

УДК 538.915; 538.971; 538.975

DOI: 10.17223/00213411/64/8/65

*А.Ю. ВЯЗОВСКАЯ^{1,2}, В.М. КУЗНЕЦОВ¹***ВЛИЯНИЕ СПИН-ОРБИТАЛЬНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НА ЭЛЕКТРОННУЮ СТРУКТУРУ ПОВЕРХНОСТИ GdX_2Si_2 ($X = Cu, Ag, Au$) ***

В рамках теории функционала электронной плотности было проведено исследование магнитной и электронной структуры соединений GdX_2Si_2 ($X = Cu, Ag, Au$) с акцентом на влияние спин-орбитальных эффектов на электронную структуру поверхности (001). Обнаружено, что рассматриваемые соединения демонстрируют внутрислойовой антиферромагнетизм, который, однако, не оказывает существенного воздействия на электронную структуру поверхности $GdX_2Si_2(001)$ вблизи уровня Ферми. Показано, что спин-орбитальное расщепление двумерных состояний на $GdX_2Si_2(001)$, характеризующееся комбинацией собственного спин-орбитального расщепления с расщеплением по типу Бычкова – Рашбы, возрастает по мере увеличения атомного номера благородного металла, входящего в состав интерметаллида. На основе анализа пространственной протяженности d -орбиталей и степени их взаимодействия с орбиталями кремния дано объяснение изменению силы спин-орбитального взаимодействия в соединениях с благородными металлами. Выявлено влияние заполнения d -оболочки на спин-орбитальное взаимодействие при сравнении интерметаллидов на основе редкоземельных и благородных металлов и изоструктурных интерметаллидов с переходными металлами.

Ключевые слова: электронная структура поверхности, спин-орбитальное взаимодействие, интерметаллиды, метод функционала электронной плотности.

Введение

В последнее время интенсивно исследуются соединения типа REX_2Si_2 , где RE – редкоземельный элемент, а X – переходный металл [1–7]. Кремниевая поверхность (001) этого класса соединений служит платформой для систематического исследования спин-орбитальных эффектов, в том числе эффекта Бычкова – Рашбы [8]. Особенностью указанных систем является возможность контроля силы спин-орбитального взаимодействия (СОВ) за счет изменения в пределах одной группы переходного элемента. Так, спин-орбитальные эффекты слабо выражены в соединениях с Co, в то время как в соединениях, в состав которых входит Ir, они выражены более существенно [6]. Электронная структура соединений $GdRh_2Si_2$ и $GdIr_2Si_2$ была детально исследована с помощью теоретических и экспериментальных методов [2, 4, 6]. На примере соединения $GdIr_2Si_2$ было показано [6], что его поверхностные состояния существенно модифицируются под действием спин-орбитального взаимодействия, что не свойственно родственным соединениям, демонстрирующим более слабое СОВ.

Интерес с точки зрения исследования влияния спин-орбитальных эффектов на электронную структуру представляет группа соединений GdX_2Si_2 , где X – благородные металлы (Cu, Ag, Au). Эти соединения обладают той же кристаллической структурой, что и рассмотренные выше интерметаллиды на основе редкоземельных и переходных элементов. Однако, в отличие от переходных металлов Rh и Ir, благородные металлы Cu, Ag и Au характеризуются полностью заполненной электронами валентной d -оболочкой. Сравнение электронной структуры соединений с переходными и благородными металлами позволит исследовать влияние заполнения d -оболочки на величину спин-орбитального взаимодействия в системе.

Цель настоящей работы – теоретическое исследование магнитной и электронной структуры соединений GdX_2Si_2 ($X = Cu, Ag, Au$) с последующим их сравнением с системами GdX_2Si_2 ($X = Rh, Ir$) с учетом влияния спин-орбитальных эффектов на электронную структуру поверхности (001).

Модель и применяемые методы

Исследование электронной структуры поверхности осуществлялось в рамках метода повторяющихся пленок. Толщина пленки составляла 32 атомных слоя. Расчеты проводились для двух случаев: с учетом СОВ и без его учета. Пленки были выбраны так, что их верхняя поверхность оканчивалась атомами редкоземельного элемента Gd, а нижняя – атомами Si. Выбор данных окончаний пленки обусловлен экспериментально установленным для ряда родственных соединений

* Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-32-90251. Исследования проведены с использованием оборудования ресурсного центра Научного парка СПбГУ «Вычислительный центр».

фактом [1, 2], что скол кристалла происходит именно по связи RE-Si, вследствие чего формируются редкоземельная и кремниевая поверхности. В настоящей работе была рассмотрена кремниевая поверхность (001), поскольку она демонстрирует более богатую на двумерные состояния электронную структуру [4].

Расчеты проводились в рамках теории функционала электронной плотности с использованием псевдо-потенциального метода проекционных присоединенных волн [9], реализованного в комплексе программ VASP [10, 11]. Обменно-корреляционные эффекты учитывались в приближении обобщенного градиента в форме Пердюю – Бурка – Эрнцерхофа [12]. В гамильтониан были включены скалярно-релятивистские поправки, а COB учитывалось по методу второй вариации [13]. Для описания сильно коррелированных $4f$ -состояний Gd применялся метод GGA+U [14, 15]. Были использованы значения $U = 6.7$ эВ и $J = 0.7$ эВ [16]. При самосогласовании электронной плотности зона Бриллюэна была представлена сеткой Монкхорста – Пака $12 \times 12 \times 4$ в случае объемного соединения и $12 \times 12 \times 1$ для пленок [2, 3, 6]. В работах [2, 3, 6] показано, что результаты расчетов в рамках описанных выше методов хорошо согласуются с экспериментом и позволяют аккуратно описать особенности электронной структуры.

