

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ  
ІНСТИТУТ МЕТАЛОФІЗИКИ ім. Г. В. КУРДЮМОВА

Кваліфікаційна наукова  
праця на правах рукопису

**МАЗУР ДМИТРО ВІКТОРОВИЧ**

Прим. № 1

УДК 004.942:537.621:537.9:538.9

ДИСЕРТАЦІЯ  
**ОСОБЛИВОСТІ РЕНТГЕНІВСЬКИХ СПЕКТРІВ ПОГЛИНАННЯ  
ТА МАГНІТНОГО ЦИРКУЛЯРНОГО ДИХРОЇЗМУ  
ОКСИГЕНВМІСНИХ СПОЛУК НА ОСНОВІ МЕТАЛІВ 4-го ПЕРІОДУ**

Спеціальність 01.04.07 – фізика твердого тіла

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук.  
Дисертація містить результати власних досліджень. Використання результатів,  
ідей і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело.

Д. В. Мазур

**Науковий керівник**  
член-кореспондент НАН України  
д. ф.-м. н., проф.  
**Антонов Віктор Миколайович**

Київ, 2024

# ЗМІСТ

<b>ВСТУП</b>	<b>4</b>
<b>1 Огляд літератури</b>	<b>10</b>
1.1 Розбавлені магнітні напівпровідники на основі ZnO . . . . .	11
1.2 Подвійні перовськіти, упорядковані по А-вузлах . . . . .	16
<b>2 Методика розрахунків</b>	<b>20</b>
2.1 Теорія функціонала густини . . . . .	20
2.2 Метод лінійних МТ-орбіталей . . . . .	29
2.3 Магнітооптичні ефекти . . . . .	58
<b>3 Енергетична зонна структура та рентгенівські спектри у розбавлених магнітних напівпровідниках на основі ZnO</b>	<b>67</b>
3.1 Кристалічна структура та деталі розрахунків . . . . .	67
3.2 (Zn, V)O . . . . .	69
3.3 (Zn, Mn)O . . . . .	73
3.4 (Zn, Fe)O . . . . .	78
3.5 (Zn, Co)O . . . . .	80
3.6 Висновки до Розділу 3 . . . . .	87
<b>4 Енергетична зонна структура та рентгенівські спектри в подвійних перовськітах, упорядкованих по А-вузлах</b>	<b>89</b>
4.1 CaMnTi <sub>2</sub> O <sub>6</sub> . . . . .	89
4.2 CaCo <sub>3</sub> V <sub>4</sub> O <sub>12</sub> . . . . .	98
4.3 Висновки до Розділу 4 . . . . .	105
<b>ВИСНОВКИ</b>	<b>107</b>
<b>СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ</b>	<b>108</b>

## ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

<i>ab initio</i>	першопринципний
GGA	узагальнене градієнтне наближення
$E_F$	енергія Фермі
L(S)DA	наближення локальної (спінової) густини
$T_C$	температура Кюрі
АФМ	антиферромагнітний
ЗБ	зона Бріллюена
ГС	густина станів
метод ЛМТО	лінійний метод МТ-орбіталей
НАС	наближення атомової сфери
ПМ	перехідний метал
РЛД	рентгенівський лінійний дихроїзм
РСП	рентгенівський спектр поглинання
РМН	розбавлені магнітні напівпровідники
РМЦД	рентгенівський магнітний циркулярний дихроїзм
ТФГ	теорія функціоналу густини
ФМ	ферромагнітний

## ВСТУП

**Актуальність теми.** Розбавлені магнітні напівпровідники є напівпровідниками, що леговані перехідними металами. Можливість існування в РМН феромагнетизму за кімнатної температури відкрила перспективи використання цих сполук у пристроях спінтроники, таких як спін-транзистори, спінові світлодіоди, спін-поляризовані лазери, магнітооптичні перемикачі. Спінтроніка (спін + електроніка) є технологією здійснення читання і запису інформації за допомогою спінів електронів, а не їхніх зарядів. Багато досліджень присвячено вивченню РМН з метою використання саме в якості матеріалів для спінтроники. Нещодавно в якості кандидата на основу для розбавлених магнітних напівпровідників з потенційно високою  $T_C$  став широко розглядатись оксид цинку – матеріал з великою шириною забороненої зони, а тому прозорий в оптичному діапазоні. Для можливості інтегрування електроніки, магнетизму та фотоніки в багатофункціональні пристрої наступного покоління важливо знайти магнітний напівпровідник з контрольованою густиною носіїв, високими мобільністю носіїв заряду і магнітним моментом, а також оптичною прозорістю. Найбільш придатними для спінтроники є РМН, які леговані марганцем, оскільки іон марганцю має найбільший магнітний момент серед інших перехідних  $3d$ -металів. Проте, інші допанти, даючи все ще прийнятне значення магнітного моменту та повну поляризацію станів на  $E_F$ , можуть покращувати інші властивості РМН, зокрема, збільшувати  $T_C$  або зменшувати вартість плівок чи спрощувати їхнє виробництво. Теоретичні дослідження з залученням першопринципних розрахунків є дуже важливим та потужним методом для аналізу фізичних властивостей та особливостей РМН.

Перовськітні оксиди  $ABO_3$  з сегнетоелектричними властивостями є важливими матеріалами для сучасних технологій. Зокрема, вони є кандидатами для використання в гетерогенних мультифероїках та матеріалах фотовольтаїки. Усі прості та складні упорядковані за  $A$ - або  $B$ -вузлами перовськітні оксиди з міжатомовими відстанями, що задовольняють умову  $d_{A-O} < \sqrt{2}d_{B-O}$ , демонструють різноманітні нахили/повороти ланцюжків октаедрів, і жоден з них не стає сегнетоелектричним, окрім перовськітних оксидів  $Ca_{2-x}Mn_xTi_2O_6$ . Вони демонструють стовпчасту впо-

рядкованість за  $A$ -вузлами з яскраво вираженим нахилом октаедричної підгратки, але при цьому за  $T < 630$  К стають сегнетоелектричними. Їхні сегнетоелектричні властивості обумовлені переходом типу «лад–безлад», що може бути визначальним для подолання проблеми критичної товщини, яка виникає в усіх власних сегнетоелектриках. Застосування цього новітнього сегнетоелектричного оксиду може значно спростити структуру пристроїв мікроелектроніки. Значним внеском у розуміння природи функціональних властивостей перовськітів  $\text{Ca}_{2-x}\text{Mn}_x\text{Ti}_2\text{O}_6$  є теоретичне вивчення на основі першопринципних розрахунків в рамках ТФГ їхніх електронних і магнітних властивостей.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.** Дисертаційну роботу виконано в рамках відомчої теми «Електронна структура та рентгенівський магнітний циркулярний дихроїзм в розбавлених магнітних напівпровідниках та комплексних гетероструктурах на основі  $3d$  та  $4f$  елементів» (2011–2016 рр., КПКВК 6541030), науково-дослідної роботи «Квантова динаміка квазічастинкових збуджень в гібридних металевих наноструктурах» (2020–2021 рр., КПКВК 6541230 «Підтримка розвитку пріоритетних напрямів наукових досліджень»), відомчої теми «Самоорганізація структури, електронна будова та фізичні властивості новітніх металовмісних матеріалів» (2022–2026 рр., КПКВК 6541030).

**Мета і задачі дослідження.** Метою роботи є встановлення суттєвих особливостей енергетичної зонної й магнітної структур, а також РСП та спектрів РМЦД для РМН на основі оксиду цинку, допованого  $3d$ -елементами, та сплавів  $\text{CaMnTi}_2\text{O}_6$  і  $\text{CaCo}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$  з родини подвійних перовськітів, упорядкованих по  $A$ -вузлах.

Для досягнення мети сформульовано такі задачі:

1. провести повністю релятивістські першопринципні розрахунки та виявити головні особливості енергетичної зонної та магнітної структур для РМН  $(\text{Zn}, T)\text{O}$  ( $T = \text{V}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}$ ) та подвійних перовськітів  $\text{CaMnTi}_2\text{O}_6$  і  $\text{CaCo}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$ , упорядкованих по  $A$ -вузлах;

2. провести повністю релятивістські першопринципні розрахунки та виявити головні особливості рентгенівських спектрів поглинання та магнітного циркулярного дихроїзму, порівняти результати з наявними експериментальними даними,

провести аналіз результатів, спрямований на виявлення природи цих явищ, для РМН ( $\text{Zn}, T\text{O}$ ) ( $T = \text{V}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}$ ) на  $K$ - (окрім  $K$ -краю заліза) та  $L_{2,3}$ -краях ванадію, марганцю, заліза, кобальту і цинку, а також на  $K$ -краю кисню; для  $\text{CaMnTi}_2\text{O}_6$  на  $L_{2,3}$ -краях марганцю і титану та  $K$ -краю кисню; для  $\text{CaCo}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$  на  $K$ -краях поглинання кальцію, кобальту і ванадію.

**Методи дослідження.** Розрахунки, представлені в дисертації, виконано з використанням повністю релятивістського методу лінійних МТ-орбіталей з урахуванням спінової поляризації електронних станів. Розрахунки проводилися для параметрів кристалічних ґраток, отриманих експериментально. Результати отримано переважно у наближенні локальної густини для РМН (Розділ 3) – з використанням параметризації обмінно-кореляційного потенціалу, запропонованої Perdew та Wang, а для подвійних перовськітів, упорядкованих по  $A$ -вузлах (Розділ 4) – з використанням наближення узагальнених градієнтів з параметризацією, запропонованою Perdew, Burke та Ernzerhof. Інтегрування зоною Бріллюена виконано за допомогою покращеного методу тетраєдрів. Валентні заряди самоузгоджено отримано на сітці  $\mathbf{k}$ -точок у незвідній частині зони Бріллюена. Для дослідження впливу атомів з різною валентністю на властивості досліджуваних матеріалів та у випадку, коли наближення локальної густини не може правильно описати сильно локалізовані й сильно корельовані  $d$ -стани, використано «релятивістське» узагальнення обертально інваріантної версії методу LDA+ $U$ .

**Наукова новизна одержаних результатів.** Вперше для РМН на основі оксиду цинку, допованого  $3d$ -елементами, у рамках зонного підходу теоретично встановлено та розкрито природу суттєвих особливостей і нових ефектів у їхніх електронних та магнітних властивостях, зокрема:

1. особливості  $L_{2,3}$ -спектрів ванадію свідчать про АФМ-упорядкування двох атомів ванадію, розташованих у комірці на найбільш можливій відстані між ними, про наявність кисневої вакансії, розташованої у першій координаційній сфері одного з них та про наявність надлишкових атомів цинку в елементарній комірці;
2. визначальними для властивостей РМН, допованих марганцем або кобальтом, є вакансії кисню, які відповідають за двопікову структуру РСП на  $L_3$ -краях

марганцю та кобальту. Встановлено, що мала передпікова структура на  $K$ -спектрі поглинання кисню з'являється лише у допованих сполуках, а її інтенсивність зростає зі збільшенням концентрації допантів;

3. двопікова структура РСП на  $L_{2,3}$ -краях заліза зумовлена існуванням як двота тривалентних атомів заліза, так і вакансій кисню в елементарній комірці, причому головний пік рентгенівських спектрів  $L_{2,3}$ -краях заліза утворюється атомами тривалентного заліза.

Уперше для впорядкованого за  $A$ -вузлами подвійного перовськіту  $\text{CaMnTi}_2\text{O}_6$  у рамках зонного підходу теоретично встановлено, що через АФМ-упорядкування та різне координаційне оточення нееквівалентних атомів марганцю РСП та спектри РМЦД від кожного з них на  $L_3$ -краю мають протилежні знаки, зміщені один відносно іншого, і формують сумарні спектри з основним піком та двома високоенергетичними структурами, а остівна дірка значно покращує узгодженість між розрахованими теоретично та отриманими експериментально спектрами лише на  $L_{2,3}$ -краю титану.

Вперше для впорядкованого за  $A$ -вузлами подвійного перовськіту  $\text{CaCo}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$  у рамках зонного підходу теоретично встановлено, що моттівський ізолюючий характер сполуки обумовлений, головним чином,  $\text{Co-}d_{3z^2-1}$ -орбіталлю, якщо врахувати сильне кулонівське відштовхування. Дихроїзм на  $K$ -краях поглинання кобальту, ванадію и кальцію принаймні на три порядки менший за інтенсивність РСП, внески у РСП від магніtodипольних  $M_1$ -переходів на  $K$ -краю перехідних металів надзвичайно малі порівняно з внесками від  $E_2$ -переходів, а  $E_2$ -переходи формують передпікові структури РСП на  $K$ -краях поглинання кобальту, ванадію и кальцію.

**Практичне значення одержаних результатів.** Отримані в роботі результати суттєво поглиблюють розуміння природи та механізмів формування структурних, електронних та магнітних властивостей РМН на основі оксиду цинку і можуть бути використані для пояснення багатьох їхніх особливостей. Отримані дані щодо повної спінової поляризації електронних станів на рівні Фермі можуть бути дуже корисними для визначення потенційних можливостей досліджених сплавів у

перспективі їхнього практичного використання, зокрема в пристроях спінтроники. Так, у РМН, допованих кобальтом, експериментально виявлено високу температуру Кюрі. РМН, доповані марганцем, характеризуються найбільшим магнітним моментом порівняно з іншими допантами. Взагалі, інтерпретація РСП та спектрів РМЦД надає можливість аналізувати особливості мікроструктури та магнітної структури досліджуваних РМН на основі оксиду цинку, оскільки як базова сполука, так і власне РМН схильні до утворення різного роду дефектів, а магнітне впорядкування різних допantів залежить як від заповненості їхніх *d*-оболонки, так і від положення у кристалічній ґратці, а також сприяє розробці нових експериментальних методів дослідження РМН.

У свою чергу, подвійні перовськіти з упорядкуванням по *A*-вузлах – це сполуки, які вивчені недостатньо, а їхнє застосування в електроніці – перспектива майбутніх років. Теоретичне дослідження РСП та спектрів поглинання дає можливість глибше зрозуміти чинники, які впливають на електронну і магнітну структури та властивості сполук  $\text{CaMnTi}_2\text{O}_6$  і  $\text{CaCo}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$ .

**Особистий внесок здобувача.** Результати досліджень, що представлені в дисертації та виносяться на захист, отримано особисто автором дисертаційної роботи у лабораторії обчислювальної фізики (до 1 грудня 2022 року – відділ обчислювальної фізики) Інституту металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України. Особистий внесок здобувача полягає в аналізі літератури, встановленні шляхом проведення повністю релятивістських зонних розрахунків з урахуванням спінової поляризації особливостей електронної і магнітної структур розбавлених магнітних напівпровідників на основі оксиду цинку та подвійних перовськітів  $\text{CaMnTi}_2\text{O}_6$ ,  $\text{CaCo}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$ , упорядкованих по *A*-вузлах, усебічному аналізі РСП та спектрів РМЦД, обговоренні результатів, формулюванні висновків, створенні програмного забезпечення для роботи з експериментальними спектрами і написанні статей за результатами досліджень. Результати з написаних у співавторстві робіт, включені до дисертації, одержано безпосередньо дисертантом.

Оптимізацію параметрів кристалічної ґратки та положень окремих атомів у елементарній комірці проведено науковим керівником дисертанта член-кор. НАН



України, д. ф.-м. н., проф. В. М. Антоновим за допомогою програмного коду VASP [239, 240]. Достовірність цих результатів д. ф.-м. н., проф. В. М. Антонов обговорював під час відрядження на семінарі в Інституті фізики твердого тіла в м. Штутгарті. У розрахунках, виконаних безпосередньо дисертантом, оптимізовані параметри кристалічної ґратки та положення окремих атомів використовувалися як параметри так само, як і положення атомів у комірці, отримані під час рентгеноструктурних досліджень.

**Апробація результатів дисертації.** Основні результати досліджень, викладені в дисертаційній роботі, представлено й обговорено на наукових конференціях:

1. «Structural relaxation in solids». IV International scientific-practical conference. May 29–31, 2012, Vinnitsa, Ukraine.
2. «Electronic Structure & Electron Spectroscopies». V. V. Nemoshkalenko Memorial Conference and Workshop. May 20–23, 2013, Kyiv, Ukraine.
3. «Nanosized systems: Structure, Properties, Technologies». IV International Conference. November 19–22, 2013, Kyiv, Ukraine.
4. «Modern Problems in the Physics of Metals and Metallic Systems». May 25–27, 2016, Kyiv, Ukraine.
5. «Functional Materials for Innovative energy». May 2020, Kyiv, Ukraine.
6. «Functional Materials for Innovative energy». September 20–21, 2023, Kyiv, Ukraine.

**Публікації.** За матеріалами дисертаційної роботи опубліковано п'ять статей у наукових фахових журналах [1–5].

## РОЗДІЛ 1

### ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

Спінтроніка – це багатодисциплінарна галузь, центральною темою якої є активне керування спіновими ступенями свободи у твердотільних системах [6]. Мета спінтроніки – зрозуміти взаємодію між спіном частинки та її твердотільним середовищем і зробити корисні пристрої з використанням отриманих знань. Фундаментальні дослідження спінтроніки включають вивчення переносу спіну в електронних матеріалах, а також спінової динаміки та спінової релаксації.

Спінтроніка охоплює принаймні дві великі групи матеріалів: ті, що використовуються в нових застосунках і ті, які застосовуються в усталених схемах і матеріалах. Остання група, часто описувана як магнітоелектроніка, зазвичай охоплює парамагнітні і феромагнітні метали та ізолятори, які використовують магніторезистивні ефекти, реалізовані, наприклад, як головки магнітного зчитування в жорстких дисках комп'ютерів, схемних ізоляторах та енергонезалежній магнітній оперативній пам'яті (ЕМОП).

Енергонезалежний характер ЕМОП – одна з її найбільших переваг порівняно з динамічною пам'яттю з довільним доступом (ДПДД). ЕМОП може також забезпечувати вищу швидкість зчитування та запису, працює за нижчої напруги. Вона має потенціал для більшої масштабованості. Крім того, ЕМОП не вимагає періодичного оновлення заряду, як ДПДД, і зберігає дані після відключення живлення.

ЕМОП-продукти комерційного виробництва та переважна більшість ЕМОП-технологій, що розробляються, засновані на пристроях, які використовують магнітний тунельний перехід (МТП) та працюють завдяки тунелюванню електронів. ЕМОП-пристрій складається з МТП-масиву, який з'єднано з утворенням схеми. Це схоже на те, як масив транзисторів у інтегральній схемі формує ДПДД.

Спінтроніка також використовує переваги великого класу нових матеріалів, таких як феромагнітні напівпровідники, органічні напівпровідники та феромагнетики, високотемпературні надпровідники та вуглецеві нанотрубки, які можуть привнести новий функціонал у традиційні пристрої. Фізичними властивостями цих матеріалів можна керувати як за допомогою заряду, так і спіну, таким чином, вони

мають великий потенціал для використання в магнітооптичних, магнітоелектричних та магнітотранспортних пристроях. Спінтроніка – це нова галузь нанорозмірної електроніки що включає виявлення та маніпулювання спіном електрона. Ця область є проміжною між магнітними та електричними властивостями напівпровідників [7]. РМН, отримані легуванням магнітним елементом як домішкою в базовий напівпровідник, є феромагнітними напівпровідниками і можуть бути використаними в спінтронних пристроях [8]. У РМН, окремо від зарядового ступеня свободи електрона використовується спінова ступінь свободи, яка може призвести до нового класу пристроїв і схем.

Першими матеріалами, які, як передбачалося, будуть перспективними кандидатами для спінтроніки, є матеріали III-V груп, такі як (Ga,Mn)As [9, 10] з найвищою  $T_C \sim 110$  K [11]. Інші кандидати, які можуть мати високу  $T_C$ , – це леговані перехідними металами нітриди III групи, фосфіди й напівпровідникові оксиди. Для напівпровідникових матеріалів, легованих перехідними елементами, таких як GaN і ZnO, теоретично передбачено  $T_C$  вище кімнатної температури [12]. Після повідомлення про  $T_C \sim 280$  K в (Zn, Co)O [13] отримано багато підтверджень високої  $T_C$  в РМН на основі ZnO [14].

### 1.1 Розбавлені магнітні напівпровідники на основі ZnO

**ZnO.** Оксид цинку, представник широкозонних напівпровідників II-VI груп, привернув значну увагу завдяки багатьом його привабливим властивостям, таким як пряма широка заборонена зона  $E_g = 3,37$  eV, велика енергія зв'язку екситона (60 meV за кімнатної температури), гарні п'єзоелектричні характеристики, хімічна стабільність і біосумісність. Це дає безліч можливих практичних застосувань, таких як енергооефективні та розумні вікна, електроди для сонячних батарей, плоскі дисплеї, тощо [15]. Останнім часом ZnO широко розглядається як кандидат у прозорі розбавлені магнітні напівпровідники з потенційно високою  $T_C$  [16], націлені на практичне застосування в пристроях спінтроніки.

Електронні та магнітні властивості ZnO, легованого перехідними металами, розраховано *ab initio* за допомогою великої кількості різних методів, таких як

наближення когерентного потенціалу Коррінгі-Кона-Ростокера [17–19], метод LMTO [20–22], повнопотенційний метод розрахунку зонної структури з використанням локальних орбіталей [23], нелокальний метод Хартрі-Фока [24], підхід у реальному просторі багатократного розсіювання [25], метод проєкторів приєднаних хвиль [26–31] і метод псевдопотенціалу [32–36], усі на основі LSDA. LSDA з поправками на самовзаємодію при дослідженні валентних конфігурацій основного стану домішок  $T = \text{Mn}$  і  $\text{Co}$  в  $\text{ZnO}$  використовується в [37]. Останні *ab initio* дослідження електронної структури, магнетизму та транспортних властивостей РМН на основі ТФГ у рамках LSDA підсумовано в [38].

У РМН з широкою забороненою зоною за низьких концентрацій (наприклад, значно нижче порога перколяції) під час спінодального розпаду утворюються нанокластери магнітних домішок [39]. Цей розпад завжди пригнічує  $T_C$ , оскільки отримані нанокластери добре розділені і не мають магнітної кореляції один з одним через короткодіючі взаємодії. Таким чином, система демонструє суперпарамагнетизм (тобто  $T_C = 0$ ). Однак, згідно з феноменологією суперпарамагнетизму можна спостерігати феромагнітну (гістерезисну) поведінку в процесі намагнічування за ненульових температур через ефект блокування [40]. Використовуючи *ab initio* і Монте-Карло розрахунки суперпарамагнітних процесів, показано, як утворення нанокластерів у фазах спінодального розпаду впливає на магнітні властивості РМН [40–43].

**Дефекти в  $\text{ZnO}$ .** Добре відомо, що фізичні властивості  $\text{ZnO}$  дуже чутливі до різного роду дефектів у кристалі. Незважаючи на численні експериментальні дослідження, досі існують суперечки, які ж власне дефекти притаманні цьому оксиду. Завжди спостерігається, що монокристал  $\text{ZnO}$  містить надлишок цинку (або дефіцит кисню) [44]. Надлишок цинку може обумовлюватися частково наявністю атомів занурення цинку на міжвузлові положення або кисневими вакансіями. Експерименти не дають остаточного висновку щодо того, який із цих дефектів переважає. Результати, представлені в літературі, вказують на обидва варіанти, і навіть існують різні інтерпретації того ж самого набору експериментальних даних (див., наприклад, [45]). Міжвузлові атоми цинку запропоновано як домінуючий

дефект на основі іонної дифузії або виходячи з їхніх розмірів [44, 46–48]. Інші автори, на основі розрахунку констант реакцій [45], експериментів з дифузії [49] або вимірювань електропровідності й ефекту Холла [50] дійшли висновку, що вакансії кисню переважають. Можна очікувати, що це невирішене питання дефектів у чистому ZnO перенесеться й на ZnO, допований перехідними металами.

**(Zn, Co)O.** Після повідомлення про  $T_C \sim 280$  K в (Zn, Co)O [13], про високу  $T_C$  в РМН на основі ZnO відзвітовано в багатьох публікаціях, які підсумовано в огляді [14]. Є кілька повідомлень про вирощування плівок (Zn, Co)O [13, 51, 52] та визначення їхніх структурних, магнітних і оптичних властивостей, однак, щодо останніх у опублікованих результатах є істотні розбіжності.

**Дефекти (Zn, Co)O.** Незважаючи на частковий успіх, природу ФМ-взаємодій домішок між собою та взаємодій домішок з атомами ZnO вивчено не дуже добре. Накопичений досвід експериментів з тонкими плівками напівпровідників, легованих магнітними атомами, свідчить про високу чутливість зразків до технології їхнього приготування та подальшої термічної обробки [53]. Існуючі технології, наприклад, іонна імплантація, імпульсне лазерне осадження, реакційне магнітне розпилення, тощо, дозволяють отримати надзвичайно недосконалі плівки в стані, далекому від термодинамічної рівноваги. Ті зразки, як правило, нестійкі до переходу в неоднорідний стан, а саме до виділення інших кристалографічних фаз, виділення в основній матриці ізолюючої та провідної областей, спінодальний розпад у магнітній підсистемі, утворення профілів дифузії та імплантації тощо. Навіть у ретельно контрольованих ситуаціях, коли випаданню паразитарних фаз і агрегації суперпарамагнітних кластерів з надлишком концентрації магнітних атомів запобігають якомога більше, неможливо повністю уникнути фундаментальних неоднорідностей для всіх РМН. Ця проблема залишається для всіх сплавів (Zn, T)O. Тому досить важко інтерпретувати результати будь-яких експериментальних вимірювань без теоретичних розрахунків.

**(Zn, Mn)O.** РМН, леговані марганцем, найбільше підходять для спінтроніки тому, що атом марганцю має найбільший магнітний момент порівняно з іншими перехідними 3d-металами. Його електронні стани на  $E_F$  повністю поляризовані

та стабільні через те, що його  $3d$ -зона наполовину заповнена. Опубліковано декілька експериментальних праць з тонких плівок  $(\text{Zn}, \text{Mn})\text{O}$  [26, 54–57], порошоків [26, 58], наноструктур [59–61] та об'ємних зразків [62], в яких отримано суперечливі висновки, у тому числі пара-, феро- та антиферомагнітне впорядкування магнітних моментів. Деякі групи спостерігали високотемпературний феромагнетизм у синтезованих за низьких температур об'ємних зразках і тонких плівках  $\text{ZnO}$ , легуваних марганцем [26, 63], тоді як інші спостерігали парамагнетизм або навіть спінове скло [54, 64]. Більше того, деякі дослідження показали відсутність ФМ-упорядкування в однофазному  $(\text{Zn}, \text{Mn})\text{O}$  аж до  $T = 2 \text{ K}$  [65]. Також опубліковано результати, в яких досліджено два зразки з різною концентрацією марганцю і різними магнітними властивостями за кімнатної температури, а саме ФМ-упорядкуванням для  $(\text{Zn}_{0,98}\text{Mn}_{0,02})\text{O}$  і відсутністю магнітного порядку для  $(\text{Zn}_{0,96}\text{Mn}_{0,04})\text{O}$  [66]. Неузгоджені результати вказують на те, що магнітні властивості  $(\text{Zn}, \text{Mn})\text{O}$  дуже чутливі до методів та умов отримання зразків. Залежно від способів і механізмів росту, мікроструктури в системах  $(\text{Zn}, \text{Mn})\text{O}$ , наприклад, розподіл атомів марганцю в кристалічній ґратці  $\text{ZnO}$  і локальне оточення атомів марганцю, дуже різні, що значно впливає на магнітні властивості  $(\text{Zn}, \text{Mn})\text{O}$ .

**Дефекти в  $(\text{Zn}, \text{Mn})\text{O}$ .** Вплив різноманітних дефектів на електронні та магнітні структури  $(\text{Zn}, \text{Mn})\text{O}$  теоретично досліджено кількома авторами [18, 19, 25, 67]. Автори [67] використали домішкову модель Хелдейна-Андерсона та наближення міцного зв'язку для дослідження ФМ-стану в  $(\text{Zn}, \text{Mn})\text{O}$ . Показано, що кристалічна структура сильно впливає на ФМ-кореляції. Зокрема, у  $(\text{Zn}, \text{Mn})\text{O}$   $p$ -типу виникають ФМ-кореляції в розширеному діапазоні низьких температур для кристалічних структур як вуртциту, так і цинкової обманки. Проте для структури кам'яної солі ФМ-кореляцій між домішками не спостерігалось. В [18] досліджено легований марганцем  $\text{ZnO}$  за наявності кількох дефектів за допомогою комбінованого підходу *ab initio* розрахунків енергетичної зонної структури з наближенням когерентного потенціалу Коррінґи-Кона-Ростокера та розрахунків методом Монте Карло. З'ясовано, що енергетична зонна структура та магнітні взаємодії мають подібні тенденції для кристалів зі структурами вуртциту та цинкової обманки.

Для 5%-легування марганцем ZnO без дефектів виявлено слабку АФМ-взаємодію між домішками. Дефекти, такі як вакансії кисню та атоми занурення цинку в міжвузельній області, призводять до АФМ-взаємодії між атомами марганцю, тоді як вакансії цинку і заміщення кисню азотом – до ФМ-. Оскільки концентрація марганцю низька, а обмінні взаємодії короткодійчі, то розрахунки показують значення  $T_C$  не більше ніж 50 К. Однак для деяких випадків з допущенням марганцем за наявності дефектів, отримано вищу  $T_C \sim 130$  К. На основі *ab initio* розрахунків автори [25] припустили, що вакансія цинку може обумовлювати ФМ-стан за кімнатної температури в легovanому марганцем ZnO.

**РСП та спектри РМЦД у РМН.** Найбільший інтерес у попередніх дослідженнях зосереджено на природі магнітних взаємодій у РМН. У дисертаційній роботі увагу зосереджено на РСП, спектрах РМЦД та РЛД у РМН, допованих перехідними металами. РМЦД – це потужний інструмент для вивчення локальних магнітних моментів окремих атомів і спінової та орбітальної поляризації локалізованих електронних станів шляхом вимірювання різниці інтенсивностей РСП ліво- і правополяризованого випромінювання. Залежності РСП та спектрів РМЦД від поля та температури на  $L_{2,3}$ -краях ванадію опубліковано в [68]. Виявлено лінійне збільшення сигналу РМЦД зі збільшенням зовнішнього магнітного поля, що вказує на домінування парамагнетизму в спектрах РМЦД і на малу ФМ-компоненту, що узгоджується з вимірюваннями намагніченості.

РСП та спектри РМЦД на  $K$ - і  $L_{2,3}$ -краях марганцю і цинку та на  $K$ -краю кисню в легovanому марганцем ZnO отримано кількома групами [25, 69–80]. Іншими кількома групами отримано РСП та спектри РМЦД на  $L_{2,3}$ -краях заліза [71, 81–83]. РСП та спектри РМЦД на  $K$ - і  $L_{2,3}$ -краях цинку і кобальту та на  $K$ -краю кисню для ZnO, легovanого кобальтом, опубліковано в [69, 84–100].

Теоретично спектри дихроїзму в РМН досліджено головним чином з використанням атомових мультиплетів з деякими регульованими параметрами [69, 70, 84, 86, 88, 97]. Також опубліковано розрахунки РСП на  $K$ -краях марганцю та кисню для (Zn, Mn)O [25, 101].



## 1.2 Подвійні перовськіти, упорядковані по А-вузлах

Протягом останнього десятиліття досягнуто драматичного прогресу в фундаментальній фізиці мультифероїків і магнітоелектриків. Виклик і можливість для фізики твердого тіла полягає у виявленні механізмів, які забезпечують великі, надійні та пов'язані намагніченість і поляризацію, у поєднанні з великими сприйнятливостями в слабких електричних або магнітних полях, усе за кімнатної температури. Мультифероїки продовжують відкривати нові, неочікувані фізичні властивості, а їхні потенційні застосування зараз простягаються далеко за межі електричного контролю феромагнетизму. Останній прогрес у дослідженні фізичних аспектів базових матеріалів стимулює спільноту фізиків створювати абсолютно нові парадигми пристроїв, які використовують унікальні функції мультифероїків.

Мультифероїки – це матеріали, які мають як сегнетоелектричний, так і магнітний порядки, і ці два типи порядку обмежені симетрією, що мультифероїки мають одночасно задовольнити. Сегнетоелектрики не повинні мати просторову інверсію. Це означає, що лише кристали з нецентросиметричними просторовими групами можуть бути сегнетоелектриками [102]. Завдяки сильному взаємному впливу спінових, зарядових та орбітальних ступенів свободи в цих матеріалах є багато захоплюючої фізики [103, 104] і великий потенціал для технологічних застосувань у енергоефективній обробці та зберіганні інформації [105–107]. Для широкого впровадження нової технології знадобиться співіснування дальнього магнітного та електричного порядків за кімнатної температури. Як відомо, тільки один матеріал,  $\text{BiFeO}_3$ , має сегнетоелектричний та АФМ-порядок вище кімнатної температури [108]. Останнім часом показано, що кілька оксидів марганцю і заліза, які мають сильний магнітний зв'язок і є перспективними для створення матеріалів, є мультифероїками за кімнатної температури. Однак сегнетоелектричність у цих матеріалах досить слабка [109].

Насьогодні матеріали, які є сегнетоелектриками за кімнатної температури, як правило, асоціюються з окремими перовськітами на основі активних катіонів Яна-Теллера другого порядку з електронною  $d^0$ - ( $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Zr}^{4+}$ ,  $\text{Nb}^{5+}$ ) або  $s^2$ -кон-



фігурацією ( $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ ) валентної зони. Ці катіони схильні до анізотропного ковалентного зв'язку з лігандами, що викликає структурні викривлення, які можуть призвести до появи колективної полярної моди і макроскопічного електричного дипольного моменту, що відповідні викривлення не дозволяють, даючи АФМ-ефекти [110].

Перовськіти на основі перехідних металів досліджуються вже пів століття, і більш інтенсивно – протягом останнього десятиліття. Перовськіти обґрунтовано є представниками найважливішої родини комплексних оксидів. Їхні захоплюючі електронні та магнітні властивості що виникають через вузькі та сильно корельовані  $3d$ -зони [111–115]. Оксиди зі структурою перовськіту із загальною формулою  $\text{ABO}_3$  демонструють великий набір інтригуючих властивостей і піднімають багато важливих фундаментальних питань у фізиці та хімії твердого тіла. Структуру можна описати як ланцюжки з  $\text{BO}_6$  октаедрів зі спільними вершинами, що має порожнину на  $A$ -вузлі, утворену дванадцятьма атомами кисню з першої координаційної сфери. Менші катіони на  $B$ -вузлах знаходяться в центрах октаедрів, утворених з атомів кисню. Октаедри мають спільні вершини, утворюючи тривимірні ланцюжки, тоді як більші атоми в  $A$ -вузлах знаходяться в центрі дванадцятиатомового кубооктаедричного багатокутника. Перовськіти демонструють широкий спектр властивостей, таких як надпровідність (наприклад,  $(\text{Ba}, \text{K})\text{BiO}_3$ ), гігантський магнітоопір  $((\text{La}, \text{Ca})\text{MnO}_3)$ , зонний електронний феромагнетизм  $(\text{SrRuO}_3)$ , мультифероїтичність  $(\text{TbMnO}_3)$ , сегнетоелектричність  $(\text{BaTiO}_3)$ , п'єзоелектричність  $(\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3)$  та іонну провідність  $(\text{La}_{0,67-\delta}\text{Li}_{0,33-\delta}\text{TiO}_3, \text{BaCeO}_{3-\delta})$ . Викривлення ідеальної структури перовськіту можуть істотно впливати на фізичні властивості. Нахил октаедрів, який присутній у 80-90% усіх перовськітів, має місце, якщо атом на  $A$ -вузлі занадто малий для кубооктаедричних порожнин [116, 117]. Це викривлення змінює ширину зони провідності [118] і силу суперобміну в магнітних взаємодіях [119] та забезпечує механізм для точного налаштування електричних, магнітних і оптичних властивостей.

Більш складні подвійні перовськіти, наприклад ті, які називаються «упорядкованими по  $A$ -вузлах» із загальною формулою  $\text{AA}'\text{B}_4\text{O}_{12}$ , містять додатковий

$A'$ -вузел з незвичним двовимірним квадратним оточенням з атомів кисню. Упорядковані за  $A$ -вузлами оксиди зі структурою перовськіту  $AA'_3B_4O_{12}$  можна отримати, заповнивши  $3/4$   $A$ -вузлів малими атомами перехідних металів, а іншу  $1/4$  – більшими лужними, лужноземельними або рідкоземельними атомами. Їхню  $2a \times 2a \times 2a$ -структуру стабілізують сильно нахилені  $BO_6$ -октаедри і утворені квадратні планарні  $A'O_4$ -структури.

Мідь та марганець – це типові перехідні метали, які легко займають  $A'$ -вузли. Сполуки з таким типом структури синтезовано в 1960-1970-х роках [120, 121], а останнім часом у цьому класі сполук виявлено багато цікавих функцій і властивостей. Серед них велика діелектрична проникність  $CaCu_3Ti_4O_{12}$  [122], велика негативна зміна об'єму, подібна до теплового розширення, через міжвузлове перенесення заряду в  $LaCu_3Fe_4O_{12}$  [123] та мультифероїзм в  $CaMn_3Mn_4O_{12}$  (або  $CaMn_7O_{12}$ ) [124]. Нові перовськіти, упорядковані по  $A$ -вузлах, з цікавими властивостями нещодавно привернули велику увагу [125]. Не тільки  $B$ - $B$ - (або  $B$ - $O$ - $B$ - через атоми кисню), а також і взаємодії між атомами перехідних металів на  $A'$ -вузлах ( $A'$ - $A'$ -) і між атомами на  $A'$ - і  $B$ -вузлах ( $A'$ - $B$ -взаємодія) значною мірою зумовлюють властивості цих перовськітів.

Серед різних сімейств подвійних перовськітів  $AA'_3B_4O_{12}$ , упорядкованих по  $A$ -вузлах, найбільш дослідженими на сьогоднішній день є сполуки з  $B = Fe$  через їхні нетривіальні магнітні властивості та утворення зарядової диспропорційності, яка може призвести до вражаючих явищ [123]. Члени інших родин подвійних перовськітів, наприклад, перовськітів на основі ванадію, також знаходять різні застосування, але вони менш систематично досліджені [126, 127]. Останні дослідження деякої кількості сполук ванадію показують, що перовськіти на основі ванадію можуть мати нові та досить вражаючі фізичні властивості [127, 128].

Нещодавно синтезовано новий сегнетоелектрик  $CaMnTi_2O_6$  з тетрагональною структурою типу подвійних перовськітів з меншим загальним упорядкуванням по  $A$ -вузлах і доведено, що упорядкування по  $A$ -вузлах і викривлення Яна-Теллера другого порядку можуть поєднуватися і зумовлювати сегнетоелектричність [129]. Походження сегнетоелектричності в  $CaMnTi_2O_6$  досліджено теоретично [130] з

використанням *ab initio* обчислень у поєднанні з детальним аналізом симетрії. Досліджено властивості  $\text{CaMnTi}_2\text{O}_6$ , зокрема його сегнетоелектричну поляризацію, діелектричний та п'єзоелектричний відклики, магнітний порядок, енергетичну зонну структуру та коефіцієнт оптичного поглинання. Виявлено, що  $\text{CaMnTi}_2\text{O}_6$  виявляє стабільні за кімнатної температури сегнетоелектричний та помірний п'єзоелектричний відклики.  $\text{CaMnTi}_2\text{O}_6$  представляє новий клас сегнетоелектричних перовськітів для потенційного застосування в сегнетоелектричних фотоелектричних сонячних елементах. РСП та спектри РМЦД  $\text{CaMnTi}_2\text{O}_6$  опубліковано в [110].

У [131] показано, що новий слав  $\text{CaCo}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$  зі структурою подвійного перовськіту містить високоспінові атоми кобальту в кубічній  $Im\bar{3}$ -симетрії. Магнітна сприйнятливість, виміряна на об'ємному полікристалічному зразку  $\text{CaCo}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$ , має різкий максимум за  $T = 98\text{ K}$ , що є характеристикою переходу з утворенням АФМ-упорядкування. Атоми кобальту знаходяться у високоспіновому стані зі значним орбітальним магнітним моментом. Дані про питомий електричний опір свідчать про те, що  $\text{CaCo}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$  є напівпровідником у діапазоні температур 1,6–370 K. Хімічну формулу цього подвійного перовськіту можна записати як  $\text{Ca}^{2+}\text{Co}_3^{2+}\text{V}_4^{4+}\text{O}_{12}^{2-}$ . Дослідження структурних, коливальних, магнітних та електронних властивостей  $\text{CaCo}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$  за низьких температур і високого тиску [127] не виявили очевидних ознак металізації цього перовськіту аж до 60 ГПа. З вимірювань термоелектричної сили за високого тиску його електричну провідність можна описати як напівметалеву й сильно компенсовану. За допомогою дифракції нейтронів на порошках за нормального тиску навколишнього середовища встановлено, що нижче за 100 K  $\text{CaCo}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$  переходить у АФМ-фазу, в якій магнітні моменти атомів кобальту напрямлені вздовж *c*-вісі, а магнітна структура має двократну періодичність уздовж цієї вісі. Також отримано РСП на *K*-краю поглинання кальцію, кобальту та ванадію за  $T = 70\text{ K}$  і 298 K.

Енергетичну зонну структуру  $\text{CaCo}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$  розраховано виходячи з перших принципів з урахуванням сильних електронних кореляцій у наближенні GGA+*U* до ТФГ та опубліковано в [132].

## РОЗДІЛ 2

### МЕТОДИКА РОЗРАХУНКІВ

#### 2.1 Теорія функціонала густини

Результатом першоприципного теоретичного дослідження твердих тіл є отримання розв'язка квантової проблеми багатьох тіл. Загалом, це вимагає розв'язати рівняння Шредінгера чи Дірака для величезної кількості ядер і електронів. Не може бути й мови працювати з задачею такої складності без будь-яких наближень, і перше – це «заморозити» ядра у фіксованих положеннях, беручи до уваги лише електронну підсистему. У цьому так званому адіабатичному наближенні Борна-Опенгеймера нерелятивістський гамільтоніан багатоелектронної системи в кристалі з ідеальною решіткою можна записати як (в атомових одиницях)

$$H = - \sum_i \nabla_i^2 + \sum_i V(\mathbf{r}_i) + \sum_{i,j}' \frac{2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}, \quad (2.1)$$

де перший член є сумою кінетичних енергій окремих електронів, а другий член визначає взаємодію кожного з цих електронів із зовнішнім потенціалом, створеним ядрами. Останній член містить енергію кулонівської взаємодії між парами електронів.

Тут варто зазначити, що кінетичний і електронно-електронний члени не залежать від конкретного типу багатоелектронної системи ( $\text{Br}_2$  або  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cu}$  або  $\text{Fe}$ , ОЦК- або ГЦК- $\text{Fe}$  і т. д.), вони універсальні. Специфічна для системи інформація (які ядра і в яких вузлах) повністю надається другим членом рівняння (2.1).

Рух електронів у конденсованих середовищах є сильно корельованим. На перший погляд, це призводить до висновку, що неможливо описати таку систему в наближенні незалежних частинок. Однак, можна використати модель системи частинок, які не взаємодіють між собою, де повна енергія  $E$  і густина електронів  $\rho(\mathbf{r})$  співпадають з цими величинами реальної системи, і всі ефекти взаємодії між електронами описуються зовнішнім полем. Це є суттю ТФГ.

**Формалізм.** ТФГ базується на теоремі Гоенберга та Кона [133], яка стверджує, що існує однозначна відповідність між електронною густиною основного

стану  $\rho(\mathbf{r})$  багатоелектронної системи та зовнішнім потенціалом  $v_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ , а отже, і всі властивості основного стану газу електронів, які взаємодіють між собою, можна отримати однозначним способом з електронної густини  $\rho(\mathbf{r})$ , тобто їх можна описати введенням певних функціоналів густини. Стандартний гамільтоніан системи замінюється на [134]

$$E[\rho] = \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + \int \int d\mathbf{r}' d\mathbf{r} \frac{\rho(\mathbf{r}') \rho(\mathbf{r})}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|} + G[\rho], \quad (2.2)$$

де  $v_{\text{ext}}(\mathbf{r})$  – це зовнішній потенціал. Функціонал  $G[\rho]$  включає кінетичну та обмінно-кореляційну енергію електронів. Повна енергія основного стану системи дорівнює мінімуму функціоналу  $E[\rho]$ , який досягається для електронної густини основного стану, яка відповідає  $v_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ . Варто зазначити, що  $G[\rho]$  є універсальним і не залежить ні від яких зовнішніх полів.

Шем і Кон [135] запропонували форму  $G[\rho]$

$$G[\rho] = T[\rho] + E_{\text{xc}}[\rho], \quad (2.3)$$

де  $T[\rho]$  – кінетична енергія системи електронів, які не взаємодіють між собою, із густиною  $\rho(\mathbf{r})$ , а функціонал  $E_{\text{xc}}[\rho]$  містить багатоелектронні ефекти, а саме – обмін і кореляцію.

Основний стан можна знайти шляхом мінімізації  $E[\rho]$  відносно одночастинкових хвильових функцій  $\varphi_i(\mathbf{r})$ , які нормовані звичайним чином як  $\langle \varphi_i | \varphi_j \rangle = \delta_{ij}$ .

Метод множників Лагранжа мінімізації функціоналу призводить до шрендігер-подібних рівнянь Кона-Шема

$$\left[ -\nabla^2 - \sum_I \frac{2Z_I}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_I|} + \int d\mathbf{r}' \frac{2\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|} + V_{\text{xc}}(\mathbf{r}) \right] \varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i. \quad (2.4)$$

Тут  $\mathbf{R}_I$  – положення ядра  $I$  з зарядом  $Z_I$ .  $\varepsilon_i$  – множники Лагранжа, які утворюють спектр енергій одночастинкових станів. Обмінно-кореляційний потенціал  $V_{\text{xc}}$  є функціональною похідною

$$V_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})}. \quad (2.5)$$

Точна густина електронів в основному стані  $N$ -електронної системи дорівнює

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(\mathbf{r})|^2, \quad (2.6)$$

де одночастинкові хвильові функції  $\varphi_i(\mathbf{r})$  – це  $N$  розв’язків рівнянь Кона-Шема (2.4) з найменшими енергіями.

Таким чином, для того, щоб розрахувати основний стан багатоелектронної системи, треба розв’язати шредінгерподібні рівняння для частинок, які не взаємодіють між собою та описуються хвильовими функціями  $\varphi_i(\mathbf{r})$ .

Хоча ТФГ строго обґрунтовано лише для основного стану, а для функціоналу обмінно-кореляційної енергії на даний час існують тільки грубі наближення, важливість цієї теорії для практичного застосування важко переоцінити, оскільки вона зводить багатоелектронну задачу до по суті одночастинкової задачі у ефективному локальному потенціалі

$$V(\mathbf{r}) = - \sum_I \frac{2Z_I}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_I|} + \int d\mathbf{r}' \frac{2\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|} + V_{xc}(\mathbf{r}). \quad (2.7)$$

Очевидно, рівняння Кона-Шема (2.4) повинні бути розв’язані самоузгоджено, оскільки  $V(\mathbf{r})$  залежить від орбіталей  $\varphi_i(\mathbf{r})$ , які самі по собі невідомі.

Рівняння (2.2)-(2.6) є точними, оскільки вони точно визначають електронну густину і повну енергію, якщо задане точне значення функціонала  $E_{xc}[\rho]$ . Отже, центральним питанням у застосуванні ТФГ є те, яким саме чином заданий функціонал  $E_{xc}[\rho]$ .

Формально точний вираз  $E_{xc}[\rho]$  для *неоднорідного* електронного газу можна записати як кулонівську взаємодію між електроном і обмінно-кореляційною діркою з густиною заряду  $\rho_{xc}(\mathbf{r}, \mathbf{r}' - \mathbf{r})$ , яка його оточує (область, що безпосередньо оточує будь-який електрон, збіднюється іншими електронами через принцип виключен-

ня Паулі та електростатичне відштовхування; ця позитивно заряджена область є обмінно-кореляційною діркою) [136–138]:

$$E_{xc}[\rho] = \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) \int d\mathbf{r}' \frac{\rho_{xc}(\mathbf{r}, \mathbf{r}' - \mathbf{r})}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|}. \quad (2.8)$$

У (2.8),  $\rho_{xc}$  задається як

$$\rho_{xc}(\mathbf{r}, \mathbf{r}' - \mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r}') \int_0^2 d\lambda [g(\mathbf{r}', \mathbf{r}; \lambda) - 1], \quad (2.9)$$

де  $g(\mathbf{r}', \mathbf{r}; \lambda)$  – парна кореляційна функція,  $\lambda$  – константа зв'язку.

Виявляється, що функціонал  $E_{xc}[\rho]$  не залежить від фактичної форми обмінно-кореляційної дірки. Дійсно, заміна змінної  $\mathbf{R} = \mathbf{r}' - \mathbf{r}$  у (2.8) дозволяє виконати інтегрування за кутами вектора  $\mathbf{R}$ , так що [139]

$$E_{xc}[\rho] = 2\pi \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) \int dR R \bar{\rho}_{xc}(\mathbf{r}, R), \quad (2.10)$$

$$\bar{\rho}_{xc}(\mathbf{r}, R) = \frac{1}{4\pi} \int d\hat{\mathbf{R}} \rho_{xc}(\mathbf{r}, \mathbf{R}). \quad (2.11)$$

Таким чином,  $E_{xc}[\rho]$  фактично залежить лише від сферично усередненої густини заряду, що впливає з ізотропності кулонівської взаємодії. Оскільки дірка містить один електрон, то густина заряду дірки задовольняє правило суми [139]

$$4\pi \int dR R^2 \bar{\rho}_{xc}(\mathbf{r}, R) = -2. \quad (2.12)$$

**Наближення локальної густини.** Найпростішим і найбільш використовуваним наближенням для обмінно-кореляційного потенціалу  $V_{xc}(\mathbf{r})$  є LDA, де  $\rho_{xc}(\mathbf{r}, \mathbf{r}' - \mathbf{r})$  має вигляд, подібний для однорідного електронного газу, але з густиною в кожній точці простору, заміненою локальним значенням густини заряду  $\rho(\mathbf{r})$ :

$$\rho_{xc}(\mathbf{r}, \mathbf{r}' - \mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r}) \int_0^2 d\lambda [g_0(|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|; \lambda) - 1], \quad (2.13)$$

де  $g_0(|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|; \lambda)$  є парною кореляційною функцією однорідної електронної системи.



Це наближення задовольняє правило суми (2.12), що є однією з його основних переваг. Підставляючи (2.13) в (2.8), отримуємо функціонал LDA [134]:

$$E_{xc}[\rho] = \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r})). \quad (2.14)$$

Тут  $\varepsilon_{xc}$  – це внесок обміну та кореляції в повну енергію (на електрон) однорідного газу електронів, які взаємодіють між собою, з густиною  $\rho(\mathbf{r})$ . Це наближення відповідає оточенню кожного електрона обмінно-кореляційною діркою і повинне, як очікується, бути досить добрим, якщо  $\rho(\mathbf{r})$  змінюється повільно. Результати розрахунків  $\varepsilon_{xc}$  кількома методами відрізнялися один від одного на кілька відсотків [140]. Тому можна вважати, що величина  $\varepsilon_{xc}(\rho)$  достатньо точно визначена. Інтерполяційний вираз для  $\varepsilon_{xc}(\rho)$  надано Гедіном і Лундквістом [141]. У LDA ефективний потенціал (2.7) записується як

$$V(\mathbf{r}) = - \sum_I \frac{2Z_I}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_I|} + \int d\mathbf{r}' \frac{2\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|} + \mu_{xc}(\mathbf{r}), \quad (2.15)$$

де  $\mu_{xc}(\mathbf{r})$  є обмінно-кореляційною частиною хімічного потенціалу однорідного газу електронів, які взаємодіють між собою, з локальною густиною  $\rho(\mathbf{r})$ :

$$\mu_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{d(\rho(\mathbf{r})\varepsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r})))}{d\rho(\mathbf{r})}. \quad (2.16)$$

Для спін-поляризованих систем використовується LSDA [135, 142]

$$E_{xc}[\rho^+, \rho^-] = \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}(\rho^+(\mathbf{r}), \rho^-(\mathbf{r})). \quad (2.17)$$

Тут  $\varepsilon_{xc}(\rho^+, \rho^-)$  – значення обмінно-кореляційної енергії у розрахунку на один електрон однорідної системи з густинами  $\rho^+(\mathbf{r})$  і  $\rho^-(\mathbf{r})$  для спінів «угору» і «донизу» відповідно.

