

Основное состояние BaCoS_2 как совокупность вырожденных по энергии орбитально упорядоченных конфигураций ионов Co^{2+}

© В.М. Зайнуллина^{1,2}, М.А. Коротин²

¹ Институт химии твердого тела УрО РАН,
Екатеринбург, Россия

² Институт физики металлов УрО РАН,
Екатеринбург, Россия

E-mail: veronika@ihim.uran.ru, michael@korotin.name

(Поступила в Редакцию в окончательном виде 11 октября 2010 г.)

Методом линейаризованных маффин-тин-орбиталей в приближении локальной плотности (LDA + U), явным образом учитывающем кулоновские корреляции, рассчитаны электронная структура, магнитные моменты и параметры обменного взаимодействия Гайзенберга для ионов кобальта в соединении BaCoS_2 . Найдено пять близких по полной энергии решений с различным орбитальным упорядочением ионов Co^{2+} и практически совпадающими величинами спинового магнитного момента $3d$ -оболочки ионов Co^{2+} $\mu = 2.32 \mu_B$. Основное состояние BaCoS_2 можно рассматривать как совокупность вырожденных по энергии орбитально упорядоченных конфигураций ионов Co^{2+} в высокоспиновом состоянии.

Работа выполнена в рамках проекта РФФИ № 09-02-00203.

1. Введение

Сложные сульфиды переходных металлов со слоистой структурой обладают уникальными физико-химическими свойствами, благодаря которым возможно их использование в спинтронике в качестве материалов в устройствах для считывания и переработки информации. Интерес к системам слоистых сульфидов $\text{BaCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{S}_2$ поддерживается благодаря подобию их электрических и магнитных свойств (антиферромагнетизм и наличие перехода металл–изолятор вблизи $x \sim 0.25$ [1]) свойствам высокотемпературных сверхпроводников — купратов типа La_2CuO_4 . Крайние члены ряда рассматриваемых твердых растворов, BaNiS_2 и BaCoS_2 , обладают различными физическими свойствами. Так, BaNiS_2 — металл и парамагнетик Паули со слоистой тетрагональной кристаллической структурой [2]. Соединение BaCoS_2 — полупроводник со значениями запрещенной щели около 1 eV для поляризации света \mathbf{E} параллельно CoS -плоскости ($\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$) и 3.5 eV для поляризации света перпендикулярно CoS -плоскости ($\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$) [3]. Дисульфид BaCoS_2 — антиферромагнетик с температурой Нееля 300–310 К [4,5]. Кристаллическая структура BaCoS_2 подобна структуре BaNiS_2 , но имеет орторомбическое искажение [6].

Поскольку данные сульфиды характеризуются слоистой двумерной структурой, наблюдается сильная анизотропия магнитных и транспортных свойств. Для их объяснения используются сведения об электронной структуре этих соединений. Для состава BaNiS_2 зонные расчеты в приближении локальной спиновой плотности LSDA (Local Spin Density Approximation) воспроизводят металлический характер проводимости [7,8]. Для другого крайнего члена ряда, BaCoS_2 , зонные расчеты оказываются неспособными воспроизвести полупровод-

никовый характер электронного спектра [8,9]. Данная проблема хорошо известна для соединений переходных металлов, поскольку использование методов, основанных на теории функционала электронной плотности, в большинстве случаев приводит к недооценке значения запрещенной щели или ее отсутствию, если ее значение мало, как в случае BaCoS_2 . Вероятно, для корректного описания электронного спектра BaCoS_2 требуется явный учет корреляционных эффектов для d -электронов атомов кобальта, что может быть достигнуто в методах, основанных на теории функционала электронной плотности, но учитывающих внутриатомное кулоновское взаимодействие в рамках LDA + U -подхода [10]. Подобные расчеты для BaCoS_2 в литературе отсутствуют. В работах [8,9] по теоретическому изучению электронной структуры BaCoS_2 не учитывались тип магнитного упорядочения и ромбическое искажение тетрагональной структуры, что может оказывать существенное влияние на результат описания свойств сульфида кобальта. Кроме того, остается неоднозначной интерпретация спинового состояния ионов Co^{2+} . По одним экспериментальным данным [1,6,11] в BaCoS_2 ионы кобальта находятся в низкоспиновом (НС) состоянии. Также имеются экспериментальные указания [5] на предпочтительность высокоспиновой (ВС) конфигурации ионов Co^{2+} с магнитным моментом, близким к $3 \mu_B$ (при этом эффективный магнитный момент составляет $5.26 \mu_B$).

Мы предприняли новое теоретическое исследование электронного спектра и магнитных характеристик BaCoS_2 с использованием *ab initio* метода функционала электронной плотности — линейаризованных маффин-тин-орбиталей (ЛМТО) [12] в приближении LDA + U [10], явным образом учитывающем кулоновские корреляции. Были получены пять самосогласован-

ных стабильных решений с близкими значениями полной энергии; воспроизведен полупроводниковый характер электронного спектра; изучено влияние орбитального упорядочения ионов Co^{2+} на электронную структуру; рассчитаны параметры обменного взаимодействия Гайзенберга.

