《凝聚态物理》，2022年，第25卷，第4期，43701：1–11
DOI：10.5488/CMP.25.43701
http://www.icmp.lviv.ua/journal

arXiv:2301.01338v1 [physics.comp-ph] 3 Jan 2023

层状铜0.15铁0.85聚苯乙烯3 半导体中的反铁磁相变：实验与密度泛函理论建模

V. Pashchenko[1], O. Bludov[1], D. Baltrunas[2], K. Mazeika[2], S. Motria[3], K. Glukhov[1]*, Yu. Vysochansk[3]。

[1] 乌克兰国家科学院B. Verkin低温物理与工程研究所，Nauky大道47号，61103，乌克兰哈尔科夫[2] 物理科学与技术中心核研究部，Savanoriu大道231号，LT-02300，立陶宛维尔纽斯[3] 乌日霍罗德国立大学固体物理与化学研究所，Voloshyn街54号，88000，乌克兰乌日霍罗德

收到日期：2022年7月23日，最终定稿日期：2022年10月15日

本文介绍了对层状 $Cu_{0.15}Fe_{0.85}PS_3$ 晶体中顺磁-反铁磁相变的实验研究，包括穆斯堡尔谱测量，以及磁化率随温度和磁场的依赖关系测量。低温区域磁化强度—磁场依赖关系的特殊表现，表明所研究的合金具有弱铁磁性。基于电子密度泛函理论框架下对电子和自旋子系统的从头算模拟，分析了低温下自旋有序的特点，以及 Cu 替位原子附近原子间相互作用的变化。计算得到的铁离子电场梯度张量分量和不对称参数，与穆斯堡尔谱测量值较为接近。Mulliken布居数表明，铁磁自旋密度的主要贡献来自 $3d$-铜和 $3p$-硫轨道。估算得到的晶胞总磁矩（8.543 emu/mol）与实验测量值 ~ 9 emu/mol较为吻合。

关键词： 金属三硫族磷化物、磁有序、穆斯堡尔谱、相变、密度泛函理论

1. 引言

二维（2D）范德华（vdW）材料为研究新颖的物理性质，以及探索其在纳米尺度电子、光学和自旋电子器件中的潜在应用提供了可能性 [1]。易于剥离的层状晶体中磁性的实现，使得人们能够在单个原子层尺度上调控和操纵磁性 [2–6]。当这类材料具有两种或更多种主要铁性时，其多铁性的存在对于开发由外电场控制的非易失性存储器件具有重要意义。

近期，人们在 $CuInP_2S_6$ 的数层薄片乃至单层材料中发现了二维铁电极化 [7, 8]。另一方面，$CuCrP_2S_6$ 层中的二维反铁磁性也已得到证实 [9]。此外，通过掺杂或改性某些单层材料（如黑磷和石墨烯），可以制备多铁性材料 [10]。具有自发铁磁性和铁电性的二维材料鲜有报道。近期研究发现，二维 $CuCrP_2S_6$ 是一种多铁性材料，其磁性和铁电性分别源于 Cr 和 Cu 阳离子，磁电耦合则来自

*通讯作者：kglukhov@gmail.com

本作品采用知识共享署名 4.0 国际许可协议授权，进一步传播本作品 43701 项工作必须注明作者、已发表文章的标题、期刊引文和 DOI。

自旋轨道相互作用 [11]。铜铬硫代磷酸盐 $CuCrP_2S_6$ 是一种反铁磁—反铁电多铁性材料，其磁性 Cr^{3+} 离子和偏心 Cu^+ 离子分别通过集体有序机制发挥作用 [12]。铟化合物 $CuInP_2S_6$ 在室温下与 $CuCrP_2S_6$ 同属 C2/c 空间群，但由于 Cu^+ 特有的二阶 Jahn–Teller 不稳定性，在低于 $T_c \approx 315$ K 时形成具有 Cc 对称性的亚铁电结构。固溶体 $CuCr_{1-x}In_xP_2S_6$ 呈现无序偶极玻璃相，这是由于无序性和阻挫所致，同时还表现出准分子磁性 [13]。这些固溶体中会出现动态极性团簇，并在低温下为亚铁电长程 Cu^+ 有序叠加结构玻璃态。

过渡金属磷三硫族化物 MPS_3 (M = Mn、Fe、Co、Ni、.....)具有单斜晶体结构（空间群为 C2/m），其中金属阳离子（M）被（P_2S_6）$^{4-}$ 双锥体构成的八面体笼包围，相邻金属呈二维蜂窝晶格排列 [5]。晶体层通过范德华力堆叠。层内由 S^{2-} 阴离子介导的直接 M–M 交换与间接超交换之间的竞争，以及层间交换，共同决定反铁磁（AFM）有序温度 T_N 及其类型——之字形、奈尔型或条纹型排列 [14]。

在二维材料中，磁各向异性对于建立长程关联也至关重要。对于 $FePS_3$ 化合物，三方畸变与自旋轨道耦合作用相结合，产生较大的单轴磁各向异性 [15],，因此可用伊辛模型描述。在该化合物中，长程有序沿垂直于晶体层的方向存在，且 $FePS_3$ 具有之字形反铁磁基态。

在 MPS_3 2D 材料中引入原子缺陷和化学取代，可调控其磁性 [16–18]。预计可在这些层状晶体固溶体中发现不同的磁有序、自旋方向、磁各向异性、奇异相及其性质。例如，在 $Fe_{1-x}Mn_xPS_3$ [19, 20] 和 $CuCr_{1-x}In_xP_2S_6$ [13] 中发现了自旋玻璃行为。

