

ЗОННАЯ СТРУКТУРА МАНГАНИТОВ ЛАНТАНА *

В приближении LSDA + U теории функционала плотности рассчитана электронная структура орторомбического кристалла LaMnO_3 стехиометрического состава и кристаллов $\text{La}_{0,75}\text{MnO}_3$ с вакансией La в элементарной ячейке. Из расчетов следует, что LaMnO_3 – изолятор с запрещенной зоной 0,5 эВ и антиферромагнитным упорядочиванием магнитных моментов. Магнитный момент на ионах марганца равен 3,78 μ_B . Оптимизация геометрии элементарной ячейки после удаления La приводит к двум устойчивым структурам $\text{La}_{0,75}\text{MnO}_3$. Только в одной из них, низшей по энергии, появляются состояния Mn, которые можно отнести к ионам Mn^{4+} . В обеих структурах с удаленным La ионы кислорода уменьшают свой эффективный заряд, и можно говорить о появлении, наряду с ионами O^{2-} , ионов O^{1-} . Как ионы O, так и ионы La и Mn в этих структурах становятся неэквивалентными.

Введение

Манганиты лантана известны своим гигантским магнетосопротивлением. Вместе с тем они являются активными и стабильными катализаторами в реакциях окисления [1–5] и перспективными катализаторами в топливных элементах [6]. Их каталитическая активность зависит от концентрации ионов Mn^{4+} . Эти ионы могут появиться, например, при замещении атомов La атомами более низкой валентности. В этом случае уменьшается число электронов в элементарной ячейке, и естественно предположить, что кислород, чтобы заполнить свои электронные оболочки, берет их у Mn. Экспериментально концентрацию ионов Mn^{4+} можно определить двумя методами: титрованием [7] и по сдвигу основных уровней при изменении заряда на Mn [8]. Однако оба этих метода непрямы и мало говорят об электронных состояниях ионов в кристалле. Поэтому целью проведенных в данной работе расчетов является дать более детальные сведения об изменении электронных состояний ионов Mn и O в случае уменьшения числа валентных электронов в элементарной ячейке LaMnO_3 . Очевидно, более радикальным средством, уменьшающим число электронов в элементарной ячейке, является не замещение La, а его удаление. Поэтому мы рассчитали электронную структуру стехиометрического кристалла LaMnO_3 и кристаллов с вакансией La в элементарной ячейке.

Электронная структура манганитов лантана ранее рассчитывалась разными методами [9–20]. Особенностью этой системы являются сильные электрон-электронные корреляции между d-электронами Mn, и лишь с учетом этих корреляций удается получить экспериментально подтверждаемые результаты. Это можно сделать либо в многочастичных подходах [9; 10], либо в рамках одночастичного приближения теории функционала плотности (DFT), используя разработанное для этих целей приближение локальной электронной плотности (LDA) с учетом электронной корреляции в виде дополнительного слагаемого U в матричных элементах – приближение LDA + U [21–23]. Это приближение в спин-поляризованном варианте LSDA + U используется и в данной работе в расчетах зонной структуры. Положение ионов в кристаллах с вакансиями La было получено оптимизацией геометрии, которая проводилась в простом приближении LDA.

**Детали расчетов
и рассчитываемые структуры**

Расчеты проводились в LDA (оптимизация геометрии) и LSDA + U приближениях, реализованных в программном пакете ESPRESSO [24]. В качестве базисных функций использовались плоские волны с энергией обрезания 270 эВ. Величина параметра

* Работа выполнена при финансовой поддержке Междисциплинарного интеграционного проекта Сибирского и Уральского отделений РАН (проект № 74).

У вычислена по рецепту, описанному в работе [25], и равнялась 3,5 эВ. Остовные электроны были заменены ультрамягкими атомными псевдопотенциалами. Использовалась равномерная сетка с 32 точками в неприводимой части зоны Бриллюэна. Оптимизация геометрии считалась выполненной, когда сила, действующая на отдельный ион, оказывалась меньше 0,02 эВ/Å.

