

Вплив гідростатичного тиску на електронну структуру кристала NiMnAs

С.В. Сиротюк, І.Є. Лопатинський, В.М. Швед, Н.О. Щербань

Національний університет "Львівська політехніка", вул. С. Бандери, 12, 79013 Львів, Україна

(Одержано 15.06.2017; у відредагованій формі – 07.08.2017; опубліковано online 16.10.2017)

Розраховані електронні енергетичні спектри та густини електронних станів напівметалевого кристала NiMnAs без урахування тиску та сильних електронних кореляцій та з включенням останніх в розрахункову схему. Виявлено великий вплив сильних кореляцій $3d$ електронів на значення ширини забороненої зони кристала. Знайдено, що за відсутності тиску й без урахування сильних кореляцій d електронів Ni й Mn кристал характеризується дуже вузькою непрямою міжзонною щільною з рівнем Фермі у зоні провідності. За відсутності тиску включення в розрахунок сильних кореляцій приводить для носіїв зі спіном вниз до класичного напівпровідника з рівнем Фермі в забороненій зоні. Урахування сильних кореляцій і тиску приводить до занурення рівня Фермі у валентну зону. Розрахунки електронних властивостей кристала NiMnAs під дією гідростатичного тиску виконані вперше.

Ключові слова: Енергетичний спектр електронів, Спінова поляризація, Сильна кореляція електронів, Магнітний момент, Вплив гідростатичного тиску.

DOI: [10.21272/jnep.9\(5\).05039](https://doi.org/10.21272/jnep.9(5).05039)

PACS numbers: 71.15.Ap, 71.20.Be, 71.27.+a

1. ВСТУП

Напівметалеві сплави Гейслера викликають значний інтерес у дослідників оскільки вважаються перспективними матеріалами для спінтроніки. Напівметали використовуються у приладах з гігантським магнетопором, магнітних тунельних переходах, спінових фільтрах. Значна спінова поляризація вище кімнатної температури є необхідною умовою для застосування у спінтроніці [1].

Структурні та магнітні властивості напівметалевих сплавів Гейслера NiMnZ ($Z = \text{Si, P, Ge, As}$) розраховані методом ультрам'яких псевдопотенціалів (USPP) в узагальненому градієнтному наближенні (GGA) та за допомогою методу KKR-ASA у формалізмі локальної спінової густини (LSDA) [2]. Для усіх сплавів характерна напівметалева поведінка і ферромагнетизм за температур, значно вищих кімнатної. Розрахована за методом Монте Карло температура Кюрі T_c сплаву NiMnAs дорівнює 840 K.

У праці [3] обчислені локальні магнітні моменти m_z і повні магнітні моменти M сплавів NiMnZ ($Z = \text{Si, P, Ge, As}$) методом KKR у наближенні LSDA. У NiMnAs сумарний магнітний момент дорівнює 4 μ_B .

Спектр магніто-оптичного ефекту Керра потрійних сплавів досліджено з огляду на магніто-оптичних застосування [4]. Електронна структура розрахована за методами приєднаних сферичних хвиль (ASW) та лінійних МТ-орбіталей (LMTO) у наближенні локальної спінової густини (LSDA). У сплаві NiMnAs встановлено пік Керра за енергії 5 eV.

Електронна структура, магнетизм і структурна стабільність напівметалевих сплавів Гейслера розраховані методом приєднаних плоских хвиль (APW) в узагальненому градієнтному наближенні (GGA) за допомогою програмного пакету VASP. Для сплаву NiMnAs розраховане значення непрямої міжзонної щільності становить 0,69 eV, повний спіновий момент – 4 μ_B , величина енергії формування від'ємна і дорівнює – 0,250 eV/атом [5].

Кристал NiMnAs містить перехідні елементи Ni

та Mn, $3d$ електрони яких локалізовані у вузьких енергетичних смугах і характеризуються великими значеннями густин станів у верхній частині валентної зони. Саме вони творять підсистему з сильними міжелектронними кореляціями. Зрозуміло, що наближення функціонала локальної електронної густини (LDA) [3, 4] та узагальненого градієнтного наближення (GGA) [5] не є реалістичними для сильно скорельованих систем.

Одним із способів виходу за межі методів LDA GGA є метод LDA + U. Ми відмовились від його застосування і обрали гібридний функціонал обмінно-кореляційної енергії PBE0 [6]. Міркування такого вибору детально обговорені нами у праці [7]. Підхід LDA + U відповідає наближенню ефективного поля і ґрунтується на екранованому ефективному потенціалі U $3d$ електронів. Надійна процедура визначення параметра U ще не розроблена.