本文介绍了 $FePS_3$ 的磁性随温度、磁场以及通过非磁性物种（此处为铜）取代磁性原子所产生的稀释程度变化的情况；我们研究了二维范德华层状 $Cu_{0.15}Fe_{1.85}PS_3$ 的磁性。采用气相输运法生长了化学计量比为 $Cu_{0.15}Fe_{1.85}PS_3$ 的晶体薄片 [21]。通过介电、比热和超声测量，在这些晶体中发现了接近 109 K 的结构相变 [21]。显然，与 $FePS_3$, 类似，这应当是反铁磁相变。本研究结合穆斯堡尔谱学、磁学研究和第一性原理研究，探究 $Cu_{0.15}Fe_{1.85}PS_3$ 合金磁有序的特点，旨在寻找可用于纳米尺度器件的新型层状多铁性材料。

2. 穆斯堡尔数据

使用 ^{57}Co(Rh) 放射源在透射几何条件下测量穆斯堡尔谱。样品由未经研磨的独立薄片组成。低温谱使用闭循环氦低温恒温器（Advanced Research Systems, Inc.）测得。使用 WinNormos Site软件 [22], 采用双峰和哈密顿量对穆斯堡尔谱进行拟合。同质异能位移以室温下的 α-铁为参照。

穆斯堡尔谱显示，在约 110 K 的温度下，材料从反铁磁态转变为顺磁态（图 1）。高于反铁磁转变温度时，穆斯堡尔谱采用一个双峰进行拟合。相反，低于转变温度时，应使用磁性子谱（Normos Site 中的哈密顿量方法）拟合穆斯堡尔谱。此前，$FePS_3$ 的谱采用一组超精细参数（一个子谱）进行拟合 [23]。我们发现，对于 $Cu_{0.15}Fe_{0.85}PS_3$, , 在单晶情况下，使用哈密顿量方法（WinNormos Site）描述的三个子谱可以实现良好的拟合效果 [24]；但在温度高于 103 K 且低于转变点时测得的谱较宽，需要增加子谱进行拟合。这些谱采用超精细场分布进行拟合。哈密顿量参数集包括电场梯度（EFG）不对称参数 η 以及角度 θ 和 β。θ 是 EFG 系统的 z 轴与磁场方向之间的夹角，而 β 是 EFG 系统的 z 轴与 γ射线方向之间的夹角。同质异能位移 δ 和四极耦合常数 $eQV_{zz}/2$（其中 Q 为核四极矩）

矩，V_{zz} 为电场梯度张量分量；这两个参数在所有三个子谱中均相同。低于 102 K 时，穆斯堡尔谱的主要面积（70–75%）可归因于两个磁分裂子谱，其超精细场 B_1 和 B_2 相差约 1 T（图 2 a）。然而，它们的有效超精细场 $\langle B_{12}\rangle$ 与 $FePS_3$ [23, 25]中测得的非常接近。对于这两个子谱，角度 θ 和 β固定为零，即 $\theta = 0$ 和 $\beta = 0$。在这种情况下，电场梯度的 z 轴与磁化强度垂直于*ab*面，这与单晶 $FePS_3$相似。对于这两个子谱，四极相互作用与磁相互作用的共同作用产生了两组重叠的四条谱线（图 1）。对于拟合实验谱的第三个子谱，角度可以变化，最佳拟合结果对应于 $\theta \approx 10–30°$和 $\beta \approx 20–40°$。此外，第三个子谱的不对称参数 $\eta \approx 0$。76 大于前两个子谱的相应参数（$\eta = 0$。23–0。28）。因此，考虑到 Cu 原子的分布，第三个子谱可归因于畸变的铁原子位点；在金属原子沿*ab*面呈六角排列时，这些位点的第一近邻为 Cu 原子。因此，另外两个子谱归因于类似 $FePS_3$ [23, 25]的铁位点。需要指出的是，$FePS_3$ 在 120 K 时发生一级相变，并观察到顺磁相与反铁磁相共存 [23]。对于 $Cu_{0.15}Fe_{0.85}PS_3$,，高于 102 K 时，顺磁双峰也开始出现，并与明显变宽的磁分裂谱部分同时存在。

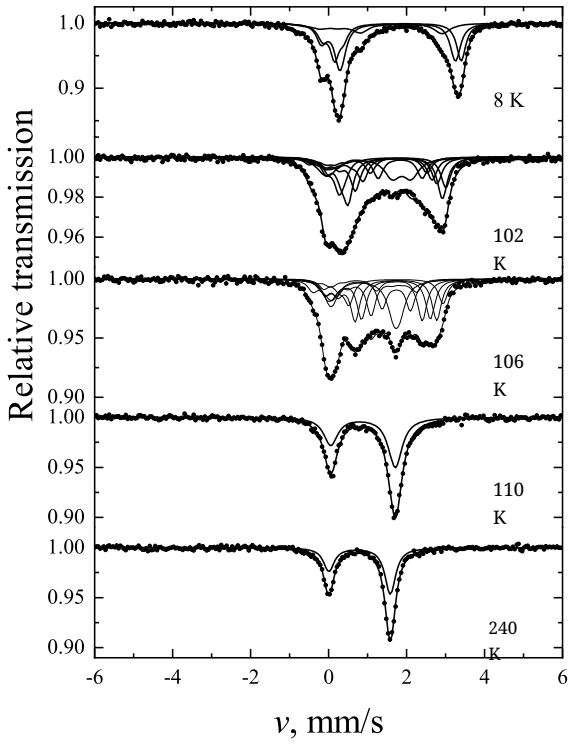

图 1. 在所示温度下测得的铜0.15铁0.85聚苯乙烯3 的穆斯堡尔谱。

双峰的谱线可归因于 γ 射线跃迁至 $\pm 1/2$ 和 $\pm 3/2$ 激发能级，这些能级属于 ^{57}铁核。在相变温度以上测得的谱线强度比为 1.8–2.03（图 2 d），根据

