

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
«Уральский федеральный университет
имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

На правах рукописи



Бадртдинов Данис Илюсович

**ВЛИЯНИЕ СПИН-ОРБИТАЛЬНОЙ СВЯЗИ И
ГИБРИДИЗАЦИИ АТОМНЫХ СОСТОЯНИЙ НА
МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА НИЗКОРАЗМЕРНЫХ
СИСТЕМ**

01.04.07 — Физика конденсированного состояния

Автореферат
диссертации на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук

Екатеринбург — 2021

Работа выполнена на кафедре теоретической физики и прикладной математики Физико-технологического института ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

Научный руководитель: доктор физико-математических наук, доцент
Мазуренко Владимир Владимирович

Официальные оппоненты: **Дмитриенко Владимир Евгеньевич**,
доктор физико-математических наук, ФГУ
«Федеральный научно-исследовательский
центр «Кристаллография и фотоника» Рос-
сийской академии наук, г. Москва, главный
научный сотрудник отдела теоретических
исследований института кристаллографии
имени А.В. Шубникова РАН;

Медведева Надежда Ивановна,
доктор физико-математических наук, стар-
ший научный сотрудник, ФГБУН Институт
химии твердого тела Уральского отделения
Российской академии наук, г. Екатеринбург,
главный научный сотрудник лаборатории
квантовой химии и спектроскопии имени про-
фессора А.Л. Ивановского;

Потеряев Александр Иванович,
кандидат физико-математических наук,
ФГБУН Институт физики металлов имени
М.Н. Михеева Уральского отделения Рос-
сийской академии наук, г. Екатеринбург,
ведущий научный сотрудник лаборатории
оптики металлов.

Защита состоится 28 мая 2021 г. в 15:00 часов на заседании диссертацион-
ного совета УрФУ 01.03.15 по адресу: 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира
19, ауд. И-420 (Зал Ученого совета).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГАОУ
ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента Рос-
сии Б.Н. Ельцина», <https://dissovet2.urfu.ru/mod/data/view.php?d=12&rid=2157>.

Автореферат разослан «___» апреля 2021 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета



Ищенко Алексей Владимирович

Общая характеристика работы

Актуальность темы. Многие технологические достижения последних десятилетий связаны с разработкой многофункциональных материалов, исследование и поиск которых на сегодняшний день является одной из приоритетных задач современной науки. Такие материалы обладают уникальными свойствами за счет формирования корреляций между магнитной, электронной и решеточной подсистемами на микроскопическом уровне. Сложная природа этих корреляций на уровне состояний отдельных атомов может быть раскрыта при помощи теоретических и экспериментальных методов, делая возможным предсказание макроскопических характеристик, установление способов их контроля внешними условиями и проведение последующего целенаправленного синтеза для получения систем с необходимыми на практике свойствами.

В данном направлении исследований особое место занимают низкоразмерные магнетики. Их отличительной чертой является то, что за счет геометрических особенностей взаимодействие между атомами в этих материалах реализуется преимущественно в одном или в двух измерениях. Благодаря таким особенностям в этих системах могут формироваться нетривиальные типы дальнего магнитного порядка, например, неколлинеарные магнитные структуры, спиновые спирали, решетки топологически защищенных магнитных структур – скирмионов и многие другие [1]. С другой стороны, магнитный порядок может отсутствовать даже в пределе сверхнизких температур, формируя состояние квантовой спиновой жидкости, димеризованные и другие магнитонеупорядоченные запутанные состояния [2]. В силу этого, низкоразмерные системы объединяют и концентрируют в себе интересы и фундаментальной, и прикладной физики. В частности, на основе нетривиальных магнитных упорядочений планируется создание элементной базы электроники нового поколения — скирмионных транзисторов, спиновых устройств памяти [3], в которых благодаря использованию спиновых степеней свободы существенно снижается энергопотребление и увеличивается быстродействие. С другой стороны, изучение состояния квантовой спиновой жидкости позволит продвинуться дальше в понимании природы высокотемпературной сверхпроводимости [4] и будет способствовать реализации новых топологически защищенных квантовых кубитов [5].

Однако, технологическое внедрение и использование низкоразмерных систем невозможно без детального понимания микроскопических механизмов, отвечающих за формирование их свойств. Для решения этой задачи используются первопринципные методы, основанные на теории функционала электронной плотности (DFT). Такие подходы, базирующиеся на одночастичных приближениях, позволяют описывать многие

физические свойства рассматриваемых систем в основном состоянии, оперируя относительно небольшими вычислительными ресурсами. Однако, их оказывается недостаточно для моделирования основного и возбужденных состояний новых низкоразмерных материалов, характеризующихся значительными эффектами гибридизации атомных состояний и спин-орбитальной связи, а также прогнозирования их характеристик. Необходима интенсивная методическая работа по развитию новых подходов, позволяющих выполнять истинно микроскопический анализ низкоразмерных материалов, заключающийся в построении и решении реалистичных моделей, а также в поиске в пространстве параметров этих моделей областей, характеризующихся технологически важными фазами. Именно решению такой задачи и посвящена данная диссертационная работа.

Степень разработанности темы. На данный момент основным инструментом для теоретического анализа свойств магнитных материалов являются первопринципные подходы на основе функционала электронной плотности, которые, используя химический состав и структурные особенности соединения, позволяют рассчитывать характеристики его основного состояния, и таким образом интерпретировать имеющиеся и прогнозировать будущие экспериментальные данные. Однако, данные первопринципные методы учитывают связь между электронами на уровне приближения среднего поля, поэтому работают только в пределах слабых электронных корреляций, когда взаимозависимостью электронов в системе можно пренебречь. Для решения этой проблемы в системе выделяют активное подпространство локализованных электронных состояний, в котором явно учитываются электронные корреляции как это делается в методе $DFT+U$, либо решается многоэлектронная задача, что реализовано в подходе $DFT+DMFT$ и других аналогичных методах. Гибридизация атомных состояний усложняет выбор данного подпространства, поскольку электронные плотности валентных состояний оказываются делокализованными, т.е. часть электронной плотности концентрируется между атомами, вследствие чего электронные корреляции будут носить нелокальный характер. В зависимости от рассматриваемой системы, гибридизация атомных состояний может значительно варьироваться, что также указывает на разную степень делокализации валентных электронов. Еще одним фактором, усложняющим рассмотрение, является спин-орбитальная связь, которая даже в случаях минимального вклада в магнитную энергию системы (соединения $3d$ переходных металлов), может играть основную роль в стабилизации нетривиальных магнитных структур. С другой стороны, остается открытым вопрос о том, какие волновые функции использовать для анализа экспериментальных данных, полученных для низкоразмерных систем при помощи методов нейтронной спектроскопии и сканирующей туннельной микроскопии.

В этом отношении функции Ванье играют важнейшую роль при описании магнетизма низкоразмерных систем, поскольку позволяют учитывать гибридизационные эффекты. Вместо рассмотрения картины локализованных атомных орбиталей, оперирование данным базисом открывает возможность построения наиболее точных микроскопических магнитных моделей, таких как расширенные модели Хаббарда и Гейзенберга с дополнительными членами, возникающих за счет спин-орбитальной связи и нелокальных электронных корреляций. Благодаря этому может быть достигнуто более полное и реалистичное объяснение наблюдаемых экспериментальных данных, что ранее не удавалось добиться доступными методами первопринципного моделирования. Для этого в диссертационном исследовании разрабатывается необходимая методическая база, объединяющая подходы для расчета параметров электронных и магнитных моделей, а также величин, необходимых для анализа экспериментальных данных.

