5\,\%$. Однако, в нашем расчете после полной оптимизации структуры с атомом Co^{3+} в HS состоянии объем элементарной ячейки практически не изменился. Это связано с тем, что высокотемпературная фаза не является равновесной структурой при нулевой температуре. Поэтому для имитации теплового расширения решетки в высокотемпературной фазе при расчете полных энергий для HS и LS состояний Co^{3+} была использована элементарная ячейка, полученная при приложении гидростатического давлении $P = -10$ ГПа. При этом объем элементарной ячейки увеличивается на $5.7\,\%$ по сравнению с объемом ячейки в основном LS состоянии. Как видно (последние два столбца в табл. 2), при таком увеличении объема переход атома Co^{3+} в HS состояние становится энергетически выгодным, что согласуется с экспериментом [3, 4].

4. Спин-кроссовер. На рисунке 2 приведены плотности состояний (DOS) d-электронов Co^{3+} на позиции $4h$ в HS и LS состояниях. Как хорошо известно, спиновое состояние $d6$ ионов переходного металла, в октаэдрическом окружении определяется конкуренцией между внутриатомным обменом и энергией кристаллического поля. Обменная энергия благоприятствует HS состоянию с конфигурацией ($t_{2g}^4 e_g^2$), в то время как кристаллическое поле благоприятствует LS состоянию ($t_{2g}^6 e_g^0$). Однако, DOS d-электронов Co^{3+} не содержит ярких пиков, которые можно было бы интерпретировать как расщепление d-уровней в октаэдрическом кристаллическом поле (рис. 2). Это обусловлено тем, что кислородные октаэдры в структуре людвигита искажены, вследствии чего атомы кобальта находятся в кристаллическом поле более низкой симметрии (триклинной) и меха-

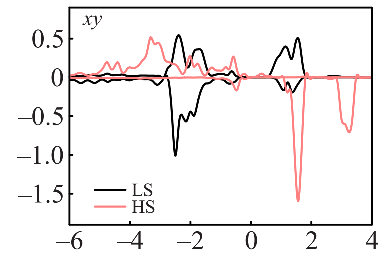
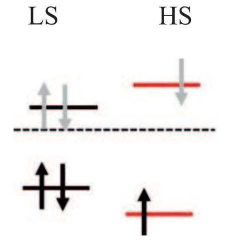
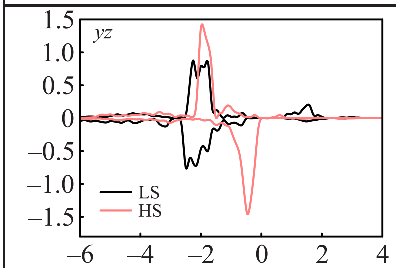
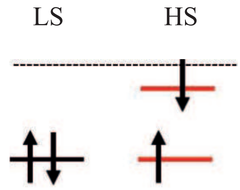
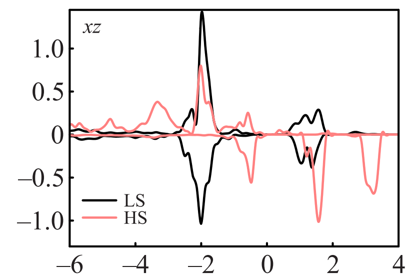
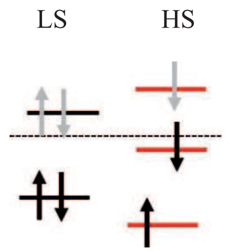
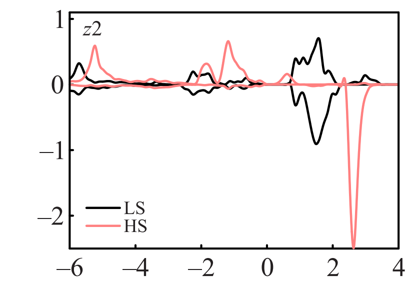
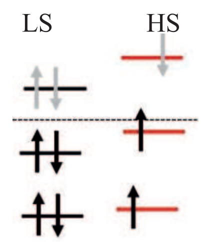
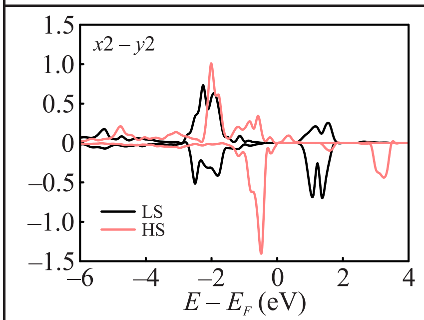
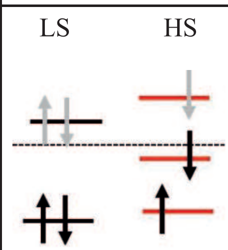
		LS: $n_\uparrow = 0.55$, $n_\downarrow = 0.81$, $S^z = -0.26$ HS: $n_\uparrow = 0.88$, $n_\downarrow = 0.11$, $S^z = 0.77$
		LS: $n_\uparrow = 0.77$, $n_\downarrow = 0.87$, $S^z = -0.1$ HS: $n_\uparrow = 0.86$, $n_\downarrow = 0.86$, $S^z = 0.0$
		LS: $n_\uparrow = 0.39$, $n_\downarrow = 0.32$, $S^z = 0.07$ HS: $n_\uparrow = 0.85$, $n_\downarrow = 0.14$, $S^z = 0.71$
		LS: $n_\uparrow = 0.7$, $n_\downarrow = 0.7$, $S^z = 0.0$ HS: $n_\uparrow = 0.88$, $n_\downarrow = 0.23$, $S^z = 0.65$
		LS: $n_\uparrow = 0.73$, $n_\downarrow = 0.52$, $S^z = 0.21$ HS: $n_\uparrow = 0.88$, $n_\downarrow = 0.66$, $S^z = 0.22$

