

УДК 669.01
 © 1991

САМОСОГЛАСОВАННЫЙ РАСЧЕТ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ МАГНИТНЫХ 3d-ПРИМЕСЕЙ В МЕДИ

В. С. Степанюк, А. В. Козлов, А. А. Кацнельсон, О. В. Фарберович

Самосогласованным ЛППВ-методом функций Грина рассчитаны магнитные моменты, сверхтонкое поле, остаточное сопротивление и плотность электронных состояний магнитных 3d-примесей в меди. Производится сравнение с предыдущими теоретическими расчетами, а также экспериментальными результатами.

Примеси 3d-ряда в металлах являются объектом исследования на протяжении уже многих лет. Характерной их особенностью является образование локализованных d-состояний и магнитного момента [1]. Однако связанное с этими примесями поведение электрических характеристик металлов при низких температурах, а также взаимодействие примесей не совсем ясно до сих пор. Недавно проведены расчеты электронной структуры магнитных примесей в меди МТGF-методом [2-5], которые достаточно хорошо согласуются с экспериментальными данными. Несмотря на сложность метода, ряд ограничений, таких как выбор формы возмущения потенциала около примеси, перекрытие атомных сфер в ПАС-приближении (приближении атомной сферы), может влиять на точность конечного результата. Этот сложный вопрос практически не обсуждался.

Цель настоящей работы состоит в изучении электронной структуры магнитных примесей МТGF-методом, основанным на самосогласованном расчете линейным методом присоединенных плоских волн (ЛППВ). ЛППВ-метод активно использовался нами ранее для описания оптических свойств идеальных кристаллов [6]. Преимуществом данного подхода является непрерывность волновых функций кристалла. В отличие от [3-5] используется МТ-приближение потенциала.

1. Метод расчета электронной структуры примесей

В основу метода расчета положено уравнение Дайсона [3]

$$G_{LL'}^{nn'}(E) = \hat{G}_{LL'}^{nn'}(E) + \sum_{L'', n''} G_{LL''}^{nn''}(E) \Delta t_{L''}^{n''}(E) \hat{G}_{L''L'}^{n''n'}(E), \quad (1)$$

где $G_{LL'}^{nn'}(E)$ и $\hat{G}_{LL'}^{nn'}(E)$ — энергозависимые коэффициенты функции Грина кристалла с дефектом и идеального кристалла соответственно. Функция Грина имеет вид

$$G(\mathbf{r} + \mathbf{R}^n, \mathbf{r}' + \mathbf{R}^{n'}; E) = -i\delta_{nn'} \sqrt{E} \sum_L R_L^n(r_{<}; E) Y_L(\hat{\mathbf{r}}) H_L^n(r_{>}; E) Y_L(\hat{\mathbf{r}}') + \\ + \sum_{L, L'} R_L^n(r; E) Y_L(\hat{\mathbf{r}}) G_{LL'}^{nn'}(E) R_{L'}^{n'}(r'; E) Y_{L'}(\hat{\mathbf{r}}'),$$

$$r_{<} = \min(r, r'); \quad r_{>} = \max(r, r'),$$

$$H_l^n(r; E) = R_l^n(r; E) + iN_l^n(r; E),$$

$$W [R_l^n(r; E); H_l^n(r; E)] = i_l \sqrt{E} r^2, \quad (2)$$

R_l^n — положение n -го атома, $\delta_{nn'}$ — символ Кронекера, $R_l^n(r; E)$ и $N_l^n(r; E)$ — соответственно регулярное и нерегулярное решения радиального уравнения Шредингера в МТ-сфере (muffin-tin sphere) с граничным условием

$$R_l^n(r; E)|_{r>R_s} = j_l(r\sqrt{E}) - i\sqrt{E} t_l^n(E) h_l(r\sqrt{E}),$$

$$H_l^n(r; E)|_{r>R_s} = h_l(r\sqrt{E}), \quad (3)$$

где R_s — радиус МТ-сферы; $j_l(r\sqrt{E})$ и $n_l(r\sqrt{E})$ — сферические функции Бесселя и Ганкеля соответственно; $t_l^n(E)$ и $\Delta t_l^n(E)$ — соответственно матрица рассеяния и ее изменение; $Y_L(\hat{r})$ — сферические гармоники; $L=(l, m)$. Таким образом, вне МТ-сферы потенциал предполагается постоянным, равным нулю. Сферическая симметрия потенциала является одним из наиболее часто используемых приближений в физике твердого тела, применимость которого может быть установлена лишь численно [7]. Кроме того, в ПАС-приближении, использованном в [2-5, 7], атомные сферы считаются перекрывающимися (так, что объем межсферной области равен нулю). Таким образом, ПАС-приближение является менее строгим. Для теории многократного рассеяния, в рамках которой получено (1), межсферная область является областью распространения волн между атомами и ее существование принципиально.