$$I_{3/4}/I_{1/2} = (1 + \cos^2\beta)/(5/3 - \cos^2\beta)$$

得到了角度 $\beta = 27–32°$。这里假设电场梯度不对称参数 $\eta = 0$。四极分裂 $\Delta = (eQV_{zz}/2)$ $(1 + \eta^2/3)^{1/2}$ 在反铁磁

转变点以下和以上略有不同。这可以用一级相变来解释，因为晶格会发生某些变化 [23], , 如同 $FePS_3$ 在 $V_{zz} > 0$时的情况。

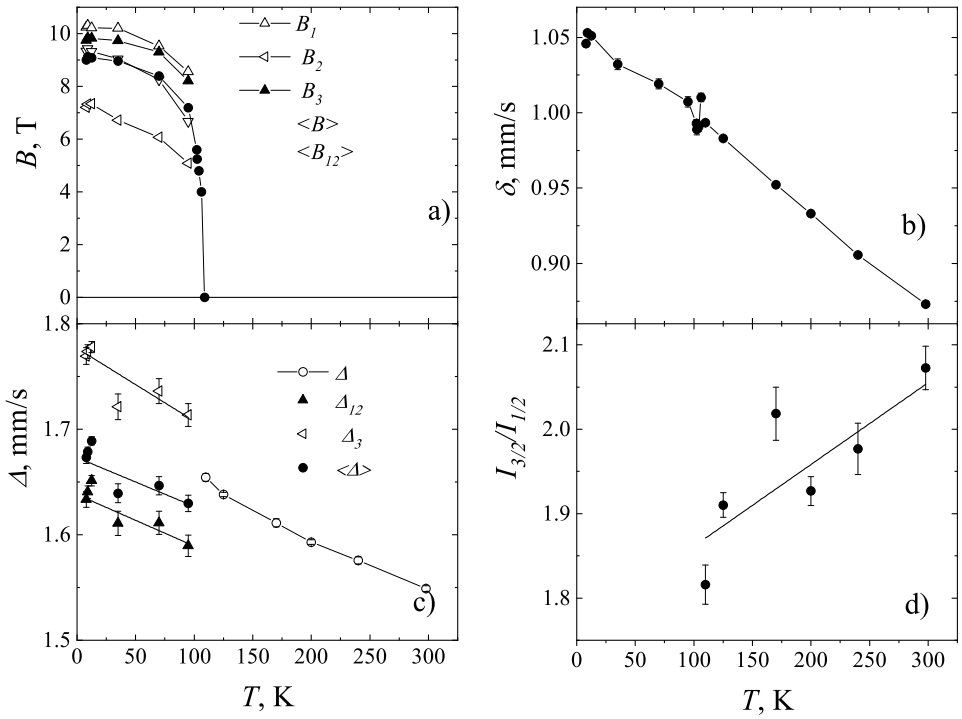

图2. 铜0.15铁0.85聚苯乙烯3 晶体的穆斯堡尔谱中，超精细场 B (a)、同质异能位移 δ (b)、四极分裂 Δ (c) 以及双峰谱线强度比 (d) 随温度的变化。

3. 磁矩测量

3.1. 磁化率的温度依赖性

采用了尺寸为 ~ 3×4 mm、呈片状的铜$_{0.15}$铁$_{0.85}PS_3$ 单晶样品（如图3所示），质量为1.54 mg，用于磁矩测量。在温度约为108 K时，对于外磁场的所有取向，均观察到磁化率的温度依赖性（见图4）发生明显突变，这可能表明该温度下存在磁相变。

在108 K附近， $\chi(T)$曲线上未观察到与三维有序相关的尖锐异常。因此，有可能有序也发生在更高温度；在这种情况下，我们讨论的是磁有序相的相变。对于晶体层的 $H\perp$ 平面，在 $T < 108$ K时，随着温度降低，样品的磁化率 $\chi(T)$显著下降，这通常是自旋系统中建立反铁磁关联时的特征。

除了图4中的实验曲线 $\chi(T)$（在恒定磁场 $H = 2000$ 奥斯特下）外，星号还标出了通过分析测量至 5 T[的场依赖关系 $M(H)$ 的线性区段，得到的 $Cu_{0.15}Fe_{0.85}PS_3$样品磁化率数值的若干估算值，参见后续图中的 $M(H)$]。如图4所示，对于 $H\|$面取向，

不同实验技术所得结果完全吻合， $H\perp$ 面之间几乎没有偏差。这似乎与在针对 $H\perp$面的实验中发现剩磁有关（或者说，反铁磁体中因亚晶格轻微倾斜而产生的自发弱铁磁矩）。