2. Кристаллическая структура

Из данных порошковой рентгенографии известно [13], что метастабильный сульфид BaCoS_2 (кристаллизуется при температуре выше 1123 К) имеет моноклинную сингонию с углом $\beta = 90.43^\circ$ (пространственная группа $P2/n$), которую при незначительном отклонении угла β от 90° рассматривают как базоцентрированную орторомбическую сингонию с пространственной группой $Cmma$ более высокой симметрии [6]. Элементарная ячейка состоит из четырех формульных единиц ($Z = 4$) с параметрами решетки $a = 6.4413 \text{ \AA}$, $b = 6.4926 \text{ \AA}$ и $c = 8.9406 \text{ \AA}$. В такой ячейке атомы Ba, Co и S1 занимают позиции $4g$: (0; 0.25; 0.1981), (0; 0.25; 0.5932), (0; 0.25; 0.8496), а атомы S2 располагаются в позициях $4b$: (0.25; 0.5; 0.5). Атомы Co, находящиеся в позиции $4g$, имеют точечную группу симметрии C_{2v} . Поэтому их d -состояния преобразуются по следующим неприводимым представлениям (в скобках приводятся

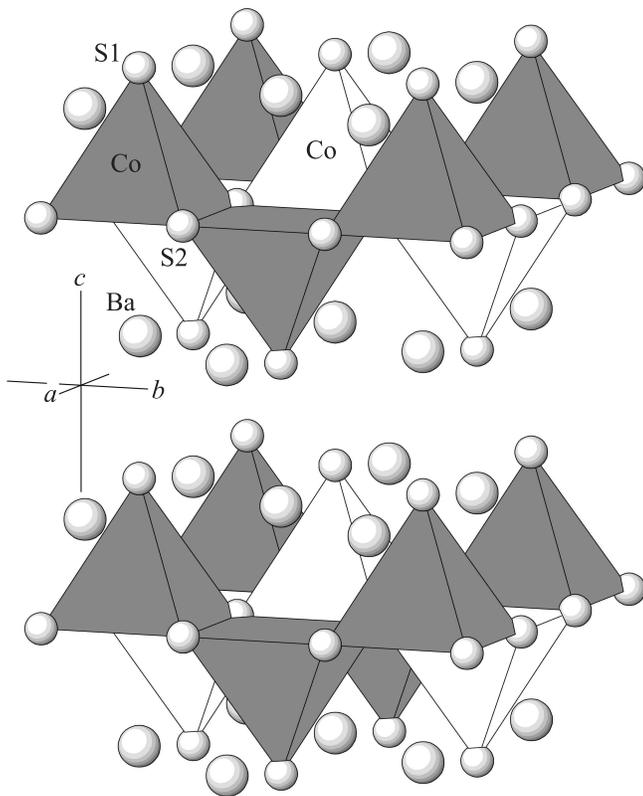


Рис. 1. Фрагмент кристаллической структуры орторомбического сульфида BaCoS_2 . Ионы Co^{2+} располагаются внутри прямоугольных пирамид из атомов серы.

соответствующие кубические гармоники): $A1(x^2, y^2, z^2)$, $A2(xy)$, $B1(xz)$ и $B2(yz)$.

В кристаллической структуре BaCoS_2 слои Co_2S_2 чередуются со слоями BaS. Ионы Co^{2+} имеют прямоугольно-пирамидальное окружение из атомов серы (координационное число 5) (рис. 1). Четыре атома серы типа S2 в основании пирамиды образуют связи S2–Co длиной 2.43 \AA , один атом серы S1 в вершине пирамиды CoS_5 — связь S1–Co длиной 2.29 \AA . Атомы кобальта лежат на 0.83 \AA ниже и выше плоскости экваториальных атомов S2, образуя углы S1–Co–S2, равные 110.02° . Каждая CoS_5 -пирамида соединяется ребрами основания с четырьмя перевернутыми на 180° пирамидами (рис. 1). Расстояние между ионами кобальта в слоях Co_2S_2 составляет 3.63–3.65 \AA , а между слоями превышает 8 \AA .

3. Детали расчета

Расчеты электронной структуры сульфида BaCoS_2 были выполнены в рамках теории функционала плотности в приближениях LSDA [14] и LDA + U [10]. В базисный набор атомных орбиталей рассматриваемого соединения включались $4s$ -, $4p$ -, $3d$ -орбитали атомов Co, $6s$ -, $6p$ -, $5d$ -, $4f$ -орбитали атомов Ba и $3s$ -, $3p$ -, $3d$ -орбитали атомов серы. Поскольку метод ЛМТО был разработан для плотноупакованных структур, а орторомбическая структура сульфида кобальта является довольно „рыхлой“, в расчетную ячейку вводились дополнительные псевдоатомные пустые сферы с зарядом ядра, равным нулю, и базисом $1s$ -, $2p$ -, $3d$ -состояний. Радиусы маффтин-сфер были выбраны следующими: для Ba — 3.31 а.е., для Co — 2.35 а.е., для S — 2.80 а.е., радиусы пустых сфер варьировались от 2.86 до 1.52 а.е.

