

К расчету магнитной структуры поверхностей, приповерхностных слоев и интерфейсов 3d-металлов

© С.В. Уздин

Санкт-Петербургский государственный университет,
Санкт-Петербург, Петергоф, Россия

E-mail: s_uzdin@mail.ru

(Поступила в Редакцию в окончательном виде 3 ноября 2008 г.)

В рамках метода модельных гамильтонианов для коллективизированных электронов предложен микроскопический подход для расчета распределения магнитных моментов в окрестности поверхностей, интерфейсов и в других пространственно неоднородных 3d-металлических системах. Используется метод функций Грина в конфигурационном пространстве. Решение уравнений для функций Грина проводится методом рекурсий. Полюса функции Грина d -электронов определяются численно, а затем для плотности состояний и чисел заполнения электронных состояний выводятся аналитические выражения. Для ферромагнитного железа и антиферромагнитного хрома проведены расчеты магнитных моментов вблизи поверхностей и интерфейсов при их различной ориентации относительно кристаллографических осей. Зависимости модуля намагниченности от расстояния до поверхности для обоих металлов оказались весьма похожи, хотя плотность состояний и сам тип их магнитного упорядочения различны. Магнитные моменты на интерфейсах Fe/Cr увеличиваются по сравнению с массивным образцом у хрома и уменьшаются у железа, а профиль намагниченности зависит от ориентации интерфейса. Данные расчета позволяют объяснить результаты мессбауэровских экспериментов на многослойных системах Cr/Sn и Fe/Cr/Sn.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ № 06-08-01201, 06-02-16722 и программы РНП.2.1.1.1712.

PACS: 75.10.Lp, 75.70.Cn

1. Введение

Исследование низкоразмерных магнитных систем, проводимое в последние годы, принесло открытие целого ряда новых явлений, важных как с точки зрения фундаментального магнетизма, так и приложений в нанoeлектронике. С развитием технологий создания наноструктур все большее значение приобретает экспериментальное и теоретическое изучение неоднородных в химическом и магнитном отношении состояний, вызванных структурными дефектами вблизи поверхностей и интерфейсов магнитных наносистем, которые часто приводят к качественному изменению их магнитных и транспортных свойств. Таких дефектов в принципе невозможно избежать в процессе эпитаксиального роста, но и сами они при определенных условиях могут формировать новые упорядоченные структуры, представляющие большой интерес для практического использования. Исследование структурных и магнитных дефектов, шероховатости интерфейсов, внутренней диффузии, погруженных магнитных кластеров — сложная проблема, для решения которой используется целый спектр экспериментальных методов. Однако большинство этих методов дает только усредненную или косвенную информацию о пространственной и магнитной структуре дефектов на атомном масштабе, а интерпретация экспериментов сама по себе является трудной неоднозначной задачей. Поэтому развитие теоретического подхода, позволяющего проводить расчеты неидеальных структурно неоднородных систем и на их основе единым образом интерпретировать данные различных экспериментальных

методик, представляет собой принципиальную проблему низкоразмерного магнетизма.

Одними из наиболее важных элементов, нарушающих пространственную однородность наноструктур, являются поверхности и интерфейсы. В наносистемах их роль существенно увеличивается, поскольку здесь приповерхностные и интерфейсные атомные слои могут составлять значительную часть объема образца. В реальных системах на магнитные и транспортные свойства сильно влияет шероховатость интерфейсов. В частности, если очередной атомный слой не полностью заполнен к моменту напыления другого химического элемента, на интерфейсе появятся ступени. Такие интерфейсы можно рассматривать как идеальные, повернутые на небольшой угол относительно исходной кристаллографической оси. Например, поверхность $(1, n, 0)$ представляет собой поверхность (100) со ступеньками длины n . Поэтому расчет по-разному ориентированных относительно кристаллографических осей систем позволяет судить о влиянии шероховатости интерфейса на магнитные свойства. Задаче проведения самосогласованных расчетов таких систем посвящена настоящая работа.

Существующие расчеты из первых принципов, основанные на методе функционала плотности, не позволяют описывать электронную структуру сложных слоистых систем, в которых однородность нарушена в плоскости каждого слоя. Число неэквивалентных атомов при таких расчетах, как правило, не превосходит нескольких десятков. Это определяет интерес к методам, основанным на использовании модельных гамильтонианов, в первую очередь гамильтонианов Хаббарда и периодиче-

ской модели Андерсона для описания реальных систем. Разумеется, вычисления в рамках метода модельных гамильтонианов не могут учитывать множества взаимодействий, как и расчеты из первых принципов. Однако часто они дают довольно близкие результаты для тех же систем, позволяя рассмотреть объекты, гораздо более приближенные к изучаемым в эксперименте.

Будем предполагать, что энергетический спектр переходных 3d-металлических систем хорошо аппроксимируется моделью двух зон, отвечающих 3d- и 4s(p)-электронам. Для расчета магнитных свойств будем использовать гамильтониан периодической модели Андерсона

$$H = \sum_{\mathbf{k}, \sigma} E_k \hat{n}_{\mathbf{k}\sigma}^{(sp)} + \sum_{i, \sigma} E_{i0}^{(d)} \hat{n}_{i\sigma}^{(d)} + \sum_{\mathbf{k}, i, \alpha} V_{ik} \hat{d}_{i\sigma}^+ \hat{c}_{\mathbf{k}\sigma} + \sum_{\alpha; i \neq j} E_{ij} \hat{d}_{i\sigma}^+ \hat{d}_{j\sigma} + \sum_i U_i \hat{n}_{i\uparrow}^{(d)} \hat{n}_{i\downarrow}^{(d)} + \text{H.c.} \quad (1)$$

В этом выражении $\hat{d}_{i\sigma}^+$, $(\hat{d}_{i\sigma})$ и $\hat{c}_{\mathbf{k}\sigma}^+$ ($\hat{c}_{\mathbf{k}\sigma}$) — операторы рождения (уничтожения) d -электрона со спином σ , локализованного на узле i , $s(p)$ -электрона с квазиимпульсом \mathbf{k} и спином σ ; $\hat{n}_{i\sigma}^{(d)}$ и $\hat{n}_{\mathbf{k}\sigma}^{(sp)}$ — соответствующие операторы числа частиц. Кинетическая энергия $s(p)$ -электронов E_k , потенциал $s(p)$ - d -гибридизации V_{ik} и интегралы перехода E_{ij} предполагаются не зависящими от спина. Параметр $E_{i0}^{(d)}$ определяет положение d -уровня в отсутствие кулоновского отталкивания d -электронов. Взаимодействие d -электронов на узле описывается членом $U_i \hat{n}_{i\uparrow}^{(d)} \hat{n}_{i\downarrow}^{(d)}$, приводящим при низких температурах к формированию многочастичного сильнокоррелированного состояния [1]. Однако оказывается, что для описания широкого класса явлений в магнитных наносистемах на основе 3d-металлов достаточно учесть кулоновское взаимодействие на узле в приближении самосогласованного поля. В этом случае производится замена

$$U_i \hat{n}_{i\uparrow}^{(d)} \hat{n}_{i\downarrow}^{(d)} \rightarrow U_i \hat{n}_{i\uparrow}^{(d)} \langle \hat{n}_{i\downarrow}^{(d)} \rangle + U_i \langle \hat{n}_{i\uparrow}^{(d)} \rangle \hat{n}_{i\downarrow}^{(d)} - U_i \langle \hat{n}_{i\uparrow}^{(d)} \rangle \langle \hat{n}_{i\downarrow}^{(d)} \rangle, \quad (2)$$