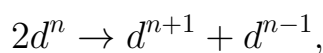
LDA та LSDA не мають параметрів, які можна змінювати. Крім того, оскільки у ТФГ немає ніяких малих параметрів, суто теоретичний аналіз точності різних наближень практично неможливий. Таким чином, застосування будь-якого на-



ближення до обмінно-кореляційного потенціалу в реальних системах може бути виправдано узгодженням між розрахунками та результатами експерименту.

**LDA+ $U$  метод.** Основна відмінність LDA від точного функціонала густини полягає в тому, що в останньому потенціал повинен стрибати переривчасто, оскільки кількість електронів  $N$  збільшується на цілі значення [143], а в LDA-потенціал є неперервною функцією  $N$ . Відсутність стрибка потенціалу, який є у точному функціоналі густини, є причиною недооцінки в LDA ширини забороненої зони моттівських ізоляторів, таких як перехідні метали і рідкоземельні сполуки [144]. Другим важливим фактом є те, що у той час, як орбітальні енергії в LDA, які є похідними повної енергії  $E$  по орбітальних числах заповнення  $n_i$  ( $\varepsilon_i = \partial E / \partial n_i$ ), часто досить погано узгоджуються з експериментом або більш строгими розрахунками, значення повної енергії в LDA зазвичай непогане. Гарним прикладом є атом водню, де орбітальна енергія в LDA становить  $-0,54$  Ry (замість  $-1,0$  Ry), але значення повної енергії ( $-0,976$  Ry) досить близьке до  $-1,0$  Ry [145]. Спосіб подолання цього недоліку LDA запропоновано в [132], додавши залежну від орбіти поправку до LDA-потенціалу. Це – так званий метод LDA+ $U$ . Основною ідеєю методу LDA+ $U$  є розділення електронів на дві підсистеми: локалізовані  $d$ - або  $f$ -електрони, для яких слід враховувати кулонівські  $d$ - $d$ - або  $f$ - $f$ -взаємодії в модельному гамільтоніані через одновузельну кулонівську взаємодію  $U$ , і делокалізовані  $s$ - і  $p$ -електрони, які описуються орбітально-незалежним одноелектронним LDA-потенціалом.

Значення  $U$  ретельно обговорено Герінгом [146]. У електронній  $3d$ -системі з  $n$   $3d$ -елекtrонами на атом,  $U$  визначається як енергія, необхідна для реакції



тобто витрата енергії для переміщення  $3d$ -електрона між двома атомами, які обидва спочатку мали  $n$   $3d$ -електронів.

Розглянемо  $d$ -атом як відкриту систему з числом  $d$ -електронів, що флюктує. Правильна формула для кулонівської енергії  $d$ - $d$ -взаємодії як функція кількості  $d$ -електронів  $N$  у LDA має бути такою:  $E = (U/2)N(N - 1)$  [147]. Якщо відняти цей

вираз із функціонала повної енергії в LDA та додати Габбард-подібний член (на деякий час нехтуючи обміном і несферичністю), то отримаємо такий функціонал:

$$E = E_{\text{LDA}} - \frac{U}{2}N(N-1) + \frac{U}{2} \sum_{i \neq j} n_i n_j. \quad (2.18)$$

Орбітальні енергії  $\varepsilon_i$  є похідними від (2.18) за орбітальними числами  $n_i$ :

$$\varepsilon_i = \partial E / \partial n_i = E_{\text{LDA}} + U(1/2 - n_i).$$

Ця проста формула дає зсув орбітальної енергії LDA  $-U/2$  для зайнятих орбіталей ( $n_i = 1$ ) і  $+U/2$  – для вільних ( $n_i = 0$ ). Наполовину заповнені орбіталі ( $n_i = 1/2$ ) не зсовуються. Аналогічну формулу можна записати для орбітально залежного потенціалу  $V_i(\mathbf{r}) = \delta E / \delta n_i(\mathbf{r})$ , де варіація береться не за повною густиною заряду  $\rho(\mathbf{r})$ , а за густиною заряду конкретної  $i$ -ої орбіталі  $n_i(\mathbf{r})$ :

$$V_i(\mathbf{r}) = V_{\text{LDA}}(\mathbf{r}) + U(1/2 - n_i). \quad (2.19)$$

Вираз (2.19) відновлює розривну поведінку точного потенціалу ТФГ.

Функціонал (2.18) нехтує обміном і несферичністю кулонівської  $d$ - $d$ -взаємодії. Якщо брати до уваги обмін, то для електронів з однією проекцією спіну  $\sigma$  енергія взаємодії становить  $(U - J)$ , де  $J$  – параметр обміну, а з різними проекціями – все ще  $U$ :

$$E = \frac{U}{2} \sum_{m, m', \sigma} n_{m\sigma} n_{m'-\sigma} + \frac{U - J}{2} \sum_{m', m \neq m', \sigma} n_{m\sigma} n_{m'\sigma}. \quad (2.20)$$

У LDA обмін частково враховується таким чином, що кількість електронів з різними проекціями спіну однакова ( $N_{\uparrow} = N_{\downarrow}$ ,  $N = N_{\uparrow} + N_{\downarrow}$ ). Це призводить до наступного виразу в LDA для кулонівської енергії взаємодій  $d$ - $d$ -електронів як функції загальної кількості  $d$ -електронів  $N$ :  $(U/2)N(N-1) - (J/2)N(N-2)$ .

Нарешті можна врахувати несферичність кулонівської обмінної взаємодії, тобто залежність від того, якими є конкретні орбіталі  $m$  і  $m'$  зайняті, введенням матриць  $U_{mm'}$  та  $J_{mm'}$ :

$$U_{mm'} = \sum_k a_k F^k, \quad (2.21)$$

$$J_{mm'} = \sum_k b_k F^k, \quad (2.22)$$

$$a_k = \frac{4\pi}{2k+1} \sum_{q=-k}^k \langle lm | Y_{kq} | lm \rangle \langle lm' | Y_{kq}^* | lm' \rangle, \quad (2.23)$$

$$b_k = \frac{4\pi}{2k+1} \sum_{q=-k}^k | \langle lm | Y_{kq} | lm' \rangle |^2. \quad (2.24)$$

$F^k$  – інтеграли Слетера та  $\langle lm | Y_{kq} | lm' \rangle$  – інтеграли від добутку трьох сферичних гармонік  $Y_{lm}$ .

Тепер можна записати функціонал повної енергії у вигляді [147]:

$$\begin{aligned} E = E_{\text{LDA}} - \frac{U}{2}N(N-1) + \frac{J}{4}N(N-2) + \\ \frac{1}{2} \sum_{m,m',\sigma} U_{mm'} n_{m\sigma} n_{m'-\sigma} + \\ \frac{1}{2} \sum_{m', m' \neq m, \sigma} (U_{mm'} - J_{mm'}) n_{m\sigma} n_{m'\sigma}. \end{aligned} \quad (2.25)$$

Нехай  $U_{\text{eff}} = U - J/2$ . Похідна від (2.25) за числом заповнення орбіталі  $n_{m\sigma}$  дає вираз для орбітально залежного одноелектронного потенціалу [147]:

$$\begin{aligned} V_{m\sigma}(\mathbf{r}) = V_{\text{LDA}}(\mathbf{r}) + \sum_{m'} (U_{mm'} - U_{\text{eff}}) n_{m-\sigma} + \\ \sum_{m' \neq m} (U_{mm'} - J_{mm'} - U_{\text{eff}}) n_{m\sigma} + U_{\text{eff}} \left( \frac{1}{2} - n_{m\sigma} \right) - \frac{J}{2}. \end{aligned} \quad (2.26)$$

Для обчислення матриць  $U_{mm'}$  і  $J_{mm'}$  необхідно знати інтеграли Слетера  $F^k$  ( $F^0, F^2, F^4$  для  $d$ -електронів). Екрановані кулонівські та обмінні параметри  $U$  та  $J$  можна самоузгоджено обчислити в наближенні суперкомірки як описано в [148]. Параметр Кулона  $U$  може бути ототожненим з інтегралом Слетера  $F^0$ . Якщо усереднити матриці  $U_{mm'}$  і  $(U_{mm'} - J_{mm'})$  за усіма можливими парами  $mm'$ , то

отримаємо  $U$  і  $(U - J)$  як у виразі (2.20). Використовуючи властивості коефіцієнтів Клебша-Гордана, можна довести, що це усереднення дає [147]:

$$U = \frac{1}{(2l+1)^2} \sum_{mm'} U_{mm'} = F^0, \quad (2.27)$$

$$U - J = \frac{1}{2l(2l+1)} \sum_{mm'} (U_{mm'} - J_{mm'}) = F^0 - (F^2 + F^4), \quad (2.28)$$

$$J = (F^2 + F^4)/14. \quad (2.29)$$

Щоб визначити всі три інтеграли Слетера з  $U$  і  $J$ , потрібно знати лише співвідношення  $F^4/F^2$ . У [149]  $F^2$  і  $F^4$  обчислені для всіх  $3d$ -металів. Відношення  $F^4/F^2$  для всіх атомів знаходиться між 0,62 і 0,63. Отже, якщо зафіксувати значення цього співвідношення як 0,625, вираз для інтегралів Слетера є

$$F^2 = \frac{14}{1.625} J, \quad (2.30)$$

$$F^4 = 0.625 F^2. \quad (2.31)$$

Вирази (2.21)–(2.31) визначають так званий метод LDA+ $U$  [132, 147]. Найважливішою властивістю функціоналу LDA+ $U$  є його розривність, і максимальна енергія зайнятої орбіталі як функція кількості електронів збільшується на ціле значення, відсутність чого є основним недоліком LDA порівняно з точним функціоналом густини [143], якщо розглядати ширину заборонених зон.

Метод LDA+ $U$  виявився дуже ефективним і надійним інструментом при розрахунку енергетичної зонної структури систем, де кулонівська взаємодія є досить сильною, щоб викликати локалізацію електронів. Це працює не лише для майже остівних  $4f$ -станів рідкоземельних атомів, де поділ електронних станів на підпростори нескінченно повільних локалізованих орбіталей і нескінченно швидких валентних є справедливим [150], але також і для таких систем, як оксиди перехідних металів, де  $3d$ -стани досить сильно гібридизуються з  $2p$ -станами кисню [132], та  $5f$ -сполуки, де локалізація  $f$ -станів не настільки очевидна, як у  $4f$ -металах [151].

## 2.2 Метод лінійних МТ-орбіталей

Традиційні методи розв'язання рівнянь Кона-Шема (як і будь-яких інших одночастинкових рівнянь) можна розділити на ті, що виражають хвильові функції як лінійні комбінації деяких фіксованих базисних функцій і ті, які використовують зшивку парціальних хвиль. Лінійний метод МТ-орбіталей використовує фіксований набір базисних функцій, так званих МТ-орбіталей (МТО). МТО всюди неперервна і диференційована, а всередині так званої muffin-tin (МТ) сфери побудована з парціальних хвиль та їхніх перших похідних за енергією, обчислених для фіксованого, але довільного значення енергії. За межами сфера МТО – це сферична хвиля з фіксованою енергією та зсувом фази  $\pi/2$ . Якщо лінійні комбінації МТО використовуються у варіаційній процедурі, можна отримати секулярні рівняння методу ЛМТО, записані через матричні елементи одночастинкового гамільтоніана матриці перекриття на МТ-орбіталах. Рівняння дадуть усі власні значення та власні вектори в обраній точці в  $\mathbf{k}$ -просторі за одну матричну діагоналізацію.

**Наближення атомової сфери.** Один із перших методів розрахунку зонної теорії запропонували Вігнер і Зейтц у 1933 році [152]. У цьому методі кристал розбивається на багатогранні комірки Вігнера-Зейтца, усередині яких потенціал вважається сферично симетричним. Це наближення досить добре для щільноупакованих кристалічних структур з 8–12 найближчими сусідами навколо центрального атома. У цьому випадку розв'язок рівняння Шредінгера за довільної енергії  $E$  можна представити парціальними хвилями

$$\Phi_L(\mathbf{r}, E) \equiv i^l u_l(r, E) Y_L(\hat{\mathbf{r}}), \quad (2.32)$$

де індекс  $L$  – це комбінація квантових чисел  $l, m$ ,  $u_l$  – це розв'язок радіального рівняння Шредінгера.

Хвильову функцію валентного електрона в кристалі можна записати у вигляді

$$\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}, E) = \sum_L C_L(\mathbf{k}) \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \theta(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \Phi_L(\mathbf{r} - \mathbf{R}, E). \quad (2.33)$$

Тут  $\mathbf{R}$  – це вектор решітки,  $\theta(\mathbf{r})$  – функція, що дорівнює одиниці всередині комірки, розташованої в початку координат, і нулю поза коміркою.

Якщо за даної  $E$  і хвильового вектора  $\mathbf{k}$  знайти коефіцієнти  $C_L(\mathbf{k})$  так, що  $\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}, E)$  та її похідна є неперервними функціями при переході від однієї комірки Вігнера-Зейтца до іншої, то (2.33) є розв'язком рівняння Шредінгера в кристалі, а  $E$  є власним значенням енергії для хвильового вектора  $\mathbf{k}$ . Очевидно, що ці граничні умови залежать від  $\mathbf{k}$  і кристалічної структури. У наближенні атомової сфери (НАС), коли комірку Вігнера-Зейтца замінено сферою еквівалентного об'єму, це умова зводиться до умови для радіальних логарифмічних похідних  $D_l(E) \equiv Su'_l(S, E)/u_l(S, E)$ , де  $\Omega_0$  та  $S = (3\Omega_0/4\pi)^{1/3}$  – об'єм комірки Вігнера-Зейтца та радіус атомової сфери.

Доведено, що для довільної  $\mathbf{k}$ -точки граничну умову в методі Вігнера-Зейтца майже ніколи не можна задовольнити, тоді як сферична апроксимація  $\mathbf{k}$ -простору є дуже грубою. Через це цей метод майже не використовувався протягом 40 років.

Для подолання цих труднощів у 1937 році Слетер запропонував використовувати МТ-сфери, які дотикаються [153]. У МТ-моделі потенціал усередині сфер сферично симетричний, тоді як в міжвузельній області вважається постійним та дорівнює  $V_c$ . У цій області, яка для щільноупакованих структур займає приблизно 30% об'єму комірки, кінетична енергія електрона дорівнює  $q_0^2 = E - V_c$ .

Пізніше розрахунок зонної структури формулюється в термінах багатократного розсіювання електронної хвилі між МТ-сферами, що приводить до методу Коррінгі-Кона-Ростокера (ККР). Основною складністю рівнянь методу ККР

$$\det|A_{L'L}^{\mathbf{k}}(E) + \delta_{L'L} q_0 \cot \eta_l| = 0, \quad (2.34)$$

записаних тут в термінах фазових зсувів, є залежність структурних констант  $A_{L'L}^{\mathbf{k}}$  від енергії  $E$ . Потенціальна функція ККР

$$q_0 \cot \eta_l = q_0 \frac{n_l(q_0 S) D_l(S, E) - q_0 S n'_l(q_0 S) / n_l(q_0 S)}{j_l(q_0 S) D_l(S, E) - q_0 S j'_l(q_0 S) / j_l(q_0 S)} \quad (2.35)$$

також сильно залежить від  $q_0$ . Однак залежність структурних констант та потенцій-

ної функції від  $q_0$  значною мірою компенсують одна одну, як показано при виведенні параметричного представлення поверхні Фермі перехідних металів [154, 155]. Таким чином, через 40 років після формулювання методу комірок Андерсен запропонував повернутися до НАС, але вже у формалізмі ККР [156]. У НАС об'єм міжвузельної області дорівнює нулю, тому для  $q_0^2$  треба задати лише одну умову, а саме  $q_0^2$  повинна приблизно відповідати кінетичній енергії електрона у всіх зовнішніх відносно атомових сфер областях. Андерсен використав  $q_0^2 = 0$ . Ця умова значно спрощує рівняння ККР:

$$\det|S_{L'L}^k - \delta_{L'L}P_l(E)| = 0, \quad (2.36)$$

де потенціальна функція є

$$P_l(E) = 2(2l + 1) \frac{D_l(E) + l + 1}{D_l(E) - l}, \quad (2.37)$$

структурні константи – це

$$S_{L'L}^k = \sum_{\mathbf{R} \neq 0} e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}} S_{L'L}(\mathbf{R}), \quad (2.38)$$

$$S_{L'L}(\mathbf{R}) = -\frac{8\pi(2l + 2l' - 1)!!}{(2l - 1)!!(2l' - 1)!!} \times \sum_{L''}^{l''=l+l'} C_{LL''L'}(-i)^{l''} \left(\frac{R_S}{S}\right)^{-l''-1} Y_{L''}(\hat{\mathbf{R}}) \quad (2.39)$$

і  $C_{LL''L'}$  – це коефіцієнти Гаунта

$$C_{LL'L''} = \int d\hat{\mathbf{r}} Y_L(\hat{\mathbf{r}}) Y_{L'}^*(\hat{\mathbf{r}}) Y_{L''}(\hat{\mathbf{r}}). \quad (2.40)$$

Рівняння (2.36)–(2.39) важливі, оскільки структурні константи (2.38) не залежать від енергії. Вся інформація про кристалічний потенціал міститься тільки в потенціальній функції, тоді як дані на кристалічну структуру містяться в структурних константах. Очевидно, що таке розділення значно спрощує і прискорює

розрахунки зонної структури. Якщо знехтувати внеском міжатомової області у кінетичну енергію електрона, то похибка власних значень не перевищує кількох відсотків ширини валентної зони. Рівняння (2.36) отримано як ліміт  $q_0 = 0$  з виразу (2.34) і називається рівнянням ККР–НАС. Це вираз також можна отримати шляхом введення МТ-орбіталей.

**МТ-орбіталі.** Теорія, викладена нижче, стосується *ізолюваної* атомової сфери. Припустимо, що всередині цієї сфери потенціал сферично симетричний, а поза ним  $q_0^2 = E - V_c = 0$ . Усередині атомової сфери хвильова функція електрона задовольняє рівняння Шредінгера і дозволяє відокремити змінні. Поза сферою хвильова функція задовольняє рівнянню Лапласа  $\nabla^2 \Psi = 0$ . У загальному випадку радіальна частина його розв'язку  $\Phi_l(r) = a_l r^l + b_l r^{-l-1}$ . Коефіцієнти  $a_l$  і  $b_l$  визначаються з умови неперервності та диференційованості хвильової функції на поверхні сфери. Таким чином, радіальна хвильова функція є

$$\Phi_l(r, E) = \begin{cases} u_l(r, E), & r \leq S, \\ \left[ \frac{D_l + l + 1}{2l + 1} \left(\frac{r}{S}\right)^l + \frac{l - D_l}{2l + 1} \left(\frac{r}{S}\right)^{-l-1} \right] u_l(S, E), & r > S, \end{cases}$$

де  $u_l(r, E)$  – нормалізований розв'язок радіального рівняння Шредінгера в атомовій сфері радіуса  $S$ .

Ці функції не використовуються як базисні, оскільки розв'язок для  $r > S$  містить хвилю, що розходиться. Тому треба записати нові функції

$$\bar{\Phi}_l(r, D) = \begin{cases} \Phi_l(r, D) - \frac{D + l + 1}{2l + 1} \frac{\Phi_l(S, D)}{\Phi_l(S, l)} \Phi_l(r, l), & r \leq S, \\ \frac{l - D}{2l + 1} \left(\frac{r}{S}\right)^{-l-1} \Phi_l(S, D), & r > S. \end{cases} \quad (2.41)$$

Цей вираз отримано з  $\Phi_l(r, E)$  шляхом віднімання хвилі  $(D + l + 1)(r/S)^l / (2l + 1)$ , яка розходиться. Крім того, для  $r \leq S$ , замість  $(r/S)^l$  використовується функція  $\Phi_l(r, l) / \Phi_l(S, l)$  і змінна  $E$  замінюється логарифмічною похідною  $D$  для відповідної енергії  $E$ . Це завжди можна зробити, якщо відома кількість вузлів хвильової функції. Функція (2.41) поки що не є розв'язком рівняння Шредінгера всередині



атомової сфери, проте вона є неперервною і диференційованою в усьому просторі і спадає поза сферою. Тому можна скористатися нею і побудувати базисну функцію  $\bar{\Phi}_L(\mathbf{r}, D) = i^l Y_L(\hat{\mathbf{r}}) \bar{\Phi}_l(r, D)$ .

Тепер можна сформулювати *кристал*, оточивши кожний атом сферою, еквівалентною комірці Вігнера-Зейтца, тобто використати НАС. Далі розглядається *один* атом на елементарну комірку. При виведенні базисної функції необхідно включити всі хвости функцій, що роблять свій внесок у центральну сферу і надходять з вузлів  $\mathbf{R}$  відносно центральної сфери.

Блохівська сума є

$$\chi_L^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}, D) = \sum_{\mathbf{R} \neq 0} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \bar{\Phi}_L(\mathbf{r} - \mathbf{R}, D). \quad (2.42)$$

Хвіст, що приходить з вузла  $\mathbf{R}$ , записується як

$$\bar{\Phi}_L(\mathbf{r} - \mathbf{R}, D) = i^l Y_L(\widehat{\mathbf{r} - \mathbf{R}}) \left| \frac{\mathbf{r} - \mathbf{R}}{S} \right|^{-l-1} \frac{l-D}{2l+1} \Phi_l(S, D). \quad (2.43)$$

Розкладемо цю функцію через кутовий момент відносно центру за допомогою теореми адитивності [157]:

$$i^l Y_L(\widehat{\mathbf{r} - \mathbf{R}}) \left| \frac{\mathbf{r} - \mathbf{R}}{S} \right|^{-l-1} = 4\pi \sum_{L''L'}^{l''=l+l'} C_{LL''L'} \frac{(2l''-1)!!}{(2l-1)!!(2l'+1)!!} \times \\ (-i)^{l''} (R/S)^{-l''-1} Y_{L''}^*(\hat{\mathbf{R}}) \times i^{l'} (r/S)^{l'} Y_{L'}(\hat{\mathbf{r}}). \quad (2.44)$$

Щоб функція була неперервною та диференційованою на поверхні сфери, треба виконати приєднання, тобто використовувати  $\Phi_{l'}(r, l')/\Phi_{l'}(S, l')$  замість  $(r/S)^{l'}$  у (2.44). Нарешті, базисні функції можна записати як

$$\chi_L^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}, D) = \begin{cases} \Phi_L(\mathbf{r}, D) - \Phi_l(S, D) \frac{l-D}{2l+1} \sum_{L'} [S_{L'L}^{\mathbf{k}} - \\ \frac{l+1+D}{l-D} 2(2l+1) \delta_{L'L}] \times \Phi_{L'}(\mathbf{r}, l') \frac{1}{\Phi_{l'}(S, l') 2(2l'+1)}, & r \leq S, \\ \Phi_l(S, D) \frac{l-D}{2l+1} \left[ i^l Y_L(\mathbf{r}) \left( \frac{r}{S} \right)^{-l-1} + \sum_{L'} S_{L'L}^{\mathbf{k}} \right. \\ \left. \times i^{l'} Y_{L'}(\hat{\mathbf{r}}) \left( \frac{r}{S} \right)^{l'} \frac{1}{2(2l'+1)} \right], & r > S, \end{cases} \quad (2.45)$$

де  $S_{L'L}^{\mathbf{k}}$  визначено в (2.38). Це – МТ-орбіталі. Отримані функції можна використувати як базисні, наприклад, у варіаційній процедурі Рітца.

Зверніть увагу, що для того, щоб лінійна комбінація МТО

$$\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}, E) = \sum_L C_L(\mathbf{k}) \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \chi_L(\mathbf{k}, \mathbf{r} - \mathbf{R}, D_l(E)) \quad (2.46)$$

була розв'язком рівняння Шредінгера для всього кристала, вона має бути еквівалентною (2.33). Іншими словами, всередині центральної сфери (отже, всередині будь-якої іншої сфери), сума хвостів, що виходять з усіх інших атомових вузлів, знищується нефізичними членами центральної МТО, пропорційними  $i^l r^l Y_L(\hat{\mathbf{r}})$ , тобто в (2.45) другий член для  $r \leq S$  має дорівнювати нулю. Ця умова призводить до системи лінійних однорідних рівнянь

$$\sum_L [S_{L'L}^{\mathbf{k}} - \delta_{L'L} P_l(E)] \Phi_l(S, D_l) C_L(\mathbf{k}) = 0, \quad (2.47)$$

причому потенційну функцію та структурні константи визначено в (2.37)–(2.38).

Задача розрахунку зонної структури зводиться до визначення власних значень і власних векторів для ізольованої атомової сфери зі сферично симетричним потенціалом з граничними умовами, що залежать від  $\mathbf{k}$  та накладаються оточенням. Розміри атомів і кристалічний потенціал містяться в логарифмічних похідних  $D_l(E)$ , а кристалічна структура – у структурних константах  $S_{L'L}^{\mathbf{k}}$ , які не залежать від енергії та від постійної ґратки.

**Релятивістський ККР–НАС.** Релятивістське рівняння ККР–НАС отримується так само, як і в нерелятивістському випадку. Для ізольованої атомової сфери всередині потенціал сферично симетричний, і поза нею кінетична енергія електрона  $q_0^2 = E - V_c = 0$ . Тепер, однак, рівняння Шредінгера замінено на рівняння Дірака

$$[c\boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{p} + \beta c^2/2 + V(\mathbf{r})] \Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}, E) = (c^2/2 + E) \Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}, E), \quad (2.48)$$

де  $c$  – швидкість світла (в атомових одиницях  $c = 2/\alpha = 274,0746$ ),  $\mathbf{p} = -i\nabla -$

оператор імпульсу,  $\alpha$  – чотиривимірна матриця Дірака

$$\alpha = \begin{pmatrix} 0 & \sigma \\ \sigma & 0 \end{pmatrix},$$

$\sigma$  позначає набір матриць Паулі

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix},$$

і  $\beta$ -матриця – це

$$\beta = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}.$$

Розв'язком рівняння Дірака зі сферично симетричним потенціалом є

$$\Phi_K(\mathbf{r}, E) = i^l \Phi_\kappa(r, E) Z_K(\hat{\mathbf{r}}), \quad (2.49)$$

де, як зазвичай,  $K = (\kappa, \mu)$ ,  $\kappa$  – релятивістське квантове число,  $\Phi_\kappa(r, E)$  – матриця радіальних розв'язків,

$$\Phi_\kappa(r, E) = \begin{pmatrix} g_\kappa(r, E) \\ i f_\kappa(r, E) \end{pmatrix}, \quad (2.50)$$

$Z_K(\hat{\mathbf{r}})$  – матриця спін-кутових функцій

$$Z_K(\hat{\mathbf{r}}) = \begin{pmatrix} \chi_\kappa^\mu(\hat{\mathbf{r}}) & 0 \\ 0 & \chi_{-\kappa}^\mu(\hat{\mathbf{r}}) \end{pmatrix}, \quad (2.51)$$

$$\chi_\kappa^\mu(\hat{\mathbf{r}}) = \sum_{m=\pm 1/2} C_{l,\mu-m,1/2,m}^{j\mu} Y_{l,\mu-m}(\hat{\mathbf{r}}) \chi(m), \quad (2.52)$$

$C_{l,\mu-m,1/2,m}^{j\mu}$  – коефіцієнти Клебша-Гордана,  $Y_{lm}(\hat{\mathbf{r}})$  – сферичні гармоніки,  $j$  – власне значення оператора повного кутового моменту  $j = l \pm 1/2$ ,

$$\chi\left(\frac{1}{2}\right) = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \chi\left(-\frac{1}{2}\right) = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$$

є спінорами Паулі. Спін-кутові функції ортогональні і нормуються згідно

$$\int d^2\hat{\mathbf{r}} Z_{K'}^\dagger(\hat{\mathbf{r}}) Z_K(\hat{\mathbf{r}}) = I\delta_{K'K}. \quad (2.53)$$

Радіальні хвильові функції нормовано у сфері радіуса  $S$ :

$$\langle \Phi_\kappa(r, E) | \Phi_\kappa(r, E) \rangle = \int_0^S dr r^2 (g_\kappa^2(r, E) + f_\kappa^2(r, E)) = 1. \quad (2.54)$$

Релятивістський аналог логарифмічної похідної для радіальної хвильової функції  $\Phi_\kappa(r, E)$  має вигляд

$$D_\kappa(E) = S \frac{c f_\kappa(S, E)}{g_\kappa(S, E)} - \kappa - 1. \quad (2.55)$$

Припустимо, що  $E = V_c = 0$  в області за межами атомової сфери. У ній радіальні рівняння Дірака для вільних електронів

$$\begin{aligned} \left( \frac{d}{dr} + \frac{1-\kappa}{r} \right) \tilde{f}_\kappa(r) &= 0, \\ \left( \frac{d}{dr} + \frac{1+\kappa}{r} \right) \tilde{g}_\kappa(r) - c \tilde{f}_\kappa(r) &= 0 \end{aligned} \quad (2.56)$$

мають розв'язки [158]

$$\tilde{\Phi}_\kappa(r, D) = \begin{pmatrix} g_\kappa(D, r) \\ i f_\kappa(D, r) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} (r/S)^\kappa \\ i(2\kappa+1)/cS (r/S)^{\kappa-1} \end{pmatrix}, \quad D = \kappa, \quad (2.57)$$

$$\tilde{\Phi}_\kappa(r, D) = \begin{pmatrix} g_\kappa(D, r) \\ i f_\kappa(D, r) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} (r/S)^{-\kappa-1} \\ 0 \end{pmatrix}, \quad D = -\kappa - 1, \quad (2.58)$$

$$\tilde{\Phi}_K(\mathbf{r}, D) = i^l \tilde{\Phi}_\kappa(r, D) Z_K(\hat{\mathbf{r}}). \quad (2.59)$$

Загальновживані вирази для сингулярних і регулярних у початку координат розв'язків (2.57)–(2.58) мають вигляд відповідно

$$\tilde{\Phi}_K(\mathbf{r}, -l-1) = i^l Z_K(\hat{\mathbf{r}}) \begin{pmatrix} (r/S)^{-l-1} \\ i(-l-1+\kappa+1)/cS (r/S)^{-l-2} \end{pmatrix}, \quad (2.60)$$

$$\tilde{\Phi}_K(\mathbf{r}, l) = i^l Z_K(\hat{\mathbf{r}}) \begin{pmatrix} (r/S)^l \\ i(1+\kappa+1)/cS (r/S)^{l-1} \end{pmatrix}. \quad (2.61)$$

Таким чином, в області поза сферою, розв'язком рівняння Дірака, яке неперервно зшивається на поверхні з розв'язком усередині сфери, буде

$$\Phi_K(\mathbf{r}, D) = i^l Z_K(\hat{\mathbf{r}}) \begin{cases} \begin{pmatrix} g_\kappa(r, D) \\ i f_\kappa(r, D) \end{pmatrix}, & r \leq S, \\ g_\kappa(S, D) \left( \frac{D+l+1}{2l+1} \tilde{\Phi}_\kappa(r, l) + \frac{l-D}{2l+1} \tilde{\Phi}_\kappa(r, -l-1) \right), & r > S. \end{cases} \quad (2.62)$$

Як і в (2.41), пишемо нові функції шляхом віднімання хвилі, що розходиться, від розв'язку рівняння Дірака всередині та поза сферою

$$\bar{\Phi}_K(\mathbf{r}, D) = i^l Z_K(\hat{\mathbf{r}}) \begin{cases} \Phi_\kappa(r, D) - \frac{D+l+1}{2l+1} \frac{g_\kappa(S, D)}{g_\kappa(S, l)} \tilde{\Phi}_\kappa(r, l), & r \leq S, \\ \frac{l-D}{2l+1} \tilde{\Phi}_\kappa(r, -l-1) g_\kappa(S, D), & r > S, \end{cases} \quad (2.63)$$

використовуємо ці функції для того, щоб записати блохівську суму

$$\chi_K^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}, D) = \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}} \bar{\Phi}_K(\mathbf{r} - \mathbf{R}, D) \quad (2.64)$$

і розкладаємо хвіст функції, що приходить з вузла з центром в  $\mathbf{R}$ . Для цього скористаємося узагальненою теоремою адитивності

$$i^l \tilde{\Phi}_\kappa(|\mathbf{r} - \mathbf{R}|, -l-1) Z_K(\hat{\mathbf{r}}) = \sum_{K'} i^{l'} \tilde{\Phi}_{\kappa'}(r, l') Z_{K'}(\hat{\mathbf{r}}) \frac{S_{K'K}(\mathbf{R})}{-2(2l'+1)}, \quad (2.65)$$

де

$$\begin{aligned}
S_{K'K}(\mathbf{R}) &= \sum_{LL'L''}^{l''=l+l'} \left(-\frac{1}{2}\right) \frac{4\pi(2l''-1)!!}{(2l-1)!!(2l'-1)!!} C_{l',\mu'-m,1/2,m}^{j'\mu'} \\
&\times C_{L''L'L}(-i)^{l''} (R/S)^{-l''-1} Y_{L''}^*(\hat{\mathbf{R}}) C_{l,\mu-m,1/2,m}^{j\mu}, \quad (2.66)
\end{aligned}$$

$C_{L''L'L}$  – коефіцієнти Гаунта.

Як і у нерелятивістському випадку, виконуємо приєднання, щоб отримати вирази для точної релятивістської МТО (РМТО) усередині центральної сфери (тобто всередині будь-якої іншої сфери):

$$\begin{aligned}
\chi_K^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}, D) &= i^l \Phi_\kappa(r, D) Z_K(\hat{\mathbf{r}}) - \frac{D-l}{2l+1} g_\kappa(S, D) \\
&\times \sum_{K'} i^{l'} \Phi_{\kappa'}(r, l') Z_{K'}(\hat{\mathbf{r}}) \frac{1}{g_\kappa(S, l')} \left(-\frac{1}{2(2l'+1)}\right) \\
&\times \left(S_{K'K}^{\mathbf{k}} - \delta_{K'K} \frac{D+l+1}{D-l} 2(2l+1)\right). \quad (2.67)
\end{aligned}$$

Тут

$$S_{K'K}^{\mathbf{k}} = \sum_{\mathbf{R} \neq 0} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} S_{K'K}(\mathbf{R}), \quad (2.68)$$

$$S_{K'K}^{\mathbf{k}} = \sum_{m=\pm 1/2} C_{l',\mu'-m,1/2,m}^{j'\mu'} S_{l',\mu'-m,l,\mu-m}^{\mathbf{k}} C_{l,\mu-m,1/2,m}^{j\mu}, \quad (2.69)$$

$S_{L'L}^{\mathbf{k}}$  – структурні константи нерелятивістського ККР–НАС методу. Для того, щоб лінійна комбінація МТ-орбіталей (2.67) задовольняла рівняння Дірака у всьому просторі, потрібно, щоб усередині центральної сфери сума хвостів, що надходять з усіх інших позицій, взаємно компенсувалася з нефізичним членом центральної МТО. Ця умова призводить до системи лінійних однорідних рівнянь

$$\sum_{K'} \left( S_{K'K}^{\mathbf{k}} - \delta_{K'K} 2(2l+1) \frac{D_\kappa(E) + l + 1}{D_\kappa(E) - l} \right) g_\kappa(S, D_\kappa) C_K(\mathbf{k}) = 0, \quad (2.70)$$

де енергія  $E$  може набувати лише тих значень, для яких секулярний визначник дорівнює нулю:

$$\det \left| S_{K'K}^k - \delta_{K'K} 2(2l+1) \frac{D_\kappa(E) + l + 1}{D_\kappa(E) - l} \right| = 0. \quad (2.71)$$

Як і в нерелятивістському випадку, релятивістський метод ККР–НАС містить усі дані про кристалічний потенціал в  $P_\kappa(E)$ , тоді як дані про кристалічну структуру містяться в структурних константах, які не залежать від енергії. Релятивістські структурні константи можна обчислити з нерелятивістських за допомогою (2.69).

**Метод ЛМТО.** Можна використати МТО (2.45) або аналоги (2.67) як пробні функції в варіаційній процедурі Рітца для знаходження лінійної комбінації МТО:

$$\det | \langle \chi_{L'}^k(\mathbf{r} - \mathbf{R}'_I) | \mathbf{H} - E | \chi_L^k(\mathbf{r} - \mathbf{R}'_I) \rangle | = 0. \quad (2.72)$$

Цей спосіб такий само трудомісткий, як і метод ККР, та дозволяє використовувати не-МТ кристалічні потенціали і часто дає кращу збіжність, ніж ККР. Однак, оскільки МТО неявно залежать від енергії, обчислювальні зусилля цього методу стають порівняними з ППХ і ККР. Ситуація значно спрощується, якщо використовувати МТ-орбіталі, які не залежать від енергії, як зроблено в [159].

**Базисні функції.** Представимо базисну радіальну хвильову функцію у вигляді розвинення у ряд Тейлора біля довільної точки  $E_\nu$  і обмежимося лінійним членом

$$\Phi(r, D) = \Phi_\nu(r) + \omega(D) \dot{\Phi}_\nu(r), \quad (2.73)$$

де  $\Phi_\nu(r) \equiv u_l(r, E_\nu)$ ,  $\dot{\Phi}_\nu(r) \equiv \partial u_l(r, E) / \partial E|_{E=E_\nu}$ .

Функції  $\Phi_\nu(r)$  нормовані на одиницю в сфері радіуса  $S$ . Коефіцієнт  $\omega(D)$ , як і  $\Phi(r, D)$ , залежить від логарифмічної похідної, яка обирається відповідно до вимоги, щоб  $\Phi(r, D)$  мала логарифмічну похідну на сфері, що дорівнює

$$\omega(D) = -\frac{\Phi_\nu}{\dot{\Phi}_\nu} \frac{D - D_\nu}{D - D_\nu}. \quad (2.74)$$

Тут

$$D_\nu = S \Phi'_\nu(S) / \Phi_\nu(S), \quad (2.75)$$

$$D_{\dot{\nu}} = S\dot{\Phi}'_{\nu}(S)/\dot{\Phi}_{\nu}(S). \quad (2.76)$$

Амплітуда функції (2.73) на поверхні сфери  $\Phi(S, D)$  визначається як

$$\Phi(D) \equiv \Phi(S, D) = \Phi_{\nu} \frac{D_{\nu} - D_{\dot{\nu}}}{D - D_{\dot{\nu}}}. \quad (2.77)$$

У наборі базисних функцій  $\Phi_L(\mathbf{r}, D) = i^l \Phi_l(D, r) Y_L(\hat{\mathbf{r}})$  елементи гамільтонової матриці та матриці перекриття всередині сфери, очевидно, мають вигляд

$$\langle \Phi_{L'}(D') | \mathbf{H} - E_{\nu} | \Phi_L(D) \rangle = \delta_{L'L} \omega_l(D), \quad (2.78)$$

$$\langle \Phi_{L'}(D') | \Phi_L(D) \rangle = \delta_{L'L} (1 + \langle \dot{\Phi}_{\nu l}^2 \rangle \omega_l(D') \omega_l(D)). \quad (2.79)$$

Нижче використовуються позначення  $\Phi_{\nu} \equiv \Phi_{\nu}(S)$ ,  $\dot{\Phi}_{\nu} \equiv \dot{\Phi}_{\nu}(S)$ .

Наведені вище співвідношення виконано для ізольованої сфери. Якщо ж мати справу з кристалами, вплив кожної зі сфер на енергетичний спектр буде визначатися комбінацією потенційних параметрів, таких як  $D_{\nu}$ ,  $S\Phi_{\nu}^2$ ,  $S\Phi_{\nu}\dot{\Phi}_{\nu}$  і  $\langle \dot{\Phi}_{\nu}^2 \rangle$ .

Однак, перші три параметри значною мірою залежать від вибору  $E_{\nu}$ . Тому на практиці зручніше використовувати  $\omega(D_1)$ ,  $S\Phi^2(D_1)$  і  $\Phi(D_1)/\Phi(D_2)$ , де  $D_1 = -l - 1$ ,  $D_2 = l$ . Власне перехід від першого набору параметрів до другого з такими  $D_1$  і  $D_2$  означає, що треба використовувати січну за енергією, а не дотичну. Це може призвести до різних результатів, але в більшості випадків відмінності незначні. Видається, що друга комбінація параметрів легша у використанні, див. (2.89). У цьому випадку (2.73), (2.74) і (2.76) набувають відповідно таких форм:

$$\Phi_l(r, D) = \frac{\omega_l(D) - \omega_l(-l - 1)}{\omega_l(l) - \omega_l(-l - 1)} \Phi_l(r, l) + \frac{\omega_l(D) - \omega_l(l)}{\omega_l(-l - 1) - \omega_l(l)} \Phi_l(r, -l - 1), \quad (2.80)$$

$$\frac{\omega_l(D) - \omega_l(-l - 1)}{\omega_l(D) - \omega_l(l)} = \frac{\Phi_l(S, -l - 1)}{\Phi_l(S, l)} \frac{D + l + 1}{D - l}, \quad (2.81)$$

$$\Phi_l(S, D) = \frac{(2l + 1)\Phi_l(S, -l - 1)\Phi_l(S, l)}{(D + l + 1)\Phi_l(S, -l - 1) - (D - l)\Phi_l(S, l)}. \quad (2.82)$$



Також можна показати, що виконуються співвідношення

$$\frac{\omega_l(D) - \omega_l(-l-1)}{\omega_l(l) - \omega_l(-l-1)} = \frac{D+l+1}{2l+1} \frac{\Phi_l(S, D)}{\Phi_l(S, l)}, \quad (2.83)$$

$$\frac{\omega_l(l) - \omega_l(D)}{\omega_l(l) - \omega_l(-l-1)} = \frac{l-D}{2l+1} \frac{\Phi_l(S, D)}{\Phi_l(S, -l-1)}. \quad (2.84)$$

Тоді у наближенні Андерсена, МТО (2.45) можна записати як

$$\chi_L^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}, D) \simeq \frac{\omega_l(l) - \omega_l(D)}{\omega_l(l) - \omega_l(-l-1)} \chi_L^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \alpha_l(D) \chi_L^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad (2.85)$$

де МТО  $\chi_L^{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  не залежить від енергії:

$$\chi_L^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \Phi_L(\mathbf{r}, -l-1) - \Phi_l(S, -l-1) \sum_{L'} S_{L'L}^{\mathbf{k}} \frac{\Phi_{L'}(\mathbf{r}, l')}{2(2l'+1)\Phi_{l'}(S, l')}, \quad (2.86)$$

$S_{L'L}^{\mathbf{k}}$  – структурні константи (2.38) з [159]  $S_{L'L}^{\mathbf{k}} = g_{L'L} \Sigma_{\lambda\mu}^{\mathbf{k}}$ , де  $\lambda = l' + l$ ,  $\mu = m' - m$ ,

$$g_{L'L} = 2(-1)^{m+1} \left( \frac{(2l'+1)(2l+1)(\lambda+\mu)!(\lambda-\mu)!}{(2\lambda+1)(l'+m')!(l'-m')!(l+m)!(l-m)!} \right)^{1/2},$$

$$\Sigma_{\lambda\mu}^{\mathbf{k}} = \sum_{\mathbf{R} \neq 0} e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}} \left( \frac{S}{R} \right)^{\lambda+1} \sqrt{4\pi} [i^\lambda Y_{\lambda\mu}(\hat{\mathbf{R}})]^*.$$

У (2.86) другий член є сумою хвостів від усіх інших вузлів кристала.

Представлення МТО у вигляді добутку  $\alpha_l(D)$  і орбіталі, що не залежить від енергії, дуже зручне, оскільки дозволяє використовувати  $\chi_L^{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  замість  $\chi_L^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}, D)$ . Можна показати, що це не призводить до зміни власних значень енергії, а впливає лише на нормалізацію хвильових функцій.

**Гамільтоніан і матриця перекриття.** Більш загальний вираз одноцентрового розвинення (2.86) можна записати у вигляді

$$\chi_L^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}, D_{l_2}) = \Phi_L(\mathbf{r}, D_{l_2}) - \sum_{L'} \frac{\Phi_{L'}(\mathbf{r}, l')}{\omega_{l'}(D_{l_2}) - \omega_{l'}(l')} T_{L'L}^{\mathbf{k}}. \quad (2.87)$$

Тут  $D_{l_2} \neq l$  – довільна логарифмічна похідна,  $T_{L'L}^{\mathbf{k}}$  – це матриця

$$T_{L'L}^{\mathbf{k}} = \sqrt{\frac{S}{2}} \Phi_{l'}(S, D_{l'_2}) \left\{ -2(2l+1) \frac{D_{l_2} + l + 1}{D_{l_2} - 1} + S_{L'L}^{\mathbf{k}} \right\} \sqrt{\frac{S}{2}} \Phi_l(S, D_{l_2}). \quad (2.88)$$

Зазвичай у практичних розрахунках використовується значення  $D_{l_2} = -l - 1$ .  
У цьому випадку матриця (2.88) спрощується до

$$T_{L'L}^{\mathbf{k}} = \sqrt{\frac{S}{2}} \Phi_{l'}(S, -l' - 1) S_{L'L}^{\mathbf{k}} \sqrt{\frac{S}{2}} \Phi_l(S, -l - 1), \quad (2.89)$$

а гамільтоніан і матриця перекриття набувають вигляду

$$H_{L'L}^{\mathbf{k}} = \langle \chi_{L'}^{\mathbf{k}} | \mathbf{H} | \chi_L^{\mathbf{k}} \rangle = H_{l'}^{(1)} \delta_{L'L} + \sqrt{\frac{S}{2}} \Phi_{l'}(S, -l' - 1) [-(H_{l'}^{(2)} + H_l^{(2)}) S_{L'L}^{\mathbf{k}} + \sum_{L''} S_{L'L''}^{\mathbf{k}} H_{L''}^{(3)} S_{L''L}^{\mathbf{k}}] \sqrt{\frac{S}{2}} \Phi_l(S, -l - 1), \quad (2.90)$$

$$O_{L'L}^{\mathbf{k}} = \langle \chi_{L'}^{\mathbf{k}} | \chi_L^{\mathbf{k}} \rangle = O_{l'}^{(1)} \delta_{L'L} + \sqrt{\frac{S}{2}} \Phi_{l'}(S, -l' - 1) [-(O_{l'}^{(2)} + O_l^{(2)}) S_{L'L}^{\mathbf{k}} + \sum_{L''} S_{L'L''}^{\mathbf{k}} O_{l''}^{(3)} S_{L''L}^{\mathbf{k}}] \sqrt{\frac{S}{2}} \Phi_l(S, -l - 1), \quad (2.91)$$

де

$$\begin{aligned} O_l^{(1)} &= 1 + \langle \dot{\Phi}_{\nu l}^2 \rangle \omega_l^2(-l - 1), \\ O_l^{(2)} &= \frac{1 + \langle \dot{\Phi}_{\nu l}^2 \rangle \omega_l(-l - 1) \omega_l(l)}{\omega_l(-l - 1) - \omega_l(l)}, \\ O_l^{(3)} &= \frac{1 + \langle \dot{\Phi}_{\nu l}^2 \rangle \omega_l^2(l)}{2S[(2l+1)\Phi_l(S, l)]^2}, \\ H_l^{(1)} &= \omega_l(-l - 1) + E_{\nu l} O_l^{(1)}, \\ H_l^{(2)} &= \frac{1}{2} + \frac{\omega_l(l)}{\omega_l(-l - 1) - \omega_l(l)} + E_{\nu l} O_l^{(2)}, \\ H_l^{(3)} &= \frac{\omega_l(l)}{2S[(2l+1)\Phi_l(S, l)]^2} + E_{\nu l} O_l^{(3)}. \end{aligned} \quad (2.92)$$

У цих виразах доданки без  $S_{L'L}^{\mathbf{k}}$  та лінійні або білінійні за  $S_{L'L}^{\mathbf{k}}$  в (2.90)–(2.91) можна розглядати як одно-, дво- та трицентрові інтеграли відповідно. Рівняння (2.90)–(2.91) є основними для методу ЛМТО в наближенні атомової сфери

(ЛМТО–НАС). Насправді це схоже на метод лінійної комбінації атомових орбіталей. Проте в останньому значні труднощі виникають при розрахунках багатоцентрових інтегралів. У методі ЛМТО–НАС, коли базисні функції, тобто МТО, що не залежать від енергії, вибрані правильно (а їх легко розвинути навколо будь-якого вузла), ці інтеграли легко обчислюються через відповідні матриці.

**Метод ЛМТО.** Тепер, якщо відмовитися від НАС та використати замість нього дотичні сфери, як в ППХ і ККР, прийдемо до методу ЛМТО.

Необхідно розділити весь простір на області: де потенціал усередині МТ-сфер радіуса  $S$ , що дотикаються, є сферично симетричним (область I), тоді як кінетична енергія електрона,  $q_0^2 = E - V_c = 0$  поза сферами (область II). У цьому випадку гамільтоніан і матриця перекриття є

$$H_{L'L}^{\mathbf{k}} = \langle \chi_{L'}^{\mathbf{k}} | \mathbf{H} | \chi_L^{\mathbf{k}} \rangle - V_c \langle \tilde{\chi}_{L'}^{\mathbf{k}} | \tilde{\chi}_L^{\mathbf{k}} \rangle + V_c \{ \tilde{\chi}_{L'}^{\mathbf{k}} | \tilde{\chi}_L^{\mathbf{k}} \}, \quad (2.93)$$

$$O_{L'L}^{\mathbf{k}} = \langle \chi_{L'}^{\mathbf{k}} | \chi_L^{\mathbf{k}} \rangle - \langle \tilde{\chi}_{L'}^{\mathbf{k}} | \tilde{\chi}_L^{\mathbf{k}} \rangle + \{ \tilde{\chi}_{L'}^{\mathbf{k}} | \tilde{\chi}_L^{\mathbf{k}} \}, \quad (2.94)$$

де  $\langle \dots \rangle$  означає інтеграл за областю I, а  $\{ \dots \}$  – за всією коміркою об'єму  $\Omega_0$ .  $\tilde{\chi}_L^{\mathbf{k}}$  – це МТ-орбіталь для вільних електронів, визначена в усьому просторі.