Кристаллическая структура объемного соединения была оптимизирована путем минимизации сил, действующих на атомы. При релаксации кристаллической структуры пленки параметр решетки был фиксирован и оптимизировались только позиции восьми ближайших к поверхности атомных слоев. Релаксация атомной структуры считалась достигнутой, когда силы, действующие на каждый атом в расчетной ячейке, не превышали 10 мэВ/Å. В расчетах использовался базисный набор плоских волн с энергиями до 400 эВ.

Результаты

Атомная и магнитная структура объема

Соединения GdX_2Si_2 ($X = Cu, Ag, Au$) кристаллизуются в тетрагональной структуре типа $ThCr_2Si_2$, пространственная группа $I4/mmm$ [17]. Данная структура представляет собой чередование атомных слоев $\dots-Gd-Si-X-Si-Gd-Si-X-Si-\dots$ вдоль оси z . В зависимости от поставленной задачи использовались разные расчетные ячейки, выбранные таким образом, чтобы для решения текущей задачи была взята ячейка с минимально возможным числом атомов. Так, для оптимизации объема и атомной структуры всех трех соединений использовалась тетрагональная ячейка, содержащая минимальное количество атомов в случае, когда базальной плоскостью является плоскость (001) (рис. 1, а–в). Для исследования магнитного упорядочения была выбрана тетраго-

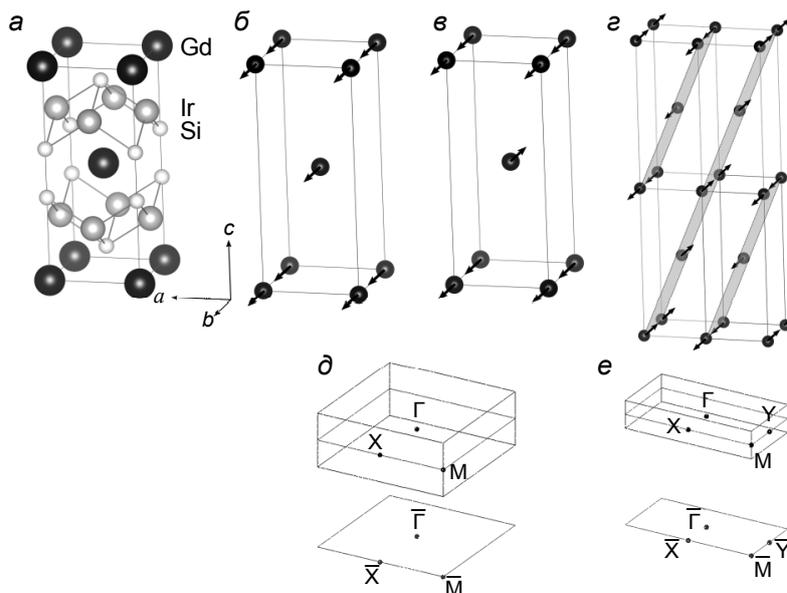


Рис. 1. Кристаллическая структура $GdAu_2Si_2$ (а) и возможные магнитные конфигурации: ферромагнитная (б), антиферромагнитная I типа (в) и антиферромагнитная IV типа (г). На (б) – (г) показаны только атомы Gd. Ниже приведены зоны Бриллюэна, соответствующие тетрагональной ячейке (д) и тетрагональной ячейке, удвоенной вдоль осей x и z (е)

нальная ячейка, удвоенная вдоль осей x и z (рис. 1, z). Соответствующие зоны Бриллюэна приведены на рис. 1, d и e соответственно.

Согласно экспериментальным данным [18], соединение $GdAu_2Si_2$ демонстрирует внутрислоевое антиферромагнитное упорядочение (рис. 1, z), называемое антиферромагнитной структурой IV типа (АФМIV) [19]. Несмотря на то, что АФМIV-конфигурация приводит к антиферромагнитному упорядочению внутри слоя атомов Gd, она может быть представлена как ферромагнитные плоскости, чередующиеся антиферромагнитно вдоль вектора $[101]$ (рис. 1, z). Магнитные моменты атомов Gd были направлены вдоль оси $[010]$ в соответствии с результатами, представленными в [18]. Данные о магнитном упорядочении соединений $GdCu_2Si_2$ и $GdAg_2Si_2$ отсутствуют. Мы провели исследование магнитного упорядочения для соединений GdX_2Si_2 ($X = Cu, Ag, Au$). Для $GdCu_2Si_2$ и $GdAg_2Si_2$ расчеты проводятся с целью определения магнитного порядка, в то время как для $GdAu_2Si_2$ – с целью верификации результатов расчетов относительно экспериментальных данных. Исследование магнитного упорядочения осуществлялось путем сравнения полных энергий трех магнитных конфигураций – ферромагнитной (ФМ) (рис. 1, b), межслоевой антиферромагнитной конфигурации (рис. 1, $в$) и АФМIV-конфигурации (рис. 1, z). В случае межслоевого антиферромагнитного упорядочения магнитные моменты слоев Gd упорядочиваются антиферромагнитно, тогда как внутри каждого слоя локальные моменты упорядочены ферромагнитно (обозначим этот магнитный порядок АФМИ в соответствии с введенным в [19]). Рассмотрение данных магнитных структур обусловлено тем, что они часто реализуются в семействе соединений GdX_2Si_2 [17]. Необходимо отметить, что каждой магнитной структуре соответствуют несколько отличающиеся друг от друга величины параметров решетки и длины межатомных связей. Однако, поскольку по степени влияния на кристаллическую структуру кулоновское взаимодействие между валентными электронами несопоставимо с влиянием обменных взаимодействий между ними, разумно провести поиск равновесной структуры сначала для той магнитной структуры, ячейка которой содержит минимальное количество атомов (в нашем случае расчеты проводились для АФМИ-конфигурации), а затем «уточнить» кристаллическую структуру для магнитной конфигурации, имеющей минимальную энергию. Поэтому оптимизация объема и релаксации атомных позиций для всех рассматриваемых соединений были проведены для антиферромагнетика первого типа.

