

Зонная структура, магнитные и упругие свойства перовскитов SrFeO_3 и LaFeO_3

© И.Р. Шейн, К.И. Шейн, В.Л. Кожевников, А.Л. Ивановский

Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук,
620219 Екатеринбург, Россия

E-mail: shein@ihim.uran.ru

(Поступила в Редакцию 25 ноября 2004 г.)

Методом *ab initio* псевдопотенциалов (пакет VASP) с учетом одноузельных кулоновских корреляций (формализм LSDA + U) исследованы зонная структура, магнитные и упругие характеристики перовскитов SrFeO_3 и LaFeO_3 с коллинеарными спиновыми конфигурациями: ферромагнитной и антиферромагнитной (типы *A*, *C* и *G*). В интервале давлений 0–50 ГПа основными являются состояния ферромагнитного металла для SrFeO_3 и антиферромагнитного изолятора *G*-типа для LaFeO_3 .

Работа выполнена при финансовой поддержке программы РАН „Водородная энергетика и топливные элементы“.

1. Введение

После открытия „колоссального“ магнетосопротивления в манганатах [1] эффекты спинового и зарядового упорядочения, а также их роль в формировании зонной структуры и физических свойств сложных оксидов переходных металлов (систем с сильными кулоновскими корреляциями) привлекают повышенное внимание. К данному классу систем относятся перовскитоподобные ферриты $M\text{FeO}_3$, ряд которых обладает смешанным электронным типом проводимости и перспективен в качестве катодных и мембранных материалов (см. обзор [2]).

Как известно, $M\text{FeO}_3$ -фазы в зависимости от типа *M*-подрешетки проявляют различные свойства: LaFeO_3 — антиферромагнитный (АФМ) изолятор [3], SrFeO_3 — металл [4]. CaFeO_3 является системой с зарядовым упорядочением ($\text{Fe}^{\text{IV}} \rightarrow \text{Fe}^{\text{IV}+x} + \text{Fe}^{\text{IV}-x}$) [5]. Важно отметить, что тип спинового и зарядового состояний для конкретных фаз может принципиально меняться в зависимости от многих факторов: стехиометрии (наличия кислородных вакансий), температуры, внешнего давления. Так, в области стехиометрии SrFeO_x ($2.5 \leq x \leq 3.0$) реализуются различные состояния зарядового и спинового упорядочения или комбинированный случай зарядового и спинового упорядочения [6]. Барическая обработка CaFeO_3 приводит к подавлению зарядового упорядочения (при $P > 20$ ГПа) и существенно меняет температуру перехода из АФМ-фазы в состояние спинового стекла [7], а для SrFeO_3 способствует фазовому переходу АФМ \rightarrow ферромагнитное (ФМ) состояние [8,9].

В настоящее время зонная структура SrFeO_3 и LaFeO_3 исследована в ряде работ. В рамках теории функционала локальной спиновой плотности (LSDA) методами линейных muffin-tin орбиталей — сильной связи (ТВ LMTO–ASA) [10] и присоединенных сферических волн (ASW) [11,12] — для SrFeO_3 исследовались энергетические зоны и межатомные взаимодействия. Зонная структура ФМ- и АФМ-фаз LaFeO_3 изучалась в прибли-

жении LSDA (методы ТВ LMTO–ASA [13], LAPW [3]), а также FLMT0–GGA [14]. Обнаружено, что при LSDA-расчетах происходит систематическое занижение величины запрещенной щели (ЗЩ) и атомных магнитных моментов (ММ) феррита. Так, согласно [3], значения ЗЩ и ММ (Fe) LaFeO_3 равны 0.2 eV и $3.7 \mu_B$, тогда как экспериментальные величины составляют ~ 2.1 eV (оптические измерения [15]) и $4.6 \pm 0.2 \mu_B$ [16]. Учет одноузельных корреляций (расчеты по модели LSDA + U методом LMTO–ASA) показал [17], что с ростом кулоновского параметра U (от 0.5 до 10 при фиксированном обменном параметре J) ЗЩ LaFeO_3 увеличивается до 3.4 eV, а ММ (Fe) — до $4.4 \mu_B$. Влияние корреляционной поправки на параметры зонной структуры SrFeO_3 не рассматривалось.

В настоящей работе схема LSDA + U использована для сравнительного анализа зонной структуры и межатомных взаимодействий перовскитов SrFeO_3 и LaFeO_3 с различными типами коллинеарного магнитного упорядочения: ФМ и АФМ (*A*-, *C*- и *G*-типы). Кроме того, учитывая перспективы применения фаз на основе ферритов в качестве катодных материалов, мы впервые выполнили расчеты их упругих параметров: объемных модулей B_0 и их первых производных B'_0 , а также рассмотрели изменение энергетических и магнитных параметров этих фаз в условиях всестороннего сжатия.