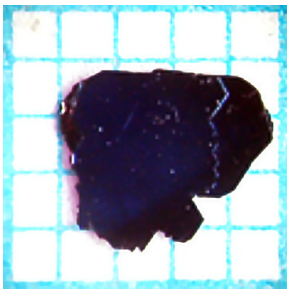

图3. （彩色在线版）用于测量磁矩的铜0.15铁0.85聚苯乙烯3 晶体样品。

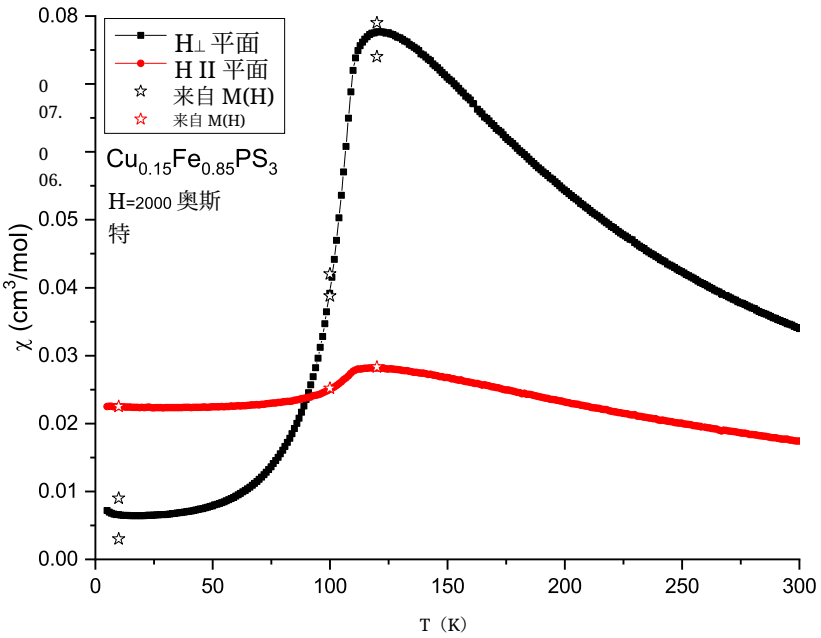

图4. （彩色在线版）磁场为 $H = 2000$奥斯特时，铜0.15铁0.85聚苯乙烯3 单晶的磁化率 $\chi(T) = M(T)/H$ 随温度的变化，测量方向分别为晶体层的 $H\perp$ 面和 $H\|$ 面。

3.2. 磁矩的场依赖关系

研究了铜$_{0.15}$铁$_{0.85}$聚苯乙烯$_3$ 样品在120 K（高于假定的相变温度）、100开尔文（约处于相变过程的中间阶段）和10开尔文（低温点，此时根据其一般形式，所有磁转变过程均已完成 $\chi(T)$）下的磁矩随磁场的变化。图5展示了晶体层 $H\perp$ 面和$H\|$ 面的所有测得曲线 $M(H)$。无论在高于还是低于假定相变温度的温度下，这些曲线均表明磁矩$M(H)$具有相当好的线性行为。