Для $GdCu_2Si_2$ наблюдается хорошее согласие оптимизированных и экспериментальных параметров a и c : их максимальная разница не превышает 0.27%. Разница между расчетными и экспериментальными [20] параметрами a и c в случае $GdAg_2Si_2$ несколько хуже – максимальная разница достигает 0.96%. В случае соединения $GdAu_2Si_2$ разница между расчетными и экспериментальными [20] параметрами a и c не превышает 1.33%.

Для исследования магнитного упорядочения для найденных равновесных структур выполнялся переход от тетрагональной ячейки (рис. 1, $в$) к ячейке, удвоенной вдоль осей x и z (рис. 1, z), т.е. минимальной ячейке, с использованием которой можно провести расчеты для АФМIV-конфигурации. В табл. 1 приведены разницы полных энергий этих магнитных конфигураций. Из таблицы видно, что для рассматриваемых соединений энергетически выгодным является АФМIV-упорядочение. Для $GdAu_2Si_2$ полученный результат находится в качественном согласии с экспериментом [18].

Таблица 1

**Разница полных энергий конфигураций АФМIV и АФМИ, АФМIV и ФМ (эВ)
в расчете на 8 атомов Gd**

Система	$\Delta E(\text{АФМIV-АФМИ})$	$\Delta E(\text{АФМIV-ФМ})$
$GdAu_2Si_2$	-0.034	-0.059
$GdAg_2Si_2$	-0.051	-0.053
$GdCu_2Si_2$	-0.038	-0.043

Важно отметить, что в результате самосогласованного расчета для случая АФМIV-упорядочения соединений GdX_2Si_2 ($X = Cu, Ag, Au$), проведенного с использованием кристаллической структуры, полученной при релаксации с АФМИ, было выявлено, что силы на атомах для этих систем не превышают 10 мэВ/Å. Указанные модули сил позволяют рассматривать данную кристаллическую структуру как равновесную, т.е. необходимость в проведении дополнительной оптимизации кристаллической структуры отсутствует. Поэтому данные кристаллические структуры использовались для дальнейшего исследования электронной структуры соединений.

Влияние спин-орбитальных эффектов на электронную структуру поверхности

Исследование соединений GdX_2Si_2 ($X = Cu, Ag, Au$) выявило наличие у данных систем общих особенностей электронной структуры, а также общий характер спиновых расщеплений поверхностных состояний. Характерным отличием поверхностных спектров рассматриваемых соединений является величина спиновых расщеплений поверхностных состояний, которая возрастает по мере увеличения атомного номера благородного металла, входящего в состав интерметаллида. Так, собственное спин-орбитальное расщепление поверхностных резонансных состояний в центре зоны Бриллюэна составляет 0.44, 0.07 и 0.04 эВ для систем с золотом, серебром и медью соответственно (объяснение таким отличиям в спин-орбитальных расщеплениях будет дано ниже). Поскольку именно соединение с золотом демонстрирует наибольшее спин-орбитальное расщепление поверхностных состояний, далее для наглядности влияние спин-орбитальных эффектов на электронную структуру показано именно на примере соединения $GdAu_2Si_2$.

На рис. 2 представлена электронная структура поверхности $GdAu_2Si_2$, рассчитанная как без учета, так и с учетом СОВ (*a* и *b* соответственно). Расчеты для определенной выше АФМIV-конфигурации показывают, что влияние магнитной структуры на электронную структуру поверхности вблизи уровня Ферми является незначительным. Во-первых, это связано с большим обменным расщеплением *f*-состояний Gd, в силу чего они располагаются далеко от уровня Ферми и не взаимодействуют с рассматриваемыми состояниями. Во-вторых, АФМIV-упорядочение приводит к отсутствию нескомпенсированного магнитного момента в слое атомов Gd, вследствие чего не наблюдается снятия вырождения состояний в высокосимметричных точках или асимметрии состояний относительно высокосимметричных точек. В связи с вышесказанным влияние спин-орбитальных эффектов рассмотрено для парамагнитного случая. Для выделения интересных нас состояний из множества зон пленочного спектра были отображены состояния, локализованные в поверхностном четырехслойном блоке кремниевого окончания.