Цель диссертационной работы заключается в исследовании микроскопических механизмов формирования магнитных свойств в низкоразмерных материалах, для которых величина спин-орбитальной связи по отношению к расщеплению кристаллическим полем и величина гибридизации атомных состояний могут значительно варьироваться от системы к системе. Для этого необходимо решить следующие **задачи**:

1. Разработать новые численные схемы с использованием функций Ванье, которые позволяют выполнять истинно микроскопический анализ посредством построения расширенных низкоэнергетических моделей с учетом нелокальных магнитных взаимодействий, а также корректно интерпретировать экспериментальные спектры нейтронного рассеяния и сканирующей туннельной микроскопии, принимая во внимание гибридизацию атомных состояний. Апробировать данную стратегию на конкретных соединениях с уникальными магнитными свойствами, для которых анализ экспериментальных данных затруднен или не может быть выполнен при помощи существующего арсенала методов первопринципного моделирования;
2. В *квазиодномерном* пределе исследовать магнитные свойства $3d$ системы (слабая спин-орбитальная связь) Cu_2GeO_4 , для которой последние данные нейтронной спектроскопии свидетельствуют о формировании коллинеарного упорядочения [6], что не согласуется с существующей фазовой диаграммой для одномерных магнитных материалов [7];
3. В *квазидвумерном* пределе провести теоретический анализ $4d$ систем (существенная спин-орбитальная связь) BaMoP_2O_8 и $\text{SiMoP}_3\text{O}_{11}$ с фрустрированной треугольной и гексагональной магнитной решеткой для объяснения недавно полученных экспериментальных данных нейтронного рассеяния и термодинамических измерений, исследовать механизмы стабилизации дальних магнитных порядков и роль квантовых флуктуаций;

4. В *поверхностном* пределе изучить магнитные свойства *sp* систем монослоев свинца и олова на подложках Si(111) и SiC(0001) [8; 9], в которых сочетание магнитной фрустрации и сильной спин-орбитальной связи обеспечивает формирование топологических магнитных фаз [1].

Научная новизна заключается в следующих впервые полученных результатах:

- Продемонстрирована возможность применения функций Ванье для численной оценки эффектов гибридизации атомных состояний при расчете магнитных форм-факторов, моделировании спектров сканирующей туннельной микроскопии и определении нелокальных магнитных взаимодействий из первых принципов;

- Представлена наглядная физическая интерпретация формирования экспериментально наблюдаемого магнитного упорядочения $\uparrow\uparrow\downarrow$ (UUDD) и локальной электрической поляризации в квазиодномерной системе Cu_2GeO_4 ;

- Проведен полный микроскопический анализ магнитных взаимодействий квазидвумерных систем оксидов молибдена BaMoP_2O_8 и $\text{SiMoP}_3\text{O}_{11}$, результаты которого объясняют имеющиеся экспериментальные данные нейтронного рассеяния и термодинамических измерений;

- Построены расширенные магнитные модели поверхностных наноструктур Sn/Si(111), Pb/Si(111) и Sn/SiC(0001) с учетом спин-орбитальной связи и нелокальных магнитных взаимодействий, которые предсказывают формирование спиновых спиралей при конечных температурах и стабилизацию скирмионного состояния под действием внешнего магнитного поля.

Теоретическая и практическая значимость. Разработанный метод расчета ковалентного форм-фактора необходимо применять при интерпретации спектров нейтронного рассеяния для соединений с сильной гибридизацией металл-лиганд (хлориды, фториды и т.д.), где делокализация магнитных моментов наиболее ярко выражена. Построенные расширенные магнитные модели для рассмотренных в диссертационной работе низкоразмерных систем могут быть использованы в дальнейших исследованиях с целью поиска возможных реализаций технологических важных фаз. Предсказанная возможность стабилизации скирмионных состояний в поверхностных *sp*-электронных наноструктурах при лабораторно доступных условиях стимулирует дальнейшие экспериментальные исследования ввиду перспектив использования скирмионов в элементной базе электроники нового поколения.

Методология и методы исследования. Теоретические исследования были проведены с применением ранее доступных и новых разработанных в диссертации методик, включающие:

- современные методы первопринципного моделирования в рамках функционала электронной плотности с учетом кулоновских корреляций и спин-орбитальной связи;
- построение низкоэнергетических моделей в базисе функций Ванье с учетом многочастичных эффектов;
- решение соответствующих моделей с применением методов Хартри-Фока и Монте Карло;
- сопоставление полученных результатов с экспериментальными данными, спектры которых уточнены путем учета гибридизации атомных состояний.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Использование функций Ванье для численной оценки эффектов гибридизации атомных состояний позволяет рассчитывать ковалентные магнитные форм-факторы, моделировать спектры сканирующей туннельной микроскопии и определять нелокальные магнитные взаимодействия для построения микроскопических моделей.
2. Прямое ферромагнитное обменное взаимодействие между магнитными атомами, возникающее вследствие гибридизации металл-лиганд, компенсирует сверхобменные взаимодействия в квазидвумерной системе Cu_2GeO_4 . Это создает условия для стабилизации экспериментально наблюдаемого коллинеарного магнитного порядка за счет слабой анизотропии обменных интегралов.
3. Использование ковалентного форм-фактора позволяет улучшить согласие для магнитных моментов, оцененных в экспериментах по нейтронному рассеянию и рассчитанных при помощи первопринципных методов для квазидвумерных систем BaMoP_2O_8 и $\text{SiMoP}_3\text{O}_{11}$. В то же время учет спин-орбитальной связи на уровне магнитных моделей является необходимым для объяснения формирования дальнего магнитного порядка в этих системах.
4. При помощи первопринципных расчетов для поверхностных наносистем $\text{Sn/Si}(111)$, $\text{Pb/Si}(111)$ и $\text{Sn/SiC}(0001)$ показано, что подавление изотропных обменных взаимодействий происходит вследствие делокализации плотности валентных электронов. При этом значительный вклад анизотропного взаимодействия Дзялошинского-Мории в магнитную энергию этих наносистем обеспечивает стабилизацию в них топологически защищенных скирмионных состояний, которые, как показывает выполненное моделирование, могут быть обнаружены в экспериментах по сканирующей туннельной микроскопии.

Достоверность результатов обеспечивается их внутренней согласованностью и непротиворечивостью с общепринятыми концепциями, а также согласием полученных результатов с более ранними теоретическими

исследованиями и имеющимися экспериментальными данными.

Апробация работы. Основные результаты были представлены и докладывались автором:

- на научных семинарах Института физики университета Аугсбурга (Германия), Института физики федеральных политехнических школ Лозанны и Цюриха (Швейцария), Департамента по изучению материалов университета Уппсалы (Швеция);
- на научных конференциях: АММ-2016 «Ab-initio based modeling of advanced materials» (г. Екатеринбург, 2016); IV международная молодежная конференция «Физика. Технологии. Инновации ФТИ-2017» (г. Екатеринбург, 2017); «Spin Dynamics in the Dirac System», (г. Майнц, Германия, 2017); «Spin-orbit effects in molecules and solids: diversity of properties and computational precision», (г. Дрезден, Германия, 2017); Международная школа физиков-теоретиков «Коуровка-XXXVII». (г. Екатеринбург, 2018); V международная молодежная научная конференция «Физика. Технологии. Инновации ФТИ-2018», (г. Екатеринбург, 2018); VI международная молодежная научная конференция «Физика. Технологии. Инновации ФТИ-2019» (г. Екатеринбург, 2019); Международная конференция АММ-2019 «Ab-initio based modeling of advanced materials» (г. Екатеринбург, 2019).

Личный вклад. Все теоретические исследования, которые включают разработку методов учета гибридизации атомных состояний, первопринципное моделирование, построение и решение магнитных моделей соответствующих систем были выполнены автором лично. Экспериментальные измерения и интерпретация полученных данных квазидвумерных систем оксидов молибдена проведены исследователями из университета Аугсбурга (Германия), Института Лауэ-Ланжевена (Франция), и центра нейтронных и мюонных исследований *ISIS* (Великобритания). Расчеты *sp*-электронных систем методом Хартри-Фока были проведены Николаевым С.А. (Токийский технологический институт, Япония). Анализ, обсуждение результатов исследований и их подготовка к публикации проводилось при участии Цирлина А.А. и научного руководителя Мазуренко В.В.

Публикации. Представленные в диссертационной работе результаты опубликованы в 9 статьях, индексируемых в зарубежных научных базах Web of Science и Scopus [1–9], и входящих в список ВАК.

Содержание работы

Во **введении** обоснована актуальность темы диссертационного исследования и степень ее разработанности, сформулированы цели и задачи, аргументирована научная новизна проводимых исследований и показана значимость полученных результатов, представлены выносимые на защиту научные положения.

Первая глава посвящена литературному обзору используемых методов теоретического исследования материалов. Представлена концепция функционала электронной плотности (DFT), ее расширения для учета магнитных степеней свободы, спин-орбитальной связи и кулоновских корреляций. Приведены подходы построения расширенных магнитных моделей Хаббарда и Гейзенберга в базисе функций Ванье, методы их решения и сопоставления полученных результатов с экспериментальными данными.

