

ИССЛЕДОВАНИЕ В РАМКАХ ПОДХОДА *ab initio* ВЗАИМОСВЯЗИ СТРУКТУРНЫХ, МАГНИТНЫХ И ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НОРМАЛЬНЫХ И ОБРАТНЫХ ШПИНЕЛЕЙ MnGa_2O_4

В. С. Жандун*, А. В. Немцев

Институт физики им. Л. В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук,
ФИЦ КНЦ СО РАН
660036, Красноярск, Россия

Поступила в редакцию 28 мая 2019 г.,
после переработки 25 июля 2019 г.
Принята к публикации 15 октября 2019 г.

Проведены исследование *ab initio* и сравнение электронных, магнитных и оптических свойств MnGa_2O_4 в структурах нормальной и обратной шпинели. Приближение обобщенного градиента (GGA) предсказывает, что нормальная шпинель MnGa_2O_4 является полупроводником с шириной запрещенной зоны около 0.7 эВ, тогда как в структуре обратной шпинели запрещенная зона появляется только в рамках подхода $\text{GGA}+U$. В рамках простой модели обменных взаимодействий рассчитаны обменные интегралы. В обоих структурных типах MnGa_2O_4 проявляет антиферромагнитное поведение, при этом нормальная структура является более энергетически выгодной. Обратная шпинель становится выгодной только при приложении отрицательного давления. Исследование спектров поглощения нормальной шпинели показывает наличие окна прозрачности на длинах волн выше 450 нм.

DOI: 10.31857/S0044451020030104

1. ВВЕДЕНИЕ

Содержащие марганец оксиды со структурой шпинели привлекают большое внимание как фундаментального, так и прикладного характера в связи с широким спектром их физико-химических свойств [1–4]. Свойства шпинелей могут варьироваться в зависимости как от кристаллической структуры, так и от химического состава. Шпинели могут существовать в двух структурных модификациях: нормальная шпинель и обратная шпинель. Химическая формула нормальной шпинели может быть записана как AB_2O_4 , где А и В — соответственно тетраэдрически и октаэдрически-координированные катионы. Обратная шпинель представляет собой альтернативное расположение катионов, при котором А-катионы и половина В-катионов меняются местами. Обратные шпинели имеют химическую формулу B(AB)O_4 , где А-катионы и половина В-катионов занимают окта-

эдрические позиции, а другая половина катионов В остается на тетраэдрических позициях.

В настоящей работе приводятся результаты исследования *ab initio* магнитных, электронных и оптических свойств оксида MnGa_2O_4 . MnGa_2O_4 имеет структуру кубической шпинели AB_2O_4 , в которой тетраэдрические позиции (А) заняты ионами Mn^{2+} , а октаэдрические позиции (В) заняты ионами Ga^{3+} . Порошковая нейтронография показала, что при низких температурах спиновые моменты на ионах, находящихся на позициях А, антиферромагнитно связаны; температура Нееля антиферромагнитного перехода составляет $T_N = 33$ К [5]. Несмотря на то что содержащие марганец шпинели активно всесторонне изучаются, в литературных источниках имеется мало информации о свойствах шпинели MnGa_2O_4 [5–8]. Теоретические исследования методом *ab initio* свойств объемного MnGa_2O_4 отсутствуют вовсе. Поэтому основной целью настоящей работы является комплексный теоретический анализ структурных, электронных, магнитных и оптических свойств MnGa_2O_4 в нормальной и обратной структурах в рамках подхода *ab initio* и в различных

* E-mail: jvc@iph.krasn.ru

приближениях. Статья построена следующим образом. В разд. 2 мы даем краткое описание деталей расчета. В разд. 3 приводится сравнение магнитных, оптических и электронных свойств нормальной и обратной шпинелей MnGa_2O_4 и в последнем разд. 4 сделаны выводы.