На противагу методиці LDA + U підхід PBE0 оперує поляризованою за спіном густиною $d(f)$ електронів і залежить лише від одного параметра в обмінно-кореляційному функціоналі, тоді як теорія LDA + U потребує цілої низки параметрів.

2. БАЗИС ПРОЕКЦІЙНИХ ПРИЄДНАНИХ ХВИЛЬ

Метод проекційних приєднаних хвиль (PAW, projector augmented waves) [8] поєднує риси псевдопотенціала і все електронного методу приєднаних плоских хвиль. Хвильова ψ_n та псевдохвильова $|\tilde{\psi}_n\rangle$ функції зв'язані між собою так:

$$|\psi_n(\mathbf{r})\rangle = \tau |\tilde{\psi}_n(\mathbf{r})\rangle, \quad (1)$$

де оператор τ перетворює псевдохвильову $|\tilde{\psi}_n(\mathbf{r})\rangle$ у все електронну хвильову функцію $|\psi_n(\mathbf{r})\rangle$.

Оператор τ визначається через атомну хвильову функцію $|\phi_i^\alpha(\mathbf{r})\rangle$, псевдохвильову функція

$|\tilde{\phi}_i^\alpha(\mathbf{r})\rangle$ та функцію проектор $\langle \tilde{p}_i^\alpha |$ так:

$$\tau = 1 + \sum_a \sum_i \left(|\tilde{\phi}_i^\alpha\rangle - |\tilde{p}_i^\alpha\rangle \right) \langle \tilde{p}_i^\alpha |. \quad (2)$$

У базисі (1), (2) невідомий електронний енергетичний спектр кристала шукається з матриці трансформованого перетворенням τ гамільтоніана:

$$\tau^\dagger H \tau |\tilde{\Psi}_n\rangle = \tau^\dagger \tau |\tilde{\Psi}_n\rangle \varepsilon_n, \quad (3)$$

у якому шуканий спектр ε_n такий, як і у вихідному рівнянні Шредингера з гамільтоніаном H . Тут $\tilde{\Psi}_n$ – кристалова псевдохвильова функція, з якої отримується все електронний відповідник

$$\Psi_n = \tau \tilde{\Psi}_n. \quad (4)$$

Остання є основою для отримання потенціала Хартрі, а також оптичних і кінетичних характеристик кристалів.

Обмінно-кореляційний гібридний функціонал PBE0 визначається рівнянням [9, 10] $E_{xc}^{PBE0}[\rho] = E_{xc}^{PBE}[\rho] + \alpha(E_x^{HF}[\Psi_{3d}] - E_x^{PBE}[\rho_{3d}])$ (5) де $E_{xc}^{PBE}[\rho]$ – обмінно-кореляційний функціонал узагальненому градієнтному наближенні GGA [11], E_x^{HF} – обмінна енергія в теорії Хартрі-Фока, Ψ_{3d} і ρ_{3d} – хвильова функція та електронна густина сильно скорельованих електронів [10]. У формулі (5) коефіцієнт α визначає ступінь змішування в обмінно-кореляційному функціоналі енергій, визначених у наближенні GGA (E_{xc}^{PBE}) та Хартрі-Фока (E_x^{HF}). Коефіцієнт α – єдиний параметр теорії. Це важливо для кристалів з декількома перехідними $3d$ елементами в елементарній комірці, якими у нас є Ni та Mn.

3. ДЕТАЛІ РОЗРАХУНКІВ

Розрахунки електронних властивостей кристала NiMnAs були реалізовані за допомогою програми ABINIT. Спочатку були згенеровані проекційні приєднані хвилі (PAW) за допомогою програми *atom paw* [12, 13]. Отримані файли містять повний набір даних, необхідних для виконання розрахунків на основі рівнянь (1)-(5). Розрахунки PAW були виконані на основі таких наборів валентних орбіталей: $3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$ для Ni, $3s^2 3p^6 3d^5 4s^2$ для Mn та $4s^2 4p^3 3d^{10}$ для As. Значення радіусів сфер приєднання були обрані 1.9, 1.9 та 2.0 а.о. для Ni, Mn та As, відповідно. Інтегрування в зоні Брилюена виконувалось за допомогою сітки $10 \times 10 \times 10$ [14]. Параметр ґратки кристала $a = 5.8015 \text{ \AA}$ був визначений нами мінімізуванням повної енергії зв'язку $\varepsilon(\alpha)$.