Фрагмент кристалла орторомбической решетки LaMnO_3 (пространственная группа $R\bar{3}m$) представлен на рис. 1. Элементарная ячейка такого кристалла содержит по 4 атома La и Mn и 12 атомов кислорода. Решетка представляет собой чередующиеся в направлении y слои La и Mn. Все ионы La и Mn эквивалентны. Однако существует два типа ионов кислорода, которые будем обозначать OI и OII. Ионы OI лежат в плоскостях лантана, ионы OII связаны с плоскостями марганца, но поочередно смещены вверх и вниз из этих плоскостей. Параметры решетки таковы: $a = 5,537$, $b = 7,695$, $c = 5,743$ Å, атомы La в элементарной ячейке размещались в положениях $4c$ (0,550; 0,250; 0,009), атомы Mn в $4a$ (0; 0; 0), OI в $4c$ (-0,011; 0,250; -0,071) и OII в $8d$ (0,309; 0,039; 0,225).

Оптимизация геометрии в решетке $\text{La}_{0,75}\text{MnO}_3$ проводилась по 19 атомам элементарной ячейки при ее неизменных параметрах. Получены две устойчивые структуры. К первой привела оптимизация из начального состояния, в котором все ионы, кроме удаленного La, занимали те же положения, что и в LaMnO_3 . Будем называть эту структуру $\text{La}_{0,75}\text{MnO}_3(\text{M})$. В начальном положении второй структуры один из атомов Mn занимал положение удаленного La. Эту структуру будем обозначать $\text{La}_{0,75}\text{MnO}_3(\text{L})$. В первой структуре ионы Mn остаются в своих плоскостях, однако расстояния между этими плоскостями и дефектной плоскостью La уменьшаются. Во второй структуре один из ионов Mn значительно выходит из своей плоскости, уменьшая расстояние до дефектной плоскости La до 1,184 Å, вместо 1,917 Å в LaMnO_3 . Структура $\text{La}_{0,75}\text{MnO}_3(\text{L})$ на 0,68 эВ ниже по энергии, чем структура $\text{La}_{0,75}\text{MnO}_3(\text{M})$.

Зонная структура

По результатам расчетов LaMnO_3 является антиферромагнитным изолятором с не прямой запрещенной зоной 0,5 эВ – вершина валентной зоны лежит в точке Z зоны

Бриллюэна, тогда как дно зоны проводимости расположено в точке Г. Оптическая запрещенная зона, равная минимальной энергии вертикального перехода, равна 1,00 эВ. Экспериментальное значение для последней – 1,1 эВ [26]. Дисперсия энергетических зон приведена на рис. 2. На рис. 2, 3 и 4 приняты следующие обозначения точек зоны Бриллюэна: U(1/2,0,1/2), X(1/2,0,0), Г(0,0,0), Z(0,0,1/2), T(0,1/2,1/2), Y(0,1/2,0). Координаты приведены в единицах $2\pi/a$, $2\pi/b$, $2\pi/c$ по направлениям x , y , z соответственно.

Обращает на себя внимание относительно высокая дисперсия энергетических зон непосредственно над и под уровнем Ферми, что свидетельствует о низкой плотности состояний на вершуре валентной зоны и у дна зоны проводимости. Зонная структура для

