

ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА ОБЪЕМА И ПОВЕРХНОСТИ ШПИНЕЛЕЙ

© С.М. Дунаевский

Петербургский институт ядерной физики им. Б.П.Константинова
Российской академии наук, 188350 Гатчина, Ленинградская обл., Россия
(Поступила в Редакцию 29 января 1996 г.)

Представлены результаты расчетов локальных плотностей электронных состояний в объеме и на поверхности (100) ферромагнитных диэлектриков со структурой шпинели, выполненных в рамках кластерного рекурсионного метода. Развиваемый подход позволяет частично учесть межэлектронные взаимодействия и получить в приближении сильной связи условие самосогласованного определения диагональных матричных элементов гамильтониана. Показано, что на поверхности шпинелей локальный магнитный момент железа может быть больше, чем в объеме.

В настоящее время наблюдается повышенный интерес к зонным расчетам электронной структуры оксидов переходных металлов. Этот класс материалов включает в себя монооксиды (MnO , FeO , CoO и др.), высокотемпературные сверхпроводники (ВТСП) ($YBa_2Cu_3O_7$ и др.), а также сложные магнитные оксиды железа со структурой шпинели и граната (ферриты). Если спектр $E(k)$ и плотность $n(E)$ электронных состояний ВТСП и монооксидов можно считать известными, то для большинства шпинелей и гранатов данные об их электронной структуре вообще отсутствуют. Большое число атомов в элементарной ячейке (64 для шпинели и 160 для граната) делает традиционные методы расчета дисперсионных кривых $E(k)$ таких соединений малоэффективными. Ситуация еще более усложняется при рассмотрении электронных свойств поверхностей и границ раздела этих соединений.

Для подобных структур неоспоримыми преимуществами обладает метод рекурсий [1]. Общая для всех оксидов проблема учета межэлектронных взаимодействий частично решается в рамках развиваемого автором самосогласованного по заряду варианта метода рекурсий, который успешно зарекомендовал себя при рассмотрении полупроводниковых сверхрешеток и железо-иттриевого граната $Y_3Fe_5O_{12}$ [2,3]. В данной работе впервые представлены результаты спин-поляризованного кластерного рекурсионного расчета локальных плотностей электронных состояний объема и поверхности шпинелей $ZnFe_2O_4$ и $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$, представляющих большой интерес для современной микроэлектроники.

1. Метод рекурсий. Учет межэлектронных взаимодействий

Метод рекурсий является одним из наиболее удобных способов решения уравнения Шредингера для систем с доминирующими локальными межатомными взаимодействиями [1]. Его суть состоит в переходе к некоторому базису, в котором матрица гамильтониана H имеет трехдиагональный вид, а функция Грина $G(E)$ представляется в виде непрерывной дроби. Необходимым предварительным этапом расчета коэффициентов $\{a_n, b_n\}$ являются выбор гамильтониана системы H и определение его матричных элементов в базисе ЛКАО. В общем случае можно записать

$$H = H_0 + H_{ee},$$

$$H_0 = \sum_{l\alpha} E_{l\alpha} c_{l\alpha}^+ c_{l\alpha} + \sum_{lk\alpha\beta} V_{lk\alpha\beta} c_{l\alpha}^+ c_{k\beta}, \quad (1)$$

где H_0 — одноэлектронный гамильтониан приближения сильной связи, а H_{ee} — гамильтониан межэлектронного взаимодействия. В качестве базиса для оксидов переходных металлов используются s -, p - и d -орбитали внешних незаполненных электронных оболочек атомов, входящих в рассматриваемое соединение. Межатомные матричные элементы H_0 выражаются через известные параметры Костера-Слетера ($V_{pd\sigma}$, $V_{dd\sigma}$, $V_{dd\delta}$ и т. д.) и направляющие косинусы вектора, связывающего рассматриваемый атом с его ближайшим окружением (см. [4]). При проведении численных расчетов электронной структуры шпинелей в атомный базис были включены $2s$ -, $2p$ -орбитали кислорода, $3d$ -, $4s$ -орбитали металла, внешние s -орбитали Zn, Li, Y и других атомов. Как и для полупроводников, в качестве диагональных матричных элементов гамильтониана H_0 («self-energy») использовались хартри-фоковские релятивистские значения энергетических уровней атомов.