где через $\langle \hat{n}_{i\uparrow}^{(d)} \rangle$ и $\langle \hat{n}_{i\downarrow}^{(d)} \rangle$ обозначены средние значения операторов числа частиц с соответствующей проекцией спина. Именно это приближение использовано далее. Кроме того, далее будет рассматриваться только коллинеарное упорядочение магнитных моментов. Для расчета неколлинеарных структур на каждом узле выбирают локальную систему координат с осью квантования вдоль магнитного момента, в ней проводят замену (2), а затем возвращаются в „лабораторную“ систему с единой осью квантования для всех атомов [2]. Излагаемый далее подход, основанный на методе рекурсий, можно использовать и в этом случае, но процедура самосогласования и представление результатов оказываются более громоздкими. Отметим, что отклонение от коллинеарного упорядочения возникает в системах с магнитными фрустрациями и может иметь место для определенной ориентации интерфейсов в системе ферромагнетик/антиферромагнетик [2]. Тем не менее уже

коллинеарное приближение часто позволяет описать экспериментальные данные.

В разделе 2 обсуждаются уравнения для функций Грина и выбор параметров модельного гамильтониана, используемого для описания электронной структуры d -металлических систем. В разделе 3 изложена процедура самосогласованного определения распределения магнитных моментов в окрестности поверхностей и интерфейсов 3d-металлов в рамках периодической модели Андерсона. Функции Грина d -электронов определяются методом рекурсий, а затем раскладываются на простейшие дроби. Это позволяет получить для магнитного момента и числа d -электронов, локализованных на каждом атоме, аналитическое выражение и избежать численного интегрирования плотности состояний. В результате скорость самосогласования увеличивается в десятки и даже сотни раз. В разделе 4 параметры модели для ферромагнитного (ФМ) железа и антиферромагнитного (АФ) хрома определяются путем сравнения с данными, известными для массивного образца, и приводятся результаты расчетов магнитных моментов вблизи поверхности Fe, Cr и интерфейсов Fe/Cr при их различной ориентации относительно кристаллографических осей. В разделе 5 сформулированы основные итоги проведенных расчетов.

2. Уравнения для функций Грина и параметры модели

В периодической модели Андерсона (1) уравнения для функций Грина d -электронов $G_{ij}^{\sigma\sigma'}(\omega)$ в конфигурационном пространстве имеют вид [2,3]

$$(\omega - E_i^\sigma) G_{ij}^{\sigma\sigma'}(\omega) - \sum_{l, \sigma_1} V_{il}^{\sigma\sigma_1} G_{lj}^{\sigma_1\sigma'}(\omega) = \delta_{ij} \delta^{\sigma\sigma'}. \quad (3)$$

Здесь E_i^σ — энергии d -электронов с проекцией спина σ ($\sigma = \pm 1$), локализованных на i -м узле. Параметры перескока $V_{il}^{\sigma\sigma_1}$ в случае коллинеарного упорядочения будем считать диагональными по спиновым переменным σ и одинаковыми для обеих проекций спина. Величины E_i^σ и V_{il} содержат вклады как прямого взаимодействия d -электронов, так и косвенного взаимодействия через делокализованные $s(p)$ -электроны

$$E_i^\sigma = E_{i0}^{(d)} + U_i \langle \hat{n}_{i, -\sigma}^{(d)} \rangle + \sum_{\mathbf{k}} \frac{V_{ik} V_{ki}}{\omega - E_{\mathbf{k}}},$$

$$V_{i,l} = E_{i,l} + \sum_{\mathbf{k}} \frac{V_{ik} V_{kl}}{\omega - E_{\mathbf{k}}}. \quad (4)$$

Отметим, что вследствие $s(p)$ - d -взаимодействия энергии E_i^σ содержат мнимую часть

$$\Gamma_i = \text{Im} \sum_{\mathbf{k}} \frac{V_{ik} V_{ki}}{\omega - E_{\mathbf{k}}}, \quad (5)$$

которую в дальнейшем будем считать не зависящим от номера узла i и спина σ параметром модели.

В рассматриваемой модели гибридизации между d - и $s(p)$ -электронами на узле предполагается сравнительно большой, тогда как взаимодействие между d -электронами на разных узлах за счет $d-s(p)$ - d -переходов относительно мал. При этом сначала формируются резонансные d -состояния, обладающие конечной шириной (как в модели Андерсона уединенной примеси), а затем включаются переходы между разными атомами. Матричные элементы V_{il} будем предполагать отличными от нуля только для ближайших соседей i и l .

Для энергии d -электронов в приближении самосопряженного поля имеем

$$E_i^\sigma = E_{0i} + U_i \langle n_{i,-\sigma}^{(d)} \rangle. \quad (6)$$

Обменный параметр U_i и не зависящая от спина часть энергии d -уровня $E_{0i} = E_{i0}^{(d)} + \sum_k \frac{V_{ik}V_{ki}}{\omega - E_k}$ определяются сортом атома в i -м узле.

Параметрами модели являются энергия E_{0i} , отсчитываемая от уровня Ферми ε_F , кулоновский интеграл U_i и интеграл перехода между ближайшими соседями V . Их удобно измерять в единицах Γ . Таким образом, теория содержит всего три феноменологических параметра для каждого химического элемента: $x_i = \frac{E_{0i} - \varepsilon_F}{\Gamma}$, $\frac{U_i}{\Gamma}$, $\frac{V}{\Gamma}$. Первый из них (x_i) может быть определен по заданному числу d -электронов на атом металла. Оставшиеся два параметра следует задать так, чтобы воспроизводился магнитный момент в чистом металле, а также распределение магнитных моментов, полученное для идеальных систем (например, идеально гладкой поверхности (100) чистого металла или интерфейса двух металлов) в расчетах из первых принципов. При этом область возможных значений параметров, хотя и довольно узкая, зависит от приближения, в котором проводится вычисление функций Грина.

3. Процедура самосопряженного расчета пространственно неоднородных магнитных состояний

В матричном представлении в конфигурационном пространстве гамильтониан представляет собой матрицу, в общем случае бесконечную, строки и столбцы которой нумеруют атомы. На диагонали стоят энергии электронов E_i , а недиагональные матричные элементы V_{ij} отличны от нуля, только если узлы i и j являются ближайшими соседями. Уравнение (3) в матричной форме имеет вид (спиновые индексы опущены)

$$(\omega I - \tilde{H})G = I, \quad (7)$$

где $\tilde{H}_{nn} = E_n$, $\tilde{H}_{nn'} = V_{nn'}$. Расчет диагональных матричных элементов функций Грина, через которые выражаются магнитный момент и число d -электронов, можно провести методом рекурсий [4–6].

Алгоритм вычисления матричных элементов матрицы G , обратной к $\omega - \tilde{H}$, заключается в переходе к

базису, который преобразует матрицу \tilde{H} к трехдиагональному виду, оставляя при этом исходный матричный элемент матрицы, например G_{11} , неизменным. Отметим, что метод рекурсий не только показывает существование базиса, в котором матрица оператора \tilde{H} трехдиагональна, но и явно описывает алгоритм его построения и вычисления матричных элементов оператора \tilde{H} в этом базисе.

