

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 остовных 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 непрямой 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 вершху валентной зоны и у дна зоны проводимости. Зонная структура для

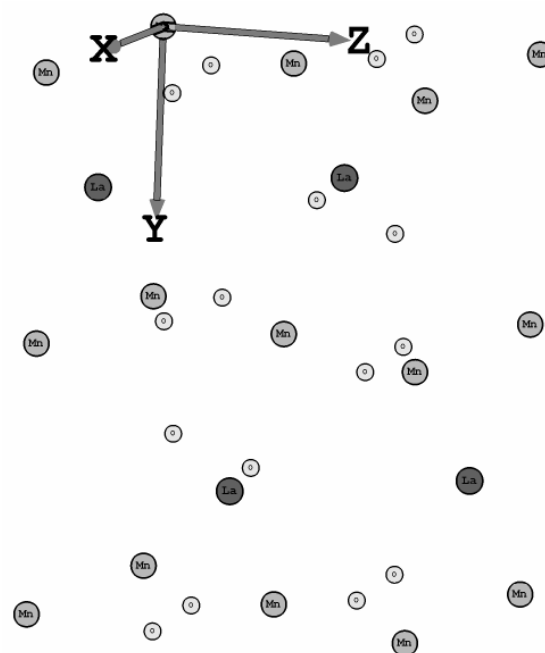


Рис. 1. Фрагмент ромбоэдрического кристалла LaMnO_3

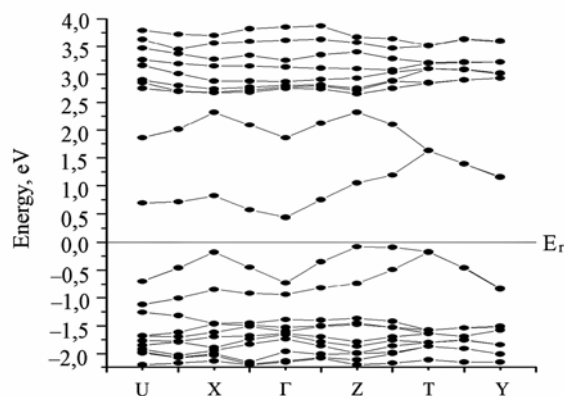


Рис. 2. Зонная структура LaMnO_3

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
O11	-0,47	-0,01	-0,38	0,06	-0,39	-0,02
O12	-0,47	-0,01	-0,44	0,00	-0,44	0,03
O13	-0,47	-0,01	-0,43	0,01	-0,43	0,00
O14	-0,47	-0,01	-0,34	-0,03	-0,36	-0,08
O11	-0,48	0,05	-0,40	-0,05	-0,35	-0,01
O12	-0,48	0,05	-0,39	-0,05	-0,39	0,01
O13	-0,48	-0,05	-0,39	0,01	-0,38	0,01
O14	-0,48	-0,05	-0,44	-0,01	-0,39	0,00
O15	-0,48	0,05	-0,37	-0,02	-0,42	0,01
O16	-0,48	0,05	-0,42	-0,01	-0,39	-0,09
O17	-0,48	-0,05	-0,42	0,01	-0,40	-0,03
O18	-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 O1 и O11, 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 O1, так и между O11 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.

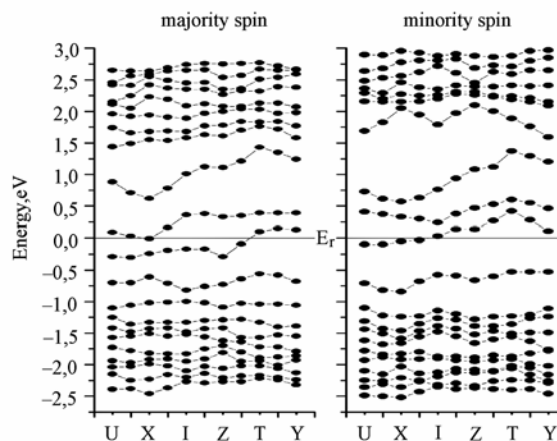


Рис. 3. Зонная структура $\text{La}_{0,75}\text{MnO}_3(\text{M})$

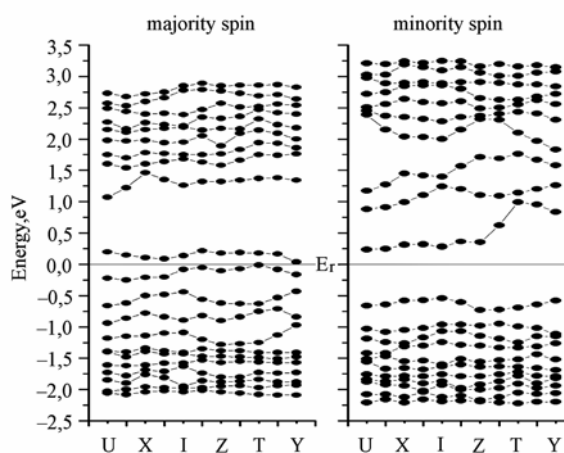


Рис. 4. Зонная структура $\text{La}_{0,75}\text{MnO}_3(\text{L})$

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. Nicastrò 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., Korotkin 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.