Точну МТО, яка не залежить від енергії, для обох областей наведено (2.45). У наближенні Андерсена це можна представити як у (2.85). Таким чином, МТО, що не залежить від енергії, має вигляд

$$\chi_L^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}, -l-1) = \begin{cases} \Phi_L(\mathbf{r}, -l-1) - \Phi_l(S, -l-1) \\ \times \sum_{L'} S_{L'L}^{\mathbf{k}} \Phi_{L'}(\mathbf{r}, l') \frac{1}{2(2l'+1)\Phi_l(S, l')}, & r \leq S, \\ i^l Y_L(\hat{\mathbf{r}}) \Phi_l(S, -l-1) \left(\frac{r}{S}\right)^{-l-1} \\ - \Phi_l(S, -l-1) \sum_{L'} S_{L'L}^{\mathbf{k}} \frac{i^l Y_{L'}(\hat{\mathbf{r}})}{2(2l'+1)} \left(\frac{r}{S}\right)^{l'}, & r > S. \end{cases} \quad (2.95)$$

Виведемо аналогічну функцію для вільних електронів за умови, коли  $E = V_c$  в усьому просторі. Ця функція має вигляд (2.95), де замість  $\Phi_L$  і  $\Phi_l$  взяті відповідні функції для вільних електронів  $\tilde{\Phi}_L$  і  $\tilde{\Phi}_l$ . Звичайно, функція  $\tilde{\chi}_L^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}, -l-1)$  має дорівнювати  $\chi_L^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}, -l-1)$  в області II. Щоб задовольнити це, потрібно помножити

$\tilde{\chi}_L^{\mathbf{k}}$  на  $\Phi_l(S, -l-1)/\tilde{\Phi}_l(S, -l-1)$  в обох областях. Тепер базисні функції будуть

$$\tilde{\chi}_L^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}, -l-1) = \begin{cases} \tilde{\Phi}_l(\mathbf{r}, -l-1) \frac{\Phi_l(S, -l-1)}{\tilde{\Phi}_l(S, -l-1)} - \Phi_l(S, -l-1) \\ \times \sum_{L'} S_{L'L}^{\mathbf{k}} \tilde{\Phi}_{L'}(\mathbf{r}, l') \frac{1}{2(2l'+1) \tilde{\Phi}_l(S, l')}, & r \leq S, \\ i^l Y_L(\hat{\mathbf{r}}) \Phi_l(S, -l-1) \left(\frac{r}{S}\right)^{-l-1} - \Phi_l(S, -l-1) \\ \times \sum_{L'} S_{L'L}^{\mathbf{k}} i^{l'} Y_{L'}(\hat{\mathbf{r}}) \frac{1}{2(2l'+1)} \left(\frac{r}{S}\right)^{l'}, & r > S. \end{cases} \quad (2.96)$$

Метод ЛМТО–НАС використовує наближення (2.73), а значення  $D = -l-1$  використовується для спрощення матричних елементів. Подібне наближення також використовується і для вільних електронів:

$$\tilde{\Phi}_l(r, -l-1) = \tilde{\Phi}_{l\nu}(r) + \tilde{\omega}_l(-l-1) \dot{\tilde{\Phi}}_{l\nu}(r). \quad (2.97)$$

Щоб отримати хвильову функцію у формі  $\left(\frac{r}{S}\right)^l \left[1 + \left(\frac{r}{S}\right)^2 a_1 + \dots\right]$ , можна записати радіальне рівняння Шредінгера і замінити  $(V - E)$  на нескінченно мале  $-\varepsilon$ . У результаті отримуємо

$$\tilde{\Phi}_l(r, \varepsilon) = \sqrt{\frac{2l+3}{S^3}} \left[1 + \frac{\varepsilon S^2}{2(2l+5)}\right] \left(\frac{r}{S}\right)^l \left[1 - \frac{\varepsilon S^2}{2(2l+3)} \left(\frac{r}{S}\right)^2\right], \quad (2.98)$$

$$\tilde{\Phi}_{l\nu}(r) = \sqrt{\frac{2l+3}{S^3}} \left(\frac{r}{S}\right)^l, \quad \tilde{\Phi}_l(S, -l-1) = \sqrt{\frac{2l+3}{S^3}} \frac{2l+5}{2(2l+3)}. \quad (2.99)$$

$$\dot{\tilde{\Phi}}_{l\nu}(r) = \sqrt{\frac{2l+3}{S^3}} \left(\frac{r}{S}\right)^l \left[\frac{S^2}{2(2l+5)} - \frac{S^2}{2(2l+3)} \left(\frac{r}{S}\right)^2\right]. \quad (2.100)$$

Використовуючи представлення зворотної ґратки, можна записати

$$\tilde{\chi}_L^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}, -l-1) = \Phi_l(S, -l-1) \sum_{\mathbf{G}_n} e^{i\mathbf{k}_n \mathbf{r}} F_L(\hat{\mathbf{k}}_n), \quad (2.101)$$

де  $\mathbf{k}_n = \mathbf{k} + \mathbf{G}_n$ , а  $\mathbf{G}_n$  – вектори зворотної ґратки,

$$F_L(\mathbf{k}_n) = (2l+1)(2l+3) \frac{4\pi S^3}{\Omega_0} \frac{j_{l+1}(k_n S)}{(k_n S)^3} Y_L(\hat{\mathbf{k}}_n). \quad (2.102)$$

Табл. 2.1. Потенційні параметри для вільних електронів за  $\tilde{D}_{\nu l} = l$ , обчислені на МТ-сфері [159].

Параметр	Значення	Параметр	Значення
$\tilde{D}_{0l}$	$l$	$\tilde{D}_{\dot{0}l}$	$3l + 5$
$\tilde{\omega}_l(l)$	$0$	$\tilde{\omega}_l(-l - 1)$	$\frac{(2l + 1)(2l + 5)}{2S^2}$
$\tilde{\Phi}_l(l)$	$\sqrt{\frac{2l + 3}{S^3}}$	$\tilde{\Phi}_l(-l - 1)$	$\frac{2l + 5}{2\sqrt{(2l + 3)S^3}}$
$\langle \tilde{\Phi}_{0l}   \tilde{\Phi}_{0l} \rangle$	$\frac{S^4}{(2l + 3)(2l + 5)^2(2l + 7)}$		

Таким чином, інтеграл за коміркою набуває форми

$$\{\tilde{\chi}_{L'}^{\mathbf{k}} | \tilde{\chi}_L^{\mathbf{k}}\} = \Omega_0 \Phi_{l'}(S, -l' - 1) \Phi_l(S, -l - 1) \sum_{\mathbf{G}_n} F_{L'}^*(\mathbf{k}_n) F_L(\mathbf{k}_n). \quad (2.103)$$

Тепер можна обчислити матричні елементи методу ЛМТО

$$H_{L'L}^{\mathbf{k}} = \bar{H}_{L'L}^{\mathbf{k}} + V_c \{\tilde{\chi}_{L'}^{\mathbf{k}} | \tilde{\chi}_L^{\mathbf{k}}\}, \quad (2.104)$$

$$O_{L'L}^{\mathbf{k}} = \bar{O}_{L'L}^{\mathbf{k}} + \{\tilde{\chi}_{L'}^{\mathbf{k}} | \tilde{\chi}_L^{\mathbf{k}}\}. \quad (2.105)$$

$\bar{H}_{L'L}^{\mathbf{k}}$  і  $\bar{O}_{L'L}^{\mathbf{k}}$  записані в (2.90)–(2.91), де  $H_L^{(i)}$  і  $O_L^{(i)}$  замінено на

$$\bar{H}_L^{(i)} = H_L^{(i)} - V_c C_L^{(i)}, \quad \bar{O}_L^{(i)} = O_L^{(i)} - C_L^{(i)}, \quad i = 1, 2, 3, \quad (2.106)$$

з урахуванням виразів

$$C_L^{(1)} = \left[ 1 + \frac{(2l + 1)^2}{4(2l + 3)(2l + 7)} \right] \frac{4(2l + 3)S^3 \Phi_l^2(s, -l - 1)}{(2l + 5)^2},$$

$$C_L^{(2)} = \frac{2S^2}{2(2l + 1)(2l + 5)}, \quad C_L^{(3)} = \frac{S^2}{2(2l + 1)^2(2l + 3)}. \quad (2.107)$$

**Хвильова функція валентного електрона в кристалі.** Хвильову функцію валентного електрона в кристалі можна представити як одноцентрове розвинення

$$\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}, E_j) = \sum_{L'L} [\Phi_{\nu L}(\mathbf{r}) \pi_{LL'}^{\mathbf{k}} + \dot{\Phi}_{\nu L}(\mathbf{r}) \Omega_{LL'}^{\mathbf{k}}] C_{L'}^{\mathbf{k}}(E_j, -l-1), \quad (2.108)$$

де

$$\pi_{LL'}^{\mathbf{k}} = \delta_{LL'} - T_{LL'}^{\mathbf{k}} / [\omega_l(D_l) - \omega_l(l)], \quad (2.109)$$

$$\Omega_{LL'}^{\mathbf{k}} = \omega_l(-l-1) \delta_{LL'} - T_{LL'}^{\mathbf{k}} \frac{\omega_l(l)}{\omega_l(-l-1) - \omega_l(l)}. \quad (2.110)$$

Написавши в явній формі вираз для МТО, яка не залежить від енергії, для (2.108) отримаємо

$$\begin{aligned} \Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}, E_j) &= \sum_L C_L^{\mathbf{k}}(E_j, -l-1) \chi_L^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}, -l-1) \\ &= \sum_L \Phi_L(\mathbf{r}, -l-1) C_L^{\mathbf{k}}(E_j, -l-1) \\ &\quad - \sum_{L'L} \Phi_L(\mathbf{r}, l) S_{L'L}^{\mathbf{k}} \frac{\Phi_{L'}(S, -l'-1)}{2(2l+1)\Phi_l(S, l)} C_{L'}^{\mathbf{k}}(E_j, -l'-1). \end{aligned} \quad (2.111)$$

Цей вираз для  $\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}, E_j)$  записано з точністю до членів  $(E - E_{\nu})$  [159], тоді як власні значення енергії  $E_j(\mathbf{k})$  та власні вектори  $C_L^{\mathbf{k}}(E_j)$  визначаються з точністю до  $(E - E_{\nu})^3$ . Для того, щоб можна було записати  $\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}, E_j)$  з такою точністю, треба використати точні МТ-орбіталі (2.45), які вже залежать від енергії. Тоді хвильова функція електрона в кристалі є

$$\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}, E_j) = \sum_L \chi_L^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}, D) \frac{(2l+1)\Phi_l(S, -l-1)}{(l-D)\Phi_l(S, D)} C_L^{\mathbf{k}}(E_j). \quad (2.112)$$

Можна переписати (2.112), щоб отримати явну форму МТ-орбіталі (2.45):

$$\begin{aligned} \Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}, E_j) &= \sum_L \left\{ \Phi_L(\mathbf{r}, D) \frac{(2l+1)\Phi_l(S, -l-1)}{(l-D)\Phi_l(S, D)} C_L^{\mathbf{k}}(E_j) - \frac{\Phi_L(\mathbf{r}, l)}{2(2l+1)\Phi_l(S, l)} \right. \\ &\quad \left. \times \sum_{L'} \Phi_{L'}(S, -l'-1) \left[ S_{L'L}^{\mathbf{k}} - 2(2l+1)\delta_{L'L} \frac{D+l+1}{l-D} \right] C_{L'}^{\mathbf{k}}(E_j) \right\}. \end{aligned} \quad (2.113)$$

У такому вигляді хвильову функцію записано з точністю до  $(E - E_{\nu})^3$ .

**Релятивістський метод ЛМТО.** Андерсен [159] зробив релятивістське узагальнення методу ЛМТО на основі гамільтоніана Паулі. Більш загальний підхід базується на розв'язанні рівняння Дірака [158], для чого запишемо пробну функцію з довільною логарифмічною похідною  $D$  подібно до (2.73)

$$\Phi_K(D, \mathbf{r}) = i^l \begin{pmatrix} g_\kappa(D, r) & \chi_K(\hat{\mathbf{r}}) \\ i f_\kappa(D, r) & \chi_{\bar{K}}(\hat{\mathbf{r}}) \end{pmatrix}, \quad (2.114)$$

$$\begin{aligned} g_\kappa(D, r) &= g_{\nu\kappa}(r) + \omega_\kappa(D) \dot{g}_{\nu\kappa}(r), \\ f_\kappa(D, r) &= f_{\nu\kappa}(r) + \omega_\kappa(D) \dot{f}_{\nu\kappa}(r), \end{aligned} \quad (2.115)$$

де  $K = (\kappa, \mu)$ ,  $\bar{K} = (-\kappa, \mu)$ ,  $\dot{g}_{\nu\kappa} \equiv \partial g_\kappa / \partial E |_{E=E_\nu}$ . Радіальні хвильові функції нормуються відповідно до умови (2.54), логарифмічна похідна визначена в (2.55),  $\chi_K(\hat{\mathbf{r}})$  – спін-кутові функції, визначені в (2.52),

$$\omega_\kappa(D) = -\frac{g_{\nu\kappa} D - D_{\nu\kappa}}{\dot{g}_{\nu\kappa} D - D_{\dot{\nu}\kappa}}, \quad (2.116)$$

$$g_\kappa(D) = g_{\nu\kappa} \frac{D_{\nu\kappa} - D_{\dot{\nu}\kappa}}{D - D_{\dot{\nu}\kappa}}. \quad (2.117)$$

Матричні елементи гамільтоніана і матриці перекриття в базисі (2.115) для ізолюваної сфери радіуса  $S$  мають вигляд

$$\langle \Phi_{K'}(D', \mathbf{r}) | \mathbf{H} - E_{\nu\kappa} | \Phi_K(D, \mathbf{r}) \rangle = \omega_\kappa(D) \delta_{K'K}, \quad (2.118)$$

$$\langle \Phi_{K'}(D', \mathbf{r}) | \Phi_K(D, \mathbf{r}) \rangle = [1 + \omega_\kappa(D) \omega_\kappa(D') \langle |\dot{\Phi}_{\nu\kappa}|^2 \rangle] \delta_{K'K}. \quad (2.119)$$

Застосовуючи інтегрування частинами,

$$\int_\Omega d\mathbf{r} X^\dagger \boldsymbol{\alpha} \mathbf{p} Y = \int_\Omega d\mathbf{r} (Y^\dagger \boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{p} X)^* - i \int_{\partial\Omega} d\hat{\mathbf{r}} X^\dagger \boldsymbol{\alpha} \mathbf{n} Y, \quad (2.120)$$

де  $\mathbf{n}$  – вектор нормалі до поверхні, отримуємо важливе співвідношення

$$S g_{\nu\kappa} \dot{g}_{\nu\kappa} (D_{\nu\kappa} - D_{\dot{\nu}\kappa}) = 1. \quad (2.121)$$

Виберемо дві довільні логарифмічні похідні  $D_1$  і  $D_2$  як параметри. Можна легко показати, що виконано наступне співвідношення:

$$Sg_{\kappa}(D_1)g_{\kappa}(D_2) = -\frac{\omega_{\kappa}(D_2) - \omega_{\kappa}(D_1)}{D_2 - D_1} \quad (2.122)$$

і для  $D_1 = -l - 1$ ,  $D_2 = l$

$$(2l + 1)Sg_{\kappa}(-l - 1)g_{\kappa}(l) = \omega_{\kappa}(-l - 1) - \omega_{\kappa}(l). \quad (2.123)$$

РМТО, що не залежить від енергії в області поза межами атомової сфери є розв'язком рівняння Дірака для  $E = V_c = 0$ , який має логарифмічну похідну  $\tilde{D}_{\kappa}(0) = \tilde{D}_{0\kappa}$  (тильда позначає вільні електрони). Розв'язки радіального рівняння Дірака для вільних електронів, сингулярні та регулярні в початку координат, мають форми (2.60)–(2.61) відповідно.

РМТО всередині центральної сфери дорівнює  $\Phi_K(\mathbf{r}, -l - 1)$ . У міжвузельній області вона пропорційна  $\tilde{\Phi}_K(\mathbf{r}, -l - 1)$ . Усередині будь-якої іншої сфери, зміщеної на вектор трансляції  $\mathbf{R}$ , РМТО – лінійна комбінація  $\Phi_K(\mathbf{r} - \mathbf{R}, l')$  з коефіцієнтами, що забезпечують неперервність і диференційованість РМТО у всьому просторі.

Блохівську суму орбіталей

$$\chi_K^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \chi_K(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \quad (2.124)$$

можна записати з використанням узагальненої теореми адитивності (2.65) як

$$\chi_K^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \Phi_K(\mathbf{r}, -l - 1) - \sum_{K'} \frac{\Phi_{K'}(\mathbf{r}, l')}{2(2l' + 1)} \frac{g_{\kappa}(S, -l - 1)}{g_{\kappa'}(S, l')} S_{K'K}^{\mathbf{k}}, \quad (2.125)$$

де  $S_{K'K}^{\mathbf{k}}$  визначено в (2.69). Другий член у цьому виразі є сумою хвостів РМТО, які приходять від усіх інших вузлів у кристалі.

З використанням (2.123) (2.125) можна записати у вигляді



$$\begin{aligned}\chi_K^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) &= \Phi_K(\mathbf{r}, -l-1) - \sum_{K'} \frac{\Phi_{K'}(\mathbf{r}, l')}{\omega_{K'}(-l'-1) - \omega_{K'}(l')} \\ &\times \sqrt{\frac{S}{2}} g_{K'}(S, -l'-1) S_{K'K}^{\mathbf{k}} \sqrt{\frac{S}{2}} g_K(S, -l-1).\end{aligned}\quad (2.126)$$

З урахуванням (2.118)–(2.119) отримуємо релятивістські ЛМТО–НАС елементи гамільтоніана та матриці перекриття

$$H_{K'K}^{\mathbf{k}} = \langle \chi_{K'}^{\mathbf{k}} | \mathbf{H} | \chi_K^{\mathbf{k}} \rangle = H_{K'}^{(1)} \delta_{K'K} - \sqrt{\frac{S}{2}} g_{K'}(S, -l'-1) \quad (2.127)$$

$$\times \left[ \left( H_{K'}^{(2)} + H_K^{(2)} \right) S_{K'K}^{\mathbf{k}} - \sum_{K''} S_{K'K''}^{\mathbf{k}} H_{K''}^{(3)} S_{K''K}^{\mathbf{k}} \right] \sqrt{\frac{S}{2}} g_K(S, -l-1),$$

$$O_{K'K}^{\mathbf{k}} = \langle \chi_{K'}^{\mathbf{k}} | \chi_K^{\mathbf{k}} \rangle = O_K^{(1)} \delta_{K'K} - \sqrt{\frac{S}{2}} g_{K'}(S, -l'-1) \quad (2.128)$$

$$\times \left[ \left( O_{K'}^{(2)} + O_K^{(2)} \right) S_{K'K}^{\mathbf{k}} - \sum_{K''} S_{K'K''}^{\mathbf{k}} O_{K''}^{(3)} S_{K''K}^{\mathbf{k}} \right] \sqrt{\frac{S}{2}} g_K(S, -l-1),$$

де

$$O_K^{(1)} = 1 + \langle |\dot{\Phi}_{\nu K}|^2 \rangle \omega_K^2(-l-1),$$

$$O_K^{(2)} = \frac{1 + \langle |\dot{\Phi}_{\nu K}|^2 \rangle \omega_K(-l-1) \omega_K(l)}{\omega_K(-l-1) - \omega_K(l)},$$

$$O_K^{(3)} = \frac{1 + \langle |\dot{\Phi}_{\nu K}|^2 \rangle \omega_K^2(l)}{2S[(2l+1)g_K(l)]^2},$$

$$H_K^{(1)} = \omega_K(-l-1) + E_{\nu K} O_K^{(1)},$$

$$H_K^{(2)} = \frac{1}{2} + \frac{\omega_K(l)}{\omega_K(-l-1) - \omega_K(l)} + E_{\nu K} O_K^{(2)}, \quad (2.129)$$

$$H_K^{(3)} = \frac{\omega_K(l)}{2S[(2l+1)g_K(l)]^2} + E_{\nu K} O_K^{(3)}.$$

У (2.127)–(2.128) члени з індексами 1, 2 і 3 – це одно-, дво- і трицентрові інтеграли.

Пряма процедура для обчислення комбінованих поправок полягає в наступному. Інтеграли за елементарною коміркою  $\{\chi_{K'}^{\mathbf{k}} | \dots | \chi_K^{\mathbf{k}}\}$  представлено як суму двох

доданків: за МТ-сферою  $\langle \chi_{K'}^{\mathbf{k}} | \dots | \chi_K^{\mathbf{k}} \rangle$  і за міжвузельною областю. В останньому орбіталі  $\chi_K^{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  можна замінити на орбіталі для вільних електронів  $\tilde{\chi}_K^{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ :

$$O_{K'K}^{\mathbf{k}} = \langle \chi_{K'}^{\mathbf{k}} | \chi_K^{\mathbf{k}} \rangle + \{ \tilde{\chi}_{K'}^{\mathbf{k}} | \tilde{\chi}_K^{\mathbf{k}} \} - \langle \tilde{\chi}_{K'}^{\mathbf{k}} | \tilde{\chi}_K^{\mathbf{k}} \rangle. \quad (2.130)$$

У міжвузельній області  $\mathbf{H}\tilde{\chi}_K^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = V_c\tilde{\chi}_K^{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ , тоді

$$H_{K'K}^{\mathbf{k}} = \langle \chi_{K'}^{\mathbf{k}} | \mathbf{H} | \chi_K^{\mathbf{k}} \rangle + V_c \{ \tilde{\chi}_{K'}^{\mathbf{k}} | \tilde{\chi}_K^{\mathbf{k}} \} - V_c \langle \tilde{\chi}_{K'}^{\mathbf{k}} | \tilde{\chi}_K^{\mathbf{k}} \rangle. \quad (2.131)$$

РМТО для вільних електронів  $\tilde{\chi}_K^{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  має збігатися з  $\chi_K^{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  у міжвузельній області. Поведінка  $\tilde{\chi}_K^{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  усередині сфер може бути довільною. Однак для того, щоб інтеграл  $\langle \tilde{\chi}_{K'}^{\mathbf{k}} | \tilde{\chi}_K^{\mathbf{k}} \rangle$  мав форму (2.128), орбіталь  $\tilde{\chi}_K^{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  має бути схожою на (2.115)–(2.115). Радіальна частина цієї нормованої РМТО вільних електронів для  $V(r) = 0$ ,  $E_\nu = 0$ , з точністю до  $1/c^2$ -членів є

$$\tilde{\Phi}_\kappa^N(r, D) = \tilde{\Phi}_{0\kappa}^N(r) + \tilde{\omega}_\kappa(D) \dot{\tilde{\Phi}}_{0\kappa}^N(r), \quad (2.132)$$

де

$$\tilde{\Phi}_{0\kappa}^N(r) = \tilde{\Phi}_\kappa(r, l) \sqrt{\frac{2l+3}{S^3}},$$

$$\dot{\tilde{\Phi}}_{0\kappa}^N(r) = \sqrt{\frac{2l+3}{S^3}} \left( \frac{r}{S} \right)^l \left( \frac{S^2}{2} \left[ \frac{-1}{2l+3} \left( \frac{r}{s} \right)^2 + \frac{1}{2l+5} \right] + i \frac{S}{c} \frac{-1}{2+l-\kappa} \left[ \frac{r}{S} - \frac{\kappa+l+1}{2l+5} \left( \frac{r}{S} \right)^{-1} \right] \right). \quad (2.133)$$

Тому, РМТО для вільних електронів є

$$\tilde{\chi}_K(\mathbf{r}) = \begin{cases} \frac{g_\kappa(-l-1)}{\tilde{g}_\kappa^N(-l-1)} \tilde{\Phi}_K^N(\mathbf{r}, -l-1), & r \leq S \\ g_\kappa(-l-1) \tilde{\Phi}_K(\mathbf{r}, -l-1), & r > S. \end{cases} \quad (2.134)$$

Розвиваючи  $j_l(kr)$  за  $k = 0$  у ряд, можна отримати відповідні вирази для потенціальних параметрів вільних електронів з точністю до  $1/c^2$ -членів (Табл. 2.1).

В оберненому просторі блохівську суму орбіталей вільних електронів можна представити подібно до нерелятивістського випадку (2.101):

$$\tilde{\chi}_K^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = g_\kappa(S, -l-1) \sum_{\mathbf{G}_n} e^{i\mathbf{k}_n \cdot \mathbf{r}} F_K(\mathbf{k}_n), \quad (2.135)$$

де  $\mathbf{k}_n = \mathbf{k} + \mathbf{G}_n$ ,  $\mathbf{G}_n$  – вектор оберненої ґратки. Тоді інтеграл за коміркою

$$\{\tilde{\chi}_{K'}^{\mathbf{k}} \mid \tilde{\chi}_K^{\mathbf{k}}\} = \Omega_0 g_{\kappa'}(S, -l'-1) g_\kappa(S, -l-1) \sum_{\mathbf{G}_n} F_{K'}^\dagger(\mathbf{k}_n) F_K(\mathbf{k}_n). \quad (2.136)$$

Обмежимося визначенням лише двох великих компонент чотирикомпонентного вектора  $F_K(\mathbf{k}_n)$ , оскільки його малі компоненти будуть порядку  $1/c$  і робитимуть внесок у інтеграл за коміркою порядку  $1/c^2$ . Тоді з урахуванням  $1/c^2$ -членів

$$F_K(\mathbf{k}_n) = (2l+1)(2l+3) \frac{4\pi S^3}{\Omega_0} \frac{j_{l+1}(k_n S)}{(k_n S)^3} \begin{pmatrix} \chi_K(\hat{\mathbf{k}}_n) \\ 0 \end{pmatrix}. \quad (2.137)$$

У результаті матричні елементи релятивістського методу ЛМТО будуть

$$H_{K'K}^{\mathbf{k}} = \bar{H}_{K'K}^{\mathbf{k}} + V_c \{\tilde{\chi}_{K'}^{\mathbf{k}} \mid \tilde{\chi}_K^{\mathbf{k}}\}, \quad (2.138)$$

$$O_{K'K}^{\mathbf{k}} = \bar{O}_{K'K}^{\mathbf{k}} + \{\tilde{\chi}_{K'}^{\mathbf{k}} \mid \tilde{\chi}_K^{\mathbf{k}}\}, \quad (2.139)$$

де  $\bar{H}_{K'K}^{\mathbf{k}}$  і  $\bar{O}_{K'K}^{\mathbf{k}}$  визначені в (2.127)–(2.128), і замість  $H_\kappa^{(i)}$  та  $O_\kappa^{(i)}$  матричні параметри

$$\bar{H}_\kappa^{(i)} = H_\kappa^{(i)} - V_c C_\kappa^{(i)}, \quad \bar{O}_\kappa^{(i)} = O_\kappa^{(i)} - C_\kappa^{(i)}, \quad i = 1, 2, 3, \quad (2.140)$$

де 
$$C_\kappa^{(1)} = \left[ 1 + \frac{(2l+1)^2}{4(2l+3)(2l+7)} \right] \frac{4(2l+3)S^3 g_\kappa^2(S, -l-1)}{(2l+5)^2}$$

та 
$$C_\kappa^{(2)} = \frac{2S^2}{(2l+1)(2l+5)}, \quad C_\kappa^{(3)} = \frac{S^2}{2(2l+1)^2(2l+3)}.$$

Тут, як і в нерелятивістському випадку, потенціальні параметри та структурні константи розраховуються на МТ-сферах.

**Релятивістський метод ЛМТО з урахуванням спінової поляризації.** Найбільш широко використовуваним підходом для розгляду як релятивізму, так і впливу магнітного поля на електрони у твердому тілі базується на схемі, запропонованій в [160], де рівняння Дірака для потенціалу, що залежить від спіну, має вигляд

$$[H^0(\mathbf{r}) + H^M(\mathbf{r}) - E]\Psi(\mathbf{r}) = 0, \quad (2.141)$$

де оператор Дірака  $H^0(\mathbf{r})$ , залежна від спіну частина гамільтоніана  $H^M(\mathbf{r})$  та ефективне магнітне поле  $\mathbf{B}(\mathbf{r})$  є

$$H^0(\mathbf{r}) = c\boldsymbol{\alpha}\mathbf{p} + \beta c^2/2 + \mathbf{I}V(\mathbf{r}), \quad H^M(\mathbf{r}) = \beta\boldsymbol{\sigma}\mathbf{B}(\mathbf{r}), \quad (2.142)$$

$$\mathbf{B}(\mathbf{r}) = \mu_B (\mathbf{B}_{xc}(\mathbf{r}) + \mathbf{B}_{ext}(\mathbf{r})), \quad (2.143)$$

тут  $\mathbf{B}_{ext}$  і  $\mathbf{B}_{xc}$  – це зовнішнє та обмінно-кореляційне поля відповідно. Якщо позначити електронну густину і спінову намагніченість як  $n(\mathbf{r})$  і  $\mathbf{m}(\mathbf{r})$  відповідно, то

$$V_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta}{\delta n} E_{xc}[n, \mathbf{m}], \quad \mathbf{B}_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta}{\delta \mathbf{m}} E_{xc}[n, \mathbf{m}]. \quad (2.144)$$

**Теорія збурень для релятивістського методу ЛМТО.** Найпростіший спосіб як працювати з повним гамільтоніаном для потенціалу, що залежить від спіну, – це застосувати теорію збурень або, іншими словами, врахувати залежну від спіну частину  $H^M(\mathbf{r})$   $H(\mathbf{r})$  лише в рамках варіаційного підходу [161]. Це означає, що наближена гамільтонова матриця РЛМТО  $H_{K'K}^{k0}$  обчислюється без урахування спінової поляризації. Елементи матриці  $H_{K'K}^k = \langle \chi_{K'}^k | H^M | \chi_K^k \rangle$  можна легко виразити через елементи матриці  $H^M(\mathbf{r})$  на функціях  $\Phi_K(\mathbf{r}, D)$ . Їх наведено в [161]:

$$\begin{aligned} \langle \Phi_{K'}(\mathbf{r}, D') | H^M(\mathbf{r}) | \Phi_K(\mathbf{r}, D) \rangle = & G(\kappa', \kappa, \mu) [B\{g_{\kappa'}, g_{\kappa}\} + \omega_{\kappa}(D) B\{g_{\kappa'}, \dot{g}_{\kappa}\} \\ & + \omega_{\kappa'}(D') B\{\dot{g}_{\kappa'}, g_{\kappa}\} + \omega_{\kappa'}(D') \omega_{\kappa}(D) B\{\dot{g}_{\kappa'}, \dot{g}_{\kappa}\}] + G(-\kappa', -\kappa, \mu) [B\{f_{\kappa'}, f_{\kappa}\} \\ & + \omega_{\kappa}(D) B\{f_{\kappa'}, \dot{f}_{\kappa}\} + \omega_{\kappa'}(D') B\{\dot{f}_{\kappa'}, f_{\kappa}\} + \omega_{\kappa'}(D') \omega_{\kappa}(D) B\{\dot{f}_{\kappa'}, \dot{f}_{\kappa}\}], \end{aligned} \quad (2.145)$$

$$G(\kappa', \kappa, \mu) = \delta_{\mu\mu'} \begin{cases} -\mu/(\kappa + 1/2), & \kappa = \kappa', \\ -\sqrt{1 - [\mu/(\kappa + 1/2)]^2}, & \kappa = -\kappa' - 1, \\ 0, & \text{otherwise,} \end{cases} \quad (2.146)$$

$$\langle \chi_{\kappa'}^{\mu'} | \sigma_z | \chi_{\kappa}^{\mu} \rangle = \delta_{\mu\mu'} G(\kappa', \kappa, \mu), \quad (2.147)$$

$$B\{\dot{g}_{\kappa'}, g_{\kappa}\} = \int dr r^2 B(r) \dot{g}_{\kappa'}(r) g_{\kappa}(r), \quad (2.148)$$

і аналогічно для всіх інших функцій  $B\{\alpha_{\kappa'}, \beta_{\kappa}\}$  з  $\alpha, \beta = (g, \dot{g}, f, \dot{f})$ .

Завдяки властивостям кутової частини  $\langle \chi_{\kappa'}^{\mu'}(\hat{\mathbf{r}}) | \sigma_z | \chi_{\kappa}^{\mu}(\hat{\mathbf{r}}) \rangle$  матричні елементи  $\langle \Phi_{K'}(\mathbf{r}, D') | H^M(\mathbf{r}) | \Phi_K(\mathbf{r}, D) \rangle$  діагональні за  $l$  і  $\mu$ . Це означає, що крім матричних елементів з  $\kappa = \kappa'$ , відмінні від нуля також елементи з  $\kappa = -\kappa' - 1$ . Однак цей факт не дає помітних труднощів з розрахунком елементів матриці  $H_{K'K}^k$ . Через те, що подальші кроки в рамках цього підходу повністю ідентичні звичайним розрахункам РЛМТО методу, метод збурень забезпечує дуже простий спосіб проведення релятивістських розрахунків енергетичної зонної структури з урахуванням спінової поляризації. Незважаючи на використання такого наближення, ця схема тим не менше дає результати, які дуже добре узгоджуються з повністю релятивістським ЛМТО методом, до того ж його програмний код просто розробляти [161].

**ЛМТО-СПР метод.** Точніший розв'язок задачі обчислення релятивістської зонної структури з урахуванням спінової поляризації, ніж той, що дають методи теорії збурень, отримано шляхом використання РМТО в якості відповідних розв'язків одночастинкового рівняння Дірака для потенціалу, що залежить від спіну. Повністю релятивістський метод ЛМТО з урахуванням спінової поляризації (ЛМТО–СПР) розроблено Ебертом [161], Соловйовим [162] і Красовським [163].

Як показано в [164–166], потенціал у рівнянні Дірака, що залежить від спіну, призводить до наборів нескінченної кількості зв'язаних рівнянь для радіальних функцій. Звичайним наближенням є нехтування слабкою спін-орбітальною взаємодією порядку  $(1/c^2)(1/r)[dB(r)/dr]$  між станами з  $\Delta l = \pm 2$  і  $\Delta j = \pm 1/2$  так, що нескінченний набір розпадається на незалежні набори з чотирьох (для  $|\mu| \leq l - 1/2$ ) або двох (для  $|\mu| = l + 1/2$ ) зв'язаних рівнянь для кожного  $l\mu$ . Тому розв'язок рівняння (2.141) усередині атомової сфери обирається як

$$\Psi(\mathbf{r}, E) = \sum_{l\mu} \sum_{\eta=1,2} c_{l\mu}^{\eta} \varphi_{l\mu}^{s,\eta}(\mathbf{r}, E), \quad (2.149)$$

де парціальний розв'язок можна записати у вигляді

$$\varphi_{l\mu}^{s,\eta}(\mathbf{r}, E) = i^l \begin{pmatrix} g_{l\mu}^{s,\eta}(r, E) & \chi_{l,\mu}^s(\hat{\mathbf{r}}) \\ i f_{l\mu}^{s,\eta}(r, E) & \chi_{l+2s,\mu}^{-s}(\hat{\mathbf{r}}) \end{pmatrix}. \quad (2.150)$$

Подібно до звичайного методу РЛМТО, вираз для хвильової функції з довільною логарифмічною похідною  $D$  має вигляд [163]

$$\Phi_{l\mu}^s(\mathbf{r}, D) = \sum_{\eta} \left[ a_{l\mu}^{\eta}(D) \varphi_{l\mu}^{s,\eta}(\mathbf{r}, E_{\nu}) + b_{l\mu}^{\eta}(D) \dot{\varphi}_{l\mu}^{s,\eta}(\mathbf{r}, E_{\nu}) \right]. \quad (2.151)$$

Можна продовжувати абсолютно аналогічно звичайному методу ЛМТО для побудови ЛМТО–СПР. Проте, результатом такого підходу є гамільтоніан і матриця перекриття у дуже незручній формі. Альтернативним способом [161] побудови МТО є просто гладко приєднати міжвузельні розв'язки  $n_{l\mu}(\mathbf{r})$  в центральній комірці – до  $\Phi_{l\mu}(\mathbf{r}, -l - 1)$ , а в усіх інших сферах – до лінійних комбінацій  $\Phi_{l\mu}(\mathbf{r}, l')$ . Ці функції  $\Phi_{l\mu}(\mathbf{r}, D)$  наразі будуються плавною зшивкою лінійних комбінацій розв'язків  $\varphi_{l\mu}^{s,\eta}(\mathbf{r}, E_{\nu})$  та їхніх похідних за енергією  $\dot{\varphi}_{l\mu}^{s,\eta}(\mathbf{r}, E_{\nu})$  з функціями Ноймана  $n_{l\mu}(\mathbf{r})$  для  $D = -l - 1$  та Бесселя  $j_{l\mu}(\mathbf{r})$  для  $D = l$  відповідно. Відповідні умови зшивки за  $r = S$  – це

$$\sum_{\eta} \left[ a_{l\mu}^{\eta}(D) g_{l\mu}^{1/2,\eta}(S) + b_{l\mu}^{\eta}(D) \dot{g}_{l\mu}^{1/2,\eta}(S) \right] = 1, \quad (2.152)$$

$$\sum_{\eta} \left[ a_{l\mu}^{\eta}(D) f_{l\mu}^{1/2,\eta}(S) + b_{l\mu}^{\eta}(D) \dot{f}_{l\mu}^{1/2,\eta}(S) \right] = \begin{cases} -\frac{2l+1}{cS}, & D = -l - 1, \\ 0, & D = l, \end{cases} \quad (2.153)$$

$$\sum_{\eta} \left[ a_{l\mu}^{\eta}(D) g_{l\mu}^{-1/2,\eta}(S) + b_{l\mu}^{\eta}(D) \dot{g}_{l\mu}^{-1/2,\eta}(S) \right] = 1, \quad (2.154)$$

$$\sum_{\eta} \left[ a_{l\mu}^{\eta}(D) f_{l\mu}^{-1/2,\eta}(S) + b_{l\mu}^{\eta}(D) \dot{f}_{l\mu}^{-1/2,\eta}(S) \right] = \begin{cases} 0, & D = -l - 1, \\ -\frac{2l+1}{cS}, & D = l. \end{cases} \quad (2.155)$$

Рівняння Дірака (2.141) для вільних електронів з  $E - V - \beta \boldsymbol{\sigma} \mathbf{B} = 0$  має два

сингулярних і регулярних у початку координат розв'язків-біспіновів [158, 163] відповідно

$$\tilde{\phi}_{l\mu}^s(\mathbf{r}, -l-1) = i^l \begin{pmatrix} \left(\frac{r}{S}\right)^{-l-1} & \chi_{l,\mu}^s(\hat{\mathbf{r}}) \\ -i\Theta(s)\frac{2l+1}{cS}\left(\frac{r}{S}\right)^{-l-2} & \chi_{l+2s,\mu}^{-s}(\hat{\mathbf{r}}) \end{pmatrix} \quad (2.156)$$

$$\tilde{\phi}_{l\mu}^s(\mathbf{r}, l) = i^l \begin{pmatrix} \left(\frac{r}{S}\right)^l & \chi_{l,\mu}^s(\hat{\mathbf{r}}) \\ i\Theta(-s)\frac{2l+1}{cS}\left(\frac{r}{S}\right)^{l-1} & \chi_{l+2s,\mu}^{-s}(\hat{\mathbf{r}}) \end{pmatrix}. \quad (2.157)$$

Одноцентрове розвинення блохівської суми для релятивістських орбіталей вільного електрона  $\tilde{\chi}_{l\mu}^s(\mathbf{r})$  ( $s = \pm 1/2$ ) у сфері з центром у  $\mathbf{q}'$  має вигляд

$$\tilde{\chi}_{L\mu}^{\mathbf{k},s}(\mathbf{r} - \mathbf{q}') = \delta_{\mathbf{q}'\mathbf{q}} \tilde{\phi}_{L\mu}^s(\mathbf{r} - \mathbf{q}, -l-1) - \sum_{l's'\mu'} \frac{\tilde{\phi}_{L'\mu'}^{s'}(\mathbf{r} - \mathbf{q}', l')}{2(2l'+1)} \sqrt{\frac{S_q}{S_{q'}}} S_{L',s',\mu';L,s,\mu}^{\mathbf{k}}.$$

Тут індекс  $L$  позначає набір  $\{\mathbf{q}, l\}$ , де  $\mathbf{q}$  – положення атома в елементарній комірці. Релятивістські структурні константи  $S_{L',s',\mu';L,s,\mu}^{\mathbf{k}}$  пов'язані з нерелятивістськими за допомогою (2.69).

Усередині сфери з центром на вузлі  $\mathbf{q}$  МТО–СПР  $\chi_{L\mu}(\mathbf{r})$  тепер співпадає з  $\Phi_{L\mu}^s(\mathbf{r} - \mathbf{q}, -l-1)$ . У міжвузельній області припускаємо, що  $E - V - \beta\sigma\mathbf{B} = 0$ , а сама ЛМТО–СПР – це  $\tilde{\chi}_{L\mu}^s(\mathbf{r} - \mathbf{q}, -l-1)$ . У сфері з центром в іншому вузлі ґратки  $\mathbf{R} + \mathbf{q}'$  ЛМТО–СПР – це лінійна комбінація функцій  $\Phi_{L'\mu'}^{s'}(\mathbf{r} - \mathbf{R} - \mathbf{q}', l')$  таких, що ЛМТО–СПР  $\chi_{L\mu}(\mathbf{r})$  неперервна в усьому кристалі. Можна побудувати одноцентрове розвинення блохівської суми ЛМТО–СПР. У сфері з центром на  $\mathbf{q}'$

$$\chi_{L\mu}^{\mathbf{k},s}(\mathbf{r} - \mathbf{q}') = \delta_{\mathbf{q}'\mathbf{q}} \Phi_{L\mu}^s(-l-1, \mathbf{r} - \mathbf{q}) - \sum_{l's'\mu'} \frac{\Phi_{L'\mu'}^{s'}(\mathbf{r} - \mathbf{q}', l')}{2(2l'+1)} \sqrt{\frac{S_q}{S_{q'}}} S_{L',s',\mu';L,s,\mu}^{\mathbf{k}}. \quad (2.158)$$

Пробну функцію можна виразити через базисні функції (2.158)

$$\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}, E_i^{\mathbf{k}}) = \sum_{L,s,\mu} C_{i,L\mu}^{\mathbf{k},s} \chi_{L\mu}^{\mathbf{k},s}(\mathbf{r}), \quad (2.159)$$

тож варіаційна задача, що виникає з рівняння Дірака для кристала, призводить до узагальненої задачі на власні значення

$$\sum_{L,s,\mu} \left( H_{L'\mu',L\mu}^{\mathbf{k},s'} - E_i^{\mathbf{k}} O_{L'\mu',L\mu}^{\mathbf{k},s'} \right) C_{i,L\mu}^{\mathbf{k},s} = 0, \quad (2.160)$$

яка є лінійною, оскільки базисні функції не залежать від енергії. Діагоналізація цього набору дає власні значення  $E_i^{\mathbf{k}}$  і власні функції  $A_{i,L\mu}^{\mathbf{k},s}$  для заданого вектора Блоха  $\mathbf{k}$  ( $i$  — номер енергетичної зони).

Матриці перекриття та Гамільтона тепер такі [163]:

$$\begin{aligned} O_{L'\mu',L\mu}^{\mathbf{k},s'} &= \sum_{\mathbf{q}''} \langle \chi_{L'\mu'}^{\mathbf{k},s'}(\mathbf{r}) | \chi_{L\mu}^{\mathbf{k},s}(\mathbf{r}) \rangle_{\mathbf{q}''} = \\ &\delta_{L'L} \delta_{\mu'\mu} \delta_{s's} \langle \Phi_{L\mu}^s(-l-1) | \Phi_{L\mu}^s(-l-1) \rangle \\ &- \left[ \frac{\langle \Phi_{L'\mu'}^{s'}(-l'-1) | \Phi_{L'\mu'}^{s'}(l') \rangle}{2(2l'+1)} \sqrt{\frac{S_{\mathbf{q}}}{S_{\mathbf{q}'}}} \right. \\ &+ \left. \frac{\langle \Phi_{L\mu}^s(-l-1) | \Phi_{L\mu}^s(l) \rangle}{2(2l+1)} \sqrt{\frac{S_{\mathbf{q}'}}{S_{\mathbf{q}}}} \right] S_{L',s',\mu';L,s,\mu}^{\mathbf{k}} \\ &+ \sqrt{S_{\mathbf{q}'} S_{\mathbf{q}}} \sum_{L''s''\mu''} \frac{\langle \Phi_{L''\mu''}^{s''}(l'') | \Phi_{L''\mu''}^{s''}(l'') \rangle}{S_{\mathbf{q}''} [2l''(l''+1)]^2} \\ &\times S_{L',s',\mu';L'',s'',\mu''}^{\mathbf{k}} S_{L'',s'',\mu'';L,s,\mu}^{\mathbf{k}}, \end{aligned} \quad (2.161)$$

$$H_z^M = \beta \sigma_z B_z(\mathbf{r}), \quad (2.162)$$

$$\begin{aligned} H_{L'\mu',L\mu}^{\mathbf{k},s'} &= \sum_{\mathbf{q}''} \langle \chi_{L'\mu'}^{\mathbf{k},s'}(\mathbf{r}) | H | \chi_{L\mu}^{\mathbf{k},s}(\mathbf{r}) \rangle_{\mathbf{q}''} = \\ &\delta_{L'L} \delta_{\mu'\mu} \{ \delta_{s's} \langle \Phi_{L\mu}^s(-l-1) | H^0 + H_z^M | \Phi_{L\mu}^s(-l-1) \rangle \\ &+ (1 - \delta_{s's}) \langle \Phi_{L\mu}^{-s}(-l-1) | H_z^M | \Phi_{L\mu}^s(-l-1) \rangle \} \\ &- \left\{ \left[ \frac{\langle \Phi_{L'\mu'}^{s'}(-l'-1) | H^0 + H_z^M | \Phi_{L'\mu'}^{s'}(l') \rangle}{2(2l'+1)} \sqrt{\frac{S_{\mathbf{q}}}{S_{\mathbf{q}'}}} \right. \right. \\ &+ \left. \left. \frac{\langle \Phi_{L\mu}^s(-l-1) | H^0 + H_z^M | \Phi_{L\mu}^s(l) \rangle}{2(2l+1)} \sqrt{\frac{S_{\mathbf{q}'}}{S_{\mathbf{q}}}} + \frac{S_{\mathbf{q}'} S_{\mathbf{q}}}{2} \right] \right. \\ &\times S_{L',s',\mu';L,s,\mu}^{\mathbf{k}} + \frac{\langle \Phi_{L'\mu'}^{s'}(-l'-1) | H_z^M | \Phi_{L'\mu'}^{-s'}(l') \rangle}{2(2l'+1)} \\ &\times \left. \sqrt{\frac{S_{\mathbf{q}}}{S_{\mathbf{q}'}}} S_{L',-s',\mu';L,s,\mu}^{\mathbf{k}} + \frac{\langle \Phi_{L\mu}^s(-l-1) | H_z^M | \Phi_{L\mu}^{-s}(l) \rangle}{2(2l+1)} \right\} \times \end{aligned}$$



$$\begin{aligned}
& \times \sqrt{\frac{S_{\mathbf{q}'}}{S_{\mathbf{q}}}} S_{L',s',\mu';L,-s,\mu}^{\mathbf{k}} \Big\} \\
& + \sqrt{S_{\mathbf{q}'} S_{\mathbf{q}}} \sum_{L''s''\mu''} \frac{\langle \Phi_{L''\mu''}^{s''}(l'') | H^0 + H_z^M | \Phi_{L''\mu''}^{s''}(l'') \rangle}{S_{\mathbf{q}''} [2l''(l''+1)]^2} \\
& \times \left[ S_{L',s',\mu';L'',s'',\mu''}^{\mathbf{k}} S_{L'',s'',\mu'';L,s,\mu}^{\mathbf{k}} \right. \\
& \left. + \langle \Phi_{L''\mu''}^{-s''}(l'') | H_z^M | \Phi_{L''\mu''}^{s''}(l'') \rangle S_{L',s',\mu';L,s,\mu}^{\mathbf{k}} S_{L'',-s'',\mu'';L,s,\mu}^{\mathbf{k}} \right]. \tag{2.163}
\end{aligned}$$

Вираз для матричних елементів гамільтоніана складніший, ніж у традиційному методі РЛМТО. Радіальні матричні елементи для довільних хвильових функцій  $\bar{\varphi}_{L'\mu'}^{s'}(\mathbf{r})$  та  $\varphi_{L\mu}^s(\mathbf{r})$ , які мають структуру  $\Phi_{l\mu}^s(\mathbf{r}, D)$  (2.151), дорівнюють [163]

$$\langle \bar{\varphi}_{L'\mu'}^{s'} | \varphi_{L\mu}^s \rangle = \delta_{l'l} \delta_{s's} \delta_{\mu'\mu} \int_0^S dr r^2 (\bar{g}_{l\mu}^s g_{l\mu}^s + \bar{f}_{l\mu}^s f_{l\mu}^s), \tag{2.164}$$

$$\begin{aligned}
\langle \bar{\varphi}_{L'\mu'}^{s'} | H^0 | \varphi_{L\mu}^s \rangle &= \delta_{l'l} \delta_{s's} \delta_{\mu'\mu} \int_0^S dr r^2 \left\{ -\bar{g}_{l\mu}^s \left[ \frac{d}{dr} + \frac{1-\kappa}{r} \right] c f_{l\mu}^s \right. \\
& \left. + c \bar{f}_{l\mu}^s \left[ \frac{d}{dr} + \frac{1+\kappa}{r} \right] g_{l\mu}^s + V(r) \bar{g}_{l\mu}^s g_{l\mu}^s \left[ \frac{V(r)}{c^2} - 1 \right] c^2 \bar{f}_{l\mu}^s f_{l\mu}^s \right\}, \tag{2.165}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\langle \bar{\varphi}_{L'\mu'}^{s'} | \beta \sigma_z B_z | \varphi_{L\mu}^s \rangle &= -\delta_{l'l} \delta_{\mu'\mu} \left\{ \mu \delta_{s's} \int_0^S dr r^2 \left[ \frac{\bar{g}_{l\mu}^s g_{l\mu}^s}{\kappa + 1/2} + \right. \right. \\
& \left. \left. + \frac{\bar{f}_{l\mu}^s f_{l\mu}^s}{\kappa - 1/2} \right] B_z(r) - (1 - \delta_{s's}) \int_0^S dr r^2 \sqrt{1 - \left( \frac{\mu}{l + 1/2} \right)^2} \bar{g}_{l\mu}^{-s} g_{l\mu}^s B_z(r) \right\}, \tag{2.166}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\langle \bar{\varphi}_{L'\mu'}^{s'} | \beta l_z | \varphi_{L\mu}^s \rangle &= \delta_{l'l} \delta_{\mu'\mu} \left\{ \mu \delta_{s's} \int_0^S dr r^2 \text{sgn}(\kappa) \left[ \frac{\kappa + 1}{l + 1/2} \bar{g}_{l\mu}^s g_{l\mu}^s \right. \right. \\
& \left. \left. + \frac{\kappa - 1}{\kappa - 1/2} \bar{f}_{l\mu}^s f_{l\mu}^s \right] + \frac{1 - \delta_{s's}}{2} \int_0^S dr r^2 \sqrt{1 - \left( \frac{\mu}{l + 1/2} \right)^2} \bar{g}_{l\mu}^{-s} g_{l\mu}^s \right\}. \tag{2.167}
\end{aligned}$$

Якщо під час розв'язання системи зв'язаних радіальних рівнянь знехтувати  $H_z^M$  (2.162), то індекс  $\eta$  у рівнянні (2.151) втрачається, і отримуємо рівняння теорії збурень для лінійних МТО–СПР, описані в попередньому підрозділі.

Насамкінець треба зазначити, що формалізм ЛМТО–СПР, описаний вище, має два точні ліміти: релятивістський ліміт без урахування спінової поляризації і нерелятивістський ліміт з урахуванням спінової поляризації. Взаємозв'язок між релятивістськими ефектами і внутрішнім магнітним полем розглядається в методі

ЛМТО–СПР «нарівні» як усередині атомової сфери, так і у міжвузельній області.