На практике МТGF-метод позволяет учитывать возмущение сколь угодно большого числа оболочек атомов, окружающих атом примеси. Однако увеличение количества учитываемых оболочек приводит к существенному усложнению процедуры расчета. Вследствие сильного электронного экранирования в металлах учет возмущения потенциала атомов на этих оболочках не всегда является необходимым. В данной работе возмущенным считается лишь потенциал МТ-сферы примеси и получены удовлетворительные результаты.

Подробное описание методики определения функции Грина кристалла можно найти в [8]. Сначала находилась самосогласованная электронная структура кристалла меди с использованием 89 точек в неприводимой части зоны Бриллюэна. На основе этого расчета строилась функция Грина идеального кристалла. В качестве нулевого приближения выбиралась электронная плотность, полученная из атомного расчета. Потенциал строился с использованием теории функционала плотности с обменно-корреляционным потенциалом в параметризации Воско.

2. Основные результаты

Расчеты показали, что магнитным моментом обладают примеси V, Cr, Mn, Fe и Co. В табл. 1 приведены полученные нами значения магнитных моментов, результаты расчетов [3-5] и экспериментов [9-16]. В [4] возмущенным считался потенциал примеси и атомов 1-й координационной сферы, а в [5] — примеси и шести ближайших координационных сфер. Учет возмущения потенциала соседей не вносит существенного вклада в магнитные моменты, однако использование вместо ПАС-приближения МТ-приближения может существенно изменить результат. В наших расчетах магнитный момент Co и V почти в два раза больше, чем в [3-5]. Экспериментальные результаты неоднозначны: существование магнитного момента у примеси Co установлено в [16], а в [17, 18] утверждается, что магнитными могут быть только пары примесей Co. Равный нулю магнитный момент ванадия также требует подтверждения, поскольку из поведения остаточного сопротивления при низких температурах можно сделать заключение о существовании эффекта Кундо [19]. Максимальный момент, как и в экспе-

Таблица 1

Магнитные моменты 3d-примесей
в меди (магнетоны Бора)

	V	Cr	Mn	Fe	Co
Расчет	2.45	3.68	3.68	2.76	1.62
наст. раб.					
3	1.65	3.33	3.37	2.31	0
4	1.47	3.39	3.65	2.62	0.95
5	1.29	3.30	3.58	2.51	0.85
Эксперимент	0 [9]	3.30 [9] 3.9 [10]	4.83 [9] 4.93 [11]	3.68 [12] 3.4 [13] 3.54 [14] 3.0 [15]	—

рименте, имеет примесь Mn. С учетом разброса согласие с экспериментом можно считать удовлетворительным.

Сверхтонкое поле определялось по спиновой плотности в точке положения ядра. Как указывалось в работе [20], в скалярно-релятивистском приближении при сферически-симметричном потенциале и без учета спин-орбитального взаимодействия единственным вкладом в сверхтонкое поле является контактное взаимодействие Ферми

$$H_{ст} = (8\pi/3) \mu_B \langle m \rangle_T, \quad (4)$$

$\langle m \rangle_T$ — магнитный момент, усредненный по области вблизи ядра с весовой функцией [20]

$$\frac{1}{4\pi r^2} \frac{\partial S(r)}{\partial r} = \frac{1}{4\pi r^2} \frac{r_T/2}{(r + r_T/2)^2}, \quad (5)$$

где $r_T = Ze^2/mc^2$ — радиус Томпсона (e — заряд электрона,) ограничивающий в потенциале Ze^2/r область, где существенны релятивистские эффекты

Таблица 2

Остаточное сопротивление 3d-примесей в меди
(мкОм · см/ат.%)

	V	Cr	Mn	Fe	Co
Расчет	8.7	2.9	3.8	8.4	7.0
Эксперимент					
[22]	—	—	2.8	9.3	6.4
[23]	—	4.0	2.9	9.3	6.9
[24]	9.7	4.1	3.0	>6.2	3.2
[25]	5.8	5.5	2.76	8.7	6.18
[19]	—	5.7	3.5	7.8	7.1

увеличения массы электрона. Для V, Cr, Mn, Fe и Co сверхтонкое поле равно -170 , -231 , -218 , -187 и -128 кГс соответственно.