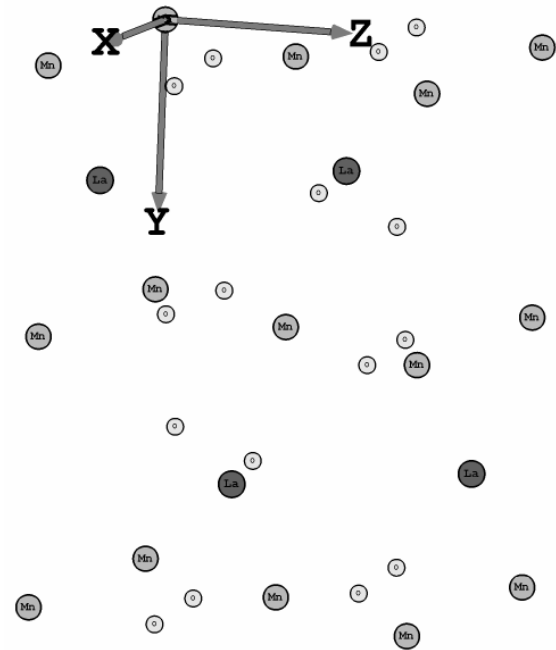


Рис. 1. Фрагмент ромбоэдрического кристалла LaMnO_3

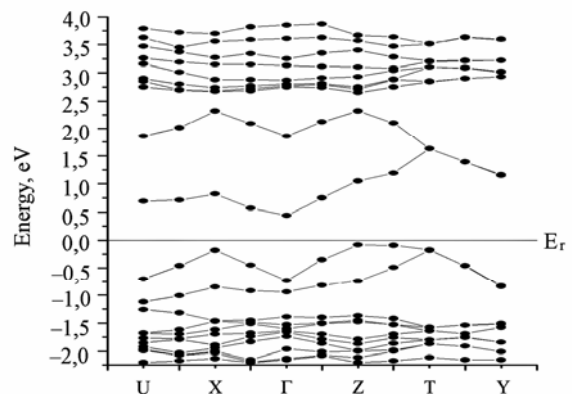


Рис. 2. Зонная структура LaMnO_3

электронов с разным направлением спина одинакова.

Зонная структура в $\text{La}_{0,75}\text{MnO}_3(\text{M})$ приведена на рис. 3. Для этого кристалла зонные структуры для электронов с различным направлением спина отличаются друг от друга, что приводит к неодинаковым по абсолютной величине магнитным моментам противоположных направлений. Запрещенная зона исчезает для электронов с обоими направлениями спина, однако оптическая запрещенная зона, хотя и уменьшается до 0,24 эВ, остается ненулевой.

Зонная структура в $\text{La}_{0,75}\text{MnO}_3(\text{L})$ приведена на рис. 4. Здесь также дисперсии для электронов с разным направлением спина отличаются друг от друга. По сравнению с LaMnO_3 значительно уменьшается, до 0,05 эВ, запрещенная зона для электронов с доминирующим направлением спина, а для электронов недоминирующего направления она увеличивается до 0,78 эВ.

Заряды и магнитные моменты ионов

Рассчитанные заряды q (по Лёвдину) и магнитные моменты μ представлены в таблице.

Атом	LaMnO_3		$\text{La}_{0,75}\text{MnO}_3(\text{M})$		$\text{La}_{0,75}\text{MnO}_3(\text{L})$	
	$q, e $	μ, μ_B	$q, e $	μ, μ_B	$q, e $	μ, μ_B
La1	0,96	0,00	–	–	–	–
La2	0,96	0,00	1,00	0,00	0,99	0,00
La3	0,96	0,00	0,91	0,01	0,93	0,01
La4	0,96	0,00	0,99	–0,01	1,03	0,01
Mn1	0,58	3,78	0,57	3,18	0,65	3,11
Mn2	0,58	3,78	0,59	2,96	0,57	3,44
Mn3	0,58	–3,78	0,55	–2,59	0,52	–2,74
Mn4	0,58	–3,78	0,56	–3,06	0,53	–2,65
OI1	–0,47	–0,01	–0,38	0,06	–0,39	–0,02
OI2	–0,47	–0,01	–0,44	0,00	–0,44	0,03
OI3	–0,47	–0,01	–0,43	0,01	–0,43	0,00
OI4	–0,47	–0,01	–0,34	–0,03	–0,36	–0,08
OII1	–0,48	0,05	–0,40	–0,05	–0,35	–0,01
OII2	–0,48	0,05	–0,39	–0,05	–0,39	0,01
OII3	–0,48	–0,05	–0,39	0,01	–0,38	0,01
OII4	–0,48	–0,05	–0,44	–0,01	–0,39	0,00
OII5	–0,48	0,05	–0,37	–0,02	–0,42	0,01
OII6	–0,48	0,05	–0,42	–0,01	–0,39	–0,09
OII7	–0,48	–0,05	–0,42	0,01	–0,40	–0,03
OII8	–0,48	–0,05	–0,39	0,01	–0,40	0,01

Для LaMnO_3 все ионы La, равно как все ионы Mn, имеют одинаковые заряды. Почти одинаковы заряды на ионах кислорода, принадлежащие группам OI и OII, разница 0,01 |e|. Ионы кислорода обладают небольшими магнитными моментами. Для магнитных моментов ионов Mn получено значение 3,78 μ_B , близкое к экспериментальному значению 3,7 μ_B [27].

