

УДК 541.5+548.4

**ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ И ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА
ОРТОРОМБИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛОВ LaMnO_3 И $\text{La}_{0,75}\text{MnO}_3$**

© 2007 В.М. Тапилин*

*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск**Статья поступила 20 ноября 2006 г.*

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 упорядочением магнитных моментов. Магнитный момент на ионах марганца равен 3,78 μ_B . Атом La связан в решетке ионным типом связи, тогда как связь между кислородом и марганцем ковалентна. Оптимизация геометрии элементарной ячейки после удаления лантана приводит к двум устойчивым структурам $\text{La}_{0,75}\text{MnO}_3$. Только в одной из них, низшей по энергии, появляются состояния марганца, которые можно отнести к ионам Mn^{4+} . В обеих структурах с удаленным лантаном ионы кислорода уменьшают свой эффективный заряд, и можно говорить о появлении наряду с ионами O^{2-} ионов O^- . Как ионы кислорода, так и ионы лантана и марганца в этих структурах становятся неэквивалентными, что прежде всего наблюдается в локальных плотностях состояний. Это ведет к зарядовой и магнитной неэквивалентности ионов. В кристаллах $\text{La}_{0,75}\text{MnO}_3$ степень ковалентности связи между марганцем и кислородом уменьшается.

Ключевые слова: манганиты лантана, химическая связь, плотность состояний, магнитный момент.

ВВЕДЕНИЕ

Манганиты лантана 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 лантана 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 марганца. Экспериментально концентрацию ионов Mn^{4+} можно определить двумя методами: титрованием [7] и по сдвигу остовных уровней при изменении заряда на атомах Mn [8]. Однако оба эти метода непрямы и мало говорят об электронных состояниях ионов в кристалле. Поэтому целью проведенных в данной работе расчетов является получение более детальных сведений об изменении электронных состояний ионов марганца и кислорода в случае уменьшения числа валентных электронов в элементарной ячейке LaMnO_3 . Очевидно, более радикальным средством, уменьшающим число электронов в элементарной ячейке, является не замещение лантана, а его удаление. Поэтому мы рассчитали электронную структуру стехиометрического кристалла LaMnO_3 и кристаллов с вакансией лантана в элементарной ячейке.

Электронную структуру манганитов лантана ранее рассчитывали разными методами [9—20]. Особенностью этой системы являются сильные электрон-электронные корреляции между

* E-mail: tapilin@catalysis.nsk.su

d -электронами Mn, и лишь с учетом этих корреляций удается получить экспериментально подтвержденные 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, которую проводили в простом приближении LDA.

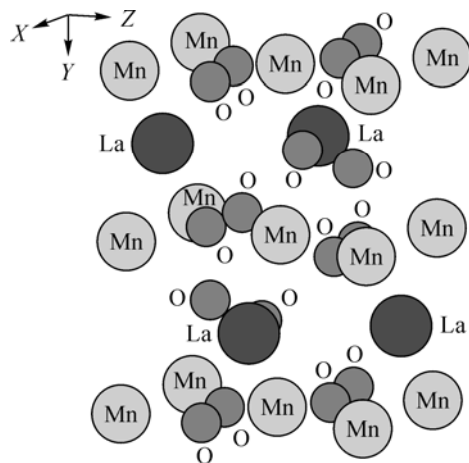
ДЕТАЛИ РАСЧЕТОВ И РАССЧИТЫВАЕМЫЕ СТРУКТУРЫ

Расчеты проводили в приближениях LDA (оптимизация геометрии) и LSDA+ U , реализованных в программном пакете ESPRESSO [24]. В качестве базисных функций использовали плоские волны с энергией обрезания 270 эВ. Параметр U вычислен способом, описанным в работе [25], и равнялся 3,5 эВ. Основные электроны были заменены ультрамягкими атомными псевдопотенциалами. Использовали равномерную сетку с 32 точками в неприводимой части зоны Бриллюэна. Оптимизацию геометрии считали выполненной, когда сила, действующая на отдельный ион, оказывалась меньше 0,02 эВ/Å.

Фрагмент кристалла орторомбической решетки LaMnO_3 (пространственная группа $Pnma$) представлен на рис. 1. Элементарная ячейка такого кристалла содержит по 4 атома лантана и марганца и 12 атомов кислорода. Решетка представляет собой чередующиеся в направлении Y слои лантана и марганца. Все ионы лантана и марганца 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, однако поочередно смещены вверх и вниз из этих плоскостей. Параметры решетки: $a = 5,537$, $b = 7,695$, $c = 5,743$ Å, атомы La в элементарной ячейке размещались в положениях $4c$ (0,550, 0,250, 0,009), атомы марганца в $4a$ (0, 0, 0), OI в $4c$ (-0,011, 0,250, -0,071) и OII в $8d$ (0,309, 0,039, 0,225).