Таблица 3. Плотность состояний d-электронов различной симметрии (первый столбец) и схематическое расположение уровней для электронов со спином вверх и вниз (второй столбец) в HS (светло-коричневая линия) и LS (черная линия) состояниях. В последнем столбце приведены числа заполнения соответствующих энергетических зон

низм перехода из LS состояния в HS более сложен. d-электроны Co^{3+} образуют энергетические зоны шириной ~ 4–6 эВ, при этом DOS содержит хорошо выраженные пики вблизи энергии Ферми. При переходе из LS в HS состояние увеличивается расщепление между состояниями электронов со спином вверх и спином вниз как для t_{2g}-электронов, так и для e_g-электронов. В HS состоянии пики, соответствующие

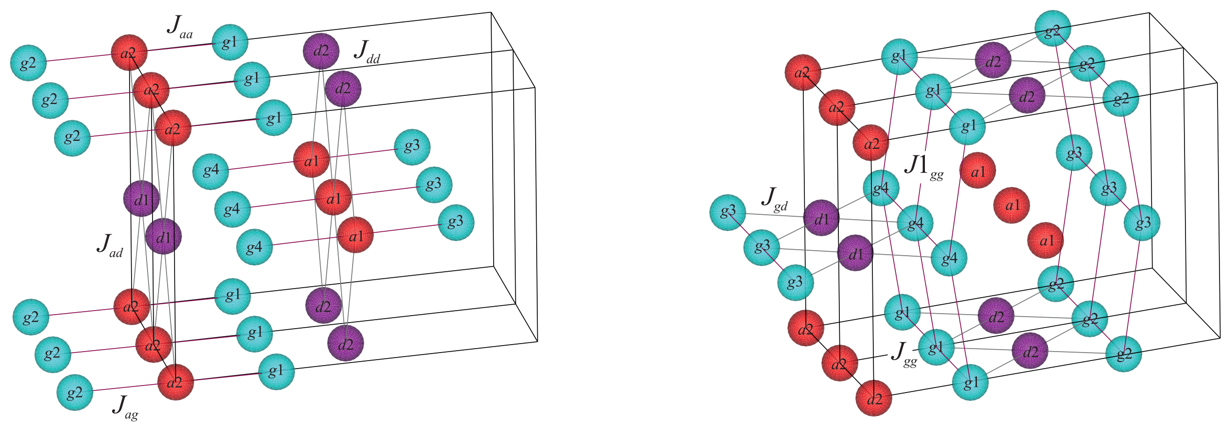


Рис. 3. Обменные взаимодействия в людвигите Co_3BO_5 в LS конфигурации. Показаны только магнитные ионы кобальта на позициях $2a$, $2d$ и $4g$

