

УДК 539.2+546.76

©1993

ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА ФЕРРОМАГНИТНОЙ ФАЗЫ CrO_2 : ЛППВ РАСЧЕТ

А.В.Николаев, Б.В.Андреев

Методом линейных присоединенных плоских волн (ЛППВ) с учетом спин-поляризованного расщепления зон проведены неэмпирические расчеты ферромагнитной фазы диоксида хрома CrO_2 (структура рутила). Получено большое значение магнитного момента на хrome $1.772 \mu_B$, который формируется главным образом за счет спиновой поляризации d -состояний. Оказалось, что в электронной структуре диоксида хрома отсутствует щель запрещенных состояний между заполненной p -зоной кислорода и валентной d -зоной, которая присутствовала в электронных структурах TiO_2 и VO_2 . Обсуждаются особенности электронного строения диоксидов титана, ванадия и хрома и связанные с этим возможные механизмы перехода полупроводник-металл в VO_2 и ферромагнитное упорядочение в CrO_2 .

Как известно [1], диоксиды $3d$ металлов TiO_2 , VO_2 и CrO_2 , кристаллизующиеся в структуре рутила, значительно отличаются друг от друга своими электронными свойствами: TiO_2 — изолятор, VO_2 — кристалл с переходом полупроводник-металл ($T_c = 340 \text{ K}$), а CrO_2 является ферромагнетиком при $T < T_c = 392 \text{ K}$. Для объяснения причин такого различия физико-химических свойств данных диоксидов ранее были проведены расчеты электронной структуры TiO_2 и VO_2 [2] неэмпирическим зонным методом ЛППВ с полным потенциалом. Как при этом было показано, TiO_2 является изолятором с большой щелью запрещенных состояний ($\sim 3 \text{ эВ}$ — экспериментальные данные, 2 эВ — ЛППВ расчет). Химическая связь существенно ионная: электронный заряд перетягивается с титана (0.373) и межузельной области на кислород (0.256). Заполненная зона формируется за счет гибридизации p -состояний кислорода (общая заселенность которых составляет 3.418 на каждом кислородном центре) и части d -состояний титана (1.330 от каждого центра). Верхняя зона состоит в основном из d -состояний титана, которые переходят в плоскостные состояния в междоменной области. При переходе от титана к ванадию общая схема формирования зон остается той же, ионная составляющая химической связи сохраняется, но, кроме того, добавляются два валентных электрона (на элементарную ячейку) в верхнюю d -зону. При этом энергетическая щель между валентной и заполненной зоной уменьшается до 0.62 эВ . Именно наличие нестабильной d -зоны по отношению к локализации d -электрона на каждом центре ванадия и приводит к переходу полупроводник-металл при 340 K [2].

В настоящей работе представлен анализ электронного строения ферромагнитной фазы кристаллического CrO_2 , основанный на неэмпириче-

ских зонных расчетах. Расчет проводился методом ЛППВ [3,4] с учетом спин-поляризованного расщепления зон, моделирующего ферромагнитный зонный магнетизм, по методике, изложенной в работе [5]. Параметры решетки полагались следующими: $A = 8.34564$ а.е., $C/A = 0.66059$. Эти данные основаны на параметрах решетки CrO_2 , приведенных в работе [6]. Радиусы маффин-тин (МТ) сфер составили $R_{MT} = 2.0673$ а.е. для хрома и $R_{MT} = 1.5$ а.е. для кислорода. Обменно-корреляционное взаимодействие учитывалось в приближении Барфа и Хедина [7]. Базис формировался из функций с векторами G_i исходя из условия $G_i^2 \leq 164.4$ эВ, что составило в среднем 271 базисную функцию на одну точку в k -пространстве. Максимальная размерность базиса была 288. В процессе самосогласования обрабатывались 34 электронные зоны. Кроме того, при расчете CrO_2 учитывалось подмагничивание кислородных p -зон.