Спин-поляризованные LSDA-расчеты проводились для экспериментально определенного [5] антиферромагнитного (АФМ) упорядочения ионов кобальта. В этом случае размер магнитной элементарной ячейки BaCoS_2 совпадает с размером орторомбической ячейки (пространственная группа $Pmmb$, $Z = 4$). На рис. 1 пирамиды CoS_5 , в которых ионы Co имеют разное направление спиновых магнитных моментов, показаны разным оттенком серого цвета.

Для того чтобы предоставить электронной подсистеме возможность формирования (заранее неизвестного) орбитального упорядочения d -оболочек ионов переходных металлов, необходимо понизить симметрию решетки до такой степени, чтобы все четыре позиции атомов Co стали неэквивалентными. Этому требованию соответствует пространственная группа $Pmm2$. Поэтому все LDA + U -расчеты выполнялись для ячейки BaCoS_2 размером $Z = 4$ с экспериментальным АФМ-упорядочением ионов Co и с пространственной симметрией кристаллической решетки $Pmm2$. Использовались параметры одноузельного кулоновского U и обменного J взаимодействий для d -электронов Co: $U = 5 \text{ eV}$, взятый из [15], и $J = 0.94 \text{ eV}$, следующий

из результата LSDA-расчета. Все расчеты проводились для экспериментальных параметров орторомбической ячейки BaCoS_2 [6] с самосогласованием по энергии до 0.01 meV.

Формальная степень окисления иона Co в соединении BaCoS_2 — Co^{2+} , число валентных электронов равно $n_d = 7$. Семь электронов могут образовывать две спиновые конфигурации: BC с $n_d^\uparrow = 5$, $n_d^\downarrow = 2$ и HC с $n_d^\uparrow = 4$, $n_d^\downarrow = 3$. Соответственно формальные величины спиновых магнитных моментов составляют для BC $\mu = 3 \mu_B$ и для HC $\mu = 1 \mu_B$. Близость вычисленных значений спиновых магнитных моментов к 3 или 1 магнетону (наряду с другими факторами, такими как заселенность орбиталей d -оболочки) может свидетельствовать о реализации одного из двух спиновых состояний иона Co^{2+} в соединении BaCoS_2 .

Были также выполнены расчеты параметров междоузельного обменного взаимодействия модели Гайзенберга с помощью метода функции Грина как второй производной полной энергии основного состояния системы по углу между направлениями магнитных моментов атомов металла, находящихся в двух различных магнитных подрешетках [16]. Полученная информация позволяет обсуждать роль дальнего действия и наличие или отсутствие фрустраций магнитных взаимодействий между d -оболочками ионов Co.

4. Результаты расчетов без явного учета кулоновских корреляций

На первом этапе проводились зонные расчеты без учета спиновой поляризации зарядовой плотности. Из результатов немагнитного расчета следует металлический характер электронного спектра BaCoS_2 с плотностью состояний на уровне Ферми $N(E_F) = 3.7 \text{ states/eV}$ на формульную единицу, что совпадает с результатами предыдущих расчетов [8]. Следовательно, орторомбическое искажение кристаллической решетки BaCoS_2 , которое учитывалось в настоящих расчетах и не учитывалось в [8,9], не является причиной появления полупроводниковой щели в электронном спектре BaCoS_2 . На рис. 2 приводятся полученные полная и частичные плотности состояний (ПС) для BaCoS_2 .

Ионы Co в BaCoS_2 находятся в пирамидальном окружении из атомов серы. Эта пирамида представляет собой октаэдр с отсутствующим атомом серы в одной из двух вершин. Следовательно, в кубической симметрии в локальной системе координат, в которой оси координат направлены на атомы серы, порядок заполнения d -уровней Co был бы следующим: сначала заполняются t_{2g} -состояния, а затем — e_g . В пространственной группе C_{3v} , где орты x и y направлены под углом 45° к атомам серы в основании пирамиды, порядок заполнения уровней будет следующим: сначала заполняются аналоги кубических t_{2g} -состояний ($B1$, $B2$, связующая полоса