Гамильтониан межэлектронного взаимодействия

$$H_{ee} = \sum_{l,k,\alpha,\beta,\gamma,\delta} U_{\alpha\beta\gamma\delta} c_{l\alpha\sigma}^+ c_{k\beta\sigma}^+ c_{k\gamma\sigma} c_{l\delta\sigma}, \quad (2)$$

где σ — спиновый индекс, l, k — номера атомов, $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ — индексы атомных орбиталей, $c^+(c)$ — операторы рождения (уничтожения), удобно представить в виде двух слагаемых, описывающих внутриатомное и межатомное кулоновские взаимодействия $H_{ee} = H_1 + H_2$. В случае когда $l = k$, $\alpha = \gamma$, $\beta = \delta$, учет H_1 приводит к сдвигу и расщеплению энергетических s -, p - и d -уровней относительно их парамагнитных значений

$$\Delta E_{d\nu\sigma} = -(U - J)m_{d\nu\sigma}/2 - Jm_{d\sigma}/2 + V_{sd}(n_s - n_s^0) + V_{dd}(n_d - n_d^0), \quad (3)$$

$$\Delta E_{s\sigma} = V_{ss}(n_s - n_s^0) + V_{sd}(n_d - n_d^0). \quad (4)$$

Здесь и в дальнейшем индекс s нумерует как s -, так и p -орбитали, а

$$m_{d\nu\sigma} = N_{d\nu\sigma} - N_{d\nu-\sigma}, \quad N_{d\nu\sigma} = \int_{-\infty}^{E_f} n_{d\nu\sigma}(E) dE, \quad m_{d\sigma} = \sum_{\nu=1}^5 m_{d\nu\sigma}, \quad n_d = \sum_{\nu,\sigma} N_{d\nu\sigma}. \quad (5)$$

Параметры V_{dd} , V_{sd} и V_{ss} , учитывающие внутриатомное отталкивание, выбирались из известных результатов численных релятивистских расчетов атомов (ионов) Fe, O, Y и др., находящихся в различных зарядовых состояниях [5]. Следуя Херрингу, можно принять, что $V_{dd} = U - J/2$, $U : U' : J = 5 : 3 : 1$, где U — внутриатомный кулоновский интеграл между d -орбиталями одной симметрии, U' — между орбиталями разной симметрии, J — обменный внутриатомный интеграл.

Точно такое же выражение для расщепления d -уровня дает и вырожденная модель Андерсона, в которой для каждой d -орбитали сдвиг уровня определяется выражением

$$\Delta E_{\mu\sigma} = (U - J) \sum_{\nu \neq \mu} N_{\nu\sigma} + U \sum_{\nu} N_{\nu-\sigma}. \quad (6)$$

Здесь индексы ν, μ — нумеруют пять d -орбиталей. Очевидно, что

$$\begin{aligned} E_{\mu\sigma} - E_{\mu-\sigma} &= (U - J) \sum_{\nu \neq \mu} (N_{\nu\sigma} - N_{\nu-\sigma}) - U \sum_{\nu} (N_{\nu\sigma} - N_{\nu-\sigma}) = \\ &= -U(N_{\mu\sigma} - N_{\mu-\sigma}) - J \sum_{\nu \neq \mu} (N_{\nu\sigma} - N_{\nu-\sigma}) = \\ &= -(U - J)(N_{\mu\sigma} - N_{\mu-\sigma}) - J \sum_{\nu} (N_{\nu\sigma} - N_{\nu-\sigma}). \end{aligned} \quad (7)$$

Отсюда следует, что

$$\begin{aligned} E_{\mu\sigma} &= E_{\mu} - \Delta_{\sigma}/2, \quad E_{\mu-\sigma} = E_{\mu} + \Delta_{\sigma}/2, \\ \Delta_{\sigma} &= (U - J)m_{d\mu\sigma} + Jm_{d\sigma}. \end{aligned} \quad (8)$$

Если добавить сюда члены, учитывающие внутриатомное отталкивание, то снова возвращаемся к выражению (3). Для s - и p -орбиталей обменное расщепление спиновых подзон отсутствует.