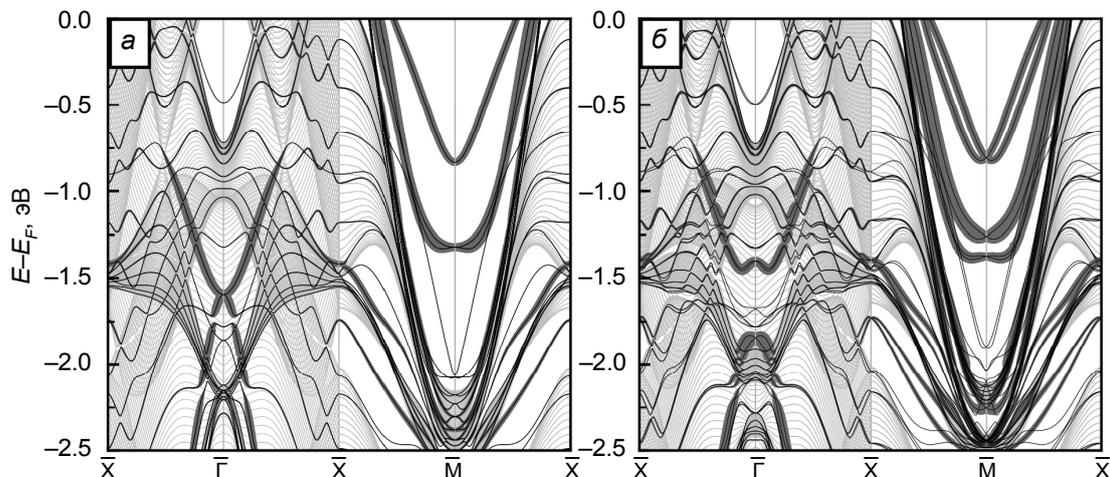


Рис. 2. Электронная структура кремниевой поверхности соединения $GdAu_2Si_2$, рассчитанная без учета СОВ (*a*) и с учетом СОВ (*b*). Толщина темно-серых линий отражает величину проекции плотности состояний поверхностного четырехслойного блока. Проекция объемных состояний на двумерную зону Бриллюэна показана светло-серым цветом

На кремниевой поверхности наблюдаются поверхностные и резонансные состояния вдоль всех симметричных направлений (рис. 2, *a*). В объемной запрещенной щели в окрестности точки \bar{M} имеется три двукратно вырожденных поверхностных состояния. В изображенном интервале энергий в точке $\bar{\Gamma}$ наблюдаются два поверхностных резонансных состояния – электронное и дырочное, вырожденные при энергии ~ -1.6 эВ.

Как видно из рис. 2, *b*, при включении в рассмотрение СОВ в $GdAu_2Si_2$ вырождение электронного и дырочного состояний в точке $\bar{\Gamma}$ снимается, т.е. возникает собственное спин-орбитальное расщепление величиной около 0.44 эВ. При отдалении от точки $\bar{\Gamma}$ наблюдается снятие двукратного вырождения по спину, что означает возникновение спинового расщепления как дырочного, так и электронного состояний. Анализ спиновой текстуры этих состояний показал, что рассматриваемое расщепление имеет вид, характерный для расщепления по типу Бычкова – Рашбы.

Заметим, однако, что константа Бычкова – Рашбы в данном случае не является хорошо определенной величиной, поскольку электронная и дырочная зоны взаимодействуют, что затрудняет однозначное определение констант для обеих зон, испытывающих спин-орбитальное расщепление. В точке \bar{M} эффект спин-орбитального взаимодействия является аналогичным: возникает собственное спин-орбитальное расщепление состояний при энергии $\sim 1/3$ эВ, совмещенное с расщеплением по типу Бычкова – Рашбы, в то время как состояние, лежащее при энергии ~ 0.75 эВ, испытывает расщепление исключительно по типу Бычкова – Рашбы. Чтобы доказать данные утверждения, ниже мы сосредоточимся преимущественно на исследовании влияния СОВ на состояние в точке $\bar{\Gamma}$, поскольку, как показано далее, данное состояние присутствует как в стехиометрических (инверсионно несимметричных), так и в нестехиометрической трехслойной пленке Si–Au–Si [4]. Наличие инверсионной симметрии позволяет исключить из рассмотрения спиновое расщепление по типу Бычкова – Рашбы и продемонстрировать собственное спин-орбитальное расщепление данного состояния в чистом виде, что невозможно для состояний в точке \bar{M} , формирующихся только в четырехслойной (инверсионно несимметричной) пленке [4].

Взаимодействие электронного и дырочного состояний в точке $\bar{\Gamma}$ может быть проиллюстрировано орбитальным составом зон, для чего была рассмотрена электронная структура поверхности с отображением p -состояний Si поверхностного четырехслойного блока (рис. 3). Из рис. 3 видно, что для направления $\bar{X}-\bar{\Gamma}-\bar{X}$ вдоль вектора k_x в зоне Бриллюэна $p_y(p_x)$ орбитали вносят основной вклад в электронную (дырочную) зону, за исключением окрестности точки $\bar{\Gamma}$, где для обеих зон p_x и p_y орбитали дают сопоставимый вклад. Это указывает на то, что зоны не являются независимыми. Еще одним подтверждением этому является тот факт, что вблизи точки $\bar{\Gamma}$ зона, имеющая электронный характер при больших k , становится дырочной. Для дырочной зоны этот эффект выражен не так отчетливо, но виден по наличию некоторой «скошенности» расщепленных по типу Бычкова – Рашбы парабол. Данные эффекты, хотя и гораздо менее выражены вследствие слабого СОВ, имеют место также и в случае поверхностей $GdAg_2Si_2$ и $GdCu_2Si_2$.