2. МЕТОД РАСЧЕТА

Все расчеты *ab initio*, представленные в статье, выполнены с использованием пакета VASP [9] с псевдопотенциалами, построенными на присоединенных плоских волнах (PAW) [10, 11]. Для атомов Mn, Ga и O были использованы конфигурации валентных электронов соответственно $3d^7 4s^2$, $3d^{10} 4s^2 4p^1$ и $3s^2 3p^4$. Расчеты основаны на теории функционала плотности, где были использованы обменно-корреляционный функционал в параметризации PBE (Perdew–Burke–Ernzerhoff) [12] и приближение обобщенного градиента (general gradient approximation, GGA). На протяжении всех расчетов используется энергия обрезания плоской волны равная 500 эВ. Интегрирование по зоне Бриллюэна выполняется на $8 \times 8 \times 8$ -сетке Монхорста–Пака [13]. Расчеты GGA+ U проводились в приближениях Дударева [14] при $U = 5$ эВ для иона Mn (согласно работе [15]).

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Структуры нормальной и обратной шпинелей MnGa_2O_4 показаны на рис. 1. Во всех расчетах была использована ромбоэдрическая элементарная ячейка, содержащая два иона Mn, четыре иона Ga и восемь ионов кислорода. В структуре нормальной шпинели атомы марганца находятся в тетраэдрическом окружении атомов кислорода, а атомы Ga окружены шестью ионами кислорода, расположенными в вершинах октаэдра. В структуре обратной шпинели атомы марганца расположены в центре октаэдра, образованного атомами кислорода, а атомы Ga находятся в центрах как кислородных тетраэдров, так и кислородных октаэдров. Таким образом, в нормальной и обратной структурах магнитные атомы имеют разное локальное окружение: соответственно тетраэдрическое и октаэдрическое. Геометрия структуры была полностью оптимизирована в рамках подхода GGA. Рассчитанные оптимизированные параметры решетки MnGa_2O_4 в структурах нормальной ($a = 8.51 \text{ \AA}$) и обратной ($a = 8.55 \text{ \AA}$) шпинелей близки к экспериментальному значению

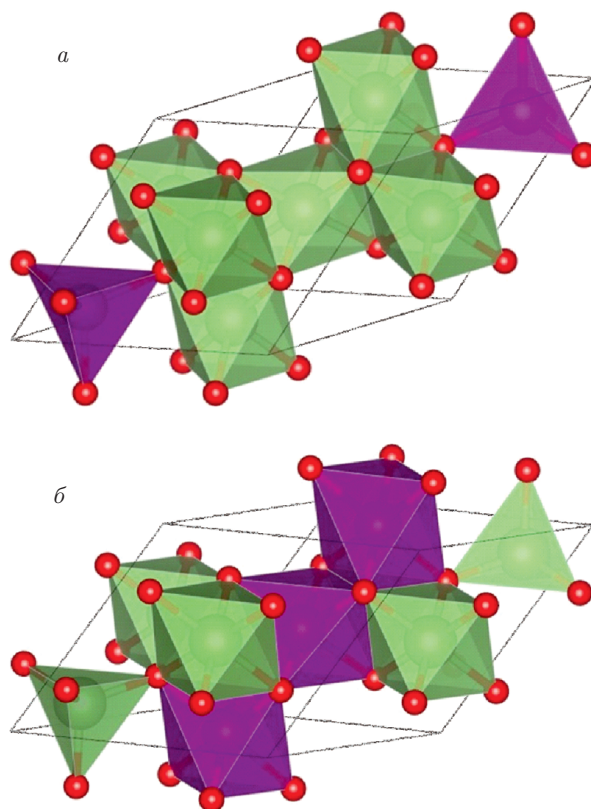


Рис. 1. (В цвете онлайн) Элементарная ячейка нормальной (а) и обратной (б) шпинелей MnGa_2O_4 . Локальное окружение ионов Mn показано фиолетовым цветом, локальное окружение ионов Ga — зеленым

Таблица. Полные энергии для ферромагнитного (ФМ) и антиферромагнитного (АФМ) упорядочения магнитных моментов

Магнитное упорядочение	E , эВ	
	Нормальная шпинель	Обратная шпинель
ФМ	−94.48	−93.51
АФМ	−94.56	−93.66

параметра решетки $a = 8.43 \text{ \AA}$ [16]. Мы также оценили длину связи Mn–O между ионами, которая составляет $d_{\text{Mn-O}} = 2.03 \text{ \AA}$ и $d_{\text{Mn-O}} = 2.11 \text{ \AA}$ соответственно для нормальной и обратной шпинелей. Как видно, расстояния внутри октаэдра MnO_6 больше, чем в тетраэдре MnO_4 .