Гамильтониан $H_2(l \neq k)$, описывающий межатомные кулоновские взаимодействия, рассматривался в электростатическом приближении, которое ведет к появлению поля Маделунга V_M . Значения этого поля в различных позициях атомов в шпинелях и гранатах вычислялись методом Эвальда в приближении точечных ионов. Более строгий учет межэлектронных взаимодействий приводит к экранировке ионов в твердом теле, т. е. к замене всех вычисленных параметров V на экранированные значения $V^* = V/\epsilon$, где ϵ — диэлектрическая проницаемость вещества.

Таким образом, окончательное условие самосогласованного определения положения и расщепления атомного d -уровня имеет вид

$$\begin{aligned} E_{d\sigma} &= E_{d\sigma}^0 + V_{Mad}^* + V_{sd}^*(n_s - n_s^0) + V_{dd}^*(n_d - n_d^0) + \Delta_{\sigma}/2, \\ \Delta_{\sigma} &= (U^* - J)m_{d\nu\sigma} + Jm_{d\sigma}. \end{aligned} \quad (9)$$

Необходимо отметить, что в расчетах наряду с условием 5 : 3 : 1 можно использовать атомные или кластерные значения параметров U^* , J и Δ_{σ} ионов переходных металлов. Строго говоря, можно вообще не вводить параметр J , так как в формализме функционала спиновой плотности (ФСП) в (9) вместо $\Delta_{\sigma}/2$ должно стоять усредненное значение обменно-корреляционного потенциала для d -электрона V_{xc} . К сожалению, определить это значение в рамках метода ЛКАО достаточно сложно.

2. Результаты расчета

В данной работе рассматривались шпинели, содержащие атомы лишь одного переходного элемента Fe (ферриты): $ZnFe_2O_4$ -нормальная шпинель и $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$ -смешанная шпинель, в которой ионы Li^+ образуют сверхструктуру 1 : 3 в октаэдрической B -подрешетке.

1) Ц и н к о в ы й ф е р р и т $ZnFe_2O_4$. Плотность состояний этого соединения, в котором атомы переходного элемента находятся лишь в октаэдрических B -позициях, вычислялась для кластера из 1512 атомов при числе рекурсий $L = 25$. Число итераций, необходимых для выполнения условия зарядового самосогласования, равнялось пяти. Дальнейшее увеличение размера кластера, числа итераций и рекурсий не приводило к заметному изменению результатов расчета локальных плотностей состояний для электронов со спином «вверх» и «вниз». Для всех исследованных магнитных оксидов на первом шаге самосогласования рассматривалась чисто ионная модель с известными из релятивистских расчетов значениями внутриатомных кулоновских интегралов и «self-energy» E_d^0 . В результате самосогласования зарядовые состояния ионов существенно изменялись. Результаты расчета объемной плотности состояний (т.е. результаты для центральной области кластера) представлены на рис. 1. Потолок валентной зоны E_v , определенный из условия сохранения полного числа электронов в элементарной ячейке, равен -12.5 eV. Таким образом, имеем диэлектрик с шириной запрещенной зоны порядка $E_g = 3$ eV, которая обусловлена расщеплением d -зоны железа. Вблизи потолка валентной зоны плотность состояний определена как p -орбиталями кислорода (что предполагалось до сих пор [4]), так и d -орбиталями железа подзоны со спином «вверх». Зона проводимости состоит из подзоны железа