2. Модели и детали расчета

Сравнительный анализ зонной структуры перовскитоподобных фаз SrFeO_3 и LaFeO_3 проведен для кубической структуры (пространственная группа *Pm3m*) со следующими позициями атомов (в ячейке): O — $3d(0, 0, 1/2)$, (Sr/La) — $1b(1/2, 1/2, 1/2)$, Fe — $1a(0, 0, 0)$. Координационными полиэдрами (КП) атомов кислорода и Fe являются октаэдры $[\text{Fe}_2(\text{Sr}, \text{La})_4]$ и $[\text{O}_6]$ соответственно; КП Sr или La — кубооктаэдры $[\text{O}_{12}]$.

Расчетные (метод LSDA + *U*, для ФМ- и АФМ- (типы магнитного порядка *A*, *C*, *G*) фаз) и экспериментальные характеристики перовскитоподобных оксидов SrFeO₃ и LaFeO₃: разности между минимальной энергией для каждой из рассмотренных магнитных фаз и энергией стабильной фазы ΔE_{tot} (eV/cell), равновесные параметры решеток a_0 (nm), модули всестороннего сжатия B_0 (GPa) и их первые производные B' , плотность состояний на уровне Ферми $N(E_F)$ (state/eV-cell) или ширина запрещенной щели (eV), магнитные моменты атомов (μ_B)

Параметр	LaFeO ₃			SrFeO ₃				
	Эксперимент	ФМ	АФМ(<i>G</i>)	Эксперимент	ФМ	АФМ(<i>A</i>)	АФМ(<i>C</i>)	АФМ(<i>G</i>)
ΔE_{tot}	—	0.318	0.000	—	0.000	0.072	0.146	0.262
a_0	0.3926 [16]	0.3852	0.3841	0.3850 [4]	0.3790	0.3789	0.3793	0.3801
B_0	—	197.9	198.4	—	171.3	162.0	159.0	147.5
B'	—	5.40	5.40	—	5.40	5.42	5.42	5.40
$N(E_F)/3\text{Ц}$	2.1 [16]	2.78	2.52	—	0.84	0.76	0.83	0.64
ММ (Fe)	4.6 ± 0.2 [16]	4.23	4.06	3.1 ± 0.1 [4]	3.70	3.72	3.73	3.64
ММ (O)	—	0.21	0.00	0.1–0.3 [26,27]	0.08	0.06	0.00	0.00
ММ (Sr, La)	—	0.00	0.00	—	0.01	0.02	0.00	0.00

Межатомные расстояния связаны с параметром ячейки a как Fe–O = $a/2$, O–O = (Sr, La)–O = ($a/\sqrt{2}$), Fe–(Sr, La) = $a\sqrt{3}/2$. Число формульных единиц в элементарной ячейке $Z = 1$.

Рассмотрено четыре типа коллинеарных магнитных состояний ферритов: ферромагнитное и три типа АФМ-конфигураций, где последние соответствуют ФМ-упорядочению спинов в плоскостях и АФМ-упорядочению между соседними плоскостями атомов Fe: тип *A* — вдоль оси z ($\langle 001 \rangle$), тип *C* — вдоль диагонали основания куба ($\langle 110 \rangle$), тип *G* — вдоль диагонали куба ($\langle 111 \rangle$) (рис. 1). При описании всех типов магнитного упорядочения использовались расчетные суперъединицы, состоящие из восьми элементарных ячеек ($Z = 8$).

Расчеты зонной структуры SrFeO₃ и LaFeO₃ проведены методом *ab initio* псевдопотенциалов (пакет VASP) [18–20], обменно-корреляционная энергия учитывалась по схеме [21]. *Ab initio* псевдопотенциалы генерировались с использованием метода PAW [22]. Для учета одноузельных кулоновских корреляций по схеме LSDA + *U* было использовано представление Дударева и др. [23], где кулоновский (U) и обменный (J) параметры представлены эффективным параметром $U_{\text{eff}} = U - J$.

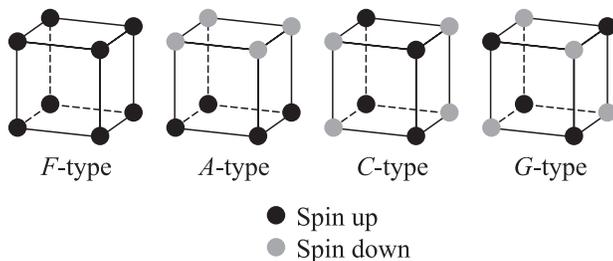


Рис. 1. Типы коллинеарных спиновых упорядочений (в подрешетке железа) для SrFeO₃ и LaFeO₃: ферромагнитное (*F*) и антиферромагнитные (типы *A*, *C*, *G*).