В качестве начального шага мы рассчитали энергию основного магнитного состояния MnGa_2O_4 для обеих структур. Как видно из таблицы, для обеих

типов структур антиферромагнитное состояние является более энергетически выгодным, чем ферромагнитное. Кроме того, мы получили, что шпинель $MnGa_2O_4$ в структуре обратной шпинели менее выгодна по энергии, чем в структуре нормальной шпинели. В основном магнитном состоянии магнитные моменты на ионах Mn антиферромагнитно упорядочены и имеют абсолютное значение $\mu = 4.35\mu_B$ ($\mu = 4.58\mu_B(GGA + U)$), где μ_B — магнетон Бора.

В нормальной шпинели $MnGa_2O_4$ косвенный обмен между тетраэдрическими координированными ионами Mn^{2+} осуществляется посредством промежуточных В-катионов галлия. И наоборот, в обратной шпинели $MnGa_2O_4$ косвенный обмен октаэдрических ионов Mn^{2+} осуществляется через промежуточные А- и В-катионы галлия. Для оценки косвенных обменных взаимодействий в кристалле $MnGa_2O_4$ использовалась простая модель косвенного взаимодействия [17], основанная на теории косвенного обменного взаимодействия Андерсона [18] и Завадского [19]. В рамках модели косвенного взаимодействия структура кристалла характеризуется следующими интегралами косвенного обмена с учетом заполнения отдельных катионных орбиталей и симметрий решетки косвенных взаимодействий J_{ij} , где i и j — число неэквивалентных кристаллографических позиций для магнитных ионов:

$$J_{AA} = -\frac{2}{25} \alpha(U + V), \quad \alpha = \frac{432}{7} \alpha^2 \left(\frac{8}{9} b^2 + c^2 \right),$$

$$V = \sum_i n_{Bi} U_{Bi}, \quad J_{BB} = -\frac{4}{75} c(8b + 3c) U,$$

где $U(Mn^{2+}) = 7$ эВ — энергия возбуждения катион-лиганда, a , b и c — параметры переноса электрона, представляющие собой квадраты коэффициентов смешения лиганд-катионов А и В соответственно для σ - и π -связей (значения этих параметров $a = 0.08$, $b = 0.02$ и $c = 0.01$), n_{Bi} и U_{Bi} — концентрации и энергия возбуждения промежуточных В-катионов [17–19]. Рассчитанные обменные интегралы равны $J_{Mn-Mn} = -0.53$ мэВ (6.15 К) и $J_{Mn-Mn} = -0.71$ мэВ (8.24 К) соответственно для нормальной и обратной шпинелей. Видно, что интегралы косвенного обменного взаимодействия в обеих структурах являются антиферромагнитными в соответствии с результатами наших расчетов *ab initio* и экспериментальными данными [5]. Также отметим, что оба обменных интеграла Mn–Mn являются малыми, что обеспечивает экспериментально наблюдаемую низкую температуру Нееля.