Розрахунки електронних властивостей кристала NiMnAs виконані за допомогою програми ABINIT [15, 16]. Збіжних результати для власних значень енергії та хвильових функцій були отримані в базисі плоских хвиль з максимальними значеннями моду-

ля вектора оберненої ґратки: $|\mathbf{G}|^2 = 84 \text{ Ry}$ – умова визначення найбільшого модуля вектора оберненої ґратки для розвинення в ряд хвильової функції в кристалі $\tilde{\Psi}_n$ у рівнянні (3), а з рівняння $|\mathbf{G}|^2 = 168 \text{ Ry}$ отримувался базис рядів Фур'є для густини електронів і потенціала кристалу. Трансформоване рівняння Шредингера (3) розв'язувалось самоузгоджено у 80 електронних зонах, кількість збільшувалась поступово з огляду на збіжність результатів розрахунку власних значень енергії, хвильових функцій, густини електронів, потенціалу кристала та його повної енергії зв'язку.

Обчислення виконані для двох значень коефіцієнта α у формулі (12): 0.0 та 0.25. Якщо $\alpha = 0$, то сильні кореляції $3d$ електронів не враховуються. Відмінні від нуля значення α дозволяють враховувати сильні кореляції.

4. АНАЛІЗ РЕЗУЛЬТАТІВ

На Рис. 1 наведені поляризовані за спіном електронні енергетичні спектри кристала NiMnAs, отримані з урахуванням сильних кореляцій d електронів Ni й Mn, а також гідростатичного тиску. Дисперсійні криві показують, що кристал виявляє напівметалеві властивості. Справді, дисперсійні криві для спіна вниз (зліва) характеризуються міжзонною щільною, тобто кристал є напівпровідником. Зонні спектри, наведені справа, відповідають спінові вгору і описують метал. Найбільше значення міжзонної щільності отримується за відсутності тиску ($P = 0$). Збільшення тиску спричинює зменшення ширини забороненої зони. Це справедливо не тільки для значень тиску 0, 3 та 6 ГПа, за яких отримані результати, наведені на Рис. 1. Тенденція зменшення ширини забороненої зони зберігається й для вищих тисків.

На Рис. 2 наведені поляризовані за спіном густини електронних станів за відсутності тиску. Зауважимо, що верхня частина валентної зони формується d станами Ni й Mn, а також p станами As. Зазначимо, що парціальні густини s електронів As з протилежними спіновими моментами в околі дна валентної зони, локалізовані в інтервалі приблизно від -13 до -11 еВ, майже симетричні. Це означає, що їхній внесок у магнітний момент елементарної комірки незначний.

Впадає в око значна асиметрія кривих парціальних та повних густин станів, що є свідченням відмінного від нуля магнітного моменту елементарної комірки кристала. Привертає увагу значна асиметрія парціальних густин станів As, який не є «магнітним». Це вказує на значний вплив електронних хмарин d симетрії Ni й Mn на перерозподіл p електронів As. Це також вказує на сильну гібридизацію d станів Ni й Mn з p станами As.

На Рис. 3 наведені густини електронних станів кристала NiMnAs, отримані під дією на нього зовнішнього гідростатичного тиску $P = 3$ ГПа. Зауважимо, що параметри густин електронних станів, отримані з включенням тиску, виявляють якісні й кількісні зміни. Це видно з детального порівняння рисун-

ків 2 і 3. Наприклад, піки парціальних густин станів зі спінами вниз локалізовані в енергіях, різниця яких приблизно дорівнює 0.5 еВ. Приблизно такого зміщення зазнають і повні густини електронних станів зі спіном вниз, для яких кристал є напівпровідником. Для спінів вгору кристал є металом, і енергетичне положення відповідних піків густин станів, зображених на рисунках 2 і 3, залишається практично незмінним. Магнітний момент елементарної комірки дорівнює $4\mu_B$, де μ_B – магнетон Бора. Значення магнітного моменту відповідає правилу Слетера-Полінга [17, 18].

У Таблиці 1 наведені кількісні характеристики електронного енергетичного спектру кристала NiMnAs у широкому інтервалі прикладеного гідростатичного тиску. Бачимо, що за відсутності тиску й без урахування сильних кореляцій рівень Фермі знаходиться в зоні провідності, ширина якої $\varepsilon_g = 0.03$ еВ. Виходить, що введення в кристал донор-

них домішок дозволило б отримати напівпровідник п типу для спіна вниз. Однак за відсутності тиску й з урахуванням сильних кореляцій $\alpha = 0.25$ отримуємо для спіна вниз класичний напівпровідник, рівень Фермі якого знаходиться всередині забороненої зони. Однак прикладання тиску за умови врахування сильних кореляцій приводить до переміщення рівня Фермі у валентну зону. Найбільше занурення рівня Фермі у валентну зону спостерігається за тисків 6, 9 та 12 ГПа і дорівнює 0.29, 0.27 та 0.27 еВ, відповідно. Подальше збільшення тиску приводить до зменшення глибини занурення рівня Фермі й дорівнює 0.09, 0.10, 0.08 та 0.04 еВ для тисків 15, 18, 24, та 30 ГПа, відповідно.