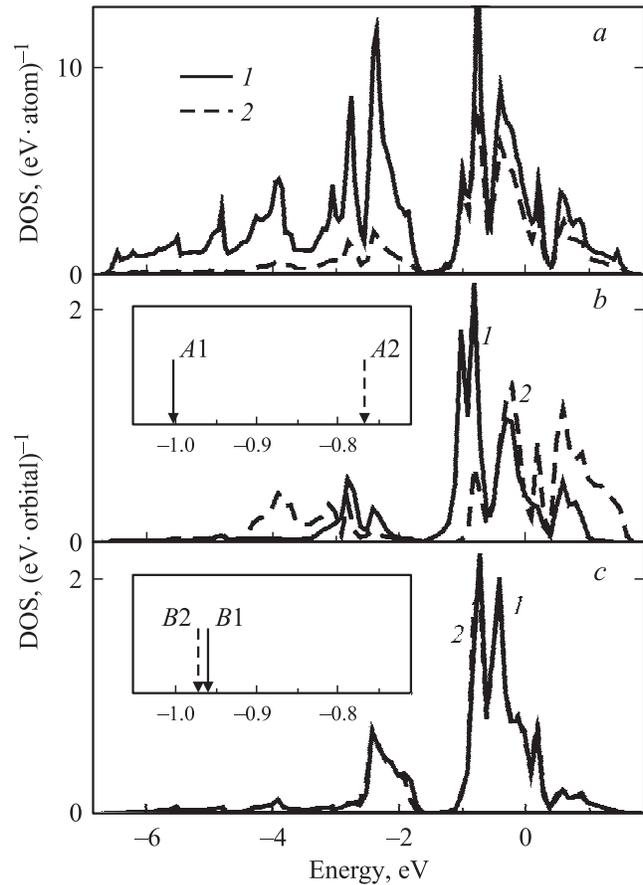


Рис. 2. Результаты немагнитного расчета полной и частичных плотностей состояний BaCoS_2 . *a* — полная (1) и частичная (2) плотности d -состояний Co, *b* — частичные плотности A1- (1) и A2-орбиталей (2) d -состояний Co, *c* — частичные плотности B1- (1) и B2-орбиталей (2) d -состояний Co. На вставках стрелками обозначены вычисленные центры тяжести плотностей состояний соответствующих зон. Нуль оси абсцисс совмещен с уровнем Ферми.

A1-симметрии), а затем аналоги кубических e_g -состояний (антисвязующая полоса A1-симметрии, A2). Порядок же заполнения орбиталей, заключенных в скобки, определяется особенностью расщепления кристаллическим полем, что можно оценить из сравнения положений центров тяжести ПС различных зон.

Как видно из рис. 2, *b*, наиболее высоколежащей по энергии является A2-зона Co. Следовательно, соответствующая орбиталь будет заполняться электроном в последнюю очередь. Наоборот, d -зона Co A1-симметрии имеет наименьшую энергию и расщепляется на связующую и антисвязующую подполосы, поскольку генетически одна A1-орбиталь является орбиталью t_{2g} -типа ($x^2 - y^2$ в кристаллографической системе координат, или же в локальной системе координат — xy), а вторая A1-орбиталь — e_g -типа ($3z^2 - r^2$). Для точечной C_{2v} -группы симметрии A1-орбиталь является некоторой линейной комбинацией этих двух ($x^2 - y^2$ и $3z^2 - r^2$) орбиталей. Центры тяжести ПС B1- и

$B2$ -зон различаются по энергии на 10 meV (рис. 2, *c*). Эта энергетическая разность оказалась столь малой величиной вследствие специфики кристаллической структуры соединения BaCoS_2 : как было отмечено в разделе 2, в основании пирамиды CoS_5 находится прямоугольник с малым отклонением от квадрата (на 0.03 Å вытянут вдоль оси b). Поскольку $B1$ - и $B2$ -зоны практически вырождены по энергии, возникает несколько возможностей последовательности заполнения этих полос.

Проведя подробный симметричный анализ, базирующийся на результатах немагнитного расчета, можно сделать предположения о формировании ВС и НС-состояний ионов Co^{2+} в BaCoS_2 . Для НС-состояния ($n_d^\uparrow = 4$, $n_d^\downarrow = 3$), если оно реализуется, последовательность заполнения d -уровней будет следующей: $2A1^\uparrow$, $B2^\uparrow$, $B1^\uparrow$, связующий $A1^\downarrow$, $B2^\downarrow$, $B1^\downarrow$. Для ВС-состояния ($n_d^\uparrow = 5$, $n_d^\downarrow = 2$) ситуация с заполнением d^\uparrow -оболочки становится неопределенной, поскольку нельзя предсказать заранее, какая из полос, $B1$ или $B2$, будет заполняться вторым электроном со спином вниз, и останется ли заполненная $A1$ -орбиталь неизменной по симметрии при смене заполнения B -полос.

Зонные расчеты в приближении LSDA не могут ответить на поставленные вопросы. Во-первых, усредненный LSDA-потенциал d^\uparrow -оболочки не способствует стабилизации электрона на одной определенной орбитали. И во-вторых, в данном конкретном случае LSDA-расчеты приводят к физически неверным результатам. С учетом АФМ-спинового упорядочения магнитных моментов ионов Co получен металлоподобный вид электронного спектра с $N(E_F) = 4.5$ states/eV на формульную единицу. Вычисленное значение локального магнитного момента на ионах Co^{2+} составило $1.42 \mu_B$. Данная величина свидетельствует о возможной реализации НС-состояния ($\mu^{\text{LS}} = 1 \mu_B$). В то же время из эксперимента [3] известно, что BaCoS_2 — узкощелевой полупроводник. Существуют также указания на реализацию ВС-состояний ионов Co^{2+} [5].