Действительно, предположим, что мы ищем диагональный матричный элемент $G_{11} = \langle x_1 | G | x_1 \rangle$, где $\{x_i\}$ — исходный ортонормированный базис. Найдем ортонормированный базис $\{y_i\}$, удовлетворяющий условию $|y_1\rangle = |x_1\rangle$, в котором матрица \tilde{H} имеет вид

$$\begin{pmatrix} a_1 & b_1 & & 0 \\ b_1 & a_2 & b_2 & \\ & b_2 & a_3 & b_3 \\ 0 & & b_3 & \ddots \\ & & & \ddots & \ddots \end{pmatrix}.$$

Построение базиса и вычисление элементов a_i и b_i матрицы \tilde{H} будем производить рекурсивно.

Первый вектор базиса задан. При действии на него матрицей \tilde{H} получаем $\tilde{H}|y_1\rangle = a_1|y_1\rangle + b_1|y_2\rangle$, откуда можно определить $a_1 = \langle y_1 | \tilde{H} | y_1 \rangle$. Далее можно вычислить $b_1|y_2\rangle = \tilde{H}|y_1\rangle - a_1|y_1\rangle$ и вследствие нормированности базиса $\{y_i\}$ найти $b_1 = \|\tilde{H}|y_1\rangle - a_1|y_1\rangle\|$ и $|y_2\rangle = \frac{\tilde{H}|y_1\rangle - a_1|y_1\rangle}{b_1}$.

Действуя матрицей \tilde{H} на второй базисный вектор, имеем $\tilde{H}|y_2\rangle = b_1|y_1\rangle + a_2|y_2\rangle + b_2|y_3\rangle$. Отсюда находится $a_2 = \langle y_2 | \tilde{H} | y_2 \rangle$, $b_2 = \|\tilde{H}|y_2\rangle - b_1|y_1\rangle - a_2|y_2\rangle\|$ и $|y_3\rangle = \frac{\tilde{H}|y_2\rangle - b_1|y_1\rangle - a_2|y_2\rangle}{b_2}$.

На n -м шаге, когда уже вычислены a_1, \dots, a_{n-1} , b_1, \dots, b_{n-1} , y_1, \dots, y_n , из соотношения

$$\tilde{H}|y_n\rangle = b_{n-1}|y_{n-1}\rangle + a_n|y_n\rangle + b_n|y_{n+1}\rangle \quad (8)$$

аналогичным способом получаем $a_n = \langle y_n | \tilde{H} | y_n \rangle$, $b_n = \|\tilde{H}|y_n\rangle - b_{n-1}|y_{n-1}\rangle - a_n|y_n\rangle\|$ и $|y_{n+1}\rangle = \frac{\tilde{H}|y_n\rangle - b_{n-1}|y_{n-1}\rangle - a_n|y_n\rangle}{b_n}$.

Обозначим через λ_i матричные элементы $\langle y_i | G | y_i \rangle$. Тогда, используя равенства (6) и (7), можно написать

$$0 = (\omega - a_k)\lambda_k - b_{k-1}\lambda_{k-1} - b_k\lambda_{k+1}. \quad (9)$$

В случае матриц конечного размера $N \times N$ последнее равенство ($k = N$) будет иметь вид $0 = (\omega - a_N)\lambda_N - b_{N-1}\lambda_{N-1}$, а первое ($k = 1$) $1 = (\omega - a_1)\lambda_1 - b_1\lambda_2$. Выражая из рекуррентного соотношения (9) последовательно λ_N через λ_{N-1} , λ_{N-1} через λ_{N-2} и так далее, получаем для матричного элемента функции Грина G_{11} выражение в виде цепной дроби

$$G_{11} = \lambda_1 = \frac{1}{\omega - a_1 - \frac{b_1^2}{\omega - a_2 - \frac{b_2^2}{\dots - \frac{b_{N-1}^2}{\omega - a_N}}}}. \quad (10)$$

В коллинеарной модели в пренебрежении спин-орбитальным взаимодействием каждому атому соответствует один индекс в матрице гамильтониана. Таким образом, для ограниченных образцов матрица \hat{H} имеет конечный размер, равный общему количеству атомов в образце, и матричный элемент $(\omega - \hat{H})^{-1}$ может быть вычислен точно. В случае неограниченного образца матрица будет бесконечной, и обрывание цепной дроби в выражении для матричного элемента на определенном шаге даст приближенное решение. В случае бесконечных матриц выражение (10) сводится к бесконечной цепной дроби. Иногда отброшенную часть дроби учитывают путем изменения последних коэффициентов разложения [4]. В неколлинеарной модели методом рекурсий может быть получен и недиагональный по спиновому индексу матричный элемент функции Грина, который вносит вклад в рассчитываемую величину магнитного момента [2,7,8].

По известной функции Грина находятся плотность состояний

$$\rho_j^\alpha(\omega) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} G_{jj}^\sigma(\omega - i0) \quad (11)$$

и числа заполнения электронных состояний с каждой из проекций спина

$$\langle n_{j,\sigma}^{(d)} \rangle = \int_{-\infty}^{\epsilon_F} \rho_j^\sigma(\omega) d\omega. \quad (12)$$

Величины $\langle n_{j,\sigma}^{(d)} \rangle$ должны определяться самосогласованно, поскольку через соотношение (6) зависят от $\langle n_{j,-\sigma}^{(d)} \rangle$, коэффициенты a_i и b_i в (11) выражаются через параметры исходного гамильтониана, а те в свою очередь — через числа заполнения электронных состояний на окружающих атомах. Самосогласование проводится итерационно, что требует многократного повторения численного интегрирования плотности состояний (12). Скорость и точность согласования могут быть существенно увеличены, если, воспользовавшись представлением для функции Грина в виде цепной дроби, получить для чисел заполнения аналитические выражения.

Для этого заметим, что диагональный матричный элемент функции Грина можно представить в виде отношения двух полиномов степени k и $k + 1$, $G_{jj} = \frac{P_k(\omega)}{Q_{k+1}(\omega)}$, если процесс рекурсий, а следовательно, и цепная дробь (10) обрываются на k -м шаге. После этого он может быть разложен на простейшие дроби

$$G_{jj} = \sum_{i=1}^{k+1} \frac{P_i}{\omega - q_i}. \quad (13)$$

Здесь и в дальнейшем будем считать знаменатели упорядоченными следующим образом: $q_1 < q_2 < \dots < q_{k+1}$. Коэффициенты p_i и q_i могут быть получены численно с помощью очень быстрых алгоритмов нахождения корней

уравнения, например делением интервала, в котором находится корень монотонной функции, пополам. Рассмотрим выражение вида

$$R_m = \frac{|b_{k-m}|^2}{\omega - a_{k-m} - \sum_{i=1}^m \frac{p_i^m}{\omega - q_i^m}} = \sum_{i=1}^{m+1} \frac{p_i^{m+1}}{\omega - q_i^{m+1}}.$$