Для обеих фаз взяты значения параметров Fe [17]: $U = 6.0$ eV и $J = 0.6$ eV ($U_{\text{eff}} = 5.4$ eV). При обсуждении магнитных эффектов в качестве исходных использованы результаты LSDA-расчетов парамагнитных фаз (La, Sr)FeO₃ ($U = J = 0$).

При построении плотностей электронных состояний интегрирование по зоне Бриллюэна проведено методом тетраэдров. Критерий сходимости для полной энергии систем составлял 0.0001 eV. Эффект барической обработки (в интервале 0–50 GPa) моделировался изотропным сжатием ячейки. Для определения модулей всестороннего сжатия B_0 и их первых производных от давления B' вычислялись полные энергии кристаллов как функции объема ячейки с использованием уравнения Бирча [24].

Для равновесных состояний фаз получены полные и парциальные плотности состояний; для анализа эффектов межатомных взаимодействий построены карты зарядовой плотности (ρ) и разностные карты спиновых плотностей ($\Delta\rho = \rho\uparrow - \rho\downarrow$).

3. Обсуждение результатов

На первом этапе минимизацией полной энергии систем E_{tot} (рис. 2) определены равновесные состояния для всех рассмотренных магнитных фаз SrFeO₃ и LaFeO₃. Для SrFeO₃ равновесные параметры решеток a_0 магнитных фаз близки, для наиболее стабильной ФМ-фазы $a_0 = 0.3790$ nm, что разумно согласуется с экспериментом (0.3851–0.3852 nm [25,26]): различия между рассчитанными и измеренными [25,26] величинами a_0 не превышают 1.6% (см. таблицу). В зависимости от типа магнитного порядка параметр a_0 меняется не более чем на 0.3%. Согласно недавним измерениям [27], параметры решетки отожженного монокристалла состава SrFeO_{2.96} равны $a = 0.3864$ nm, $b = 0.3865$ nm и $c = 0.3868$ nm.

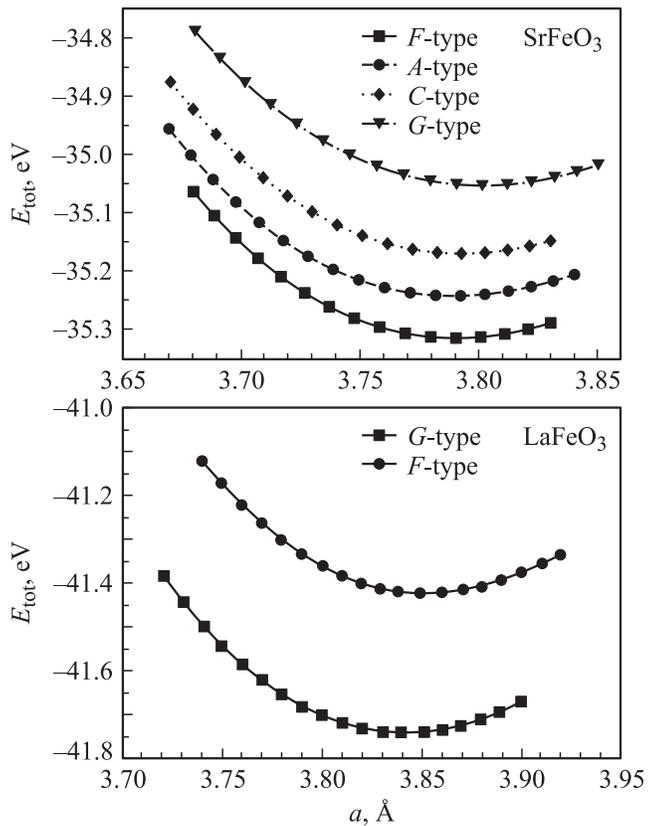


Рис. 2. Зависимость E_{tot} от параметра ячейки магнитных фаз SrFeO_3 и LaFeO_3 .

Для модельной кубической фазы LaFeO_3 параметр a_0 составляет 0.3841–0.3852 nm, что удовлетворительно согласуется с данными по нейтронной дифракции для структуры кубического перовскита (пространственная группа $Pm\bar{3}m$): $a_0 = 0.3926$ nm [16], а также с межатомными расстояниями в синтезируемых образцах LaFeO_3 орторомбической (пространственная группа $Pbnm$) перовскитоподобной структуры [28].

Из данных рис. 1 и таблицы следует, что среди коллинеарных магнитных фаз SrFeO_3 более устойчивой является ФМ-фаза, остальные располагаются (в порядке убывания их стабильности) в ряд ФМ \rightarrow АФМ(А) \rightarrow АФМ(С) \rightarrow АФМ(Г).