Удаление La приводит к незначительному увеличению на 0,01 |e| заряда лишь на одном ионе Mn, тогда как на остальных ионах Mn заряд даже уменьшается. В целом же разница в величинах заряда столь незначительна, что эти ионы можно при-

ближенно считать одинаково заряженными. В этом кристалле отсутствуют ионы, которые можно было бы идентифицировать как ионы Mn^{4+} . Образовавшийся в результате удаления La дефицит валентных электронов привел к существенному уменьшению зарядов на ионах кислорода и зарядовой неэквивалентности как между OI, так и между OII ионами. Изменяются и магнитные моменты на ионах. В частности уменьшается абсолютная величина магнитных моментов на ионах Mn, и ионы с одним направлением магнитного момента уже не компенсируют магнитные моменты другого направления.

Принципиальное отличие решетки $\text{La}_{0,75}\text{MnO}_3(\text{L})$ от рассмотренных выше состоит в появлении иона Mn с эффективным зарядом, существенно отличающимся от зарядов на остальных ионах Mn. Этот ион можно отождествить с появлением иона Mn^{4+} . Подчеркнем, что этот ион появляется не просто из-за уменьшения числа валентных электронов, способных заполнить валентные оболочки кислорода, а еще и происходящего при этом существенном сдвиге этого иона в сторону плоскости с вакансией La.

Заключение

В приближении LSDA + U теории функционала плотности рассчитана электронная структура орторомбического кристалла LaMnO_3 стехиометрического состава и кристаллов $\text{La}_{0,75}\text{MnO}_3$ с вакансией La в элементарной ячейке. Из расчетов следует, что LaMnO_3 изолятор с запрещенной зоной 0,5 эВ и антиферромагнитным упорядочиванием магнитных моментов. Магнитный момент на ионах марганца равен $3,78 \mu_B$.

Оптимизация геометрии элементарной ячейки после удаления La приводит к двум устойчивым структурам $\text{La}_{0,75}\text{MnO}_3$. В одной из них ионы марганца остаются в своих плоскостях, однако уменьшается расстояние между этими плоскостями и плоскостью La с вакансией. В другой структуре один из ионов Mn в элементарной ячейке значительно выходит из плоскости, сокращая расстояние до дефектной плоскости La до $1,184 \text{ \AA}$. Полная энергия этой структуры, приходящаяся на элементарную ячейку, меньше полной энергии первой структуры на 0,68 эВ. Только в низшей по энергии структуре появляются состояния Mn, которые можно отнести к ионам Mn^{4+} . В обеих структурах с удаленным La ионы кислорода уменьшают свой эффективный заряд и можно говорить о появлении, наряду с ионами O^{2-} , ионов O^{1-} . При этом необходимо подчеркнуть, что речь идет именно о зарядовом, а не спиновом состоянии этих ионов. Заполнение состояний с противоположным направлением спина для ионов кислорода оставалось практически одинаковым как в бездефектной, так и в дефектных структурах. Как ионы O, так и ионы La и Mn в дефектных структурах становятся неэквивалентными как по ионным зарядам, так и по величине магнитных моментов.