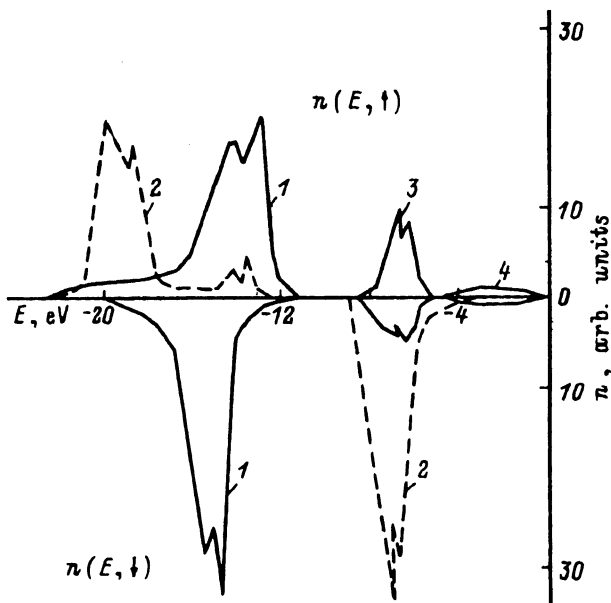


Рис. 1. Плотность состояний объема и поверхности (100) типа 1 нормальной шпинели $ZnFe_2O_4$.

1 — $n_p(E)$ кислорода, 2 — $n_d(E)$ железа, 3 — $n_{d_s}(E)$ железа, 4 — $n_s(E)$ цинка.

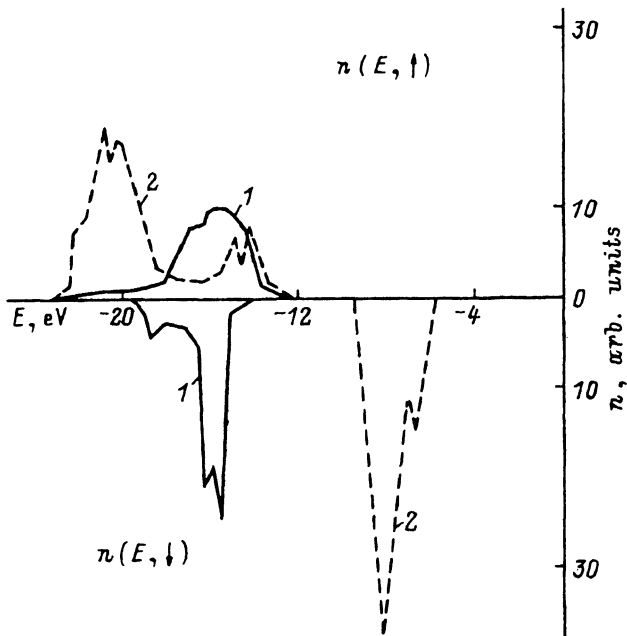


Рис. 2. Плотность состояний поверхности (100) типа 2 ZnFe_2O_4 .

1 — $n_p(E)$ кислорода, 2 — $n_d(E)$ железа. Плотности состояний для s -орбиталей железа и цинка на рисунке не показаны.

со спином «вниз» и s -зоны железа. Кроме объемных свойств для нормальной шпинели были рассчитаны локальные плотности состояний на поверхности типа (100). Для ZnFe_2O_4 таких поверхностей две. На поверхности типа 1 находятся атомы цинка, что ведет к практически совпадению поверхностной и объемной плотностей состояний. На поверхности типа 2 находятся атомы железа и кислорода. Здесь изменения ближайшего атомного окружения, кулоновского потенциала и экранировки приводят к заметному изменению результатов вычислений, представленных на рис. 2. Основной результат расчета состоит в том, что атомный магнитный момент Fe на этой поверхности оказывается больше своего объемного значения. Для оксидов этот результат получен впервые, хотя для тонких металлических пленок железа он был известен [6]. Все рассчитанные атомные заряды, магнитные моменты и числа заполнения атомных орбиталей для объема и поверхности сведены в таблицу. Необходимо отметить, что вычисленный атомный

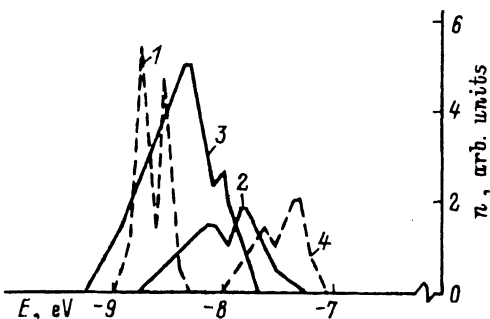


Рис. 3. Плотность состояний зоны проводимости $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$.