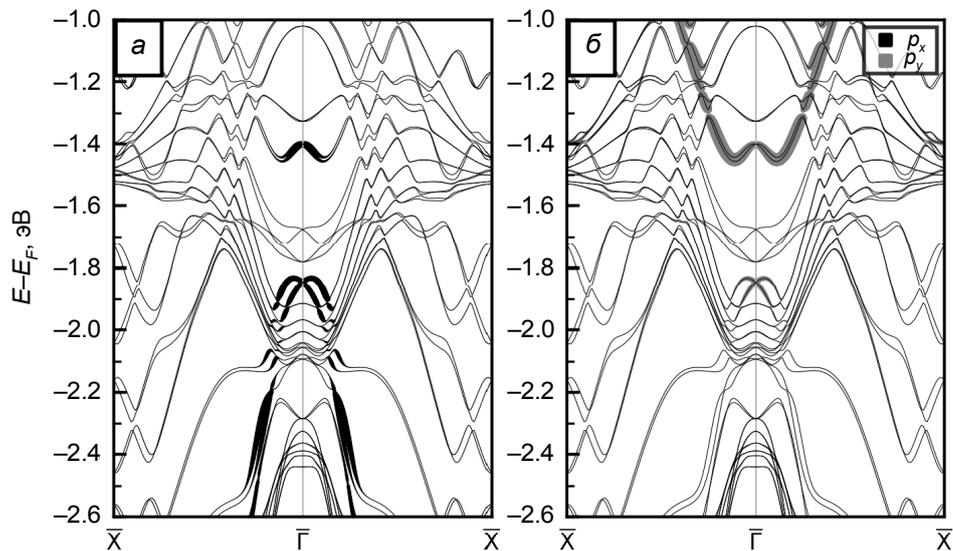


Рис. 3. Электронная структура кремниевой поверхности соединения $GdAu_2Si_2$, рассчитанная с учетом СОВ, где вклад состояний p_x - и p_y -симметрии показан черным и серым соответственно: большему вкладу соответствует линия большей толщины

Отметим, что орбитальный состав зон зависит от направления в двумерной зоне Бриллюэна. Это связано с тем, что в направлении $\bar{X}-\bar{\Gamma}-\bar{X} \parallel k_x$ p_x -орбитали атомов Si взаимодействуют сильнее, чем p_y -орбитали. Дырочная зона, представленная этими состояниями, имеет более высокую групповую скорость, чем электронная. Для симметричного направления $\bar{X}-\bar{\Gamma}-\bar{X} \parallel k_y$, напротив, p_y -орбитали взаимодействуют сильнее, чем p_x . В связи с чем дырочная зона, имеющая большую групповую скорость, вдоль данного направления преимущественно представлена именно p_y -орбиталями.

При исследовании зависимости спектра поверхности GdAu_2Si_2 от величины константы СОВ λ -константа СОВ варьировалась от нуля (СОВ не учтено) до ее естественной величины λ_0 (СОВ полностью учтено) (рис. 4). Как видно из рис. 4, а, в отсутствие СОВ ($\lambda/\lambda_0 = 0$) наблюдается четырехкратное вырождение электронной и дырочной зон как в точке $\bar{\Gamma}$, так и в точке \bar{M} , т.е. зоны касаются друг друга. При увеличении отношения λ/λ_0 до 0.1 происходит снятие вырождения состояний в высоко симметричных точках $\bar{\Gamma}$ и \bar{M} , что подтверждает спин-орбитальный характер расщепления между электронной и дырочной зонами (рис. 4, б). Расщепление состояний усиливается по мере увеличения λ/λ_0 , а при $\lambda/\lambda_0 = 0.5$ становится различимым расщепление по типу Бычкова – Рашбы (рис. 4, в). При натуральной константе СОВ ($\lambda = \lambda_0$) можно различить как собственное спин-орбитальное расщепление электронной и дырочной зон, так и расщепление по типу Бычкова – Рашбы (рис. 4, г).