Поэтому были выполнены расчеты с явным учетом корреляционных эффектов в приближении $\text{LDA} + U$.

5. Результаты расчетов с учетом кулоновских корреляций

Для того чтобы исследовать возможность существования основного состояния BaCoS_2 с ионами Co^{2+} в НС-конфигурации ($n_d^\uparrow = 4$, $n_d^\downarrow = 3$, $\mu^{\text{LS}} = 1 \mu_B$), необходимо начинать процесс $\text{LDA} + U$ -самосогласования со следующих матриц заселенности d -оболочки Co : для спина вверх заполненными являются две $A1^\uparrow$ - и $B2^\uparrow$ -, $B1^\uparrow$ -орбитали, а для спина вниз — связующая $A1^\downarrow$ -, $B2^\downarrow$ -, $B1^\downarrow$ -орбитали, как это было отмечено в предыдущем разделе. Дальний АФМ-порядок ионов Co также принимался во внимание. Оказалось, что стабильного НС-решения не существует, а самосогласование приводит к основному состоянию с ионами Co^{2+} в

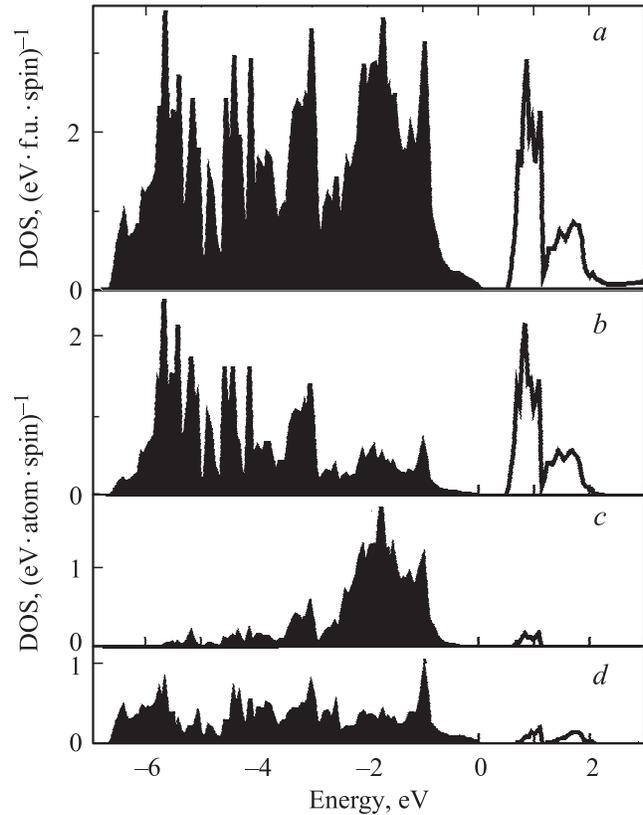


Рис. 3. Результаты антиферромагнитного $\text{LDA} + U$ -расчета (конфигурация I) полной и частичных плотностей состояний BaCoS_2 . *a* — полная плотность состояний, *b* — частичная плотность d -состояний Co , *c, d* — частичные плотности p -состояний S1 и S2 соответственно. Нуль оси абсцисс совмещен с уровнем Ферми. Заполненные состояния закрашены черным.

ВС-конфигурации, обозначенной в таблице как конфигурация I. Электронный спектр имеет полупроводниковый характер (рис. 3) в соответствии с экспериментальными данными (и в противоположность LSDA-результату) со щелью, равной 0.47 eV. Вершина валентной зоны состоит преимущественно из $3p$ -состояний серы, а дно зоны проводимости образуется главным образом $3d$ -состояниями Co . В соответствии с классификационной схемой Заанена—Саватского—Аллена [17] запрещенная щель в электронном спектре АФМ BaCoS_2 является щелью зарядового процесса, что хорошо согласуется с экспериментальными данными [3]. Валентная полоса формируется состояниями электронов со спином вверх и вкладами электронных $B2$ - и связующих $A1$ -состояний со спином вниз. Низкоэнергетический пик полосы проводимости формируется антисвязывающими состояниями $A1$ -симметрии и $B1$ d -состояниями Co , а высокоэнергетический — $A2$ -состояниями со спином вниз: именно в том порядке, который следует из взаимных позиций центров зон немагнитного расчета. Из данного симметричного анализа и из результатов, отображенных в таблице (конфигурация I), следует, что ионы Co^{2+} находятся

Полученные в LDA + U -расчете заселенности d -орбиталей и их сумма, спиновые магнитные моменты $\mu_{d\text{-Co}}$ на ионах Co^{2+} , значение запрещенной щели Δ и разность полной энергии δ относительно энергии конфигурации I в различных орбитально упорядоченных конфигурациях АФМ BaCoS_2 (первые три d -орбитали являются аналогами кубических t_{2g} -состояний, последние две — e_g)