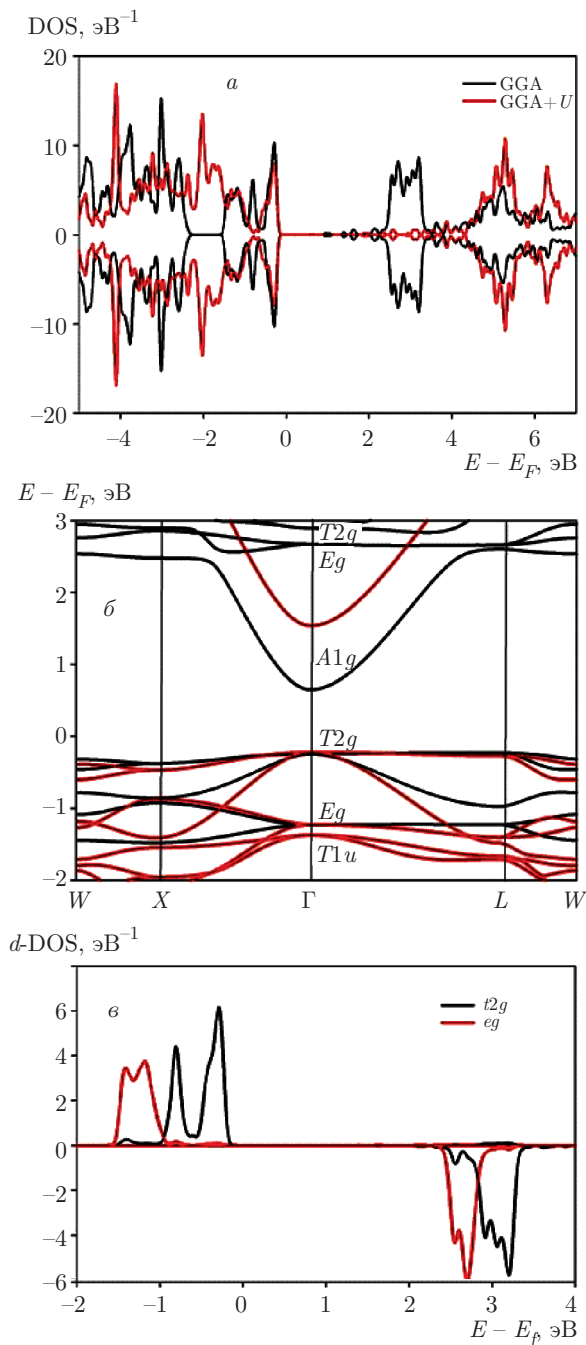


Рис. 2. (В цвете онлайн) Структура нормальной шпинели. *а*) Полные плотности электронных состояний (DOS) для $MnGa_2O_4$ в приближениях GGA (черная линия) и GGA+U (красная линия); отрицательные значения DOS соответствуют состояниям со спином вниз. *б*) Зонная структура $MnGa_2O_4$, полученная в приближениях GGA (черная линия) и GGA + U (красная линия). *в*) Парциальные плотности электронных d -состояний (d -DOS) для ионов Mn^{2+} в $MnGa_2O_4$. t_{2g} -состояния — черные линии; e_g -состояния — красная линия. Нуль на оси энергии соответствует энергии Ферми

Рассчитанные полные и парциальные плотности электронных состояний и зонная структура MnGa_2O_4 в структуре нормальной шпинели в рамках приближений GGA и GGA + U показаны на рис. 2. Зоны были классифицированы в соответствии с их симметрией в Γ -точке зоны Бриллюэна. Максимумы валентной зоны и минимумы зоны проводимости расположены в Γ -точке зоны Бриллюэна. Ближайшая к энергии Ферми заполненная зона ($T2g$, рис. 2б) образована $t2g$ -состояниями ионов Mn с небольшой примесью p -состояний атомов O в граничных точках зоны Бриллюэна. Первая пустая зона ($A1g$) образована s -состояниями атомов Ga^{3+} . Как можно видеть, нормальная шпинель MnGa_2O_4 имеет энергетическую щель около 0.7 эВ, в то время как GGA + U увеличивает щель до 1.7 эВ. В большей части зоны Бриллюэна ширина щели составляет около 2.5 эВ, однако в окрестности точки Γ щель сужается до 0.7 эВ из-за дисперсионных особенностей широкой s -зоны проводимости. Следует отметить, что пустые d -состояния находятся на расстоянии 2 эВ от энергии Ферми (рис. 2в). Валентные и пустые $t2g$ - и eg -состояния находятся соответственно в диапазонах $[-1.5 \text{ эВ}, 0 \text{ эВ}]$ и $[2.0 \text{ эВ}, 3.5 \text{ эВ}]$ вблизи энергии Ферми. При этом состояния со спином вверх полностью заполнены d -электронами, тогда как все состояния со спином вниз являются пустыми, т. е. ион марганца находится в состоянии с высоким спином. Следует отметить, что потенциал U Хаббарда оказывает наибольшее влияние на зоны проводимости, которые испытывают сильный сдвиг от энергии Ферми. В то же время делокализованные в широком энергетическом диапазоне ($[-5; -2] \text{ эВ}$) p -состояния иона кислорода также сдвигаются в сторону энергии Ферми. Интересно, что потенциал U Хаббарда сильнее влияет на делокализованные электронные состояния. Это может указывать на отсутствие сильных электронных корреляций в этом соединении [20].