электронам со спином, вверх смещаются ниже энергии Ферми и эти состояния становятся занятыми. В то же время пики, соответствующие электронам со спином вниз, смещаются в сторону более высоких энергий и начинают опустошаться.

Как в HS, так и в LS состояниях, t_{2g} и e_g состояния, образующие выраженные пики в DOS, имеют одни и те же энергии. Тем не менее, различные d-орбитали дают разные вклады в образование магнитного момента Co^{3+} в HS состоянии. Механизм формирования магнитного момента одинаков для всех типов d-орбиталей и связан с расщеплением между состояниями электронов со спином вверх и спином вниз (табл. 3, первые два столбца), однако величины этого расщепления отличаются для d-электронов различной симметрии. В таблице 3 в последнем столбце приведены числа заполнения энергетических зон, образованных d-электронами различной симметрии. Как видно, наибольший вклад в формирование магнитного момента при переходе атома кобальта в HS состояние вносят орбитали d_{xy}, d_{xz} и d_z^2.

Таблица 4. Обменные взаимодействия в людвигите Co_3BO_5

J_{dd}	J_{aa}	J_{ag}	J_{ad}	J_{gg}	$J1_{gg}$	J_{dg}
59.9 K	55.1 K	−38.6 K	−19.6 K	8.5 K	8.2 K	−3.2 K

5. Моделирование магнитного перехода методом Монте-Карло. В структуре людвигита обычно выделяют структурные элементы в виде трехступенчатых лестниц или триад 3-1-3 и 4-2-4. Так, в людвигите Fe_3BO_5 наблюдается два магнитных перехода, связанных с последовательным упорядочением таких триад. В отличие от Fe_3BO_5 в кобальтовом людвигите позиция $4h$ занята трехвалентным ионом кобальта Co^{3+}, который при температурах ниже комнатной находится в низкоспиновом состоянии, и триада 4-2-4 разрушается. На рисунке 3 показаны основные обменные взаимодействия в людвигите Co_3BO_5 с ионом Co^{3+} в LS состоянии. Расчет обменных взаимодействий проводился по алгоритму, описанному в [18] в рамках модели Изинга. При этом магнитный момент двухвалентных ионов кобальта на позициях $2a$, $2d$ и $4g$ держался равным расчетному значению $\approx 2.65\mu_B$, а магнитный момент трехвалентного иона кобальта – равным нулю. Полученные значения обменных взаимодействий приведены в табл. 4. Наиболее сильными взаимодействиями здесь являются ферромагнитные взаимодействия между ионами Co^{2+} на позициях $2a$ (J_{aa}) и $2d$ (J_{dd}) вдоль оси c и антиферромагнитные взаимодействия между ионами Co^{2+} на позициях $2a$ и $4g$ (J_{ag}) в триадах 3-1-3 и позициях $2a$ и $2d$ (J_{ad}) в плоскостях ac. Эти взаимодействия позволяют выделить две структурные единицы в людвигите Co_3BO_5: триады 3-1-3, содержащие ионы на позициях $2a$ и $4g$, и плоскости ac, образованные ионами на позициях $2a$ и $2d$. Триады связаны ферромагнитными взаимодействиями между ионами на позициях $4g$ вдоль оси c (J_{gg}) и вдоль оси a ($J1_{gg}$) и слабым антиферромагнитным взаимодействием в плоскости bc (J_{dg}).