在 $T = 10$ K下的 $H\perp$ 面中，将线性关系（高于2000奥斯特的区域）外推至零磁场，可发现样品存在非零剩余磁矩，其数值约为

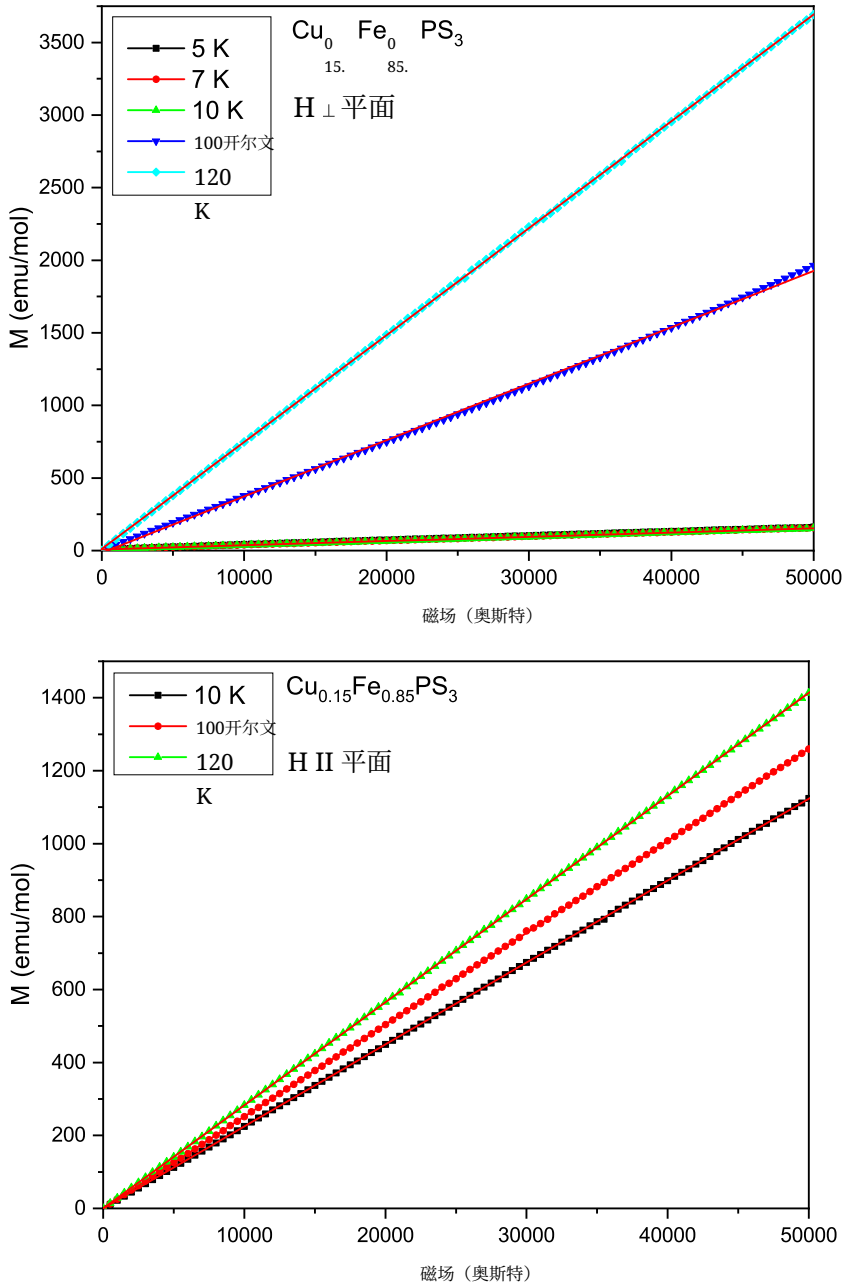

图5。（在线彩色）不同温度下，铜0.15铁0.85聚苯乙烯3 样品的磁矩 $M(H)$ 随磁场的变化，磁场沿两个方向取向： $H\perp$ 平面（上图）和晶体层的 $H\parallel$ 平面（下图）。

9 emu/mol（图6插图中的虚线）。这可能是有序反铁磁系统中存在倾斜磁亚晶格所致，因此该方向上系统具有微弱的铁磁矩。同时，在 M（H）中， $H\parallel$ 面的另一方向完全没有这种特征。对于 $H\perp$ 面，这种磁化强度行为可用平面十字型反铁磁体的四亚晶格模型充分解释。在极弱磁场下，基态将类似于具有隐性铁磁性的状态，系统的总磁矩将接近于零。随着磁场增强，磁化强度迅速增加

弱铁磁矩取向与磁场相反的倾斜对发生取向翻转，转变为该矩沿磁场方向的倾斜对时，就会发生这一现象。在高于2000奥斯特的磁场下，四亚晶格系统有效地转变为简单的双亚晶格系统，其中亚晶格之间的交错使弱磁矩沿磁场方向排列。

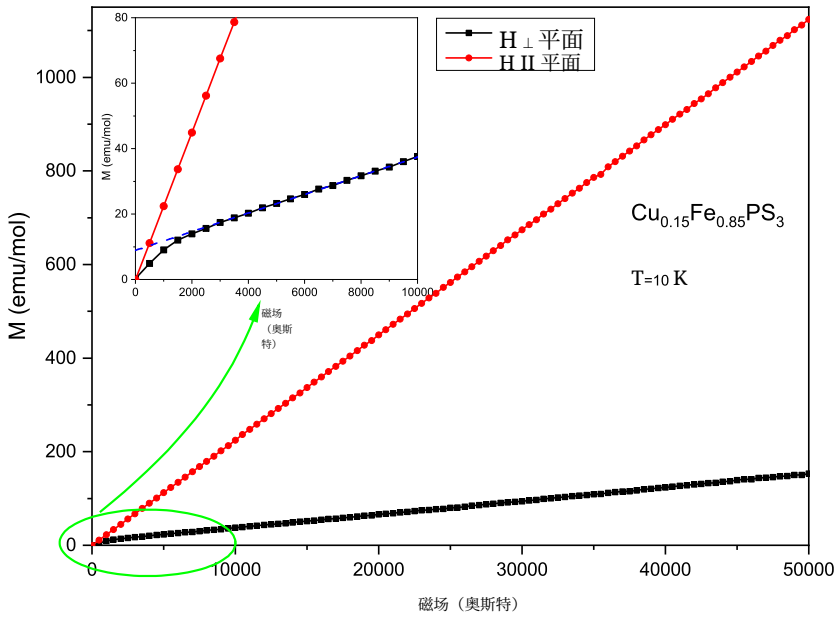

图 6. （在线彩色）温度为 $T = 10$ K时，铜0.15铁0.85聚苯乙烯3 样品在 $H\perp$ 面和 $H\|$ 面上的磁矩场依赖关系。插图显示了低场区域。