Согласно данным нейтронной дифракции [4], SrFeO_3 ниже $T_N = 134$ K является неколлинеарным антиферромагнетиком со спиральной структурой, что свидетельствует о конкуренции ФМ- и АФМ-взаимодействий между атомами Fe в модели Гейзенберга. В то же время малые волновой вектор спиральной структуры ($Q = 0.135a^*$ вдоль направления $\langle 111 \rangle$) и угол поворота соседних спинов ($\sim 40^\circ$), а также экспериментальные оценки параметров обменных взаимодействий между ближайшими ($J_1 = 1.2$ meV) и более удаленными атомами Fe ($J_2 = -0.2$ meV и $J_4 = -0.3$ meV [4,29,30]) указывают на то, что ФМ-взаимодействия в SrFeO_3 существенно сильнее, чем АФМ. Это согласуется с нашими данны-

ми о максимальной стабильности (среди коллинеарных магнитных фаз SrFeO_3) ФМ-состояния. Кроме того, стабилизацию ФМ-фазы SrFeO_3 наблюдали при незначительном допировании кобальтом [31]. При высоких давлениях (~ 70 GPa), согласно ^{57}Fe мессбауэровским спектрам, SrFeO_3 переходит ФМ-состояние [8,9]. Эффект связывают с уменьшением расстояний Fe–Fe и ростом

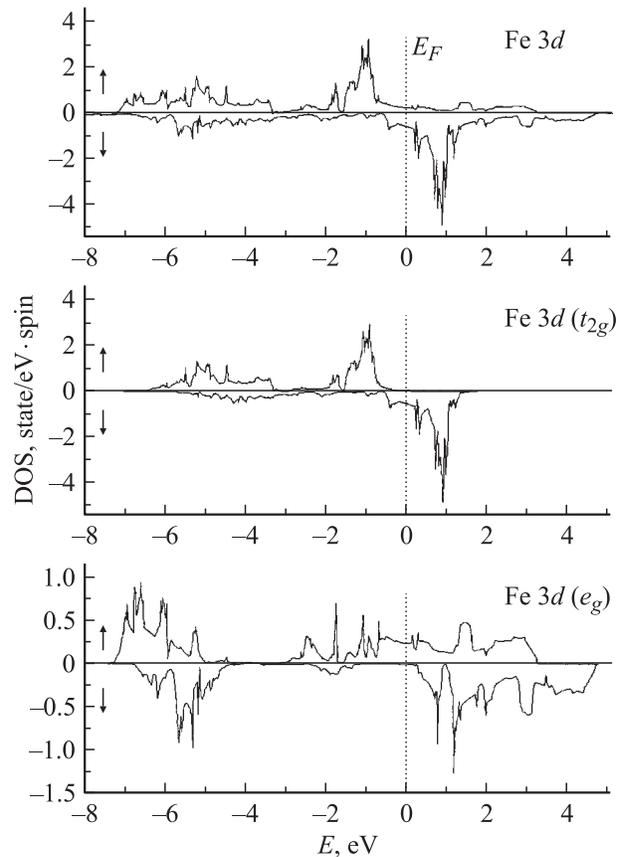


Рис. 3. Спиновые плотности Fe3d-состояний и их разложение на t_{2g} и e_g -компоненты для ФМ SrFeO_3 .

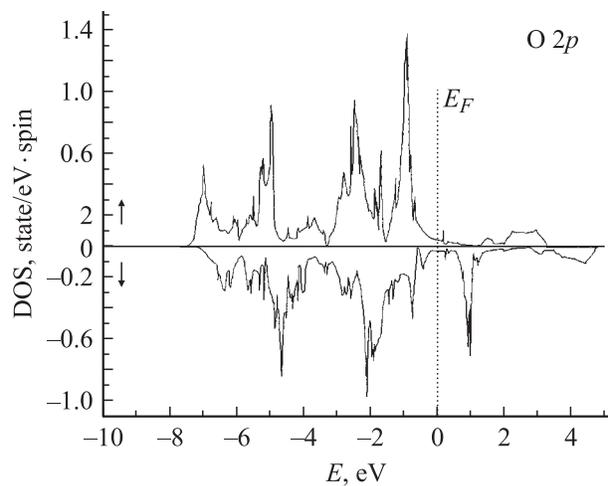


Рис. 4. Спиновые плотности O2p-состояний ФМ SrFeO_3 .