Во **второй главе** приведены разработанные автором диссертации численные методы учета гибридизации атомных состояний с использованием формализма функций Ванье $W(\mathbf{r})$. Гибридизация атомных состояний приводит к тому, что электронные плотности валентных состояний оказываются делокализованными, т.е. часть электронной плотности концентрируется между атомами. Это должно быть принято во внимание при анализе магнитных свойств изучаемых систем.

На уровне интерпретации спектров нейтронного рассеяния гибридизация атомных состояний может быть учтена посредством применения ковалентного магнитного форм-фактора $F(\mathbf{q})$, который в случае однозонной модели со слабой спин-орбитальной связью можно записать как

$$F(\mathbf{q}) = \int d\mathbf{r} e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}} |W(\mathbf{r})|^2. \quad (1)$$

В сравнении с ионным форм-фактором, ковалентный форм-фактор имеет более локализованный характер и симметрию, которая учитывает специфику рассматриваемой системы. При усреднении по углам $F(q) = \int F(q, \theta, \phi) \sin \theta d\theta d\phi$ демонстрирует более быстрый спад с увеличением q . Использование данного форм-фактора позволяет более точно определить значение магнитного момента и корректную магнитную конфигурацию в эксперименте нейтронного рассеяния.

Другой важной экспериментальной методикой для изучения и манипулирования свойствами низкоразмерных систем является сканирующая туннельная микроскопия (STM). Интерпретация результатов, полученных при помощи этих экспериментов, возможна в рамках модели Терсоффа-Хаманна. В данном приближении возникающий под напряжением V ток туннелирования в точке положения щупа $\mathbf{r}$ с соответствующей плотностью

электронных состояний $n(\epsilon)$ и намагниченностью $\mathbf{m}(\epsilon)$ записывается как

$$I(\mathbf{r}, V) \sim \int [f(\epsilon) - f(\epsilon - eV)] \times [n(\epsilon - eV)N(\mathbf{r}, \epsilon) + \mathbf{m}(\epsilon - eV)\mathbf{M}(\mathbf{r}, \epsilon)] d\epsilon. \quad (2)$$

Корректное пространственное распределение локальных значений электронной плотности $N_{loc}(\epsilon)$ и намагниченности $\mathbf{M}_{loc}$ поверхности могут быть учтены посредством применения функций Ванье $W(\mathbf{r})$ в виде $N(\mathbf{r}, \epsilon) = |W(\mathbf{r})|^2 N_{loc}(\epsilon)$, $\mathbf{M}(\mathbf{r}, \epsilon) = |W(\mathbf{r})|^2 \mathbf{M}_{loc} N_{loc}(\epsilon)$, соответственно. Данные функции учитывают специфику изучаемой системы, принимая во внимание возможный делокализованный характер ее валентных электронов. За счет этого может быть достигнута экспериментальная идентификация формируемых магнитных упорядочений в поверхностных системах с частично делокализованными магнитными моментами.

Гибридизация атомных состояний также должна быть учтена при построении микроскопических магнитных моделей изучаемых систем. Делокализация электронных плотностей приводит к существенной модификации взаимодействий между электронами. Прежде всего, это обуславливается усилением нелокальных корреляций как межузельные кулоновские V_{ij} и прямые обменные J_{ij}^D взаимодействия. Описываемые функциями Ванье $W(\mathbf{r})$ гибридные орбитали валентных состояний сильнее перекрываются между собой, приводя к увеличению значений соответствующих интегралов неэкранированных величин:

$$\begin{aligned} v_{ij} &= \int W_i^*(\mathbf{r}) W_i(\mathbf{r}) \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} W_j^*(\mathbf{r}') W_j(\mathbf{r}') d\mathbf{r} d\mathbf{r}', \\ J_{ij}^{D(bare)} &= \int W_i^*(\mathbf{r}) W_j(\mathbf{r}) \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} W_i^*(\mathbf{r}') W_j(\mathbf{r}') d\mathbf{r} d\mathbf{r}'. \end{aligned} \quad (3)$$

Расчет на примерах *sp* (Sn/SiC(0001)) и *3d* (Cu₂GeO₄) электронных систем показывает, что неэкранированная величина кулоновского взаимодействия v_{ij} между ионами в дальних координационных сферах подчиняется зависимости e^2/r . Это говорит о том, что функции Ванье при больших расстояниях можно рассматривать как точечные объекты, и их конкретный вид не важен. Однако, с уменьшением расстояния форма построенных функций Ванье начинает играть доминирующую роль, приводя к более плавному изменению кривых v_{ij} от расстояния. Учет экранирования в рамках приближения случайных фаз с исключением эффекта самоэкранирования активного подпространства локализованных состояний (метод cRPA) приводит к существенной перенормировке межузельного кулоновского взаимодействия v_{ij} , которая может достигать $v_{ij}/V_{ij} \sim 10$ раз в зависимости от системы. С другой стороны, соответствующие параметры прямого обменного взаимодействия $J_{ij}^{D(bare)}$ относительно малы и обычно составляют нескольких meV, что усложняет применение схемы cRPA.

Один из возможных вариантов учета экранирования может быть реализован через перенормировочный коэффициент ϵ в виде $J_{01}^D = J_{01}^{D(bare)}/\epsilon$. Делая допущение, что процессы экранирования для кулоновских и обменных параметров эквивалентны, можно выразить $\epsilon = v_{ij}/V_{ij}$. Кроме того, экранирование может быть учтено в рамках RPA без вычета эффектов самоэкранирования, что будет соответствовать нижнему пределу $J_{ij}^{D(scr)}$ возможных значений прямого обмена.

Третья глава посвящена исследованию магнитных свойств квазиодномерной системы Cu_2GeO_4 , для которой демонстрируется необходимость учета прямого перекрытия волновых функций валентных состояний с целью объяснения результатов магнитных измерений. Основу структуры данной системы составляют цепочки плакеток CuO_4 , связанные между собой в трехмерную сеть через немагнитные тетраэдры GeO_4 . В рамках структурных цепочек реализуется модель $J_1 - J_2$ с взаимодействиями между ближайшими J_1 и следующими J_2 соседями [Рисунок 1(с)]. Предыдущие первопринципные расчеты дают оценку $J_1 \sim -5.2$ meV (FM), $J_2 \sim 6.9$ meV (AFM) [7], что согласно классической фазовой диаграмме модели $J_1 - J_2$ должно соответствовать состоянию спиновой спирали. Нейтронные исследования не подтвердили данный сценарий, выявив формирование коллинеарного упорядочения $\uparrow\uparrow\downarrow$ (UUD) [6] с волновым вектором $(1/2, 1/2, 1/2)$ ниже $T_N \sim 33$ K.

Для описания магнитных свойств Cu_2GeO_4 была построена расширенная магнитная модель:

$$\hat{\mathcal{H}} = \sum_{i>j} J_{ij} \hat{\mathbf{S}}_i \hat{\mathbf{S}}_j + \sum_{i>j} \mathbf{D}_{ij} [\hat{\mathbf{S}}_i \times \hat{\mathbf{S}}_j] + \sum_{i>j} \hat{\mathbf{S}}_i \overset{\leftrightarrow}{\Gamma}_{ij} \hat{\mathbf{S}}_j, \quad (4)$$

где $\mathbf{D}_{ij}$ вектора Дзялошинского-Мория и $\overset{\leftrightarrow}{\Gamma}_{ij}$ симметричный анизотропный тензор. Параметры данной модели были рассчитаны в рамках функционала электронной плотности (DFT), используя приближение обобщенной градиентной поправки (GGA) обменно-корреляционного функционала в программе VASP. Дополнительно были задействованы полнопотенциальные программные комплексы FPL0 и ELK.

Электронные корреляции были учтены в методе DFT+ U , где параметры $U_d = 9.5$ eV и $J_H = 1$ eV были вычислены посредством процедуры линейного отклика. Используемые программные комплексы с учетом электронных корреляций дают примерно одинаковое значение взаимодействия $J_2 \simeq 5.5$ meV, однако оценка величины J_1 нестабильна, и варьируется от -0.2 meV (VASP) до -7.2 meV (FPL0). Это отражает сложную природу короткодействующих взаимодействий, включающие в себе и антиферромагнитное сверхобменное взаимодействие J_{ij}^{kin} , и ферромагнитное прямое обменное взаимодействие J_{ij}^D , т.е. $J_{ij} = J_{ij}^{kin} - 2J_{ij}^D$. Данные параметры

могут быть рассчитаны в базисе функций Ванье на основе невязимодействующего спектра электронных состояний ($U_d = 0$ и $J_H = 0$).