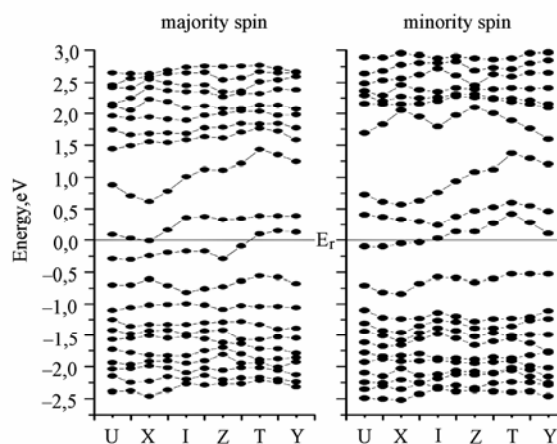


Рис. 3. Зонная структура $\text{La}_{0,75}\text{MnO}_3(\text{M})$

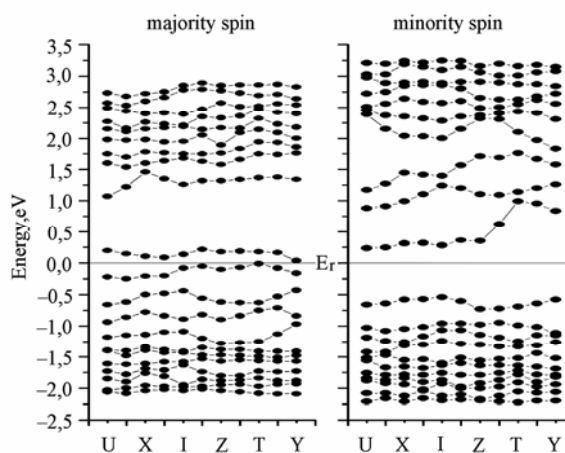


Рис. 4. Зонная структура $\text{La}_{0,75}\text{MnO}_3(\text{L})$

Список литературы

1. Tejuca L. G., Fierro J. L. G., Tascon J. M. D. Structure and reactivity of perovskite-type oxides // *Adv. Catal.* 1989. Vol. 36. P. 237.
2. Arai H., Machida M. Effect of structural modification on catalytic properties of lanthanum manganites // *Catal. Today.* 1997. Vol. 35. P. 27.
3. Sadykov V. A., Isupova L. A., Tikhov S. F. et al. Perovskite catalysts: high-surface-area powders synthesis, monolith shaping and high-temperature application // *Mat. Res. Soc. Symp. Ser.* 1995. Vol. 386. P. 293.
4. Kuznetsova T., Sadykov V., Batuev L. et al. Structural Features and the Lattice Oxygen Reactivity of Low-Temperature Lanthanum Manganites Doped with Different Cations // *React. Kinet. Catal. Lett.* 2005. Vol. 86. P. 249–256.