因此，对于所研究的系统，约2000奥斯特的特征磁场可视为有效四亚晶格与双亚晶格磁结构之间的相变场。

4. 从头算模拟结果

使用 QUANTUM ESPRESSO 软件包 [26], 进行计算。计算采用广义梯度近似（GGA）下的 Perdew–Burke–Ernzerhof 泛函 [27]，或基于 Ceperley 和 Alder 数据 [28] 并由 Perdew 和 Zunger 参数化的 CA-PZ 局域泛函 [29]。层状铜 $_{0.15}$ 铁 $_{0.85}$ 聚苯乙烯 $_3$ 晶体的层间存在所谓的范德华间隙。因此，计算该材料的电子性质需要采用考虑 Grimme 提出的色散相互作用的 DFT-D 方法 [30]。计算铁 — $3d^6\,4s^2$、铜 — $3d^{10}\,4s^1$、磷 — $3s^2\,3p^3$、硫 — $3s^2\,3p^4$ 原子构型时使用了超软赝势 [31]。平面波基组的截断能设为600 eV。Monkhorst–Pack k点网格 [32]在布里渊区内的采样点数设为 $12\times12\times3$。收敛容差参数如下：能量$5\cdot10^{-6}$ eV，力0.01 eV Å^{-1}；应力0.02 GPa；位移0.05 Å。当自洽场容差达到每原子 10^{-7} eV时，即认为满足总能量收敛判据。在电子密度泛函理论（密度泛函理论）的框架下，对电子和自旋子系统特征进行从头算模拟，可估算所研究系统中所有物种位置附近的自旋密度（图7）。建模时使用了由 $3\times3\times1$个铁聚苯乙烯$_3$ 单晶晶胞构成的超胞，以模拟适当浓度的铜替位原子。为保持铜$_{0.15}$铁$_{0.85}$聚苯乙烯$_3$ 晶格的对称性，采用了一对铜原子。

在 $T = 0$ K下，对所研究的系统进行了计算，得到的Fe离子电场梯度张量分量和不对称参数 η 接近FePS$_3$ 晶体的实验值（$\eta \approx 0.23$–0.28）（表1）。

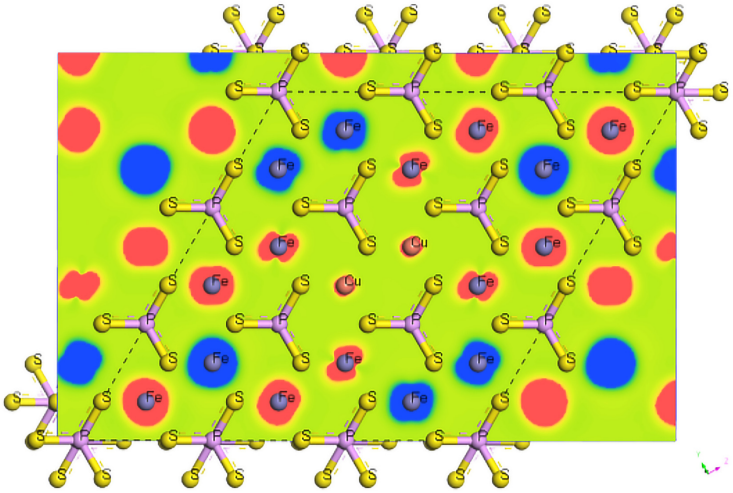

图7. （在线彩色）0 K 时计算得到的铜0.15铁0.85聚苯乙烯3 模型的自旋密度空间分布。红色和蓝色区域对应相反的自旋取向。

表1. 铜0.15铁0.85聚苯乙烯3 晶体的电场梯度张量平均分量及不对称参数的计算值。

物种	$\langle C_q \rangle$, MHz	$\langle \eta \rangle$
Cu	−3。1501	0.8797
Fe	11.2971	0.2911
P	32.7594	0.2774
S	−26。1410	0.0941

此外，Mulliken 布居分析表明，铁磁自旋密度的主要贡献来自 3*d*-铜和 3*p*-硫轨道（见表2）。

表 2. Cu0.15铁0.85聚苯乙烯3 晶体中各轨道的自旋密度（自旋向上－自旋向下）贡献分解。最大贡献以粗体标示。

物种	3*d*	3*p*	4*f*	4*s*	总计
Cu	−0。248	−0。028	0.000	−0.002	−0.278
Fe	−0。087	0.030	0.010	−0。002	−0.049
P	−0.028	−0。030	0.000	0.000	−0。058
S	−0.072	−0。282	0.000	−0.016	−0。370
总计	−0。435	−0。310	0.010	−0。020	−0。755

估算了 $Cu_{0.15}Fe_{0.85}PS_3$ 晶体的价电子电荷转移和自旋极化（表 3）。发现存在未补偿自旋有序。

5. 讨论

与预期相反，具有1 2 自旋的Cu会稀释由自旋较大的Fe贡献的磁矩，我们发现，掺杂15%的Cu虽使长程磁有序受到部分扰乱，却仍保留了有效涨落磁矩。这一结论来自磁化率

表 3. 铜0.15铁0.85PS3 晶体中价电子电荷的自旋分量和自旋极化的计算值。

物种	Q_{up}, e	Q_{dw}, e	Q, e	ΣS, ħ/2
Cu	15.31 ± 0.00	15.45 ± 0.00	−3。53	−0。28
Fe	13。86 ± 1。36	13。86 ± 1。37	−27。51	−0.07
P	7.16 ± 0.03	7.16 ± 0.03	12.22	−0。07
S	7.82 ± 0.08	7。83 ± 0。07	18.82	−0。35

温度依赖性：从顺磁相转变为反铁磁相时，观测到的 $\chi(T)$异常幅度与纯$FePS_3$ 晶体中的观测结果相似 [23]。Fe被Cu部分取代后， $\chi(T)$的峰值温度从$FePS_3$ 中的120 K降至$Cu_{0.15}Fe_{0.85}PS_3$中的108 K。Cu稀释使铁磁转变处 $\chi(T)$的跃变变得平缓。

在真实晶体中，硫空位 V_S 的存在也会有效抑制强烈的层内反铁磁关联，从而形成弱铁磁基态；这一现象可从低于10开尔文时的$M(H)$依赖关系中观察到。 V_S 的存在会破坏阴离子介导的反铁磁相互作用，并可能导致长程反铁磁关联受到抑制。在此，竞争性的铁性交换相互作用可在低温下占据主导地位，从而形成磁阻挫系统。 V_S 与金属离子之间的交换相互作用，以及缺陷附近的局域原子畸变，也可能诱发铁磁性。