Что касается обратной шпинели, то небольшая запрещенная зона появляется только при расчете в рамках подхода GGA + U (рис. 3а,б). Как видно на рис. 3б, в отличие от зонной структуры нормальной шпинели, в обратной шпинели широкая s -зона ($A1g$) опускается ниже энергии Ферми, что приводит к закрытию энергетической щели. Таким образом, именно s -электроны Ga приводят к появлению металлического поведения в обратной шпинели MnGa_2O_4 . При этом d -состояния иона Mn находятся в том же диапазоне энергий, что и для нормальной структуры, а ион марганца также находится в высокоспиновом состоянии. Однако октаэдрическое окружение

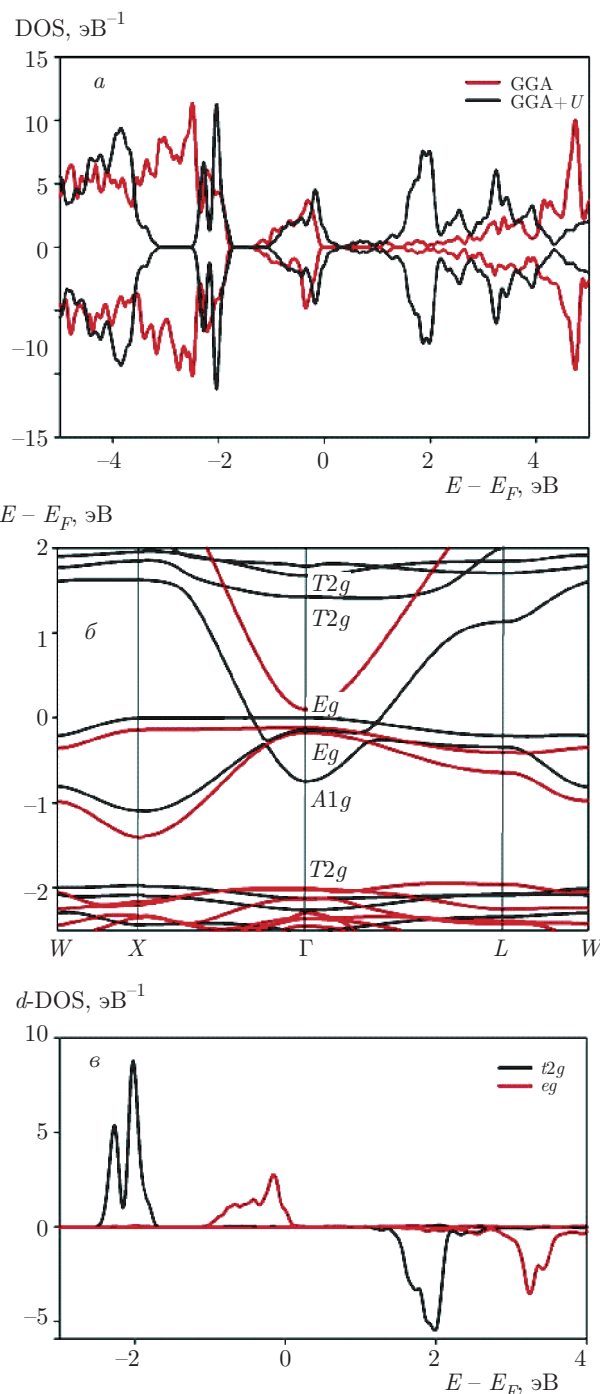


Рис. 3. (В цвете онлайн) То же, что на рис. 2, но для структуры обратной шпинели

ионов Mn приводит к тому, что $t2g$ - и eg -состояния меняются местами по сравнению с плотностью электронных состояний в нормальной шпинели (рис. 3в). Следует отметить, что большее расстояние между атомами в обратной шпинели, упомянутое выше, может привести к более выраженной делокализации

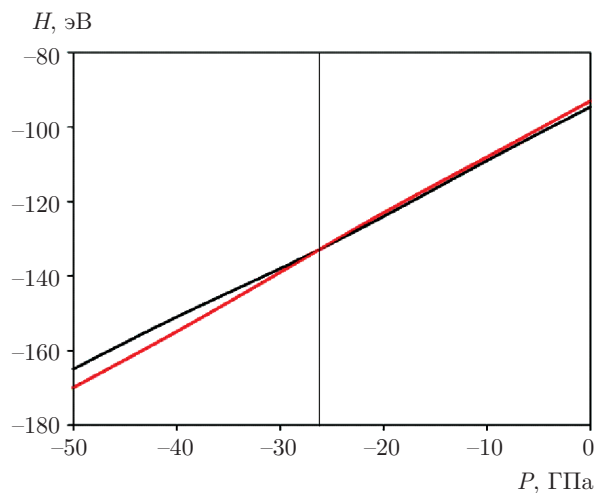


Рис. 4. (В цвете онлайн) Спектры оптического поглощения MnGa_2O_4 в нормальной (черная линия) и обратной (красная линия) структурах шпинели