Таблица 1 — Параметры магнитной модели (в meV) для Cu_2GeO_4 , Li_2CuO_2 , и CuGeO_3 в базисе функций Ванье. Элементы матриц хоппингов t_{ij} дают непосредственную параметризацию валентных $x^2 - y^2$ состояний на уровне Ферми. Значения одноузельных U и межузельных V_{ij} кулоновских параметров были рассчитаны в рамках приближения случайных фаз с вычетом эффектов самоэкранирования энергетических зон на уровне Ферми (сRPA). Учет экранирования J_{ij}^D был произведен в методе RPA, что дает полностью экранированную J_{ij}^D (scr) величину, соответствующую нижнему пределу возможных значений прямого обмена. Для сравнения приводятся значения обменных интегралов J_{ij}^{VASP} , оценка которых была произведена при помощи метода DFT+ U ($U_d = 9.5$ eV, $J_H = 1$ eV, FLL) в программном комплексе VASP.

	Cu_2GeO_4 $U = 2$ eV			Li_2CuO_2 $U = 3.6$ eV		CuGeO_3 $U = 4.1$ eV	
	J_1	J_2	J	J_1	J_2	J_1	J_2
t_{ij}	119	86	121	70	81	205	76
V_{ij}	500	200	330	1510	680	1480	730
$J_{ij}^{kin} = 4t_{ij}^2/(U - V_{ij})$	37.8	16.4	35.1	9.4	9.0	64.2	6.9
$2J_{ij}^D$ ($bare$)	62.4	15.0	35.0	88.6	6.8	72.4	9.0
$2J_{ij}^D$ (scr)	30.2	2.8	5.6	43.0	2.4	34.4	2.6
J_{ij}^{VASP}	-0.2	5.6	8.5	-11.6	5.5	18.7	3.7

Рассчитанные параметры в сравнении с другими соединениями с подобной геометрией приведены в таблице 1. Для сравнения были выбраны Li_2CuO_2 с сильным ферромагнитным взаимодействием $J_1 \sim -19.6$ meV [10] и CuGeO_3 , где взаимодействие J_1 антиферромагнитное [11]. В результате видно, что для первой системы преобладает ферромагнитный вклад, когда как для второй взаимодействие обусловлено сверхобменным членом. Для системы Cu_2GeO_4 кинетические и нелокальные вклады имеют примерно одинаковую величину, что приводит к взаимной компенсации этих двух членов, в результате которой $J_1 \sim 0$.

Анализ гамильтониана (4) классическим методом Латтинжера-Тиссы (LT) представлен на рисунке 1(а). Антиферромагнитное взаимодействие J между цепочками определяет волновой вектор $\pi/2$, когда как магнитный порядок вдоль цепочки зависит от отношения J_1/J_2 . Результаты FPLO с сильным ферромагнитным взаимодействием J_1 формируют спиновую спираль с углом поворота 75° , когда как расчеты VASP с $J_1 \sim 0$ соответствует соизмеримому с кристаллической решеткой магнитному состоянию, где

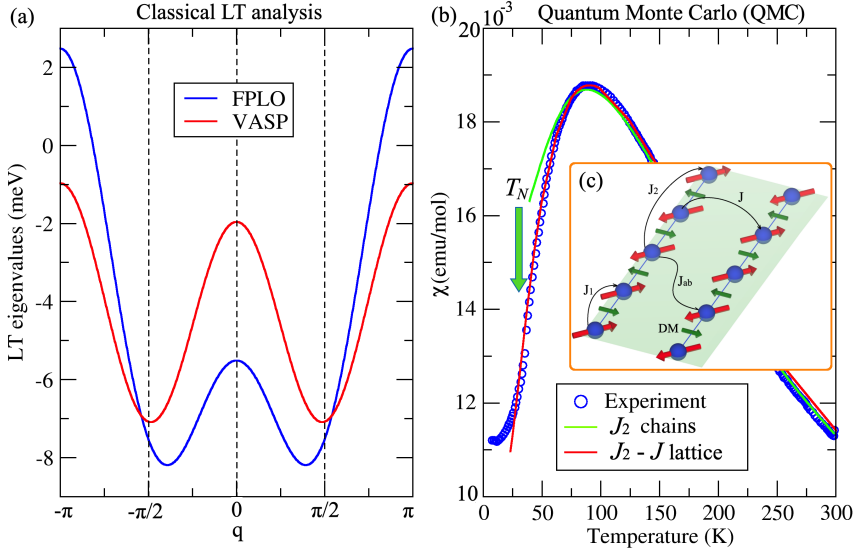


Рисунок 1 — (a) Дисперсия собственных значений магнитной модели вдоль направления $\mathbf{q} = (\frac{\pi}{2}, q)$, рассчитанная в методе Латтинжера-Тиссы. (b) Сравнение экспериментальной магнитной восприимчивости [7] и результат ее воспроизведения спиновой моделью в квантовом методе Монте Карло (QMC). (c) Структурные цепочки атомов меди с основными обменными взаимодействиями, в которых красными стрелками схематично показано формирование коллинеарного UDD упорядочения [6].

возможны два варианта согласно модели $J_1 - J_2$. Симметричное анизотропное взаимодействие, которое определяет легую ось перпендикулярно к структурным цепочкам, в данном случае делает предпочтительным коллинеарное UDD магнитное упорядочение, что также подтверждается прямым DFT+ U +SO расчетом. Кроме того, в силу $J_1 \sim 0$, конечная модель исследуемой системы может быть представлена в виде решетки с антиферромагнитными взаимодействиями J_2 и J [Рисунок 1(c)]. Данная модель является нефрустрированной, поэтому может быть решена квантовым методом Монте Карло (QMC). Полученная зависимость магнитной восприимчивости $\chi(T)$ хорошо согласуется с экспериментальной кривой [7] вплоть до температуры T_N [Рисунок 1(b)].

Взаимодействие Дзялошинского-Мория (DM), которое реализуется только для связи J_1 ввиду нарушения инверсионной симметрии, вызывает отклонение магнитных моментов от коллинеарного порядка, но величина данных отклонений мала ($\sim 0.005 \mu_B$) для экспериментальной идентификации. Оценка электрической поляризации $\mathbf{P}_{ij} \sim \epsilon_{ij} \times [\mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_j]$ дает ненулевую величину вдоль направления $\mathbf{s}$, которая, однако, компенсируется поляризацией соседнего слоя в соответствии с симметрией системы. Небольшие

структурные искажения могут нарушить этот баланс, что будет приводить к возникновению экспериментально наблюдаемой макроскопической поляризации в системе ниже температуры T_N [12].

В **четвертой главе** приведены результаты исследований магнитных свойств оксидов молибдена BaMoP_2O_8 и $\text{SiMoP}_3\text{O}_{11}$, на примере которых показывается важность учета ковалентной связи при анализе результатов экспериментов по рассеянию нейтронов. В первом соединении ионы молибдена $\text{Mo}^{4+}(S = 1)$ выстроены в виде треугольной решетки, когда как во втором ионы $\text{Mo}^{3+}(S = 3/2)$ формируют гексагональную магнитную систему. Сочетание данных магнитных решеток и характерной для $4d$ элементов существенной спин-орбитальной связи может приводить к формированию новых магнитонеупорядоченных запутанных и нетривиальных электронных состояний [2].

