

04,05,09,11

# Магнитные, электронные и оптические свойства тетраборатов $\text{NiV}_4\text{O}_7$ и $\text{CoV}_4\text{O}_7$ в трех структурных модификациях

© А.С. Шинкоренко, В.И. Зиненко, М.С. Павловский

Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН — обособленное подразделение ФИЦ КНЦ СО РАН, Красноярск, Россия

E-mail: shas@iph.krasn.ru

Поступила в Редакцию 5 мая 2020 г.

В окончательной редакции 27 октября 2020 г.

Принята к публикации 23 ноября 2020 г.

В рамках теории функционала плотности с использованием программного пакета VASP выполнены расчеты физических свойств соединений тетраборатов  $\text{NiV}_4\text{O}_7$  и  $\text{CoV}_4\text{O}_7$  в трех структурных модификациях с пространственными группами симметрии  $Pbca$ ,  $Cmct$  и  $P6_522$ . Вычислены зависимости энтальпии соединений от давления в исследуемых структурных модификациях. Вычисленные электронные плотности состояний и зонные структуры показали, что исследуемые соединения во всех рассматриваемых модификациях являются диэлектриками с шириной запрещенной зоны 3–4 eV. Был проведен расчет магнитных обменных констант в модели Гейзенберга, который показал качественное согласие с экспериментом.

**Ключевые слова:** расчеты из первых принципов, поведение под давлением, фазовая диаграмма, диэлектрики, зонная структура, магнитные свойства.

DOI: 10.21883/FTT.2021.03.50591.105

## 1. Введение

В последнее время уделяется много внимания поиску новых боратных соединений, получаемых при высоком давлении и температуре. Синтез новых материалов обусловлен как попытками систематизации данных о синтезе различных модификаций в зависимости от условий роста и состава, так и поиском новых материалов с необычными свойствами (оптическими [1–2] и магнитными [3]). К таким материалам относится семейство боратов с общей химической формулой  $\text{Me}^{+2}\text{V}_4\text{O}_7$ . Данные соединения реализуются в структурах типа  $\alpha\text{-SrV}_4\text{O}_7$ ,  $\alpha\text{-ZnV}_4\text{O}_7$  и  $\beta\text{-ZnV}_4\text{O}_7$ , содержащих  $\text{VO}_3$  — треугольники и/или  $\text{VO}_4$  — тетраэдры. Как показывают экспериментальные работы [1–8], в зависимости от радиуса иона  $\text{Me}^{+2}$  и внешних условий соединения тетраборатов формируются в этих трех структурных типах, за некоторыми исключениями [9].

В настоящей работе будут исследованы кристаллы тетраборатов никеля  $\text{NiV}_4\text{O}_7$  ( $\text{NiVO}$ ) и кобальта  $\text{CoV}_4\text{O}_7$  ( $\text{CoVO}$ ). Оба соединения существуют в фазе с пространственной группой симметрии  $Cmct$  ( $\beta\text{-NiV}_4\text{O}_7$  [10] и  $\beta\text{-CoV}_4\text{O}_7$  [11]), с близкими значениями параметров решетки и координат атомов и получаемых при давлении 7.5 GPa. Также известна фаза для тетрабората кобальта  $\alpha\text{-CoV}_4\text{O}_7$  с группой симметрии  $Pbca$  [12]. Для данной фазы в работе [13] были проведены исследования магнитных свойств, было установлено антиферромагнитное упорядочение при температуре  $\sim 5$  K. Недавно в работе [3] была получена новая структурная модификация тетрабората никеля  $\gamma\text{-NiV}_4\text{O}_7$  с пространственной группой симметрии  $P6_522$ . Прове-

денные в работе [3] исследования магнитных свойств  $\text{NiV}_4\text{O}_7$  в фазе  $P6_522$ , показали, что данное соединение является так называемым одномерным гейзенбергом антиферромагнетиком.

Основной целью работы является изучение в рамках *ab initio* расчета возможности переходов между структурными модификациями в соединениях  $\text{NiV}_4\text{O}_7$  и  $\text{CoV}_4\text{O}_7$  при воздействии гидростатического давления, а также исследование их электронных, оптических и магнитных свойств в фазах со структурами  $Pbca$ ,  $Cmct$ ,  $P6_522$ .

## 2. Метод расчета

Вычисления выполнялись с помощью пакета „The Vienna *Ab initio* Simulation Package“ (VASP) [14,15] с использованием Projector Augmented Wave (PAW) псевдопотенциалов [16,17]. Конфигурация валентных электронов для ионов Ni:  $3d^9 4s^1$ , ионов Co:  $3d^8 4s^1$ , ионов V:  $2s^2 2p^1$  и ионов O:  $2s^2 2p^4$ . Функционал обменно-корреляционной энергии электронов учитывался с использованием обобщенного градиентного приближения (GGA) [18]. Число плоских волн ограничивалось энергией 600 eV, сеть Монкхорста–Пака [19] при оптимизации параметров элементарной ячейки была выбрана для структур с группой симметрии  $Pbca$ :  $6 \times 6 \times 4$ , для  $Cmct$ :  $4 \times 6 \times 6$ , для  $P6_522$ :  $8 \times 8 \times 2$ , для вычисления электронной зонной структуры для структур с группой симметрии  $Pbca$ :  $10 \times 10 \times 6$ , для  $Cmct$ :  $8 \times 14 \times 14$ , для  $P6_522$ :  $14 \times 14 \times 4$ . При расчете магнитных свойств для увеличенных ячеек сеть Монкхорста–Пака выбиралась в соответствующем направлении в два раза меньше.

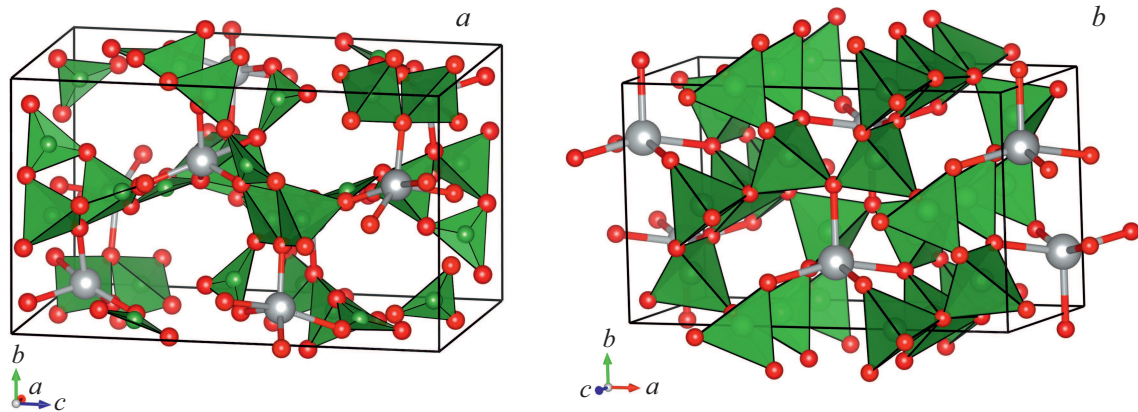


Рис. 1. Структуры соединений тетраборатов  $NiB_4O_7$  и  $CoB_4O_7$  с группами симметрии  $Pbca$  (a) и  $Cmcm$  (b).