электронов и, следовательно, к более сильной тенденции к образованию металлического поведения в обратной шпинели. Влияние потенциала U Хаббарда подобно таковому в нормальной шпинели: широкая s -зона сдвигается от энергии Ферми, тем самым открывая щель. При этом потенциал U Хаббарда оказывает большее влияние на зоны проводимости, чем на валентные.

Как было упомянуто выше, обратная шпинель является менее выгодной по энергии, чем нормальная шпинель при нулевых давлении и температуре. Однако приложенное давление может привести к условиям, благоприятствующим формированию структуры обратной шпинели во время роста. Чтобы изучить эту возможность, мы рассчитали изменение энтальпии нормальных и обратных шпинелей при отрицательном давлении (расширение/увеличение объема). Как видно на рис. 4, при низком давлении нормальная шпинель еще оказывается более выгодной по энергии. Однако увеличение отрицательного давления приводит к появлению перехода между двумя структурами при $P = -27$ ГПа. Дальнейшее повышение давления стабилизирует структуру обратной шпинели вместо структуры нормальной шпинели. Таким образом, мы прогнозируем, что при $P > -27$ ГПа обратная структура станет более выгодной по энергии.

На рис. 5 сравниваются зависимости коэффициента поглощения нормальной и обратной шпинелей MnGa_2O_4 от длины волны. Как видно, оба спектра поглощения имеют одинаковую форму и поведение. Оба коэффициента поглощения имеют большой пик

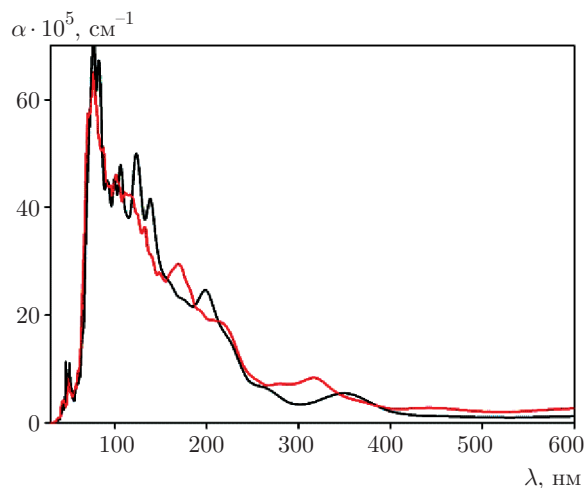


Рис. 5. Зависимости энтальпии от гидростатического давления для нормальной (черная линия) и обратной (красная линия) шпинелей

в диапазоне [50, 300] нм. Анализ электронной структуры показывает, что основной вклад в формирование пика поглощения вносят электронные переходы из заполненных d -зон Mn, находящихся в области низких энергий, в пустые $d(\text{Mn})$ - и $s(\text{Ga})$ -зоны (см. рис. 2б, 3б). Небольшой пик при 320–350 нм также обусловлен переходом между d -состояниями иона Mn^{2+} . Видно, что в нормальной шпинели имеется окно прозрачности при $\lambda > 400$ нм, связанное с наличием запрещенной зоны. Однако в обратной шпинели коэффициент поглощения, хотя и имеет значительно меньшую величину в том же диапазоне, остается ненулевым из-за металлической природы обратной шпинели.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Мы провели расчет магнитных, электронных и оптических свойств антиферромагнитной шпинели MnGa_2O_4 в двух структурных типах: нормальная шпинель и обратная шпинель. В обеих структурах соединение является антиферромагнитным с магнитными моментами на ионах Mn $\mu = 4.35\mu_B$. Рассчитанные обменные интегралы малы, что объясняет экспериментальную низкую температуру Нееля. Обратная шпинель менее выгодна по энергии, чем нормальная. Однако приложенное отрицательное давление приводит к энергетической выгоде обратной шпинели по сравнению с нормальной.