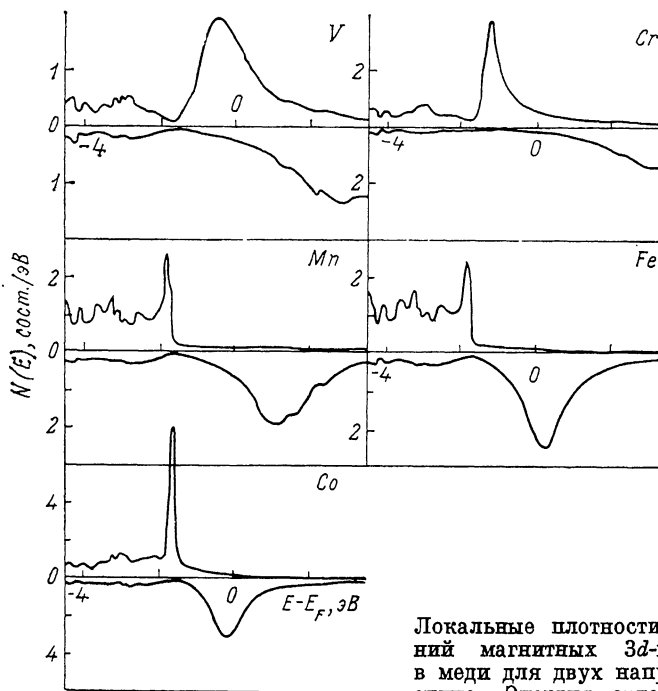
Остаточное сопротивление рассчитывалось по формуле [21]

$$\rho/c = (4\pi\hbar^2/e^2k_F) [1/2 \sin^2(\eta_{\uparrow p} - \eta_{\uparrow s}) + \sin^2(\eta_{\uparrow d} - \eta_{\uparrow p}) + 3/2 \sin^2(\eta_{\uparrow d}) + 1/2 \sin^2(\eta_{\downarrow p} - \eta_{\downarrow s}) + \sin^2(\eta_{\downarrow d} - \eta_{\downarrow p}) + 3/2 \sin^2(\eta_{\downarrow d})], \quad (6)$$

где k_F — импульс Ферми, $\eta_{\uparrow i}$ ($\eta_{\downarrow i}$) — обобщенные фазовые сдвиги для спина вверх (вниз). Здесь не учитывалось влияние явлений, обусловленных рассеянием электронов проводимости на магнитных моментах примеси при температурах ниже температуры Кондо. Такие явления приводят к эффективному исчезновению магнитного момента примеси. Полученные

значения остаточного сопротивления приведены в табл. 2. Минимум остаточного сопротивления приходится на Cr, в то время как в эксперименте он приходится на Mn [22-25]. Такое же различие получено и в [3-5], причины его пока непонятны.

На рисунке представлена плотность электронных состояний для примесей V, Cr, Mn, Fe и Co для двух направлений спина. Для примесей V, Fe и Co пик в плотности состояний ВСС лежит в непосредственной близости от уровня Ферми. Это должно приводить к неустойчивости разбавленных сплавов VCu, FeCu и CoCu. Действительно, в эксперименте наблюдается плохая растворимость указанных элементов в меди [26].



Локальные плотности состояний магнитных 3d-примесей в меди для двух направлений спина. Энергия отложена от уровня Ферми.

В экспериментальных измерениях (ФЭС, оптическое поглощение [27-30]) часто указывалось на отсутствие пика ВСС в спектрах разбавленных сплавов MnCu, FeCu и CoCu. В теоретических расчетах четко выраженное ВСС до сих пор всегда присутствовало. Как видно из рисунка, ВСС сильно гибридизовано с *d*-состояниями и плохо разрешимо на фоне *d*-зоны меди, что и приводило к трудностям при его нахождении оптическими методами.