Покажем, что по известным величинам $\{p_i^m\}_{i=1}^m$ и $\{q_i^m\}_{i=1}^m$ можно определить $\{p_i^{m+1}\}_{i=1}^{m+1}$ и $\{q_i^{m+1}\}_{i=1}^{m+1}$. Действительно, знаменатель R_m монотонен на отрезке $[q_i^m, q_{i+1}^m]$ и стремится к $+\infty(-\infty)$ в точках $\omega = q_{i+1}^m - 0 (\omega = q_i^m + 0)$, и, следовательно, на этом интервале лежит ровно один его корень, который может быть найден методом деления пополам. Таким образом находится корень m -1: $\{q_i^{m+1}\}_{i=2}^m$. Оставшиеся два корня q_1^{m+1} и q_{m+1}^{m+1} лежат внутри отрезков $[q_1^m - |a_{k-m}| - 1 - \sum_{i=1}^m p_i^m, q_1^m]$ и $[q_m^m, q_m^m + |a_{k-m}| + 1 + \sum_{i=1}^m p_i^m]$ соответственно и также могут быть получены методом деления пополам. В результате выражения для R_m приводится к виду

$$R_m = \frac{|b_{k-m}|^2 \prod_{i=1}^m (\omega - q_i^m)}{\prod_{i=1}^{m+1} (\omega - q_i^{m+1})},$$

откуда легко найти выражение для p_i^{m+1}

$$p_i^{m+1} = \frac{|b_{k-m}|^2 \prod_{j=1}^m (q_i^m - q_j^m)}{\prod_{\substack{m+1 \geq j \geq 1 \\ j \neq i}} (q_i^{m+1} - q_j^{m+1})}.$$

Таким образом, начав с $p_1^1 = |b_k|^2$, $q_1^1 = a_k$, можно по индукции разложить на простейшие дроби цепную дробь любой глубины. Легко видеть, что на каждом этапе коэффициенты p_i^m получаются положительными.

Если функция Грина G_{jj}^σ d -электронов с каждой из проекций спина σ представлена в виде (13), то плотность состояний d -электронов, локализованных на j -м узле, будет иметь вид суперпозиции лоренцевских контуров

$$\rho^\sigma(\omega) = \frac{1}{\pi} \sum_{i=1}^{k+1} p_i^\sigma \frac{\Gamma}{(\omega - q_i^\sigma)^2 + \Gamma^2}.$$

Тогда число частиц с каждой из проекций спина (10) может быть найдено аналитически, без численного интегрирования по ω

$$\langle n_{j,\sigma}^{(d)} \rangle = \frac{1}{\pi} \sum_{i=1}^{k+1} p_i^\sigma \text{arcctg} \frac{q_i^\sigma - \epsilon_F}{\Gamma}.$$

Это существенно (иногда в десятки и даже сотни раз) сокращает характерное время вычислений.

В рамках изложенного подхода процедура самосогласования проводится следующим образом.

1) Задаются начальные значения чисел заполнения электронных состояний со спином вверх и вниз на каждом узле.

2) Вычисляются энергии электронов с каждой из проекций спина с помощью соотношений (6).

3) Методом рекурсий рассчитывается функция Грина d -электронов с обеими проекциями спина на рассматриваемом узле j . Каждая из функций Грина раскладывается на простейшие дроби, вычисляется плотность состояний, числа заполнения $\langle n_{j,\uparrow}^{(d)} \rangle$, $\langle n_{j,\downarrow}^{(d)} \rangle$, магнитный момент $M_j = \langle n_{j,\uparrow}^{(d)} \rangle - \langle n_{j,\downarrow}^{(d)} \rangle$ и число частиц $N_j = \langle n_{j,\uparrow}^{(d)} \rangle + \langle n_{j,\downarrow}^{(d)} \rangle$, локализованных на данном узле.

4) Вновь полученные числа заполнения используются для следующей итерации.

Самосогласование повторяется до тех пор, пока магнитный момент и число частиц на каждом узле не перестанут меняться. Таким образом, самосогласование проводится сначала на одном узле при фиксированных значениях моментов на остальных узлах, а затем числа заполнения электронных состояний на нем фиксируются, и начинается согласование на следующем атоме. Отметим, что учет пятикратного вырождения d -состояний сводится в рамках рассматриваемой модели к умножению на 5 магнитного момента и числа d -электронов уже после выполнения самосогласования.

При изменении локального окружения атома его магнитный момент и число локализованных на нем d -электронов также меняются. Постоянство полного числа d -электронов в образце определяет положение уровня Ферми. Поэтому, если после самосогласования полное число d -электронов изменилось, то необходимо сдвинуть уровень Ферми и, следовательно, значения всех параметров x_i на одинаковую величину δ , а затем снова провести самосогласование. Для ускорения расчета уровень Ферми можно сдвигать до достижения полной сходимости процедуры согласования, т.е. при получении лишь приближенного решения. Это уменьшает полное количество итераций, необходимых для сходимости.

4. Магнетизм поверхностей Fe, Cr и интерфейсов Fe/Cr

В этом разделе теоретический подход, развитый выше, использован для расчета магнитных свойств поверхностей и интерфейсов α -железа и хрома, по-разному ориентированных относительно кристаллографических осей, а также интерфейсов Fe/Cr. Железо и хром обладают одинаковой объемно центрированной (ОЦК) кристаллической структурой с очень близкой постоянной решетки d , но их магнитные свойства различны. Железо представляет собой типичный ферромагнетик с локальным моментом около $2.2 \mu_B$, а хром обладает АФ-структурой или структурой волны спиновой плотности

с амплитудным значением момента $0.6 \mu_B$. На интерфейсе Fe/Cr магнитный момент железа уменьшается, а хрома — увеличивается по сравнению со значениями в массивном образце [9,10]. Тем не менее, как будет видно из результатов расчетов, изменения профилей намагниченности за счет наличия поверхностей и интерфейсов у этих металлов имеют много общего.

При проведении самосогласованных расчетов каждому узлу решетки i сопоставляется тип атома, находящегося там, который в свою очередь характеризуется параметрами x_i , $\frac{U_i}{\Gamma}$, $\frac{V}{\Gamma}$. Далее задаются значения числа d -электронов и магнитного момента, которые используются как начальное приближение в итерационном процессе самосогласования. В качестве начальных значений можно выбрать произвольные числа, например величины, соответствующие пространственно однородному бесконечному образцу. Однако чем ближе начальные значения к самосогласованным, тем меньше количество итераций будет необходимо для нахождения конечных самосогласованных значений. Поэтому можно сначала решить задачу приближенно (например, учитывая только взаимодействие внутри первой координационной сферы выделенного атома или, что то же самое, обрывая цепную дробь для функции Грина и процесс рекурсий на втором шаге) и полученные числа заполнения электронных состояний использовать как начальные при более точном решении.

В большинстве случаев реальные наносистемы содержат макроскопически большое число атомов, для которых провести полный самосогласованный расчет не представляется возможным. В связи с этим ограничиваются расчетом сравнительно небольшой системы, включающей от нескольких атомов до нескольких тысяч атомов, а влияние остальной части образца учитывается посредством периодических граничных условий. Далее расчет системы с периодическими граничными условиями организован следующим образом. В некоторых координатах (в общем случае отличных от декартовых) выбирается параллелепипед, в котором значения числа частиц и момента вычисляются самосогласованно. Атомы вне параллелепипеда считаются абсолютно идентичными атомам внутри, получающимся сдвигом на векторы $i\mathbf{a} + j\mathbf{b} + k\mathbf{c}$, где i, j, k — целые числа, а $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$ — векторы, образующие параллелепипед. Выбор криволинейных координат позволяет единым образом проводить расчеты систем, в которых плоские поверхности или интерфейсы, по-разному ориентированные относительно кристаллографических осей, определяют симметрию системы.