## 2.3 Магнітооптичні ефекти

Магнітооптичні (МО) ефекти стосуються різноманітних змін у поляризації світла при взаємодії з матеріалами з ненульовим магнітним моментом (спонтанним або індукованим), включаючи обертання площині лінійно поляризованого світла (обертання Фарадея, Керра) і різне поглинання ліво- і правополяризованого світла (циркулярний дихроїзм). У ближньому видимому діапазоні ці ефекти є результатом збудження електронів у зону провідності. Поблизу країв РСР, або резонансів, магнітооптичні ефекти можуть посилюватися переходами з локалізованих остівних рівнів атомів у дозволені симетрією валентні стани. Є принаймні два альтернативні формалізми для опису МО-властивостей у рентгенівському діапазоні. Перший підхід використовує класичний тензор діелектричної проникності [167]. Другий використовує резонансний атомовий фактор розсіювання, включаючи зарядовий і магнітний внески [168–170]. Рівнозначність у дипольному наближенні цих двох підходів обґрунтовується в [171].

**Магнітооптичні ефекти в рентгенівському діапазоні.** Останніми роками дослідження магнітооптичних ефектів у м'якому рентгенівському діапазоні набуло великого значення як метод дослідження магнітних матеріалів. У 1975 році у теоретичній роботі [173] показано, що РСР для ліво- і правополяризованих рентгенівських променів можна використовувати для визначення РМЦД у перехідних металах. У 1985 році автори [174] передбачили сильний магнітний дихроїзм у РСР на  $M_{4,5}$ -краях магнітних рідкоземельних матеріалів, для яких розрахували температурну та поляризаційну залежність. Роком пізніше РМЦД підтверджено експериментально в РСР на  $M_{4,5}$ -краю тербієвого ферита-граната  $Tb_3Fe_5O_{12}$  [175]. Наступного року проведені вимірювання з використанням циркулярно поляризованих рентгенівських променів на  $K$ -краю заліза, де асиметрія в поглинанні виявляється порядку  $10^{-4}$  [176]. Невдовзі спостерігалися магнітні тонкі структури на хвостах спектрів поглинання [177]. Теоретичну модель спектрів РМЦД на  $K$ -краю заліза в рамках формалізму релятивістського багаторазового розсіювання

за урахуванням спінової поляризації електронних станів представлено в [178]. У 1990 році спостерігався великий РМЦД на  $L_{2,3}$ -краях нікелю [179]. Величезні ефекти спостерігалися також для кобальту і заліза, що призвело до швидкого розвитку методів вивчення магнітних перехідних  $3d$ -металів, які становлять технологічний інтерес. Результати розрахунків з повними мультиплетами на  $L_{2,3}$ -краях перехідних  $3d$ -металів підтверджено кількома дослідженнями оксидів перехідних металів [180]. Спочатку вона вважалася досить екзотичною, проте сьогодні техніка РМЦД є важливим методом вимірювання локальних магнітних моментів. РМЦД дозволяє кількісне визначення спінових і орбітальних магнітних моментів [181], елементочутливий аналіз магнітних доменів [182] або дослідження поляризаційної залежності [183].

Магнітний циркулярний дихроїзм має перший порядок за  $\mathbf{M}$  (або  $\varepsilon_{xy}$ ), його мірою є  $k_+ - k_-$  або  $n_+ - n_-$ . Відповідно, останній представляє магнітооптичне обертання площини поляризації (ефект Фарадея). Магнітний лінійний дихроїзм  $n_\perp - n_\parallel$ , також відомий як ефект Фойгта, є квадратичним за  $\mathbf{M}$ . Ефект Фойгта присутній як у феромагнетиках, так і антиферомагнетиках, тоді як МО ефекти першого порядку відсутні в антиферомагнетиках, де  $\mathbf{M} = 0$ .

Альтернативний розгляд МО-ефектів базується на атомовому факторі розсіювання  $f(\omega, \mathbf{q})$ , який дає мікроскопічний опис взаємодії рентгенівських фотонів з магнітними атомами. Для розсіювання вперед ( $\mathbf{q} = 0$ )  $f(\omega) = Z + f'(\omega) + if''(\omega)$ , де  $Z$  – атомовий номер.  $f'(\omega)$  і  $f''(\omega)$  – поправки на аномальну дисперсію, пов'язані між собою перетвореннями Крамерса-Кроніга. Загальну еквівалентність цих двох формалізмів можна побачити, зазначаючи однозначну відповідність доданків, що описують однакову поляризаційну залежність для однакових нормальних мод [171]. Для багатокомпонентного зразка  $f'(\omega)$  і  $f''(\omega)$  пов'язані з  $n$  і  $k$  співвідношеннями

$$n(\omega) = \frac{2\pi c^2 r_e}{\omega^2} \sum_i Z_i f'_i(\omega) N_i, \quad (2.168)$$

$$k(\omega) = \frac{2\pi c^2 r_e}{\omega^2} \sum_i f''_i(\omega) N_i, \quad (2.169)$$

де сума береться за атомовими сферами, кожна з яких має числову щільність  $N_i$ , а  $r_e$  – класичний радіус електрона. Коефіцієнт поглинання рентгенівських променів з поляризацією  $\lambda$  можна записати через  $f''_\lambda(\omega)$  як

$$\mu_\lambda(\omega) = \frac{4\pi r_e c}{\Omega \omega} f''_\lambda(\omega), \quad (2.170)$$

де  $\Omega$  – об'єм атома. РМЦД, яка є різницею РСП право- та лівополяризованих фотонів ( $\mu^+ - \mu^-$ ), можна представити як  $(f''_+ - f''_-)$ . Кут повороту в ефекті Фарадея  $\theta_F(\omega)$  для лінійної поляризації містить РМЦД у дійсній частині  $f'_\lambda$  резонансної амплітуди магнітного розсіювання рентгенівських променів, тобто [184]

$$\theta_F(\omega) = \frac{\omega l}{2c} \text{Re}[n_+ - n_-] = \frac{\pi l r_e}{\Omega \omega} (f'_-(\omega) - f'_+(\omega)). \quad (2.171)$$

Нарешті, інтенсивність розсіювання рентгенівського випромінювання на елементочистому магніті для бреггівського рефлексу, отриманого в експерименті з резонансного магнітного розсіювання, є просто квадратом модуля загальної амплітуди розсіювання, яка є лінійною комбінацією  $(f'_\pm + i f''_\pm)$  та  $(f'_z + i f''_z)$  з коефіцієнтами, які повністю визначаються геометрією експерименту [185]. Для розрахунку амплітуди магнітного резонансного розсіювання рентгенівських променів  $(f' + i f'')$  зазвичай використовується теорія багатократного розсіювання [167, 185, 186].

Слід зазначити, що загальна еквівалентність опису з використанням діелектричного тензора та атомового фактора розсіювання справедлива лише для дипольних переходів, які дають внесок в атомовий фактор розсіювання  $f(\omega)$ . Внески вищого порядку мають іншу залежність від поляризації [168, 169].

Використовуючи прості міркування симетрії, можна показати, що всі магнітооптичні явища (РМЦД, магнітооптичні ефекти Керра і Фарадея) виникають через зниження симетрії порівняно з парамагнітним станом, спричинене магнітним упорядкуванням [172]. Стосовно РМЦД це зменшення симетрії має наслідки лише тоді, коли додатково розглядається спін-орбітальна взаємодія. Для розрахунку РМЦД потрібно одночасно враховувати магнетизм та спін-орбітальну взаємодію

при розрахунках електронної зонної структури матеріалів. Теоретичні моделі магнітного дихроїзму можна розділити на чотири категорії. З одного боку, є одночастинкові (для основного стану) і багаточастинкові (для збудженого стану) теорії; з іншого з боку, існують теорії для ізольованих атомів і такі, що враховують ефекти твердих тіл. Атомові одночастинкові теорії представлено в [187] і [188], атомові багаточастинкові мультиплетні теорії – в [189–192], багаточастинкові з урахуванням ефектів твердих тіл – в [193], а одночастинкові з урахуванням ефектів твердих тіл, де описано головним чином фотоелектронну дифракцію, – в [194–197]. Формалізм багатократного розсіювання для РМЦД, що є одночастинковою теорією, що враховує ефекти твердих тіл, запропоновано в [198–201].

В одночастинковому наближенні коефіцієнт поглинання  $\mu$  для падаючого рентгенівського випромінювання поляризації  $\lambda$  та енергії фотона  $\hbar\omega$  можна визначити як ймовірність переходу електрона із початкового основного стану, що описується хвильовою функцією  $\Psi_j$  і енергією  $E_j$  у кінцевий вільний стан, що описується хвильовою функцією  $\Psi_{n\mathbf{k}}$  та енергією  $E_{n\mathbf{k}}$ :

$$\mu_{\lambda j}(\omega) = \sum_{n\mathbf{k}} | \langle \Psi_{n\mathbf{k}} | \mathcal{J}_\lambda | \Psi_j \rangle |^2 \delta(E_{n\mathbf{k}} - E_j - \hbar\omega) \theta(E_{n\mathbf{k}} - E_F), \quad (2.172)$$

де  $\mathcal{J}_\lambda = -e\boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{a}_\lambda$  – оператор електрон-фотонної взаємодії у дипольному наближенні,  $\mathbf{a}_\lambda$  – одиничний вектор поляризації  $\lambda$  векторного потенціалу фотона [ $\mathbf{a}_\pm = 1/\sqrt{2}(1, \pm i, 0)$ ,  $\mathbf{a}_z = (0, 0, 1)$ ]. Тут  $\pm$  позначає ліво- і правополяризовані фотони відносно напрямку намагніченості у твердому тілі. Матричні елементи магнітодипольних та електричних квадрупольних внесків наведено в [202].

Хоча РМЦД обчислюється за допомогою рівняння (2.172), основні характеристики можна зрозуміти вже зі спрощеного виразу для парамагнітних твердих тіл. В [203] отримано такий вираз для коефіцієнту поглинання остівного рівня з квантовими числами  $(l, j)$ :

$$\mu_{lj}^0(\omega) = \sum_{l'j'} \frac{2j+1}{4} \left( \frac{\delta_{l',l+1} \delta_{j',j+1}}{j+1} + \frac{\delta_{l',l-1} \delta_{j',j-1}}{j} + \right.$$

$$\frac{\delta_{l',l+1}\delta_{j',j}}{j(j+1)(2j+1)})N_{l'j'}(E)C_{lj}^{l'j'}(E), \quad (2.173)$$

де  $N_{l'j'}(E)$  – парціальна густина вільних станів, а  $C_{lj}^{l'j'}(E)$  – радіальні матричні елементи

$$C_{lj}^{l'j'}(E) = \omega c^2 \left| \int_0^S dr r^2 [(\kappa' - \kappa + 1)g_{c\kappa}(r)f_{\kappa'}(r) + (\kappa' - \kappa - 1)f_{c\kappa}(r)g_{\kappa'}(r)] \right|^2, \quad (2.174)$$

де  $g_{c\kappa}(r)$  ( $f_{c\kappa}(r)$ ) і  $g_{\kappa}(r)$  ( $f_{\kappa}(r)$ ) – великі (малі) компоненти радіальної хвильової функції основного та валентного станів відповідно.

Рівняння (2.173) отримано, обмежуючись електричними дипольними переходами, беручи інтеграл лише всередині атомових сфер, що можливо завдяки високій локалізації остівних рівнів, і усереднюючи по відношенню до поляризації світла.

Добре відомо, що матричний елемент дипольного переходу в (2.173) можна трансформувати в еквівалентні форми, і відповідні вирази для радіальних елементів матриці в  $\mathbf{r}$ - та  $\nabla V(\mathbf{r})$ -формах можна знайти в [203]. Вираз (2.173) дозволяє лише переходи з  $\Delta l = \pm 1$ ,  $\Delta j = 0, \pm 1$  (дипольні правила відбору), що означає, що коефіцієнт поглинання можна інтерпретувати як пряму міру суми  $(lj)$ -роздільних кривих ГС, зважених квадратом відповідного радіального матричного елемента, який зазвичай є гладкою функцією енергії. Ця проста інтерпретація справедлива і для випадку спінової поляризації електронних станів [167].

**Правила сум.** Останніми роками паралельно з розробкою експериментальних методів вивчення РМЦД, виведено важливі магнітооптичні правила сум. Це, зокрема, – правило сум, що пов'язує проінтегровані РСП для неполяризованого випромінювання на розщеплених спін-орбітальною взаємодією краях з середнім значенням оператора спін-орбітальної взаємодії в основному стані [204]. Пізніше отримано правила сум, що пов'язують проінтегровані спектри РМЦД на розщеплених спін-орбітальною взаємодією краях з орбітальним та спіновим магнітними моментами основного стану, використовуючи йонну модель для атомів [205, 206]. Для твердих тіл відповідні правила сум для РМЦД запропоновано в [207, 208]. Правила сум для магнітного розсіювання рентгенівських променів

отримано в [209].

Для спектрів на  $L_{2,3}$ -краях правило суми  $l_z$  можна записати як

$$\langle l_z \rangle = -\frac{4}{3}n_h \frac{\int_{L_3+L_2} d\omega(\mu_+ - \mu_-)}{\int_{L_3+L_2} d\omega(\mu_+ + \mu_-)}, \quad (2.175)$$

де  $n_h = 10 - n_{3d}$  – кількість дірок у  $d$ -зоні,  $\langle l_z \rangle$  – це середнє значення магнітного квантового числа орбітального моменту імпульсу. Інтегрування проводиться за всією  $2p$ -областю поглинання. Правило сум  $s_z$  записується як

$$\langle s_z \rangle + \frac{7}{2}\langle t_z \rangle = -n_h \frac{6 \int_{L_3} d\omega(\mu_+ - \mu_-) - 4 \int_{L_2} d\omega(\mu_+ - \mu_-)}{\int_{L_3+L_2} d\omega(\mu_+ + \mu_-)}, \quad (2.176)$$

де  $t_z$  –  $z$ -компонента магнітного дипольного оператора  $\mathbf{t} = \mathbf{s} - 3\mathbf{r}(\mathbf{r} \cdot \mathbf{s})/|\mathbf{r}|^2$ , що враховує асферичність спінового моменту. Показано, що цей член є незначним для кубічних систем [167, 200]. Інтегрування  $\int_{L_3}$  ( $\int_{L_2}$ ) береться лише за  $2p_{3/2}$ - ( $2p_{1/2}$ -)областю поглинання. У цих рівняннях  $\mu_0$  замінено на  $[\mu_+(\omega) + \mu_-(\omega)]/2$ .

Через важливість правил сум проводилося багато експериментальних та теоретичних досліджень, спрямованих на встановлення їхньої застосовності для магнітних систем зі слабо зв'язаними електронами, проте зроблені висновки дуже відрізняються. Заявлена точність правил сум змінюється від дуже гарної (в межах 5% узгодження) до дуже поганої (до 50% невідповідності) [181, 205, 206, 210–212]. Відсутність консенсусу може мати кілька причин. З теоретичної точки зору, експериментами з резонансної  $2p$ -фотоemisії з використанням циркулярно поляризованого випромінювання в нікелі показано, що треба враховувати як ефекти зонної структури, так і електрон-електронні кореляції, щоб задовільно пояснити отримані експериментально спектри РМЦД [213]. Однак, це дуже важко зробити в рамках єдиного теоретичного підходу. Крім того, на РСП та спектри РМЦД може сильно впливати (особливо для ранніх перехідних металів) взаємодія збудженого електрона з утвореною остівною діркою [214].

З експериментальної точки зору відомо, непрямі рентгенівські методи, наприклад, методи total electron yield (TEY) і total fluorescence yield (TFY), страждають



від ефектів насичення та самопоглинання, поправки на які дуже важко зробити. TEY-метод може бути чутливим до непостійного зовнішнього магнітного поля, що змінює ефективність детектування електронів, або, що еквівалентно, фотострум зразка. TFY-метод нечутливий до зовнішнього поля, але вихід електронів у принципі не пропорційний перетину перерізу поглинання, тому що співвідношення ймовірностей радіаційного та нерадіаційного розпадів остівної дірки сильно залежить від симетрії та спінової поляризації кінцевих станів [181].

Щоб вивести правила сум, потрібно було зробити велику кількість припущень [167]. Для  $L_{2,3}$  нехтують (1) обмінним розщепленням остівних рівнів; (2) різницею між операторами взаємодії  $\alpha \cdot \mathbf{a}_\lambda$  і  $\nabla \cdot \mathbf{a}_\lambda$  у рівнянні (2.172); (3) асферичністю остівних станів; (4)  $p \rightarrow s$  переходами; (5) різницею радіальних хвильових  $d_{3/2}$  і  $d_{5/2}$ -функцій; (6) міжатомовою гібридизацією, що призводить до неврахування будь-якої залежності від енергії радіальних матричних елементів. Останні три припущення найбільш важливі. Проблему нехтування  $p \rightarrow s$  переходами розглянуто в [212] для чистих заліза, кобальту, нікелю та їхніх поверхонь. Показано, що застосування правил сум для спіну дає похибку аж до 52% для поверхні Ni(001). Похибка правила сум для орбітального моменту набагато менша.

**Фонова інтенсивність.** Щоб спростити порівняння розрахованих теоретично РСП на  $L_{2,3}$ -краях з експериментальними результатами, треба врахувати фонову інтенсивність, яка впливає на високоенергетичну частину спектрів і обумовлена різного роду процесами непружного розсіювання електрона, який під час поглинання фотону потрапляє в зону провідності вище  $E_F$ , на потенціалах навколишніх атомів, дефектів, тощо. Такий вид розсіювання дуже важко описати теоретично з перших принципів, лише деякі процеси мають адекватні теоретичні моделі. Для розрахунків фонових спектрів використано модель, запропоновану в [215]. Коефіцієнт поглинання для фонові інтенсивності дорівнює

$$\mu(\omega) = \frac{C\Gamma_c}{2\pi} \int_{E_{cf_0}}^{\infty} \frac{dE_{cf}}{(\Gamma_c/2)^2 + (\hbar\omega - E_{cf})^2}, \quad (2.177)$$

де  $E_{cf} = E_c - E_f$ ,  $E_c$  і  $\Gamma_c$  – це енергія та напівширина остівної дірки,  $E_f$  – енергія



Табл. 2.2. Ширина  $\Gamma_c$  остівних рівнів, взята з [216] (в еВ).

	O	V	Mn	Fe	Co	Zn	Ca
$K$	0,18	0,96	1,11	1,19	1,28	1,62	0,77
$L_2$	–	0,78	0,97	1,14	1,13	1,06	0,21
$L_3$	–	0,28	0,36	0,41	0,47	0,68	0,21

вільного рівня в зоні провідності,  $E_{f_0}$  – енергія дна зони провідності, а  $C$  – константа, яка використовується як регульований параметр. Значення  $\Gamma_c$ , що використовуються в розрахунках, підсумовано в Табл. 2.2.

Треба зазначити, що фонова інтенсивність залежить від типу спектра і атомового номеру, зокрема, вона досить мала для  $L_{2,3}$ -спектрів  $3d$ -металів.

**Деталі розрахунків.** Розрахунки, представлені в дисертації, виконано з використанням ЛМТО–СПР методу, розглянутого вище, для експериментально спостережуваної постійної ґратки. Результати для РМН (див. Розділ 3) отримано за допомогою Perdew-Wang-параметризації [217, 218], а для перовськітів, упорядкованих за  $A$ -вузлами (див. Розділ 4) – за допомогою GGA у версії Perdew, Burke and Ernzerhof (PBE) [219, 220] обмінно-кореляційного потенціалу. Інтегрування зоною Бріллюена проведено за допомогою покращеного методу тетраєдрів [221], заряд отримано самоузгоджено на сітці з  $\mathbf{k}$ -точок у незвідній частині ЗБ. Для покращення потенціалу додано міжвузельні «порожні» сфери. Базис складали  $s$ -,  $p$ -,  $d$ -,  $f$ - для ПМ,  $s$ -,  $p$ -,  $d$ - для кисню та кальцію і  $s$ -,  $p$ -орбіталі для порожніх сфер.

РСП та спектри РМЦД розраховано з урахуванням обмінного розщеплення остівних рівнів. Тривалість життя остівної дірки враховується шляхом згортання спектрів із лоренціаном ширини  $\Gamma_c$  (див. Табл. 2.2). Апаратна роздільна здатність спектрометра враховувалась за допомогою гаусіана шириною 0,6 еВ.

LDA не може правильно описати сильно локалізовані  $d$ -стани. Для того, щоб включити до розгляду електрон-електронні кореляції, використовується «релятивістське» узагальнення обертально-інваріантної версії методу LSDA+ $U$  [222], який враховує спін-орбітальну взаємодію, так що матриця чисел заповнення локалізованих електронів стає недіагональною за спіновими індексами. Цей спосіб описано в деталях у [222], включаючи процедуру обчислення кулонівського  $U$

інтеграла, константи обмінного зв'язку Гунда  $J$ , а також інтегралів Слетера  $F^2$ ,  $F^4$  і  $F^6$ .

Екрановані кулонівський  $U$  інтеграл та константа зв'язку Гунда  $J$  входять в енергетичний функціонал LSDA+ $U$  як зовнішні параметри, і їх треба визначати незалежно. Ці параметри можна визначити в обчисленнях з використанням суперкомірки і методу Слетера перехідного стану [148, 223], обчисленнях в LSDA з обмеженнями [223–227] або за допомогою наближення випадкової фази (RPA), теж з обмеженнями [228]. Згодом використано комбінований метод LSDA та RPA з обмеженнями [229]. Відомо, що метод RPA у деяких випадках занижує значення  $U$  [230]. З іншого боку, метод LSDA дає занадто великі значення  $U$  [231]. Тому в дисертації параметр Габбарда  $U$  розглядається як зовнішній параметр і змінюється від 3,0 еВ до 7,0 еВ для досягнення найкращого узгодження з експериментом, а розрахунки можна розглядати як *ab initio* з одним додатковим параметром  $U$ .

У процесі поглинання фотона електрон перескакує з остівного рівня на вільний, залишаючи дірку на остівному рівні. У результаті енергетична зонна структура на цьому вузлі відрізняється від зонної структури основного стану. Щоб відтворити експериментальні спектри, самоузгоджені розрахунки повинні проводитися з урахуванням остівної дірки. У дослідженнях, представлених у дисертації, ефект остівної дірки повністю враховано в процесі самоузгодження шляхом видалення електрона з остівної орбіталі у наближенні суперкомірки. Остівний стан цільового атома є початковим станом  $|i\rangle$  у розрахунках спектрів поглинання. Кінцеві стани  $|f\rangle$  – це стани зони провідності, отримані окремо у розрахунках, в яких один з остівних електронів цільового атома переміщено в найнижчий рівень зони провідності. Взаємодія та екранування електрон-діркової пари повністю враховується самоузгоджено при розрахунках кінцевого стану за допомогою рівнянь Кона-Шема. Такий підхід імітує експериментальну картину, дозволяє порушити симетрію системи природнім шляхом і самоузгоджено описує перерозподіл заряду, викликаний остівною діркою. Він використовувався кількома авторами [232–237]. Розмір суперкомірки важливий, і зрештою вона має бути достатньо великою, щоб збуджені атоми в сусідніх суперкомірках не взаємодіяли.

## РОЗДІЛ 3

### ЕНЕРГЕТИЧНА ЗОННА СТРУКТУРА ТА РЕНТГЕНІВСЬКІ СПЕКТРИ У РОЗБАВЛЕНИХ МАГНІТНИХ НАПІВПРОВІДНИКАХ НА ОСНОВІ ZnO

Результати, що обговорюються в цьому розділі, опубліковано в [1–3].

#### 3.1 Кристалічна структура та деталі розрахунків

Елементи в сполуці  $(\text{Zn}, T)\text{O}$  мають такі номінальні атомові структури: цинк –  $[\text{Ar}]3d^{10}4s^2$ ;  $T$  –  $[\text{Ar}]3d^n s^2$ , де  $n = 3, 5, 6$  і  $7$  для  $T = \text{V}, \text{Mn}, \text{Fe}$  і  $\text{Co}$  відповідно; кисень –  $[\text{He}]2s^2 2p^4$ . Найбільш стабільним і, отже, найбільш поширеним  $T$ -положенням у ґратці оксиду цинку є положення атомів цинку, де два його  $4s$ -електрони можуть брати участь в утворенні зв'язків так само, як і два  $4s$ -електрони цинку.

Розрахунки енергетичної зонної структури  $(\text{Zn}_{1-x}T_x)\text{O}$  виконано для  $3a \times 3a \times 1c$ -,  $3a \times 3a \times 2c$ - і  $4a \times 4a \times 1c$ -суперкомірок елементарної комірки оксиду цинку зі структурою вуртциту зі значеннями параметрів ґратки  $a = 9,588 \text{ \AA}$ ,  $c = 5,16 \text{ \AA}$ ,

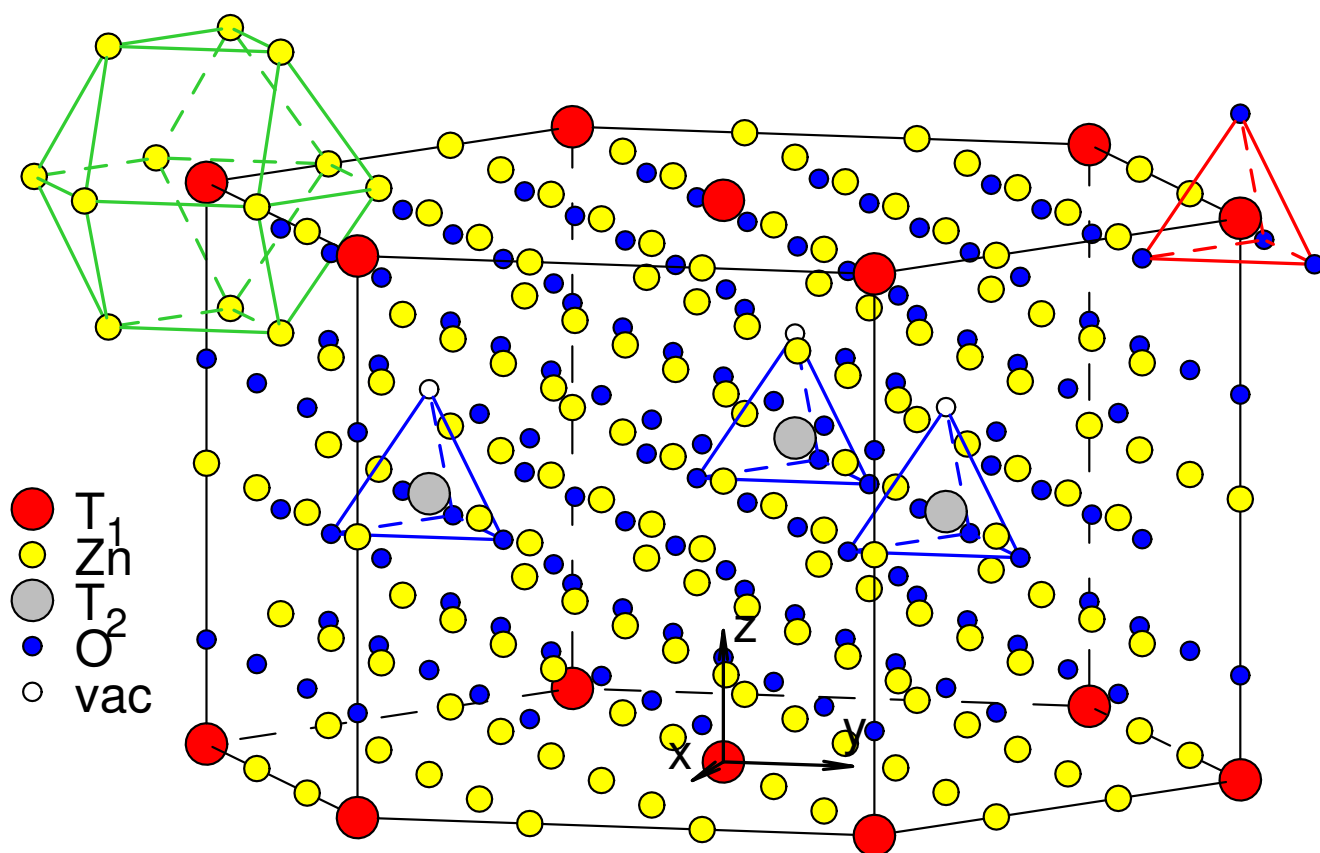


Рис. 3.1. Суперкомірка розміром  $3a \times 3a \times 2c$  для елементарної комірки оксиду цинку, в якій частину атомів цинку замінено на  $T$  ( $T = \text{V}, \text{Mn}, \text{Fe}$  або  $\text{Co}$ ). Положення вакансії на місці атома кисню у безпосередній близькості до  $T_2$ -атома показано кружечком.

отриманими експериментально [238]. Суперкомірка належить до просторової тригональної групи симетрії  $P3m1$  (№ 156), причому один або два атоми цинку замінені на  $T$  і утворено суперкомірки для  $x = 1/18$ ,  $1/32$  і  $1/36$ . Положення атомів заміщення проілюстровано на Рис. 3.1 для 72-атомової суперкомірки оксиду цинку, що містить два  $T$ -атоми заміщення для  $x = 1/18$ .  $T$ -атом має чотири найближчих сусіди: три атоми кисню на відстані  $1,956 \text{ \AA}$  і один атом кисню на  $1,962 \text{ \AA}$ . Вони утворюють тетраедри. Друга координаційна сфера складається з дванадцяти атомів цинку: шість атомів на відстані  $3,183 \text{ \AA}$  і шість атомів на відстані  $3,209 \text{ \AA}$ . Вони утворюють багатогранники.

Як зазначено в підрозділі 1.1, у кристалі оксиду цинку завжди існує багато різних дефектів, утворених під час кристалізації, але експерименти не дають остаточної відповіді, який саме дефект переважає. Тому положення атомів цинку і кисню, а також легуючих  $T$ -домішок оптимізовано за допомогою Vienna *ab initio* Simulation Package (VASP) [219, 220, 239, 240]. У цих розрахунках оптимізувалися або значення параметрів ґратки, або положення атомів усередині кристалічної комірки. Результати показують, що енергетична зонна структура та рентгенівські спектри в основному залежать від положень  $T$ -атомів домішок і їхніх сусідів, які зображено на Рис. 3.1. Щоб враховувати вплив інших можливих вакансій, потрібно провести додаткові розрахунки.

LDA некоректно описує локалізовані  $d$ -стани в оксиді цинку, тому необхідно використати метод LDA+ $U$  для врахування сильних  $d$ - $d$ -кореляцій. У розрахунках використано значення обмінного інтегралу  $J = 0,92 \text{ eV}$ , оцінене у розрахунках у LDA з обмеженнями. Застосування методу LDA+ $U$  призводить до зсуву  $d$ -станів цинку в область менших енергій та збільшує ширину забороненої зони, яка для чистого оксиду цинку дорівнює  $E_g = 2,12 \text{ eV}$  в рамках LDA+ $U$  з  $U = 6 \text{ eV}$  та  $0,8 \text{ eV}$  у рамках LDA. Той самий ефект можна досягти, розглядаючи  $d$ -стани цинку як остівні. У LMTO для розрахунків використовувалися обидва підходи, але істотної різниці для РСП та спектрів РМЦД не виявлено.  $T$ - $d$ -стани розглядалися як в рамках LDA, так і в LDA+ $U$ . Зазвичай неспроможність LDA описати сильно корельовані стани з'являється ближче до правого кінця  $3d$ -ряду перехідних

металів, тоді як для  $T = V, Mn$  і  $Fe$ , які знаходяться в середині  $3d$ -ряду, немає підстав очікувати на сильну кореляційну взаємодію [241]. Ось чому застосування різних значень  $U$  в рамках  $LDA+U$  для опису РСП та спектрів РМЦД показує, що узгодженість між теоретично розрахованими і експериментальними спектрами суттєво не змінюється порівняно з методом  $LDA$ . Варто залишитися в рамках  $LDA$ , оскільки в цьому випадку *ab initio* розрахунки виконуються без будь-яких регульованих параметрів, таких як параметр Габбарда  $U$ .

### 3.2 (Zn, V)O

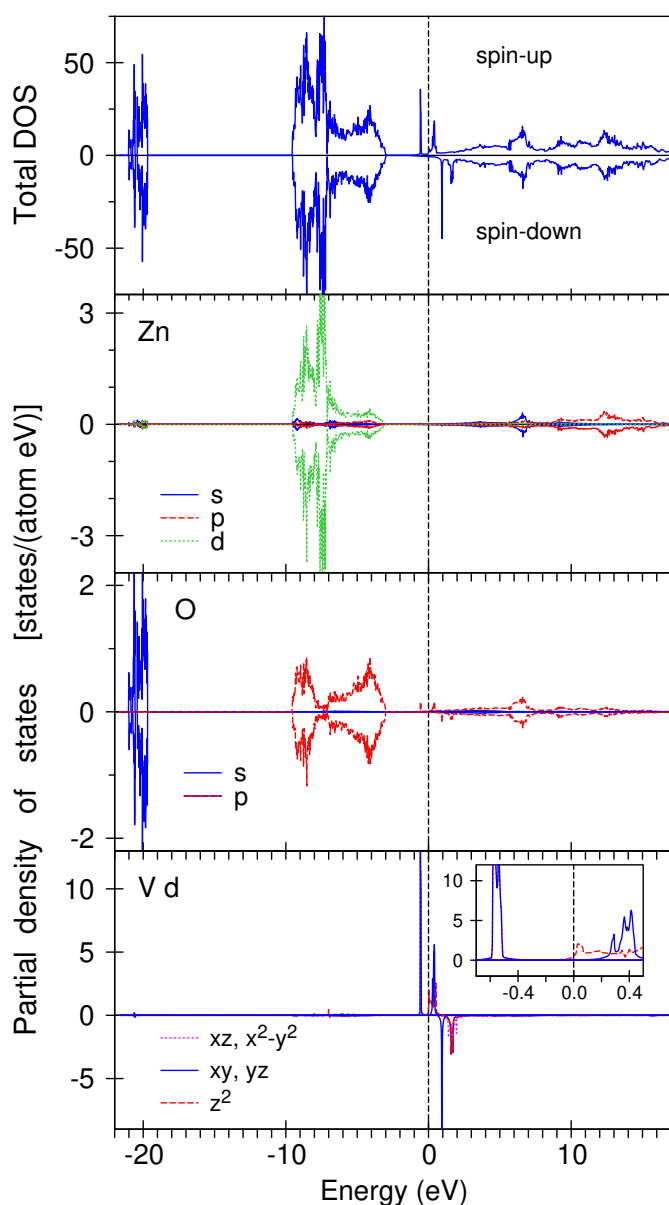


Рис. 3.2. Повна [у стан/(eV·комірка)] та парціальні [у стан/(атом·eV)] ГС в  $Zn_{0.94}V_{0.06}O$  [3]. На вставці збільшено парціальну  $d$ -ГС біля  $E_F$ .

**Енергетична зонна структура.** На Рис. 3.2 представлено повну та парціальні ГС для 36-атомової комірки оксиду цинку, що містить один атом заміщення ванадію ( $x = 1/18$ ).  $s$ -стани кисню розташовано переважно між  $-21,0$  eV та  $-19,7$  eV нижче  $E_F$ , а  $p$ -стани – між  $-9,6$  eV і  $-3,0$  eV. Спінове розщеплення  $p$ -станів кисню досить мале.  $d$ -стани цинку займають енергетичний інтервал між  $-9,6$  eV та  $-3,0$  eV і сильно гібридизуються з  $p$ -станами кисню.  $E_F$  знаходиться в нулі.

Безпосередньо біля  $E_F$  між  $-0,2$  eV та  $0,7$  eV знаходиться структура  $d_{3z^2-1}$ -станів ванадію зі спіном «угору» як показано на вставці на нижній панелі Рис. 3.2. Дуже великі і вузькі піки  $d_{xy}$ - і  $d_{yz}$ -станів розташовано між  $-0,4$  eV і  $-0,8$  eV нижче  $E_F$ . Відповідні розрихлюючі стани знаходяться

між 0,2 еВ та 0,6 еВ. Вузькі піки  $d_{xy}$ - і  $d_{yz}$ -симетрії виникають для спіну «донизу» на 1 еВ вище  $E_F$ . Енергетичний інтервал від 1,4 еВ до 2,2 еВ вище  $E_F$  займають  $d_{xz}$ -,  $d_{x^2-y^2}$ - і  $d_{3z^2-1}$ -стани зі спіном «донизу».

Досліджено енергетичну зонну та магнітну структури  $(\text{Zn}_{1-x}\text{V}_x)\text{O}$  з двома атомами цинку, заміщеними атомами ванадію. Розрахунки для суперкомірки виконано для  $x = 2/18$ ,  $2/32$  і  $2/36$ . У результаті атоми ванадію, які заміщують у різних місцях цинку, показують дуже невелику вибірковість свого місцезнаходження. Різні геометрії з ФМ- і АФМ-конфігураціями виявляються майже виродженими енергетично, різниця в повних енергіях між ФМ- та АФМ-станами виявляється меншою за 3 меВ/ф.о. Проте в більшості випадків повна енергія ФМ-станів є меншою порівняно з АФМ-. Однак для повністю оптимізованої ґратки встановлено, що АФМ-упорядкування має меншу повну енергію порівняно з ФМ-станом.

**РСП та спектри РМЦД на  $L_{2,3}$ -краях ванадію.** РСП та спектри РМЦД в  $(\text{Zn}, \text{V})\text{O}$  на  $L_{2,3}$ -краях ванадію досліджено в [68] і встановлено, що між  $\sim 90\%$  атомів ванадію ймовірно встановлюються сильні АФМ-зв'язки, а ФМ-компонента нижча за чутливість вимірювання спектрів РМЦД.

Оскільки справжня структура та хімічний склад  $(\text{Zn}, \text{V})\text{O}$  невідомі, проведено багато розрахунків для того, щоб узгодити теоретично та експериментально отримані РСП та спектри РМЦД. Параметрами для покращення узгодження спектрів були положення атомів ванадію, надлишкових атомів цинку, різні положення вакансій кисню та магнітний порядок атомів ванадію. Найкраще співпадіння спектрів зображено на Рис. 3.3, де представлено розраховані РСП та спектри РМЦД у  $(\text{Zn}, \text{V})\text{O}$  на  $L_{2,3}$ -краях ванадію порівняно з експериментальними даними [68]. У цій моделі атоми ванадію заміщують катіони і впорядковуються антиферомагнітно. Розташовані таким чином атоми знаходяться на найбільш можливій відстані  $\text{V}_1\text{--V}_2$  у суперкомірці, що дорівнює 5,53 Å. Узгодження з експериментом значно покращується з урахуванням наявності вакансії кисню, розташованої в першій координатній сфері  $\text{V}_2$ -атома уздовж  $z$ -напрямку. Додавання надлишкових атомів цинку також покращує узгодження між теорією та експериментом.

РСП на  $L_3$ -краю ванадію досить складний і складається з двох основних піків с



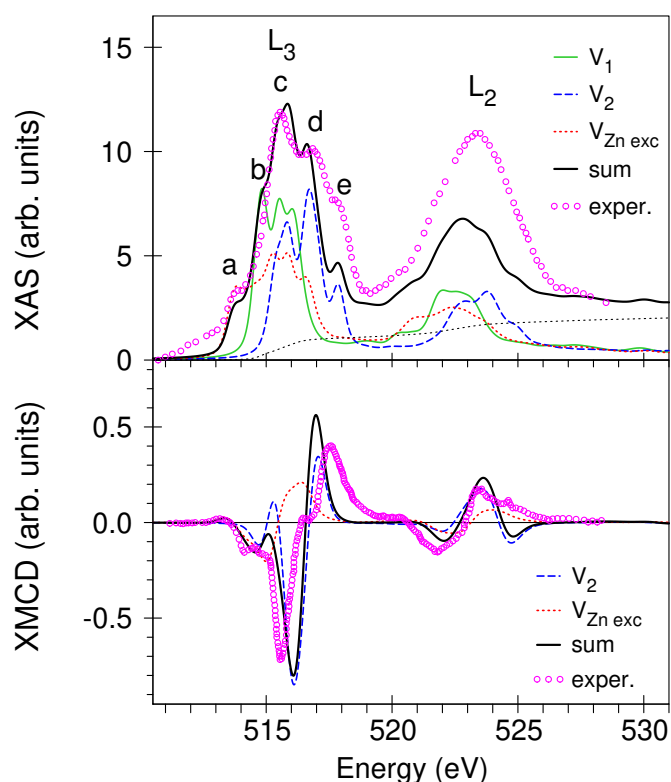


Рис. 3.3. Розраховані теоретично (суцільна товста лінія) та отримані експериментально (кружки) [68] РСП (верхня панель) та спектри РМЦД (нижня панель) у (Zn, V)О на  $L_{2,3}$ -краях ванадію. Суцільною лінією зображено спектри без урахування будь-яких дефектів. Штриховою та пунктирною лініями зображено спектри з урахуванням вакансії кисню (внесок  $V_2$ -підґратки з Рис. 3.1) та надлишкового атома цинку відповідно.

верхньої панелі Рис. 3.3 РСП  $V_2$ -атомів з урахуванням вакансії кисню (пунктирна лінія) дає внесок у головний пік  $c$  та суттєво впливає на інтенсивність піка  $d$  та високоенергетичної структури  $e$ . Щоб дослідити вплив надлишку цинку на спектри РМЦД, додатковий атом цинку розміщено в тетрадральному міжвузловому  $T$ -положенні на відстані  $2,1916 \text{ \AA}$  від  $V_2$ -атома.

РСП від  $V_{Zn \text{ exc}}$ -атомів за присутності надлишкових атомів цинку (пунктирна лінія) дає внески в інтенсивність головних піків  $c$  і  $d$ , а також обох низькоенергетичних структур  $a$  і  $b$ . Тому моделювання в тому числі вакансії кисню та надлишку цинку досить добре відтворює форму РСП на  $L_3$ -краю ванадію, як зображено товстою лінією на верхній панелі Рис. 3.3). Оптимізація ґратки виявляється дуже важливою за наявності вакансії кисню та надлишку цинку.

Спектр РМЦД на  $L_3$ -краю ванадію також досить складний і складається з не-

і  $d$  за 515,6 еВ і 517 еВ відповідно, з двох додаткових низькоенергетичних структур  $a$  і  $b$  за 513,8 еВ і 514,6 еВ, а також високоенергетичної структури за 518 еВ. Як видно з верхньої панелі Рис. 3.3, розрахунки для ідеальної кристалічної ґратки з двома атомами заміщення ванадію, упорядкованими антиферомагнітно (суцільна крива), відтворюють інтенсивність РСП лише для піка  $c$  і структури  $b$ . Повне пояснення всіх піків можливе лише з урахуванням дефектів кристала.

Досліджено вплив двох типів дефектів кристала, а саме вакансії кисню та надлишок цинку, на РСП та спектри РМЦД. Вакансія кисню сильно впливає на форму РСП. Як видно з

великого позитивного піку за 513,8 еВ (сигнал РМЦД додатній), негативної тонкої структури за 514,6 еВ (сигнал РМЦД від’ємний), негативного за 515,6 еВ і позитивного за 517,7 еВ піків зі структурою за 516,4 еВ. Спектр РМЦД на  $L_2$ -краю ванадію складається з двох основних тонких структур, негативного піка за 521,8 еВ і позитивного за 523,3 еВ. Теорія не здатна відтворити форму і відносну інтенсивність спектрів РМЦД на  $L_{2,3}$ -краях ванадію для впорядкованих феромагнітно атомів ванадію, з одним і двома атомами заміщення на елементарну комірку. Теорія сильно переоцінює (на один чи два порядки) сигнал дихроїзму та дає неадекватну форму спектрів. З іншого боку, теорія дає дуже слабкий сигнал РМЦД для АФМ-упорядкування атомів заміщення для ідеальної кристалічної структури без урахування будь-яких дефектів, оскільки спектри РМЦД атомів з протилежними спінами взаємно компенсуються.

Слід зазначити, що будь-яке відхилення від АФМ- до ФМ-упорядкування збільшує інтенсивність сумарних спектрів РМЦД за рахунок зменшення компенсації внесків від атомів ванадію з протилежними спінами. Таке відхилення може бути викликане прикладеним зовнішнім магнітним полем або різними видами дефектів і недосконалостей у ґратці. Експериментальні спектри отримано в зовнішньому магнітному полі в 7 Т [68]. Розрахунки із зовнішнім магнітним полем уздовж  $z$ -напрямку справді показують збільшення інтенсивності спектрів, але лише приблизно на 10–20%. Як видно з нижньої панелі Рис. 3.3, розраховані теоретично спектри РМЦД з урахуванням вакансій кисню (пунктирна лінія) досить добре відтворюють експериментальні спектри. Подальше урахування впливу надлишкових атомів цинку (пунктирна крива) призводить до подальшого покращення узгодження між теорією та експериментом.

Також слід зазначити, що узгодженість між теорією та експериментом краща для РСП, а не для спектрів РМЦД. Встановлено, що розщеплення двох головних піків спектрів РМЦД на  $L_3$ -краю ванадію у розрахунках менше, ніж отримане експериментально. Відтворення форми спектрів РМЦД на  $L_{2,3}$ -краях ванадію – досить складне завдання через те, що досить слабкий сумарний сигнал РМЦД є різницею двох сильних сигналів, що виникають від атомів ванадію з протилежними



ми спінами. У цьому випадку доводиться враховувати різні кристалічні дефекти в конкретному зразку та досить точно знати їхню концентрацію. Однак тип і концентрація можливих дефектів у зразку не завжди добре відомі. З іншого боку, надзвичайну чутливість сигналу РМЦД можна розглядати як метод для виявлення деталей складу шляхом чисельного моделювання різних типів дефектів і порівняння теоретично розрахованих спектрів РМЦД з отриманими експериментально.

### 3.3 (Zn, Mn)O

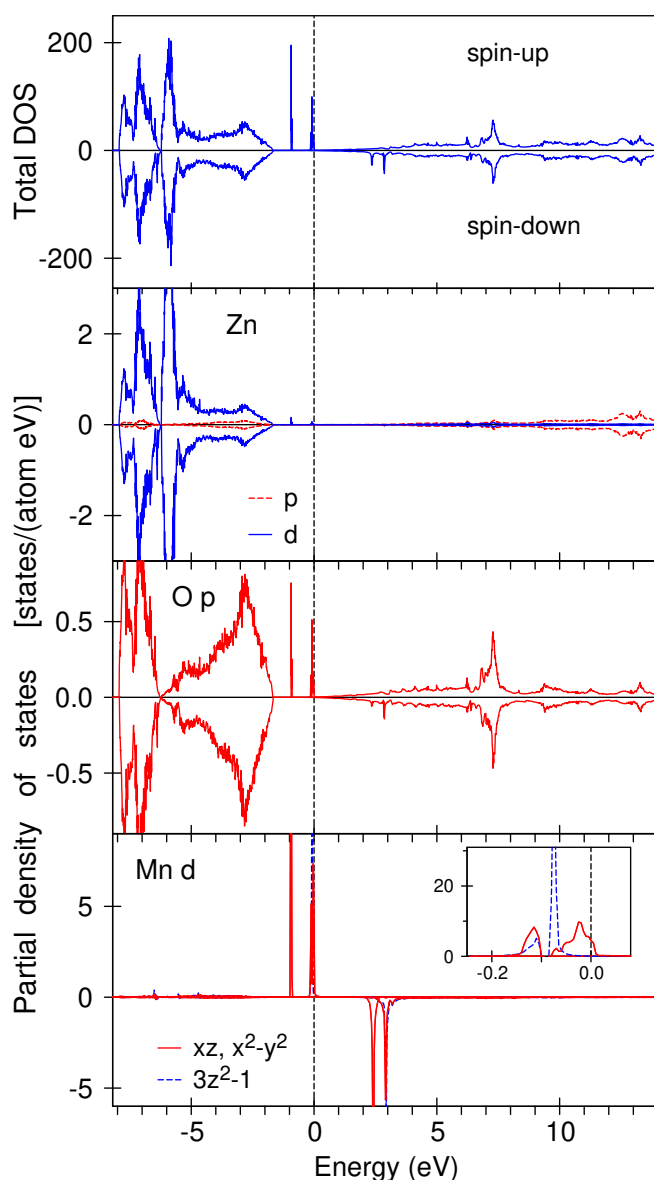


Рис. 3.4. Повна [у стан/(eV·комірка)] та парціальні [у стан/(атом·eV)] ГС для атомів кисню, цинку й атома заміщення марганцю у  $\text{Zn}_{0,97}\text{Mn}_{0,03}\text{O}$ . На вставці збільшено парціальну  $d$ -ГС марганцю біля  $E_F$ .  $E_F$  знаходиться в нулі.

**Енергетична зонна структура.** На Рис. 3.4 представлені повна та парціальні ГС для 72-атомової елементарної комірки оксиду цинку, що містить один атом заміщення марганцю ( $x = 0,03$ ).  $s$ -стани кисню (не показано) розташовані переважно між  $-19,7$  eV та  $-18,7$  eV, а між ними знаходяться  $p$ -стани кисню від  $-8,0$  eV до  $-1,7$  eV. Спінове розщеплення  $p$ -станів кисню досить мале.  $d$ -стани цинку займають енергетичний інтервал між  $-8,0$  eV і  $-1,8$  eV і сильно гібридизуються з  $p$ -станами кисню.

$3d$ -оболонка марганцю заповнюється приблизно наполовину, і спінове розщеплення між центрами тяжіння зайнятої зі спіном «угору» та вільної зі спіном «донизу» підзон становить приблизно 3,5 eV. Домішкові  $3d$ -стани марганцю розташовано переважно у верхній частині щілини оксиду цинку

і добре гібридизуються з  $2p$ -зоною провідності кисню, що надає розчину металевого характеру. Структура домішкових зон подібна до структури домішкових зон РМН на основі GaN [242] через те, що вони мають однакову локальну тетраедричну симетрію в положенні атома заміщення: зв'язувальні стани у валентній зоні та розрихлюючі стани у зоні провідності. Кристалічне поле в положенні атома марганцю (точкова симетрія  $C_{3v}$ ) розщеплює його  $d$ -стани на синглет  $a_1$  ( $d_{3z^2-1}$ ) та два дублети  $e$  ( $d_{yz}$  і  $d_{xz}$ ) і  $e_1$  ( $d_{xy}$  і  $d_{x^2-y^2}$ ). Дуже сильний і вузький пік, утворений  $d_{3z^2-1}$ -станами марганцю зі спіном «угору» знаходиться безпосередньо біля  $E_F$  за  $-0,08$  eВ між піками  $d_{xz}$ - і  $d_{x^2-y^2}$ -станів (див. вставку в нижній панелі Рис. 3.4). Інший вузький пік, пов'язаний зі зв'язувальними  $d_{xz}$ - і  $d_{x^2-y^2}$ -станами зі спіном «угору», знаходиться між  $-0,90$  eВ і  $-0,96$  eВ. Піки  $d_{xz}$ - і  $d_{x^2-y^2}$ -станів зі спіном «донизу» лежать в інтервалі від  $2,3$  eВ до  $2,6$  eВ і від  $2,85$  eВ до  $3,0$  eВ відповідно. Діапазон енергій від  $2,9$  eВ до  $2,95$  eВ зайнятий  $d_{3z^2-1}$ -станами зі спіном «донизу».