Конфигурация	Тип Co	Спин	Заселенность d -орбиталей						$\mu_{d\text{-Co}}$	Δ , eV	δ , meV/f.u.	
			Связующая A1	B2	B1	Антисвязующая A1	A2	Сумма				
I	1	↑	0.95	0.95	0.96	0.95	0.96	7.21	± 2.32	0.47	—	
		↓	0.93 ¹	0.94	0.15	0.19 ³	0.24					
II	1	↑	0.95	0.95	0.96	0.95	0.96	7.21	+2.33	0.73	6	
		↓	0.93 ¹	0.94	0.15	0.17 ³	0.25					
	↑	0.94	0.96	0.95	0.94	0.96	-2.33					
	↓	0.93 ²	0.16	0.93	0.19 ⁴	0.24						
3	Как для атома 1, но с инвертированием спинов						-2.33					
4	Как для атома 2, но с инвертированием спинов						-2.30					
III	1	↑	0.95	0.95	0.96	0.95	0.97	7.21	+2.33	0.72	7	
		↓	0.93 ¹	0.94	0.15	0.17 ³	0.25					
	↑	0.95	0.96	0.95	0.94	0.96	-2.31					
	↓	0.93 ²	0.16	0.93	0.19 ⁴	0.24						
3	Как для атома 2, но с инвертированием спинов						-2.31					
4	Как для атома 1, но с инвертированием спинов						-2.33					
IV	1	↑	0.95	0.95	0.96	0.95	0.96	7.21	+2.32	0.24	10	
		↓	0.93 ¹	0.94	0.15	0.19 ³	0.24					
	Как для атома 1 с теми же спинами						-2.32					
	↑	0.94 ²	0.15	0.94	0.18 ⁴	0.24						
↓	0.95	0.96	0.95	0.95	0.97	-2.32						
4	Как для атома 3 с теми же спинами						-2.32					
V	1	↑	0.95	0.96	0.95	0.95	0.96	7.21	± 2.32	0.52	20	
		↓	0.93 ²	0.16	0.94	0.18 ⁴	0.24					

¹ Занятая орбиталь состава $+1.31x^2 - 0.53y^2 - 0.78z^2$. ² Занятая орбиталь состава $+0.59x^2 - 1.29y^2 + 0.70z^2$. ³ Пустая орбиталь состава $+0.53x^2 + 1.31y^2 - 1.84z^2$. ⁴ Пустая орбиталь состава $+1.29x^2 + 0.59y^2 - 1.87z^2$.

в высокоспиновом состоянии. Отличие орбитальных заселенностей от 1 и 0, а также отличие величины спинового магнитного момента от 3 объясняется учетом в LDA + U -схеме гибридизации состояний с различными орбитальными и магнитными квантовыми числами, который отсутствует в ионной модели, использованной нами ранее для обсуждения результатов немагнитного расчета.

Для того чтобы визуализировать взаимное расположение (упорядочение) d -орбиталей на соседних ионах кобальта, можно привести угловое распределение электронной плотности $\rho(\theta, \varphi) = \sum_{mm'} n_{mm'} Y_m(\theta, \varphi) Y_m^*(\theta, \varphi)$, где $n_{mm'}$ — матрица заселенности d -состояний кобальта, а $Y_m(\theta, \varphi)$ — сферические гармоники. Поскольку d -состояния со спином вверх полностью заполнены, аналоги кубических e_g -состояний со спином вниз пусты и два из трех аналогов кубических t_{2g} -состояний со спином вниз заполнены, а один пуст (конфигурация I в таблице), для упрощения картины достаточно рассмотреть вычисленное упорядочение дырки на аналоге t_{2g} -состояний со спином вниз. На рис. 4 (конфигурация I) приведено упорядочение t_{2g} -дырок со спином вниз на четырех

ионах Co из элементарной ячейки АФМ BaCoS_2 . Эти дырки имеют $B1$ -симметрию.

Расчет параметров междоузельного обменного взаимодействия d -электронов Co в модели Гайзенберга свидетельствует о фрустрированности магнитных взаимодействий: взаимодействия между всеми атомами кобальта являются антиферромагнитными. Наибольшее взаимодействие, 556 К, наблюдается между атомами кобальта на расстоянии 4.57 Å в двух соседних пирамидах с вершинами в одну сторону в плоскости (ab). Вдвое меньшее по величине взаимодействие, 288 К, наблюдается между ближайшими атомами кобальта в двух соседних пирамидах с вершинами в противоположную сторону на расстоянии 3.63 Å в плоскости (ac). Такое же по величине взаимодействие наблюдается между атомами кобальта на расстояниях 6.44 и 6.49 Å в плоскости (ab), что свидетельствует о дальнедействии магнитных взаимодействий в плоскости (ab) и короткодействии в двух остальных плоскостях.