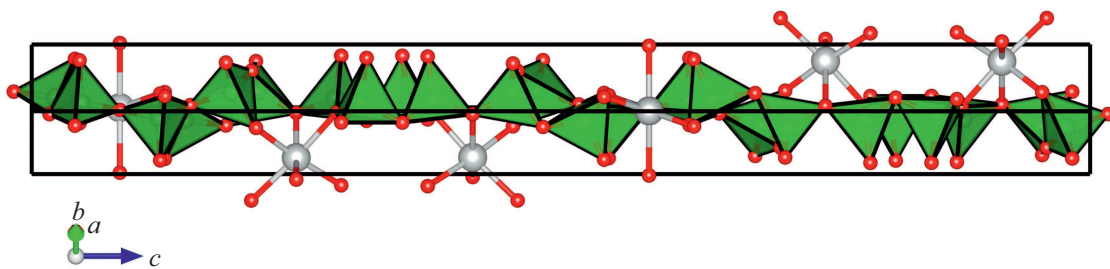


Рис. 2. Структура соединений тетраборатов  $NiB_4O_7$  и  $CoB_4O_7$  с группой симметрии  $P6_522$ .

Для учета сильных корреляций  $d$ -электронов ионов Ni и Co использовался метод GGA + U в приближении Дударева [20]. Оптимизация параметров и координат атомов проводилась до тех пор, пока остаточные силы на ионах не становились меньше 1 meV/Å. Значение параметра  $U$  для ионов Ni и Co в данной работе составляет 4.5 eV. Рисунки структур соединений выполнены с помощью программы VESTA [21].

### 3. Поведение под давлением

Структуры исследуемых соединений изображены на рис. 1, 2. Фаза с группой симметрии  $Pbca$  ( $Z = 8$ ), состоит из боркислородных тетраэдров и треугольников, образующих разреженную сеть с небольшой плотностью ( $\sim 2.9 \text{ g/cm}^3$ ) [12]. Структуры с группами симметрии  $Cmcm$  ( $Z = 4$ ) и  $P6_522$  ( $Z = 6$ ) состоят из бор кислородных тетраэдров и являются более плотно упакованными ( $\sim 3.9 \text{ g/cm}^3$ ) [3].

С учетом близких значений ионных радиусов Ni и Co, а также принимая во внимание наличие изоморфной  $\beta$ -фазы для тетрабората никеля и тетрабората кобальта с пространственной группой симметрии  $Cmcm$  с близкими структурными параметрами, можно предположить, что оба соединения могут существовать и в фазах  $Pbca$  и  $P6_522$ , отмеченных выше.

Чтобы оценить величины давления, при которых соединения NiBO и CoBO могут существовать в фазах

$Pbca$ ,  $Cmcm$ ,  $P6_522$ , производилась релаксация параметров ячейки и координат ионов при определенных значениях гидростатического давления. Также было проведено исследование зависимости энтальпии от давления полярной фазы  $Pmn2_1$ , хотя эта фаза экспериментально в рассматриваемых соединениях не наблюдалась.

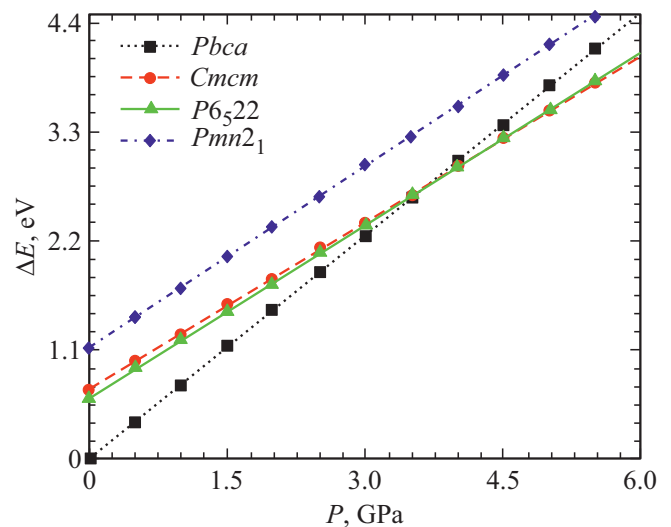
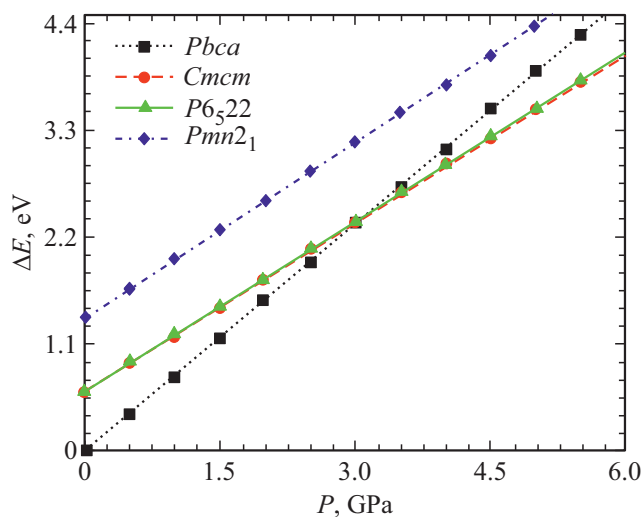


Рис. 3. Зависимость разницы энтальпии соединений  $NiB_4O_7$  в четырех структурах от давления, точкой отсчета является энергия соединений в фазе с группой симметрии  $Pbca$  при нулевом давлении.



**Рис. 4.** Зависимость разницы энthalпии соединений  $\text{CoV}_4\text{O}_7$  в четырех структурах от давления, точкой отсчета является энергия соединений в фазе с группой симметрии  $Pbca$  при нулевом давлении.