На Рис. 4 зображені залежності від тиску важливих параметрів електронних енергетичних зон кристала NiMnAs. Зауважуємо, що ширина непрямої забороненої зони зменшується за збільшення тиску. Магнітний момент елементарної комірки спочатку

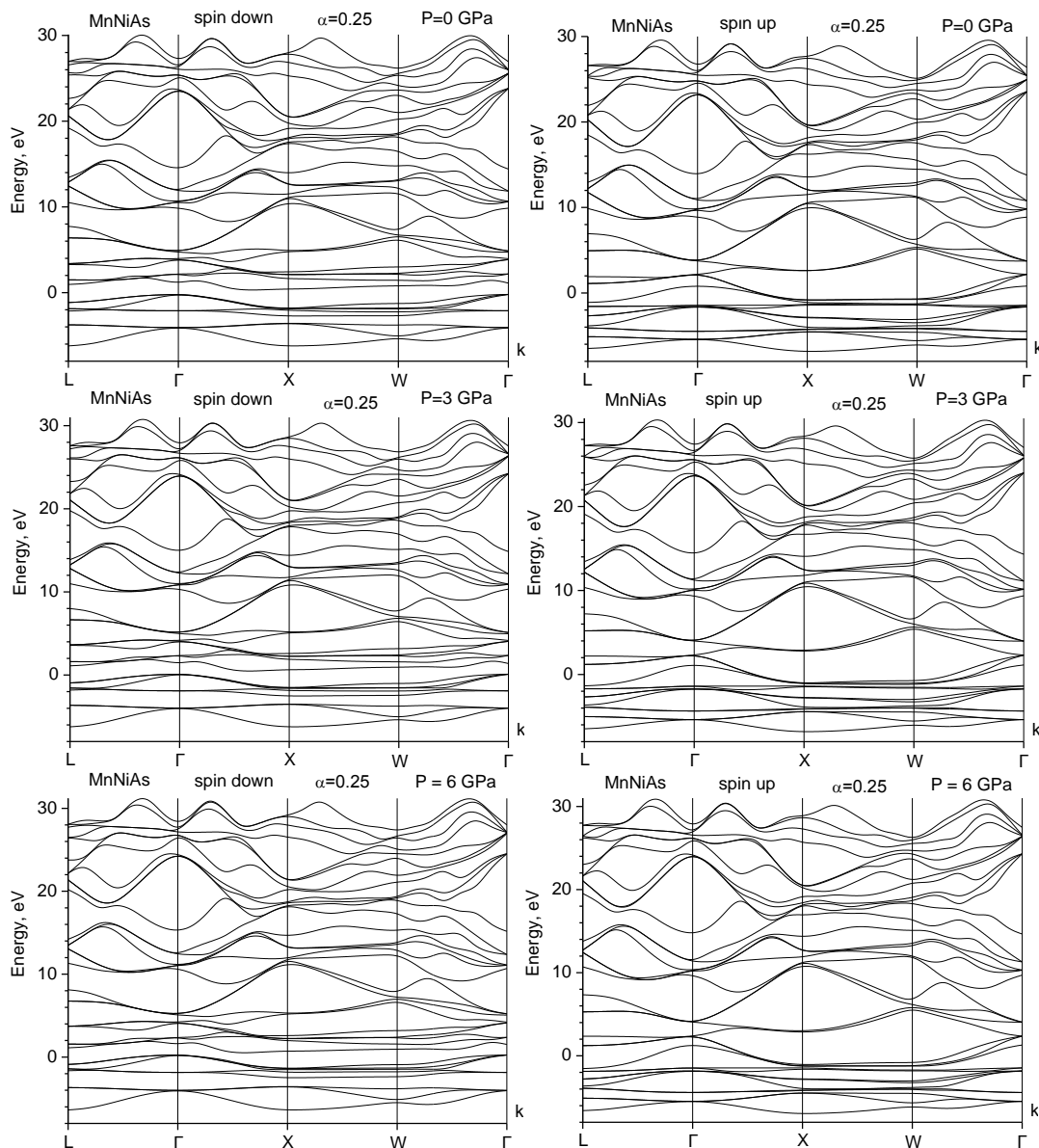


Рис. 1 – Зміна електронних енергетичних спектрів у кристалі NiMnAs для різних орієнтацій спіна, отриманих з урахуванням сильних кореляцій 3d електронів Ni й Mn ($\alpha = 0.25$), зумовлена гідростатичним тиском