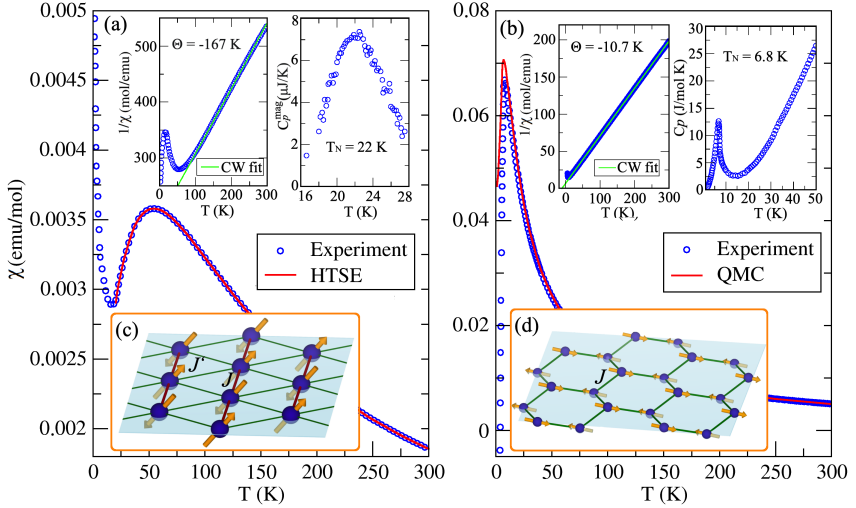


Рисунок 2 — Магнитная восприимчивость $\chi(T)$ систем (a) BaMoP_2O_8 и (b) $\text{SiMoP}_3\text{O}_{11}$. Для первой системы экспериментальная кривая была описана высокотемпературным разложением (HTSE) модели анизотропной треугольной решетки, для второй было проведено решение построенной магнитной модели квантовым методом Монте Карло (QMC). Вставки показывают аппроксимацию $1/\chi(T)$ кривой Кюри-Вейсса и экспериментальную зависимость удельной теплоемкости. Магнитные конфигурации из эксперимента нейтронного рассеяния изображены на (c) и (d).

Термодинамические измерения (Рисунок 2) в обоих случаях показывают стабилизацию дальнего магнитного порядка с температурами Нееля $T_N = 22$ и 6.8 K. Нейтронная дифракция позволила прояснить конкретный вид магнитных упорядочений, которые представляют собой коллинеарный

порядок с волновыми векторами $(1/2, 1/2, 1/2)$ и $(0, 0, 0)$ для BaMoP_2O_8 и $\text{SiMoP}_3\text{O}_{11}$, соответственно.

Расчеты электронной структуры демонстрируют хорошо отделенные энергетические зоны на уровне Ферми, которые соответствуют $4d$ состояниям ионов молибдена с t_{2g} симметрией, гибридованных с $2p$ состояниями кислорода. Параметризация данных состояний в базисе максимально локализованных функций Ванье и последующий анализ заселенностей для системы BaMoP_2O_8 показал, что один из валентных электронов занимает xy состояние с наиминимальной энергией, второй находится на суперпозиции состояний $|\phi\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|xz\rangle + |yz\rangle)$. Система $\text{SiMoP}_3\text{O}_{11}$ имеет три валентных электрона ($S = 3/2$), которые заполняют все t_{2g} состояния молибдена.

Построенные функции Ванье $W(\mathbf{r})$ были использованы для расчета ковалентных магнитных форм-факторов $F(\mathbf{q})$. Полученные $F(\mathbf{q})$ отражают распределение плотности намагниченности в обратном пространстве (Рисунок 3), что заметно отличается от сферической формы ионных форм-факторов. Применение ковалентного форм-фактора позволяет более точно аппроксимировать экспериментальные данные нейтронного рассеяния, что можно охарактеризовать как уменьшение дисперсии R_{mag} в методе Ритвельда. Это, в свою очередь, приводит к увеличению наблюдаемого значения упорядоченного магнитного момента в нейтронном эксперименте ($1.4 \mu_B$ и $2.6 \mu_B$) по сравнению с ионным форм-фактором ($1.2 \mu_B$ и $2.4 \mu_B$) для BaMoP_2O_8 и $\text{SiMoP}_3\text{O}_{11}$, соответственно.

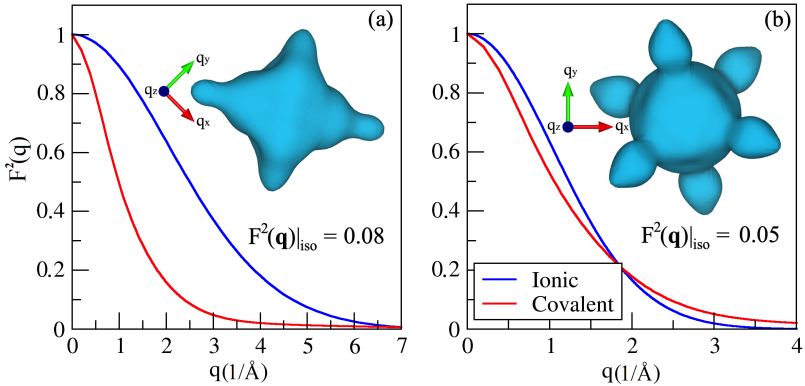


Рисунок 3 — Квадрат магнитного форм-фактора для (а) BaMoP_2O_8 и (б) $\text{SiMoP}_3\text{O}_{11}$, и их угловое усреднение в сравнении с ионными форм-факторами Mo^{4+} и Mo^{3+} .

Пространственная анизотропия треугольной решетки BaMoP_2O_8 также отражается в существовании ненулевых интегралов перескока между валентными состояниями. В частности, хоппинг между ионами молибдена

вдоль связи J имеет следующие компоненты $t_{xy,xy} = -153.7$ meV и $t_{\phi,\phi} = 35.4$ meV ($|\phi\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}[|xz\rangle + |yz\rangle]$), вдоль связи J' они равны 0.7 и 51.9 meV, соответственно. Хоппинги для других связей пренебрежимо малы, поэтому магнитная модель может быть ограничена рассмотрением взаимодействий J и J' , формирующих анизотропную треугольную решетку [Рисунок 2(с)], которая, в свою очередь, включает в себя одноузельную D и обменную $J^{\mu\nu}$ анизотропию:

$$\hat{\mathcal{H}} = \sum_{i>j} \hat{\mathbf{S}}_i J^{\mu\nu} \hat{\mathbf{S}}_j + D \sum_i (\hat{\mathbf{S}}_i^z)^2. \quad (5)$$

Параметры магнитной модели (5) для системы ВаМоР₂О₈ были рассчитаны с использованием полных энергий, соответствующие магнитным конфигурациям в методе DFT+ U +SO, где $U_d = 3.0$ eV и $J_H = 0.6$ eV были вычислены посредством процедуры линейного отклика. В результате было установлено, что все взаимодействия антиферромагнитны, причем J на порядок превышает J' (Таблица 2). Это возникает из-за того, что магнитные орбитали xy , которые вносят основной вклад в J , лежат на одной плоскости. Поэтому перекрываясь между собой через тетраэдр РО₄, усиливают механизм сверхобмена. Взаимодействие J' образуется посредством орбиталей ϕ , которые намного слабее перекрыты из-за геометрических особенностей системы. Таким образом, анизотропная треугольная решетка может быть рассмотрена как модель слабовзаимодействующих цепочек спинов $S = 1$ с антиферромагнитным взаимодействием, для которой основным состоянием является магнитонеупорядоченная фаза Халдейна. Численные оценки показывают, что для закрытия щели в спектре магнитных возбуждений с последующим формированием дальнего магнитного порядка необходимо условие $J'/J \geq 0.3 \div 0.4$ [13] что согласно проведенным расчетам не выполняется для соединения ВаМоР₂О₈.

Таблица 2 — Параметры магнитной модели (в meV) (5) для системы ВаМоР₂О₈. Обозначения связей изображены на рисунке 2(с). Ось z соответствует направлению легкой оси (0.57, 0, 0.82).

	$J^{\mu\nu}$	D	J'
LSWT	$\begin{pmatrix} 3.3(1) & 0 & -0.2(1) \\ 0 & 3.34(6) & 0 \\ -0.2(1) & 0 & 4.1(1) \end{pmatrix}$	-6.01(8)	0.33
DFT+ U + SO	$\begin{pmatrix} 3.00 & 0 & -0.60 \\ 0 & 5.98 & 0 \\ -0.60 & 0 & 4.95 \end{pmatrix}$	-2.50	0.40
HTSE [Рисунок 2(а)]	3.91	-	0.28

Однако, и оценки линейной-спин-волновой теории (LSWT), использованной для описания экспериментальной магнетонной дисперсии в спектре неупругого нейтронного рассеяния, и теоретические расчеты говорят о формировании достаточно большой одноузельной анизотропии D , которая не дает сформироваться спин-щелевому состоянию, приводя к стабилизации экспериментально наблюдаемого коллинеарного магнитного упорядочения в системе (Таблица 2). Ее направление соответствует направлению максимума орбитального момента M_L . В свою очередь, орбитальный момент $M_L = 0.35 \mu_B$ направлен противоположно спиновому $M_S = 2 \mu_B$ согласно правилу Хунда. Разница между полным моментом $M_J = M_S - M_L = 1.63 \mu_B$ в первопринципных расчетах с экспериментальной оценкой нейтронного рассеяния с учетом гибридизации атомных состояний $1.4 \mu_B$ связана с наличием квантовых флуктуаций в реальной системе, что характерно для низкоразмерной и фрустрированной решетки BaMoP_2O_8 .