Магнітний момент елементарної комірки  $(\text{Zn}_{0,97}\text{Mn}_{0,03})\text{O}$  становить  $4,800 \mu_B$ . Розрахунки зонної структури показують, що магнітний спіновий момент атомів марганцю дорівнює  $4,180 \mu_B$ . Індуковані спінові магнітні моменти на перших сусідніх вузлах кисню становлять  $0,060 \mu_B$  і  $-0,057 \mu_B$  для більш і менш віддалених атомів кисню відповідно. Дванадцять іонів цинку у другій координаційній сфері впорядковуються феромагнітно відносно атома заміщення марганцю зі спіновими магнітними моментами від  $0,005 \mu_B$  до  $0,007 \mu_B$ . Орбітальні моменти на атомах цинку і кисню невеликі, причому найбільший з них знаходиться на перших сусідах – атомах кисню ( $0,005 \mu_B$ ). Орбітальний магнітний момент атомів марганцю становить  $-0,084 \mu_B$  і є антипаралельним спіновому.

**Сpektри РМЦД на  $L_{2,3}$ -краю марганцю.** Рентгенівські спектри на  $K$ - і  $L_{2,3}$ -краях марганцю в легованому  $(\text{Zn}, \text{Mn})\text{O}$  отримано кількома групами [69–77]. На Рис. 3.5 представлено отримані експериментально та розраховані теоретично в LSDA PCП та спектри РМЦД для  $(\text{Zn}, \text{Mn})\text{O}$  на  $L_{2,3}$ -краях марганцю. PCП на  $L_{3}$ -краю марганцю досить складний і складається з двох основних піків  $b$  і  $c$  за  $640$  eВ і  $641,5$  eВ відповідно, з двома додатковими тонкими структурами: слабкий низькоенергетичний пік  $a$  біля  $637,5$  eВ і високоенергетична структура за  $643$  eВ.

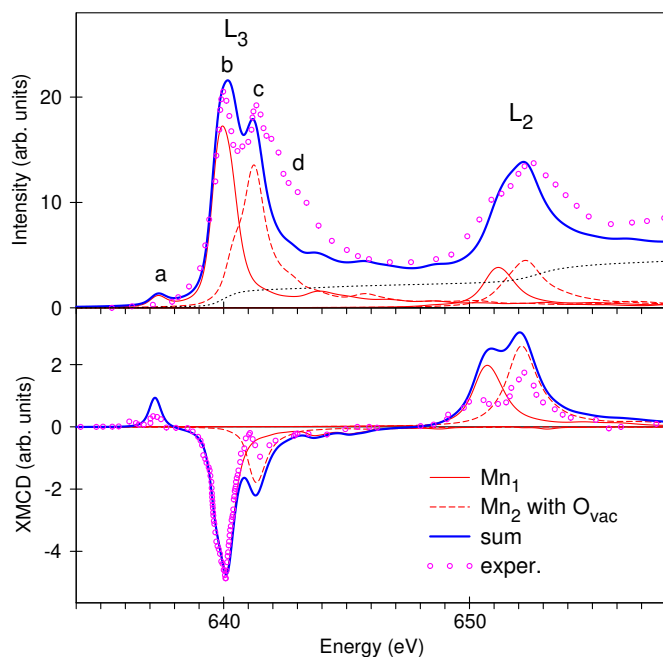


Рис. 3.5. Експериментальний (кружки) [74] і розраховані теоретично (товста синя лінія) РСП (верхня панель) та спектри РМЦД (нижня панель) у  $(\text{Zn}_{0.97}\text{Mn}_{0.03})\text{O}$  на  $L_{2,3}$ -краях марганцю. Суцільною червоною лінією зображено спектри у кристалічній структурі без додаткових дефектів, а пунктирною червоною лінією – за наявності вакансії кисню (внесок  $\text{Mn}_2$ -підґратки з Рис. 3.1).

Слабкий низькоенергетичний пік *a* можна віднести до переходів з остівного  $2p$ -рівня у вільні  $d_{xz}$ - і  $d_{x^2-y^2}$ -стани зі спіном «угору» (див. вставку на нижній панелі Рис. 3.4).

Добре відомо, що коли валентність марганцю змінюється з  $2+$  на  $3+$  або  $4+$ , РСП на  $L_3$ -краю зміщується у бік більших енергій, а спектральна форма змінюється з числом  $3d$ -електронів [149]. Перший сильний пік *b* за 640 еВ відносять до станів з валентністю  $2+$ , а пік структури *c* – до змішаних валентних станів  $2+$  з зі станами  $3+$  та  $4+$  [74]. Теоретичні розрахунки це підтверджують.

Як видно з верхньої панелі Рис. 3.5, розрахунки для кристалічної структури з одним  $\text{Mn}_{\text{Zn}}$ -атомом заміщення (суцільна червона крива) відтворюють лише інтенсивність РСП на піках *a* і *b*. Пояснення всіх особливостей спектрів можливо, лише враховуючи дефекти кристала. Вплив двох типів кристалічних дефектів на РСП та спектри РМЦД, а саме вакансій кисню і надлишків цинку, досліджено утворенням вакансії кисню в найближчому оточенні другого  $\text{Mn}_2$ -атома вздовж  $z$ -напрямку (див. Рис. 3.1). У цієї вакансії є чотири найближчі сусідні атоми: три атоми цинку на відстані  $1,956 \text{ \AA}$  і один атом марганцю – на  $1,962 \text{ \AA}$ . Оптимізація параметрів ґратки виявляється дуже важливою за наявності вакансії кисню, а також надлишку цинку. Оптимізація призводить до зсуву  $\text{Mn}_2$ -атома і трьох атомів цинку в бік вакансії на  $0,18 \text{ \AA}$  і  $0,22 \text{ \AA}$  відповідно. Урахування оптимізованого положення вакансії кисню сильно впливає на форму РСП. Як видно з верхньої панелі Рис. 3.5, внесок у РСП  $\text{Mn}_2$ -атомів з урахуванням вакансії кисню – це головний пік *c* і високоенергетична структура *d*. З урахуванням вакансії кисню валентність

$\text{Mn}_2$  дорівнює не  $3+$ , як запропоновано в [74], а, за результатами розрахунків, становить приблизно  $2,6+$ .

Для дослідження впливу надлишку цинку на спектри РМЦД додатковий атом цинку розміщено в тетраедральній міжвузловій  $T$ -позиції на відстані  $1,694 \text{ \AA}$  від  $\text{Mn}_2$ -атома. Після оптимізації геометрії ця відстань збільшується на  $0,38 \text{ \AA}$ . Надлишок цинку менше впливає на ГС, ніж вакансія кисню, через меншу гібридизацію  $d$ -станів марганцю та цинку порівняно з гібридизацією  $p$ -станів кисню та  $d$ -станів марганцю. Урахування надлишку цинку призводить лише до незначного зростання інтенсивності високоенергетичної структури  $d$  РСП на  $L_3$ -краю (не показана). Однак, теоретичні розрахунки поки що недооцінюють інтенсивність високоенергетичної структури  $d$ . Це може означати, що ця структура може обумовлюватися багаточастинковими ефектами. Це питання потребує додаткового теоретичного обґрунтування з використанням відповідного багатоелектронного аналізу.

Розраховані теоретично спектри РМЦД на  $L_{2,3}$ -краях марганцю добре узгоджуються з експериментом, хоча розрахований теоретично магнітний дихроїзм завищений на  $L_2$ -краю. Основною причиною цієї невідповідності є ефект остівної дірки. Коли основний  $2p$ -електрон фотозбуджується у вільний  $d$ -стан, розподіл заряду змінюється з урахуванням утвореної дірки. Цей ефект наразі не враховано у розрахунках енергетичної зонної структури, і це, ймовірно, призводить до розбіжності в спектрах на  $L_2$ -краю [243]. Теорія також переоцінює інтенсивність тонкої структури поблизу головного піку  $c$  за  $641,5 \text{ eV}$ .

**РСП на  $K$ -краю марганцю.** Результати теоретичних розрахунків РСП добре узгоджуються зі спектрами, отриманими експериментально (див. Рис. 3.6). Ширина енергетичної  $4p$ -зони марганцю в  $(\text{Zn}, \text{Mn})\text{O}$  значно більша, ніж  $3d$ -зони. Крім того, ширина остівного  $1s$ -рівня майже втричі більша за ширину остівного  $2p_{3/2}$ -рівня [216]. Отже,  $K$ -спектр займає більший енергетичний інтервал і має менш виражену тонку структуру порівняно з  $L_3$ -спектром марганцю. У результаті, вплив дефектів ґратки, таких як вакансії кисню або надлишок цинку, менший у  $K$ -спектрі. Хоча, урахування вакансій кисню трохи покращує узгодження між теорією та експериментом (див. Рис. 3.6).

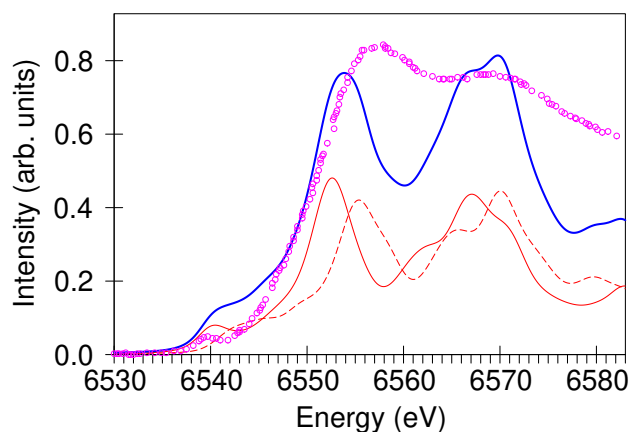


Рис. 3.6. Експериментальний (кружки) [69] і розраховані теоретично (товста синя лінія) РСП у  $(\text{Zn}_{0.97}\text{Mn}_{0.03})\text{O}$  на  $K$ -краю марганцю. Суцільною червоною лінією зображено спектр у кристалічній структурі без додаткових дефектів, а пунктирною червоною лінією – за наявності вакансії кисню.

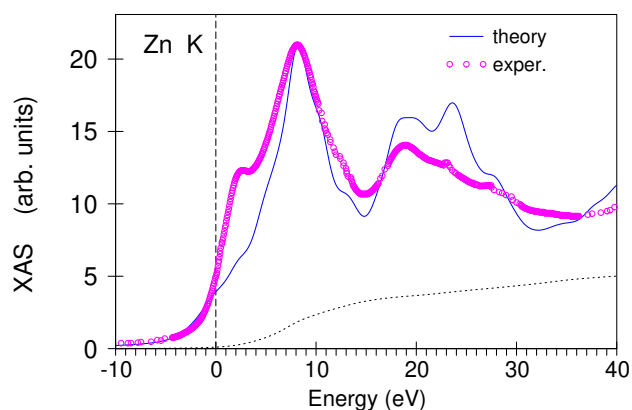


Рис. 3.7. Отримані експериментально (кружки) [80] та розраховані теоретично (суцільна лінія) РСП на  $K$ -краю цинку в  $(\text{Zn}, \text{Mn})\text{O}$ .

**РСП на  $K$ -краях цинку та кисню.** На РСП на  $K$ -краю кисню в  $(\text{Zn}, \text{Mn})\text{O}$  (див. Рис. 3.8) є кілька структур: головний пік  $b$  за 538 еВ з низькоенергетичною структурою, подвійний пік  $c$  у діапазоні енергій 539–545 еВ, широка високоенергетична структура  $d$  і невеликий пік біля краю поглинання  $a$  приблизно за 529 еВ.

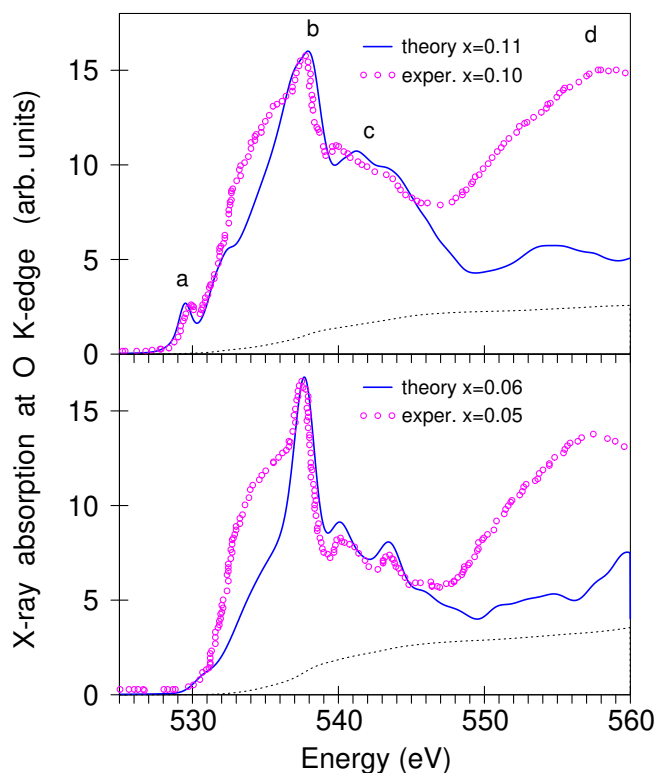


Рис. 3.8. Отримані експериментально (кружки) [80] та розраховані теоретично (суцільна лінія) РСП на  $K$ -краю кисню в  $(\text{Zn}, \text{Mn})\text{O}$ .

Теоретичні розрахунки показують, що головний пік  $b$  утворюється за рахунок переходів у  $2p$ -стани кисню, розташовані за 7–7,5 еВ вище  $E_F$  (див. Рис. 3.4). Структура  $c$  може виникати внаслідок гібридизації між  $2p$ -станами кисню та  $4p$ -станами цинку та марганцю. Структура  $d$  вище 550 еВ може виникати внаслідок гібридизації між  $2p$ -станами кисню і  $4p/4f$ -станами цинку та марганцю. Спектральні характеристики вище 550 еВ подібні між собою і майже не залежать від концентрації марганцю [74]. Невеликий пік прибли-

зно за 529 еВ спостерігається тільки в допованому оксиді цинку, причому інтенсивність піку зростає зі збільшенням концентрації марганцю [74] (див. Рис. 3.8), що свідчить про сильну гібридизацію  $2p$ -орбіталей кисню з  $3d$ -станами марганцю. Цей пік походить від дипольних переходів з  $1s$ - у  $2p$ -стани кисню, які гібридизуються з вільними  $3d$ -станами марганцю (див. Рис. 3.4). Таким чином, інтенсивність цього піку представляє  $3d$ -ГС марганцю. Збільшення цього піку зі збільшенням легування марганцем свідчить про збільшення вільних  $3d$ -станів марганцю.

Вакансія кисню незначним чином впливає на форму РПС на  $K$ -краю кисню. Ймовірно, це пов'язано з відносно невеликою кількістю атомів кисню, на які впливає вакансія, порівняно з їхньою загальною кількістю в елементарній комірці. Низькоенергетичний пік  $a$  виникає через гібридизацію  $3d$ -станів марганцю й  $2p$ -станів кисню і стає трохи ширше, якщо врахувати вакансію кисню.

Розрахований теоретично РСП на  $K$ -краю цинку порівняно з отриманим експериментально [80] зображено на Рис. 3.7. Розрахунки добре відтворюють основні особливості експериментального спектра, хоча недооцінюють інтенсивність низькоенергетичної структури біля 3 еВ.

### 3.4 (Zn, Fe)O

**Енергетична зонна структура.** На Рис. 3.9 зображено повну та парціальні ГС для 36-атомової комірки оксиду цинку, що містить один атом заміщення заліза ( $x = 1/18$ ), розраховані в LSDA.  $s$ -стани кисню розташовано переважно між  $-21,0$  еВ та  $-20,0$  еВ нижче  $E_F$  (не показані).  $p$ -стани кисню знаходяться між  $-8,5$  еВ і  $-2,5$  еВ. Спінове розщеплення  $p$ -станів кисню досить маленьке.  $d$ -стани цинку формуються в інтервалі між  $-8,5$  еВ і  $-2,5$  еВ і сильно гібридизуються з  $p$ -станами кисню.

На парціальній густині  $(d_{yz}+d_{xz})$ -станів заліза зі спіном «угору» існує структура між  $-0,05$  еВ та  $0,05$  еВ (див. вставку на нижній панелі Рис. 3.9). Дуже великий і вузький пік зв'язувальних  $d_{x^2-y^2}$ -станів заліза зі спіном «донизу» знаходиться між  $-1,8$  еВ та  $-1,6$  еВ. Відповідні розрихлюючі стани знаходяться від  $0,6$  еВ до  $0,9$  еВ. Вузький пік  $d_{xy}$ -симетрії спостерігається для спіну «угору» приблизно на  $0,8$  еВ вище  $E_F$ . ГС майже зникає вище  $1,0$  еВ над  $E_F$ .



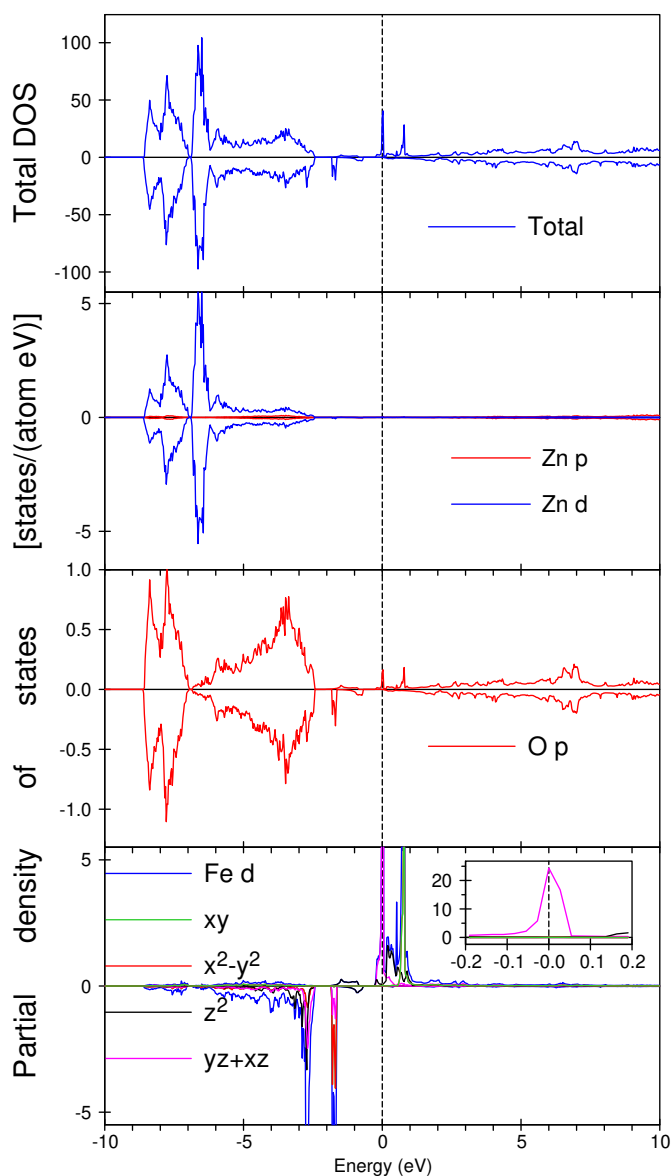


Рис. 3.9. Повна [у стан/(еВ·комірка)] і парціальні [у стан/(еВ·атом)] ГС, для атомів кисню, цинку і атома заміщення заліза у  $(\text{Zn}_{0,94}\text{Fe}_{0,06})\text{O}$ . На вставці показано збільшені парціальні  $d$ -ГС заліза біля  $E_F$ .  $E_F$  знаходиться в нулі.

го піка розташована додаткова структура.

Як видно з верхньої панелі Рис. 3.10, розрахунки для ідеальної кристалічної структури з одним  $\text{Fe}_1^{3+}$ -атомом заміщення (суцільна крива) відтворюють інтенсивність РСП лише на основних піках. Вакансія кисню сильно впливає на форму РСП. РСП  $\text{Fe}_2^{2+}$ -атомів з урахуванням вакансії кисню (пунктирна лінія) здебільшого визначає форму низькоенергетичного піка за 708,5 еВ. У теоретичних розрахунках не відтворюється лише високоенергетична структура в 711–714 еВ. Можливо, що вона з'являється на високоенергетичній частині  $L_3$ -спектра

Залізо в LDA залишається в стані 2+. Часто атоми заліза утворюють зарядовий порядок з чергуванням валентності 2+ та 3+. Для розрахунків з різними числами заповнення атомів заліза потрібно використовувати LDA+ $U$ . Самоузгоджені обчислення в LDA+ $U$  з  $U = 4,0$  еВ і  $J = 0,8$  еВ зходяться до  $d^5$ -конфігурації атомів заліза (3+), а щоб отримати  $d^6$ -конфігурацію (валентність 2+), необхідно виконати розрахунки в LDA+ $U$  з обмеженнями. Виявляється, що  $d^5$ -стан заліза має нижчу енергію.

**РСП та спектри РМЦД на  $L_{2,3}$ -краях заліза.** На Рис. 3.10 зображені отримані експериментально [82] та розраховані теоретично РСП в  $(\text{Zn}, \text{Fe})\text{O}$  на  $L_{2,3}$ -краях заліза. РСП на  $L_3$ -краю заліза має двопікову структуру з основним піком за 710 еВ і меншим піком за 708,5 еВ. Справа від головного

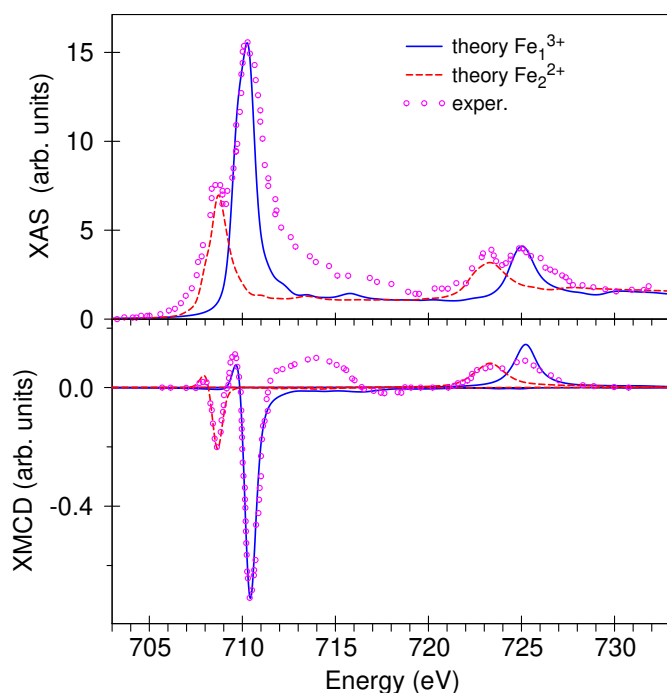


Рис. 3.10. РСП (верхня панель) і спектри РМЦД (нижня панель), отримані експериментально (кружки) [82], а також розраховані теоретично без жодних додаткових дефектів для  $\text{Fe}_1^{3+}$  (суцільні лінії) і з урахуванням існування  $\text{Fe}_2^{2+}$  та вакансії кисню (штрихові лінії) в  $(\text{Zn}_{0,94}\text{Fe}_{0,06})\text{O}$  на  $L_{2,3}$ -краях заліза.

за рахунок багаточастинкових ефектів. Розраховані теоретично спектри РМЦД на  $L_{2,3}$ -краю заліза добре узгоджуються з експериментом (див. нижню панель на Рис. 3.10). Низько-енергетичний мінімум за 708,5 еВ виникає за рахунок вакансії кисню. Теорія не відтворює тонку структуру навколо 711–714 еВ.

### 3.5 (Zn, Co)O

**Енергетична зонна структура.** На Рис. 3.11 представлено повну і парціальні ГС для 72-атомової елементарної комірки вуртциту, яка містить один атом заміщення кобальту ( $x =$

0,03), розраховані в LSDA.  $2s$ -стани кисню розташовано переважно між  $-19,7$  еВ та  $-18,7$  еВ (не зображені).  $p$ -стани атомів кисню розташовано між  $-8,7$  еВ та  $-1,8$  еВ. Спинове розщеплення  $p$ -станів кисню досить мале.  $d$ -стани цинку займають енергетичний інтервал між  $-8,8$  еВ і  $-1,8$  еВ і сильно гібридизуються з  $p$ -станами кисню.

Домішкові  $3d$ -стани кобальту добре гібридизуються із  $2p$ -зоною провідності кисню, що надає розчину металевий характер. Кристалічне поле у місці розташування атомів кобальту (точкова симетрія  $C_{3v}$ ) розщеплює  $d$ -орбіталі кобальту на синглет  $a_1$  ( $d_{3z^2-1}$ ) і два дублети  $e$  ( $d_{yz}$  і  $d_{xz}$ ) і  $e_1$  ( $d_{xy}$  і  $d_{x^2-y^2}$ ). Поблизу  $E_F$  (див. вставку на нижній панелі Рис. 3.11) утворюється двопікова структура з дуже великими вузькими піками  $d_{xz}$ - та  $d_{x^2-y^2}$ -станів кобальту за спіном «донизу». Ці два піки розділені на приблизно 14 меВ.  $E_F$  знаходиться на структурі справа від другого енергетичного піка. Піки  $d_{xz}$ - і  $d_{x^2-y^2}$ -станів зі спіном «донизу» лежать від 0,45 еВ до 0,67 еВ вище  $E_F$ . Енергетичний інтервал від 0,6 еВ до 0,7 еВ вище  $E_F$  займають  $d_{3z^2-1}$ -стани зі спіном «донизу».



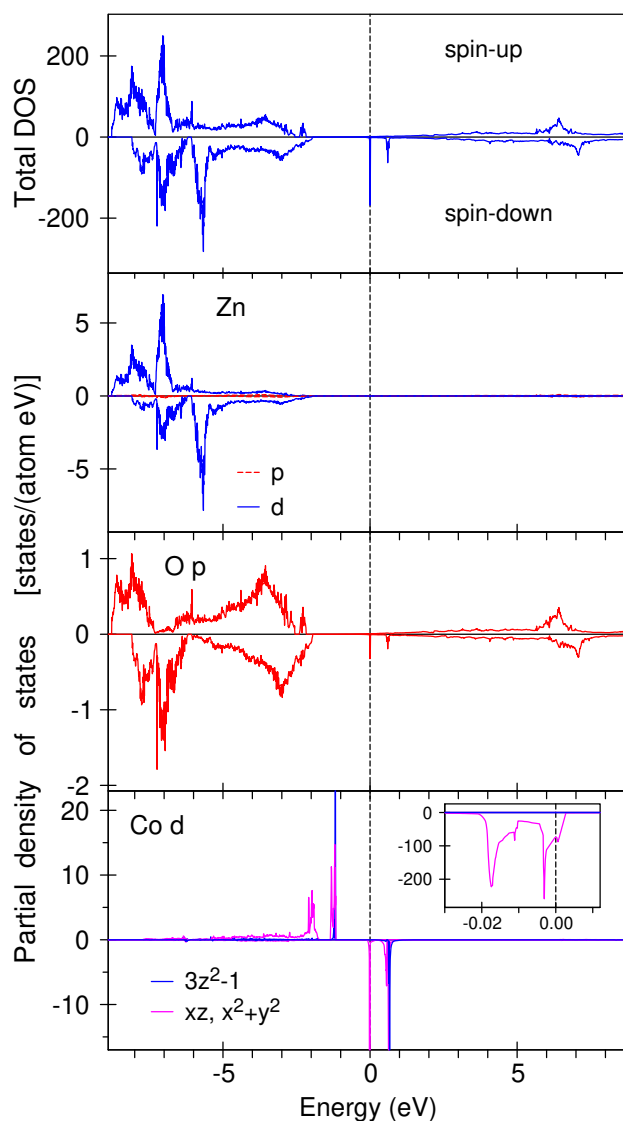


Рис. 3.11. Повна [у стан/(eВ·комірка)] і парціальні [у стан/(eВ·атом)] ГС для кисню, цинку і атомів заміщення кобальту в  $(\text{Zn}_{0.97}\text{Co}_{0.03})\text{O}$ , розраховані в LSDA. На вставці зображено парціальну густину  $d$ -станів кобальту близько до  $E_F$ .  $E_F$  знаходиться на нулі.

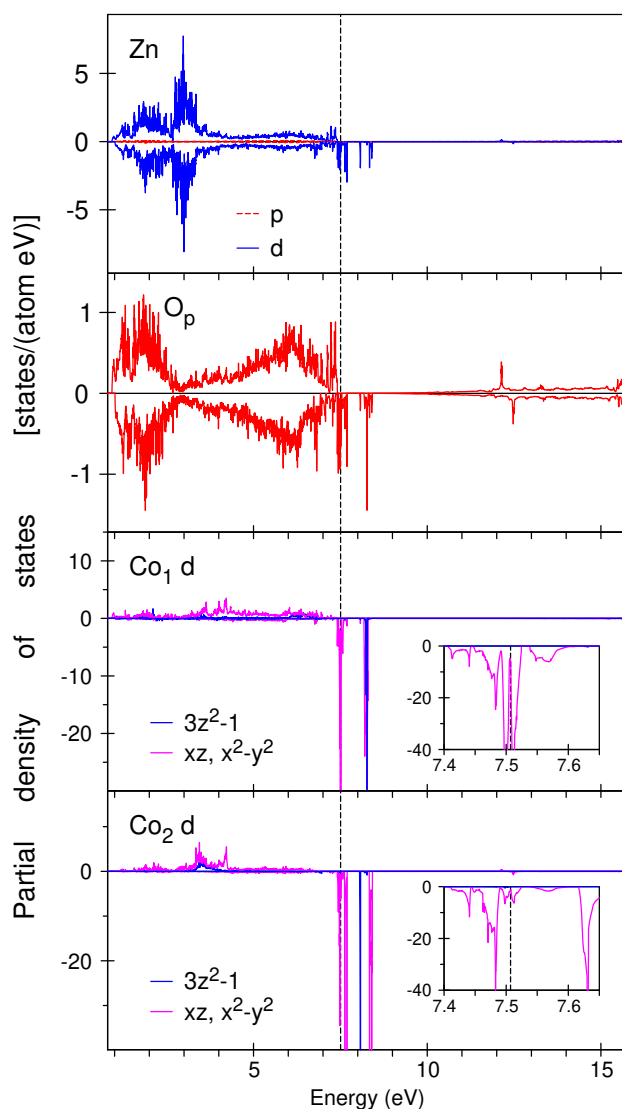


Рис. 3.12. Парціальні [у стан/(eВ·атом)] ГС для атомів кисню, цинку і  $\text{Co}_1$ - та  $\text{Co}_2$ -атомів заміщення в  $(\text{Zn}_{0.94}\text{Co}_{0.06})\text{O}$ , розраховані в LSDA. На вставці збільшено густини парціальних  $d$ -станів  $\text{Co}_1$ - і  $\text{Co}_2$ -атомів поблизу  $E_F$ .

Розрахунки енергетичної зонної структури показують, що магнітний спіновий момент елементарної комірки  $(\text{Zn}_{0.97}\text{Co}_{0.03})\text{O}$  становить  $3,947 \mu_B$ , а атомів кобальту –  $3,412 \mu_B$ . Індуковані спінові магнітні моменти на перших сусідніх вузлах дорівнюють  $0,048 \mu_B$  і  $0,173 \mu_B$  для більш і менш віддалених атомів кисню відповідно. Дванадцять атомів цинку в другій координаційній сфері впорядковуються феромагнітно відносно атома кобальту зі спіновими магнітними моментами від  $0,014 \mu_B$  до  $0,043 \mu_B$ . Орбітальні моменти атомів цинку і кисню малі, а найбільший з них на найближчому атомі кисню дорівнює  $-0,011 \mu_B$ . Орбітальний магнітний

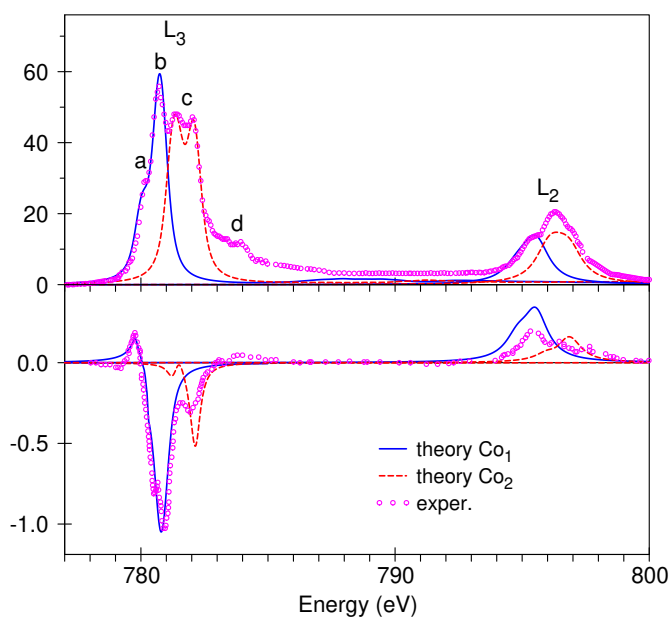


Рис. 3.13. РСП (верхня панель) і спектри РМЦД (нижня панель), отримані експериментально (кружечки) [99] і розраховані теоретично в  $(\text{Zn}_{0,93}\text{Co}_{0,07})\text{O}$  на  $L_{2,3}$ -краях кобальту без урахування будь-яких додаткових дефектів (суцільні сині лінії) і з урахуванням вакансії кисню (пунктирні червоні лінії). Експериментальні спектри отримано в магнітному полі  $H = 7 \text{ Т}$  за  $T = 20 \text{ К}$ .

момент атомів кобальту паралельний спіновому і дорівнює  $0,353 \mu_B$ .

Щоб дослідити вплив можливих вакансій кисню на енергетичну зонну структуру  $(\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x)\text{O}$  виконано розрахунки з двома атомами заміщення кобальту, розташованих у положеннях з різним оточенням, що відповідає  $x = 2/36$ . Вакансію кисню утворено біля  $\text{Co}_2$ -атома на першому сусідньому атомі кисню вздовж  $z$ -напрямку (див. Рис. 3.1). На Рис. 3.12 представлено парціальні ГС для атомів кисню, цинку і  $\text{Co}_1$ - і  $\text{Co}_2$ -атомів заміщення. У вакансії кисню є чотири найближчі

сусіди: три атоми цинку на відстані  $1,9496 \text{ \AA}$  і один атом кобальту на  $1,9505 \text{ \AA}$ . Оптимізація геометрії ґратки виявилася дуже важливою за наявності вакансії кисню. Оптимізація призводить до зсуву  $\text{Co}_2$ -атома і трьох атомів цинку ближче до вакансії на  $0,13 \text{ \AA}$  і  $0,24 \text{ \AA}$  відповідно. Вакансія кисню сильно впливає на парціальні ГС безпосередньо біля  $E_F$  для оптимізованої ґратки (для порівняння див. Рис. 3.11 і 3.12).

**РСП та спектри РМЦД на  $K$ - та  $L_{2,3}$ -краях кобальту.** Зображений на Рис. 3.13 РСП на  $L_3$ -краю кобальту досить складний і складається з двох основних структур: піка  $b$  за  $780,9 \text{ еВ}$  з низькоенергетичним плечем  $a$  за  $780 \text{ еВ}$  і подвійний піка  $c$  за  $781,6\text{--}782,4 \text{ еВ}$ , а також високоенергетичної структури  $d$  за  $784 \text{ еВ}$ .

Як видно з верхньої панелі Рис. 3.13 розрахунки для ідеальної кристалічної структури з одним  $\text{Co}_1$ -атомом заміщення (суцільна синя крива) відтворюють інтенсивність лише  $a$ - і  $b$ -пиків. Повне пояснення спектрів можливо лише з урахуванням дефектів кристалу, таких як вакансії кисню, які, з урахуванням оптимізації геометрії ґратки, сильно впливають на форму РСП. Як видно з верхньої панелі

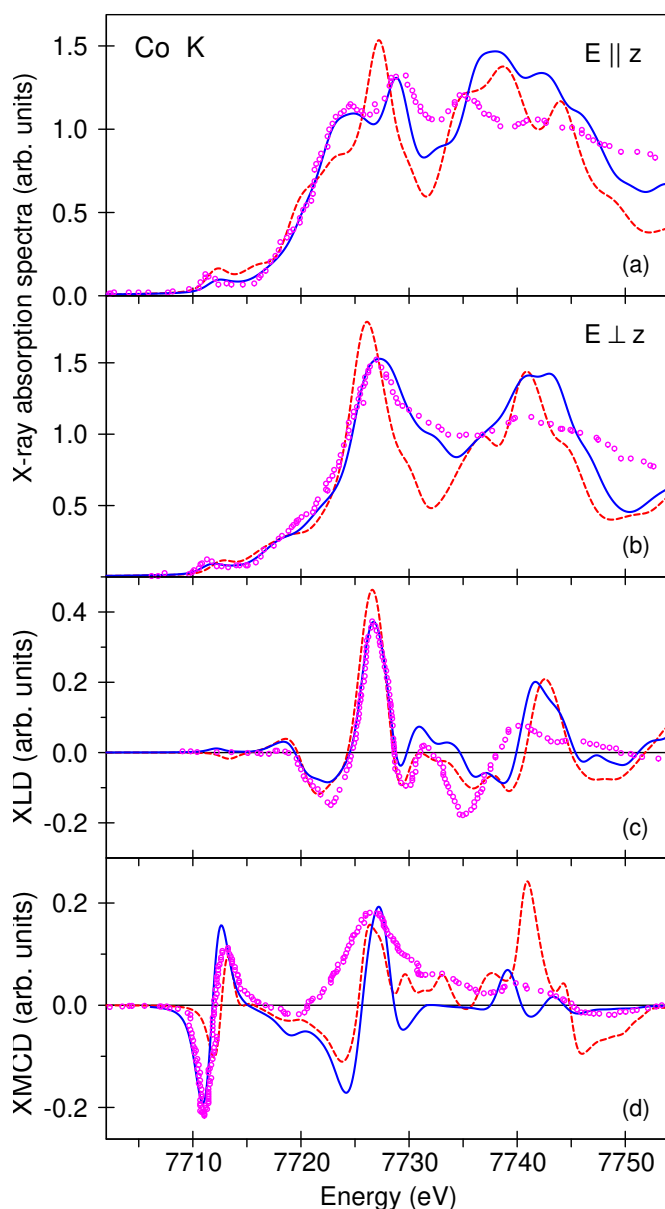


Рис. 3.14. Отримані експериментально (кружечки) [87] та розраховані теоретично РСП [(a), (b)], спектри РЛД [(c)] і РМЦД [(d)] в  $(\text{Zn}_{0.9}\text{Co}_{0.1})\text{O}$  на  $K$ -краю кобальту з вектором електричного поля рентгенівського випромінювання паралельним (a) і перпендикулярним (b) до  $z$ -вісі без (червона пунктирна лінія) і з (суцільна синя лінія) урахуванням вакансії кисню.

На Рис. 3.14 (a) і (b) кружечками показано експериментальні РСП у  $(\text{Zn}_{0.9}\text{Co}_{0.1})\text{O}$  на  $K$ -краю кобальту. Пов'язаний з ним спектр РЛД, отриманий як різниця РСП для двох поляризацій, наведено на Рис. 3.14 (c). Теоретичні результати містять спектри, розраховані без додаткових дефектів (червоні штрихові лінії) і з вакансією кисню (суцільні сині лінії). Останні результати краще узгоджуються з результатами експерименту для обох поляризацій, хоча є систематична помилка

Рис. 3.13 РСП  $\text{Co}_{2\text{-}}\text{атомів}$  з урахуванням вакансії кисню (червона пунктирна лінія) переважно визначає форму великого подвійного  $s$ -піка. Тому розрахунки з урахуванням вакансії кисню досить добре відтворюють форму  $L_3$ -спектра кобальту за винятком високоенергетичної структури  $d$  за 784 eV, що не відтворюється за допомогою теоретичних розрахунків. Можливо, що ця додаткова структура у  $L_3$ -спектрі кобальту з'являється внаслідок багатоелектронних ефектів. Це питання потребує додаткових теоретичних досліджень з використанням відповідних багаточастинкових моделей.

Розраховані теоретично спектри РМЦД на  $L_{2,3}$ -краях кобальту також добре узгоджуються з результатами експерименту, показаними на нижній панелі Рис. 3.13, а висновки щодо походження піків РСП залишаються справедливими і для спектрів РМЦД.

у значеннях енергій основних піків у розрахованих теоретично спектрах вище 735 еВ порівняно з експериментом.

На отриманому експериментальному спектрі РМЦД на  $K$ -краю кобальту (Рис. 3.14 (d)) є дуже інтенсивний сигнал у безпосередній близькості від краю. Теорія добре відтворює основні негативний і позитивний піки біля краю поглинання, але також дає додатковий негативний пік за 7724 еВ, якого немає на експериментальних спектрах. Коливальну поведінку високоенергетичної частини цих теоретичних спектрів на  $K$ -краю кобальту можна подавити ефектом часу життя квазічастинок, не врахованому в розрахунках.

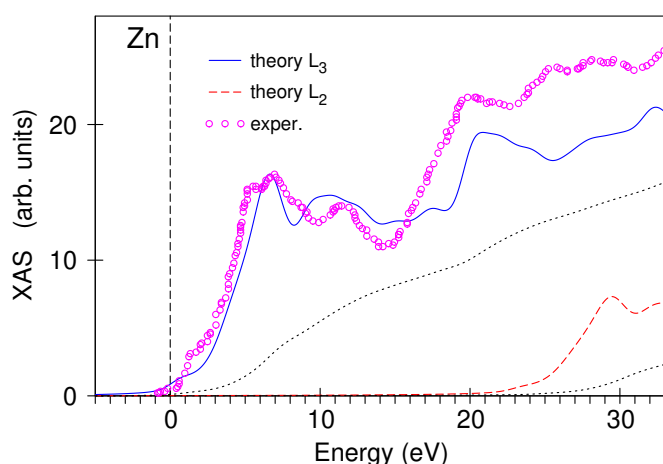


Рис. 3.15. Отримані експериментально (кружки) [86] та розраховані теоретично (суцільна лінія) РСП в  $(\text{Zn}, \text{Co})\text{O}$  на  $L_{2,3}$ -краях цинку.

**РСП на  $L_{2,3}$ -краях цинку.** РСП на  $L_{2,3}$ -краях цинку, розраховані теоретично та отримані експериментально [86], зображено на Рис. 3.15. Теоретичні розрахунки достатньо добре відтворюють основні особливості експериментальних спектрів, хоча й недооцінюють інтенсивність високоенергетичних піків вище 20 еВ відносно  $E_F$ .

**РСП та спектри РЛД на  $K$ -краю цинку.** РСП, отримані експериментально на  $K$ -краю цинку за кімнатної температури в  $(\text{Zn}_{0,9}\text{Co}_{0,1})\text{O}$  для епітаксимальних плівок з вектором електричного поля рентгенівських променів, паралельному (верхня панель) і перпендикулярному (середня панель)  $c$ -вісі [87], а також пов'язаний з ним спектр РЛД, отриманий як різниця РСП для цих двох поляризацій (нижня панель), зображено на Рис. 3.16. Через одновісність кристалічної решітки вуртциту кінцеві електронні стани розщеплені кристалічним полем, отже, РЛД виникає виключно внаслідок цього розщеплення. Теоретичні розрахунки досить добре відтворюють форму РСП та спектрів РЛД (див. Рис. 3.16).

Існує невелика розбіжність у відносних інтенсивностях низькоенергетичного піку на отриманих теоретично та в експерименті РСП обох поляризацій. Крім

того, розрахований теоретично високенергетичний пік у спектрі РЛД біля 9690 еВ трохи зміщений до вищих енергій порівняно з експериментом.

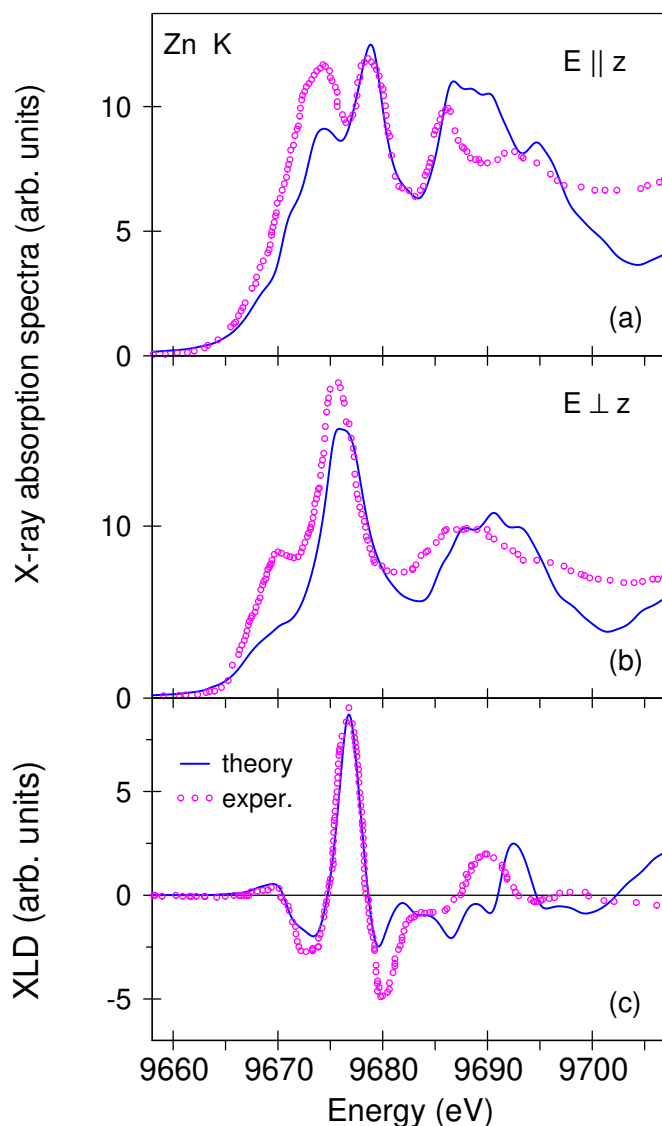


Рис. 3.16. Розраховані теоретично (суцільна лінія) та отримані експериментально (кружки) [87] РСП в  $(\text{Zn}, \text{Co})\text{O}$  на  $K$ -краю цинку з вектором електричного поля рентгенівського випромінювання, паралельним (а) і перпендикулярним (б) до  $c$ -вісі; (с) розрахований теоретично (суцільна лінія) та отриманий експериментально (кружки) [87] спектри РЛД на  $K$ -краю цинку.

шований на 5–7 еВ вище  $E_F$  (див. Рис. 3.11). Спектральна структура  $c$  приписується гібридизації між  $2p$ -станами кисню і  $4p$ -станами цинку і кобальту. Структура  $d$  вище 550 еВ приписується гібридизації між  $2p$ -станами і  $4p/4f$ -станами цинку і кобальту. Шляхом порівняння  $K$ -спектрів кисню в оксиді цинку, легovanого кобальтом (нижня панель на Рис. 3.17), з нелегованим (верхня панель Рис. 3.17),

**РСП на  $K$ -краю кисню.** РСП на  $K$ -краю кисню отримано у  $(\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x)\text{O}$  для  $x = 0, 0,01, 0,03$  і  $0,05$  [93]. Спектри на  $K$ -краю кисню формуються переходами з основного  $1s$ -стану кисню у його вільні  $2p$ -стани, які гібридизовані з відносно вузькою  $3d$ - і ширшою  $4sp$ -зонами атомів кобальту. На Рис. 3.17 представлено отримані експериментально [93] та розраховані теоретично РСП на  $K$ -краю кисню в  $(\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x)\text{O}$  для  $x = 0$  та  $0,01$ . Спектри для легovanого кобальтом оксиду цинку мають кілька тонких структур, таких як основний пік  $b$  за 535 еВ з низькоенергетичним плечем, подвійний пік  $c$  у діапазоні енергій 538–542 еВ, широка високоенергетична структура  $d$  і невеликий пік  $a$  біля краю приблизно за 528 еВ. У теоретичних розрахунках виявлено, що головний пік  $b$  обумовлюється переходом у  $2p$ -стани кисню, розта-

можна помітити, що розвивається додаткова спектральна особливість за 528 еВ (позначена *a*), і що інтенсивність цієї особливості збільшується зі зростанням концентрації кобальту [93], що свідчить про сильну гібридизацію  $2p$ -орбіталей кисню з  $3d$ -станами кобальту. Ця особливість виникає від легування кобальтом, і її приписують дипольним переходам з  $1s$ - в  $2p$ -стани кисню, які гібридизуються з вільними  $3d$ -станами кобальту трохи вище  $E_F$  до енергії 0,7 еВ (див. Рис. 3.11). Таким чином, інтенсивність цього піка пропорційна  $3d$ -ГС кобальту. Постійне зростання цього піка з зростанням концентрації кобальту вказує на збільшення вільних станів на  $3d$ -рівнях кобальту.

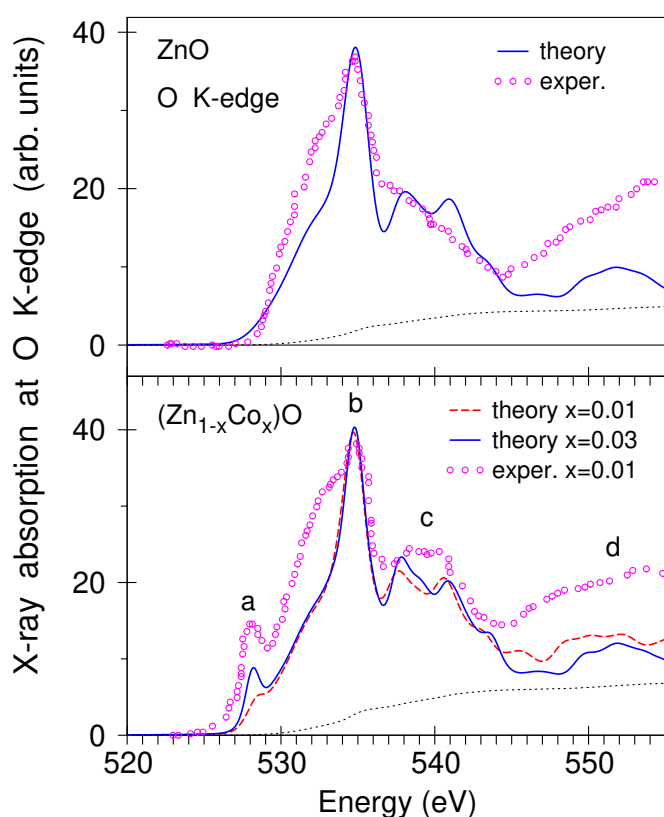


Рис. 3.17. Отримані експериментально (кружки) [93] і розраховані теоретично РСП (суцільна лінія) на  $K$ -краю кисню в оксиді цинку (верхня панель) і  $(\text{Zn}_{0.99}\text{Co}_{0.01})\text{O}$  (нижня панель).

Інтенсивність піка *a*, розрахованого теоретично, набагато менша порівняно з результатами експерименту [93]. З іншого боку, дослідження РСП на  $K$ -краю кисню в  $(\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{O}$  для  $x = 0,03, 0,05, 0,07, 0,10$  і  $0,15$  виявили, що інтенсивність низькоенергетичного піка біля  $K$ -краю зростає зі збільшенням концентрації марганцю [74], хоча отримана в них інтенсивність піка значно менша порівняно з інтенсивністю відповідного піка в  $(\text{Zn}, \text{Co})\text{O}$  в [93]. Інтенсивність низькоенергетичного піка у  $(\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x)\text{O}$  для  $x = 0,01$  [93] приблизно відповідає інтенсивності у  $(\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{O}$  для

$x = 0,15$  [74]. Розрахунки практично ідеально відтворюють залежність від концентрації піка *a*, що спостерігалася для  $(\text{Zn}, \text{Mn})\text{O}$  [74]. Автори [244] також отримали РСП на  $K$ -краю кисню в  $(\text{Zn}_{1-x}\text{Cu}_x)\text{O}$  для різних  $x$  і виявили відносно низьку інтенсивність відповідної тонкої структури біля краю поглинання подібно вимірюванням для  $(\text{Zn}, \text{Mn})\text{O}$  [74] і цим розрахункам. Природа такого дуже інтенсивного



низькоенергетичного піка в  $(\text{Zn}, \text{Co})\text{O}$ , який спостерігався в експерименті [93], все ще незрозуміла і потребує додаткового експериментального дослідження.