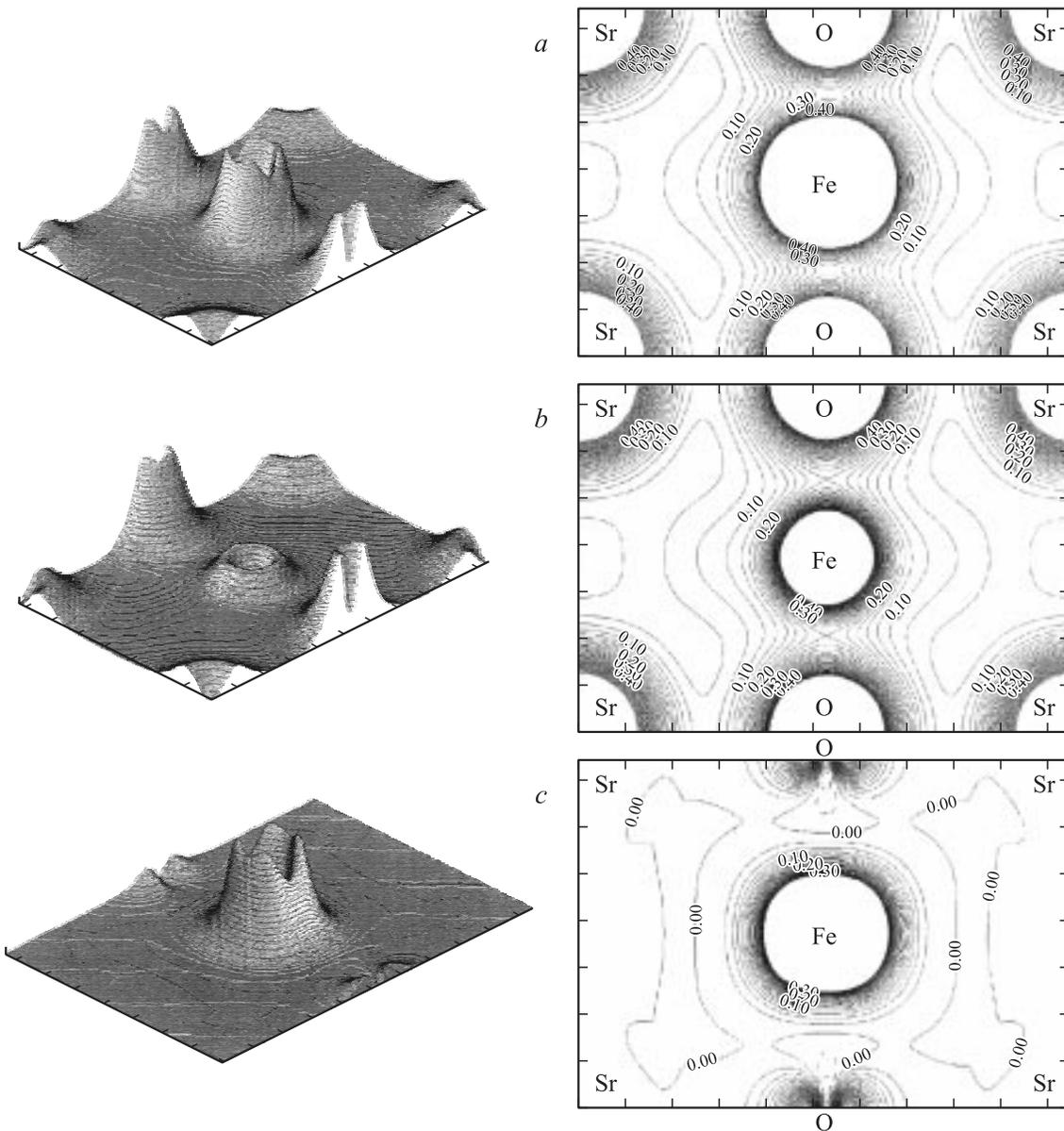


Рис. 5. Пространственные конфигурации и распределения в плоскости [110] спиновых плотностей в ФМ SrFeO₃. *a* — состояния со спином вверх ($\rho\uparrow$), *b* — состояния со спином вниз ($\rho\downarrow$), *c* — разностная плотность спиновых состояний ($\Delta\rho = \rho\uparrow - \rho\downarrow$).

ширины *d*-зоны железа. Как следует из рис. 2, при всех параметрах решетки ФМ-фаза остается более устойчивой, что позволяет качественно объяснить результаты экспериментов [8,9].

Принципиально иная ситуация характерна для LaFeO₃ (рис. 2). Расчеты (в согласии с экспериментами [3]) свидетельствуют о том, что для этой фазы наиболее устойчива АФМ-конфигурация (*G*-тип), причем ΔE_{tot} ФМ- и АФМ-фаз (0.318 eV/cell) гораздо больше, чем для SrFeO₃.