При каждом давлении сравнивались значения энthalпии  $H = E + PV$  (где  $E$  — полная энергия кристалла,  $P$  — давление,  $V$  — объем ячейки) приходящейся на одну формульную единицу. Зависимости энthalпии от давления для соединений  $\text{NiVO}$  и  $\text{CoV}_4\text{O}_7$  представлены на рис. 3 и 4 соответственно, за точку отсчета взята энергия  $\alpha$ -фазы с группой симметрии  $Pbca$  для рассматриваемых соединений, поскольку данная фаза имеет наименьшую энергию при нормальном давлении.

Рассмотрим зависимости энthalпии от давления различных фаз соединения  $\text{NiVO}$  (рис. 3). Видно, что при давлении  $\sim 2.1$  GPa фаза с симметрией  $\gamma$ - $\text{NiVO}$  ( $P6_522$ ) становится энергетически выгодней фазы с симметрией  $\alpha$ - $\text{NiVO}$  ( $Pbca$ ) и при дальнейшем повышении давления при давлениях больших 5.5 GPa фаза с симметрией

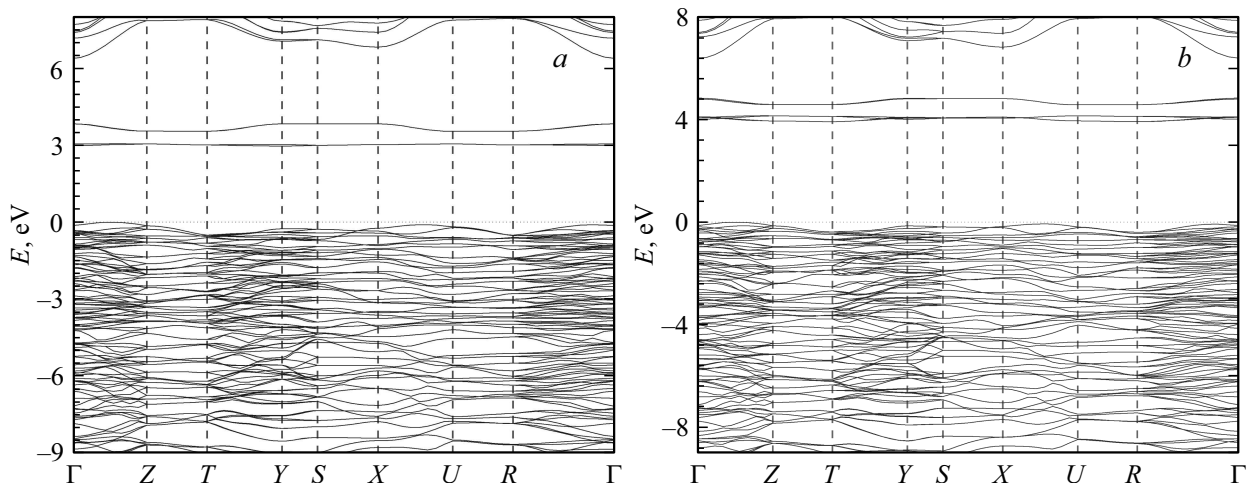
$\beta$ - $\text{NiVO}$  ( $Cmcm$ ) становится выгодней как фазы  $Pbca$ , так и фазы  $P6_522$ . Данные результаты не противоречат экспериментальным данным [3], по которым известно, что при нормальном давлении  $\text{NiVO}$  не синтезируется, а фазу со структурой  $\gamma$ - $\text{NiVO}$  ( $P6_522$ ) получают при давлении 5 GPa, и фазу со структурой  $\beta$ - $\text{NiVO}$  ( $Cmcm$ ) при давлении 7.5 GPa.

Теперь рассмотрим полученные зависимости энthalпии различных фаз соединения  $\text{CoV}_4\text{O}_7$  (рис. 4). При нулевом давлении энергетически более выгодна фаза  $Pbca$ , а фазы типа  $\gamma$ - $\text{CoV}_4\text{O}_7$  ( $P6_522$ ) и  $\beta$ - $\text{CoV}_4\text{O}_7$  ( $Cmcm$ ) имеют близкие значения энthalпии (фаза ( $P6_522$ ) выгоднее на 0.01 eV). В окрестности значения давления равном  $\sim 3.1$  GPa кривые зависимостей энthalпии трех фаз пересекаются и в дальнейшем наиболее выгодной становится фаза типа  $\beta$ - $\text{CoV}_4\text{O}_7$ . Но разница в энthalпии между фазами  $\gamma$ - $\text{CoV}_4\text{O}_7$  ( $P6_522$ ) и  $\beta$ - $\text{CoV}_4\text{O}_7$  ( $Cmcm$ ) в диапазоне от 3 до 5 GPa незначительна, что может говорить о сосуществовании этих двух фаз в данном диапазоне давлений. Так же стоит отметить, что синтез  $\beta$ - $\text{CoV}_4\text{O}_7$  происходил при давлении 7.5 GPa [11].