Если обратить внимание на порядок заполнения только $\{B1, B2\}$ d -орбиталей Co со спином вниз, то в конфигурации I они заполняются в полном соответствии с

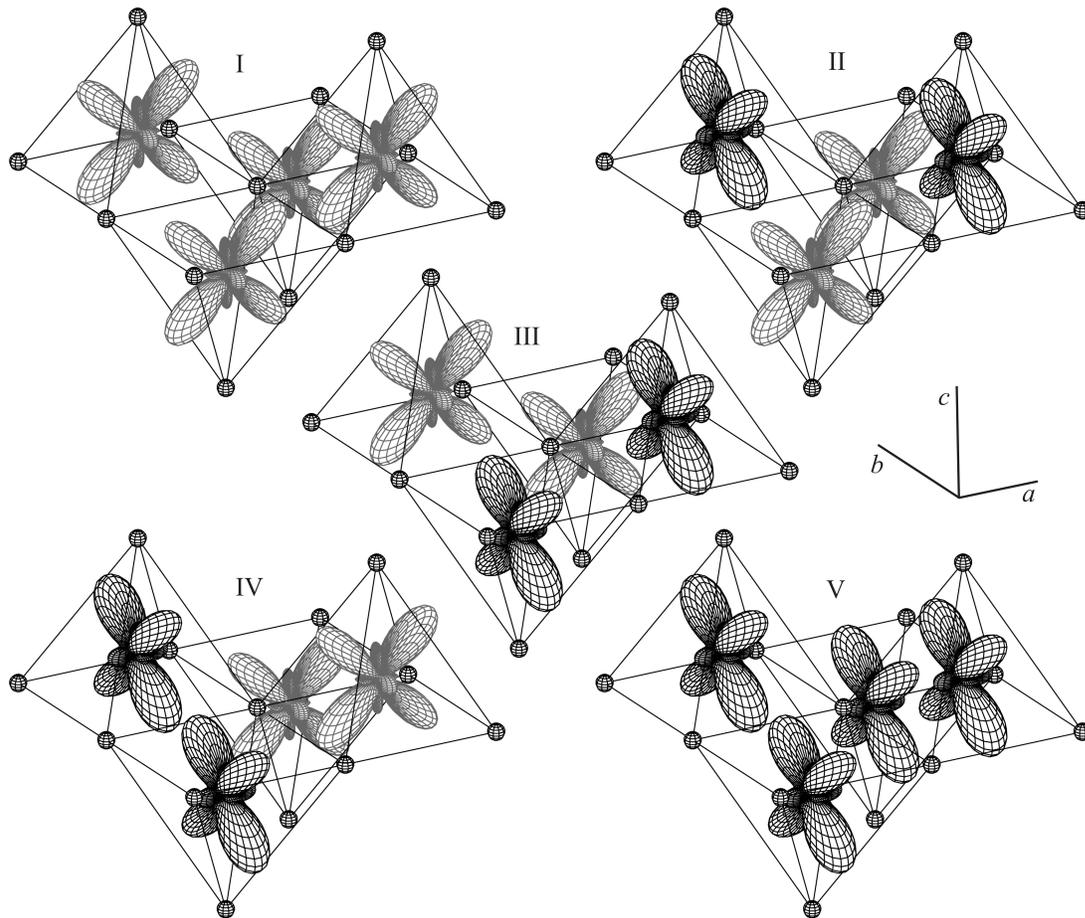


Рис. 4. Вычисленное орбитальное упорядочение t_{2g} -подобных дырок со спином вниз в антиферромагнитном BaCoS_2 . I–V — номера конфигураций (см. таблицу). Шары — атомы серы, формирующие пирамидальное окружение атомов кобальта. Дырочные орбитали $B1$ -симметрии показаны серым, $B2$ — черным.

энергетическим положением центров зон в немагнитном расчете: $B2$ -орбиталь заполнена, а $B1$ пуста. Вместе с тем разность центров $B1$ -, $B2$ -зон составляла 10 meV (рис. 2, c). Поэтому была предпринята попытка получения стабильного решения с инверсионным заполнением $B2$ -, $B1$ -орбиталей со спином вниз. Такое решение существует, информация о нем представлена в таблице и на рис. 4 (конфигурация V). Разность полных энергий этой конфигурации с основным состоянием составляет всего 20 meV . При смене заполненной B -орбитали изменилось магнитное взаимодействие. Если наибольшее взаимодействие также наблюдается между атомами кобальта в третьей координационной сфере в плоскости (ab), то второе по величине взаимодействие наблюдается между ближайшими соседями в плоскости (bc).

Более того, стабильными оказались еще три решения (конфигурации II–IV в таблице и на рис. 4), являющиеся комбинациями конфигураций I и V. Расположение дырок на d -орбиталях Co разной симметрии в элементарной ячейке приводит к неэквивалентности атомов Co: именно поэтому в таблице для конфигураций II–IV имеется информация для каждого из этих четырех атомов.