Проведенные расчеты упругих модулей магнитных фаз SrFeO₃ и LaFeO₃ показывают (см. таблицу), что B_0 для *G*-АФМ-фазы LaFeO₃ больше, чем B_0 для ФМ-фазы SrFeO₃. В зависимости от типа магнитного порядка

изменения упругих модулей ($B_0(\text{ФМ})/B_0(\text{G-АФМ})$) для металлоподобного SrFeO₃ оказываются гораздо существеннее (~16%), чем для изолятора LaFeO₃ (не более 1%).

Рассмотрим особенности зонной структуры для ФМ SrFeO₃ и АФМ LaFeO₃. Общий спектр ФМ SrFeO₃ включает низкоэнергетические полосы квазиостовных O2*s*- и Sr4*p*-состояний. Спиновые расщепления O2*s*-полосы малы (~0.4 eV), а для Sr4*p*-состояний практически отсутствуют (ММ стронция ~0.01 мВ). Наиболее существен эффект спиновой поляризации для Fe3*d*-зон, в результате *d*_↑-зона понижает, а *d*_↓-зона повышает свою энергию. Разделение Fed-состояний (по пространственной и спиновой симметрии) на четыре группы (*t*_{2g}↓, ↑ и

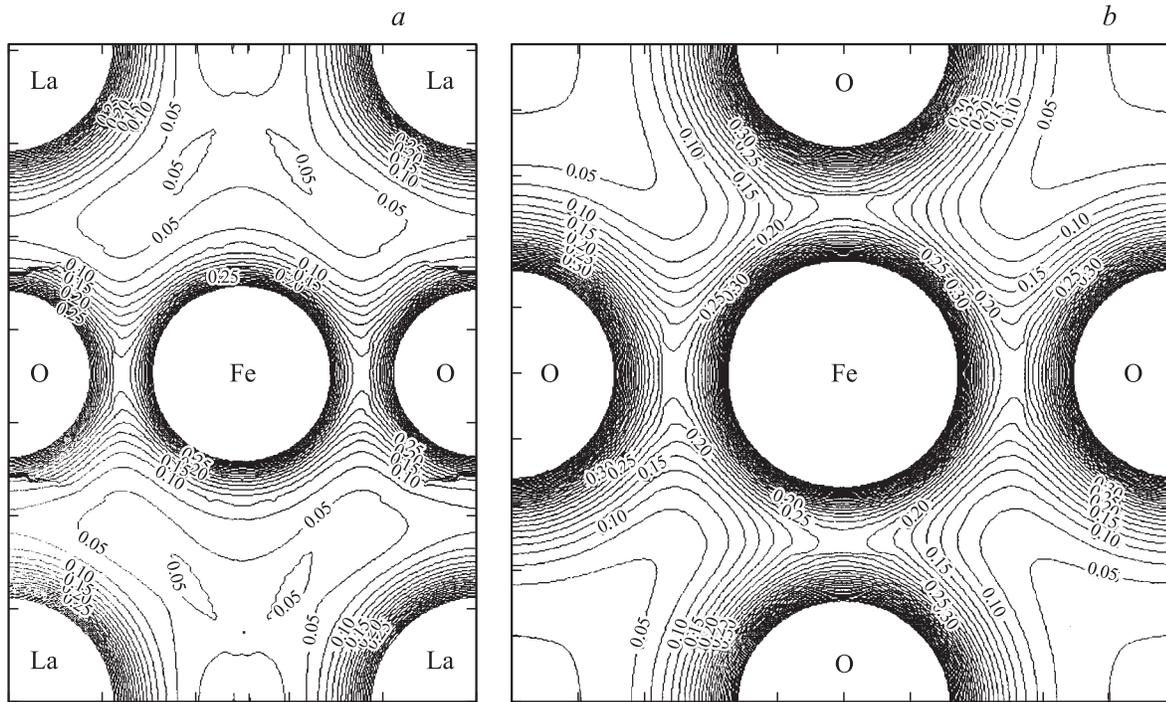


Рис. 6. Карты зарядовой плотности LaFeO_3 в плоскостях $[110]$ (a) и $[1/2, 0, 0]$ (b). Интервалы между соседними контурами $\rho = 0.025 \text{ e}/\text{Å}^3$.