Основные результаты расчетов приведены на рис. 1, 2 и в таблице. В диоксиде хрома, так же как и в TiO_2 и VO_2 , происходит перетягивание электронного заряда от хрома — по 0.153 от каждой МТ сферы — и межсферной области к кислороду, в результате чего электронный заряд на кислороде по сравнению с атомным возрастает на 0.199 внутри кислородной МТ-сферы. Расчеты показали, что магнитный момент на хrome необычно высокий и составляет 1.772 магнетонов Бора (μ_B). Подавляющий вклад в этот магнитный момент 1.758 μ_B вносит расщепление d -состояний хрома (см. таблицу). Вклад остальных состояний хрома составляет всего 0.014 μ_B . Отметим, что результирующий момент на хrome оказался большим: у металлического хрома в антиферромагнитной фазе магнитный момент составляет всего 0.59 μ_B [8]. Магнитный момент хрома в CrO_2 сравним по величине с максимальным моментом, который зафиксирован для чистых d -металлов (2.15 μ_B) для ОЦК железа [5].

Большая величина магнитного момента, возможно, связана с пространственной удаленностью центров хрома друг от друга. Однако в отличие от $4f$ -металлов ферромагнитное упорядочение формируется зонными, а не локализованными электронными состояниями. Поляризация d -состояний хрома приводит к возникновению магнитного момента в межзольной области 0.412 μ_B в элементарной ячейке рутила и индуцирует частичную поляризацию кислородного центра 0.077 μ_B . Основной вклад в магнитный момент кислорода (0.071 μ_B) обусловлен поляризацией p -состояний. В результате на формульную единицу CrO_2 приходится магнитный момент в 2.132 μ_B , что подтверждается экспериментальными данными [9], а также проведенными ранее расчетами диоксида хрома методом присоединенных сферических волн (ПСВ) [10,11]. В отличие от работ [10,11] в проделанных нами вычислениях кислород оказался поляризован в том же направлении, что и кислородные центры (см. таблицу). С другой стороны, величина магнитного момента хрома оказалась несколько ниже приведенного в этих работах значения порядка 2 μ_B . Это обстоятельство, однако, целиком обусловлено используемым в методе ПСВ так называемым приближением атомной сферы (ПАС), когда из рассмотрения полностью удаляется межсферная область, а радиусы МТ-сфер хрома и кислорода соответствующим образом увеличиваются. В результате к центрам хрома эффективно добавляется часть магнитного момента, которая в действительности обусловлена намагниченностью межсферной области.

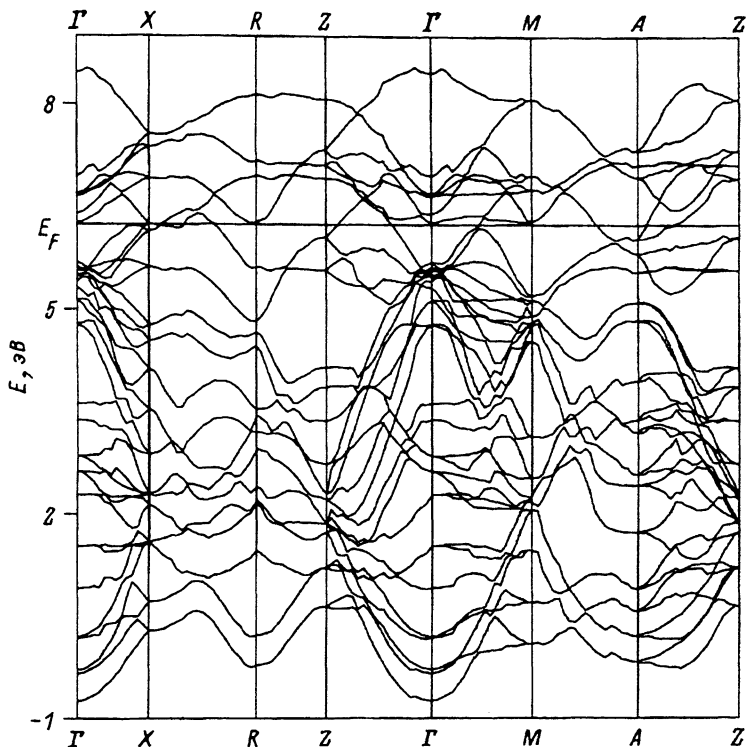


Рис. 1. Электронная зонная структура ферромагнитной фазы CrO_2 для двух направлений спина.