5. Kuznetsova T., Sadykov V., Batuev L. *et al.* Effect of the Surface/Bulk Doping of Lanthanum Manganite on the Oxygen Mobility, Reactivity and Catalytic Activity in the CO Oxidation // *React. Kinet. Catal. Lett.* 2005. Vol. 86. P. 257–266.
6. Song K. S., Cui H. X., Kim S. D. *et al.* Catalytic Combustion of CH₄ and CO on La_{1-x}M_xO₃// *Catal. Today.* 1999. Vol. 47. P. 155.
7. Mahendiran R., Tiwary S. K., Raychaudhuri A. K. *et al.* Structure, electron-transport properties, and giant magnetoresistance of hole-doped LaMnO₃ systems // *Phys. Rev. B.* 1996. Vol. 53. P. 3348.
8. Tabata K., Hirano Y., Suzuki E. XPS study on the oxygen species of LaMn_{1-x}Cu_xO₃// *Applied Catalysis A: General.* 1998. Vol. 170. P. 245.
9. Gavrichkov V. A., Ovchinnikov S. G., Yakimov L. E. The role of Orbital Ordering in the formation of Electronic structure in Undoped LaMnO₃ Manganites in the Regime of Strong Electron Correlation // *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* 2006. Vol. 129. P. 1103; *JETP.* 2006. Vol. 102. P. 972.
10. Nicastro M., Patterson C. H. Exchange coupling in CaMnO₃ and LaMnO₃: Configuration interaction and the coupling / *Phys. Rev. B.* 2002. Vol. 65. P. 20511-1.
11. Papaconstantopoulos D. A., Pickett W. E. Tight-binding coherent potential approximation study of ferromagnetic La_{2/3}Ba_{1/3}MnO₃ // *Phys. Rev. B.* 1998. Vol. 57. P. 12751–12756.
12. Pari G. Mathi, Jaya S. M., Subramoniam G. *et al.* Density-functional description of the electronic structure of LaMO₃ (M = Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni) // *Phys. Rev. B.* 1995. Vol. 51. P. 16575–16581.
13. Solovyev I., Hamada N., Terakura K. *t*_{2g} versus all 3d localization in LaMO₃ perovskites (M=Ti–Cu): First-principles study // *Phys. Rev. B.* 1996. Vol. 53. P. 7158–7170.
14. Hu W. Y., Qian M. C., Zheng Q. Q. *et al.* Jahn-Teller effect and many-body correlation effect in LaMnO₃ // *Phys. Rev. B.* 2000. Vol. 61. P. 1233.
15. Qian Q., Tyson T. A., Savrassov S. *et al.* Electronic structure of La_{1-x}Ca_xMnO₃ determined by Comparison of experiments with spin-polarized x-ray absorption spectroscopy: band-structure computations // *Phys. Rev. B.* 2003. Vol. 68. P. 014429.
16. Sarma D. D., Shanthi N., Barman S. R. *et al.* Band Theory for Ground-State Properties and Excitation Spectra of Perovskite LaMO₃ (M = Mn, Fe, Co, Ni) // *Phys. Rev. Lett.* 1995. Vol. 75. P. 1126.
17. Sarma D. D., Shanthi N., Mahadevan P. Electronic excitation spectra from *ab initio* band-structure results for LaMO₃ (M = Cr, Mn, Fe, Co, Ni) // *Phys. Rev. B.* 1996. Vol. 54. P. 1652–1628.
18. Pickett W. E., Singh D. J. Electronic structure and half-metallic transport in the La_{1-x}Ca_xMnO₃ system // *Phys. Rev. B.* 1996. Vol. 53. P. 1146.
19. Ravindran P., Kjekshus A., Fjellvag H. *et al.* Ground State and excited-state properties of LaMnO₃ from full-potential calculations // *Phys. Rev. B.* 2002. Vol. 65. P. 064445-1–064445-18.
20. Fang Z., Solovyev I. V., Terakura K. Phase Diagram of Tetragonal Manganites // *Phys. Rev. Lett.* 2000. Vol. 84. P. 3169–3172.
21. Anisimov V. I., Zaanen J., Andersen O. K. Band theory and Mott insulators: Hubbard *U* instead of Stoner *I* // *Phys. Rev. B.* 1991. Vol. 44. P. 943.
22. Anisimov V. I., Solovyev I. V., Korotin M. A. *et al.* Density-functional theory and NiO photoemission spectra // *Phys. Rev. B.* 1993. Vol. 48. P. 16929.
23. Solovyev I. V., Dederichs P. N., Anisimov V. I. Corrected atomic limit in the local-density approximation and the electronic structure of *d* impurities in Rb // *Phys. Rev. B.* 1994. Vol. 50. P. 16861.
24. Baroni S., Dal Corso A., Gironcoli S. *de et al.* User's Guide for ESPRESSO // <http://www.pwscf.org/>
25. Cococcioni M., Gironcoli S. *de.* Linear response approach to the calculation of the effective interaction parameters in the LDA + U method // *Phys. Rev. B.* 2005. Vol. 71. P. 35105.
26. Arima T., Tokura Y., Torrance J. B. Variation of optical gaps in perovskite-type 3d transition-metal oxides // *Phys. Rev. B.* 1993. Vol. 48. P. 17006.
27. Elemancs J. B. A. A., Laar B. van, Veen K. R. *van der et al.* The crystallographic and magnetic structures of La_{1-x}Ba_xMn_{1-x}Me_xO₃ (Me = Mn or Ti) // *J. Solid State Chem.* 1971. Vol. 3. P. 238.