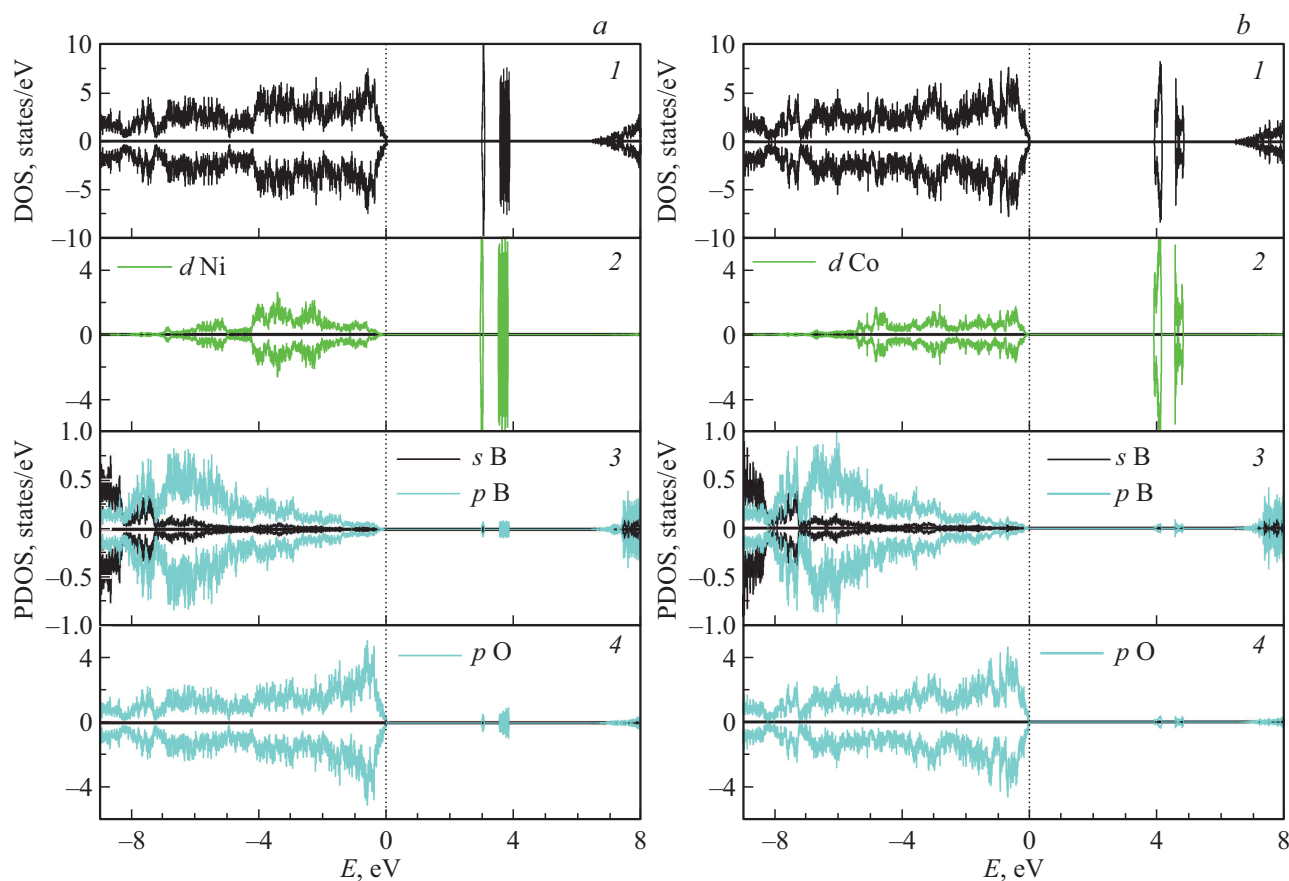
В исследуемых соединениях энthalпия фазы со структурой  $Pmn2_1$  является энергетически крайне невыгодной (разница в энергии  $\sim 1$  eV) при всех величинах приложенного давления.

#### 4. Электронные свойства

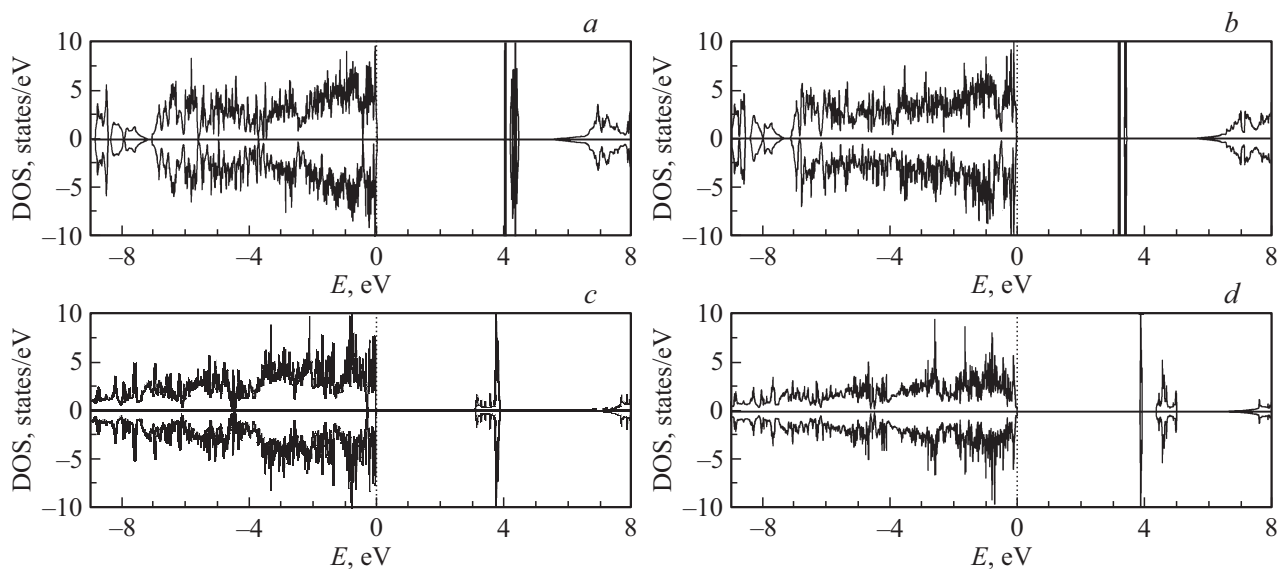
Были вычислены электронная зонная структура и плотности электронных состояний для всех исследуемых структур соединений  $\text{NiVO}$  и  $\text{CoV}_4\text{O}_7$ . Вычисленные электронные TDOS и PDOS для различных структурных типов соединений  $\text{NiVO}$  и  $\text{CoV}_4\text{O}_7$  качественно не отличаются. Ввиду небольших различий электронных состояний рассматриваемых соединений в трех структурах на рис. 5 приведена вычисленная электронная зонная структура и плотность электронных состояний



**Рис. 5.** Вычисленные электронные зонные структуры соединений  $\text{NiV}_4\text{O}_7$  (a) и  $\text{CoV}_4\text{O}_7$  (b) в структуре с группой симметрии  $Cmcm$ .