Можливі причини збільшення інтенсивності цього піку можна шукати в поверхневих ефектах. Щоб дослідити вплив поверхні на РСП та спектри РМЦД, можна застосувати два різні методи спектроскопії, а саме total fluorescent yield (TFY) та total electron yield (TEY). Метод TFY можна розглядати переважно як об'ємний метод, оскільки він забезпечує глибину зондування 10–100 нм, тоді як метод TEY забезпечує підвищену чутливість до поверхневих шарів із глибиною зондування порядку 3 нм. РСП на  $K$ -краю кисню отримано в  $(\text{Zn}, \text{Cu})\text{O}$  з використанням обох режимів виявлення TFY і TEY [244]. У режимі TEY встановлено помітне збільшення інтенсивності структури на низькоенергетичному плечі піка  $b$  навколо 532 еВ порівняно з режимом TFY. З іншого боку, автори [93] стверджують, що спектри в двох цих режимах для  $(\text{Zn}, \text{Co})\text{O}$  майже ідентичні.

Кисневі вакансії майже не впливають на форму РСП на  $K$ -краю кисню. Ймовірно, це зумовлено відносно невеликою кількістю атомів кисню, на яких утворюються вакансії, порівняно із загальною кількістю атомів кисню в елементарній комірці. Низькоенергетичний пік  $a$ , який виникає завдяки гібридизації  $3d$ -станів кобальту і  $2p$ -станів кисню, лише стає трохи ширшим за умови існування кисневих вакансій.

### 3.6 Висновки до Розділу 3

Електронну зонну структуру та рентгенівські спектри для РМН  $(\text{Zn}, T)\text{O}$  ( $T = \text{V}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}$ ) досліджено теоретично з використанням повністю релятивістського лінійного методу МТ-орбіталей з урахуванням спінової поляризації електронних рівнів у наближенні LSDA.

Форму  $L_{2,3}$ -спектрів ванадію можна пояснити лише за існування АФМ-упорядкування двох атомів ванадію, розташованих у комірці на найбільш можливій відстані між ними й тільки за наявності кисневої вакансії, розташованої в першій координаційній сфері другого атома ванадію. Врахування наявності надлишкових атомів цинку також покращує узгодженість між теорією та експериментом.

Оптимізація параметрів кристалічної структури виявляється дуже важливою як за наявності вакансії кисню, так і надлишку цинку.

Вакансія кисню відповідає за двопікову структуру РСП на  $L_3$ -краях марганцю та кобальту, проте має незначний вплив на форму  $K$ -спектрів кисню та цинку. Надлишок цинку лише трохи покращив узгодження з експериментом, збільшуючи інтенсивність високоенергетичних структур рентгенівських спектрів. Інтенсивність малої передпікової структури на  $K$ -спектрах поглинання кисню з'являється зі збільшенням концентрації допантів, що свідчить про сильну гібридизацію  $2p$ -орбіталей кисню з  $3d$ -станами домішок. Цей пік є відбитком  $3d$ -станів. Через одноосьову кристалічну симетрію решітки РМН, кінцеві стани розщеплюються кристалічним полем, а РЛД є результатом цієї симетрії та відтворюється в розрахунках.

Двопікова структура рентгенівських спектрів на  $L_{2,3}$ -краях заліза зумовлена існуванням у елементарній комірці дво- та тривалентних атомів заліза. Двовалентний атом заміщення заліза й вакансія кисню в основному утворюють низькоенергетичні піки двопікових рентгенівських  $L_{2,3}$ -спектрів заліза.



## РОЗДІЛ 4

### ЕНЕРГЕТИЧНА ЗОННА СТРУКТУРА ТА РЕНТГЕНІВСЬКІ СПЕКТРИ В ПОДВІЙНИХ ПЕРОВСЬКИТАХ, УПОРЯДКОВАНИХ ПО А-ВУЗЛАХ

#### 4.1 $\text{CaMnTi}_2\text{O}_6$

Результати, що обговорюються в цьому підрозділі, опубліковано в [4].

##### 4.1.1 Кристалічна структура та деталі розрахунків

Кристалічну ґратку  $\text{CaMnTi}_2\text{O}_6$  [129] зображено на Рис. 4.1, а її параметри представлено в Табл. 4.1. Вона представляє нецентросиметричну просторову групу  $P4_2mc$  (№ 105), яка є підгрупою просторової групи  $P4_2/mmc$  (№ 131). У цій тетрагональній структурі є два нееквівалентних положення атомів марганцю і кальцію, одне – атомів титану і п'ять – атомів кисню. Кожний атом займає виключно своє місце в кристалічній ґратці, що забезпечує більшу стабільність сполуки.

Атоми титану ( $\text{Ti}^{4+}$ ) знаходяться в октаедричних В-вузлах. В А-вузлах знаходяться атоми кальцію ( $\text{Ca}^{2+}$ ), які чергуються з атомами марганцю ( $\text{Mn}^{2+}$ ) уздовж  $a$ -

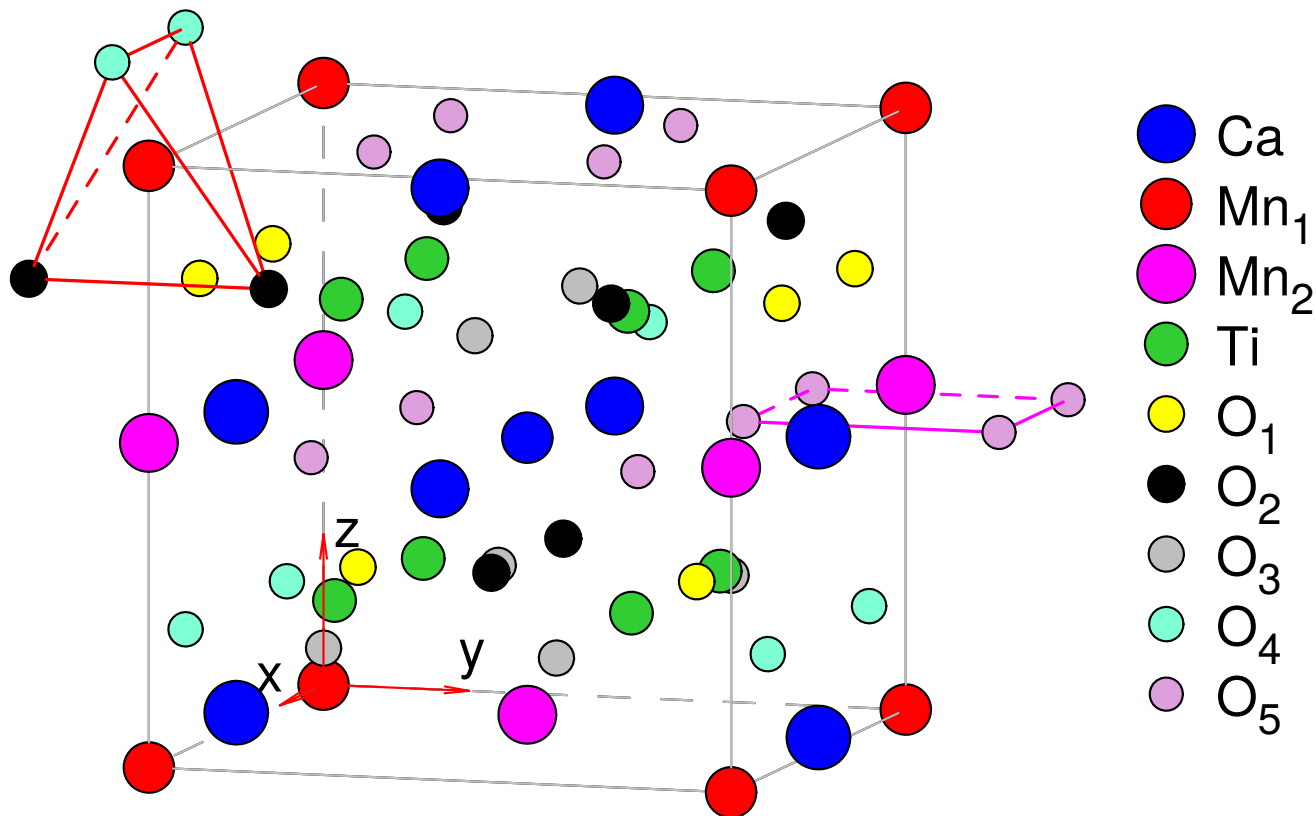


Рис. 4.1. Кристалічна структура фероелектричного  $\text{CaMnTi}_2\text{O}_6$ .

Табл. 4.1. Положення атомів у  $\text{CaMnTi}_2\text{O}_6$  за кімнатної температури. Параметри ґратки дорівнюють  $a = 7,5376 \text{ \AA}$  і  $c = 7,6002 \text{ \AA}$  [110].

Atom	Site	$x$	$y$	$z$
Ca <sub>1</sub>	2a	0	0	0
Ca <sub>2</sub>	2b	0,5	0,5	0,0385
Mn <sub>1</sub>	2c	0	0,5	0,5162
Mn <sub>2</sub>	2c	0	0,5	0,0557
Ti	8f	0,255	0,2461	0,270
O <sub>1</sub>	4e	0,291	0,5	0,289
O <sub>2</sub>	4d	0,294	0	0,820
O <sub>3</sub>	4d	0,202	0	0,227
O <sub>4</sub>	4e	0,210	0,5	0,717
O <sub>5</sub>	8f	0,1976	0,2805	0,013

і  $b$ -вісі та утворюють стовпчасту впорядковану структуру. Крім того, атоми марганцю в різних вузлах знаходяться в різному оточенні: тетраедричному в Mn<sub>1</sub>- і псевдоквадратній площині в Mn<sub>2</sub>-вузлах (Рис. 4.1). На відміну від центросиметричної структури подвійного перовськіту, представленої, наприклад, в  $\text{CaFeTi}_2\text{O}_6$  (просторова група  $P4_2/nmc$ ) [245], атоми титану  $\text{CaMnTi}_2\text{O}_6$  зміщено від базисної площини октаедра вздовж  $c$ -вісі, що призводить до втрати просторової інверсії [129]. Ці викривлення призводять до полярної структури. Подібно до

$\text{CaFeTi}_2\text{O}_6$ , кристалічна структура  $\text{CaMnTi}_2\text{O}_6$  базується на ланцюгу октаєдрів  $\text{TiO}_6$  зі спільними вершинами з  $a^+a^+c^-$  нахилом у позначеннях Глейзера [116], а атоми марганцю й кальцію утворюють ланцюжки, напрямлені вздовж  $c$ -вісі. Частина атомів марганцю з псевдоквадратним оточенням зазнають аналогічного зміщення (зміщення атомів Mn<sub>2</sub> уздовж  $z$ -напрямку див. на Рис. 4.1). Зменшення енергії кристалічного поля за рахунок їхньої  $d^5$ -конфігурації валентної зони дає багато ступенів свободи координаційної симетрії. Як наслідок, за кімнатної температури спостерігається залишкова поляризація в  $3,5 \text{ мКл/см}^2$  [110].

Узгодження між теоретично розрахованими і отриманими експериментально РС стає набагато кращими з урахуванням сильних кулонівських кореляцій у рамках LDA+ $U$  (див. кінець Розділу 2). Розрахунки в LDA з обмеженнями дають  $J = 0,9 \text{ еВ}$  та  $0,85 \text{ еВ}$  для марганцю та титану відповідно. Для досягнення найкращого узгодження з експериментом параметр Габбарда  $U$  розглядається як зовнішній параметр, а його значення змінюється від  $3,0 \text{ еВ}$  до  $7,0 \text{ еВ}$ . Значення  $U_{\text{eff}} = U - J = 3,1 \text{ еВ}$  і  $3,15 \text{ еВ}$  для марганцю й титану відповідно, дають найкраще узгодження з результатами експериментів для спектрів РМЦД в  $\text{CaMnTi}_2\text{O}_6$ .

Розрахунки проведено з урахуванням остівної дірки з використанням наближення суперкомірки розміром  $2 \times 2 \times 2$  від початкової елементарної комірки. Для проведення самоузгоджених розрахунків  $L_2$ - або  $L_3$ -спектрів в GGA+ $U$  на одному з атомів марганцю або титану створено дірку на  $2p_{1/2}$ - або  $2p_{3/2}$ -рівні відповідно.

#### 4.1.2 Енергетична зонна структура

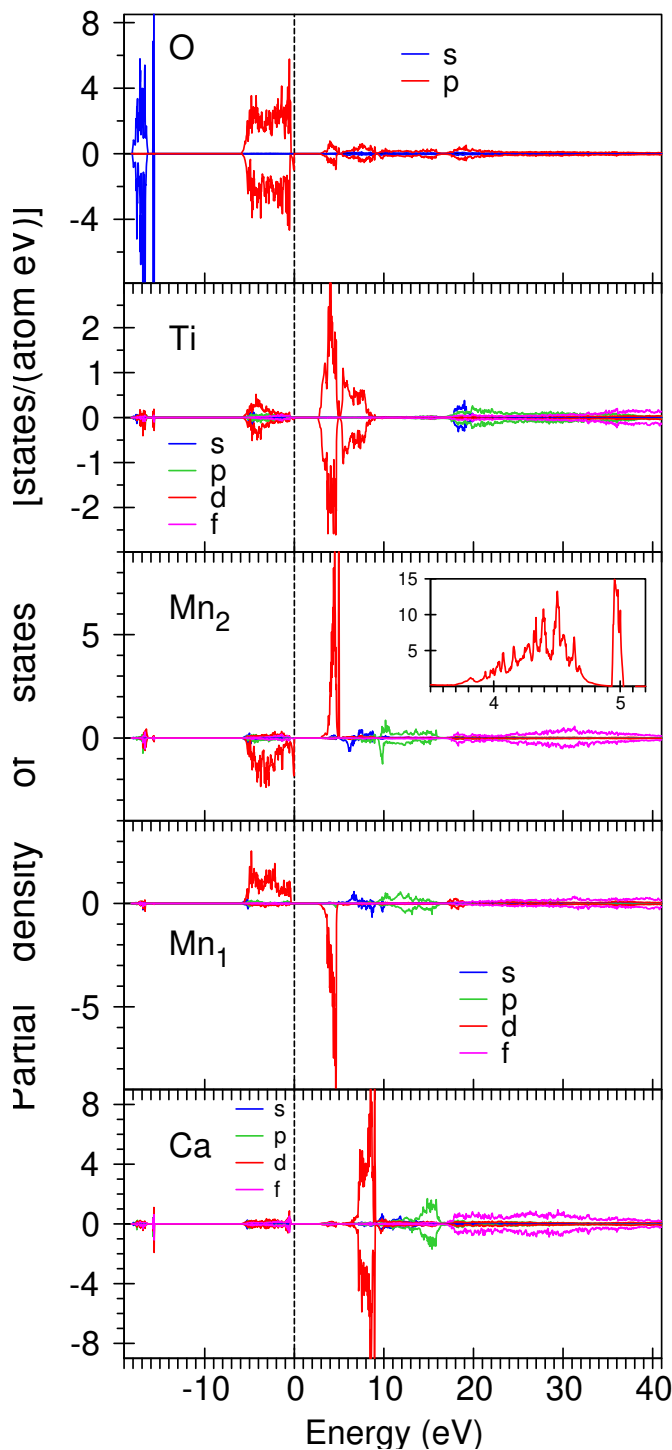


Рис. 4.2. Парціальні ГС [у стан/(атом·еВ)] в  $\text{CaMnTi}_2\text{O}_6$ , розраховані у GGA+ $U$ .

**Густина станів.** Зазвичай фероелектричні оксиди, такі як  $\text{BaTiO}_3$  і  $\text{KNbO}_3$ , – це широкозонні ізолятори з  $E_g > 3,0$  еВ. З іншого боку, мультиферойки  $\text{BiFeO}_3$  з 2,7 еВ та  $\text{Bi}_2\text{FeCrO}_6$  з  $E_g = 1,4\text{--}2,7$  еВ мають менші заборонені зони, тому ці сполуки поглинають видиме світло [130]. Самоузгоджені розрахунки дають напівпровідникову енергетичну зонну структуру в  $\text{CaMnTi}_2\text{O}_6$  з прямою щілиною в  $E_g = 2,52$  еВ у  $\Gamma$ -точці симетрії. Слід зазначити, що автори [130] з використанням пакета VASP [219, 220, 239, 240] отримали в  $\text{CaMnTi}_2\text{O}_6$  трохи більше значення  $E_g = 2,88$  еВ для АФМ-упорядкування.

На Рис. 4.2 представлено парціальні ГС в  $\text{CaMnTi}_2\text{O}_6$ .  $2s$ -стани кисню розташовано переважно між  $-15,7$  еВ та  $-18,2$  еВ. Дуже вузький пік  $2s$ -станів кисню розташовано окремо від парціальних  $2p$ -ГС за  $-15,7$  еВ. Цей пік утворено  $\text{O}_1$ -атомами.  $2p$ -стани

кисню в  $\text{CaMnTi}_2\text{O}_6$  знаходяться між  $-5,9$  еВ та  $-0,3$  еВ, проте виникає невелика кількість вільних  $2p$ -станів кисню від  $3$  еВ до  $16$  еВ завдяки гібридизації з  $3d$ -станами перехідних металів. Спінове розщеплення  $2p$ -станів кисню досить мале і становить біля  $0,1$  еВ.  $3d$ -стани титану розташовано від  $-5,8$  еВ до  $-0,4$  еВ і від  $2,8$  еВ до  $9$  еВ. Вільні  $3d$ -стани кальцію знаходяться в  $6,8$ – $9,2$  еВ енергетичному інтервалі, а вільні  $4p$ -стани кальцію – в  $12$ – $16$  еВ.  $4f$ -стани кальцію простягаються від  $17,5$  еВ до  $40$  еВ вище  $E_F$ .  $E_F$  знаходиться в нулі.

$3d$ -стани марганцю займають енергетичний інтервал між  $-5,7$  еВ і  $E_F$  і між  $3,0$  еВ і  $5,0$  еВ. Вони сильно гібридизуються з  $2p$ -станами кисню. Самоузгоджені розрахунки дають АФМ-упорядкування магнітних моментів марганцю. Два нееквівалентних положення атомів марганцю відрізняються оточенням (див. Рис. 4.1): тетраедричне (два  $\text{O}_2$ - та два  $\text{O}_4$ -атоми) на вузлі  $\text{Mn}_1$  та псевдоквадратне на вузлі  $\text{Mn}_2$  (чотири  $\text{O}_4$ -атоми). Через те, що атоми марганцю оточено атомами кисню нееквівалентних сортів, а міжвузлові відстані  $\text{Mn-O}$  відрізняються,  $\text{Mn}_1$ - і  $\text{Mn}_2$ -атоми мають різну валентність ( $1,9+$  та  $2,2+$ ) і різні магнітні моменти. Спінові магнітні моменти становлять  $4,527 \mu_B$  і  $-4,628 \mu_B$  для  $\text{Mn}_1$ - та  $\text{Mn}_2$ -атомів відповідно (див. Табл. 4.2). Форми парціальних  $3d$ -ГС також відрізняються одна від одної. Існує невелика енергетична щілина в  $0,25$  еВ між зайнятим парціальними  $3d$ -станами і  $E_F$  для  $\text{Mn}_1$ -атомів. З іншого боку, для  $\text{Mn}_2$  з'являється сильний пік за  $-0,1$  еВ у  $3d$ -станах без енергетичної щілини. Крім того, на вільних  $3d$ -станах  $\text{Mn}_2$ -атомів існує великий вузький пік за  $5$  еВ вище  $E_F$  (див. вставку на Рис. 4.2), який відсутній для  $\text{Mn}_1$ -. Подібні піки за  $-0,1$  еВ та  $5$  еВ можна знайти в парціальних  $2p$ -ГС кисню  $\text{O}_5$ . Такі особливості в  $3d$ -ГС  $\text{Mn}_2$ -атомів можна пояснити сильною гібридизацією між  $3d$ -станами  $\text{Mn}_2$ -атомів та  $2p$ -станами сусідніх  $\text{O}_5$ -атомів.

Кристалічне поле на місці розташування атомів марганцю (точкова симетрія  $C_{2v}$ ) викликає розщеплення  $3d$ -орбіталей марганцю на один дублет  $a_1$  ( $d_{3z^2-1}$  і  $d_{x^2-y^2}$ ) і три синглети  $b_1$  ( $d_{xz}$ ),  $a_2$  ( $d_{xy}$ ) і  $b_2$  ( $d_{yz}$ ). Місце розташування атомів титану характеризується точковою симетрією  $C_1$ , і  $3d$ -стани титану розщеплюються на п'ять  $a$  синглетів  $d_{xz}$ ,  $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$ ,  $d_{3z^2-1}$  і  $d_{x^2-y^2}$ .

Табл. 4.2. Значення розрахованих теоретично спінового  $m_S$ , орбітального  $m_L$ , та повного магнітних моментів в  $\text{CaMnTi}_2\text{O}_6$  (в  $\mu_B$ ).

Atom	$m_S$	$m_L$	$m_{\text{tot}}$
Ca <sub>1</sub>	-0.003	0.0	-0.003
Ca <sub>2</sub>	0.002	0.0	0.002
Mn <sub>1</sub>	4.527	0.002	4.597
Mn <sub>2</sub>	-4.628	-0.003	-4.631
Ti	0.018	-0.001	0.017
O <sub>1</sub>	0.010	0.0	0.010
O <sub>2</sub>	0.013	0.0	0.013
O <sub>3</sub>	0.005	0.0	0.005
O <sub>4</sub>	0.015	0.0	0.015
O <sub>5</sub>	-0.017	0.0	-0.017

**Магнітні моменти.** Оцінки величин спінових і орбітальних магнітних моментів за допомогою правила сум для РСП та спектрів РМЦД, отриманих експериментально за 5 К і в зовнішньому магнітному полі 6 Т [110], дають для атомів титану значення  $m_S = 0,018 \mu_B$  і  $m_L = -0,013 \mu_B$ , а у зонних розрахунках отримано значення  $m_S = 0,018 \mu_B$  і  $m_L = -0,001 \mu_B$  відповідно (див. Табл. 4.2). Ці значення спінових магнітних моментів чудово узгоджуються між собою, однак, теоретичні розрахунки дають набагато менше значення орбітального магнітного моменту атомів титана.

Пояснення такої розбіжності полягає в самих правилах сум. Вони виводяться в іонній моделі за ряду наближень [167, 246]. Застосування правил сум (2.175) для розрахованих теоретично РСП та спектрів РМЦД дає для орбітального магнітного моменту атомів титану значення  $m_L = -0,017 \mu_B$ , що набагато краще узгоджується з оцінками за даними експерименту.

Розрахунки енергетичної зонної структури дають значення для Mn<sub>1</sub>-атомів величини  $m_S = 4,527 \mu_B$  та  $m_L = 0,002 \mu_B$ , а для Mn<sub>2</sub>-атомів –  $m_S = -4,628 \mu_B$  і  $m_L = -0,003 \mu_B$ . Значення спінових магнітних моментів атомів марганцю добре узгоджуються з результатами обчислень за допомогою програмного коду VASP, які дають  $m_S = 4,57 \mu_B$  [130].

Застосування правил сум дає набагато менші значення спінових магнітних моментів марганцю  $m_S = 0,733 \mu_B$  за  $T = 5 \text{ К}$  і  $m_S = 0,558 \mu_B$  за  $T = 25 \text{ К}$ , що вище  $T_N$  [110]. Слід згадати що методика РМЦД не дає можливості отримати внески від різних атомів марганцю. Тому застосування правил сум дає усереднене значення спінового магнітного моменту марганця. Для АФМ упорядкування та еквівалентних сайтів Mn можна очікувати, що усереднений спіновий магнітний

момент атомів марганцю дорівнюватиме нулю. Дисбаланс значень спінових магнітних моментів марганцю може виникати з кількох причин: дефекти кристала (переважно за рахунок вакансій кисню), нееквівалентність  $Mn_1$ - та  $Mn_2$ -атомів через різні кристалічні оточення (тетраедричне на  $Mn_1$ -вузлах і псевдоквадратне планарне на  $Mn_2$ -) і вплив зовнішнього магнітного поля близько 6 Т [110], що прикладається протягом експериментальних вимірювань.

Оцінене за результатами експерименту значення орбітального магнітного моменту марганцю  $m_L = 0,026 \mu_B$  за 5 К і  $0,003 \mu_B$  за 25 К. Обидва ці значення перевищують величини, отримані теоретично (див. Табл. 4.2). Знову ж таки, ця розбіжність спричинена недосконалістю правил сум. Застосування правил сум до розрахованих теоретично РСП та спектрів РМЦД дають набагато більші значення орбітальних магнітних моментів, які краще узгоджуються з даними експерименту ( $m_L = -0,033 \mu_B$  на  $Mn_1$ - і  $0,007 \mu_B$  на  $Mn_2$ -атомах).

Індуковані спінові магнітні моменти від  $O_1$ - до  $O_4$ -атомів змінюються від  $0,005 \mu_B$  на  $O_3$ - до  $0,015 \mu_B$  на  $O_4$ -атомах і направлені вздовж  $c$ -вісі. На  $O_5$ -атомах, які є першими сусідами для  $Mn_2$ -атомів та впорядковані АФМ відносно інших атомів кисню, індукується найбільший  $m_S = -0,017 \mu_B$ . Орбітальні моменти атомів кисню дуже малі й не перевищують  $0,001 \mu_B$ .

#### 4.1.3 РСП та спектри РМЦД

**РСП та спектри РМЦД на  $L_{2,3}$ -краях титану.** На Рис. 4.3 зображено РСП та спектри РМЦД у  $CaMnTi_2O_6$  на  $L_{2,3}$ -краях титану, отримані експериментально у зовнішньому магнітному полі в 6 Т за 5 К [110], напрямленому вздовж  $c$ -вісі, та розраховані теоретично в GGA+ $U$ . РСП, отримані експериментально на  $L_{2,3}$ -краях титану, складаються з чотирьох основних піків у діапазоні енергій 457–469 еВ. Два піки з меншою енергією утворюють РСП на  $L_3$ -краю, тоді як два піки з більшою енергією – на  $L_2$ -краю. Атом титану знаходиться в октаедричному оточенні з атомів кисню, де локальний октаедр витягнуто вздовж  $c$ -вісі  $CaMnTi_2O_6$ . Добре відомо, що коли атом титану знаходиться в октаедричному оточенні, кожний з головних піків на  $L_3$ - і  $L_2$ -краю розділяється на два основних окремих  $e_g$ - і  $t_{2g}$ -піки [247]. Розщеплення



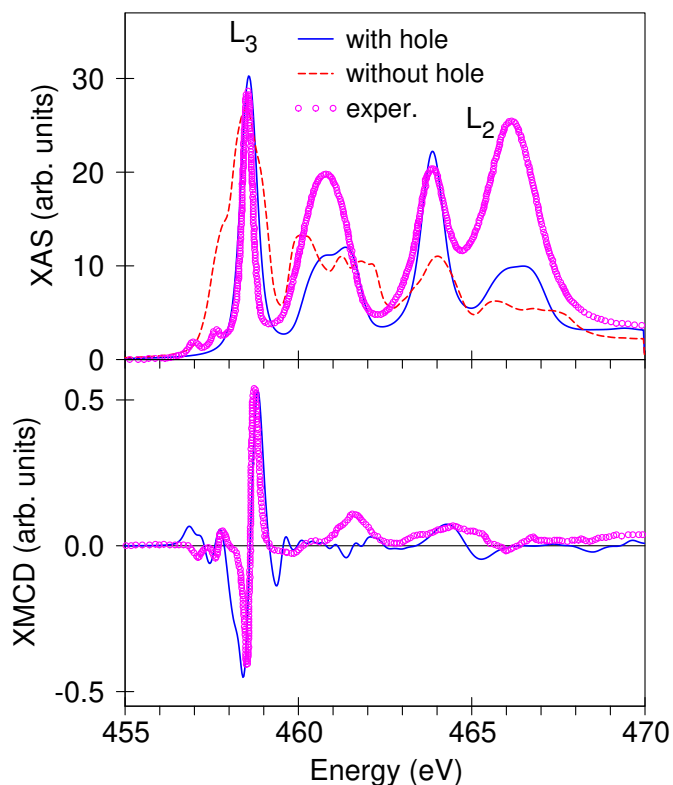


Рис. 4.3. РСП (верхня) та спектри РМЦД (нижня панель), отримані експериментально (кружки) [110], порівняно з розрахованими теоретично з (штрихові червоні) та без урахування (суцільні сині лінії) остівної дірки на  $L_{2,3}$ -краю титану.

цих двох головних піків пов'язано з розщепленням електронних рівнів кристалічним полем з урахуванням обмінної взаємодії. Так як спін-орбітальне розщеплення остівного  $2p$ -рівню титану  $\Delta E_{SO} = 5,74$  eV та розщеплення кристалічним полем  $3d$ -станів з урахуванням обмінної взаємодії  $\Delta E_{CF} = 3,3$  eV є величинами одного порядку, то РСП на  $L_3$ - і  $L_2$ -краях сильно перекриваються. Чотири інтенсивні піки на спектрах, отриманих експериментально, від 457 eV до 469 eV можна, до першого наближення, приписати  $2p_{1/2,3/2} \rightarrow t_{2g}$  та  $2p_{1/2,3/2} \rightarrow e_g$  переходам. Однак пе-

реходи  $2p_{1/2} \rightarrow e_g$  і  $2p_{1/2} \rightarrow t_{2g}$  на  $L_2$ -краю також дають внесок у два низькоенергетичних піки. Теорія досить добре відтворює енергетичне положення всіх тонких структур, однак, не відтворює експериментально спостережене співвідношення інтенсивностей  $L_3/L_2$ . Загальновідомо, що РСП на  $L_2$ - і  $L_3$ -краях в ранніх перехідних  $3d$ -металах з майже порожньою  $d$ -зоною сильно пов'язані між собою обмінною взаємодією та кулонівською взаємодією з фотоелектронною остівною діркою [214, 243, 248, 249]. Це призводить до співвідношення інтенсивностей піків, близького до 1:1, що сильно відрізняється від статистичного співвідношення 2:1, яке отримано в одночастинковій теорії, за винятком, коли в кінцевих  $3d$ -станах береться до уваги спін-орбітальна взаємодія. З розрахунків енергетичної зонної структури співвідношення інтенсивностей  $L_3/L_2$  дорівнює 1,65, що сильно відрізняється від значення, отриманого з експериментальних даних. Врахування взаємодії з остівною діркою значно покращує узгодження між розрахованими теоретично і отриманими експериментально РСП на  $L_{2,3}$ -краях титану в  $\text{CaMnTi}_2\text{O}_6$ ,

як зображено на верхній панелі Рис. 4.3, а значення співвідношення  $L_3/L_2$  становить 1,2, що краще узгоджується з результатами експерименту.

Незважаючи на номінально немагнітний характер  $Ti^{4+}$ -атомів, які перебувають у  $d^0$ -конфігурації, на атомах титану існують індуковані спінові та орбітальні магнітні моменти внаслідок гібридизації між  $d$ -станами титану та марганцю (див. Табл. 4.2). Експериментальні дослідження зафіксували дуже слабкий сигнал РМЦД у сильному магнітному полі [110]. Спектри РМЦД на  $L_{2,3}$ -краях титану мають досить складну форму з кількома позитивними і негативними піками. Розрахунки в GGA+ $U$  з урахуванням ефекту остівної дірки достатньо добре відтворюють форму двох основних піків на  $L_3$ -краю в інтервалі енергій 457–459 еВ, а також на  $L_2$ -краю за 464,5 еВ. Інші особливості відтворюються з меншою точністю, однак важко досягти ідеального узгодження з результатами експерименту, в якому отримано такий слабкий сигнал РМЦД.

**РСП та спектри РМЦД на  $L_{2,3}$ -краях марганцю.** На Рис. 4.4 зображено РСП

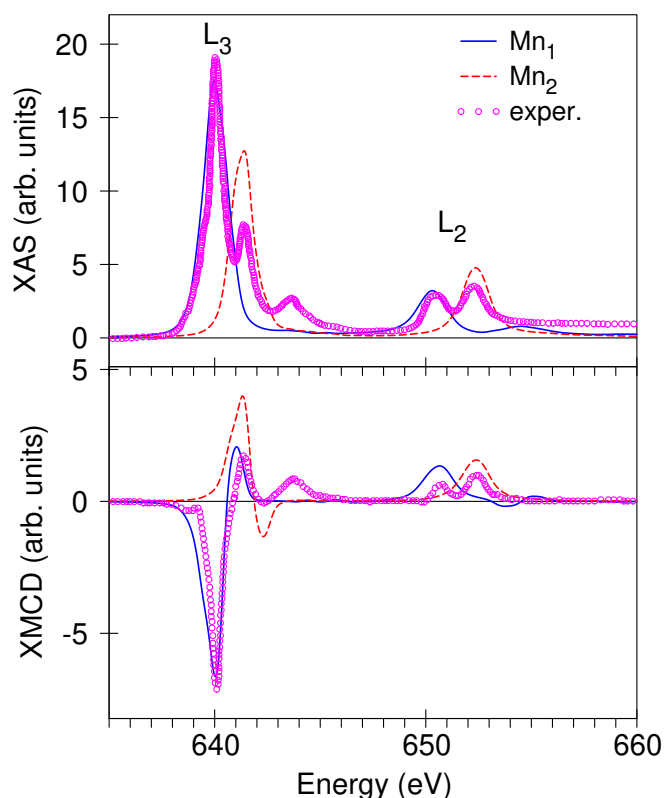


Рис. 4.4. РСП (верхня) та спектри РМЦД (нижня панель), отримані експериментально (кружки) [110] та розраховані теоретично для  $Mn_1$ - (суцільна синя лінія) і  $Mn_2$ -атомів (пунктирна червона лінія) на  $L_{2,3}$ -краях марганцю в  $CaMnTi_2O_6$ .

і спектри РМЦД у  $CaMnTi_2O_6$  на  $L_{2,3}$ -краях марганцю, отриманих експериментально в зовнішньому магнітному полі в 6 Т за 5 К [110], напрямленому вздовж  $c$ -вісі, та розраховані теоретично в GGA+ $U$ . На РСП на  $L_3$ -краю марганцю є чотири тонких структури: основний пік за 640 еВ, крихітна низькоенергетична структура за 637,8 еВ та два високоенергетичні піки за 640 еВ і 641,5 еВ. Теорія добре відтворює енергетичне положення і інтенсивність основного піку та структури за 637,8 еВ, але не в змозі описати високоенергетичний пік за 644 еВ, що має багаточастинкову природу.



Як зазначалося вище,  $\text{Mn}_1$ - і  $\text{Mn}_2$ -атоми мають валентності  $1,9+$  і  $2,2+$  відповідно. Добре відомо, що зі зміною валентності з  $\text{Mn}^{2+}$  на  $\text{Mn}^{3+}$  і  $\text{Mn}^{4+}$ , РСП на  $L_3$ -краю зміщується в бік вищих енергій, а його форма змінюється з кількістю  $3d$ -електронів [149]. Тому внески від  $\text{Mn}_2$ -атомів з більшою валентністю розташовані за більших енергій, і вони формують спектральну структуру за  $641,5$  еВ.

Розрахунки досить добре відтворюють усі тонкі структури спектрів РМЦД на  $L_{2,3}$ -краях марганцю, отриманих експериментально, за винятком високоенергетичного позитивного піка біля  $644$  еВ, який, ймовірно, має супутникову природу

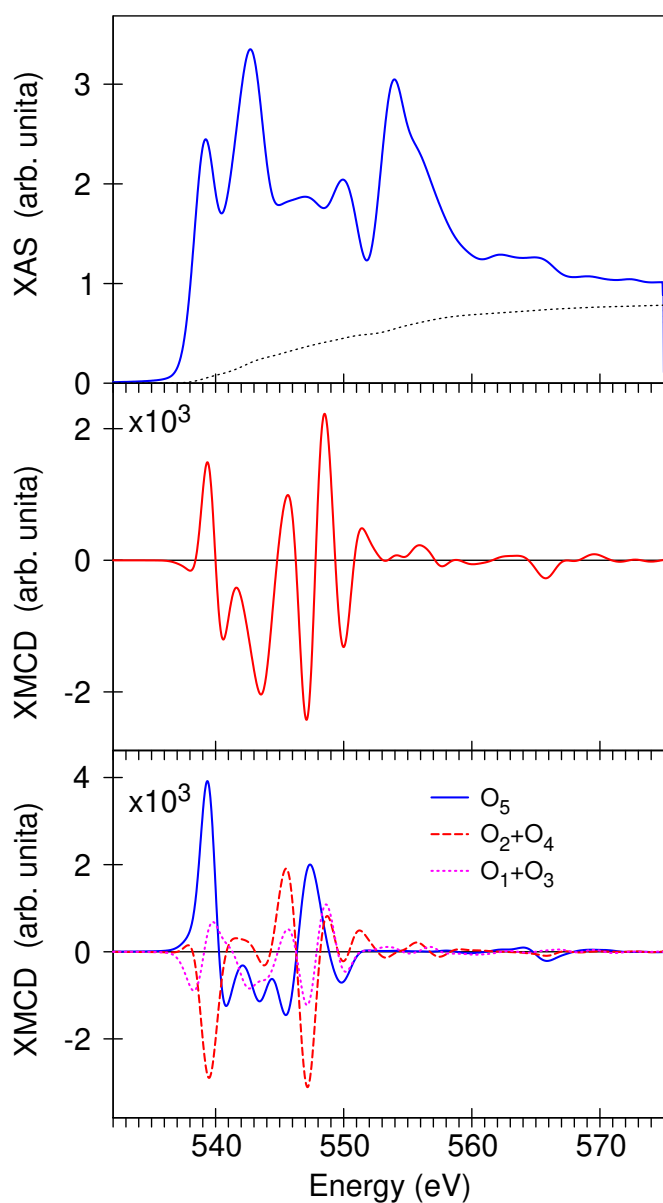


Рис. 4.5. Теоретично розраховані РСП (верхня панель) і спектри РМЦД (середня панель), а також внески від різних атомів кисню (нижня панель) на  $K$ -краю кисню в  $\text{CaMnTi}_2\text{O}_6$ .

(див. Рис. 4.4). Теоретичні розрахунки також переоцінюють інтенсивність позитивного та негативного піків за  $641,5$  еВ та  $642,5$  еВ. Ці піки зумовлені переходами з остівного  $2p$ -рівня до частково заповнених  $3d$ -станів зі спіном «угору»  $\text{Mn}_2$ -атомів. Такі розбіжності можна пояснити тим, що розрахунки виконано для ідеальної кристалічної структури без урахування можливих дефектів ґратки та зовнішнього магнітного поля. Зовнішнє магнітне поле ( $6$  Т в [110]) може змінити орієнтацію спінів певної частини  $\text{Mn}_2$ -атомів. У результаті сумарний сигнал РМЦД  $\text{Mn}_2$ -атомів зменшиться. Цей механізм узгоджується з сильним дисбалансом спінових магнітних моментів нееквівалентних  $\text{Mn}_1$ - та  $\text{Mn}_2$ -атомів, який спостерігається експериментально [110]. Також встановлено, що ефект остівної дірки ма-

ло впливає на форму РСП та спектрів РМЦД на  $L_{2,3}$ -краях марганцю.

**РСП та спектри РМЦД на  $K$ -краю кисню.** РСП на  $K$ -краю кисню простягається на більш ніж на 40 еВ, як зображено на Рис. 4.5, і має тонку структуру, характерну для РСП на  $K$ -краю кисню, отриманих в різних оксидах перехідних металів [246]. Сигнал РМЦД на  $K$ -краю кисню дуже маленький. Спектр РМЦД на  $K$ -краю кисню має досить складну структуру з кількома мінімумами і максимумами. На нижній панелі Рис. 4.5 зображено парціальні внески різних атомів кисню в  $K$ -спектр РМЦД. Найбільший внесок робиться першими сусідами  $Mn_2$ -атомів, а саме  $O_5$ -атомами з найбільшими спіновим та орбітальним магнітними моментами.  $Mn_2$ -атоми оточені двома  $O_2$ - та двома  $O_4$ -атомами. Через те, що індуковані спінові магнітні моменти на  $O_2$ - і  $O_4$ -атомах напрямлені протилежно спіновим моментам  $O_5$ -атомів, внески в спектри РМЦД від  $O_2$ - і  $O_4$ -атомів протилежні за знаком відносно  $O_5$ -атомів і значно зменшують сумарний рентгенівський дихроїзм

## 4.2 $CaCo_3V_4O_{12}$

Результати, які обговорюються в цьому підрозділі, опубліковано в [5].

### 4.2.1 Кристалічна структура і деталі розрахунків

Кристалічну структуру  $CaCo_3V_4O_{12}$ , зображену на Рис. 4.6, можна розглядати як варіант кубічного перовськіту  $ABO_3$ . Суперструктура  $AA'_3V_4O_{12}$  належить до просторової групи  $Im\bar{3}$  (№ 204) і утворюється шляхом чотирикратного збільшення примітивної комірки й заміни  $3/4$  елемента  $A$  на  $A'$ . Завдяки появі  $A'$ , симетрія структури знижується за рахунок сильного повороту  $VO_6$ -октаєдрів, що робить чотири атоми кисню ближчими до  $A'$ -вузла та утворює майже ідеальне оточення у вигляді площини з квадратними комірками. Цей конкретний перовськіт містить  $VO_6$ -октаєдри, які є майже ідеальними: усі V-O-відстані рівні між собою, а O-V-O-кути відхиляються від  $90^\circ$  лише на  $0,04^\circ$  [131].  $CoO_4$ -структури не такі ідеальні: O-Co-O-кути дорівнюють  $93,6^\circ$  і  $86,4^\circ$ . Атоми ванадію, відстань між якими становить  $a/2$ , утворюють просту кубічну підгратку, тоді як атоми кобальту лежать на підгратці з однаковими Co-Co-відстанями між найближчими сусідами.  $A$ - і  $B$ -підгратки перовськіту утворюють структури типу CsCl, що робить обмінну взаємо-

Табл. 4.3. Положення вузлів ґратки в  $\text{CaCo}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$ , використані в розрахунках. Параметр ґратки становить  $a = 7,3428 \text{ \AA}$  [131].

Атом	Вузол	$x$	$y$	$z$
Ca	$2a$	0	0	0
Co	$6b$	0	0,5	0,5
V	$8c$	0,25	0,25	0,25
O	$24g$	0	0,299	0,8115

дію між найближчими Co-V-сусідами (а не Co-Co- або V-V-) рушійною силою встановлення магнітного порядку [250]. Параметри кристалічної ґратки  $\text{CaCo}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$  представлено в Табл. 4.3. У розрахунках кулонівське відштовхування  $U$  і обмін Гунда  $J$  застосовуються як до атомів кобальту, так і ванадію:  $U_{\text{Co}} = 5 \text{ eV}$ ,  $J_{\text{Co}} = 1 \text{ eV}$ ,  $U_{\text{V}} = 3,4 \text{ eV}$ ,  $J_{\text{V}} = 0,7 \text{ eV}$ .

#### 4.2.2 Енергетична зонна структура

Оскільки експериментальні дані для  $\text{CaCo}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$  свідчать про встановлення в ньому АФМ-порядку [131], то енергетичну зонну структуру цього подвійного перов-

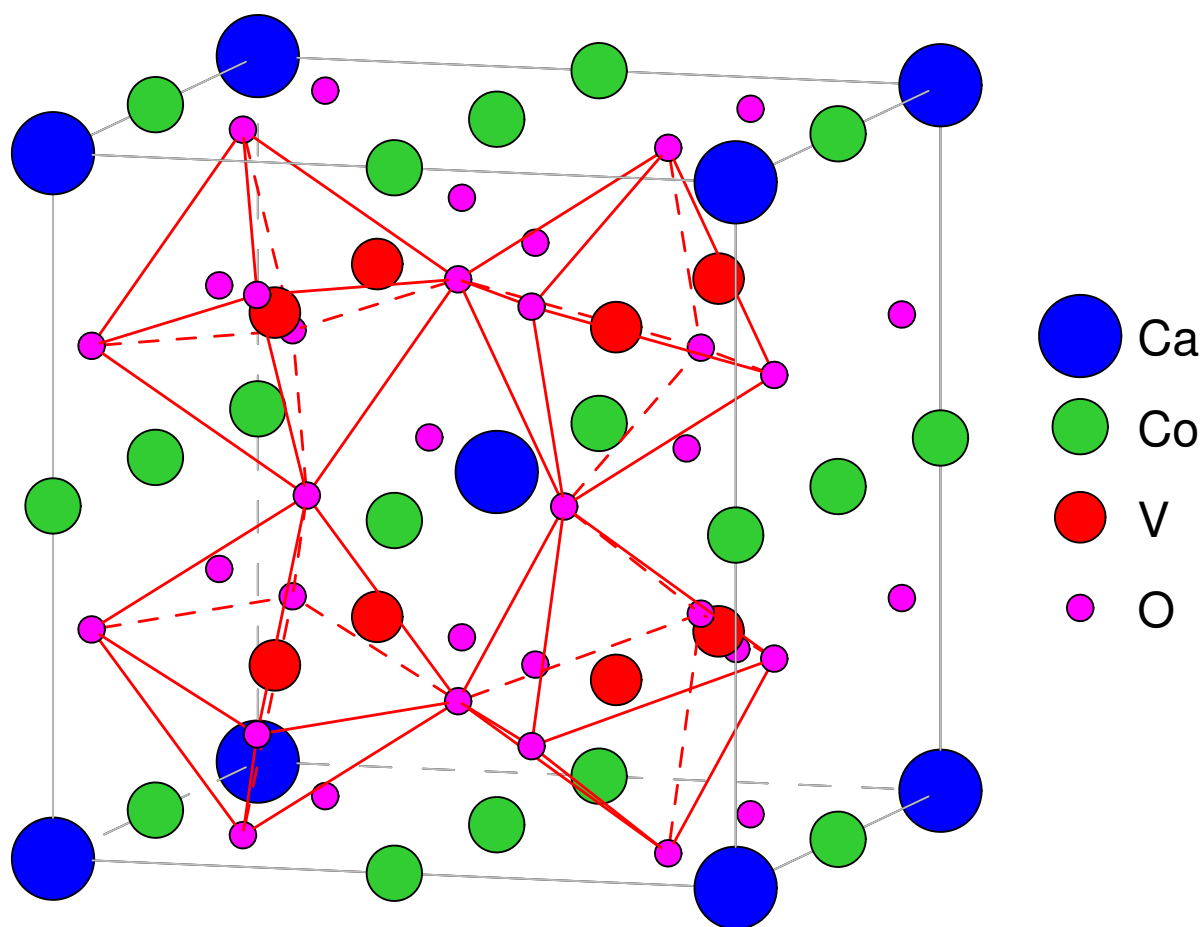


Рис. 4.6. Кристалічна структура  $\text{CaCo}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$ . Зображено атоми кобальту на  $A'$ -вузлах та кисню, що формують площини. Показано ланцюжки октаедрів з атомів кисню, які оточують атоми ванадію.

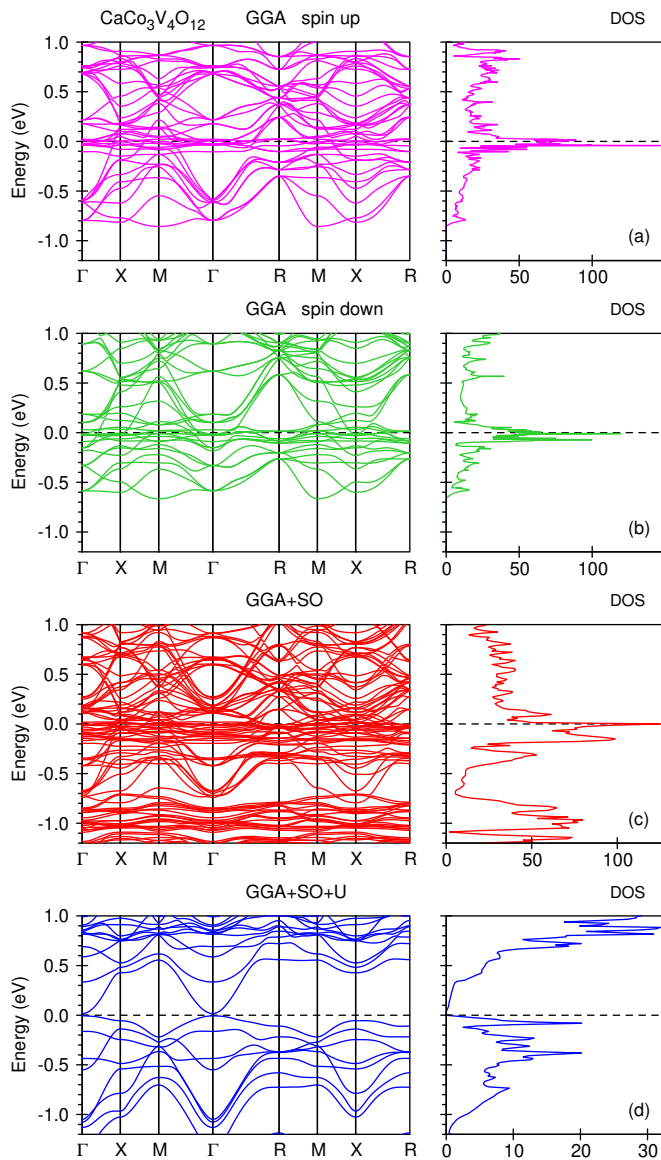


Рис. 4.7. Енергетична зонна структура та повна ГС [у стан/(комірка еВ)], розраховані в GGA (a) і (b), GGA+SO (c) і GGA+SO+U (d).

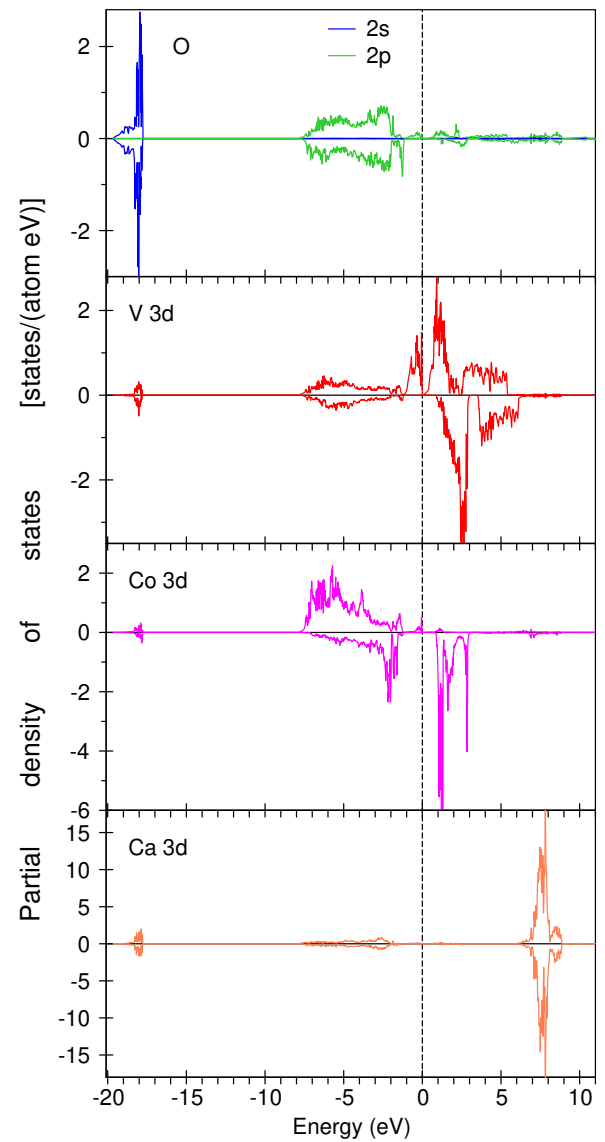


Рис. 4.8. Парціальні ГС [у стан/(атом·еВ)] АФМ-впорядкованого  $\text{CaCo}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$ , розраховані в GGA+SO+U.