Полученная вариативность величины запрещенной щели от 0.24 до 0.73 eV коррелирует с экспериментальными данными [3], согласно которым наблюдаются пик поглощения при энергии около 1 eV и плечо поглощения при энергии $\sim 0.5 \text{ eV}$ для $\mathbf{E} \perp c$. Вычисленная величина спинового магнитного момента ионов Co практически одинакова для всех пяти конфигураций и составляет $2.32 \pm 0.01 \mu_B$. Имеющиеся в литературе экспериментальные данные о величине магнитного момента на ионах кобальта достаточно противоречивы. Из высокотемпературных измерений магнитной восприимчивости для BaCoS_2 следует как низкоспиновое состояние [18], так и высокоспиновое состояние [5] ионов Co^{2+} . Низкотемпературные данные дифракции нейтронов [5] указывают на высокоспиновое состояние ионов кобальта с величиной магнитного момента $2.63 \mu_B$ [5], $2.9 \mu_B$ [19], существенно отличающейся от величины эффективного момента, получаемого из измерений магнитной восприимчивости (от 1.5 до $5.26 \mu_B$) [5,18]. Наблюдается также сильная анизотропия магнитных свойств BaCoS_2 , когда основной вклад в магнитные взаимодействия вносят взаимодействия в ab -плоскостях орторомбической

структуры сульфида (проекция магнитного момента, $2.63 \mu_B$, на a - и b -кристаллографические оси составляет 2.56 и $0.6 \mu_B$ соответственно [5]). По-видимому, существенный вклад в полный магнитный момент Co вносит орбитальная составляющая.

6. Заключение

Таким образом, LSDA + U -расчет электронной структуры позволил впервые получить спектр сульфида BaCoS_2 , природа и характер основных зон которого согласуются с экспериментальными данными, и подтвердить предпочтительность высокоспинового состояния ионов Co^{2+} в слоистом BaCoS_2 . Интересно отметить, что по полной энергии три новых решения лежат еще ближе к основному состоянию, чем конфигурация V. Столь малая разница в полных энергиях (не более 20 meV на формульную единицу) найденных стабильных самосогласованных решений позволяет предположить, что основное состояние АФМ BaCoS_2 представляет собой совокупность вырожденных по энергии орбитально упорядоченных конфигураций ионов Co^{2+} в высокоспиновом состоянии.

Список литературы

- [1] L.S. Martinson, J.W. Schweitzer, N.C. Baenziger. Phys. Rev. B **54**, 11 265 (1996).
- [2] I.E. Grey, H. Steinfink. J. Am. Chem. Soc. **92**, 5093 (1970).
- [3] K. Takenaka, S. Kashima, A. Osuka, S. Sugai, Y. Yasui, S. Shamoto, M. Sato. Phys. Rev. B **63**, 115 113 (2001).
- [4] B. Fisher, J. Genossar, L. Patlagan, G.M. Reisner, A. Knizhnik. Phys. Rev. B **59**, 8745 (1999).
- [5] D. Mandrus, J.L. Sarro, B.C. Chakoumakos, J.A. Fernandez-Baca, S.E. Nagle, B.C. Sales. J. Appl. Phys. **81**, 4620 (1997).
- [6] G.J. Snyder, M.C. Gelabert, F.J. DiSalvo. J. Solid State Chem. **113**, 355 (1994).
- [7] L.F. Mattheiss. Solid State Commun. **93**, 879 (1995).
- [8] I. Hase, N. Shirakawa, Y. Nishihara. J. Phys. Soc. Jpn. **64**, 2533 (1995).
- [9] S.R. Krishnakumar, T. Saha-Dasgupta, N. Shanthi, P. Mahadevan, D.D. Sarma. Phys. Rev. B **63**, 045 111 (2001).
- [10] V.I. Anisimov, F. Aryasetiawan, A.I. Lichtenstein. J. Phys.: Cond. Matter **9**, 767 (1997).
- [11] L.S. Martinson, J.W. Schweitzer, N.C. Baenziger. Phys. Rev. Lett. **71**, 125 (1993).
- [12] O.K. Andersen, Z. Pawlowska, O. Jepsen. Phys. Rev. B **34**, 5253 (1986).
- [13] N.C. Baenziger, L. Grout, L.S. Martinson, J.W. Schweitzer. Acta Cryst. C **50**, 1375 (1994).
- [14] U. von Barth, L. Hedin. J. Phys. C **5**, 1629 (1972).
- [15] W.E. Pickett, S.C. Erwin, E.C. Ethridge. Phys. Rev. B **58**, 1201 (1998).
- [16] A.I. Lichtenstein, M.I. Katsnelson, V.P. Antropov, A.V. Gubanov. J. Magn. Magn. Mater. **67**, 65 (1987).
- [17] J. Zaanen, G.A. Sawatzky, J.W. Allen. Phys. Rev. Lett. **55**, 418 (1985).
- [18] J.W. Schweitzer. Phys. Rev. B **73**, 104 426 (2006).
- [19] K. Kodama, S. Shamoto, H. Harashina, J. Takeda, M. Sato, K. Kakurai, M. Nishi. J. Phys. Soc. Jpn. **65**, 1782 (1996).