В свою очередь, для системы $\text{SiMoP}_3\text{O}_{11}$ магнитная модель в плоскости может быть ограничена рассмотрением ближайших связей J , образующих гексагональную решетку [Рисунок 2(d)]. Это подтверждается анализом хоппингов t_{2g} состояний. Данные решетки связаны между собой посредством межслоевого взаимодействия J_c , который соединяет ближайшие ионы молибдена вне плоскости гексагональных решеток. Для расчета магнитных взаимодействий были выбраны параметры $U_d = 4.5 \text{ eV}$ и $J_H = 0.6 \text{ eV}$, в рамках которых температура Кюри-Вейсса $\Theta = -\frac{S(S+1)}{3}(3J + J_c) = -10.75 \text{ K}$ наиболее хорошо согласуется с экспериментальной оценкой -10.70 K . При этом параметры изотропных магнитных взаимодействий равны $J = 0.22 \text{ meV}$ и $J_c = 0.07 \text{ meV}$. Анализ магнитной анизотропии показывает наличие только одноузельной анизотропии величиной $D \sim 0.20 \text{ meV}$.

Решение построенной модели $\text{SiMoP}_3\text{O}_{11}$ в рамках квантового метода Монте Карло (QMC) хорошо воспроизводит экспериментальные картины магнитной восприимчивости $\chi(T)$ [Рисунок 2(b)] и намагниченности $M(B)$ (Рисунок 4). Расчет кумулянта Биндера $B_c(T) = \langle m_s^4 \rangle / \langle m_s^2 \rangle^2$ для решеток разных размеров $L \times L \times L/2$ дает величину температуры Нееля $T_N \sim 5.5 \text{ K}$, что находится в разумном согласии с экспериментальной оценкой 6.7 K . Величина упорядоченного магнитного момента была вычислена как $m = \lim_{L \rightarrow \infty} \sqrt{3C_{L/2}}$, где $C_{L/2}$ спин-спиновая корреляционная функция между самыми отдаленными узлами решетки в QMC. Для рассмотрения термодинамического предела $L \rightarrow \infty$ вводится поправка по формуле $m^2(L) = 3C_{L/2} = m^2 + \frac{n_1}{L} + \frac{n_2}{L^2} + \frac{n_3}{L^3}$, где n_1, n_2 и n_3 представляют собой константы. Результат показывает 10 % подавление упорядоченного момента с $3/2$ до 1.36 за счет квантовых флуктуаций, вызванных низкой размерностью решетки. Соответственно, оценка полного момента из DFT+ U +SO

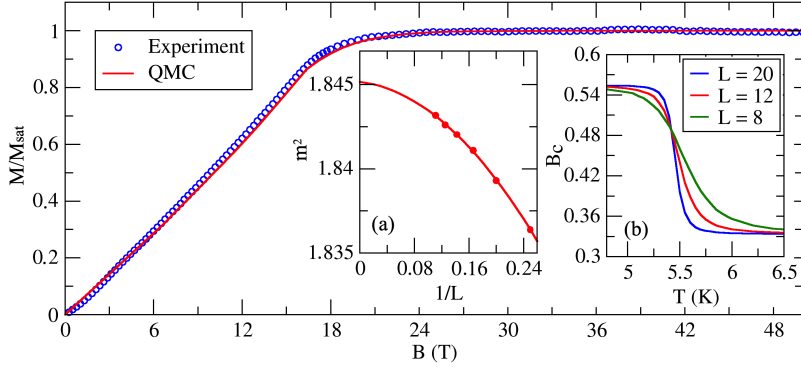


Рисунок 4 — Зависимость намагниченности системы $\text{SiMoP}_3\text{O}_{11}$ от магнитного поля, измеренная при температуре 1.4 K, и результат ее моделирования квантовым методом Монте Карло (QMC). Вставка (a) демонстрирует зависимость магнитного момента упорядочения от размера решетки $L \times L \times L/2$ и ее экстраполяцию в термодинамический предел $L \rightarrow \infty$, вставка (b) показывает кумулянт Биндера $B_c(T)$ для разных размеров решетки L , что определяет значение температуры Нееля $T_N \sim 5.5$ K.

$M_S - M_L = 3 - 0.1 = 2.90 \mu_B$ с учетом квантовых поправок дает результирующую величину $2.60 \mu_B$, которая отлично согласуется с оценкой нейтронного рассеяния $2.6 \mu_B$.

В **пятой главе** приводятся результаты исследований магнитных свойств поверхностных наноструктур, которые состоят из монослоев тяжелых элементов свинца и олова, формирующих на поверхности подложек Si(111) и SiC(0001) треугольные магнитные решетки. Основная сложность для теоретического описания таких систем заключается в сильнейшей делокализации электронной плотности, связанной с магнитными моментами системы, что подтверждается результатами экспериментов по сканирующей туннельной микроскопии [8; 14]. Кроме того, необходимо выполнять учет спин-орбитальной связи, вклад которой был пренебрежен в предыдущих теоретических работах, предсказывающих возможное формирование построчно-коллинеарного антиферромагнитного (сRW) упорядочения в данных системах [9; 14].

Расчеты электронной структуры в приближении обобщенной градиентной поправки (GGA) демонстрируют примерно одинаковую картину для всех трех систем – на уровне Ферми находится одна полузаполненная энергетическая зона, соответствующая p_z состоянию поверхностного атома (адатома), гибридизованного с состояниями атомов подложки [Рисунок 5(a)]. Кроме того, большой вклад ($\sim 50\%$) вносят внеатомные состояния, подчеркивая делокализованный характер магнетизма данных систем. Учет спин-орбитальной связи (DFT+SO) приводит к расщеплению данных зон, что говорит о реализации сильной магнитной анизотропии.

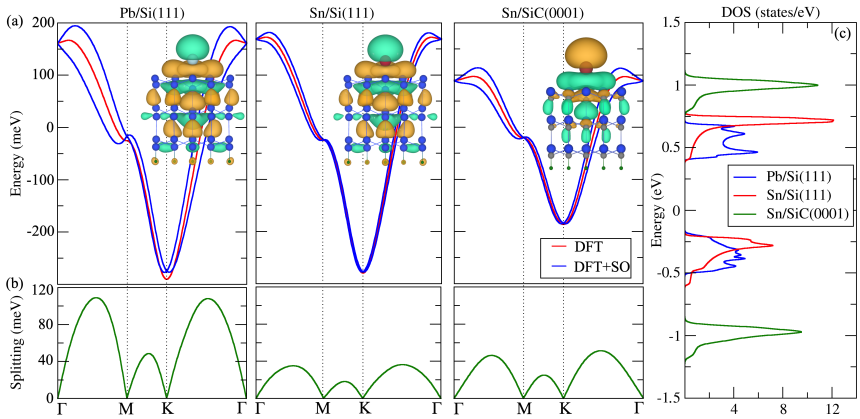


Рисунок 5 — (а) Зонные структуры систем Pb/Si(111), Sn/Si(111) и Sn/SiC(0001) вблизи уровня Ферми, рассчитанные в рамках подходов DFT и DFT+SO. Вставка показывает функции Ванье, описывающие данные энергетические зоны. (б) Расщепление зон за счет спин-орбитальной связи в системах. (с) Плотности состояний, полученные решением модели (6) методом Хартри-Фока.