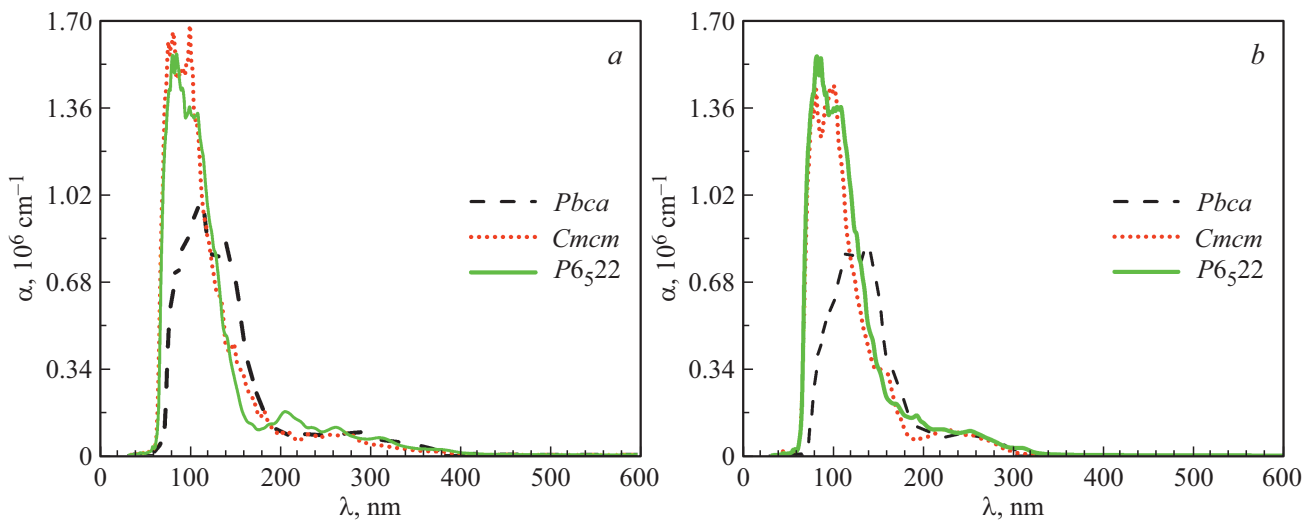
**Рис. 6.** Вычисленные электронные полные (1) и частичные плотности (2 — атомов металлов Ni и Co, 3 — атомов B, 4 — атомов O) состояний соединений  $\text{NiB}_4\text{O}_7$  (a) и  $\text{CoB}_4\text{O}_7$  (b) в структуре с группой симметрии  $Cmc21$ .



**Рис. 7.** Вычисленные электронные плотности состояний соединений  $\text{NiB}_4\text{O}_7$  (a, c) и  $\text{CoB}_4\text{O}_7$  (b, d) в структурах с группами симметрии  $P63$  и  $P6322$ .

(рис. 6) в соединениях  $\text{NiBO}$  и  $\text{CoBO}$  в фазе с группой симметрии  $Cmc21$ , а также полные плотности состояний TDOS в остальных структурах (рис. 7). Все TDOS и

PDOS нормированы на формульную единицу. Ширина запрещенной зоны  $\Delta E$  в разных структурах исследуемых соединений приведена в табл. 1.



**Рис. 8.** Вычисленная зависимость коэффициента поглощения  $\alpha$  от длины волны для соединений  $\text{NiB}_4\text{O}_7$  (a) и  $\text{CoB}_4\text{O}_7$  (b) в различных структурах.

Вычисленные электронные TDOS и PDOS для различных структурных типов соединений  $\text{NiBO}$  и  $\text{CoBO}$  качественно не отличаются. Структура валентной зоны практически одинакова во всех структурных модификациях рассматриваемых соединений. Она состоит из  $d$ -состояний атомов никеля Ni и кобальта Co (середины зоны, в диапазоне  $-4 - -1$  eV),  $s$ - и  $p$ -состояний атомов бора B (центр и дно зоны  $-10 - -4$  eV) и  $p$ -состояний атомов кислорода O (центр и верхняя часть зоны).

Небольшие различия в электронной структуре разных фаз рассматриваемых соединений наблюдаются в зоне проводимости. Во всех рассматриваемых случаях нижняя узкая часть зоны проводимости отделена от основной части (величина данного интервала энергий  $\Delta E_1$  приведена в табл. 1). Данная нижняя часть зоны проводимости состоит из  $d$ -состояний электронов атомов металлов. В зависимости от структуры и состава, дно зоны проводимости изменяет свое положение относительно верхней части валентной зоны, что, в свою очередь, меняет ширину запрещенной зоны. Наибольшая ширина запрещенной зоны наблюдается в структуре с группой симметрии  $Pbc21$ , наименьшая — в структуре  $Cmc21$  (табл. 1). Верхняя часть зоны проводимости для всех типов структур и соединений состоит из  $p$ -состояний электронов атома бора B.

**Таблица 1.** Вычисленные значения ширины запрещенной зоны  $\Delta E$  и  $\Delta E_1$  соединений  $\text{NiB}_4\text{O}_7$  и  $\text{CoB}_4\text{O}_7$  в различных структурах

Параметр	$\text{NiB}_4\text{O}_7$			$\text{CoB}_4\text{O}_7$		
	$P6522$	$Cmc21$	$Pbc21$	$P6522$	$Cmc21$	$Pbc21$
$\Delta E$ , eV	3.1	2.9	3.2	3.8	3.9	3.9
$\Delta E_1$ , eV	2.7	2.5	2.0	1.4	1.5	1.0

## 5. Оптические свойства

Для тетраборатов никеля и кобальта была вычислена зависимость диэлектрической функции от частоты [22]. Зависимость коэффициента абсорбции  $\alpha$  от частоты вычислялась по формуле

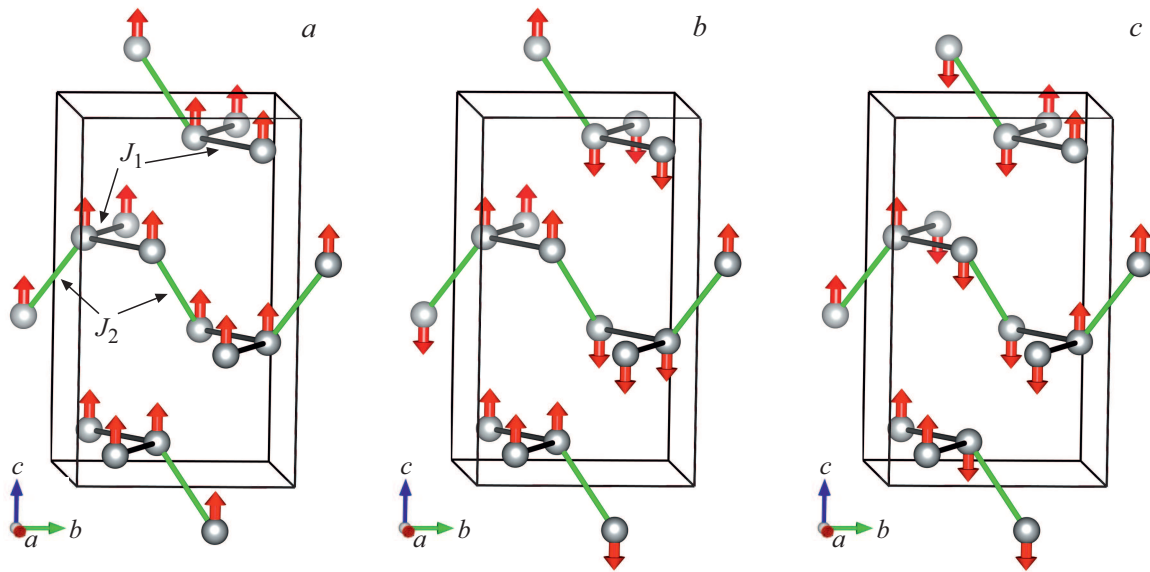
$$\alpha(\omega) = \frac{2\omega}{c} \sqrt{\frac{|\varepsilon(\omega)| - \varepsilon'(\omega)}{2}}, \quad (1)$$