倾斜构型及其沿易轴方向产生的净磁矩也可归因于原子取代。所有这些特征都体现了15%铜取代样品磁结构的复杂性。

$Cu_{0.15}Fe_{1.85}PS_3$ 的磁化率可视为构型平均簇中以下两项之和：随机稀释反铁磁体磁化率（如纯$FePS_3$,中的情况），以及由有限尺寸簇中未补偿自旋的局域涨落所产生的居里修正。对于$Cu_{0.15}Fe_{1.85}PS_3$ 晶体，在低温下可观察到微弱的顺磁贡献（图4），这是因为许多自旋不再属于无限簇。稀释二维反铁磁体中的未补偿磁矩可使磁化率产生居里贡献，而磁化强度的场依赖性表明，这些磁矩之间存在铁磁相互作用，从而在低于10开尔文时产生自发磁化。

6. 结论

根据所呈现的穆斯堡尔谱学实验数据，以及直接测得的磁矩温度和磁场依赖性数据，可以认为，$Cu_{0.15}Fe_{0.85}PS_3$ 单晶在102–108 K范围内发生磁相变。在 $H\perp$ 平面方向上，低温区域（T = 10 K）观察到了微弱的铁磁矩。这与从头算得出的该材料具有非零自旋极化的结果相符。此外，计算得到的电场梯度分量值以及对晶胞总磁矩的估算值（0.764 ħ/2 对应于8.543 emu/mol），与测得的实验量 ~ 9emu/mol相当一致。

目前对$Cu_{0.15}Fe_{0.85}PS_3$ 磁性的研究表明，稀释二维反铁磁体中的未补偿磁矩可产生居里贡献；观测到的磁化强度场依赖关系表明，这些磁矩确实会发生铁磁相互作用，从而在低温下产生自发磁化。反铁磁相变时磁有序与结构变化之间的关系也可能很重要，值得进一步研究。

值得注意的是，在含稀土化合物中，也观察到了由近藤效应 [33] 引起的低温下磁化率趋于平坦的现象。对于所研究的 $Cu_{0.15}Fe_{0.85}PS_3$ 晶体，该体系似乎不像稀土材料那样具有强关联性，但当然仍需适当研究其电阻率的低温依赖性。