Таким образом, отказ от ПАС-приближения позволил более точно описать электронную структуру и свойства 3d-примесей в меди. Показано, что достаточно хорошего согласия с имеющимися экспериментальными данными можно достичь, учитывая возмущение лишь потенциала дефекта.

Список литературы

- [1] Friedel J. // Nuovo Cimento. suppl. 1958. V. 7. N 2. P. 287-311.
- [2] Zeller R., Dederichs P. H. // Phys. Rev. Lett. 1979. V. 42. N 25. P. 1713-1716.
- [3] Podloucky R., Zeller R., Dederichs P. H. // Phys. Rev. B. 1980. V. 22. N 12. P. 5777-5790.
- [4] Braspennig P. J., Zeller R., Lodder A., Dederichs P. H. // Phys. Rev. B. 1984. V. 29. N 2. P. 703-718.
- [5] Dritter B., Ebert H., Zeller R., Dederichs P. H. // Phys. Rev. B. 1989. V. 39. N 10. P. 6334-6341.
- [6] Степанюк В. С., Григоренко А. А., Козлов А. В. и др. // ФТТ. 1989. Т. 31. № 2. С. 58-62.
- [7] Klein B. M., Pickett W. E., Boyer L. L., Zeller R. // Phys. Rev. B. 1987. V. 35. N 11. P. 5802-5815.

- [8] Степанюк В. С., Козлов А. В., Фарберович О. В., Кацнельсон А. А. // ФТТ. 1990. Т. 32. № 4. С. 1116—1123.
- [9] Weiss W. D. // Z. Metallk. 1967. V. 58. N 12. P. 909—914.
- [10] Monod P., Schultz S. // Phys. Rev. 1968. V. 173. N 3. P. 645—653.
- [11] Hurd C. M. // J. Phys. Chem. Solids. 1969. V. 30. N 3. P. 539—550.
- [12] Hurd C. M. // J. Phys. Chem. Solids. 1967. V. 28. N 8. P. 1345—1352.
- [13] Tholence J. L., Tournier R. // Phys. Rev. Lett. 1970. V. 25. N 13. P. 867—871.
- [14] Steiner P., Hufner S., Zdrojewski W. V. // Phys. Rev. B. 1974. V. 10. N 11. P. 4704—4713.
- [15] Davis J. R., Hicks T. J. // J. Phys. F. 1979. V. 9. N 1. P. L7—L10.
- [16] Lang D. V., Lo D. C., Boyce J. B., Slichter C. P. // Phys. Rev. B. 1974. V. 9. N 7. P. 3077—3085.
- [17] Tournier R., Blandin A. // Phys. Rev. Lett. 1970. V. 24. N 8. P. 397—400.
- [18] Cohen J. D., Slichter C. P. // Phys. Rev. B. 1980. V. 22. N 1. P. 45—62.
- [19] Gruner G. // Adv. Phys. 1974. V. 23. N 6. P. 941—1024.
- [20] Blugel H., Akai H., Zeller R., Dederichs P. H. // Phys. Rev. B. 1987. V. 35. N 7. P. 3271—3283.
- [21] Gupta R. P., Benedeck R. // Phys. Rev. B. 1979. V. 19. N 2. P. 583—586.
- [22] Linde J. O. // Ann. Phys. 1932. V. 15. N 2. P. 219—248.
- [23] Pawlek P., Reichel K. // Z. Metallk. 1956. V. 47. N 6. P. 347—356.
- [24] Vassel C. R. // J. Phys. Chem. Solids. 1958. V. 1. N 1. P. 90—93.
- [25] Richter F., Kierspe W. // Z. Naturforsch. Teil A. 1965. V. 20. N 10. P. 1371—1373.
- [26] Хансен М., Андерко К. Структуры двойных сплавов. Т. 1, 2. М. 1962. 1488 с.
- [27] Myers H. P., Wallden L., Karlsson A. // Phil. Mag. B. 1968. V. 18. N 154. P. 725—744.
- [28] Norris C., Wallden L. // Solid State Commun. 1969. V. 7. N 1. P. 99—101.
- [29] Hohst H., Steiner P., Hufner S. // Z. Physik B. 1980. V. 38. N 3. P. 201—209.
- [30] Hummel R. E., Goho W. M., Gerold V. // Phys. Stat. Solidi (a). 1988. V. 106. N 2. P. 641—649.

Московский Государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило в Редакцию
31 октября 1990 г.