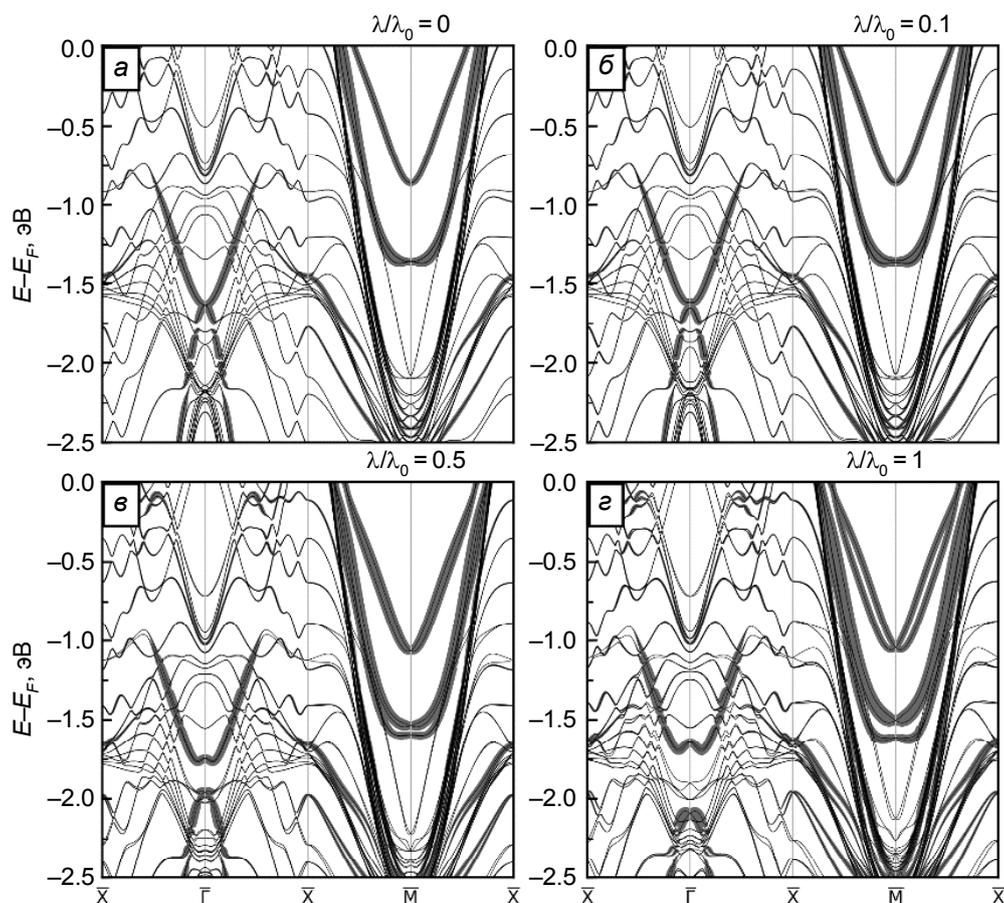


Рис. 4. Электронная структура кремниевой поверхности соединения GdAu_2Si_2 , рассчитанная при константах СОВ λ , составляющих 0 (а), 0.1 (б), 0.5 (в) и 1 (г) от натуральной константы СОВ λ_0 . Толщина темно-серых линий отражает величину проектированной плотности состояний поверхностного четырехслойного блока

Теперь продемонстрируем собственное спин-орбитальное расщепление состояния в точке $\bar{\Gamma}$ в чистом виде, т.е. без расщепления по типу Бычкова – Рашбы. В работе [4] было показано, что минимальной структурной единицей, необходимой для формирования данного состояния является трехслойный блок Si-X-Si соединения типа REX_2Si_2 . Электронный спектр трехслойного блока Si-Au-Si в отсутствие СОВ изображен на рис. 5, а, из которого видно, что в этом блоке действительно уже образовались электронная и дырочная зоны, вырожденные в точке $\bar{\Gamma}$. Как показано на рис. 5, б, при включении СОВ в трехслойном блоке Si-Au-Si возникает собственное спин-орбитальное расщепление и, как следствие, инвертация зон, которые при этом двукратно вырождены по спину за счет наличия инверсионной симметрии в системе, т.е. расщепление по типу Бычкова – Рашбы отсутствует. Данный факт доказывает, что снятие вырождения электронной и

дырочной зон в точке $\bar{\Gamma}$ на поверхности $GdAu_2Si_2(001)$ возникает именно в результате собственного спин-орбитального расщепления. При приближении к трехслойному блоку слоя атомов Gd на расстояние в несколько ангстремов взаимодействия систем практически не происходит и наблюдается та же картина, что и в отсутствие Gd, т.е. инверсионная симметрия локально сохранена и расщепление по типу Бычкова – Рашбы не наблюдается. Однако при приближении монослоя Gd к трехслойному блоку Si–Au–Si на расстояние, превышающее равновесное на 1 Å, система теряет инверсионную симметрию, что приводит к возникновению расщепления по типу Бычкова – Рашбы (рис. 5, в). Зонный спектр трехслойного блока Si–Au–Si при наличии в ячейке слоя атомов Gd на равновесном расстоянии от него приведен на рис. 5, г. Изображенные на рис. 5, г состояния, несмотря на то, что расположены выше по энергии, чем в случае поверхностных зонных спектров соединения $GdAu_2Si_2$ (см. рис. 2), могут быть идентифицированы по дисперсии и орбитальному составу.

