

РЕКУРСИОННЫЙ РАСЧЕТ
СПИН-ПОЛЯРИЗОВАННОЙ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ
ЖЕЛЕЗО-ИТТРИЕВОГО ГРАНАТА

С. М. Дунаевский, А. П. Савельев

Впервые рекурсионным образом в приближении сильной связи выполнен расчет локальной плотности электронных состояний железо-иттриевого граната (ЖИГ), элементарная ячейка которого содержит 160 атомов. Межэлектронное взаимодействие было учтено введением условия самосогласованного определения положения и расщепления d -уровня. Полученная структура энергетических зон соответствует диэлектрической фазе и антиферромагнитному упорядочению двух различных подрешеток железа.

Среди магнитных окислов переходных металлов одним из наиболее интересных объектов исследований является железо-иттриевый гранат (ЖИГ), обладающий уникальными физическими свойствами. Несмотря на большой экспериментальный материал относительно магнитных, электрических и оптических свойств ЖИГ, описание его электронной структуры до сих пор носит качественный характер [1]. Теоретические расчеты зонной структуры оксидов переходных металлов выполнены лишь для перовскитов [2] и моноокисей NiO, MnO и т. д. [3], кристаллическая структура которых намного проще структуры граната.

В данной работе впервые рекурсионным образом в приближении сильной связи выполнен расчет локальной плотности электронных состояний $n_{\alpha l}(E)$ ЖИГ. Учет спиновой поляризации подзон позволил получить детальное описание диэлектрической фазы, отвечающей антиферромагнитному упорядочению магнитных подрешеток в ЖИГе.

1. Метод расчета

Локальная плотность электронных состояний

$$n_{\alpha l}(E) = -\frac{1}{\pi} \operatorname{Im} G_{\alpha l, \alpha l}(E), \quad (1)$$

где l — индекс узла, а α — тип атомной функции, определялась рекурсионным образом [4], суть которого состоит в представлении функции Грина непрерывной дробью с коэффициентами $\{a_n, b_n\}$. Необходимым предварительным этапом расчета этих коэффициентов является выбор гамильтониана системы H и задание его матричных элементов в базисе ЛКАО $\{\Phi_{\alpha l}\}$. В общем случае $H = H_0 + H_{ee}$, где H_0 — гамильтониан сильной связи, H_{ee} — гамильтониан межэлектронного взаимодействия. Недиagonальные матричные элементы H_0 выражаются через известные параметры Костера—Слэтера ($V_{sp\sigma}$, $V_{pd\sigma}$ и т. д.), численные значения которых выбирались нами по Харрисону [5]. В качестве диагональных элементов H_0 использовались хартри-фоковские значения E_n энергетических уровней атомов, входящих в рассматриваемую систему.

Учет гамильтониана H_{ee} в приближении Хартри—Фока сводится к сдвигу энергетических s -, p - и d -уровней («self—energy») относительно парамагнитного состояния [6] ΔE_{ee} и появлению в системе поля Маделунга $V(r)$

$$\Delta E_{d\sigma} = -\frac{1}{2}(U - \mathcal{J}) \langle m_{d\sigma} \rangle - \frac{1}{2} \mathcal{J} \langle m_{d\sigma} \rangle + V_{sd} \langle n_s - n_s^0 \rangle + V_{dd} \langle n_d - n_d^0 \rangle,$$

$$\Delta E_{s\sigma} = V_{ss} \langle n_s - n_s^0 \rangle + V_{sd} \langle n_d - n_d^0 \rangle, \quad (2)$$

$$m_{d\sigma} = n_{d\sigma} - n_{d\sigma-\sigma}, \quad m_{d\sigma} = \int_{-\infty}^{\epsilon_F} n_{d\sigma}(E) dE,$$

$$m_{d\sigma} = \sum_{\nu=1}^5 m_{d\nu\sigma}, \quad n_d = \sum_{\nu=1, \sigma}^5 n_{d\nu\sigma}, \quad (3)$$