Для реалистичного описания электронных и магнитных состояний изучаемых поверхностных наноструктур была построена эффективная электронная модель с учетом спин-орбитальной связи и электронных корреляций в базисе функций Ванье:

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{H}} = & \sum_{ij,\sigma\sigma'} t_{ij}^{\sigma\sigma'} \hat{a}_{i\sigma}^+ \hat{a}_{j\sigma'} + \frac{1}{2} \sum_{i,\sigma\sigma'} U \hat{a}_{i\sigma}^+ \hat{a}_{i\sigma}^+ \hat{a}_{i\sigma'} \hat{a}_{i\sigma'} + \\ & + \frac{1}{2} \sum_{ij,\sigma\sigma'} V_{ij} \hat{a}_{i\sigma}^+ \hat{a}_{j\sigma}^+ \hat{a}_{j\sigma'} \hat{a}_{i\sigma} + \frac{1}{2} \sum_{ij,\sigma\sigma'} J_{ij}^D \hat{a}_{i\sigma}^+ \hat{a}_{j\sigma}^+ \hat{a}_{i\sigma'} \hat{a}_{j\sigma'}, \end{aligned} \quad (6)$$

где $i(j)$ и $\sigma(\sigma')$ соответствуют узловому и спиновому индексу. Одночастичный член описывается элементами матриц хоппингов $t_{ij}^{\sigma\sigma'}$ в спинорном представлении. Многочастичная часть содержит несколько членов с параметрами U , V_{ij} и J_{ij}^D , которые представляют собой одноузельное, межузельное кулоновское и нелокальное прямое обменное взаимодействие. Решение построенных магнитных моделей (6) систем методом Хартри-Фока демонстрирует изоляторное решение [Рисунок 5(с)], что согласуется с данными фотоэмиссионных экспериментов [9; 14]. Также была выявлена нестабильность упорядочения cRW, который модифицируется в неколлинеарный 120°-RW за счет спин-орбитальной связи в системе.

Для исследования возбужденных состояний систем была построена спиновая модель, включающая изотропные, антисимметричные анизотропные (DM) и симметричные анизотропные обменные взаимодействия.

Соответствующие параметры были оценены в рамках теории свехобмена. В силу делокализованного характера валентных электронов, важную роль играет нелокальное прямое обменное взаимодействие J_{01}^D . Для систем Sn/Si(111) и Pb/Si(111) оно частично подавляет сверхобменный вклад ($J_{01} = 6.48$ и 8.30 meV), для Sn/SiC(0001) полностью меняет знак на ферромагнитный (-0.31 meV). В то же время благодаря сильной спин-орбитальной связи в системах, значимым становится взаимодействие DM, которое оказывается примерно одного порядка с изотропным обменным интегралом. В частности, $|D_{01}|/|J_{01}|$ равно 0.8, 0.3 и 2.3 для Pb/Si(111), Sn/Si(111) и Sn/SiC(0001).

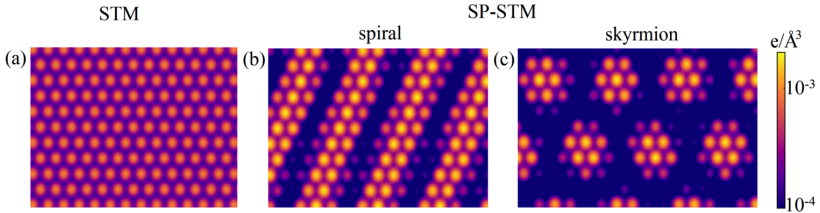


Рисунок 6 — Моделирование топографических изображений STM для системы Sn/SiC(0001) в приближении Терсоффа-Хаманна с (a) немагнитным и (b)-(c) магнитным щупом. Спин-поляризованные спектры получены при магнитной поляризации щупа $\mathbf{m} = (0, 0, -1)$ с использованием результатов классического подхода Монте Карло. Расстояние между щупом и поверхностью равно $4 \text{ \AA}$, напряжение -2 V .

Решение построенной магнитной модели классическим методом Монте Карло при конечных температурах демонстрирует стабилизацию спиновых спиралей во всех трех системах. Это подтверждается расчетом статических структурных факторов. Под действием внешнего магнитного поля $\sim 2J_{01}$ формируются скирмионные решетки. Оценки показывают большие значения критических полей 250 и 190 T для Pb/Si(111) и Sn/Si(111), для Sn/SiC(0001) соответствующее значение равно 7 T, что является экспериментально достижимой величиной. Соответствующие магнитные упорядочения могут быть идентифицированы в топографических изображениях сканирующей туннельной микроскопии (STM) со спиновой поляризацией, моделирование которых демонстрирует явное отличие между немагнитным, спин-спиральным и скирмионным состоянием (Рисунок 6) несмотря на делокализованный характер магнитных моментов в системах.

В **заключении** приведены основные результаты и выводы диссертации:

1. Были разработаны методы численной оценки эффектов гибридизации атомных состояний с использованием формализма функций Ванье.

В первую очередь, была показана возможность расчета ковалентного магнитного форм-фактора $F(\mathbf{q})$ в базисе функций Ванье. В отличие от ионных форм-факторов, рассчитанные трехмерные зависимости $F(\mathbf{q})$ демонстрируют локализованный характер и симметрию, которая учитывает специфику рассматриваемой системы, а при угловом усреднении – более быстрый спад с увеличением модуля волнового вектора q . За счет этого может быть достигнуто более точное определение значения магнитного момента и корректной магнитной конфигурации на основе данных нейтронного рассеяния. Во-вторых, базис функций Ванье был использован при моделировании спектров сканирующей туннельной микроскопии. Благодаря такому подходу показана возможность экспериментальной идентификации формируемых магнитных упорядочений для поверхностных систем с частично делокализованными магнитными моментами. В-третьих, нелокальные механизмы магнитных взаимодействий – межузельные кулоновские V_{ij} и прямые обменные J_{ij}^D взаимодействия, могут быть эффективно описаны в рамках базиса функций Ванье. Расчет показывает, что конкретная форма функций Ванье с соответствующей дисперсией играет важную роль для взаимодействий между ионами в ближайших координационных сферах.

2. В квазидномерной системе Cu_2GeO_4 , в которой реализуется модель $J_1 - J_2$, была представлена наглядная физическая интерпретация формирования экспериментально наблюдаемого магнитного упорядочения $\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow$ (Uudd). В отличие от предыдущих исследований было показано, что взаимодействие между ближайшими соседями J_1 должно быть пренебрежимо малым в силу взаимной компенсации антиферромагнитного сверхобменного вклада и прямого обменного взаимодействия, возникающим из-за перекрытия волновых функций валентных состояний. В данном режиме учет слабой симметричной анизотропии магнитных взаимодействий приводит к стабилизации экспериментально наблюдаемого магнитного порядка Uudd и объясняет формирование сложной структуры между слоями с волновым вектором $\mathbf{q} = (1/2, 1/2, 1/2)$. В то же время, слабое антисимметричное взаимодействие Дзялошинского-Мория вызывает небольшие отклонения спинов от коллинеарного упорядочения, что может генерировать локальную электрическую поляризацию в системе.

3. Для квазидвумерных систем оксидов молибдена BaMoP_2O_8 и $\text{SiMoP}_3\text{O}_{11}$ с треугольными и гексагональными магнитными решетками было проведено первопринципное моделирование магнитных свойств. Из-за геометрических особенностей, фактическая магнитная модель BaMoP_2O_8 принимает вид слабовзаимодействующих цепочек спинов $S = 1$ с антиферромагнитным взаимодействием $J \simeq 4.6 \text{ meV}$, для которых основным состоянием является магнитонеупорядоченная фаза Халдейна. Однако, наличие достаточно сильной одноузельной и межузельной магнитной анизотропии в системе не дает сформироваться спин-щелевому состоянию,

приводя к стабилизации экспериментально наблюдаемого коллинеарного магнитного упорядочения с волновым вектором $(1/2, 1/2, 1/2)$. Рассчитанные параметры магнитной модели хорошо согласуются с оценками линейной спин-волновой теории, используемой для описания спектров неупругого нейтронного рассеяния. С другой стороны, наблюдаемое магнитное упорядочение в $\text{SiMoP}_3\text{O}_{11}$ с гексагональной решеткой спинов $S = 3/2$ объясняется действием одноузельной анизотропии, межузельная анизотропия пренебрежимо мала. Решение построенной модели в рамках квантового метода Монте Карло хорошо воспроизводит экспериментальные термодинамические кривые. Подавление упорядоченного магнитного момента в системах связано с совокупным эффектом квантовых флуктуаций и спин-орбитальной связи.