Расчет MnGa_2O_4 в структуре нормальной шпинели показывает наличие запрещенной зоны шириной около 0.7 эВ. В структуре обратной шпинели

небольшая энергетическая щель появляется только тогда, когда учитывается потенциал U Хаббарда. Валентные зоны вблизи уровня Ферми образованы $t2g$ -электронами и eg -электронами Mn соответственно для нормальной и обратной структур шпинели. Зона проводимости вблизи энергии Ферми образована пустыми s -состояниями Ga.

Сравнение оптических спектров обеих структур, полученных в расчетах *ab initio*, показывает, что в целом их форма и поведение схожи. Нормальная шпинель $MnGa_2O_4$ имеет большой пик поглощения в диапазоне [50–300] нм и широкое окно прозрачности при $\lambda > 450$ нм. Основной вклад в поглощение в основном дают переходы $d-s$ и $d-d$.

Финансирование. Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, Правительства Красноярского края, Красноярского краевого фонда науки в рамках научного проекта № 18-42-243019 «Первопринципные исследования поляризационных, магнитных, электронных и магнитоэлектрических свойств функциональных соединений со структурой шпинели, содержащих $3d$ - и $4f$ -ионы». Работа проведена с использованием оборудования центра коллективного пользования «Комплекс моделирования и обработки данных исследовательских установок мега-класса» НИЦ «Курчатовский институт» (<http://ckp.urcki.ru>).

ЛИТЕРАТУРА

1. N. Tristan, J. Hemberger, A. Krimmel, H. A. Krug von Nidda, V. Tsurkan, and A. Loidl, *Phys. Rev. B* **72**, 174404 (2005).
2. S.-H. Lee, H. Takagi, D. Louca, M. Matsuda, S. Ji, H. Ueda, Y. Ueda, T. Katsufuji, J.-H. Chung, S. Park, S.-W. Cheong, and C. Broholm, *J. Phys. Soc. Jpn.* **79**, 0110041 (2010).
3. M. F. Bekheet, G. Miehe, C. Fasel, A. Gurlo, and R. Riedel, *Dalton Trans.* **41**, 3374 (2012).
4. M. F. Bekheet, L. Dubrovinsky, and A. Gurlo, *J. Sol. St. Chem.* **230**, 301 (2015).
5. B. Boucher, A. G. Herpin, and A. Oles, *J. Appl. Phys.* **37**, 960 (1966).
6. P. G. Casado and I. Rasines, *Z. Krist.* **160**, 33 (1982).
7. Jin Young Lee, Dae Sung Kim, Chan Woong Na, and Jeunghye Park, *J. Phys. Chem. C* **111**, 12207 (2007).
8. O. S. Venediktova, O. A. Bulavchenko, T. N. Afonassenko, P. G. Tsyru'nikov, Z. S. Vinokurov, Yu. A. Chesalov, and S. V. Tsybul'ya, *J. Alloys Comp.* **725**, 496 (2017).
9. G. Kresse and J. Furthmüller, *Phys. Rev. B* **54**, 11169 (1996).
10. P. E. Blochl, *Phys. Rev. B* **50**, 17953 (1994).
11. G. Kresse and D. Joubert, *Phys. Rev. B* **59**, 1758 (1999).
12. J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
13. H. J. Monkhorst and J. D. Pack, *Phys. Rev. B* **13**, 5188 (1976).
14. S. L. Dudarev, G. A. Botton, S. Y. Savrasov, C. J. Humphreys, and A. P. Sutton, *Phys. Rev. B* **57**, 1505 (1998).
15. E. Şaştoğlu, C. Friedrich, and S. Blügel, *Phys. Rev. B* **83**, 121101(R) (2011).
16. M. Lensen and A. Michel, *C. R. (Paris)* **246**, 2766 (1958).
17. О. А. Баюков, А. Ф. Савицкий, *ФТТ* **36**, 1923 (1994).
18. P. W. Anderson, *Phys. Rev.* **115**, 2 (1959).
19. G. A. Sawatzky, W. Geertsma, and C. Haas, *J. Magn. Magn. Mater.* **3**, 37 (1976).
20. I. Sandalov, N. Zamkova, V. Zhandun, I. Tarasov, S. Varnakov, I. Yakovlev, L. Solovyov, and S. Ovchinnikov, *Phys. Rev. B* **92**, 205129 (2015).