$e_g \uparrow, \downarrow$) приводит к различной степени их гибридизации с соответствующими $2p$ -состояниями кислорода в интервале от -7.2 eV до E_F (рис. 3, 4). Эффекты поляризации состояний с противоположной спиновой ориентацией для разных атомов становятся особенно наглядными при сравнении карт спиновых плотностей $\rho \uparrow, \downarrow$ и разностной карты спиновых плотностей $\Delta\rho$ (рис. 5). Видно, что поляризация состояний кислорода незначительна. ММ атомов кислорода ($\sim 0.2 \mu_B$) индуцированы состояниями Fe за счет перекрывания валентных оболочек железо-кислород. Важно подчеркнуть, что занятые d -состояния с противоположной спиновой ориентацией участвуют в организации межатомных взаимодействий в SrFeO_3 различным образом. Как видно из рис. 5, контуры положительных значений $\Delta\rho$ атома железа заметно деформированы, что указывает на доминирование высокспиновых $t_{2g} \uparrow$ -состояний в формировании „боковых“ π -связей Fe–O. Наоборот, заметный вклад в σ -связи со стороны кислорода вносят низкспиновые состояния.

Уровень Ферми E_F ФМ SrFeO_3 расположен в области $t_{2g} \downarrow$ - и $e_g \uparrow$ -зон, тогда как вклады $t_{2g} \uparrow$ -, $e_g \downarrow$ -зон пренебрежимо малы (рис. 3).

Для LaFeO_3 $t_{2g} \uparrow$ - и $e_g \uparrow$ -зоны располагаются вблизи нижнего края занятой полосы $O2p$ -состояний (σ -зона). В свою очередь нижний край зоны проводимости составлен вкладами преимущественно $t_{2g} \downarrow$ -состояний, тогда как $e_g \downarrow$ -состояния расположены на $\sim 0.8 \text{ eV}$ выше и примешиваются к общей полосе свободных антисвязи-

вающих состояний $O2p$ – $\text{Fe}3d$ – $\text{La}5d$ (σ^* -зона). Как и в феррите стронция, в LaFeO_3 происходит гибридизация состояний $\text{Fe}d \downarrow$ – $O2p$, ответственных за ковалентную составляющую связи Fe–O. Наоборот, перекрывание занятых состояний La–O в области σ -зоны незначительно. Эти различия четко видны на картах зарядовой плотности (рис. 6). Запрещенная щель АФМ LaFeO_3 составляет 2.52 eV , что хорошо согласуется с экспериментом (2.1 eV [15]), а также с данными расчетов методом LMTO–ASA с применением схемы LSDA + U (2.1 eV [17]). Магнитные моменты атомов Fe составляют $4.06 \mu_B$ (эксперимент дает $4.6 \mu_B$ [16]), по данным дру-

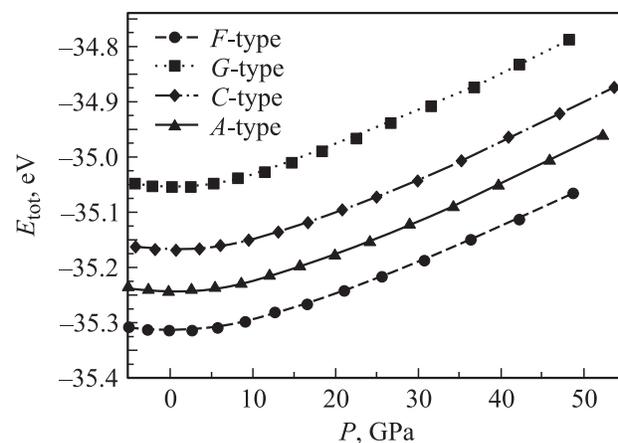


Рис. 7. Зависимость E_{tot} магнитных фаз SrFeO_3 от внешнего давления.

гих расчетов $MM(\text{Fe})$ равны $3.5 \mu_B$ (LMTO–ASA [17]), $3.7 \mu_B$ (LSDA + U_2 [32]), $4.1 \mu_B$ (LSDA + U [17]), $4.6 \mu_B$ (метод Хартри–Фока [33]).

В заключение отметим, что проведенные расчеты позволили рассмотреть изменения энергетических состояний коллинеарных магнитных фаз кубических перовскитов SrFeO₃ и LaFeO₃ в условиях внешнего гидростатического давления. Проведенные оценки (рис. 7) свидетельствуют о том, что в интервале P до 50 GPa магнитных фазовых переходов не происходит, т. е. максимально устойчивыми остаются состояния ферромагнитного металла для SrFeO₃ и антиферромагнитного изолятора G -типа для LaFeO₃.