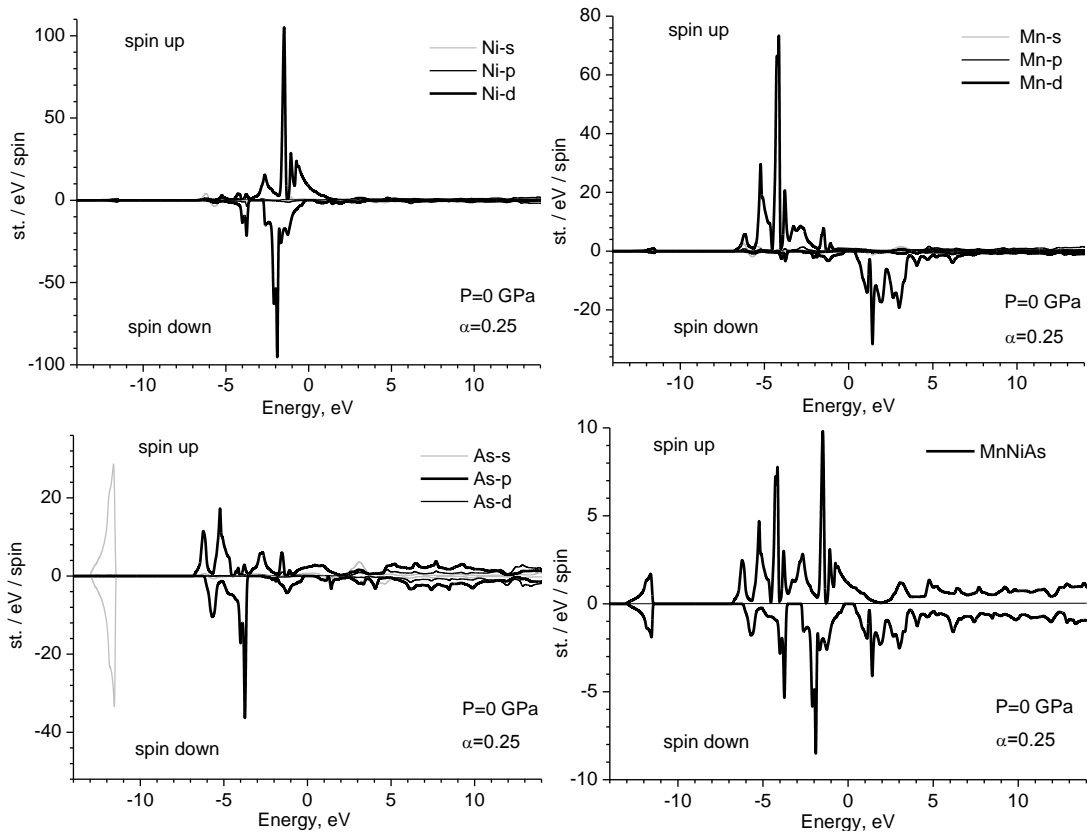


Рис. 2 – Парціальні й повні густини електронних станів у кристалі NiMnAs з різними орієнтаціями спіна, отримані з урахуванням сильних кореляцій 3d електронів Ni й Mn ($\alpha = 0.25$) без зовнішнього гідростатичного тиску.