Один из наиболее интересных результатов заключается в отсутствии щели запрещенных состояний в CrO_2 (рис. 1,2), которая наблюдалась в зонной структуре TiO_2 и VO_2 . Это можно объяснить, очевидно, двумя причинами. Во-первых, как уже отмечалось, при переходе от диоксида титана к диоксиду ванадия ширина щели значительно уменьшается. То же происходит и при переходе от диоксида ванадия к CrO_2 в результате «утяжеления» верхней d -зоны за счет увеличения ее заселенности по сравнению с VO_2 . Во-вторых, расщепление верхних зонных d -состояний

Распределение парциального заряда в диоксиде хрома
 Для хрома и кислорода заряды приведены для области
 внутри соответствующей МТ-сферы, заряд вне МТ-сфер
 приведен для всей элементарной ячейки рутила

Область	Спин	s	p	d	f	Вся ячейка	Момент, μ_B
Cr	↑	0.075	0.111	2.691	0.025		1.772
	↓	0.064	0.107	0.934	0.024		
O	↑	0.011	1.638	0.006	0.001		0.077
	↑	0.010	1.566	0.002	0.001		
Вне	↑					4.358	
МТ-сфер	↓					3.946	0.412

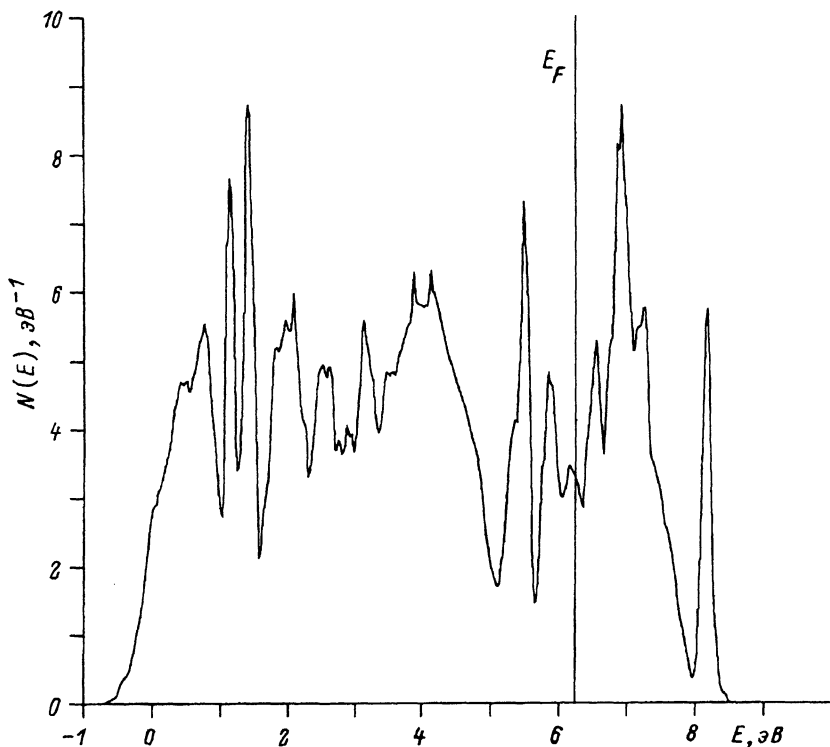


Рис. 2. Плотность электронных состояний $N(E)$ для двух направлений спина для ферромагнитной фазы Cr_2O_3 .

По оси y приведены значения $N(E)$, нормированные на элементарную ячейку рутила.

со спином вверх и вниз составляет величину порядка 1 эВ, расщепление нижней зоны в несколько раз меньше. Оба этих фактора приводят к перекрыванию верхней зоны для компоненты со спином вверх (\uparrow в таблице) и нижней зоны и увеличению эффективной гибридизации p -состояний кислорода и d -состояний хрома. Однако щель запрещенных состояний сохраняется в энергетическом спектре диоксида хрома для другого направления спина [10-12]. Более того, уровень Ферми лежит в этой энергетической щели, а это приводит к тому, что ниже уровня Ферми все зонные состояния поляризованы в одном направлении. Это позволяет рассматривать CrO_2 как полуперомагнетик [12].