U — внутриатомный кулоновский интеграл между d -орбиталями одной симметрии, U' — между орбиталями различной симметрии. Следуя [6], в работе принято, что $V_{dd} = U' - 1/2J$, а $U : U' : J = 5 : 3 : 1$. В (2) индекс « ν » нумерует d -орбитали, « s » — все остальные орбитали базиса. Кулоновские интегралы V_{dd} , V_{sd} , V_{ss} были вычислены самосогласованным образом для Fe, Fe⁺, Fe²⁺, O, O⁻¹ и O^{-1.5} (см. [7]). Формула (2) описывает сдвиг d -уровня в результате заполнения электронных состояний и его спиновое расщепление относительно парамагнитного состояния. Последнее есть не что иное, как величина $U+4$, получаемая в вырожденной модели Андерсона [8]. Начальные значения $E_{d(s)}$ и $\langle n_{d(s)}^0 \rangle$ соответствовали ионам Fe³⁺, O⁻², Y³⁺, входящим в структуру ЖИГ. Поле Маделунга рассчитывалось в модели точечных ионов методом Эвальда, что для граната сделано впервые.

Наконец, мы учли экранировку кулоновских взаимодействий, что выразилось в замене всех V_i на $V_i^* = V_i/\epsilon$, где диэлектрическая проницаемость $\epsilon = 7$ [9].

Окончательное условие самосогласованного определения положения и расщепления d -уровня имело вид

$$\epsilon_{d\sigma} = E_d + V^* + V_{sd}^* \langle n_s - n_s^0 \rangle + V_{dd}^* \langle n_d - n_d^0 \rangle + \Delta_{d\sigma}/2,$$

$$\Delta_{d\sigma} = (U^* - \mathcal{J}) \langle m_{d\sigma} \rangle + \mathcal{J} \langle m_{d\sigma} \rangle. \quad (4)$$

Для ϵ_s в аналогичном условии отсутствует последний член, ответственный за расщепление подзон. В предложенной схеме расчета Δ_s изменяется в каждом итерационном цикле до тех пор, пока не будет достигнута требуемая сходимость результатов расчета. Здесь необходимо подчеркнуть, что только учет Δ_s позволяет получать плотность состояний, отвечающую диэлектрической фазе.

2. Результаты расчета и их обсуждение

Рекурсионный расчет был выполнен для центральной области кластера из 1300 атомов, обладающего кристаллической структурой граната. Эта структура подробно описана в [10]. Элементарная ячейка граната содержит 160 атомов, что делает традиционные зонные схемы расчета $n(E)$ неэффективными. Магнитные ионы железа занимают две неэквивалентные позиции октаэдрического (А) и тетраэдрического (Д) типов по характеру ближайшего окружения ионами кислорода. Редкоземельный ион иттрия занимает додекаэдрическую позицию (С).

Моделирование магнитной структуры кластера осуществлялось в предположении о коллинеарности атомных магнитных моментов в А- и Д-подрешетках. Задавались начальные конфигурации ионов и указывались направления локального магнитного момента вдоль некоторой выделенной оси. Этим направлениям «вверх» и «вниз» отвечали равные по модулю,

но противоположные по знаку начальные расщепления спиновых подзон Δ_0^0 . Абсолютные значения атомных магнитных моментов m находились в результате выполнения полного цикла самосогласования.

Расчеты проводились как для антиферромагнитного, так и для ферромагнитного взаимного упорядочения магнитных подрешеток. При этом ферромагнитное состояние отвечает какому-то локальному минимуму энергии и является неустойчивым.

Так, если зафиксировать на начальном итерационном шаге магнитный момент в А-подрешетке и не задавать этот момент в подрешетке Д, то на всех последующих итерационных циклах в подрешетке Д возникнет магнитный момент, направление которого противоположно направлению момента в А-подрешетке. Величина индуцированного магнитного момента будет стремиться к самосогласованному значению в антиферромагнитной конфигурации (см. [3]).