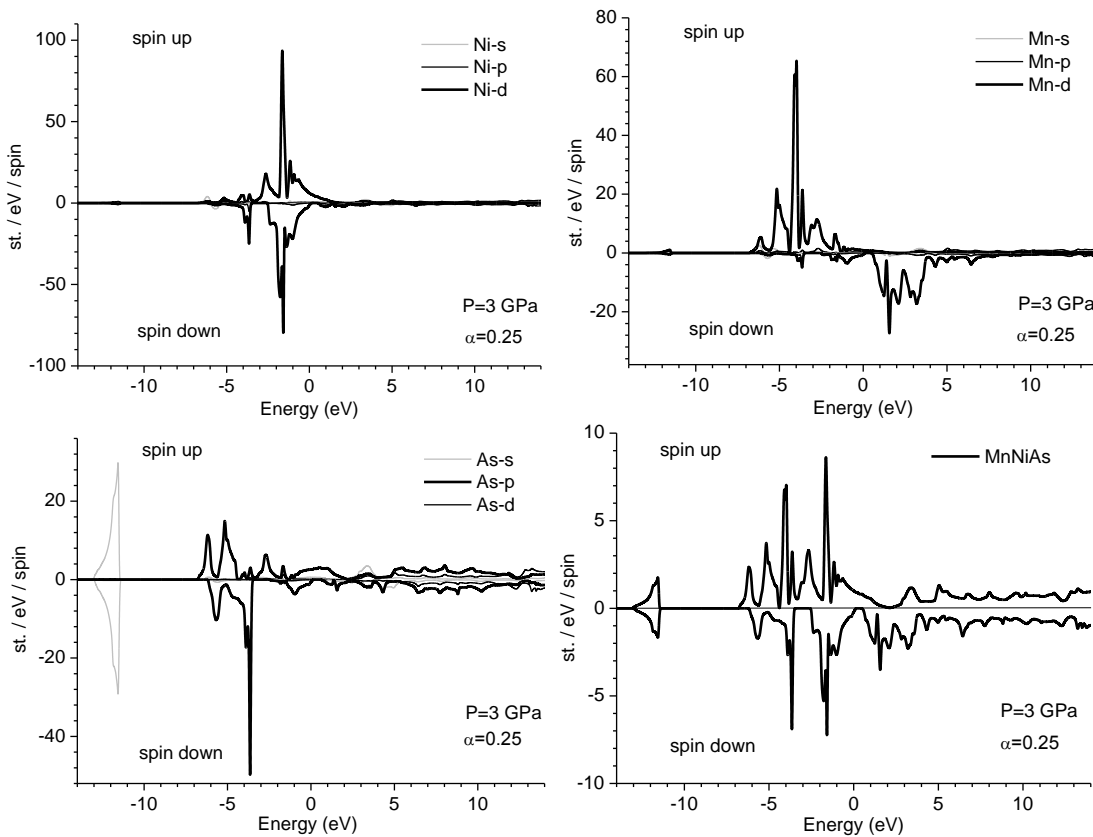


Рис. 3 – Парціальні й повні густини електронних станів у кристалі NiMnAs з різними орієнтаціями спіна, отримані з урахуванням сильних кореляцій 3d електронів Ni й Mn ($\alpha = 0.25$) та зовнішнього гідростатичного тиску

Таблиця 1 – Значення рівнів дна зони провідності ε_c , стелі валентної зони ε_v , ширини забороненої зони ε_g , енергії Фермі ε_F та магнітного моменту елементарної комірки M (у магнетонах Бора μ_B), залежні від тиску P . Відмінний від нуля параметр α відповідає урахуванню сильних кореляцій $3d$ електронів Ni й Mn

P (GPa)	0	0	3	6	9	12	15	18	24	30
α	0	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
ε_c (eV)	9.28	9.74	10.12	10.53	10.86	11.16	11.35	11.62	12.03	12.46
ε_v (eV)	9.25	9.25	9.80	10.34	10.67	10.99	11.18	11.46	11.92	12.35
ε_F (eV)	9.36	9.46	9.69	10.05	10.40	10.72	11.09	11.36	11.84	12.31
ε_g (eV)	0.03	0.49	0.33	0.19	0.19	0.16	0.16	0.16	0.11	0.11
M (μ_B)	4.00	4.00	4.09	4.21	4.19	4.22	4.05	4.05	4.04	4.03