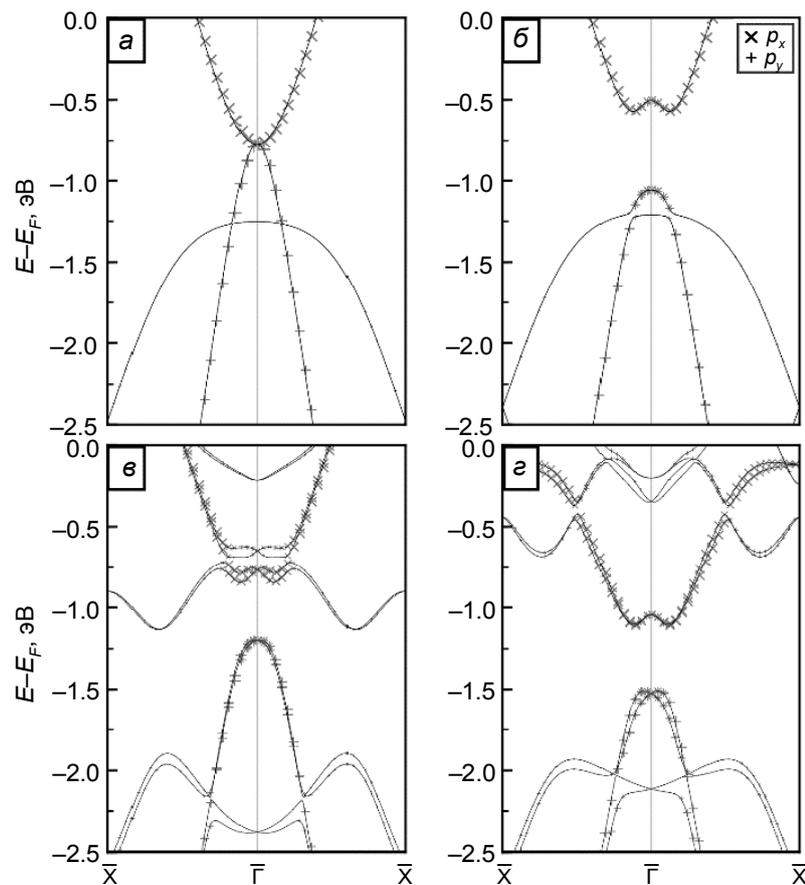


Рис. 5. Электронная структура нестехиометрических и стехиометрических тонких пленок $GdAu_2Si_2$: электронная структура трехслойного блока Si–Au–Si в отсутствие слоя атомов Gd в ячейке, рассчитанная без учета СОВ (а) и с учетом СОВ (б), а также электронная структура трехслойного блока в присутствии слоя атомов Gd на расстоянии, превышающем равновесное на 1 Å (в), и на равновесном расстоянии (г). Большему вкладу соответствуют маркеры большего размера

Приведенные выше результаты анализа спин-орбитальных расщеплений поверхностных состояний в точке $\bar{\Gamma}$ справедливы также и для двух состояний, вырожденных в точке \bar{M} в отсутствие СОВ при энергии ~ 1.3 эВ (см. рис. 4). Лежащее выше по энергии третье состояние испытывает чистое расщепление по типу Бычкова – Рашбы в окрестности точки \bar{M} .

Для того, чтобы объяснить причины количественных отличий в спин-орбитальных расщеплениях состояний на поверхности $GdX_2Si_2(001)$ ($X = Cu, Ag, Au$), мы рассмотрели пространственную протяженность d -оболочек благородного металла [21], а также степень их взаимодействия с оболочками Si, которую можно качественно оценить по межатомному расстоянию Si– X , где $X = Cu, Ag, Au$. Это связано с тем, что основной вклад в СОВ вносит взаимодействие валентных

d -электронов с s - и p -состояниями Si. Выбор вышеперечисленных параметров для оценки величины COB объясняется тем фактом, что чем более (менее) протяженной является d -орбиталь, тем сильнее (слабее) она взаимодействует с электронами Si, т.е. сильнее (слабее) COB. Однако не только сама по себе протяженность d -оболочки играет роль, но и длины связей с ближайшими атомами кремния (см. рис. 1) – чем больше (меньше) эта величина при данной протяженности d -оболочки, тем слабее (сильнее) взаимодействие с орбиталями Si, т.е. слабее (сильнее) COB. В качестве величины, характеризующей силу COB в системе, рассматривалось собственное спин-орбитальное расщепление электронного и дырочного состояний в точке $\bar{\Gamma}$.

Из табл. 2 видно, что, несмотря на значительное увеличение пространственной протяженности d -оболочки при переходе от соединения с Cu к соединению с Ag, длина связи Si–X также значительно увеличивается. Поэтому конкуренция двух вышеперечисленных факторов приводит к незначительному увеличению собственного спин-орбитального расщепления с 0.04 до 0.07 эВ. Однако при переходе от соединения с Ag к соединению с Au наблюдается увеличение пространственной протяженности d -оболочки наряду с поджатием связи Si–X. В этом случае оба рассматриваемых фактора способствуют усилению COB в системе, что можно видеть из увеличения собственного спин-орбитального расщепления до 0.44 эВ.

Таблица 2

Длины связей между атомами благородных или переходных металлов и атомами кремния $d_{\text{Si-X}}$, пространственная протяженность d -орбиталей атомов благородных или переходных металлов r_d и величина собственного спин-орбитального расщепления Δ -состояний в точке $\bar{\Gamma}$

Система	$d_{\text{Si-X}}$, Å	r_d , Å	Δ , эВ
GdCu ₂ Si ₂	2.396	0.325 [21]	0.04
GdAg ₂ Si ₂	2.600	0.547 [21]	0.07
GdAu ₂ Si ₂	2.566	0.635 [21]	0.44
GdRh ₂ Si ₂	2.401	0.604 [21]	0.40
GdIr ₂ Si ₂	2.420	0.678 [21]	0.72

Для анализа влияния заполнения d -оболочки на величину COB в системе было проведено сравнение величины собственного спин-орбитального расщепления электронного и дырочного состояний в центре зоны Бриллюэна для пар соединений GdAu₂Si₂ с GdIr₂Si₂ [6] и GdAg₂Si₂ с GdRh₂Si₂ [2, 4]. Электронная конфигурация в каждой паре соединений отличается заселенностью $5d$ - и $4d$ -оболочек в парах GdAu₂Si₂ – GdIr₂Si₂ и GdAg₂Si₂ – GdRh₂Si₂ соответственно. Если у благородных металлов находится 10 электронов на внешней d -оболочке, то у переходных металлов Rh и Ir – 8 электронов. Из табл. 2 видно, что в обоих парах соединений переход от соединения с благородным металлом к соединению с переходным сопровождается поджатием связи Si–X, а также увеличением пространственной протяженности d -оболочки в переходных металлах. Оба фактора способствуют усилению величины COB в соединениях с переходными металлами по сравнению с соединениями с благородными. Последнее можно видеть из сравнения собственного спин-орбитального расщеплений состояний для рассматриваемых соединений.

Заключение

В рамках теории функционала электронной плотности было проведено исследование магнитной и электронной структуры соединений GdX₂Si₂ ($X = \text{Cu, Ag, Au}$) с последующим их сравнением с системами GdX₂Si₂ ($X = \text{Rh, Ir}$) с учетом влияния спин-орбитальных эффектов на электронную структуру поверхности (001) с целью выявления влияния заполнения d -оболочки на величину COB.