ськіту отримано для АФМ-упорядкування з та без урахування спін-орбітальної взаємодії. Результати зображено на Рис. 4.7. В основному стані з колінеарним АФМ-впорядкуванням  $\text{CaCo}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$  як в GGA [Рис. 4.7 (a), (b)], так і в GGA+SO [Рис. 4.7 (c)] є металом. Це суперечить даним експерименту з вимірювання питомого електричного опору, які свідчать про те, що в діапазоні температур 1,6–370 К  $\text{CaCo}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$  є напівпровідником [131]. Врахування локальних кулонівських кореляцій як кобальту, так і ванадію дає енергетичну зонну структуру, характерну для ізолятора Мотта (див. Рис. 4.7 (d)), з прямою щільною у точці симетрії  $\Gamma$  в 0,109 еВ.

На Рис. 4.8 зображено парціальні ГС для  $\text{CaCo}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$ .  $2s$ -стани кисню розташовано переважно між  $-19,6$  еВ і  $-17,8$  еВ.  $2p$ -стани кисню розташовано від  $-7,9$  еВ до  $-1,9$  еВ, проте невелика кількість цих станів з'являється між  $-1,9$  еВ і  $-1,1$  еВ, а також від  $-1,0$  еВ до  $E_F$  через їхню гібридизацію з валентними  $3d$ -станами кобальту та ванадію. Спінове розщеплення  $2p$ -станів кисню мале і становить близько  $0,2$  еВ.  $3d$ -стани ванадію зі спінами «угору» розташовано з  $-1,2$  еВ до  $E_F$  і від  $0,1$  еВ до  $5,4$  еВ.  $3d$ -стани ванадію зі спіном «донизу» переважно вільні та лежать в інтервалі від  $0,9$  еВ до  $6,3$  еВ. Невелика кількість зайнятих  $3d$ -станів ванадію з'являється в інтервалі енергій від  $-7,8$  еВ до  $-1,2$  еВ внаслідок їхньої гібридизації з валентними  $2p$ -станами кисню.  $3d$ -стани кобальту зі спіном «угору» розташовані між  $-7,8$  еВ та  $-1,2$  еВ. Також формується невеликий пік  $3d$ -станів кобальту безпосередньо поруч з  $E_F$  внаслідок їхньої гібридизації  $3d$ -станами ванадію.  $3d$ -стани кобальту зі спіном «донизу» займають енергетичні інтервали від  $-7,1$  еВ до  $-1,5$  еВ і від  $0,8$  еВ до  $3$  еВ. Вільні  $3d$ -стани кальцію займають інтервал енергій  $6,2$ – $8,9$  еВ.

Кристалічне поле в місцях розташування атомів кобальту (точкова симетрія  $D_{2h}$ ) розщеплює  $3d$ -орбіталі кобальту на п'ять синглетів  $d_{xz}$ ,  $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$ ,  $d_{3z^2-1}$  і  $d_{x^2-y^2}$ . У місці розташування ванадію кристалічне поле має точкову  $C_3$ -симетрію та розщеплює  $3d$ -стани ванадію на один синглет  $a$ , що є комбінацією орбіталей  $d_{xz}$ ,  $d_{xy}$  і  $d_{yz}$ , та два дублети  $d_{3z^2-1}$ ,  $d_{x^2-y^2}$  та комбінацію  $d_{xz}$ ,  $d_{xy}$  і  $d_{yz}$ .

Можна очікувати, що атоми кобальту і ванадію будуть магнітними і мати характерну моттівську форму ГС біля  $E_F$ , а також матимуть значні орбітальні магнітні

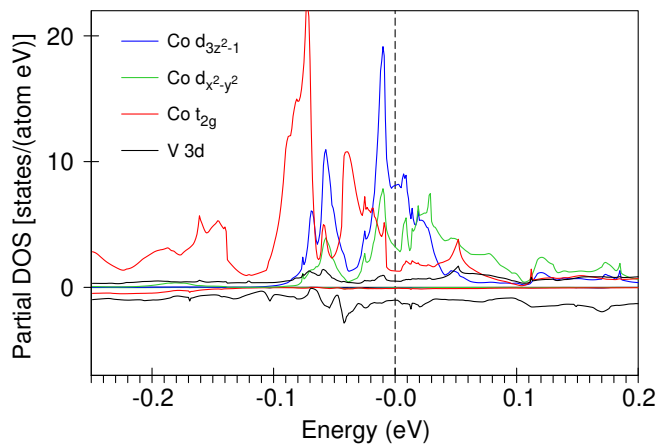


Рис. 4.9. Симетризовані парціальні ГС [у стан/(атом·еВ)] для  $\text{CaCo}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$ , розраховані в GGA.

моменти, необхідні для пояснення отриманих експериментально моментів Кюрі-Вейса. Розрахунки показують, що моттівський характер атомів кобальту з відкритою  $d$ -оболонкою формується переважно  $d_{3z^2-1}$ -орбіталлю з невеликою домішкою  $d_{x^2-y^2}$ -орбіталі (див. Рис. 4.9). Парціальна ГС атомів ванадію біля  $E_F$  відносно мала.

Табл. 4.4. Розраховані теоретично спіновий  $m_S$ , орбітальний  $m_L$  та повний  $m_{tot}$  магнітні моменти в  $\text{CaCo}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$  (у  $\mu_B$ ).

Atom	$m_S$	$m_L$	$m_{tot}$
Ca <sub>1</sub>	0.009	0.018	0.027
Ca <sub>2</sub>	0.004	0.021	0.025
Co <sub>1</sub>	2.606	1.227	3.833
Co <sub>2</sub>	-2.524	-1.189	-3.713
V	1.037	-0.309	0.728
O <sub>1</sub>	0.010	-0.007	0.003
O <sub>2</sub>	-0.065	-0.008	-0.073

Атоми кобальту з електронною  $t_{2g}^5 e_g^2$ -конфігурацією розташовано в прямокутних  $\text{CoO}_4$ -структурах, тому можна очікувати велике значення орбітального магнітного моменту кобальту. За результатами експериментів з вимірювання магнітної сприйнятливості [131] та дифракції нейтронів автори [127] припускають, що орбітальний магнітний момент атомів кобальту має перевищувати  $1 \mu_B$ . Розрахунки енергетичної зонної структури підтвер-

джують це припущення. Спіновий і орбітальний магнітні моменти  $\text{Co}_1$ -атомів дорівнюють  $m_S = 2,606 \mu_B$  і  $m_L = 1,227 \mu_B$ , а  $\text{Co}_2$ -  $m_S = -2,524 \mu_B$  і  $m_L = -1,189 \mu_B$ . Спіновий і орбітальний магнітні моменти атомів ванадію дорівнюють  $m_S = 1,036 \mu_B$  і  $m_L = -0,308 \mu_B$ . Спіновий і орбітальний магнітні моменти атомів кобальту паралельні між собою, а магнітні моменти атомів ванадію – антипаралельні, що узгоджується з третім правилом Гунда.

#### 4.2.3 РСП та спектри РМЦД на $K$ -краях кобальту, ванадію та кальцію

РСП та спектри РМЦД у сплавах на  $K$ -краю, коли остівні  $1s$ -електрони збуджуються в дипольних переходах у вільні  $p$ -стани, важливі, оскільки вони чутливі до електронних станів на сусідніх вузлах через делокалізовану природу  $p$ -станів.

На Рис. 4.10 представлено парціальні  $4p$ -ГС кальцію, кобальту і ванадію вище  $E_F$ , розраховані в GGA+SO+ $U$  для АФМ-упорядкування.  $4p$ -ГС безпосередньо біля  $E_F$  досить малі. Перший пік  $4p$ -ГС починається за 6,8 еВ, 10,2 еВ та 12,5 еВ для кобальту, кальцію та ванадію відповідно.  $4p$ -ГС ванадію є найменшою, а  $4p$ -ГС кальцію – найбільшою. Усі парціальні ГС простягаються далеко вище  $E_F$ .

РСП на  $K$ -краях кобальту, ванадію та кальцію, отримані експериментально у  $\text{CaCo}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$  за 70 К [127], зображено кружечками на верхніх панелях Рис. 4.11, 4.12 та 4.13. Відповідні спектри, розраховані теоретично в GGA+SO+ $U$ , зображено



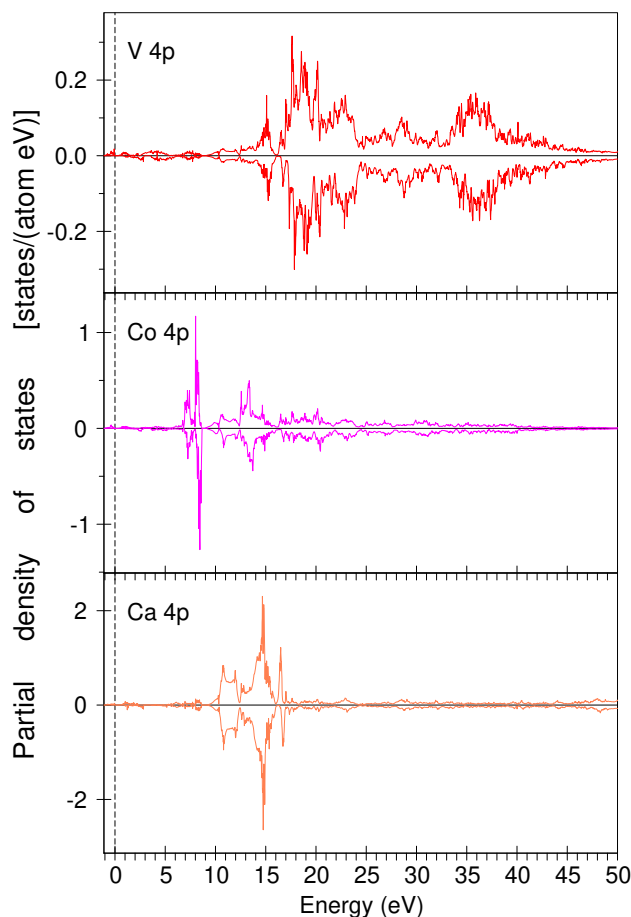


Рис. 4.10. Парціальні  $4p$ -ГС [у стан/(атом·еВ)], розраховані для АФМ-упорядкованого  $\text{CaCo}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$  в  $\text{GGA}+\text{SO}+U$ .

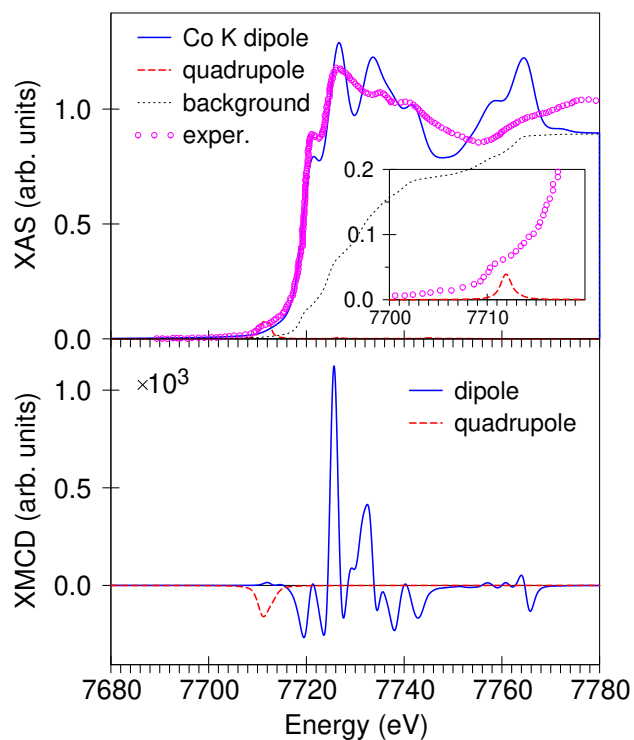


Рис. 4.11. Отримані експериментально (кружки) [127] та розраховані теоретично (суцільна синя лінія) РСП (верхня) та спектри РМЦД (нижня панель) на  $K$ -краю кобальту. Пунктирною чорною кривою показано фоновий спектр. Пунктирною червоною лінією показано квадрупольні внески в спектри.

на цих рисунках суцільними синіми лініями. РСП на  $K$ -краю кобальту має основний пік за 7726 еВ, а також низькоенергетичну структуру за 7721 еВ, дві невеликих високоенергетичних структури за 7735 еВ і 7742 еВ, а також тонку структуру за 7778 еВ (див. Рис. 4.11). Теорія досить добре відтворює положення головного піка на низько- та високоенергетичній структурах, але не спроможна правильно описати положення піка за 7778 еВ. РСП на  $K$ -краю кобальту простягається на дуже великому інтервалі в 75 еВ вище краю поглинання, і важко очікувати, що його можна описати в такому великому інтервалі лінійним методом розрахунку енергетичної зонної структури.

РСП на  $K$ -краю ванадію має два головних піки за 5485 еВ і 5502 еВ та низькоенергетичний передпик за 5470 еВ, який обговорюється нижче (див. Рис. 4.12). Теорія відтворює енергетичне положення двох основних піків і не відтворює його для тонкої структури вище 5530 еВ, як і у випадку з РСП на  $K$ -краю кобальту.

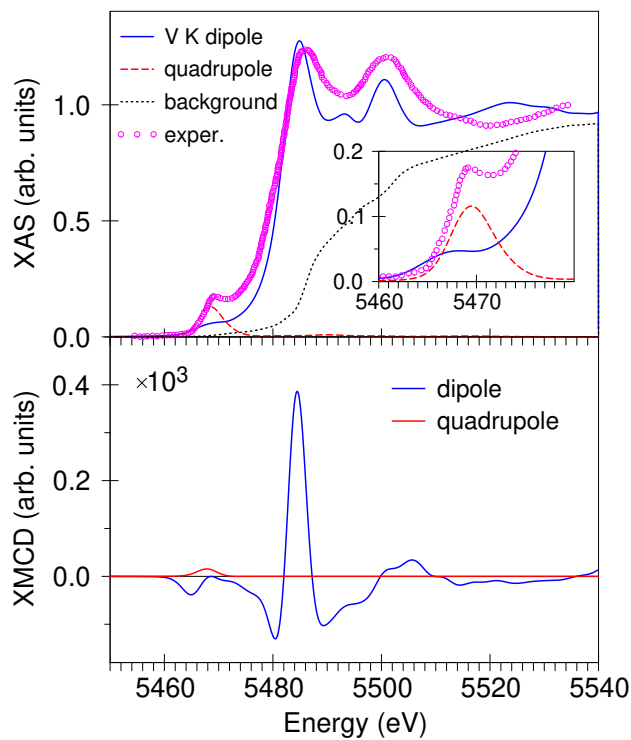


Рис. 4.12. Отримані експериментально (кружки) [127] та розраховані теоретично (суцільна синя лінія) РСП (верхня) та спектри РМЦД (нижня панель) на  $K$ -краю ванадію. Пунктирною чорною кривою показано фоновий спектр. Пунктирною червоною лінією показано квадрупольні внески в спектри.

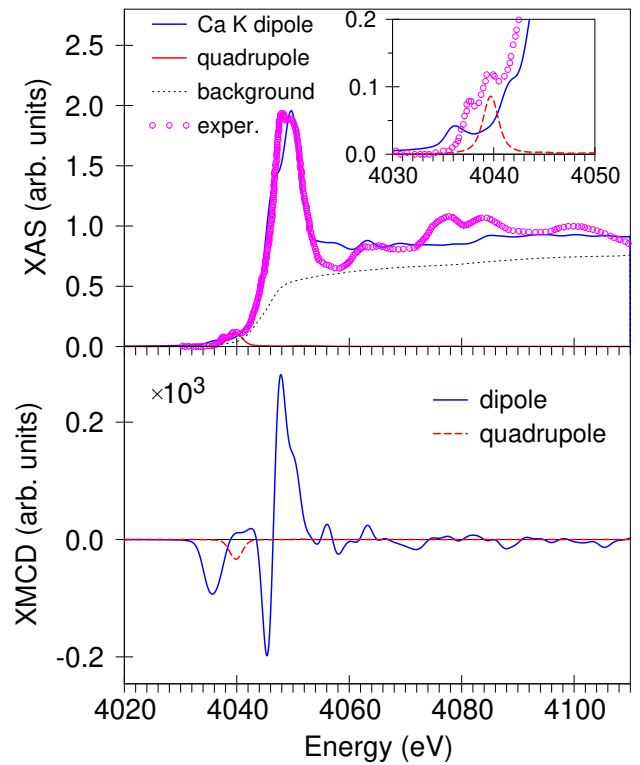


Рис. 4.13. Отримані експериментально (кружки) [127] та розраховані теоретично (суцільна синя лінія) РСП (верхня) та спектри РМЦД (нижня панель) на  $K$ -краю кальцію. Пунктирною чорною кривою показано фоновий спектр. Пунктирною червоною лінією показано квадрупольні внески в спектри.

РСП на  $K$ -краю кальцію має двопікову тонку структуру за 4049 eV та кілька малих піків між 4060 eV та 4120 eV, як зображено на Рис. 4.13. Теорія добре відтворює енергії піків цієї двопікової структури, однак, не їхні інтенсивності. Теоретичні розрахунки приписують більшу інтенсивність високоенергетичному піку, але результати експерименту свідчать про більшу інтенсивність низькоенергетичного піка. Структура РСП на  $K$ -краю кальцію відображає залежність від енергії відповідної парціальної  $4p$ -ГС кальцію, зображену на нижній панелі Рис. 4.10. Два піки на парціальній ГС за 12 eV та 15 eV обумовлюють основну двопікову структуру РСП на  $K$ -краю кальцію.

Також досліджено внески електричних квадрупольних  $E_2$ - і магнітних дипольних  $M_1$ -переходів на РСП та спектри РМЦД на  $K$ -краях кобальту, ванадію та кальцію. Встановлено, що внесок  $M_1$ -переходів надзвичайно малий порівняно з внеском  $E_2$ -, і ним можна знехтувати.  $E_2$ -переходи насправді дають внесок в низь-



коенергетичну частину РСП. Такі переходи формують передпікові структури всіх трьох РСП на  $K$ -краях, як показано на вставках Рис. 4.11, 4.12 та 4.13. Найменший внесок  $E_2$ -переходів спостерігається в РСП на  $K$ -краю кобальту, а найбільший – ванадію. Варто зазначити, що передпікова структура на РСП на  $K$ -краю кальцію (див. вставку Рис. 4.13). сама по собі має двопікову структуру, в якій пік з нижчою енергією виникає за рахунок дипольних  $E_1$ -переходів, а з вищою енергією – квадрупольних  $E_2$ -.

На нижніх панелях Рис. 4.11, 4.12 та 4.13 зображено спектри РМЦД на  $K$ -краях кобальту, ванадію і кальцію відповідно. Обмінне розщеплення початкового остівного  $1s$ -рівня надзвичайно мале [251], тому лише обмінне і спин-орбітальне розщеплення кінцевих  $2p$ -станів обумовлює дихроїзм, що спостерігається на  $K$ -краю. З цієї причини дихроїзм виявляється дуже малим, принаймні на три порядки величини менший за амплітуду РСП. Спектри РМЦД на  $K$ -краях кобальту, ванадію і кальцію мають досить складну структуру з кількома мінімумами і максимумами. Виявлено, що найбільші внески надходять від  $3d$ -станів, розташованих у відповідному інтервалі енергії. Внески квадрупольних  $E_2$ -переходів у спектри РМЦД на один порядок величини менші за внески дипольних  $E_1$ -переходів, отже, на чотири порядки менші за амплітуди відповідних РСП на  $K$ -краю. Тому експериментальне виявлення внеску квадрупольних переходів у спектри РМЦД на  $K$ -краях кобальту, ванадію і кальцію майже неможливе.

### 4.3 Висновки до Розділу 4

Енергетичну зонну структуру та РСП для  $\text{CaMnTi}_2\text{O}_6$  і  $\text{CaCo}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$  досліджено теоретично з використанням повністю релятивістського лінійного методу МТ-орбіталей з урахуванням спінової поляризації електронних станів у  $\text{GGA}+U$ .

У  $\text{CaMnTi}_2\text{O}_6$   $\text{Mn}^{2+}$ -атоми у  $A$ -вузлах залишаються у високоспіновому  $3d^5$ -стані й формують дальній АФМ-порядок. Різні  $\text{Mn}_1$ - і  $\text{Mn}_2$ -атоми мають різні валентності  $1,9+$  і  $2,2+$ , а також різні магнітні моменти  $4,527 \mu_B$  і  $-4,628 \mu_B$ . Форми парціальних  $3d$ -ГС також відрізняються одна від одної. Через АФМ-упорядкування та різне координаційне оточення (тетраedrальне у  $\text{Mn}_1$ -вузлів та псевдоквад-

ратні площини у  $\text{Mn}_{2-}$ ) спектри РМЦД від різних вузлів на  $L_3$ -краю марганцю мають протилежні знаки, зсунуті один відносно іншого, і дають повний спектр з основним піком за 640 еВ і двома високоенергетичними структурами за енергій у 641,5 еВ та 644 еВ. Встановлено, що остівна дірка мало впливає на форму РСП та спектрів РМЦД на  $L_{2,3}$ -краю марганцю та  $K$ -краю кисню, проте значно покращує узгодженість між теорією та експериментом на  $L_{2,3}$ -краях титану.

За низьких температур  $\text{CaCo}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$  є напівпровідником, що впорядкований антиферромагнітно. Він є моттівським ізолятором, що відтворюється в розрахунках, якщо для атомів кобальту та ванадію врахувати сильне кулонівське відштовхування  $d$ -станів. Ширина енергетичної забороненої зони досить мала і складає 0,109 еВ в  $\Gamma$  точці симетрії, а атоми кобальту і ванадію є магнітними. Моттівський ізолюючий характер атомів кобальту утворюється, головним чином,  $d_{3z^2-1}$ -орбітальною з невеликою кількістю  $d_{x^2-y^2}$ -станів. Значний орбітальний магнітний момент атомів кобальту в  $1 \mu_B$  зумовлений специфічною кристалічною структурою сполуки.

Встановлено, що дихроїзм на  $K$ -краях кобальту, ванадію і кальцію принаймні на три порядки менший за інтенсивність РСП, оскільки обмінне розщеплення початкового остівного  $1s$ -стану надзвичайно мале, і лише обмінне і спин-орбітальне розщеплення кінцевих  $2p$ -станів обумовлюють дихроїзм на  $K$ -краю поглинання. Встановлено, що внески магнітодипольних  $M_1$ -переходів на  $K$ -краю надзвичайно малі порівняно з внесками від квадрупольних  $E_2$ -переходів, і ними можна знехтувати.  $E_2$ -переходи дають внесок у низькоенергетичну частину рентгеновських спектрів та відповідають за передпікові структури всіх трьох РСП на  $K$ -краю.

## ВИСНОВКИ

У **Розділі 3** показано, що наявність вакансії кисню, розташованої в першій координаційній сфері кожного другого атома заміщення, атоми проникнення цинку та оптимізація геометрії ґратки покращують узгодженість між результатами теоретичних розрахунків та експерименту. Для  $T = V$  встановлюється АФМ-порядок між магнітними моментами атомів ванадію, розташованими на максимально можливій відстані між ними. Для  $T = Mn$  і  $Co$  внесок від  $T_2$ -атома з розташованою поруч з ним вакансією кисню формує другий пік двопікової структури  $L_{2,3}$ -спектрів марганцю. Двопікова структура рентгенівських спектрів на  $L_{2,3}$ -краях заліза зумовлена існуванням у елементарній комірці дво- та тривалентних атомів заліза. Двовалентний атом заміщення заліза й вакансія кисню в основному утворюють низькоенергетичні піки двопікових рентгенівських  $L_{2,3}$ -спектрів заліза.

У **Розділі 4** показано, що в  $CaMnTi_2O_6$  атоми марганцю на А-вузлах залишаються у високоспіновому  $3d^5$ -стані і демонструють АФМ-упорядкування. Різні  $Mn_1$ - і  $Mn_2$ -атоми мають різні валентності  $1,9+$  і  $2,2+$  і різні магнітні моменти. Внаслідок АФМ-упорядкування та різних локальних оточень спектри РМЦД на  $L_3$ -краю  $Mn_1$ - і  $Mn_2$ -атомів мають протилежні знаки, зсунуті один відносно іншого, і дають повний спектр із головним піком і двома високоенергетичними структурами. Ефект остівної дірки значно покращує узгодження між спектрами тільки на  $L_{2,3}$ -краях титану.  $CaCo_3V_4O_{12}$  є моттівським ізолятором, що відтворюється в розрахунках з урахуванням для атомів кобальту та ванадію сильного кулонівського відштовхування  $d$ -станів, а пряма щілина в  $0,109$  еВ відкривається в  $\Gamma$ -точці і утворюється переважно  $d_{3z^2-1}$ -орбіталлю кобальту. Дихроїзм виявляється дуже малим на  $K$ -краях кобальту, ванадію і кальцію, оскільки він виникає лише за рахунок обмінного та спин-орбітального розщеплення кінцевих  $2p$ -станів.  $E_2$ -переходи відповідають за низькоенергетичні передпікові структури всіх трьох РСР, а дуже малими внесками магнітодипольних  $M_1$ -переходів можна знехтувати.

## СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

- [1] Antonov V. N. X-ray magnetic dichroism in the (Zn,Co)O diluted magnetic semiconductors from first principle calculations. / V. N. Antonov, L. V. Bekenov, O. Jepsen, **D. V. Mazur**, and L. P. Germash. // [J. Appl. Phys. – 2012. – Vol. 111. – P. 073702.](#)
- [2] Antonov V. N. X-ray Magnetic Dichroism in (Zn,Mn)O Diluted Magnetic Semiconductors: First-principles Calculations. / V. N. Antonov, L. V. Bekenov, **D. V. Mazur**, and L. P. Germash. // [J. Korean Phys. Soc. – 2012. – Vol. 60. – P. 1915–1922.](#)
- [3] Bekenov L. V. Electronic Structure and X-Ray Magnetic Circular Dichroism in (Zn,T)O (T = V, Fe, Co) Diluted Magnetic Semiconductors. / L. V. Bekenov, **D. V. Mazur**, V. N. Antonov, L. P. Germash, and A. Ernst. // [Metallofiz. Noveishie Tekhnol. – 2013. – Vol. 35. – P. 11–17.](#)
- [4] Antonov V. N. Electronic structure and x-ray magnetic circular dichroism in ferroelectric  $\text{CaMnTi}_2\text{O}_6$ . / V. N. Antonov, D. A. Kukusta, S. V. Moklyak, **D. V. Mazur**, and L. V. Bekenov. // [Phys. Rev. B. – 2020. – Vol. 101. – P. 054441.](#)
- [5] Mazur D. V. Electronic Structure and X-ray Magnetic Circular Dichroism in A-site ordered perovskite  $\text{CaCo}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$ . / **D. V. Mazur**, L. V. Bekenov, B. Kh. Zhuravlov, S. V. Mokliak, Yu. M. Kucherenko, and V. M. Antonov. // [Metallofiz. Noveishie Tekhnol. – 2023. – Vol. 45. – P. 1067–1082.](#)
- [6] Žutić Igor. Spintronics: Fundamentals and applications. / Igor Žutić, Jaroslav Fabian, and S. Das Sarma. // [Rev. Mod. Phys. – 2004. – Vol. 76. – P. 323–410.](#)
- [7] Antonov V. N. X-Ray Magnetic Dichroism in Diluted Magnetic Semiconductors: First-Principles Calculations. In: Jasmin Wallace, editor, *Circular and Linear Dichroism*, Lasers and Electro-Optics Research and Technology / V. N. Antonov and L. V. Bekenov. // [Nova Science Publishers, Inc. – 2016. – P. 1–130.](#)
- [8] Furdyna J. K. Diluted magnetic semiconductors. / J. K. Furdyna. // [J. Appl. Phys. – 1988. – Vol. 64. – P. R29–R64](#)
- [9] Sanvito Stefano. Density Functional Calculations for III-V Diluted Ferromagnetic Semiconductors: A Review. / Stefano Sanvito, Gerhard Theurich, and Nicola A.

- Hill. // *Journal of Superconductivity*. – 2002. – Vol. 15. – P. 85–104.
- [10] Jungwirth T. Theory of ferromagnetic (III,Mn)V semiconductors. / T. Jungwirth, Jairo Sinova, J. Mašek, J. Kučera, and A. H. MacDonald. // *Rev. Mod. Phys.* – 2006. – Vol. 78. – P. 809.
- [11] Ohno H. (Ga,Mn)As: A new diluted magnetic semiconductor based on GaAs. / H. Ohno, A. Shen, F. Matsukura, A. Oiwa, A. Endo, S. Katsumoto, and Y. Iye. // *Appl. Physics Lett.* – 1996. – Vol. 69. – P. 363–365.
- [12] Dietl T. Zener Model Description of Ferromagnetism in Zinc-Blende Magnetic Semiconductors. / T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert, and D. Ferrand. // *Science*. – 2000. – Vol. 287. – P. 1019.
- [13] Ueda Kenji. Magnetic and electric properties of transition-metal-doped ZnO films. / Kenji Ueda, Hitoshi Tabata, and Tomoji Kawai. // *Appl. Physics Lett.* – 2001. – Vol. 79. – P. 988–990.
- [14] Liu C. Ferromagnetism of ZnO and GaN: A Review. / C. Liu, F. Yun, and H. Morkoç. // *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* – 2005. – Vol. 16. – P. 555–597.
- [15] Cao H.T. Preparation and characterization of Al and Mn doped ZnO (ZnO: (Al, Mn)) transparent conducting oxide films. / H.T. Cao, Z.L. Pei, J. Gong, C. Sun, R.F. Huang, and L.S. Wen. // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2004. – Vol. 177. – P. 1480–1487.
- [16] Dietl T. Zener Model Description of Ferromagnetism in Zinc-Blende Magnetic Semiconductors. / T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert, and D. Ferrand. // *Science*. – 2000. – Vol. 287. – P. 1019–1022.
- [17] Sato K. First principles materials design for semiconductor spintronics. / K. Sato and H. Katayama-Yoshida. // *Semicond. Sci. Technol.* – 2002. – Vol. 17. – P. 367.
- [18] Iușan D. Influence of defects on the magnetism of Mn-doped ZnO. / D. Iușan, B. Sanyal, and O. Eriksson. // *J. Appl. Phys.* – 2007. – Vol. 101. – P. 09H101.
- [19] Mounkachi O. Electronic structure of acceptor defects in (Zn,Mn)O and (Zn,Mn)(O,N). / O. Mounkachi, A. Benyoussef, A. El Kenz, E. H. Saidi, and E. K. Hlil. // *J. Appl. Phys.* – 2009. – Vol. 106. – P. 093905.
- [20] Uspenskii Yu. Ab initio study of the magnetism in GaAs, GaN, ZnO, and ZnTe-

- based diluted magnetic semiconductors. / Yu. Uspenskii, E. Kulatov, H. Mariette, H. Nakayama, and H. Ohta. // [J. Magn. Magn. Mater.](#) – 2003. – Vol. 258–259. – P. 248–250.
- [21] Karmakar Debjani. Electronic structure and magnetic properties of (Fe,Co)-codoped ZnO: Theory and experiment. / Debjani Karmakar, T. V. Chandrasekhar Rao, J. V. Yakhmi, A. Yaresko, V. N. Antonov, R. M. Kadam, S. K. Mandal, R. Adhikari, A. K. Das, T. K. Nath, Nirmal Ganguli, I. Dasgupta, and G. P. Das. // [Phys. Rev. B.](#) – 2010. – Vol. 81. – P. 184421.
- [22] Bekenov L. V. Electronic and magnetic properties of  $(\text{Zn}_{1-x}\text{V}_x)\text{O}$  diluted magnetic semiconductors elucidated from x-ray magnetic circular dichroism at V  $L_{2,3}$  edges and first-principles calculations. / L. V. Bekenov, V. N. Antonov, S. Ostanin, A. N. Yaresko, I. V. Maznichenko, W. Hergert, I. Mertig, and A. Ernst. // [Phys. Rev. B.](#) – 2011. – Vol. 84. – P. 134421.
- [23] Chanier T. LSDA + U versus LSDA: Towards a better description of the magnetic nearest-neighbor exchange coupling in Co- and Mn-doped ZnO. / T. Chanier, M. Sargolzaei, I. Opahle, R. Hayn, and K. Koepernik. // [Phys. Rev. B.](#) – 2006. – Vol. 73. – P. 134418.
- [24] Feng Xiaobing. Electronic structures and ferromagnetism of Cu- and Mn-doped ZnO. / Xiaobing Feng. // [J. Phys.: Condens. Matter.](#) – 2004. – Vol. 16. – P. 4251–4259.
- [25] Yan Wensheng. Zn vacancy induced room-temperature ferromagnetism in Mn-doped ZnO. / Wensheng Yan, Zhihu Sun, Qinghua Liu, Zhongrui Li, Zhiyun Pan, Jie Wang, Shiqiang Wei, Dan Wang, Yingxue Zhou, and Xinyi Zhang. // [Appl. Physics Lett.](#) – 2007. – Vol. 91. – P. 062113.
- [26] Sharma Parmanand. Ferromagnetism above room temperature in bulk and transparent thin films of Mn-doped ZnO. / Parmanand Sharma, Amita Gupta, K. V. Rao, Frank J. Owens, Renu Sharma, Rajeev Ahuja, J. M. Osorio Guillen, Börje Johansson, and G. A. Gehring. // [Nature Mater.](#) – 2003. – Vol. 2. – P. 673–677.
- [27] Gopal Priya. Magnetic interactions in transition-metal-doped ZnO: An *ab initio*

- study. / Priya Gopal and Nicola A. Spaldin. // [Phys. Rev. B. – 2006. – Vol. 74. – P. 094418.](#)
- [28] He Y. Origin of ferromagnetism in ZnO codoped with Ga and Co: Experiment and theory. / Y. He, Parmanand Sharma, Krishanu Biswas, E. Z. Liu, Naofumi Ohtsu, A. Inoue, Y. Inada, M. Nomura, J. S. Tse, S. Yin, and J. Z. Jiang. // [Phys. Rev. B. – 2008. – Vol. 78. – P. 155202.](#)
- [29] Liu En-Zuo. Ferromagnetism induced by defect complex in Co-doped ZnO. / En-Zuo Liu, Yan He, and J. Z. Jiang. // [Appl. Physics Lett. – 2008. – Vol. 93. – P. 132506.](#)
- [30] Iușan Diana. Electronic structure and chemical and magnetic interactions in ZnO doped with Co and Al: Experiments and *ab initio* density-functional calculations. / Diana Iușan, Ronny Knut, Biplab Sanyal, Olof Karis, Olle Eriksson, Victoria A. Coleman, Gunnar Westin, J. Magnus Wikberg, and Peter Svedlindh. // [Phys. Rev. B. – 2008. – Vol. 78. – P. 085319.](#)
- [31] He A. L. Electronic structure and magnetic properties of Mn-doped ZnO nanotubes: An *ab initio* study. / A. L. He, X. Q. Wang, Y. Q. Fan, and Y. P. Feng. // [J. Appl. Phys. – 2010. – Vol. 108. – P. 084308.](#)
- [32] Risbud A. S. Magnetism in polycrystalline cobalt-substituted zinc oxide. / A. S. Risbud, N. A. Spaldin, Z. Q. Chen, S. Stemmer, and Ram Seshadri. // [Phys. Rev. B. – 2003. – Vol. 68. – P. 205202.](#)
- [33] Spaldin Nicola A. Search for ferromagnetism in transition-metal-doped piezoelectric ZnO. / Nicola A. Spaldin. // [Phys. Rev. B. – 2004. – Vol. 69. – P. 125201.](#)
- [34] Sluiter Marcel H. F. First Principles Based Design and Experimental Evidence for a ZnO-Based Ferromagnet at Room Temperature. / Marcel H. F. Sluiter, Y. Kawazoe, Parmanand Sharma, A. Inoue, A. R. Raju, C. Rout, and U. V. Waghmare. // [Phys. Rev. Lett. – 2005. – Vol. 94. – P. 187204.](#)
- [35] Badaeva Ekaterina. Investigation of pure and  $\text{Co}^{2+}$ -doped ZnO quantum dot electronic structures using the density functional theory: choosing the right functional. / Ekaterina Badaeva, Yong Feng, Daniel R Gamelin, and Xiaosong



- Li. // [New J. Phys. – 2008. – Vol. 10. – P. 055013.](#)
- [36] Zhao L. The electronic and magnetic properties of (Mn,N)-codoped ZnO from first principles. / L. Zhao, P. F. Lu, Z. Y. Yu, X. T. Guo, Y. Shen, H. Ye, G. F. Yuan, and L. Zhang. // [J. Appl. Phys. – 2010. – Vol. 108. – P. 113924.](#)
- [37] Petit L. Electronic structure of transition-metal impurities in *p*-type ZnO. / L. Petit, T. C. Schulthess, A. Svane, Z. Szotek, W. M. Temmerman, and A. Janotti. // [Phys. Rev. B. – 2006. – Vol. 73. – P. 045107.](#)
- [38] Sato K. First-principles theory of dilute magnetic semiconductors. / K. Sato, L. Bergqvist, J. Kudrnovský, P. H. Dederichs, O. Eriksson, I. Turek, B. Sanyal, G. Bouzerar, H. Katayama-Yoshida, V. A. Dinh, T. Fukushima, H. Kizaki, and R. Zeller. // [Rev. Mod. Phys. – 2010. – Vol. 82. – P. 1633.](#)
- [39] Sato Kazunori. High Curie Temperature and Nano-Scale Spinodal Decomposition Phase in Dilute Magnetic Semiconductors. / Kazunori Sato, Hiroshi Katayama-Yoshida, and Peter H. Dederichs. // [Jpn. J. Appl. Phys. – 2005. – Vol. 44. – P. L948–L951.](#)
- [40] Katayama-Yoshida H. Theory of ferromagnetic semiconductors. / H. Katayama-Yoshida, K. Sato, T. Fukushima, M. Toyoda, H. Kizaki, V. A. Dinh, and P. H. Dederichs. // [Phys. status solidi A. – 2007. – Vol. 204. – P. 15–32.](#)
- [41] Fukushima Tetsuya. Spinodal Decomposition under Layer by Layer Growth Condition and High Curie Temperature Quasi-One-Dimensional Nano-Structure in Dilute Magnetic Semiconductors. / Tetsuya Fukushima, Kazunori Sato, Hiroshi Katayama-Yoshida, and Peter H. Dederichs. // [Jpn. J. Appl. Phys. – 2006. – Vol. 45. – P. L416–L418.](#)
- [42] Katayama-Yoshida H. Computational nano-materials design for high-image ferromagnetism in wide-gap magnetic semiconductors. / H. Katayama-Yoshida, K. Sato, T. Fukushima, M. Toyoda, H. Kizaki, V.A. Dinh, and P.H. Dederichs. // [J. Magn. Magn. Mater. – 2007. – Vol. 310. – P. 2070–2077.](#)
- [43] Sato Kazunori. Super-Paramagnetic Blocking Phenomena and Room-Temperature Ferromagnetism in Wide Band-Gap Dilute Magnetic Semiconductor (Ga,Mn)N. / Kazunori Sato, Tetsuya Fukushima, and Hiroshi Katayama-Yoshida.



- // [Jpn. J. Appl. Phys.](#) – 2007. – Vol. 46. – P. L682–L684.
- [44] Sukkar M. H. DEFECT EQUILIBRIA IN ZnO VARISTOR MATERIALS. In M. F. Yan and A. H. Heuer, editors, *Advances in Ceramics*, Columbus, Ohio. / M. H. Sukkar and H. L. Tuller. // *American Ceramic Society*. – 1983. – Vol. 7. – P. 71–90.
- [45] Mahan G. D. Intrinsic defects in ZnO varistors. / G. D. Mahan. // [J. Appl. Phys.](#) – 1983. – Vol. 54. – P. 3825–3832.
- [46] Hagemark K.I. Defect structure of Zn-doped ZnO. / K.I. Hagemark. // [Journal of Solid State Chemistry](#). – 1976. – Vol. 16. – P. 293–299.
- [47] Choi Jae Shi. Study of the nonstoichiometric composition of zinc oxide. / Jae Shi Choi and Chul Hyun Yo. // [Journal of Physics and Chemistry of Solids](#). – Vol. 37. – P. 1149–1151.
- [48] Sleight Arthur W. Nonstoichiometry and Doping of Zinc Oxide. / Arthur W. Sleight and Ruiping Wang. // In *Solid-State Chemistry of Inorganic Materials*, MRS Symposia Proceedings, editors: P. K. Davies, A. J. Jacobson, C. C. Torardi, and T. A. Vanderah. – Materials Research Society: Pittsburgh, 1996. – Vol. 453. – P. 323–330.
- [49] Hoffman J. W. Diffusion of oxygen in single crystal zinc oxide. / J. W. Hoffman and I. Lauder. // [Trans. Faraday Soc.](#) – 1970. – Vol. 66. – P. 2346–2353.
- [50] Ziegler E. Electrical properties and non-stoichiometry in ZnO single crystals. / E. Ziegler, A. Heinrich, H. Oppermann, and G. Stöver. // [phys. stat. sol. \(a\)](#). – 1981. – Vol. 66. – P. 635–648.
- [51] Ando K. Large magneto-optical effect in an oxide diluted magnetic semiconductor  $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ . / K. Ando, H. Saito, Zhengwu Jin, T. Fukumura, M. Kawasaki, Y. Matsumoto, and H. Koinuma. // [Appl. Physics Lett.](#) – 2001. – Vol. 78. – P. 2700.
- [52] Yoo Y.-Z. ZnO–CoO solid solution thin films. / Y.-Z. Yoo, T. Fukumura, Zhengwu Jin, K. Hasegawa, M. Kawasaki, P. Ahmet, T. Chikyow, and H. Koinuma. // [J. Appl. Phys.](#) – 2001. – Vol. 90. – P. 4246–4250.
- [53] Kikoin K. Peculiarities of the ferromagnetic ordering in diluted magnetic

- insulators. / K. Kikoin. // [Low Temp. Phys.](#) – 2009. – Vol. 35. – P. 58–61.
- [54] Fukumura T. Magnetic properties of Mn-doped ZnO. / T. Fukumura, Zhengwu Jin, M. Kawasaki, T. Shono, T. Hasegawa, S. Koshihara, and H. Koinuma. // [Appl. Physics Lett.](#) – 2001. – Vol. 78. – P. 958.
- [55] Tiwari A. Structural, optical and magnetic properties of diluted magnetic semi-conducting  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$  films. / A. Tiwari, C. Jin, A. Kivt, D. Kumar, J.F. Muth, and J. Narayan. // [Solid State Commun.](#) – 2002. – Vol. 121. – P. :371–374.
- [56] Jung S. W. Ferromagnetic properties of  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$  epitaxial thin films. / S. W. Jung, S.-J. An, Gyu-Chul Yi, C. U. Jung, Sung-Ik Lee, and Sunglae Cho. // [Appl. Physics Lett.](#) – 2002. – Vol. 80. – P. 4561.
- [57] Cheng X. M. Magnetic properties of epitaxial Mn-doped ZnO thin films. / X. M. Cheng and C. L. Chien. // [J. Appl. Phys.](#) – 2003. – Vol. 93. – P. 7876–7878.
- [58] Yoon S. W. Magnetic properties of ZnO-based diluted magnetic semiconductors. / S. W. Yoon, S.-B. Cho, S. C. We, S. Yoon, B. J. Suh, H. K. Song, and Y. J. Shin. // [J. Appl. Phys.](#) – 2003. – Vol. 93. – P. 7879–7881.
- [59] Roy V. A. L. Magnetic properties of Mn doped ZnO tetrapod structures. / V. A. L. Roy, A. B. Djurišić, H. Liu, X. X. Zhang, Y. H. Leung, M. H. Xie, J. Gao, H. F. Lui, and C. Surya. // [Appl. Physics Lett.](#) – 2004. – Vol. 84. – P. 756.
- [60] Luo J. Structure and magnetic properties of Mn-doped ZnO nanoparticles. / J. Luo, J. K. Liang, Q. L. Liu, F. S. Liu, Y. Zhang, B. J. Sun, and G. H. Rao. // [J. Appl. Phys.](#) – 2005. – Vol. 97. – P. 086106.
- [61] Norberg Nick S. Synthesis of Colloidal  $\text{Mn}^{2+}:\text{ZnO}$  Quantum Dots and High- $T_C$  Ferromagnetic Nanocrystalline Thin Films. / Nick S. Norberg, Kevin R. Kittilstved, James E. Amonette, Ravi K. Kukkadapu, Dana A. Schwartz, and Daniel R. Gamelin. // [J. Am. Chem. Soc.](#) – 2004. – Vol. 126. – P. 9387–9398.
- [62] Norton D. P. Ferromagnetism in Mn-implanted ZnO:Sn single crystals. / D. P. Norton, S. J. Pearton, A. F. Hebard, N. Theodoropoulou, L. A. Boatner, and R. G. Wilson. // [Appl. Physics Lett.](#) – 2003. – Vol. 82. – P. 239.
- [63] Kittilstved Kevin R. Chemical Manipulation of High- $T_C$  Ferromagnetism in ZnO Diluted Magnetic Semiconductors. / Kevin R. Kittilstved, Nick S. Norberg, and

- Daniel R. Gamelin. // [Phys. Rev. Lett.](#) – 2005. – Vol. 94. – P. 147209.
- [64] Kim Sang Sub. Heteroepitaxial growth behavior of Mn-doped ZnO thin films on  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (0001) by pulsed laser deposition. / Sang Sub Kim, Jong Ha Moon, Byung-Teak Lee, Oh Sung Song, and Jung Ho Je. // [J. Appl. Phys.](#) – 2004. – Vol. 95. – P. 454–459.
- [65] Kolesnik S. Structural and magnetic properties of transition metal substituted ZnO. / S. Kolesnik, B. Dabrowski, and J. Mais. // [J. Appl. Phys.](#) – 2004. – Vol. 95. – P. 2582–2586.
- [66] Bondino F. Electronic structure of Mn-doped ZnO by x-ray emission and absorption spectroscopy. / F. Bondino, K. B. Garg, E. Magnano, E. Carleschi, M. Heinen, R. K. Singhal, S. K. Gaur, and F. Parmigiani. // [J. Phys.: Condens. Matter.](#) – 2008. – Vol. 20. – P. 275205.
- [67] Gu Bo. Crystal structure effect on the ferromagnetic correlations in ZnO with magnetic impurities. / Bo Gu, Nejat Bulut, and Sadamichi Maekawa. // [J. Appl. Phys.](#) – 2008. – Vol. 104. – P. 103906.
- [68] Ishida Y. Soft x-ray magnetic circular dichroism study of weakly ferromagnetic  $\text{Zn}_{1-x}\text{V}_x\text{O}$  thin film. / Y. Ishida, J. I. Hwang, M. Kobayashi, Y. Takeda, K. Mamiya, J. Okamoto, S.-I. Fujimori, T. Okane, K. Terai, Y. Saitoh, Y. Muramatsu, A. Fujimori, A. Tanaka, H. Saeki, T. Kawai, and H. Tabata. // [Applied Physics Letters.](#) – 2007. – Vol. 90. – P. 022510.
- [69] Farley N. R. S. Magnetic properties of sol-gel-derived doped ZnO as a potential ferromagnetic semiconductor: a synchrotron-based study. / N. R. S. Farley, K. W. Edmonds, A. A. Freeman, G. van der Laan, C. R. Staddon, D. H. Gregory, and B. L. Gallagher. // [New J. Phys.](#) – 2008. – Vol. 10. – P. 055012.
- [70] Schoofs Frank. Strain dependent defect mediated ferromagnetism in Mn-doped and undoped ZnO thin films. / Frank Schoofs, Thomas Fix, Ali M. H. R. Hakimi, Sarnjeet S. Dhesi, Gerrit van der Laan, Stuart A. Cavill, Sean Langridge, Judith L. MacManus-Driscoll, and Mark G. Blamire. // [J. Appl. Phys.](#) – 2010. – Vol. 108. – P. 053911.
- [71] Shinagawa Tsutomu. Thermal Phase Transformation of ZnO-Based Transparent

- Ferromagnetic Composite Films and the Change in Magnetic Characteristics. / Tsutomu Shinagawa, Masanobu Izaki, Kuniaki Murase, Tomoya Uruga, Tetsuya Nákamura, Yasuyuki Matsumura, and Yasuhiro Awakura. // [J. Electrochem. Soc.](#) – 2006. – Vol. 153(2). – P. G168–G174.
- [72] Guo J.-H. X-ray spectroscopic study of the charge state and local ordering of room-temperature ferromagnetic Mn-doped ZnO. / J.-H. Guo, Amita Gupta, Parmanand Sharma, K. V. Rao, M. A. Marcus, C. L. Dong, J. M. O. Guillen, S. M. Butorin, M. Mattesini, P. A. Glans, K. E. Smith, C. L. Chang, and R. Ahuja. // [J. Phys.: Condens. Matter.](#) – 2007. – Vol. 19. – P. 172202.
- [73] Kang Y. J. Ferromagnetic  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$  ( $x = 0.05, 0.1$ , and  $0.2$ ) Nanowires. / Y. J. Kang, D. S. Kim, S. H. Lee, J. Park, J. Chang, J. Y. Moon, G. Lee, J. Yoon, Y. Jo, and M. H. Jung. // [J. Phys. Chem. C.](#) – 2007. – Vol. 111. – P. 14956–14961.
- [74] Thakur P. X-ray absorption and magnetic circular dichroism characterizations of Mn doped ZnO. / P. Thakur, K. H. Chae, J.-Y. Kim, M. Subramanian, R. Jayavel, and K. Asokan. // [Appl. Physics Lett.](#) – 2007. – Vol. 91. – P. 162503.
- [75] Droubay T. C. Correlated substitution in paramagnetic  $\text{Mn}^{2+}$ -doped ZnO epitaxial films. / T. C. Droubay, D. J. Keavney, T. C. Kaspar, S. M. Heald, C. M. Wang, C. A. Johnson, K. M. Whitaker, D. R. Gamelin, and S. A. Chambers. // [Phys. Rev. B.](#) – 2009. – Vol. 79. – P. 155203.
- [76] Trollo A. Di. Bulk sensitive x-ray absorption and magnetic circular dichroism investigation of Mn- and Co-doped ZnO thin films. / A. Di Trollo, R. Larciprete, S. Turchini, and N. Zema. // [Appl. Physics Lett.](#) – 2010. – Vol. 97. – P. 052505.
- [77] Johnson Claire A. Mid-gap electronic states in  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ . / Claire A. Johnson, Kevin R. Kittilstved, Tiffany C. Kaspar, Tim C. Droubay, Scott A. Chambers, G. Mackay Salley, and Daniel R. Gamelin. // [Phys. Rev. B.](#) – 2010. – Vol. 82. – P. 115202.
- [78] Thakur P. Electronic Structure of Mn-Doped ZnO Studied by Using X-ray Absorption Spectroscopy. / P. Thakur, K. H. Chae, M. Subramanian, R. Jayavel, and K. Asokan. // [J. Korean Phys. Soc.](#) – 2008. – Vol. 53. – P. 2821–2825.
- [79] Thakur P. X-ray Absorption and Emission Studies of Mn-doped ZnO Thin Films.