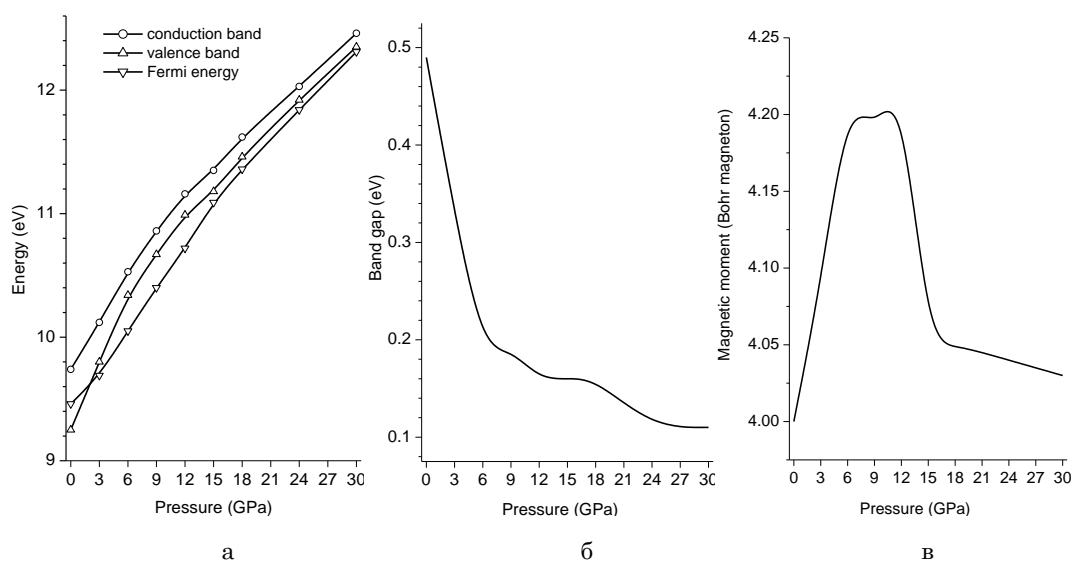


Рис. 4 – Залежності від тиску рівнів енергії зони провідності ε_c , валентної зони ε_v , Фермі ε_F (а), непрямої міжзонної щілини ε_g (б) та магнітного моменту елементарної комірки M (в), отриманих з урахуванням сильних електронних кореляцій

трохи зростає і за вищих тисків стає практично $4\mu_B$, що відповідає правилу Слетера-Полінга для напівметалів.

5. ВИСНОВКИ

За допомогою програми AVINIT зроблені розрахунки поляризованих за спіном електронних енергетичних спектрів та парціальних і повних густин станів кристала NiMnAs під дією зовнішнього гідростатичного тиску. Встановлено, за відсутності тиску й без урахування сильних кореляцій d електронів Ni й Mn рівень Фермі знаходиться в зоні провідності, а ширина непрямої забороненої зони для спіна вниз дорівнює 0.03 eV. Уве-

дення в такий матеріал донорних домішок дозволило б мати напівпровідник n типу. Для протилежного спіна матеріал є металом. Тобто, це напівметал.

Урахування сильних кореляцій за відсутності тиску дає для спіна вниз класичний напівпровідник з шириною непрямої забороненої зони завбільшки 0.49 eV, а для спіна вгору – метал.

Враховані сильні кореляції та прикладений гідростатичний тиск приводять до зміни природи матеріалу, у якому рівень Фермі знаходиться у валентній зоні. Тобто, наявність акцепторних домішок приведе до напівпровідника p типу.

Ймовірно, що подальше збільшення тиску могло б привести до металевого стану кристала NiMnAs.

Влияние гидростатического давления на электронную структуру кристалла NiMnAs

С.В. Сиротюк, И.Е. Лопатинский, В.М. Швед, Н.А. Щербань

Национальный университет "Львовская политехника", ул. С. Бандеры, 12, 79013 Львов, Украина

Рассчитаны электронные энергетические спектры и плотности электронных состояний полуметаллического кристалла NiMnAs без учета давления и сильных электронных корреляций и с включением последних в расчетную схему. Выявлено большое влияние сильных корреляций $3d$ электронов на значение ширины запрещенной зоны кристалла. Найдено, что при отсутствии давления без учета сильных корреляций d электронов Ni и Mn кристалл характеризуется очень узкой непрямоугольной щелью с уровнем Ферми в зоне проводимости. При отсутствии давления включение в расчет сильных корреляций приводит для носителей со спином вниз к классическому полупроводнику с уровнем Ферми в запрещенной зоне. Учет сильных корреляций и давления приводит к погружению уровня Ферми в валентную зону. Расчеты электронных свойств кристалла NiMnAs под действием гидростатического давления выполнены впервые.

Ключевые слова: Энергетический спектр электронов, Спиновая поляризация, Сильная корреляция электронов, Магнитный момент, Влияние гидростатического давления.

Effect of Hydrostatic Pressure on the Electronic Structure of the Crystal NiMnAs

S.V. Syrotyuk, I.Ye. Lopatynskiy, V.M. Shved, N.O. Shcherban

National University "Lviv Polytechnic", 12, S. Bandera Str., 79013 Lviv, Ukraine

The electronic energy spectra and densities of the electronic states of semimetallic NiMnAs crystals are calculated without taking into account the pressure and strong electron correlations and with the inclusion of the latter in the calculation scheme. The large influence of strong correlations of $3d$ electrons on the width of the band gap of a crystal is revealed. It is found that in the absence of pressure and without considering strong correlations of the d electrons of Ni and Mn, the crystal is characterized by a very narrow, indirect band gap with a Fermi level in the conduction band. In the absence of pressure, the inclusion in the calculation of strong correlations leads for carriers with spin down to a classical semiconductor with a Fermi level in the forbidden band. The inclusion of strong correlations and pressures leads to an immersion of the Fermi level in the valence band. Calculations of the electronic properties of a NiMnAs crystal under the hydrostatic pressure were performed for the first time.