Расчитанная плотность электронных состояний в диоксиде хрома составила 3.31 эл.состояний/(эВ · эл.ячейку рутила) или 3.9 мДж/($K^2 \cdot \text{моль CrO}_2$). Для сравнения плотность состояний парамагнитного хрома составляет 0.71 эл.состояний/(эВ · эл.ячейку) или 1.67 мДж/($K^2 \cdot \text{моль}$). Вместе с тем особенностью фотоэмиссионных данных по диоксиду хрома является отсутствие ярко выраженного спада, который соответствует уровню Ферми [12]. Это, очевидно, противоречит довольно большому значению плотности электронных состояний, приведенному выше. Авторы работы [12] интерпретировали полученные результаты в рамках пред-

ставлений о локализованных спиновых моментах. Однако непонятно, как это согласуется с металлической проводимостью диоксида хрома.

В заключение обсудим общий вывод, который следует из сопоставления электронных структур TiO_2 , VO_2 и CrO_2 . При переходе по этому ряду слева направо заселенность электронных состояний в верхней валентной d -зоне возрастает и составляет соответственно 0, 2 и 4 электрона на элементарную ячейку рутила. Так как верхняя зона формируется в основном за счет d -состояний металлических центров, которые удалены друг от друга и находятся на грани перехода в локализованные состояния, то эта d -зона является нестабильным электронным образованием. Так, у VO_2 на центр ванадия приходится один d -электрон и при низких температурах становится энергетически выгодным механизм разрушения валентной d -зоны с образованием локализованных взаимодействующих электронных уровней на центрах ванадия, которые приводят к искажению структуры рутила [2]. У CrO_2 в верхней зоне d -электронов больше, чем у диоксида ванадия, а щель запрещенных состояний значительно уменьшается, в результате чего d -состояния более эффективно взаимодействуют с p -состояниями кислорода. В этих условиях локализации d -состояний не происходит. Кроме того, при локализации d -состояний на центре хрома оказалось бы по два электрона, что привело бы к сильному одноцентровому отталкиванию и увеличению полной энергии системы. Поэтому для диоксида хрома при низких температурах происходит только частичная поляризация d -зон, которая приводит к образованию ферромагнитного основного состояния.

Настоящая работа выполнена в рамках научного проекта, финансируемого согласно постановлению Президиума АН СССР от 28.12.90 №1335 (Проект №26).

Список литературы

- [1] Рао Ч.Н.Р., Гопалакришнан Дж. Новые направления в химии твердого тела. Новосибирск, 1990. С. 519.
- [2] Николаев А.В., Кострубов Ю.Н., Андреев Б.В. // ФТТ. 1992. Т. 34. № 10. С. 3011-3018.
- [3] Andersen O.K. // Phys. Rev. B. 1975. V. 12. P. 864.
- [4] Koelling D.D., Arbmán G.O. // J. Phys.F. 1975. V. 5. P. 2041.
- [5] Николаев А.В., Зураева И.Т., Ионова Г.В., Андреев Б.В., в печати.
- [6] Burdett J.K., Miller G.J., Richardson Jr.J.W., Smith J.V. // J. Amer. Chem. Soc. 1988. V. 110. P. 8064-8071.
- [7] V.von Barth, Hedin L. // J. Phys. C. 1972. V. 5. P. 1629.
- [8] Kübler J. // J. Magn. and Magn. Mater. 1980. V. 20. P. 277-284.
- [9] Kubota B. // J. Phys. Soc. Japan. 1960. V. 16. P. 1706.
- [10] Schwarz K. // J. Phys. F. 1986. V. 16. P. L211-L215.
- [11] Matar S., Demazeau G., Sticht J., Eyert V., Kübler J. // J. Phys. France. 1992. V. 2. P. 315-328.
- [12] Kämper K.P., Schmitt W., Güntherodt, Gambino R.J., Ruf R. // Phys. Rev. Lett. 1987. V. 59. P. 2788-2791.

Институт физической химии РАН
Москва

Поступило в Редакцию
8 октября 1992 г.