Заметим, что при параллельном переносе на векторы \mathbf{a}, \mathbf{b} или \mathbf{c} узлы решетки должны переходить в узлы. При вычислении диагонального матричного элемента гамильтониана, зависящего от энергии электронов на соответствующем узле, находится эквивалентный ему узел внутри параллелепипеда и берется значение энергии для атома, находящегося на этом узле. Неэквивалент-

ные атомы проще всего нумеровать их координатами в косоугольной системе координат. Тогда для любого атома получение эквивалентного внутри параллелепипеда сводится к взятию его координат по модулям a , b и c . Если задать функцию, которая по косоугольным координатам атомов определяет, являются ли атомы ближайшими соседями, то можно полностью отказаться от декартовой системы координат. Однако более удобно с точки зрения универсальности программы для само-согласованного расчета использовать матрицы перехода от косоугольных координат в декартовы и обратно. Заметим, что если декартовы координаты атомов были целочисленны, то векторы \mathbf{a} , \mathbf{b} или \mathbf{c} имеют целые координаты, а следовательно, матрица перехода имеет целый определитель. Таким образом, косоугольные координаты будут рациональными, и соответствующим выбором единичных векторов их можно сделать целыми. Выбор декартовых или косоугольных координат для нумерации строк и столбцов гамильтониана определяется простотой определения ближайших соседей в этих координатах.

Для расчета моментов вблизи границы вводятся ограничивающие образец поверхности. Поверхность задается уравнением $f_i(x, y, z) = 0$; таким образом, координаты всех атомов внутри образца удовлетворяют условию $f_i(x, y, z) > 0$ (не умаляя общности, можно считать, что неравенство строгое и именно в эту сторону). В случае, когда границы являются плоскостями, сферами или другими параметрически задаваемыми поверхностями, это неравенство определяет, лежит ли узел с координатами x, y, z внутри образца. При задании гамильтониана (7) достаточно считать, что все интегралы перехода в строчке и в столбце, соответствующих узлу, расположенному вне образца, равны нулю. В процессе тридиагонализации рассматриваются только ненулевые элементы гамильтониана. Поэтому добавление такой строчки и столбца не изменяет общей процедуры. Алгоритм поиска ненулевых элементов в данной строке теперь сводится к поиску ближайших соседей атома, соответствующего этой строке, и проверке, лежит ли данный атом внутри образца.

Для определения параметров модели, соответствующих конкретным материалам — Fe и Cr — были проведены расчеты массивного образца с ОЦК-решеткой. Расчеты проводились при разной глубине рекурсий, определяющей длину цепной дроби для матричных элементов функции Грина. Для того чтобы ФМ- и АФ-состояния можно было рассчитывать в рамках единого подхода, считались неэквивалентными атомы в центре и в вершине куба, а магнитные моменты оставшихся атомов задавались в соответствии с периодическими граничными условиями. Таким образом, по всем трем направлениям период был задан равным постоянной решетки.

Число d -электронов N для Fe и Cr составляет соответственно 7 и 5 элементов на атом. Положение d -уровня относительно уровня Ферми x выбиралось при каждом

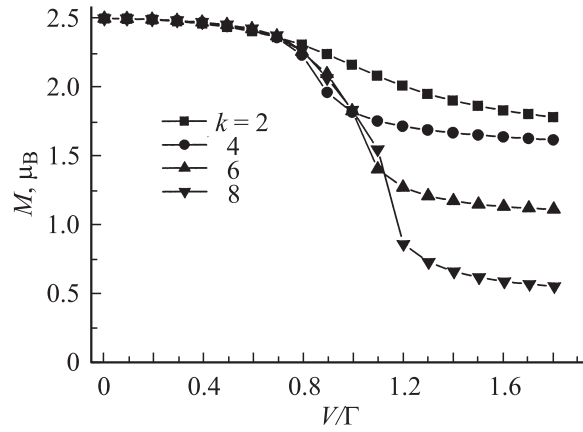


Рис. 1. Зависимость магнитного момента в магнетонах Бора на атом от параметра перескока V/G для ОЦК-металла с семью d -электронами на атом (Fe) при ферромагнитном упорядочении моментов.

значении $\frac{V}{G}$ таким образом, чтобы это число оставалось постоянным.

На рис. 1 показаны зависимости магнитного момента от параметра $\frac{V}{G}$ и глубины цепной дроби k для ОЦК-металла с числом d -электронов $N = 7$ (что соответствует Fe) при $\frac{U}{G} = 13$ и ФМ-упорядочении. Вплоть до значений $\frac{V}{G} \approx 0.8$ величина момента слабо зависит от параметра перескока и практически не зависит от глубины рекурсий k . Затем происходит уменьшение момента с ростом $\frac{V}{G}$, причем оно проявляется сильнее при больших k . Экспериментально наблюдаемое значение магнитного момента, составляющее $2.2 \mu_B$, достигается при $\frac{V}{G} \approx 0.9$. АФ-решение для ОЦК-железа получается лишь при малых $\frac{V}{G}$, причем соответствующая ему энергия оказывается выше.

Для металла с $N = 5$ (хром), напротив, с увеличением параметра V/G энергетически более выгодным оказывается АФ-решение, а ФМ-решение при четных k вообще исчезает. В эксперименте у хрома наблюдается сложное магнитное состояние, представляющее собой волну спиновой плотности, когда соседние моменты направлены антипараллельно, но их величина промодулирована с периодом, равным приблизительно 40 атомным слоям. Для теоретического описания такой структуры необходимы расчеты с большим числом неэквивалентных атомов и сравнение энергий, соответствующих различным магнитным решениям [11,12]. В тонких пленках хрома достаточно далеко от поверхности или интерфейса реализуется АФ-структура с моментом $M_{Cr} = 0.6 \mu_B$.

Если одновременно задать и число d -электронов, и магнитный момент, то каждому значению параметра V/G будет соответствовать свое U/G . На рис. 2 и 3 представлена V/G как функция U/G для ФМ-железа и АФ-хрома соответственно. Расчеты выполнены при различной глубине рекурсий k . Увеличение кулоновского отталкивания на узле способствует увеличению локали-

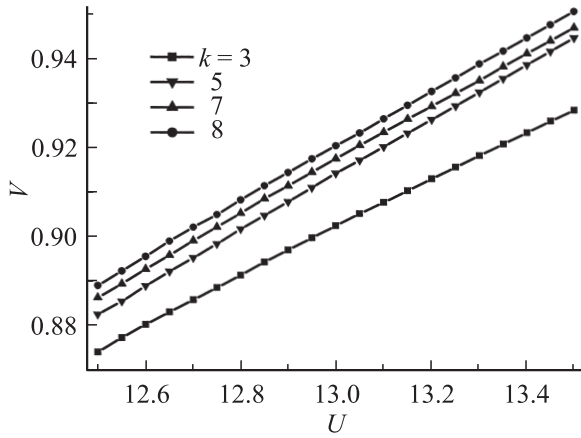


Рис. 2. Связь между параметром перескока V и кулоновским интегралом U (в единицах Г), для которых магнитный момент и число d -электронов соответствуют ферромагнитному ОЦК-Fe ($N = 7$, $M = 2.2 \mu_B$).