В атомный базис были включены 2s- и 2p-орбитали кислорода, 3d-, 4s-орбитали железа, 4d-, 5s-орбитали иттрия. Высоколежащие 4p-орбитали железа и 4f-орбитали иттрия в расчете не учитывались. Для того чтобы воспользоваться универсальными параметрами Харрисона [5], в расчете было учтено взаимодействие только с ближайшими соседями. Используемая параметризация обеспечивает хорошее совпадение результатов метода сильной связи и более строгих зонных расчетов для перовскитов (см. [5]). Кроме того, сам рекурсионный метод хорошо зарекомендовал себя при описании электронной структуры металлов (см. [4]) и полупроводников [11]. Все вышесказанное позволяет говорить о достоверности результатов расчета $n_{\alpha}(E)$ ЖИГ (рис. 1, 2). На этих рисунках изображены усредненные по одной элементарной ячейке центральной области кластера парциальные спиновые плотности состояний иттрия, кислорода и железа в А- и Д-позициях. Наш самосогласованный квантовомеханический расчет показал, что в отличие от выдвигаемых ранее предложений об электронной структуре ЖИГ [10, 12] верхняя заполненная валентная зона шириной 8 эВ образована как p-состояниями кислорода, так и d-состояниями железа. Запрещенная зона (при $U^*=5$) $E_g=3$ эВ, что хорошо согласуется с экспериментальным значением $E^{эксц} = 2.85$ эВ [13]. Край зоны проводимости определяется главным образом d-орбиталями железа и иттрия, несколько выше начинается зона 4s'-состояний. Глубоко внизу расположена узкая 2s-зона кислорода. Значения чисел заполнения атомных орбиталей, зарядов ионов и локальных магнитных моментов в различных кристаллографических положениях приведены в таблице. Обращает на себя внимание значительное изменение чисел заполнения электрон-

Самосогласованные значения чисел заполнения атомных орбиталей N_{α} , зарядов ионов Q , атомных магнитных моментов m (μ_B), энергетических уровней ϵ_{α} (эВ) и спинового расщепления подзон Δ (эВ)

	Кислород	Железо (окт.)	Железо (тетр.)	Иттрий
N_s \updownarrow	0.97 0.968	0.273 0.273	0.266 0.266	0.207 0.207
N_p \updownarrow	2.816 2.789			
N_d \updownarrow		0.279 4.808	0.858 0.409	0.086 0.086
Q	-1.544	2.225	2.34	2.414
m (μ_B)	0.03	-4.259	+4.449	
	$\epsilon_s = -30.31$ $\epsilon_p = -15.27$	$\epsilon_d = -8.96$ $\Delta = 8.18$ $\epsilon_s = -7.72$	$\epsilon_d = -17.17$ $\Delta = 8.02$ $\epsilon_s = -7.82$	$\epsilon_d = -7.63$ $\epsilon_s = -6.36$

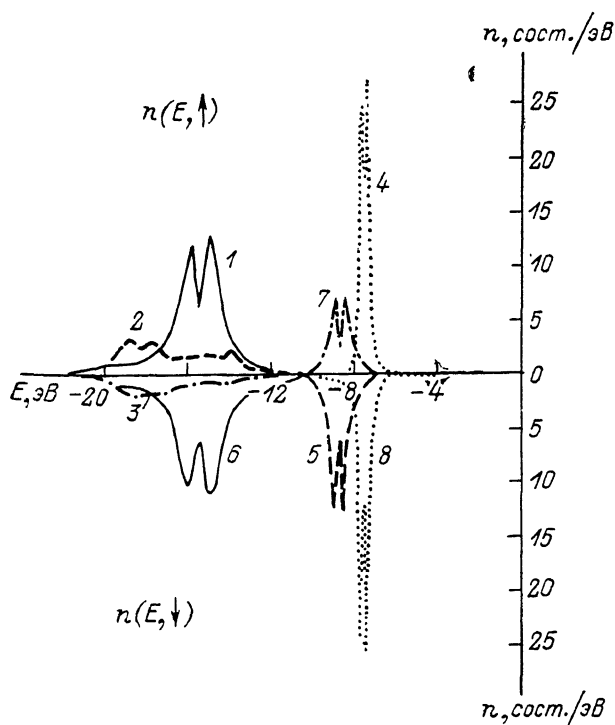


Рис. 1. Парциальные плотности электронных состояний ЖИГ при взаимном антиферромагнитном упорядочении А- и Д-подрешеток железа.

1 — $n_p(E, \uparrow)$, кислород; 2 — $n_d(E, \uparrow)$, железо в октаэдре; 3 — $n_d(E, \downarrow)$, железо в тетраэдре; 4 — $n_d(E, \uparrow)$, иттрий; 5 — $n_d(E, \downarrow)$, железо в октаэдре; 6 — $n_p(E, \downarrow)$, кислород; 7 — $n_d(E, \uparrow)$, железо в тетраэдре; 8 — $n_d(E, \downarrow)$, иттрий. Вклад от s -состояний на рисунке не показан, так как в выбранном масштабе он не виден.