С полученными обменными константами методом Монте-Карло был проведен расчет температуры магнитного перехода в Co_3BO_5 с ионом Co^{3+}, находящемся в LS состоянии. На рисунке 4a показаны температурные зависимости намагниченности отдельных магнитных подрешеток и полной намагниченности, на рис. 4b – магнитной восприимчивости. Все подрешетки упорядочиваются при одной температуре $T_c \approx 118$ K.

Температура магнитного перехода, полученная методом Монте-Карло, примерно в три раза пре-

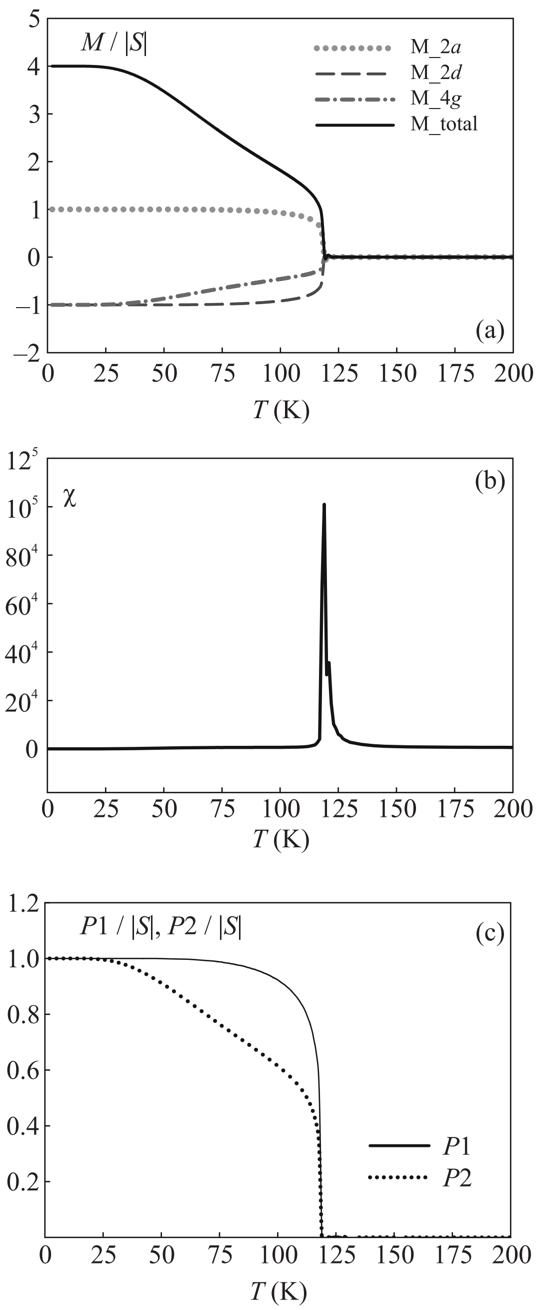


Рис. 4. Температурные зависимости (a) – полной намагниченности и намагниченностей отдельных магнитных подрешеток; (b) – магнитной восприимчивости; (c) – параметров порядка $P1$ и $P2$ (см. текст). $|S| = 2.65\mu_B$

вышает экспериментальную температуру перехода $T_c \approx 42\,\mathrm{K}$ [3, 4], что характерно для расчетов методом Монте-Карло. Тем не менее, моделирование методом Монте-Карло позволяет проанализировать роль отдельных обменных взаимодействий в процессе упорядочения магнитных моментов ионов кобальта. Так, в работе [3] отмечалась важная роль взаимодействия триад 3-1-3 через ион кобальта на позиции $2d$ в установлении дальнего магнитного порядка. Действительно, триады 3-1-3 связаны через ион на позиции $2d$ сильным ферромагнитным взаимодействием J_{ad} и слабым антиферромагнитным J_{dg}. Введем два параметра порядка, отвечающие за упорядочение магнитных моментов в плоскости ac:

$$P1 = \frac{1}{4}(S_{a1} - S_{d2} + S_{a2} - S_{d1}),$$

и в триадах 3-1-3:

$$P2 = \frac{1}{6}(S_{a1} - S_{g3} - S_{g4} + S_{a2} - S_{g1} - S_{g2}).$$

Температурные зависимости $P1$ и $P2$ показаны на рис. 4c. Как видно, триады начинают разупорядочиваться при температуре $\sim 50\,\mathrm{K}$, но за счет более сильного взаимодействия J_{ad} в плоскости дальний порядок сохраняется до более высоких температур. Таким образом, температура магнитного перехода определяется взаимодействиями в плоскости ac.