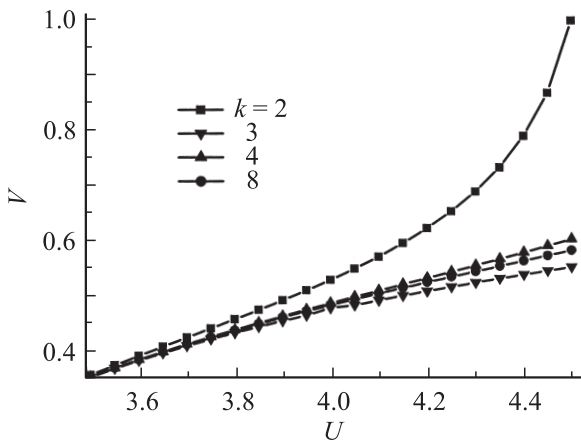


Рис. 3. Связь между параметром перескока V и кулоновским интегралом U (в единицах Г), для которых магнитный момент и число d -электронов соответствуют антиферромагнитному ОЦК-Cr ($N = 5$, $M = 0.6 \mu_B$).

зованного момента, в то время как с ростом параметра перескока момент уменьшается. Поэтому постоянство момента требует согласованного изменения V/Γ и U/Γ . По глубине рекурсий имеет место довольно быстрая сходимости. Результаты расчета практически не зависят от k при $k \geq 8$. Отметим, что выбор разных значений параметров модели на рис. 2 и 3 дает качественно похожее поведение в случае расчета поверхностей, интерфейсов и других пространственно неоднородных систем.

Результаты самосогласованных расчетов магнитных моментов вблизи поверхности ФМ-железа и АФ-хрома при различных ориентациях поверхности относительно кристаллографических осей представлены на рис. 4. По горизонтальной оси отложено расстояние от поверхности до плоскости, параллельной поверхности, в единицах постоянной решетки d , а по вертикальной —

модуль магнитного момента, локализованного на атомах этой плоскости. В железе имеет место ФМ-, а в хrome — АФ-упорядочение, причем магнитный момент поверхности может быть скомпенсирован как для поверхностей (110) и (130) или быть отличным от нуля (поверхности (100), (111), (120), (140)). В последнем случае моменты в соседних атомных плоскостях, параллельных поверхности, направлены антипараллельно. Этот результат согласуется с предсказанным для ступенчатых поверхностей хрома „топологическим антиферромагнетизмом“ [13], подтвержденным методами туннельной спектроскопии [14] и в магнитометрических измерениях [15]. Аналогичный эффект был теоретически предсказан при расчетах тонких пленок хрома на поверхности $W(10k)$. В зависимости от значения k здесь тоже было получено ФМ- или АФ-упорядочение [16].

Магнитные моменты на поверхности железа и хрома превышают значения в массивном образце и для железа, и для хрома. Вследствие уменьшения числа ближайших соседей d -зона сужается, что увеличивает плотность состояний на уровне Ферми и способствует формированию локализованного магнитного момента. Расчеты в рамках гамильтониана Хаббарда также дают увеличение магнитного момента для тонких пленок Cr на ступенчатой поверхности W [16]. Данные, представленные на рис. 4, *a-f*, показывают, что профили намагниченности вблизи поверхностей разной ориентации различны, но и для железа, и для хрома модуль магнитного момента меняется одинаковым образом. Этот результат кажется неожиданным, поскольку не только направление магнитных моментов ближайших соседей, но и вид плотности состояний вблизи уровня Ферми для этих двух металлов существенно различаются.

Отметим, что поверхности Fe и Cr с разной ориентацией могут быть получены экспериментально при использовании соответствующих подложек и режимов эпитаксиального роста. Иногда создание образца с заданной ориентацией поверхности или интерфейса представляет отдельную сложную задачу. Так, на поверхности Tb методом лазерной депозиции удалось вырастить пленки Cr с ориентацией (111) [17], имеющие меньшую плотность поверхностных атомов, чем поверхности (100) и (110). Ожидалось, что и магнитные моменты поверхности (111) будут существенно выше. Однако выполненные расчеты (рис. 4, *c*) не подтверждают такого предположения.

Намагниченность вблизи интерфейса Fe/Cr при разных ориентациях интерфейсов показана на рис. 5. Существенно различается поведение „скомпенсированных“ интерфейсов, в которых вблизи границы Fe/Cr со стороны Cr имеет место ферромагнитное поведение, и „нескомпенсированных“, где упорядочение в каждом слое Cr, параллельном интерфейсу, — ФМ, а от слоя к слою — АФ. Образование ферромагнитного порядка в плоскости интерфейса (110) и (130) объясняется тем, что магнитные моменты атомов Fe создают эффективное