参考文献

1. Chu J., Wang Y., Wang X., Hu K., Rao G., Gong C., Wu C., Hong H., Wang X., Liu K., Gao C., Xiong J., Adv. Mater., 2020,**33**, 2004469, doi:10.1002/adma.202004469. 2. Hu T., Kan E., WIREs Comput. Mol. Sci., 2019, **9**, e1409, doi:10.1002/wcms.1409. 3. Liu Z., Deng L., Peng B., Nano Res., 2021, **14**, 1802–1813, doi:10.1007/s12274-020-2860-3. 4. Gong C., Kim E. M., Wang Y., Lee G., Zhang X., Nat. Commun., 2019,**10**, 2657, doi:10.1038/s41467-019- 10693-0. 5. Wang F., Shifa T. A., Yu P., He P., Liu Y., Wang F., Wang Z., Zhan X., Lou X., Xia F., He J., Adv. Funct. Mater., 2018,**28**, 1802151, doi:10.1002/adfm.201802151. 6. Gong C., Li L., Li Z., Ji H., Stern A., Xia Y., Cao T., Bao W., Wang C., Wang Y., Qiu Z. Q., Cava R. J., Louie S. G., Xia J., Zhang X., Nature, 2017,**546**, 265–269, doi:10.1038/nature22060. 7. Belianinov A., He Q., Dziaugys A., Maksymovych P., Eliseev E., Borisevich A., Morozovska A., Banys J., Vysochanskii Yu., Kalinin S. V., Nano Lett., 2015,**15**, 3808–3814, doi:10.1021/acs.nanolett.5b00491. 8. Liu F., You L., Seyler K. L., Li X., Yu P., Lin J., Wang X., Zhou J., Wang H., He H., Pantelides S. T., Zhou W., Sharma P., Xu X., Ajayan P. M., Wang J., Liu Z., Nat. Commun., 2016,**7**, 12357, doi:10.1038/ncomms12357. 9. Qi J., Wang H., Chen X., Qian X., Appl. Phys. Lett., 2018, **113**, 043102, doi:10.1063/1.5038037. 10. Osada M., Sasaki T., APL Mater., 2019, **7**, 120902, doi:10.1063/1.5129447. 11. Lai Y., Song Z., Wan Y., Xue M., Wang C., Ye Y., Dai L., Zhang Z., Yang W., Dua H., Yangace J., Nanoscale, 2019,**11**, 5163–5170, doi:10.1039/C9NR00738E. 12. Dziaugys A., Shvartsman V. V., Macutkevic J., Banys J., Vysochanskii Yu., Kleemann W., Phys. Rev. B, 2012,**85**, 134105, doi:10.1103/PhysRevB.85.134105. 13. Kleemann W., Shvartsman V. V., Borisov P., Banys J., Vysochanskii Yu. M., Phys. Rev. B, 2011, **84**, 094411, doi:10.1103/PhysRevB.84.094411. 14. Olsen T., J. Phys. D: Appl. Phys., 2021, **54**, 314001, doi:10.1088/1361-6463/ac000e. 15. Wildes A. R., Zhitomirsky M. E., Ziman T., Lançon D., Walker H. C., J. Phys. D: Appl. Phys., 2020, **127**, 223903, doi:10.1063/5.0009114. 16. Sakai H., Yamazaki T., Machida N., Shigematsu T., Nasu S., Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol., Sect. A, 2000,**341**, 105–110, doi:10.1080/10587250008026125. 17. Chandrasekharan N., Vasudevan S., Phys. Rev. B, 1996, **54**, 14903, doi:10.1103/PhysRevB.54.14903. 18. Mulders A. M., Klaasse J. C. P., Goossens D. J., Chadwick J., Hicks T. J., J. Phys.: Condens. Matter, 2002, **14**, 8697, doi:10.1088/0953-8984/14/37/306. 19. Masubuchi T., Hoya H., Watanabe T., Takahashi Y., Ban S., Ohkubo N., Takase K., Takano Y., J. Alloys Compd., 2008,**460**, 668–674, doi:10.1016/j.jallcom.2007.06.063. 20. Bhutani A., Zuo J. L., McAuliffe R. D., dela Cruz C. R., Shoemaker D. P., Phys. Rev. Mater., 2020, **4**, 034411, doi:10.1103/PhysRevMaterials.4.034411. 21. Dziaugys A., Macutkevic J., Svirskas S., Juskenas R., Wencka M., Banys J., Motria S. F., Vysochanskii Yu., J. Alloys Compd., 2015,**650**, 386–392, doi:10.1016/j.jallcom.2015.07.261. 22. WissEl, 数据评估软件 — WissEl, Wissenschaftliche Elektronik GmbH, [在线；访问日期：10-Jul-2022],网址 http://www.wissel-gmbh.de/index.php?option=com_content&task=view&id=55&Itemid=116. 23. Jernberg P., Bjarman S., Wäppling R., J. Magn. Magn. Mater., 1984, **46**, 178–190, doi:10.1016/0304- 8853(84)90355-X. 24. Chen Y. L., Yang D. P., 晶格动力学中的穆斯堡尔效应：实验技术与应用, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 魏因海姆, 2007. 25. Rule K. C., Cashion J. D., Mulders A. M., Hicks T. J., Hyperfine Interact., 2002, **141**, 219–222, doi:10.1023/A:1021286910897. 26. Giannozzi P., Baroni S., Bonini N., Calandra M., Car R., Cavazzoni C., Ceresoli D., Chiarotti G. L., Cococ- cioni M., Dabo I. et al., J. Phys.: Condens. Matter, 2009,**21**, 395502, doi:10.1088/0953-8984/21/39/395502. 27. Perdew J. P., Burke K., Ernzerhof M., Phys. Rev. Lett., 1997, **78**, 1396, doi:10.1103/PhysRevLett.78.1396. 28. Ceperley D. M., Alder B. J., Phys. Rev. Lett., 1980, **45**, 566, doi:10.1103/PhysRevLett.45.566. 29. Perdew J. P., Zunger A., Phys. Rev. B, 1981, **23**, 5048, doi:10.1103/PhysRevB.23.5048. 30. Grimme S., J. Comput. Chem., 2006, **27**, 1787–1799, doi:10.1002/jcc.20495. 31. Vanderbilt D., Phys. Rev. B, 1990, **41**, 7892, doi:10.1103/PhysRevB.41.7892. 32. Monkhorst H. J., Pack J. D., Phys. Rev. B, 1976, **13**, 5188, doi:10.1103/PhysRevB.13.5188. 33. Menth A., Buehler E., Geballe T. H., Phys. Rev. Lett., 1969, **22**, 295, doi:10.1103/PhysRevLett.22.295.

层状铜0.15铁0.85PS3半导体中的反铁磁相变：实验与密度泛函理论建模

В. Пащенко[1],О. Блудов[1],Д. Балтрунас[2],К. Мазейка[2],С. Мотря[3],К. Глухов[3],Ю. Височанський[3]

[1] 乌克兰国家科学院B. 维尔金低温物理与工程研究所，科学大道47号，61103，哈尔科夫，乌克兰[2] 物理科学与技术中心核研究部，萨瓦诺里乌大道231号，LT-02300，维尔纽斯，立陶宛[3] 乌日霍罗德国立大学固体物理与化学研究所，沃洛申街54号，88000，乌日霍罗德，乌克兰

本文报告了采用穆斯堡尔谱学方法研究顺磁—反铁磁相变的实验结果，以及层状晶体铜0.15铁0.85聚苯乙烯3中磁化率随温度和磁场变化的测量结果。低温区域磁化强度的场依赖性呈现出特殊行为，表明该材料具有弱铁磁性。基于电子密度泛函理论，对电子和自旋子系统进行了从头算 模拟，分析了低温下自旋有序的特征，以及铜替位原子附近原子间相互作用的变化。计算得到的铁离子电场梯度张量分量和不对称参数接近穆斯堡尔谱测得的数值。穆利肯布居数表明，铜和硫的 $3d$ 轨道对铁磁自旋密度贡献最大。计算得到的元胞总磁矩（8.543 emu/mol）与实验测量值 ~ 9 emu/mol完全吻合。

关键词：金属磷三硫族化合物，磁有序，穆斯堡尔谱学，相变，电子密度泛函理论