1 — дублет в позиции A, 2 — дублет в позиции B, 3 — триплет в позиции A, 4 — триплет в позиции B.

Заселенности атомных орбиталей N_α , атомные магнитные моменты m_i (μ_B) и заряды ионов Q_i в объеме и на поверхности $ZnFe_2O_4$ (индексы + и - соответствуют направлениям спина «вверх» и «вниз»)

	Кислород 1			Кислород 2			Железо					
	Q	N_{2s}	N_{2p}	Q	N_{2s}	N_{2p}	Q	N_d^+	N_{2s}	N_{4s}	m	N_d^-
Объем	-1.67	1.96	5.71	-	-	-	2.5	4.97	-	0.18	4.63	0.34
Поверхность 1	-	-	-	-1.67	1.945	5.71	2.416	4.97	0.18	-	4.529	0.44
Поверхность 2	-1.66	1.95	5.725	-1.494	1.98	5.516	2.548	4.98	-	0.16	4.68	0.31

магнитный момент иона железа всегда меньше $5\mu_B$, так как в области энергий ниже E_v всегда есть конечный вклад состояний с противоположным направлением спина («вниз»).

2) Литиевый феррит $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$ (смешанная шпинель). В этом соединении ионы железа располагаются в тетраэдрических (A) и октаэдрических (B) подрешетках, что приводит к магнитному упорядочению всей системы. В $ZnFe_2O_4$ магнитное упорядочение отсутствует, так как магнитные ионы находятся далеко друг от друга. Результаты расчета показывают, что структура зон рассматриваемых соединений примерно одна и та же. Этот результат имеет ясный физический смысл ввиду учета взаимодействий только между ближайшими соседями и близости межатомных расстояний. Аналогичная ситуация имеет место в расчетах зонной структуры перовскитов ($BaTiO_3$ и др.), выполненных целым рядом авторов. Ионы лития и цинка почти не влияют на форму плотности состояний вблизи запрещенной зоны, которая по величине хорошо совпадает с экспериментальным значением $E_v^{exp} = 2.5 eV$.

Для литиевого феррита был исследован вопрос о расщеплении $n_d(E)$ железа на триплет и дуплет в A - и B -позициях. Полученные результаты показаны на рис. 3, где хорошо видно, что используемая процедура расчета автоматически обеспечивает именно то расщепление, которое следует из физических соображений. Важно, что это расщепление обусловлено полным взаимодействием, состоящим из электростатического и ковалентного вкладов.

Полученные результаты свидетельствуют о перспективности рекурсионного подхода в исследованиях электронных свойств объема и поверхностей сложных оксидов переходных металлов. Метод допускает в дальнейшем более точный учет межэлектронных кулоновских взаимодействий, а также расчет плотности электронов в рассматриваемых системах.

Список литературы

- [1] Haydock R. In: Solid State Physics **30** (1980).
- [2] Guschina N.A., Dunaevsky S.M., Nikulin V.K. Phys. Stat. Sol. (b) **146**, 511 (1988).
- [3] Дунаевский С.М. ФТТ **36**, 1136 (1994).
- [4] Крупичка С. Физика ферритов. М. (1976).
- [5] Band I.M., Trzhaskovskaya M.B. Atom. Data Nucl. Data Tabl. **35**, 1 (1986).
- [6] Bland J.A.C., Daboo C., Heinrich B., Celinski Z., Bateson R.D. Phys. Rev. **B51**, 258 (1995).