Заключение. В рамках DFT расчета с использованием потенциала SCAN определена магнитная структура людвигита Co_3BO_5. Показано, что при низких температурах энергетически выгодной является коллинеарная антиферромагнитная структура с ионом Co^{3+} в LS состоянии. На основании расчета электронной структуры иона Co^{3+} в LS и HS состояниях предложен механизм спинкроссовера, связанный с расщеплением между состояниями электронов со спином вверх и спином вниз. В рамках модели Изинга оценены обменные взаимодействия в Co_3BO_5 с ионом Co^{3+} в LS состоянии. Показано, что температура магнитного перехода определяется магнитными взаимодействиями между ионами, расположенными в плоскости ac.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда # 22-22-20024 https://rscf.ru/project/22-22-20024/, Красноярского краевого фонда науки.

---

1. P. Bordet and E. Suard, Phys. Rev. B **79**, 144408 (2009).
2. M. Mir, J. Janczakb, and Y. P. Mascarenhas, J. Appl. Cryst. **39**, 42 (2006).
3. D. C. Freitas, C. P. C. Medrano, D. R. Sanchez, M. Nunez Regueiro, J. A. Rodríguez-Velamazán, and M. A. Continentino, Phys. Rev. B **94**, 174409 (2016).
4. N. V. Kazak, M. S. Platunov, Yu. V. Knyazev, M. S. Molokeev, M. V. Gorev, S. G. Ovchinnikov, J. Bartolomé, A. Arauzo, V. V. Yumashev, S. Yu. Gavrilkin, F. Wilhelm, and A. Rogalev, Phys. Rev. B **103**, 094445 (2021).
5. Yu. V. Knyazev, N. V. Kazak, I. I. Nazarenko, S. N. Sofronova, N. D. Rostovtsev, J. Bartolomec,

A. Arauzod, and S. G. Ovchinnikov, J. Magn. Magn. Mater. **474**, 493 (2019).
6. M. Matos, J. Terra, D. E. Ellis, and A. S. Pimentel, J. Magn. Magn. Mater. **374**, 148 (2015).
7. M. Matos, J. Terra, and D. E. Ellis, Phys. Stat. Sol. B **256**, 1900298 (2019).
8. E. Vallejo and M. Avignon, J. Magn. Magn. Mater. **435**, 33 (2017).
9. G. Kresse and J. Furthmuller, Phys. Rev. B **54**, 11169 (1996).
10. P. E. Blochl, Phys. Rev. B **50**, 17953 (1994).
11. G. Kresse and D. Joubert, Phys. Rev. B **59**, 1758 (1999).
12. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. **77**, 3865 (1996).
13. H. J. Monkhorst and J. D. Pack, Phys. Rev. B **13**, 5188 (1976).
14. J. Rodriguez-Carvajal, Physica B **192**, 55 (1993).
15. S. L. Dudarev, G. A. Botton, S. Y. Savrasov, C. J. Humphreys, and A. P. Sutton, Phys. Rev. B **57**, 1505 (1998).
16. F. Damay, J. Sottmann, F. Lainé, L. Chaix, M. Poienar, P. Beran, E. Elkaim, F. Fauth, L. Nataf, A. Guesdon, A. Maignan, and C. Martin, Phys. Rev. B **101**, 094418 (2020).
17. J. Sun, A. Ruzsinszky, and J. P. Perdew, Phys. Rev. Lett. **115**, 036402 (2015).
18. H. Xiang, Ch. Lee, H.-J. Koo, X. Gonga, and M.-H. Whangbo, Dalton Trans. **42**, 823 (2013).