где  $\varepsilon(\omega)$  — комплексная диэлектрическая проницаемость,  $\varepsilon'(\omega)$  — реальная часть диэлектрической проницаемости. На рис. 8. приведено среднее вычисленное значение зависимости коэффициента абсорбции от длины волны, поскольку сильной анизотропии в данных соединениях не выявлено.

Из полученных зависимостей можно определить край поглощения материала, в соединениях тетрабората никеля он составляет  $\sim 400$  nm, в тетраборате кобальта  $\sim 320$  nm. Это обусловлено меньшей шириной запрещенной зоны в тетраборате никеля и поскольку разница между структурами в ширине запрещенной зоны не велика, то край поглощения в данных соединениях отличается незначительно. Экспериментальных данных по оптическому поглощению исследуемых соединений в литературе не было найдено.

## 6. Магнитные свойства

Двухвалентные ионы никеля и кобальта являются магнитными и имеют величины спинов  $s = 1$  и  $s = 3/2$  соответственно. С целью определения основного магнитного состояния и параметров обменного взаимодействия в кристаллах  $\text{NiBO}$  и  $\text{CoBO}$ , для каждой структурной модификации исследуемых кристаллов был проведен расчет полных энергий с учетом спиновой поляризации



**Рис. 9.** Конфигурации магнитных моментов в структуре с группой симметрии  $Pbca$ : а)  $F$ , б)  $AF_1$ , в)  $AF_2$ .

при различных типах магнитного упорядочения. Оценка обменных констант взаимодействия была проведена в рамках классической модели Гейзенберга.

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

В структуре с группой симметрии  $Pbca$  элементарная ячейка содержит восемь магнитных атомов, которые формируют зигзагообразные цепочки вдоль направления  $a$  (рис. 9). Здесь каждый магнитный ион имеет два ближайших соседних магнитных иона в цепочке (обменная константа  $J_1$ ) и одного в соседней цепочке (обменная константа  $J_2$ ). Рассматриваемые магнитные структуры приведены на рис. 9.

В структуре с группой симметрии  $Стст$  в элементарной ячейке содержится четыре магнитных атома. Для описания магнитных конфигураций ячейка увеличивалась в два раза вдоль оси  $c$ . В данной структуре магнитные атомы образуют слои в плоскости  $(bc)$  (рис. 10). Каждый магнитный ион имеет шесть ближайших магнитных ионов, образующих искаженный шестиугольник: взаимодействие с четырьмя соседями с константой  $J_1$  и с двумя соседями с константой  $J_2$ . Расстояние между слоями магнитных атомов достаточно большое, поэтому обменное взаимодействие между атомами в соседних слоях не учитывалось. Рассматриваемые магнитные структуры приведены на рис. 10.

В структуре с пространственной группой симметрии  $P6_322$  в элементарной ячейке содержится шесть магнитных атомов. Для рассмотрения магнитных конфигураций ячейка была увеличена в четыре раза за счет удвоения осей  $a$  и  $b$ . В данной структуре магнитные атомы формируют плоскости перпендикулярно оси  $c$ . Каждый магнитный атом в плоскости имеет шесть ближайших магнитных ионов, образующих правильный шестиугольник

(рис. 11). Расстояние между слоями магнитных атомов достаточно большое, поэтому обменное взаимодействие между атомами в соседних слоях не учитывалось.

Несмотря на то, что каждый магнитный атом имеет шесть ближайших соседей на одинаковом расстоянии, необходимо использовать две различные обменные константы. Ион никеля или кобальта в данном структурном типе окружен шестью ионами кислорода, образующими октаэдр. Такие кислородные октаэдры, соединяясь между собой вершинками, образуют в плоскости перпендикулярной оси  $c$  бесконечные параллельные цепочки (рис. 11). Таким образом, обменной константой  $J_1$  обозначим взаимодействие магнитного иона с двумя ближайшими соседями в цепочке кислородных октаэдров, обменной константой  $J_2$  обозначим взаимодействие магнитного иона с четырьмя ближайшими магнитными ионами в соседних цепочках.

Выражения для энергий рассматриваемых магнитных конфигураций через обменные константы гамильтониана (2) и вычисленные величины энергий этих конфигураций относительно энергии ферромагнитного состояния для трех структурных типов кристаллов  $NiBO$  и  $CoBO$  приведены в табл. 2. Полученные значения констант обменного взаимодействия приведены в табл. 3.

В работе [13] для тетрабората кобальта в фазе  $Pbca$  была проведена оценка величины магнитного обмена из экспериментальных данных (учитывалась одна константа обменного взаимодействия с тремя ближайшими соседями), которая составила  $J = -(0.18-0.20)$  meV. В настоящей работе для тетрабората кобальта в фазе  $Pbca$  вычисленные значения констант обменного взаимодействия составили  $J_1 = -0.2$  meV для двух соседей на расстоянии 4.94 Å,  $J_2 = -0.7$  meV с одним соседом на расстоянии 4.39 Å. Таким образом, можно сказать, что полученное среднее значение величины