4. Для поверхностных наноструктур Pb/Si(111) , Sn/Si(111) и Sn/SiC(0001) были построены расширенные магнитные модели в базисе функций Ванье с учетом спин-орбитальной связи и электронных корреляций. Их решение методом Хартри-Фока выявило неколлинеарное основное состояние и изоляторный характер в согласии с данными по фотоэмиссионным экспериментам. Было показано, что в зависимости от системы, соответствующие изотропные и анизотропные члены модели оказываются одного порядка из-за частичной или полной компенсации сверхобменного вклада нелокальным прямым обменным взаимодействием. Решения построенных моделей классическим методом Монте Карло предсказывают формирование спиновых спиралей при конечных температурах и стабилизацию скирмионных состояний под действием внешнего магнитного поля. Соответствующим моделированием было показано, что данные магнитные конфигурации могут быть идентифицированы в спектрах сканирующей туннельной микроскопии со спиновой поляризацией (SP-STM), несмотря на делокализованный характер магнитных моментов в системе.

Перспектива дальнейших разработок заключается в проведении более глубоких теоретических исследований построенных магнитных моделей низкоразмерных систем с учетом квантовых поправок с целью поиска технологических важных фаз. В свою очередь, представляет огромный интерес экспериментальное подтверждение предсказанных спин-спиральных и скирмионных состояний в *sp* наноструктурах посредством SP-STM.

Список цитируемой литературы

1. *Rosales, H. D.* Three-sublattice skyrmion crystal in the antiferromagnetic triangular lattice / *H. D. Rosales, D. C. Cabra, P. Pujol* // *Phys. Rev. B.* — 2015. — Dec. — Vol. 92, issue 21. — P. 214439.

2. *Balents, L.* Spin liquids in frustrated magnets / L. Balents // Nature. — 2010. — Mar. — Vol. 464, no. 7286. — P. 199.
3. Magnetic skyrmion transistor: skyrmion motion in a voltage-gated nanotrack / X. Zhang [et al.] // Sci. Rep. — 2015. — June. — Vol. 5, no. 1. — P. 11369.
4. *Anderson, P. W.* The resonating valence bond state in La_2CuO_4 and superconductivity / P. W. Anderson // Science. — 1987. — Vol. 235, no. 4793. — P. 1196.
5. *Chatterjee, S.* Diagnosing phases of magnetic insulators via noise magnetometry with spin qubits / S. Chatterjee, J. F. Rodriguez-Nieva, E. Demler // Phys. Rev. B. — 2019. — Mar. — Vol. 99, issue 10. — P. 104425.
6. Up-up-down-down magnetic chain structure of the spin- $\frac{1}{2}$ tetragonally distorted spinel GeCu_2O_4 / T. Zou [et al.] // Phys. Rev. B. — 2016. — Dec. — Vol. 94, issue 21. — P. 214406.
7. Spiral ground state in the quasi-two-dimensional spin- $\frac{1}{2}$ system Cu_2GeO_4 / A. A. Tsirlin [et al.] // Phys. Rev. B. — 2011. — Mar. — Vol. 83, issue 10. — P. 104415.
8. Insulating ground state of $\text{Sn/Si}(111)\text{-(}\sqrt{3} \times \sqrt{3}\text{)R}30^\circ$ / S. Modesti [et al.] // Phys. Rev. Lett. — 2007. — Mar. — Vol. 98, issue 12. — P. 126401.
9. Magnetic order in a frustrated two-dimensional atom lattice at a semiconductor surface / G. Li [et al.] // Nat. Comm. — 2013. — Mar. — Vol. 4, no. 1. — P. 1620.
10. Highly dispersive spin excitations in the chain cuprate Li_2CuO_2 / W. E. A. Lorenz [et al.] // Europhys Lett. — 2009. — Nov. — Vol. 88, no. 3. — P. 37002.
11. *Castilla, G.* Quantum magnetism of CuGeO_3 / G. Castilla, S. Chakravarty, V. J. Emery // Phys. Rev. Lett. — 1995. — Aug. — Vol. 75, issue 9. — P. 1823—1826.
12. Multiferroicity in the frustrated spinel cuprate GeCu_2O_4 / L. Zhao [et al.] // Phys. Rev. Materials. — 2018. — Apr. — Vol. 2, issue 4. — P. 041402.
13. *Pardini, T.* Magnetic order in coupled spin-half and spin-one Heisenberg chains in an anisotropic triangular-lattice geometry / T. Pardini, R. R. P. Singh // Phys. Rev. B. — 2008. — June. — Vol. 77, issue 21. — P. 214433.
14. Triangular Spin-Orbit-Coupled Lattice with Strong Coulomb Correlations: Sn Atoms on a $\text{SiC}(0001)$ Substrate / S. Glass [et al.] // Phys. Rev. Lett. — 2015. — June. — Vol. 114, issue 24. — P. 247602.

Публикации автора по теме диссертации

Публикации в рецензируемых научных изданиях, определенных ВАК и Аттестационным советом УрФУ:

1. **Badrtdinov, D. I.** Localised magnetism in 2D electrides / **D. I. Badrtdinov**, S. A. Nikolaev // J. Mater. Chem. C. — 2020. — V. 8, — P. 7858; 0.78 п.л. / 0.39 п.л. (Web of Science, Scopus).

2. **Badrtdinov, D. I.** SrCu₂(BO₃)₂ under pressure: A first-principles study / **D. I. Badrtdinov**, A. A. Tsirlin, V. V. Mazurenko, F. Mila // Phys. Rev. B. – 2020. – V. 101, – P. 224424; 1.09 п.л. / 0.27 п.л. (Web of Science, Scopus).
3. **Badrtdinov, D. I.** Origin of up-up-down-down magnetic order in Cu₂GeO₄ / **D. I. Badrtdinov**, V. V. Mazurenko, A. A. Tsirlin // Phys. Rev. B. – 2019. – V. 100, – P. 214401; 1.07 п.л. / 0.36 п.л. (Web of Science, Scopus).
4. Abdeldaim, A. H. Large easy-axis anisotropy in the one-dimensional magnet BaMo(PO₄)₂ / A. H. Abdeldaim, **D. I. Badrtdinov**, A. S. Gibbs, P. Manuel, H. C. Walker, M. D. Le, C. H. Wu, D. Wardecki, S.-G. Eriksson, Y. O. Kvashnin, A. A. Tsirlin, G. J. Nilsen // Phys. Rev. B. – 2019. – V. 100, – P. 214427; 1.02 п.л. / 0.09 п.л. (Web of Science, Scopus).
5. Hembacher, J. Stripe order and magnetic anisotropy in the $S = 1$ antiferromagnet BaMoP₂O₈ / J. Hembacher, **D. I. Badrtdinov**, L. Ding, Z. Sobczak, C. Ritter, V. V. Mazurenko, A. A. Tsirlin // Phys. Rev. B. – 2018. – V. 98, – P. 094406. (Web of Science, Scopus) 1.00 п.л. / 0.14 п.л.
6. **Badrtdinov, D. I.** Magnetism of coupled spin tetrahedra in ilinskite-type KCu₅O₂(SeO₃)₂Cl₃ / **D. I. Badrtdinov**, E. S. Kuznetsova, V. Yu. Verchenko, P. S. Berdonosov, V. A. Dolgikh, V. V. Mazurenko, A. A. Tsirlin // Sci. Rep. – 2018. – V. 8, – P. 2379; 0.89 п.л. / 0.13 п.л. (Web of Science, Scopus).
7. **Badrtdinov, D. I.** Nanoskyrmion engineering with *sp*-electron materials: Sn monolayer on a SiC(0001) surface / **D. I. Badrtdinov**, S. A. Nikolaev, A. N. Rudenko, M. I. Katsnelson, V. V. Mazurenko // Phys. Rev. B. – 2018. – V. 98, – P. 184425; 0.98 п.л. / 0.20 п.л. (Web of Science, Scopus).
8. **Badrtdinov, D. I.** Spin-orbit coupling and magnetic interactions in Si(111):C,Si,Sn,Pb / **D. I. Badrtdinov**, S. A. Nikolaev, M. I. Katsnelson, V. V. Mazurenko // Phys. Rev. B. – 2016. – V. 94, – P. 224418; 0.93 п.л. / 0.23 п.л. (Web of Science, Scopus).
9. **Badrtdinov, D. I.** Hybridization and spin-orbit coupling effects in the quasi-one-dimensional spin- $\frac{1}{2}$ magnet Ba₃Cu₃Sc₄O₁₂ / **D. I. Badrtdinov**, O. S. Volkova, A. A. Tsirlin, I. V. Solovyev, A. N. Vasiliev, V. V. Mazurenko // Phys. Rev. B. – 2016. – V. 94, – P. 054435; 1.03 п.л. / 0.17 п.л. (Web of Science, Scopus).