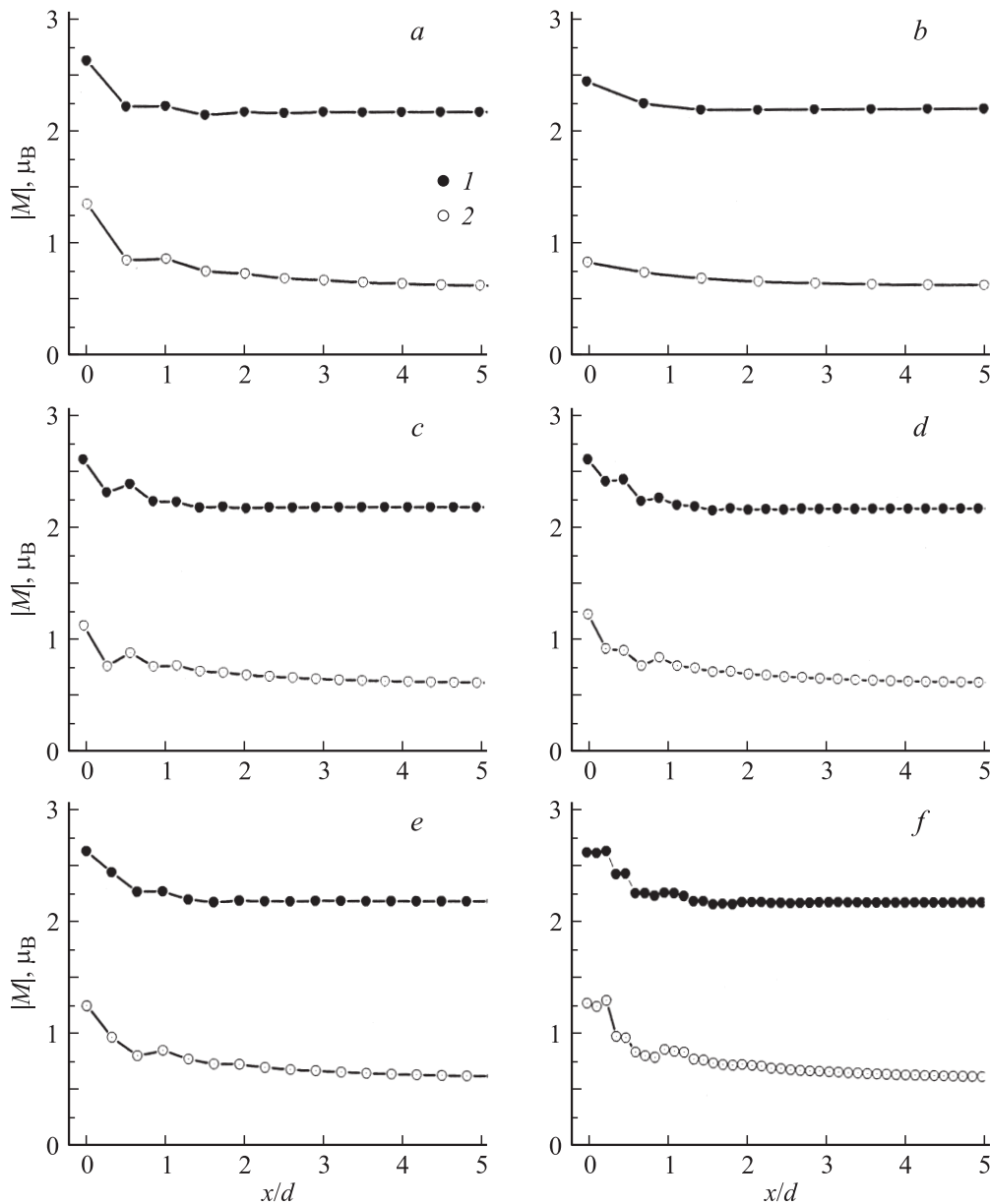


Рис. 4. Модуль магнитного момента как функция расстояния до поверхности, измеренного в постоянных решетки (d) для разных ориентаций поверхности Fe (1) и Cr (2). a — (100), b — (110), c — (111), d — (120), e — (130), f — (140). Для поверхностей Cr(100), Cr(111), Cr(120), Cr(140) моменты соседних плоскостей, параллельных поверхности, направлены противоположно. Для поверхностей Cr(110), Cr(130) моменты плоскостей, параллельных поверхности, равны нулю.

внутреннее магнитное поле на атомах Cr, упорядоченных антипараллельно по отношению друг к другу. Здесь можно ожидать и неколлинеарного магнитного упорядочения, как в кластерах Cr во внешнем магнитном поле [18].

Магнитные свойства интерфейсов Cr(100)/Sn [19], Cr(110)/Sn [20], Fe/Cr(100) [21] и Fe/Cr(110) [22] изучались в мессбауэровских экспериментах с пробными слоями ^{119}Sn . Использование в пробных слоях немагнитного олова вместо магнитного железа позволило получить информацию о собственном магнетизме хрома. В первом приближении можно считать, что сверхтонкие поля на

ядрах атомов ^{119}Sn пропорциональны магнитным моментам ближайших атомов Cr [22]. Было обнаружено, что на интерфейсах в многослойных системах Cr/Sn магнитный момент увеличен, причем это увеличение больше для интерфейсов (100), чем для интерфейсов (110) [19–21]. Поскольку интеграл перехода d -электронов между атомами Cr и Sn меньше, чем между атомами Cr, влияние монослоя Sn на магнитные моменты Cr аналогично влиянию поверхности соответствующей ориентации. С этой точки зрения результаты эксперимента находят естественное объяснение на основе приведенных выше расчетов. На рис. 4, a, b магнитный момент на

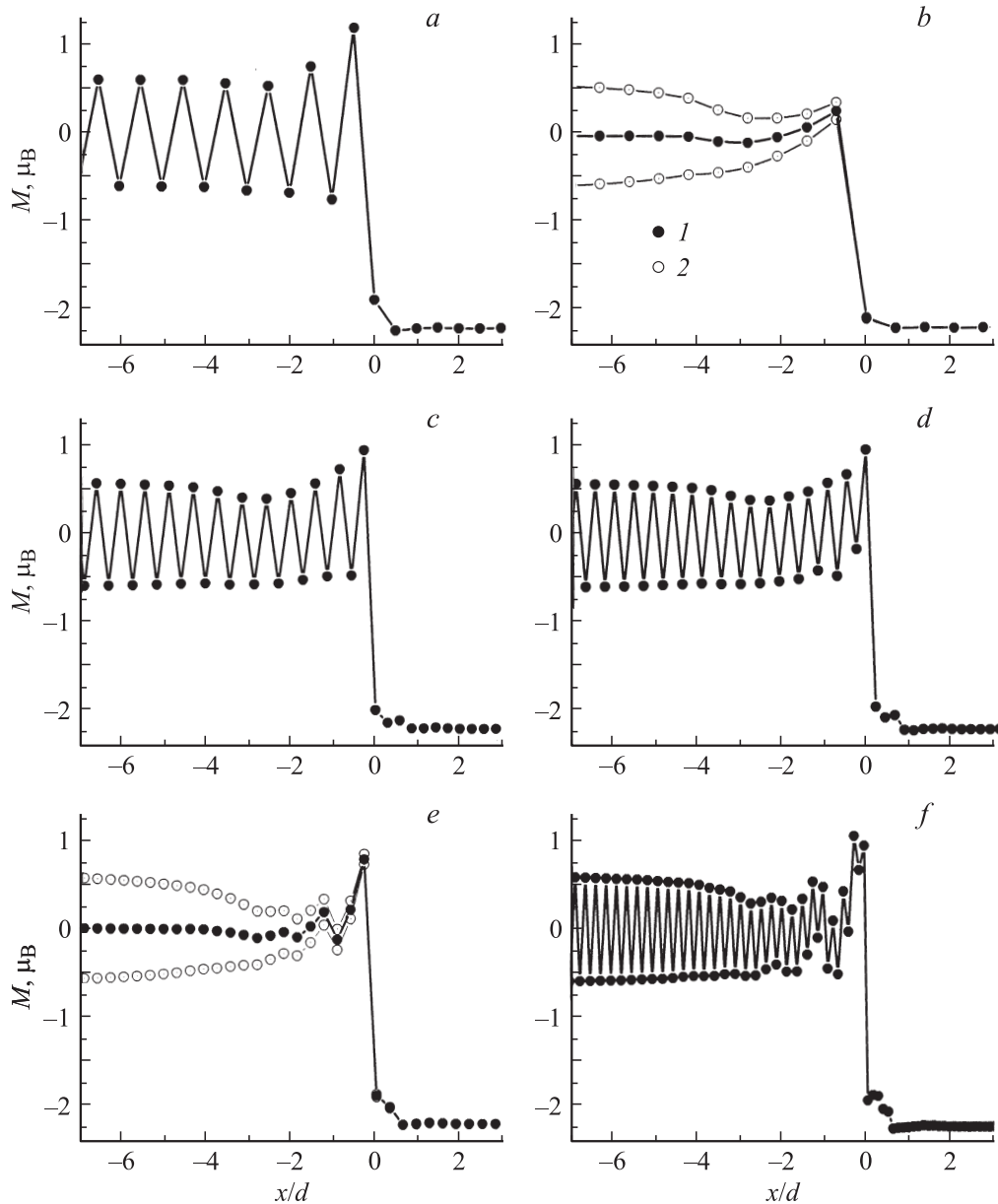


Рис. 5. Магнитные моменты атомов Fe и Cr вблизи интерфейсов Fe/Cr(100) (a), Fe/Cr(110) (b), Fe/Cr(111) (c), Fe/Cr(120) (d), Fe/Cr(130) (e), Fe/Cr(140) (f). Для атомов Fe $x \geq 0$, для атомов Cr $x < 0$. 1 — средние значения проекции момента, 2 — средние моменты подрешеток в плоскости, параллельной интерфейсу, в случае, когда момент соответствующей поверхности Cr равен нулю.