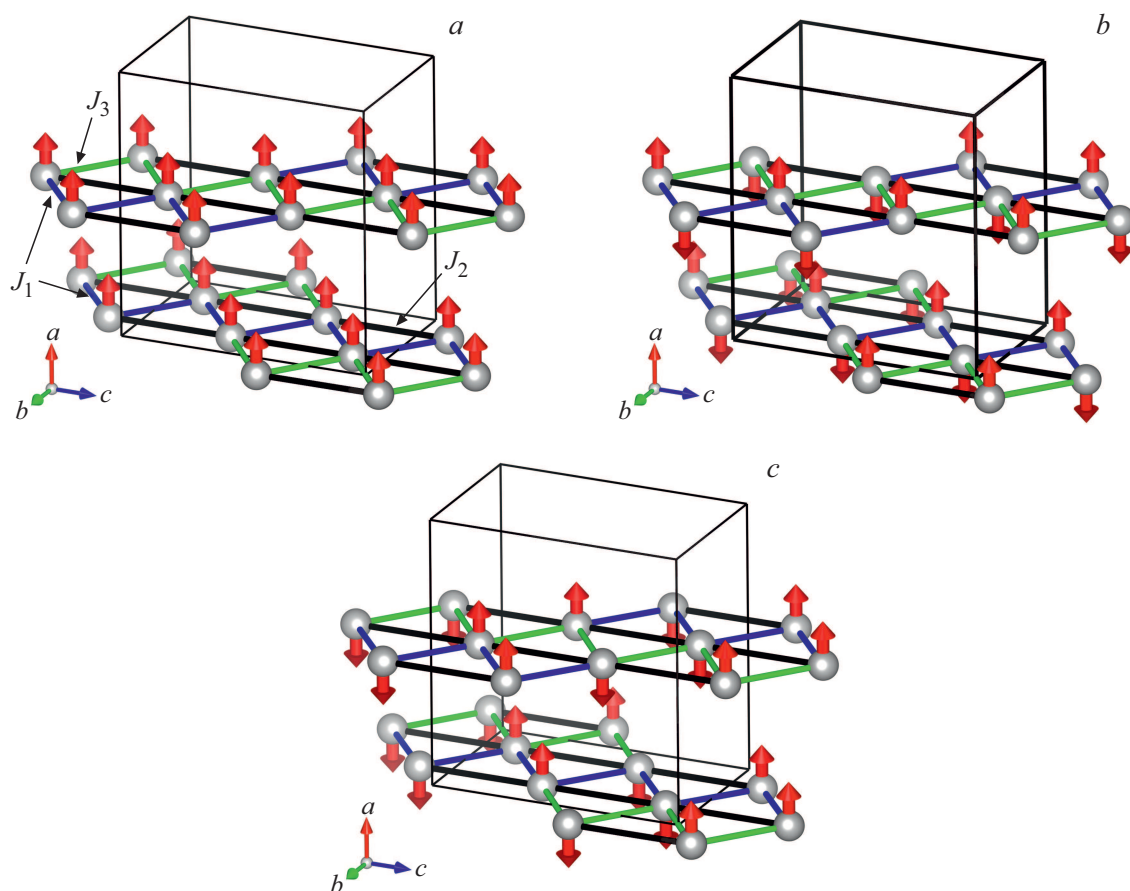


Рис. 10. Конфигурации магнитных моментов в структуре с группой симметрии  $Cmc$ : а)  $F$ , б)  $AF_1$ , в)  $AF_2$ .

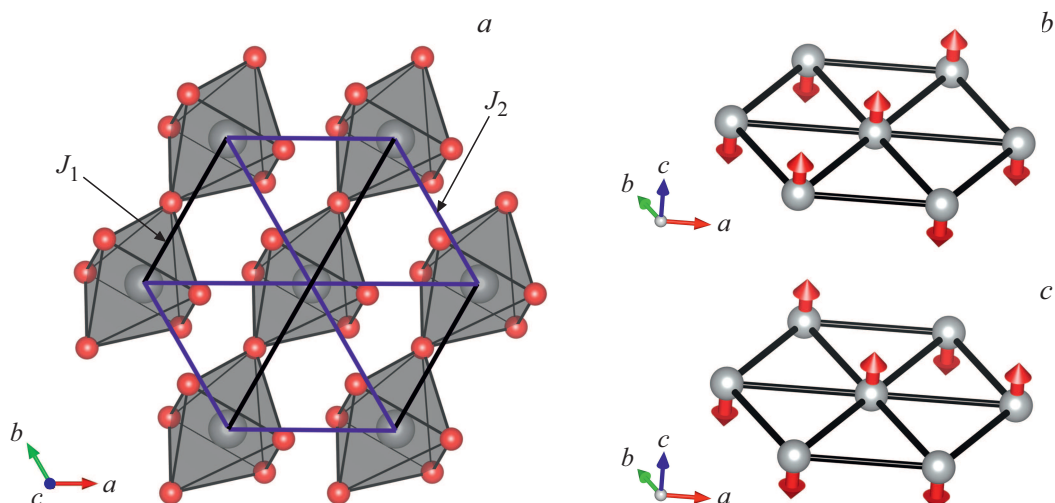


Рис. 11. Цепочки октаэдров (а), конфигурации магнитных моментов в структуре с группой симметрии  $P6_522$ : б)  $AF_1$ , в)  $AF_2$ .

обменного взаимодействия, которое составило  $0.37 \text{ meV}$ , не плохо согласуется с экспериментальным значением работы [13].

В работе [3] авторы для соединения  $\gamma\text{-NiV}_4\text{O}_7$  на основе экспериментальных данных строят модель для описания магнитных свойств, из которой получают одно-

мерный характер обменного взаимодействия магнитных моментов вдоль цепочки из октаэдров  $\text{NiO}_6$  (рис. 11, а), что хорошо согласуется с результатами расчета настоящей работы. А именно, получено, что величина обменного взаимодействия в цепочке на два порядка больше величины обменного взаимодействия между цепочками

**Таблица 2.** Вычисленные энергии магнитных конфигураций в различных структурах

Конфигурация	Выражение	$NiB_4O_7$	$CoB_4O_7$
<i>Pbca</i>		$\Delta E$ , meV	
<i>F</i>	$2J_1 + J_2$	0	0
<i>AF<sub>1</sub></i>	$2J_1 - J_2$	-1.2	-1.7
<i>AF<sub>2</sub></i>	$-2J_1 + J_2$	-0.6	-1.0
<i>Cmcm</i>		$\Delta E$ , meV	
<i>F</i>	$4J_1 + 2J_2$	0	0
<i>AF<sub>1</sub></i>	$-4J_1 + 2J_2$	-0.2	-1.9
<i>AF<sub>2</sub></i>	$-2J_1$	-0.2	-2.4
<i>P6<sub>5</sub>22</i>		$\Delta E$ , meV	
<i>F</i>	$2J_1 + 4J_2$	0	0
<i>AF<sub>1</sub></i>	$2J_1 - 4J_2$	0.1	0.1
<i>AF<sub>2</sub></i>	$-2J_1$	-10.1	-5.5

**Таблица 3.** Вычисленные константы магнитного обменного взаимодействия

Параметр	$NiB_4O_7$		$CoB_4O_7$	
	$J_1$ , meV	$J_2$ , meV	$J_1$ , meV	$J_2$ , meV
<i>Pbca</i>	-0.3	-1.2	-0.2	-0.7
<i>Cmcm</i>	-0.06	-1.21	0.09	-0.5
<i>P6<sub>5</sub>22</i>	-5.1	0.03	-2.5	0.04

(табл. 3). Как отмечено в работе [13] одномерный характер обменного взаимодействия связан с особенностью данной кристаллической структуры, заключающаяся в том, что суперобмен Ni–O–Ni возможен только вдоль цепочки октаэдров, а в других направлениях нет таких связей.