Keywords: Energy spectrum of electrons, Spin polarization, Strong correlation of electrons, Magnetic moment, Influence of hydrostatic pressure.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. A.M. Pohorilyi, S.M. Ryabchenko, O.I. Tolstolytkin, *Ukr. J. Phys.* **6**, 37 (2010).
2. V. Dinh, K. Sato, H. Katayama-Yoshida, *JPSJ* **77**, 014705 (2008).
3. V. Dinh, K. Sato, H. Katayama-Yoshida, *AIP Conference Proceedings* **1199**, 441 (2010).
4. P.M. Oppener, V.N. Antonov, A.N. Yaresko, A.Ya. Perlov, T. Kraft, H. Eschrig, *J. Magn. Soc. Jpn.* **20**, 47 (1996).
5. J. Ma, V.I. Hegde, K. Munira, Y. Xie, S. Keshavarz, D.T. Mildebrath, C. Wolverton, A.W. Ghosh, W.H. Butler, *Phys. Rev. B* **95**, 024411 (2017).
6. E. Tran, P. Blaha, K. Schwarz, P. Novak, *Phys. Rev. B* **74**, 155108 (2006).
7. S.V. Syrotyuk, V.M. Shved, I.Ye. Lopatynskiy, N.O. Shcherban, *J. Nano-Electron. Phys.* **8**, 02016 (2016).
8. P.E. Blöchl, *Phys. Rev. B* **50**, 17953 (1994).
9. M. Ernzerhof, G.E. Scuseria, *J. Chem. Phys.* **110**, 5029 (1999).
10. E. Tran, P. Blaha, K. Schwarz, P. Novak, *Phys. Rev. B* **74**, 155108 (2006).
11. J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
12. N.A.W. Holzwarth, A.R. Tackett, G.E. Matthews, *Computer Phys. Comm.* **135**, 329 (2001).
13. A.R. Tackett, N.A.W. Holzwarth, G.E. Matthews, *Computer Phys. Comm.* **135**, 348 (2001).
14. H.J. Monkhorst, J.D. Pack, *Phys. Rev. B* **13**, 5188 (1976).
15. X. Gonze, B. Amadon, P.-M. Anglade, J.-M. Beuken, F. Bottin, P. Boulanger, F. Bruneval, D. Caliste, R. Caracas, M. Cote, T. Deutsch, L. Genovese, Ph. Ghosez, M. Giantomassi, S. Goedecker, D.R. Hamann, P. Hermet, F. Jollet, G. Jomard, S. Leroux, M. Mancini, S. Mazevet, M.J.T. Oliveira, G. Onida, Y. Pouillon, T. Rangel, G.-M. Rignanese, D. Sangalli, R. Shaltaf, M. Torrent, M.J. Verstraete, G. Zerah, J.W. Zwanziger, *Computer Phys. Comm.* **180**, 2582 (2009).
16. X. Gonze, F. Jollet, F. Abreu Araujo, D. Adams, B. Amadon, T. Applencourt, C. Audouze, J.-M. Beuken, J. Bieder, A. Bokhanchuk, E. Bousquet, F. Bruneval, D. Caliste, M. Côté, F. Dahm, F. Da Pieve, M. Delaveau, M.Di Gennaro, B. Dorado, C. Espejo, G. Geneste, L. Genovese, A. Gerossier, M. Giantomassi, Y. Gillet, D.R. Hamann, L. He, G. Jomard, J. Laflamme Janssen, S. Le Roux, A. Levitt, A. Lherbier, F. Liu, I. Lukačević, A. Martin, C. Martins, M.J.T. Oliveira, S. Poncé, Y. Pouillon, T. Rangel, G.-M. Rignanese, A.H. Romero, B. Rousseau, O. Rubel, A.A. Shukri, M. Stankovski, M. Torrent, M.J. Van Setten, B. Van Troeye, M.J. Verstraete, D. Waroquiers, J. Wiktor, B. Xu, A. Zhou, J.W. Zwanziger, *Computer Phys. Comm.* **205**, 106 (2016).
17. J.C. Slater, *Phys. Rev.* **49**, 931 (1936).
18. L. Pauling, *Phys. Rev.* **54**, 899 (1938).