поверхности Cr увеличен по сравнению со значением для массивного образца, но для поверхности (110) этот эффект меньше, чем для поверхности (111).

Когда пробные слои ^{119}Sn помещают внутри слоя хрома в сверхрешетке Fe/Cr вблизи интерфейса, имеет место сильное уменьшение сверхтонких полей по сравнению с системами Cr/Sn. Для интерфейсов (110) среднее сверхтонкое поле на ядрах ^{119}Sn в сверхрешетках Fe/Cr/Sn/Cr оказывается в несколько раз меньше, чем для интерфейсов (100). Сравнение данных расчета магнитной структуры интерфейсов Fe/Cr(100) на рис. 5, a и Fe/Cr(110) на рис. 5, b позволяет понять и эти результаты.

Хотя на интерфейсе (100) магнитный момент атомов хрома превышает момент в массивном образце, он меньше, чем на соответствующей поверхности хрома. Перемешивание на интерфейсе Fe/Cr, всегда существующее в таких многослойных системах [14], приводит к дальнейшему подавлению магнитного момента атомов хрома вследствие магнитных фрустраций. Таким образом, наличие интерфейса Fe/Cr вблизи пробного слоя ^{119}Sn должно приводить к уменьшению сверхтонкого поля. Особенно сильно этот эффект должен проявляться для интерфейса с ориентацией (110) (рис. 5, b), где рассчитанные магнитные моменты в несколько раз меньше, чем на интерфейсе (100) в полном согласии с экспериментом [22].

5. Заключение

В работе был изложен подход к описанию магнитоупорядоченных пространственно неоднородных структур на основе метода рекурсий в рамках модельных гамильтонианов Андерсона–Хаббарда. Кулоновское отталкивание d -электронов на узле учитывалось в приближении среднего поля. Для чисел заполнения электронных состояний с каждой из проекций спина удалось получить аналитическое выражение после численного определения полюсов функций Грина. Это существенно сокращает характерное время согласования и увеличивает точность расчетов. Возможности предложенного подхода продемонстрированы на примере расчетов поверхностей и интерфейсов 3d-металлов с ОЦК-структурой: ФМ-железа и АФ-хрома. Значения магнитных моментов находятся в хорошем согласии с данными других расчетов [9,13,23]. Однако, если в большинстве работ приводились результаты расчетов моментов около ступенек на поверхности или интерфейсе с атомным разрешением, в настоящей работе рассчитан профиль модуля намагниченности.

Анализ полученных распределений магнитных моментов позволяет сделать следующие выводы.

1) Профили модуля намагниченности вблизи поверхности одинаковы для Fe и Cr несмотря на то что Fe ферромагнитен, а Cr антиферромагнитен, и вид плотности состояний вблизи уровня Ферми для этих металлов существенно различается. По-видимому, при формировании магнитного момента основную роль играют топологические аспекты, в частности число ближайших соседей выделенного атома.

2) Самое близкое значение момента на поверхности к значению момента в массивном образце получено для поверхности (110) и в железе, и в хrome. Для этой же поверхности расстояние между соседними плоскостями самое большое.

3) Относительное изменение момента хрома больше, чем момента железа. Выход на значение, отвечающее массивному образцу у хрома, более медленный. У Fe переход к моменту массивного образца происходит уже на двух постоянных решетки.

4) На интерфейсе моменты железа уменьшены по сравнению с массивным образцом, а моменты хрома увеличены. Переход к состоянию массивного образца с увеличением расстояния до интерфейса происходит быстрее, чем у поверхности: для железа — уже на одной постоянной решетки.

5) Для интерфейсов Fe/Cr (110) и Fe/Cr (130) расчеты дают ферримагнитное упорядочение на интерфейсах со стороны хрома. Магнитный момент соответствующих поверхностей Cr полностью скомпенсирован. В эксперименте здесь можно ожидать неколлинеарного упорядочения на интерфейсе.

6) Для железа отклонения от значения момента в массивном образце вблизи поверхности и интерфейса Fe/Cr противоположны. Для хрома имеет место более слож-

ная зависимость, особенно в случае, когда магнитный момент соответствующей поверхности скомпенсирован.

Список литературы

- [1] A.S. Hewson. The Kondo problem to heavy fermions. University Press, Cambridge (1994). 436 p.
- [2] S. Uzdin, V. Uzdin, C. Demangeat, N. Yartseva. ФММ **92**, 1, S 259 (2001).
- [3] A.K. Kazansky, V.M. Uzdin. Phys. Rev. B **52**, 9477 (1995).
- [4] R. Haydock, V. Heine, M.J. Kelly. J. Phys. C: Solid State Phys. **5**, 2845 (1972).
- [5] R. Haydock, V. Heine, M.J. Kelly. J. Phys. C: Solid State Phys. **8**, 2591 (1975).
- [6] M. Foulkes, R. Haydock. J. Phys. C: Solid State Phys. **19**, 6573 (1986).
- [7] S. Uzdin, V. Uzdin, C. Demangeat. Europhys. Lett. **47**, 556 (1999).
- [8] S. Uzdin, V. Uzdin, C. Demangeat. Surf. Sci. **482–485**, 965 (2001).
- [9] R. Coehoorn. J. Magn. Magn. Mater. **151**, 341 (1995).
- [10] V.M. Uzdin, W. Keune. J. Phys.: Cond. Matter **19**, 136 201 (2007).
- [11] R. Hafner, D. Spišak, R. Lorenz, J. Hafner. Phys. Rev. B **62**, 184 432 (2002).
- [12] V.M. Uzdin, C. Demangeat. J. Phys.: Cond. Matter **18**, 2717 (2006).
- [13] A. Vega, L. Balbas, A. Chouairi, C. Demangeat, H. Dreyssé. Phys. Rev. B **49**, 12 797 (1994).
- [14] R. Ravić, M. Bode, R. Wiesendanger. J. Phys.: Cond. Matter **15** S 2513 (2003).
- [15] S. Miethaner, G. Bayreuther. J. Magn. Magn. Mater. **148**, 42 (1995).
- [16] B.A. Hamad, J.M. Khalifeh. J. Phys.: Cond. Matter **15**, 5821 (2003).
- [17] R. Kalinowski, L.T. Baczewski, J. Rauluszkiwicz, D. Givord, A. Lienard, C. Meyer. Czechoslovak J. Phys. **47**, 415 (1997).
- [18] S. Uzdin, V. Uzdin, C. Demangeat. Comp. Mat. Sci. **17**, 441 (2000).
- [19] K. Mibu, S. Tanaka, T. Shinjo. J. Phys. Soc. Jpn. **67**, 2633 (1998).
- [20] N. Jiko, K. Mibu, M. Takeda. Phys. Rev. B **71**, 014 414 (2005).
- [21] K. Mibu, M. Almokhtar, S. Tanaka, S. Nakanishi, A. Kobayashi, T. Shinjo. Phys. Rev. Lett. **84**, 2243 (2000).
- [22] N. Jiko, M. Almokhtar, K. Mibu, T. Shinjo. J. Phys.: Cond. Matter **17**, 2477 (2005).
- [23] V.M. Uzdin, C. Demangeat. J. Magn. Magn. Mater. **156**, 202 (1996).