## 7. Заключение

В работе были получены следующие основные результаты. Были проведены расчеты зависимости энthalпии соединений  $NiB_4O_7$  и  $CoB_4O_7$  в структурах с группами симметрии *Pbca*, *Cmcm*, *P6<sub>5</sub>22* от давления. В соединении тетрабората кобальта было показано, что энергии фаз  $\beta$ - $CoB_4O_7$  (*Cmcm*) и  $\gamma$ - $CoB_4O_7$  (*P6<sub>5</sub>22*) в диапазоне давлений от 3 ГПа до 5 ГПа близки, что может говорить о сосуществовании данных фаз в этом диапазоне давлений. В тетраборате никеля при повышении давления становятся выгодной сначала фаза  $\gamma$ - $NiB_4O_7$  (*P6<sub>5</sub>22*), а потом  $\beta$ - $NiB_4O_7$  (*Cmcm*), что согласуется с экспериментами [3,10]. Так же был проведен расчет электронной зонной структуры и плотности электронных состояний для соединений  $NiB_4O_7$  и  $CoB_4O_7$  в рассматриваемых структурах. Вычисленные значения ширины запрещенной зоны представлены в табл. 1. Рассчитана

зависимость коэффициента поглощения от длины волны, из которой установлен край поглощения материала, для тетрабората никеля он составил  $\sim 400$  nm, для тетрабората кобальта  $\sim 320$  nm.

Проведенные расчеты магнитных свойств соединений  $NiB_4O_7$  и  $CoB_4O_7$  показали, что основными состояниями в различных структурных модификациях являются состояния с антиферромагнитным упорядочением спинов. Так же были вычислены константы магнитного обменного взаимодействия в рамках классической модели Гейзенберга (табл. 3). В соединении тетрабората кобальта в фазе с группой симметрии *Pbca* полученные обменные константы согласуются с полученными в работе [13]. Для соединения  $\gamma$ - $NiB_4O_7$  с группой симметрии *P6<sub>5</sub>22* в расчете, как и в эксперименте [3] был получен одномерный характер взаимодействия спинов.

## Финансирование работы

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-32-00919 мол\_а и с использованием вычислительных ресурсов ОВК НИЦ „Курчатовский институт“, <http://computing.nrcki.ru/>.

## Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] Yu.S. Oseledchik, A.L. Prosvirnin, A.I. Pisarevskiy, V.V. Starshenko, V.V. Osadchuk, S.P. Belokrys, N.V. Svitanko, A.S. Korol, S.A. Krikunov, A.F. Selevich. Opt. Mater. **4**, 6, 669 (1995).
- [2] A.I. Zaitsev, A.S. Aleksandrovskii, A.V. Zamkov, A.M. Sysoev. Inorg. Mater. **42**, 1360 (2006).
- [3] M.K. Schmitt, O. Janka, O. Niehaus, T. Dresselhaus, R. Pöttgen, F. Pielhofer, R. Wehrich, M. Krzhizhanovskaya, S. Filatov, R. Bubnova, L. Bayarjargal, B. Winkler, R. Glaum, H. Huppertz. Inorg. Chem. **56**, 7, 4217 (2017).
- [4] B. Winkler, A.G. Castellanos Guzman, L. Wiehl, L. Bayarjargal, V. Milman. Solid State Sci. **14**, 1080 (2012).
- [5] M. Weil. Acta Cryst. E **59**, 40 (2003).
- [6] J. Krogh-Moe. Acta Chem. Scand. **18**, 2055 (1964).
- [7] K. Machida, H. Hata, K. Okuno, G. Adachi, J. Shiohawa. J. Inorg. Nucl. Chem. **41**, 10, 1425 (1979).
- [8] H. Emme, M. Weil, H. Huppertz. Z. Naturforsch **60b**, 8, 815 (2005).
- [9] H. Huppertz. Z. Naturforsch **58b**, 4, 257 (2003).
- [10] J.S. Knyrim, J. Friedrichs, S. Neumair, F. Roefner, Y. Floredo, S. Jakob, D. Johrendt, R. Glaum, H. Huppertz. Solid State Sci. **10**, 2, 168 (2008).
- [11] S.C. Neumair, J.S. Knyrim, R. Glaum, H. Huppertz. Z. Anorg. Allg. Chem., **635**, 12, 2002 (2009).
- [12] J.L.C. Rowsell, N.J. Taylor, L.F. Nazar. J. Solid State Chem. **174**, 1, 189 (2003).
- [13] T. Yang, Y. Wang, D. Yang, G. Li, J. Lin. Solid State Sci. **19**, 32 (2013).
- [14] G. Kresse, J. Hafner. Phys. Rev. B **47**, 558 (1993).



- [15] G. Kresse, J. Furthmuller. Phys. Rev. B **54**, 11169 (1996).
- [16] G. Kresse, D. Joubert. Phys. Rev. B **59**, 1758 (1999).
- [17] P.E. Blochl. Phys. Rev. B **50**, 17953 (1994).
- [18] J.P. Perdew. In: Electronic Structures of Solids'91 / Eds P. Ziesche, H. Eschrig. Akademie Verlag, Berlin. (1991). P. 11.
- [19] H.J. Monkhorst, J.D. Pack. Phys. Rev. B **13**, 5188 (1976).
- [20] S.L. Dudarev, G.A. Botton, S.Y. Savrasov, C.J. Humphreys, A.P. Sutton. Phys. Rev. B **57**, 1505 (1998).
- [21] K. Momma, F. Izumi. J. Appl. Crystallogr. **44**, 1272 (2011).
- [22] M. Gajdoš, K. Hummer, G. Kresse, J. Furthmüller, F. Bechstedt. Phys. Rev. B **73**, 045112 (2006).

*Редактор Т.Н. Василевская*