Установлено, что рассматриваемые соединения демонстрируют внутрислойное антиферромагнитное упорядочение. Расчеты для указанной магнитной конфигурации показывают, что влияние магнитного упорядочения на электронную структуру поверхности вблизи уровня Ферми является незначительным.

Исследование соединений GdX₂Si₂ ($X = \text{Cu, Ag, Au}$) выявило наличие общих особенностей электронной структуры, а также общий характер спин-орбитальных расщеплений поверхностных состояний, величина которых возрастает по мере увеличения атомного номера благородного металла, входящего в состав интерметаллида. Спин-орбитальное расщепление поверхностных и поверхностных резонансных состояний характеризуется сочетанием собственного спин-орбиталь-

ного с расщеплением по типу Бычкова – Рашбы. На примере резонансного состояния в точке $\bar{\Gamma}$, формирующегося в трехслойной нестехиометрической пленке Si–Au–Si, которая обладает кристаллической инверсионной симметрией, удалось в чистом виде показать собственное спин-орбитальное расщепление этих состояний. При переходе к более толстым стехиометрическим пленкам к последнему за счет нарушения инверсионной симметрии добавляется расщепление по типу Бычкова – Рашбы.

Показано, что величина спин-орбитального взаимодействия в системе обусловлена двумя факторами: пространственной протяженностью валентных d -оболочек благородного или переходного металла и степенью взаимодействия этих d -оболочек с электронами Si, которую можно качественно оценить по длине связи Si– X ($X = Cu, Ag, Au, Rh, Ir$). Такой подход позволяет объяснить незначительное увеличение спин-орбитального взаимодействия при переходе от соединения с Cu к соединению с Ag и существенное увеличение спин-орбитального взаимодействия в системе с Au. Влияние этих двух факторов объясняет увеличение спин-орбитального взаимодействия при переходе от систем с благородными металлами к системам с переходными металлами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Chikina A., Höppner M., Seiro S., et al. // Nature Commun. – 2014. – V. 5. – P. 3171.
2. Güttler M., Generalov A., Otrokov M. M., et al. // Sci. Rep. – 2016. – V. 6. – P. 24254.
3. Generalov A., Otrokov M. M., Chikina A., et al. // Nano Lett. – 2017. – V. 17. – No. 2. – P. 811–820.
4. Vyazovskaya A. Yu., Otrokov M. M., Koroteev Yu. M., et al. // Phys. Rev. B. – 2019. – V. 100. – No. 7. – P. 075140.
5. Schulz S., Nechaev I. A., Güttler M., et al. // NPJ Quantum Mater. – 2019. – V. 4. – No. 1. – P. 1–8.
6. Schulz S., Vyazovskaya A. Yu., Poelchen G., et al. // Phys. Rev. B. – 2021. – V. 103. – No. 3. – P. 035123.
7. Generalov A., Falke J., Nechaev I. A., et al. // Phys. Rev. B. – 2018. – V. 98. – No. 11. – P. 115157.
8. Бычков Ю. А., Рашба Э. И. // Письма в ЖЭТФ. – 1984. – Т. 39. – Вып. 2. – С. 66–69.
9. Bloöchl P. E. // Phys. Rev. B. – 1994. – V. 50. – P. 17953–17979.
10. Kresse G. and Furthmuüller J. // Phys. Rev. B. – 1996. – V. 54. – P. 11169–11186.
11. Kresse G. and Joubert D. // Phys. Rev. B. – 1999. – V. 59. – P. 1758–1775.
12. Perdew J. P., Burke K., and Ernzerhof M. // Phys. Rev. Lett. – 1996. – V. 77. – P. 3865–3868.
13. Koelling D. and Harmon B. N. // J. Phys. C: Solid State Phys. – 1977. – V. 10. – P. 3107.
14. Anisimov V. I., Zaanen J., and Andersen O. K. // Phys. Rev. B. – 1991. – V. 44. – P. 943–954.
15. Dudarev S., Botton G., Savrasov S., et al. // Phys. Rev. B. – 1998. – V. 57. – P. 1505.
16. Anisimov V. I., Aryasetiawan F., and Lichtenstein A. I. // J. Phys.: Cond. Matter. – 1997. – V. 9. – No. 4. – P. 767.
17. Gignoux D. and Schmitt D. Handbook of Magnetic Materials. – Amsterdam: Elsevier, 1997. – V. 10. – P. 239–413.
18. Rotter M., Loewenhaupt M., Doerr M., et al. // Phys. Rev. B. – 2003. – V. 68. – P. 144418.
19. Szytula A. and Leciejewicz J. Handbook of Crystal Structures and Magnetic Properties of Rare Earth Intermetallics. – CRC Press, 1994.
20. Rossi D., Marazza R., and Ferro R. // J. Less Common Metals. – 1979. – V. 66. – No. 2. – P. P17–P25.
21. Atomic structure calculation. II. Hartree-Fock wave functions and radial expectation values: hydrogen to lawrencium : technical report / Los Alamos Scientific Lab.; J. B. Mann. – N. Mex., 1968. – No. LA-3691. – 271 p.

Поступила в редакцию 10.03.2021.

¹ Национальный исследовательский Томский государственный университет,
г. Томск, Россия

² Санкт-Петербургский государственный университет, г. Санкт-Петербург, Россия