- / P. Thakur, S. Gautam, K.H. Chae, M. Subramanian, R. Jayavel, and K. Asokan. // [J. Korean Phys. Soc. – 2008. – Vol. 55. – P. 177–182.](#)
- [80] Freeman A. A. Valence band orbital polarization in III-V ferromagnetic semiconductors. / A. A. Freeman, K. W. Edmonds, G. van der Laan, R. P. Campion, A. W. Rushforth, N. R. S. Farley, T. K. Johal, C. T. Foxon, B. L. Gallagher, A. Rogalev, and F. Wilhelm. // [Phys. Rev. B. – 2008. – Vol. 77. – P. 073304.](#)
- [81] Kataoka T. Electronic structure and magnetism of the diluted magnetic semiconductor Fe-doped ZnO nanoparticles. / T. Kataoka, M. Kobayashi, Y. Sakamoto, G. S. Song, A. Fujimori, F.-H. Chang, H.-J. Lin, D. J. Huang, C. T. Chen, T. Ohkuchi, Y. Takeda, T. Okane, Y. Saitoh, H. Yamagami, A. Tanaka, S. K. Mandal, T. K. Nath, D. Karmakar, and I. Dasgupta. // [J. Appl. Phys. – 2010. – Vol. 107. – P. 033718.](#)
- [82] Kataoka Takashi. X-ray Magnetic Circular Dichroism Investigations of the Origin of Room Temperature Ferromagnetism in Fe-Doped ZnO Nanoparticles. / Takashi Kataoka, Masaki Kobayashi, Gyong Sok Song, Yuta Sakamoto, Atsushi Fujimori, Fan-Hsiu Chang, Hong-Ji Lin, Di Jing Huang, Chien Te Chen, Sanjay Kumar Mandal, Tapan Kumar Nath, Debjani Karmakar, and Indra Dasgupta. // [Jpn. J. Appl. Phys. – Vol. 48. – P. 04C200.](#)
- [83] Gautam Sanjeev. Electronic structure studies of Fe-doped ZnO nanorods by x-ray absorption fine structure. / Sanjeev Gautam, Shalendra Kumar, P. Thakur, K. H. Chae, Ravi Kumar, B. H. Koo, and C. G. Lee. // [J. Phys. D: Appl. Phys. – 2009. – Vol. 42. – P. 175406.](#)
- [84] Kobayashi M. Characterization of magnetic components in the diluted magnetic semiconductor  $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$  by x-ray magnetic circular dichroism. / M. Kobayashi, Y. Ishida, J. I. Hwang, T. Mizokawa, A. Fujimori, K. Mamiya, J. Okamoto, Y. Takeda, T. Okane, Y. Saitoh, Y. Muramatsu, A. Tanaka, H. Saeki, H. Tabata, and T. Kawai. // [Phys. Rev. B. – 2005. – Vol. 72. – P. 201201.](#)
- [85] Gacic Milan. Magnetism of Co-doped ZnO thin films. / Milan Gacic, Gerhard Jakob, Christian Herbort, Hermann Adrian, Thomas Tietze, Sebastian Brück, and Eberhard Goering. // [Phys. Rev. B. – 2007. – Vol. 75. – P. 205206.](#)

- [86] Barla A. Paramagnetism of the Co sublattice in ferromagnetic  $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$  films. / A. Barla, G. Schmerber, E. Beaurepaire, A. Dinia, H. Bieber, S. Colis, F. Scheurer, J.-P. Kappler, P. Imperia, F. Nolting, F. Wilhelm, A. Rogalev, D. Müller, and J. J. Grob. // [Phys. Rev. B. – 2007. – Vol. 76. – P. 125201.](#)
- [87] Ney A. Absence of Intrinsic Ferromagnetic Interactions of Isolated and Paired Co Dopant Atoms in  $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$  with High Structural Perfection. / A. Ney, K. Ollefs, S. Ye, T. Kammermeier, V. Ney, T. C. Kaspar, S. A. Chambers, F. Wilhelm, and A. Rogalev. // [Phys. Rev. Lett. – 2008. – Vol. 100. – P. 157201.](#)
- [88] Rode K. Magnetism of (Zn,Co)O thin films probed by x-ray absorption spectroscopies. / K. Rode, R. Mattana, A. Anane, V. Cros, E. Jacquet, J.-P. Contour, F. Petroff, A. Fert, M.-A. Arrio, Ph. Saintavit, P. Bencok, F. Wilhelm, N. B. Brookes, and A. Rogalev. // [Appl. Physics Lett. – 2008. – Vol. 92. – P. 012509.](#)
- [89] Opel M. Nanosized superparamagnetic precipitates in cobalt-doped ZnO. / M. Opel, K.-W. Nielsen, S. Bauer, S. T. B. Goennenwein, J. C. Cezar, D. Schmeisser, J. Simon, W. Mader, and R. Gross. // [Europ. Phys. J. B. – 2008. – Vol. 63. – P. 437–444.](#)
- [90] Tietze Thomas. XMCD studies on Co and Li doped ZnO magnetic semiconductors. / Thomas Tietze, Milan Gacic, Gisela Schütz, Gerhard Jakob, Sebastian Brück, and Eberhard Goering. // [New J. Phys. – 2008. – Vol. 10. – P. 055009.](#)
- [91] Kammermeier T. Element specific measurements of the structural properties and magnetism of  $\text{Co}_{x1-x}\text{O}$ . / T. Kammermeier, V. Ney, S. Ye, K. Ollefs, T.C. Kaspar, S.A. Chambers, F. Wilhelm, A. Rogalev, and A. Ney. // [J. Magn. Magn. Mater. – 2009. – Vol. 321. – P. 699–701.](#)
- [92] Singh Abhinav Pratap. NEXAFS and XMCD studies of single-phase Co doped ZnO thin films. / Abhinav Pratap Singh, Ravi Kumar, P. Thakur, N. B. Brookes, K. H. Chae, and W. K. Choi. // [J. Phys.: Condens. Matter. – 2009. – Vol. 21. – P. 185005.](#)
- [93] Kumar Shalendra. Ferromagnetism in Chemically-synthesized Co-doped ZnO. / Shalendra Kumar, Y.J. Kim, B.H. Koo, Heekyu Choi, C.G. Lee, S.K. Sharma,



- M. Knobel, S. Gautam, and K.H. Chae. // [J. Korean Phys. Soc. – 2009. – Vol. 55. – P. 1060.](#)
- [94] Ney A. Anisotropic paramagnetism of Co-doped ZnO epitaxial films. / A. Ney, T. Kammermeier, K. Ollefs, S. Ye, V. Ney, T. C. Kaspar, S. A. Chambers, F. Wilhelm, and A. Rogalev. // [Phys. Rev. B. – 2010. – Vol. 81. – P. 054420.](#)
- [95] Ney A. Magnetism of Co doped ZnO with Al codoping: Carrier-induced mechanisms versus extrinsic origins. / A. Ney, T. Kammermeier, K. Ollefs, S. Ye, V. Ney, T. C. Kaspar, S. A. Chambers, F. Wilhelm, and A. Rogalev. // [Phys. Rev. B. – Vol. 82. – P. 041202.](#)
- [96] Ney V. Tuning the magnetic properties of  $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$  films. / V. Ney, S. Ye, T. Kammermeier, K. Ollefs, A. Ney, T.C. Kaspar, S.A. Chambers, F. Wilhelm, and A. Rogalev. // [J. Magn. Magn. Mater. – 2010. – Vol. 322. – P. 1232.](#)
- [97] Ney V. Co-Doped ZnO Epitaxial Films: From a Brillouin-Like Paramagnet to a Phase-Separated Superparamagnetic Ensemble. / V. Ney, S. Ye, K. Ollefs, T. Kammermeier, F. Wilhelm, A. Rogalev, and A. Ney. // [J. Nanosci. Nanotechnol. – 2010. – Vol. 10. – P. 5958–5963.](#)
- [98] Ney A. Advanced spectroscopic synchrotron techniques to unravel the intrinsic properties of dilute magnetic oxides: the case of Co:ZnO. / A. Ney, M. Opel, T. C. Kaspar, V. Ney, S. Ye, K. Ollefs, T. Kammermeier, S. Bauer, K.-W. Nielsen, S. T. B. Goennenwein, M. H. Engelhard, S. Zhou, K. Potzger, J. Simon, W. Mader, S. M. Heald, J. C. Cezar, F. Wilhelm, A. Rogalev, R. Gross, and S. A. Chambers. // [New J. Phys. – 2010. – Vol. 12. – P. 013020.](#)
- [99] Kobayashi M. Antiferromagnetic interaction between paramagnetic Co ions in the diluted magnetic semiconductor  $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ . / M. Kobayashi, Y. Ishida, J. I. Hwang, Y. Osafune, A. Fujimori, Y. Takeda, T. Okane, Y. Saitoh, K. Kobayashi, H. Saeki, T. Kawai, and H. Tabata. // [Phys. Rev. B. – 2010. – Vol. 81. – P. 075204.](#)
- [100] Photongkam P. Enhancement of Co substitution induced by Eu codoping in ZnO-based diluted magnetic semiconducting thin films. / P. Photongkam, Y. B. Zhang, M. H. N. Assadi, S. Li, D. Yu, M. Ionescu, and A. V. Pan. // [J. Appl. Phys. – 2010. – Vol. 107. – P. 033909.](#)

- [101] Jiang Yong. Experimental and theoretical investigations on ferromagnetic nature of Mn-doped dilute magnetic semiconductors. / Yong Jiang, Wensheng Yan, Zhihu Sun, Qinghua Liu, Zhiyun Pan, Tao Yao, Yuanyuan Li, Zemin Qi, Guobin Zhang, Pengshou Xu, Ziyu Wu, and Shiqiang Wei. // [J. Phys.: Conf. Ser. – 2009. – Vol. 190. – P. 012100.](#)
- [102] Ratcliff II William D. Chapter 5 – Multiferroics. In: Felix Fernandez-Alonso and David L. Price, editors, Neutron Scattering. Magnetic and Quantum Phenomena, Experimental Methods in the Physical Sciences. / William D. Ratcliff II and Jeffrey W. Lynn. // [Academic Press. – 2015. – Vol. 48. – P. 291–338.](#)
- [103] Spaldin Nicola A. The Renaissance of Magnetoelectric Multiferroics. / Nicola A. Spaldin and Manfred Fiebig. // [Science. – 2005. – Vol. 309. – P. 391–392.](#)
- [104] Eerenstein W. Multiferroic and magnetoelectric materials. / W. Eerenstein, N. D. Mathur, and J. F. Scott. // [Nature. – 2008. – Vol. 442. – P. 759–765.](#)
- [105] Binek Ch. Magnetoelectronics with magnetoelectrics. / Ch. Binek and B. Doudin. // [J. Phys.: Condens. Matter. – 2005. – Vol. 17. – P. L39.](#)
- [106] Gajek Martin. Tunnel junctions with multiferroic barriers. / Martin Gajek, Manuel Bibes, Stéphane Fusil, Karim Bouzehouane, Josep Fontcuberta, Agnès Barthélémy, and Albert Fert. // [Nature Mater. 2007. – Vol. 6. – P. 296–302.](#)
- [107] Nan Ce-Wen. Multiferroic magnetoelectric composites: Historical perspective, status, and future directions. / Ce-Wen Nan, M. I. Bichurin, Shuxiang Dong, D. Viehland, and G. Srinivasan. // [J. Appl. Phys. – 2008. – Vol. 103. – P. 031101.](#)
- [108] Wang J. Epitaxial BiFeO<sub>3</sub> Multiferroic Thin Film Heterostructures. / J. Wang, J. B. Neaton, H. Zheng, V. Nagarajan, S. B. Ogale, B. Liu, D. Viehland, V. Vaitathanathan, D. G. Schlom, U. V. Waghmare, N. A. Spaldin, K. M. Rabe, M. Wuttig, and R. Ramesh. // [Science. – 2003. – Vol. 299. – P. 1719–1722.](#)
- [109] Stroppa Alessandro. The multiferroic phase of DyFeO<sub>3</sub>: an *ab initio* study. / Martijn Marsman, Georg Kresse, and Silvia Picozzi. // [New J. Phys. – 2010. – Vol. 12. – P. 093026](#)
- [110] Herrero-Martín Javier. Magnetic and electronic properties of the ferroelectric-photovoltaic ordered double perovskite CaMnTi<sub>2</sub>O<sub>6</sub> investigated by x-ray



- absorption spectroscopies. / Javier Herrero-Martín, Javier Ruiz-Fuertes, Thomas Bernert, Monika Koch-Müller, Eiken Haussühl, and José Luis García-Muñoz. // [Phys. Rev. B. – Vol. 97. – P. 235129.](#)
- [111] Jonker G.H. Ferromagnetic compounds of manganese with perovskite structure. / G.H. Jonker and J.H. van Santen. // [Physica. – 1950. – Vol. 16. – P. 337–349.](#)
- [112] Wollan E. O. Neutron Diffraction Study of the Magnetic Properties of the Series of Perovskite-Type Compounds  $[(1-x)\text{La}, x\text{Ca}]\text{MnO}_3$ . / E. O. Wollan and W. C. Koehler. // [Phys. Rev. – 1950. – Vol. 100. – P. 545.](#)
- [113] Goodenough John B. Theory of the Role of Covalence in the Perovskite-Type Manganites  $[\text{La}, \text{M}(\text{II})]\text{MnO}_3$ . / John B. Goodenough. // [Phys. Rev. – 1955. – Vol. 100. – P. 564.](#)
- [114] Mochizuki Masahito. Orbital physics in the perovskite Ti oxides. / Masahito Mochizuki and Masatoshi Imada. // [New J. Phys. – 2004. – Vol. 6. – P. 154.](#)
- [115] Imada Masatoshi. Metal-insulator transitions. / Masatoshi Imada, Atsushi Fujimori, and Yoshinori Tokura. // [Rev. Mod. Phys. – 1998. – Vol. 30. – P. 1039.](#)
- [116] Glazer A. M. The classification of tilted octahedra in perovskites. / A. M. Glazer. // [Acta Cryst. – 1972. – Vol. B28. – P. 3384–3392.](#)
- [117] Howard C. J. Group-Theoretical Analysis of Octahedral Tilting in Perovskites. / C. J. Howard and H. T. Stokes. // [Acta Cryst. – 1998. – Vol. B54. – P. 782–789.](#)
- [118] Eng Hank W. Investigations of the electronic structure of  $d^0$  transition metal oxides belonging to the perovskite family. / Hank W. Eng, Paris W. Barnes, Benjamin M. Auer, and Patrick M. Woodward. // [J. Solid State Chem. – 2003. – Vol. 175. – P. 94–109.](#)
- [119] Kim Beom Hyun. Nearest and next-nearest superexchange interactions in orthorhombic perovskite manganites  $R\text{MnO}_3$  ( $R$  = rare earth). / Beom Hyun Kim and B. I. Min. // [Phys. Rev. B. – Vol. 80. – P. 064416.](#)
- [120] Deschanvres A. / A. Deschanvres, B. Raveau, and F. Tollemer. // [Bull. Soc. Chim. Fr. – 1967. – Vol. 11. – P. 4077.](#)
- [121] Marezio M. High pressure synthesis and crystal structure of  $\text{NaMn}_7\text{O}_{12}$ . / M. Marezio, P.D. Dernier, J. Chenavas, and J.C. Joubert. // [J. Solid State Chem.](#)

– 1973. – Vol. 6. – P. 16.

- [122] Homes C. C. Optical Response of High-Dielectric-Constant Perovskite-Related Oxide. / C. C. Homes, T. Vogt, S. M. Shapiro, S. Wakimoto, and A. P. Ramirez. // [Science](#). – 2001. – Vol. 293. – P. 673–676.
- [123] Long Y. W. Temperature-induced A–B intersite charge transfer in an A-site-ordered  $\text{LaCu}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$  perovskite. / Y. W. Long, N. Hayashi, T. Saito, M. Azuma, S. Muranaka, and Y. Shimakawa. // [Nature](#). – 2009. – Vol. 458. – P. 60.
- [124] Johnson R. D. Giant Improper Ferroelectricity in the Ferroaxial Magnet  $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$ . / R. D. Johnson, L. C. Chapon, D. D. Khalyavin, P. Manuel, P. G. Radaelli, and C. Martin. // [Phys. Rev. Lett.](#) – 2012. – Vol. 108. – P. 067201.
- [125] Shimakawa Yuichi. A-Site-Ordered Perovskites with Intriguing Physical Properties. / Yuichi Shimakawa. // [Inorg. Chem.](#) – 2008. – Vol. 47. – P. 8562–8570.
- [126] Shiraki Hiroshi. Metallic Behavior in A-Site-Ordered Perovskites  $\text{ACu}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$  with  $A = \text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ , and  $\text{Y}^{3+}$ . / Hiroshi Shiraki, Takashi Saito, Masaki Azuma, and Yuichi Shimakawa. // [J. Phys. Soc. Jpn.](#) – 2008. – Vol. 77. – P. 064705.
- [127] Ovsyannikov Sergey V. Structural and Magnetic Transitions in  $\text{CaCo}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$  Perovskite at Extreme Conditions. / Sergey V. Ovsyannikov, Elena Bykova, Anna Pakhomova, Denis P. Kozlenko, Maxim Bykov, Sergey E. Kichanov, Natalia V. Morozova, Igor V. Korobeinikov, Fabrice Wilhelm, Andrei Rogalev, Alexander A. Tsirlin, Alexander V. Kurnosov, Yury G. Zainulin, Nadezda I. Kadyrova, Alexander P. Tyutyunnik, and Leonid Dubrovinsky. // [Inorg. Chem.](#) – 2017. – Vol. 56. – P. 6251–6263.
- [128] Petit Christophe T. G. Novel Redox Reversible Oxide, Sr-doped Cerium Orthovanadate to Metavanadate. / Christophe T. G. Petit, Rong Lan, Peter I. Cowin, John T. S. Irvine, and Shanwen Tao. // [J. Mater. Chem.](#) – 2011. – Vol. 21. – P. 525–531.
- [129] Aimi Akihisa. High-Pressure Synthesis of A-Site Ordered Double Perovskite  $\text{CaMnTi}_2\text{O}_6$  and Ferroelectricity Driven by Coupling of A-Site Ordering and the Second-Order Jahn–Teller Effect. / Akihisa Aimi, Daisuke Mori, Ko-ichi Hiraki,

- Toshihiro Takahashi, Yue Jin Shan, Yuichi Shirako, Jianshi Zhou, and Yoshiyuki Inaguma. // [Chem. Mater.](#) – 2014. – Vol. 26. – P. 2601–2608.
- [130] Gou Gaoyang. A-Site Ordered Double Perovskite  $\text{CaMnTi}_2\text{O}_6$  as a Multifunctional Piezoelectric and Ferroelectric–Photovoltaic Material. / Gaoyang Gou, Neni-an Charles, Jing Shi, and James M. Rondinelli. // [Inorg. Chem.](#) – 2017. – Vol. 56. – P. 11854–11861.
- [131] Ovsyannikov Sergey V. New Antiferromagnetic Perovskite  $\text{CaCo}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$  Prepared at High-Pressure and High-Temperature Conditions. / Sergey V. Ovsyannikov, Yury G. Zainulin, Nadezda I. Kadyrova, Alexander P. Tyutyunnik, Anna S. Semenova, Deepa Kasinathan, Alexander A. Tsirlin, Nobuyoshi Miyajima, and Alexander E. Karkin. // [Inorg. Chem.](#) – 2013. – Vol. 52. – P. 11703–11710.
- [132] Anisimov Vladimir I. Band theory and Mott insulators: Hubbard  $U$  instead of Stoner  $I$ . / Vladimir I. Anisimov, Jan Zaanen, and Ole K. Andersen. // [Phys. Rev. B.](#) – Vol. 44. – P. 943.
- [133] Hohenberg P. Inhomogeneous Electron Gas. / P. Hohenberg and W. Kohn. // [Phys. Rev.](#) – 1964. – Vol. 136. P. B864–B871.
- [134] Kohn W. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. / W. Kohn and L. J. Sham. // [Phys. Rev.](#) – 1965. – Vol. 140. – P. A1133–A1137.
- [135] Sham L. J. One-Particle Properties of an Inhomogeneous Interacting Electron Gas. / L. J. Sham and W. Kohn. // [Phys. Rev.](#) – 1966. – Vol. 145. – P. 561–582.
- [136] Langreth D.C. Exchange-correlation energy of a metallic surface. / D.C. Langreth and J.P. Perdew. // [Solid State Commun.](#) – 1975. – Vol. 17. – P. 1425–1429.
- [137] Gunnarsson O. Exchange and correlation in atoms, molecules and solids by the spin-density-functional formalism. / O. Gunnarsson and B. I. Lundqvist. // [Phys. Rev. B.](#) – 1976. – Vol. 13. – P. 4274.
- [138] Gunnarsson O. Erratum: Exchange and correlation in atoms, molecules, and solids by the spin-density-functional formalism. / O. Gunnarsson and B. I. Lundqvist. // [Phys. Rev. B.](#) – 1977. – Vol. 15. – P. 6006.
- [139] Gunnarsson O. Density Functional Calculations for Atoms, Molecules and Clusters. / O. Gunnarsson and R. O. Jones. // [Phys. Scr.](#) – 1980. – Vol. 21. –

P. 394.

- [140] Gorobchenko V. D. The dielectric constant of an interacting electron gas. / V. D. Gorobchenko and Evgenii G. Maksimov. // [Sov. Phys. Usp. – 1980. – Vol. 23. – P. 35.](#)
- [141] Hedin L. Explicit local exchange-correlation potentials. / L. Hedin and B. I. Lundqvist. // [J. Phys. C: Solid State Phys. – 1971. – Vol. 4. – P. 2064–2084.](#)
- [142] von Barth U. A local exchange-correlation potential for the spin polarized case. / U. von Barth and L. Hedin. // [J. Phys. C: Solid State Phys. – 1972. – Vol. 5. – P. 1629.](#)
- [143] Perdew John P. Density-Functional Theory for Fractional Particle Number: Derivative Discontinuities of the Energy. / John P. Perdew, Robert G. Parr, Mel Levy, and Jose L. Balduz Jr. // [Phys. Rev. Lett. – 1982. – Vol. 49. – P. 1691–1694.](#)
- [144] Gunnarsson O. Density-Functional Treatment of an Exactly Solvable Semiconductor Model. / O. Gunnarsson and K. Schönhammer. // [Phys. Rev. Lett. – 1986. – Vol. 56. – P. 1968.](#)
- [145] Svane A. Localization in the self-interaction-corrected density-functional formalism. / A. Svane and O. Gunnarsson. // [Phys. Rev. B. - 1988. – Vol. 37. – P. 9919\(R\).](#)
- [146] Herring C. In George Tibor Rado and Harry Suhl, editors. Magnetism: Exchange interactions among itinerant electrons. / C. Herring. // New York: Academic Press. – 1966. – Vol. IV.
- [147] Anisimov V. I. Density-functional theory and NiO photoemission spectra. / V. I. Anisimov, I. V. Solovyev, M. A. Korotin, Czyżyk, and G. A. Sawatzky. // [Phys. Rev. B. – 1993. – Vol. 48. – P. 16929.](#)
- [148] Anisimov V. I. Density-functional calculation of effective Coulomb interactions in metals. / V. I. Anisimov and O. Gunnarsson. // [Phys. Rev. B. – 1991. – Vol. 43. – P. 7570.](#)
- [149] de Groot F. M. F.  $2p$  x-ray absorption of  $3d$  transition-metal compounds: An atomic multiplet description including the crystal field. / F. M. F. de Groot, J. C. Fuggle, B. T. Thole, and G. A. Sawatzky. // [Phys. Rev. B. – 1990. – Vol. 42. –](#)

P. 5459.

- [150] Harmon B.N. Calculation of magneto-optical properties for  $4f$  systems: LSDA + Hubbard  $U$  results. / B.N. Harmon, V.P. Antropov, A.I. Liechtenstein, I.V. Solovyev, and V.I. Anisimov. // [J. Phys. Chem. Solids. – 1995. – Vol. 56. – P. 1521–1524.](#)
- [151] Oppeneer P. M. Theory of the anomalous magnetic phase transition in UNiSn. / P. M. Oppeneer, A. N. Yaresko, A. Ya. Perlov, V. N. Antonov, and H. Eschrig. // [Phys. Rev. B. – 1996. – Vol. 54. – P. R3706\(R\).](#)
- [152] Wigner E. On the Construction of Metallic Sodium. / E. Wigner and F. Seitz. // [Phys. Rev. – 1933. – Vol. 43. – P. 804.](#)
- [153] Slater J. C. Wave Functions in a Periodic Potential. / J. C. Slater. // [Phys. Rev. – 1937. – Vol. 51. – P. 846.](#)
- [154] Shaw Jerry C. Inversion of Fermi-Surface Data Using Partial-Wave Phase Shifts and Their Derivatives: An Application to the Noble Metals. / Jerry C. Shaw, J. B. Ketterson, and L. R. Windmiller. // [Phys. Rev. B. – 1972. – Vol. 5. – P. 3894.](#)
- [155] Andersen O. K. Crystal Potential Parameters from Fermi-Surface Dimensions. / O. K. Andersen. // [Phys. Rev. Lett. – 1971. – Vol. 27. – P. 1211.](#)
- [156] Andersen O. K. Simple approach to the band-structure problem. / O. K. Andersen. // [Solid State Communications. – 1973. – Vol. 13. – P. 133–136.](#)
- [157] Varshalovich D. A. Quantum Theory of Angular Momentum. / D. A. Varshalovich, A. N. Moskalev, and V. K. Khersonskii. // [WORLD SCIENTIFIC. – 1988.](#)
- [158] Nemoshkalenko V. V. The Relativistic Linear Muffin-Tin Orbital Method: Application to Au. / A. E. Krasovskii, V. N. Antonov, Vl. N. Antonov, U. Fleck, H. Wonn, and P. Ziesche. // [Phys. Stat. Sol. \(b\). – 1983. – Vol. 120. – P. 283–296.](#)
- [159] Andersen O. Krogh. Linear methods in band theory. / O. Krogh Andersen. // [Phys. Rev. B. – 1975. – Vol. 12. – P. 3060.](#)
- [160] MacDonald A. H. Relativistic density functional formalism. / A. H. MacDonald and S. H. Vosko. // [J. Phys. C: Solid State Phys. – 1979. – Vol. 12. – P. 2977–2990.](#)
- [161] Ebert H. Two ways to perform spin-polarized relativistic linear muffin-tin-orbital calculations. / H. Ebert. // [Phys. Rev. B. – 1988. – Vol. 38. – P. 9390–9397.](#)

- [162] Solovyev I. V. Spin-polarized relativistic linear-muffin-tin-orbital method: Volume-dependent electronic structure and magnetic moment of plutonium. / I. V. Solovyev, A. I. Lichtenstein, V. A. Gubanov, V. P. Antropov, and O. K. Andersen. // [Phys. Rev. B. – 1991. – Vol. 43. – P. 14414–14422.](#)
- [163] Krasovskii A. E. Improved approach to spin-polarized relativistic LMTO formalism: Application to the electronic structure of Fe-Ni compounds at the Earth's core conditions. / A. E. Krasovskii. // [Phys. Rev. B. – 1999. – Vol. 60. – P. 12788–12798.](#)
- [164] Feder R. Relativistic multiple scattering theory of electrons by ferromagnets. / R. Feder, F. Rosicky, and B. Ackermann. // [Z. Physik B - Condensed Matter. – 1983. – Vol. 52. – P. 31–36.](#)
- [165] Strange P. Relativistic spin-polarized scattering theory – solution of the single-site problem. / P. Strange, J. Staunton, and B. L. Gyorffy. // [J. Phys. C: Solid State Phys. – 1984. – Vol. 17. – P. 3355–3371.](#)
- [166] Cortona P. Relativistic extension of the spin-polarized local-density-functional theory: Study of the electronic and magnetic properties of the rare-earth ions. / P. Cortona, S. Doniach, and C. Sommers. // [Phys. Rev. A. – 1985. – Vol. 31. – P. 2842–2850.](#)
- [167] Ebert H. Magneto-optical effects in transition metal systems. / H. Ebert. // [Rep. Prog. Phys. – 1996. – Vol. 59. – P. 1665–1735.](#)
- [168] Hannon J. P. X-Ray Resonance Exchange Scattering. / J. P. Hannon, G. T. Trammell, M. Blume, and Doon Gibbs. // [Phys. Rev. Lett. – 1988. – Vol. 61. – P. 1245.](#)
- [169] Hannon J. P. X-Ray Resonance Exchange Scattering. / J. P. Hannon, G. T. Trammell, M. Blume, and Doon Gibbs. // [Phys. Rev. Lett. – 1989. – Vol. 62. – P. 2644.](#)
- [170] Lovesey S. W. X-Ray Scattering and Absorption by Magnetic Materials. / S. W. Lovesey and S. P. Collins. // Oxford: Oxford University Press. – 1996.
- [171] Kortright J. B. Resonant magneto-optical properties of Fe near its  $2p$  levels: Measurement and applications. / J. B. Kortright and Sang-Koog Kim. // [Phys.](#)

- Rev. B. – 2000. – Vol. 62. – P. 12216.
- [172] Kleiner W. H. Space-Time Symmetry of Transport Coefficients. / W. H. Kleiner. // [Phys. Rev. – 1966. – Vol. 142. – P. 318.](#)
- [173] Erskine J. L. Calculation of the  $M_{2,3}$  magneto-optical absorption spectrum of ferromagnetic nickel. / J. L. Erskine and E. A. Stern. // [Phys. Rev. B. – 1975. – Vol. 12. – P. 5016.](#)
- [174] Thole B. T. Strong Magnetic Dichroism Predicted in the  $M_{4,5}$  X-Ray Absorption Spectra of Magnetic Rare-Earth Materials. / B. T. Thole, G. van der Laan, and G. A. Sawatzky. // [Phys. Rev. Lett. – 1985. – Vol. 55. – P. 2086.](#)
- [175] van der Laan Gerrit. Experimental proof of magnetic x-ray dichroism. / Gerrit van der Laan, Bernard T. Thole, George A. Sawatzky, Jeroen B. Goedkoop, John C. Fuggle, Jean-Marc Esteve, Ramesh Karnatak, J. P. Remeika, and Hanna A. Dabkowska. // [Phys. Rev. B. – 1986. – Vol. 34. – P. 6529.](#)
- [176] Schütz G. Absorption of circularly polarized x-rays in iron. / G. Schütz, W. Wagner, W. Wilhelm, P. Kienle, R. Zeller, R. Frahm, and G. Materlik. // [Phys. Rev. Lett. – 1987. – Vol. 58. – P. 737.](#)
- [177] Schütz G. Spin-dependent extended x-ray-absorption fine structure: Probing magnetic short-range order. / G. Schütz, R. Frahm, P. Mautner, R. Wienke, W. Wagner, W. Wilhelm, and P. Kienle. // [Phys. Rev. Lett. – 1989. – Vol. 62. – P. 2620.](#)
- [178] Ebert H. Theory of circularly polarized x-ray absorption by ferromagnetic Fe. / H. Ebert, P. Strange, and B. L. Gyorffy. // [J. Appl. Phys. – 1988. – Vol. 63. – P. 3055–3057.](#)
- [179] Chen C. T. Soft-x-ray magnetic circular dichroism at the  $L_{2,3}$  edges of nickel. / C. T. Chen, F. Sette, Y. Ma, and S. Modesti. // [Phys. Rev. B. – 1990. – Vol. 42. – P. 7262\(R\)–7265\(R\).](#)
- [180] van der Laan G. Strong magnetic x-ray dichroism in  $2p$  absorption spectra of  $3d$  transition-metal ions. / G. van der Laan and B. T. Thole. // [Phys. Rev. B. – 1991. – Vol. 43. – P. 13401.](#)
- [181] Chen C. T. Experimental Confirmation of the X-Ray Magnetic Circular Dichroi-



- sm Sum Rules for Iron and Cobalt. / C. T. Chen, Y. U. Idzerda, H.-J. Lin, N. V. Smith, G. Meigs, E. Chaban, G. H. Ho, E. Pellegrin, and F. Sette. // [Phys. Rev. Lett.](#) – 1995. – Vol. 75. – P. 152.
- [182] Schneider C. M. Magnetic spectromicroscopy from Fe(100). / C. M. Schneider, K. Holldack, M. Kinzler, M. Grunze, H. P. Oepen, F. Schäfers, H. Petersen, K. Meinel, and J. Kirschner. // [Appl. Physics Lett.](#) – 1993. – Vol. 63. – P. 2432–2434.
- [183] Holldack K. A detector for circular polarization of soft x rays. / K. Holldack, T. Kachel, F. Schäfers, and I. Packe. // [Rev. Sci. Instrum.](#) – 1996. – Vol. 67. – P. 2485–2489.
- [184] Argyres Petros N. Theory of the Faraday and Kerr Effects in Ferromagnetics. / Petros N. Argyres. // [Phys. Rev.](#) – 1955. – Vol. 97. – P. 334.
- [185] Guo G. Y. Spin- and orbital-polarized multiple-scattering theory of magneto-x-ray effects in Fe, Co, and Ni. / G. Y. Guo. // [Phys. Rev. B.](#) – 1998. – Vol. 55. – P. 11619.
- [186] Durham P. J. Electron Spectroscopy of Metallic Systems. In: P. Phariseau and W. M. Temmerman, editors. The Electronic Structure of Complex Systems. / P. J. Durham. // [New York: Plenum.](#) – 1984. – P. 709–759.
- [187] Venus D. Magnetic dichroism in UV photoemission at off-normal emission: Study of the valence bands. / D. Venus, W. Kuch, M.-T. Lin, C. M. Schneider, H. Ebert, and J. Kirschner. // [Phys. Rev. B.](#) – 1997. – Vol. 55. – P. 2594.
- [188] Menchero J. G. One-electron theory of core-level photoemission from ferromagnets. / J. G. Menchero. // [Phys. Rev. B.](#) – 1998. – Vol. 57. – P. 993.
- [189] van der Laan Gerrit. Dichroism in the angle-resolved X-ray photoemission from magnetic materials. / Gerrit van der Laan. // [J. Magn. Magn. Mater.](#) – 1995. – Vol. 148. – P. 53–57.
- [190] van der Laan G. Theory of simple spectra. / G. van der Laan. // [J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.](#) – 1997. – Vol. 86. – P. 41–47.
- [191] van der Laan Gerrit. The role of the spin polarization in x-ray magnetic circular dichroism spectra of itinerant magnets. / Gerrit van der Laan. // [J. Phys.: Condens. Matter.](#) – 1997. – Vol. 9. – P. L259.



- [192] van der Laan Gerrit. Relation between the angular dependence of magnetic x-ray dichroism and anisotropic ground-state moments. / Gerrit van der Laan. // [Phys. Rev. B. – 1998. – Vol. 57. – P. 5250.](#)
- [193] Menchero J. G. Spin polarization and many-body effects in Ni 3*p* core-level photoemission. / J. G. Menchero. // [Phys. Rev. B. – 1998. – Vol. 57. – P. 1001.](#)
- [194] Fanelisa A. Magnetic dichroism in core-level x-ray photoemission with unpolarized excitation. / A. Fanelisa, R. Schellenberg, F. U. Hillebrecht, E. Kisker, J. G. Menchero, A. P. Kaduwela, C. S. Fadley, and M. A. Van Hove. // [Phys. Rev. B. – 1996. – Vol. 54. – P. 17962.](#)
- [195] Henk J. Magnetic circular dichroism in photoemission by linear polarized light. / J. Henk and R. Feder. // [Phys. Rev. B. – 1997. – Vol. 55. – P. 11476.](#)
- [196] Menchero J. G. Theory of photoemission from the Ni 2*p* core level. / J. G. Menchero. // [Phys. Rev. B. – 1997. – Vol. 55. – P. 5505.](#)
- [197] Schellenberg R. Photoelectron diffraction: A source for magnetic dichroism in angle-resolved photoemission from ferromagnets. / R. Schellenberg, E. Kisker, A. Fanelisa, F. U. Hillebrecht, J. G. Menchero, A. P. Kaduwela, C. S. Fadley, and M. A. Van Hove. // [Phys. Rev. B. – 1998. – Vol. 57. – P. 14310.](#)
- [198] Ebert H. Polarization dependence of the 2*p*-core-level photoemission spectra of Fe. / H. Ebert, L. Baumgarten, C. M. Schneider, and J. Kirschner. // [Phys. Rev. B. – 1991. – Vol. 44. – P. 4406.](#)
- [199] Ebert H. A relativistic description of spin- and angular-resolved core level photoemission spectroscopy for magnetic solids. / H. Ebert and G.-Y. Guo. // [J. Magn. Magn. Mater. – 1995. – Vol. 148. – P. 174–176.](#)
- [200] Guo G. Y. First-principles calculation of magnetic x-ray dichroism in Fe and Co multilayers. / G. Y. Guo, H. Ebert, W. M. Temmerman, and P. J. Durham. // [Phys. Rev. B. – 1994. – Vol. 50. – P. 3861.](#)
- [201] Tamura E. Linear and Circular Dichroism in Angle Resolved Fe 3*p* Photoemission. / E. Tamura, G. D. Waddill, J. G. Tobin, and P. A. Sterne. // [Phys. Rev. Lett. – 1994. – Vol. 73. – P. 1533.](#)
- [202] Arola E. Self-interaction-corrected relativistic theory of magnetic scattering of x

- rays: Application to praseodymium. / E. Arola, M. Horne, P. Strange, H. Winter, Z. Szotek, and W. M. Temmerman. // [Phys. Rev. B. – 2004. – Vol. 70. – P. 235127.](#)
- [203] Nemoshkalenko V. V. Electronic Structure and Soft X-Ray Emission Spectra of 5d Transition Metals. / V. V. Nemoshkalenko, V. N. Antonov, Vl. N. Antonov, W. John, H. Wonn, and P. Ziesche. // [Phys. status solidi B. – 1982. – Vol. 111. – P. 11–52.](#)
- [204] Thole B. T. Branching ratio in x-ray absorption spectroscopy. / B. T. Thole and G. van der Laan. // [Phys. Rev. B. – 1988. – Vol. 38. – P. 3158.](#)
- [205] Thole B. T. X-ray circular dichroism as a probe of orbital magnetization. / B. T. Thole, P. Carra, F. Sette, and G. van der Laan. // [Phys. Rev. Lett. – 1992. – Vol. 68. – P. 1943.](#)
- [206] Carra Paolo. X-ray circular dichroism and local magnetic fields. / Paolo Carra, B. T. Thole, Massimo Altarelli, and Xindong Wang. // [Phys. Rev. Lett. – 1993. – Vol. 70. – P. 694.](#)
- [207] Ankudinov A. Sum rules for polarization-dependent x-ray absorption. / A. Ankudinov and J. J. Rehr. // [Phys. Rev. B. – 1995. – Vol. 51. – P. 1282.](#)
- [208] Guo G. Y. Interpretation of x-ray circular dichroism: Multiple-scattering theory approach. / G. Y. Guo. // [Phys. Rev. B. – 1998. – Vol. 57. – P. 10295.](#)
- [209] Luo Jin. Scattering operator for elastic and inelastic resonant x-ray scattering. / Jin Luo, G. T. Trammell, and J. P. Hannon. // [Phys. Rev. Lett. – 1993. – Vol. 71. – P. 287.](#)
- [210] Wu Y. Enhanced orbital magnetic moment on Co atoms in Co/Pd multilayers: A magnetic circular x-ray dichroism study. / Y. Wu, J. Stöhr, B. D. Hermsmeier, M. G. Samant, and D. Weller. // [Phys. Rev. Lett. – 1992. – Vol. 69. – P. 2307.](#)
- [211] Guo G. Y. Magnetic X-ray Dichroism and Anisotropy Energy of Fe and Co Multilayers. In: J. S. Faulkner and R. G. Jordan, editors. *Metallic Alloy: Experimental and Theoretical Perspective.* / G. Y. Guo, H. Ebert, W. M. Temmerman, and P. J. Durham. // Dordrecht: Kluwer Academic. – 1994. – P. 339–348.
- [212] Wu Ruqian. Limitation of the Magnetic-Circular-Dichroism Spin Sum Rule for Transition Metals and Importance of the Magnetic Dipole Term. / Ruqian Wu

- and A. J. Freeman. // [Phys. Rev. Lett. – 1994. – Vol. 73. – P. 1994.](#)
- [213] Tjeng L. H. Magnetic circularly polarized  $2p$  resonant photoemission of nickel. / L. H. Tjeng, C. T. Chen, P. Rudolf, G. Meigs, G. van der Laan, and B. T. Thole. // [Phys. Rev. B. - 1994. – Vol. 48. – P. 13378.](#)
- [214] Zaanen J.  $L_{2,3}$  absorption spectra of the lighter  $3d$  transition metals. / J. Zaanen, G. A. Sawatzky, J. Fink, W. Speier, and J. C. Fuggle. // [Phys. Rev. B. – 1985. – Vol. 32. – P. 4905.](#)
- [215] Richtmyer F. K. The widths of the  $L$ -series and of the energy levels of Au(79). / F. K. Richtmyer, S. W. Barnes, and E. Ramberg. // [Phys. Rev. – 1934. – Vol. 46. – P. 843.](#)
- [216] Campbell J.L. Widths of the atomic K-N7 levels. / J.L. Campbell and Tibor Papp. // [At. Data Nucl. Data Tables. – 2001. – Vol. 77. – P. 1–56.](#)
- [217] Perdew John P. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. / John P. Perdew and Yue Wang. // [Phys. Rev. B. – 1992. – Vol. 45. – P. 13244–13249.](#)
- [218] Perdew John P. Erratum: Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy [Phys. Rev. B 45, 13244 (1992)]. / John P. Perdew and Yue Wang. // [Phys. Rev. B. – 1992. – Vol. 45. – P. 079904.](#)
- [219] Perdew John P. Generalized Gradient Approximation Made Simple. / John P. Perdew, Kieron Burke, and Matthias Ernzerhof. // [Phys. Rev. Lett. – 1996. – Vol. 77. – P. 3865.](#)
- [220] Perdew John P. Erratum: Generalized Gradient Approximation Made Simple [Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996)]. / John P. Perdew, Kieron Burke, and Matthias Ernzerhof. // [Phys. Rev. Lett. – 1997. – Vol. 78. – P. 1396.](#)
- [221] Blöchl P. E. Improved tetrahedron method for Brillouin-zone integrations. / P. E. Blöchl, O. Jepsen, and O. K. Andersen. // [Phys. Rev. B. – 1994. – Vol. 49. – P. 16223.](#)
- [222] Yaresko A. N. Localized U  $5f$  electrons in UPd<sub>3</sub> from LDA +  $U$  calculations. / A. N. Yaresko, V. N. Antonov, and P. Fulde. // [Phys. Rev. B. – 2003. – Vol. 67. – P. 155103.](#)

- [223] Solovyev I. V. Corrected atomic limit in the local-density approximation and the electronic structure of  $d$  impurities in Rb. / I. V. Solovyev, P. H. Dederichs, and V. I. Anisimov. // [Phys. Rev. B. – 1994. – Vol. 50. – P. 16861–16871.](#)
- [224] Dederichs P. H. Ground States of Constrained Systems: Application to Cerium Impurities. / P. H. Dederichs, S. Blügel, R. Zeller, and H. Akai. // [Phys. Rev. Lett. – 1984. – Vol. 53. – P. 2512–2515.](#)
- [225] Pickett W. E. Reformulation of the LDA +  $U$  method for a local-orbital basis. / W. E. Pickett, S. C. Erwin, and E. C. Ethridge. // [Phys. Rev. B. – 1998. – Vol. 58. – P. 1201–1209.](#)
- [226] Cococcioni Matteo. Linear response approach to the calculation of the effective interaction parameters in the LDA +  $U$  method. / Matteo Cococcioni and Stefano de Gironcoli. // [Phys. Rev. B. – 2005. – Vol. 71. – P. 035105.](#)
- [227] Nakamura Kazuma. First-principles calculation of effective onsite Coulomb interactions of  $3d$  transition metals: Constrained local density functional approach with maximally localized Wannier functions. / Kazuma Nakamura, Ryotaro Arita, Yoshihide Yoshimoto, and Shinji Tsuneyuki. // [Phys. Rev. B. – 2006. – Vol. 74. – P. 235113.](#)
- [228] Aryasetiawan F. Frequency-dependent local interactions and low-energy effective models from electronic structure calculations. / F. Aryasetiawan, M. Imada, A. Georges, G. Kotliar, S. Biermann, and A. I. Lichtenstein. // [Phys. Rev. B. – 2004. – Vol. 70. – P. 195104.](#)
- [229] Solovyev I. V. Screening of Coulomb interactions in transition metals. / I. V. Solovyev and M. Imada. // [Phys. Rev. B. – 2005. – Vol. 71. - P. 045103.](#)
- [230] Antropov V. P. Magnetic anisotropic effects and electronic correlations in MnBi ferromagnet. / V. P. Antropov, V. N. Antonov, L. V. Bekenov, A. Kutepov, and G. Kotliar. // [Phys. Rev. B. – 2014. – Vol. 90. – P. 054404.](#)
- [231] Aryasetiawan F. Calculations of Hubbard  $U$  from first-principles. / F. Aryasetiawan, K. Karlsson, O. Jepsen, and U. Schönberger. // [Phys. Rev. B. – 2006. – Vol. 74. – P. 125106.](#)
- [232] Lie K. Theoretical site- and symmetry-resolved density of states and experimental

- EELS near-edge spectra of  $\text{AlB}_2$  and  $\text{TiB}_2$ . / K. Lie, R. Høier, and R. Brydson. // [Phys. Rev. B. – 2000. – Vol. 61. – P. 1786–1794.](#)
- [233] Mo Shang-Di. *Ab initio* calculation of the core-hole effect in the electron energy-loss near-edge structure. / Shang-Di Mo and W. Y. Ching. // [Phys. Rev. B. – 2000. – Vol. 62. – P. 7901–7907.](#)
- [234] Mo S.-D. X-ray absorption near-edge structure in alpha-quartz and stishovite: *Ab initio* calculation with core–hole interaction. / S.-D. Mo and W. Y. Ching. // [Appl. Physics Lett. – 2001. – Vol. 78. – P. 3809–3811.](#)
- [235] Yong-Nian Xu. Core exciton, valence exciton, and optical properties of yttrium aluminum garnet ( $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ). / Yong-Nian Xu, Yu Chen, Shang-Di Mo, and W. Y. Ching. // [Phys. Rev. B. – 2002. – Vol. 65. – P. 235105.](#)
- [236] Ching Wai-Yim. Calculation of XANES/ELNES Spectra of All Edges in  $\text{Si}_3\text{N}_4$  and  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ . / Wai-Yim Ching, Shang-Di Mo, and Yu Chen. // [J. Am. Ceram. Soc. – 2002. – Vol. 85. – P. 11.](#)
- [237] Mizoguchi Teruyasu. First-principles calculations of ELNES and XANES of selected wide-gap materials: Dependence on crystal structure and orientation. / Teruyasu Mizoguchi, Isao Tanaka, Satoru Yoshioka, Masahiro Kunisu, Tomoyuki Yamamoto, and W. Y. Ching. // [Phys. Rev. B. – 2004. – Vol. 70. – P. 045103.](#)
- [238] Saib S. Structural phase transformations of GaN and InN under high pressure. / S. Saib and N. Bouarissa. // [Physica B. – 2007. – Vol. 387. – P. 377–382.](#)
- [239] Blöchl P. E. Projector augmented-wave method. / P. E. Blöchl. // [Phys. Rev. B. – 1994. – Vol. 50. – P. 17953.](#)
- [240] Kresse G. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. / G. Kresse and D. Joubert. // [Phys. Rev. B. – 1999. – Vol. 59. – P. 1758.](#)
- [241] Pickett Warren E. Electronic structure and half-metallic transport in the  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  system. / Warren E. Pickett and David J. Singh. // [Phys. Rev. B. – 1996. – Vol. 53. – P. 1146.](#)
- [242] Antonov V. N. X-ray magnetic dichroism in the III-V diluted magnetic semiconductors: First principle calculations. / V. N. Antonov, A. N. Yaresko, and O. Jepsen. // [Phys. Rev. B. – 2010. – Vol. 81. – P. 075209.](#)

- [243] Schwitalla J. Electron Core-Hole Interaction in the X-Ray Absorption Spectroscopy of 3d Transition Metals. / J. Schwitalla and H. Ebert. // [Phys. Rev. Lett.](#) – 1998. – Vol. 80. – P. 4586.
- [244] Thakur P. Electronic structure of Cu-doped ZnO thin films by x-ray absorption, magnetic circular dichroism, and resonant inelastic x-ray scattering. / P. Thakur, V. Bisogni, J. C. Cezar, N. B. Brookes, G. Ghiringhelli, S. Gautam, K. H. Chae, M. Subramanian, R. Jayavel, and K. Asokan. // [J. Appl. Phys.](#) – 2010. – Vol. 107. – P. 103915.
- [245] Ruiz-Fuertes J. Ambient-temperature high-pressure-induced ferroelectric phase transition in  $\text{CaMnTi}_2\text{O}_6$ . / J. Ruiz-Fuertes, T. Bernert, D. Zimmer, N. Schrodt, M. Koch-Müller, B. Winkler, L. Bayarjargal, C. Popescu, S. MacLeod, and K. Glazyrin. // [Phys. Rev. B.](#) – 2017. – Vol. 96. – P. 094101.
- [246] Antonov Victor. Electronic Structure and Magneto-Optical Properties of Solids. / Victor Antonov, Bruce Harmon, and Alexander Yaresko. // [Dordrecht: Springer Dordrecht.](#) – 2004.
- [247] Sefat Athena S. High-resolution EELS study of the vacancy-doped metal/insulator system,  $\text{Nd}_{1-x}\text{TiO}_3$ ,  $x = 0$  to 0.33. / Athena S. Sefat, Gisele Amow, Meng-Yue Wu, Gianluigi A. Botton, and J.E. Greedan. // [J. Solid State Chem.](#) – 2005. – Vol. 178. – P. 1008–1016.
- [248] Krüger Peter. X-ray absorption spectra at the Ca  $L_{2,3}$  edge calculated within multichannel multiple scattering theory. / Peter Krüger and Calogero R. Natoli. // [Phys. Rev. B.](#) – 2004. – Vol. 70. – P. 245120.
- [249] Ankudinov A. L. Dynamic screening effects in x-ray absorption spectra. / A. L. Ankudinov, A. I. Nesvizhskii, and J. J. Rehr. // [Phys. Rev. B.](#) – 2003. – Vol. 67. – P. 115120.
- [250] Rhee H. B. Strong interactions, narrow bands, and dominant spin-orbit coupling in Mott insulating quadruple perovskite  $\text{CaCo}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$ . / H. B. Rhee and W. E. Pickett. // [Phys. Rev. B.](#) – 2014. – Vol. 90. – P. 205119.
- [251] Ebert H. Fully relativistic treatment of core states for spin-dependent potential. / H. Ebert. // [J. Phys.: Condens. Matter.](#) – 1989. – Vol. 1. – P. 9111.