Список литературы

- [1] R. von Helmolt, J. Wecker, B. Holzaphel, L. Scheltz, K. Samwer. *Phys. Rev. Lett.* **71**, 14, 2331 (1993).
- [2] N.N. Oleynikov, V.A. Ketsko. *Russ. J. Inorgan. Chem.* **49**, *Suppl. 1*, 1 (2004).
- [3] D.D. Sharma, N. Shanthi, S.R. Barman, N. Hamada, H. Sawada, K. Terakura. *Phys. Rev. Lett.* **75**, 6, 1126 (1995).
- [4] T. Takeda, Y. Yamaguchi, H. Watanabe. *J. Phys. Soc. Jpn.* **33**, 4, 967 (1972).
- [5] T. Akao, Y. Azuma, M. Usuda, Y. Nishihata, J. Mizuki, N. Hamada, N. Hayashi, T. Terashima, M. Takano. *Phys. Rev. Lett.* **91**, 15, 156 405 (2003).
- [6] A. Lebon, P. Adler, C. Bernhard, A.V. Boris, A.V. Pimenov, A. Maljuk, C.T. Lin, C. Ulrich, B. Keimer. *Phys. Rev. Lett.* **92**, 3, 037 202 (2004).
- [7] T. Kawakami, S. Nasu, T. Sasaki, K. Kuzushita, S. Morimoto, S. Endo, S. Kawasaki, M. Takano. *J. Phys.: Cond. Matter* **14**, 44, 10 713 (2002).
- [8] S. Nasu. *Hyperfine Interact.* **128**, 2, 101 (2000).
- [9] S. Nasu, T. Kawakami, S. Kawasaki, M. Takano. *Hyperfine Interact.* **144**, 2, 119 (2002).
- [10] S. Mathi Jaya, R. Jagadish, R. Rao, R. Asokamani. *Phys. Rev. B* **43**, 16, 13 274 (1991).
- [11] S. Matar, P. Monh, G. Demezeau. *J. Magn. Magn. Mater.* **140–144**, 3, 169 (1995).
- [12] S. Matar. *Prog. Solid State Chem.* **31**, 4, 239 (2003).
- [13] P. Mahadevan, N. Shanthi, D.D. Sarma. *J. Phys.: Cond. Matter* **9**, 15, 3129 (1997).
- [14] H. Hamada, H. Sawada, I. Solovyev, K. Terakura. *Physica B* **237–238**, 11 (1997).
- [15] T. Arima, Y. Tokura, J.B. Torrance. *Phys. Rev. B* **48**, 23, 17 006 (1993).
- [16] W.C. Koehler, E.O. Wollan. *J. Phys. Chem. Sol.* **2**, 2, 100 (1957).
- [17] Z.O. Yang, Z. Huang, L. Ye, X.D. Xie. *Phys. Rev. B* **60**, 23, 15 674 (1999).
- [18] G. Kresse, J. Hafner. *Phys. Rev. B* **47**, 1, 558 (1993).
- [19] G. Kresse, J. Furthmuller. *Comput. Mat. Sci.* **6**, 1, 15 (1996).
- [20] G. Kresse, J. Furthmuller. *Phys. Rev. B* **54**, 16, 11 169 (1996).
- [21] D.M. Ceperley, B.L. Alder. *Phys. Rev. Lett.* **45**, 7, 566 (1980).
- [22] G. Kresse, J. Joubert. *Phys. Rev. B* **59**, 3, 1758 (1999).
- [23] S.L. Dudarev, G.A. Botton, S.Y. Savrasov, C.J. Humphreys, A.P. Sutton. *Phys. Rev. B* **57**, 3, 1505 (1998).
- [24] F. Birch. *Geophys. Res.* **83**, 8, 1257 (1978).
- [25] A.E. Bocquet, A. Fujimori, T. Mizokawa, T. Saitoh, H. Namatame, S. Suga, N. Kimizuka, Y. Takeda, M. Takano. *Phys. Rev. B* **45**, 4, 1561 (1992).
- [26] J.P. Hodges, S. Short, J.D. Jorgensen, X. Xiong, B. Dabrowski, S.M. Mini, C.W. Kimball. *J. Solid State Chem.* **151**, 2, 190 (2000).
- [27] A. Maljuk, J. Stremper, C. Illich, A. Lebon, C.T. Lin. *J. Cryst. Growth* **257**, 3, 427 (2003).
- [28] P. Coppens, M. Eidschutz. *Acta Cryst.* **19**, 3, 524 (1965).
- [29] P. Bezdzicka, L. Fournes, A. Wattiaux, J.C. Grenier, M. Pouchard. *Solid State Commun.* **91**, 3, 501 (1994).
- [30] S. Kawasaki, M. Takano, Y. Takeda. *J. Solid State Chem.* **121**, 1, 174 (1996).
- [31] M. Abbate, G. Zampieri, J. Okamoto, A. Fujimori, S. Kawasaki, M. Takano. *Phys. Rev. B* **65**, 16, 165 120 (2002).
- [32] I. Solovyev, N. Hamada, K. Terakura. *Phys. Rev. B* **53**, 11, 7158 (1996).
- [33] T. Mizokawa, A. Fujimori. *Phys. Rev. B* **54**, 8, 5368 (1996).