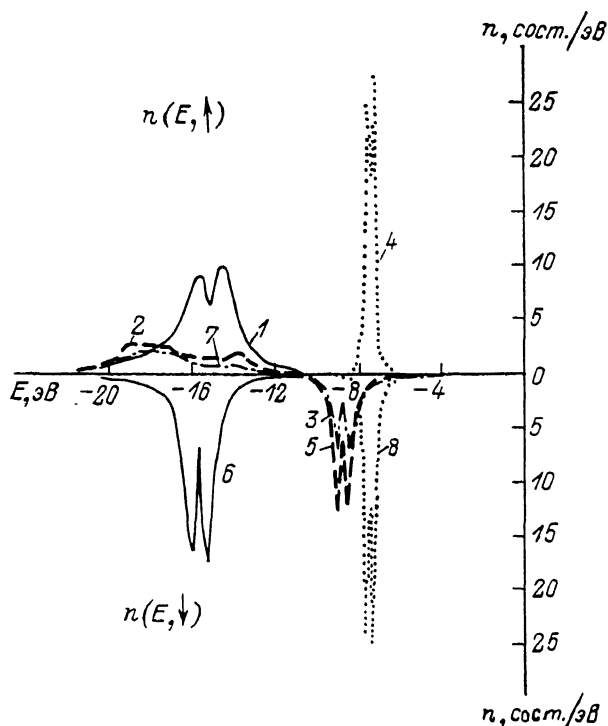


Рис. 2. Парциальные плотности электронных состояний ЖИГ при взаимном ферромагнитном упорядочении А- и Д-подрешеток железа.

Обозначения те же, что и на рис. 1.

ных оболочек ионов, образующих твердое тело. Вычисленный результирующий магнитный момент на формульную единицу ЖИГ равен $4.3 \mu_B$ и практически совпадает с экспериментальным значением $4.4 \mu_B$ [14].

Несмотря на существование запрещенной зоны E_g , вычисленный магнитный момент атомов железа оказался меньше $5 \mu_B$. Как и в случае монооксидов [3], в ЖИГ межподрешеточная гибридизация приводит к тому, что в области энергий заполненной подзоны со спином «вверх» имеется вклад состояний со спином «вниз», уменьшающий полный магнитный момент. Однако эффект гибридизации для ЖИГ не так заметен, как для MnO и NiO .

Полученная в работе плотность состояний необходима как для интерпретации данных фотоэлектронной спектроскопии, так и для расчета обменных интегралов модели Гейзенберга ЖИГ.

Л и т е р а т у р а

- [1] Wempe S. H. // Phys. Rev. B. 1971. V. 3. P. 2614—2621.
- [2] Mattheiss L. F. // Phys. Rev. B. 1972. V. 6. P. 4718—4725.
- [3] Terakura K., Oguchi T., Williams A. R., Kübler J. // Phys. Rev. B. 1984. V. 30. P. 4734—4747; Губанов В. А., Лихтенштейн А. И., Постников А. В. Магнетизм и химическая связь в кристаллах. М., 1985.
- [4] Haydock R. // Sol. St. Physics. 1980. V. 35. P. 216—295.
- [5] Харрисон У. Электронная структура и свойства твердых тел. М., 1983.
- [6] Tersoff J., Falicov L. M. // Phys. Rev. B. 1982. V. 26. P. 6186—6200.
- [7] Band I. M., Trzhaskovskaya M. B. // Atomic Data. 1986. V. 35. P. 1—14.
- [8] Anderson P. W. // Phys. Rev. 1961. V. 124. P. 41—53.
- [9] Самохвалов А. А., Измайлов С. А., Обухов А. А. // ФТТ. 1967. Т. 9. № 3. С. 884—889.
- [10] Крупицка С. Физика ферритов и родственных им магнитных окислов. М., 1976.
- [11] Дунаевский С. М., Никулин В. К., Савельев А. П. // Тез. докл. Всес. конф. по физике полупроводников. 1985. Ч. 2. С. 104.
- [12] Adler D., Feinleib J. // J. Appl. Phys. 1969. V. 40. P. 1586—1592.
- [13] Larsen P. K., Robertson J. M. // Appl. Phys. 1976. V. 11. P. 259—263.
- [14] Geller S. // Phys. Rev. 1965. V. 167. P. 1034—1039.

Поступило в Редакцию
7 июня 1988 г.
В окончательной редакции
15 августа 1988 г.