Оптимизацию геометрии в решетке $\text{La}_{0,75}\text{MnO}_3$ проводили 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 лантана, занимали те же положения, что и в LaMnO_3 . Будем называть эту структуру $\text{La}_{0,75}\text{MnO}_3$ (M). В начальном положении второй структуры один из атомов марганца занимал положение удаленного лантана. Эту структуру будем обозначать $\text{La}_{0,75}\text{MnO}_3$ (L). В первой структуре ионы марганца остаются в своих плоскостях, однако расстояния между этими плоскостями и дефектной плоскостью лантана уменьшаются. Во второй структуре один из ионов марганца значительно выходит из своей плоскости, уменьшая свое расстояние до дефектной плоскости La до 1,184 Å вместо 1,917 Å в LaMnO_3 . Структура $\text{La}_{0,75}\text{MnO}_3$ (L) на 0,68 эВ ниже по энергии, чем структура $\text{La}_{0,75}\text{MnO}_3$ (M).



ПЛОТНОСТИ СОСТОЯНИЙ

По результатам расчетов LaMnO_3 является антиферромагнитным изолятором с непрямой запрещенной зоной 0,5 эВ и оптической запрещенной зоной 1,00 эВ. Экспериментальное значение для последней 1,1 эВ [26]. В $\text{La}_{0,75}\text{MnO}_3$ (M) запрещенная зона исчезает для электронов с обоими направлениями спина, тогда как в $\text{La}_{0,75}\text{MnO}_3$ (L) сохраняется значительная запрещенная зона для недоминирующего направления спина. Оптические запрещенные зоны в этих структурах хотя и уменьшаются, но не равны нулю.

Рис. 1. Фрагмент ромбоэдрического кристалла LaMnO_3

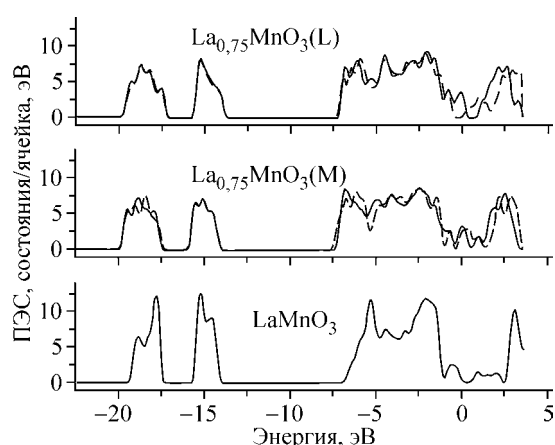


Рис. 2. Полные ПЭС в LaMnO_3 и в $\text{La}_{0,75}\text{MnO}_3$

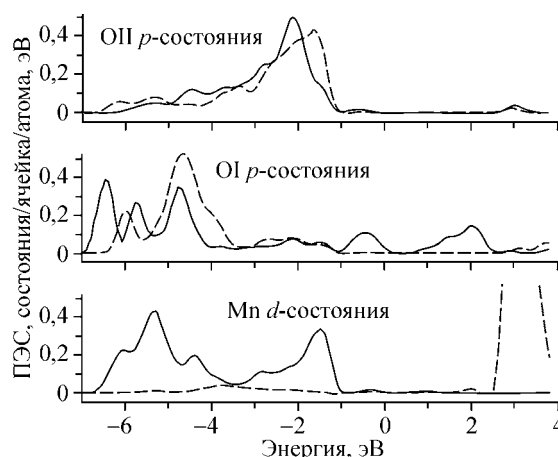


Рис. 3. Локальные ПЭС d -состояний Mn и p -состояний O в LaMnO_3

Рассчитанные полные плотности электронных состояний (ПЭС) приведены на рис. 2. ПЭС ниже уровня Ферми состоит из относительно узких пиков в области -18 и -15 эВ и широкой полосы выше $-7,5$ эВ. Первый пик образован $2s$ -состояниями кислорода, второй — $5p$ -состояниями лантана. При переходе к $\text{La}_{0,75}\text{MnO}_3$ эти пики уширяются из-за возникающей неэквивалентности ионов лантана и дополнительной неэквивалентности ионов кислорода, что приводит к сдвигам различной величины основных уровней. Широкая полоса образована $2p$ -состояниями кислорода и $3d$ -состояниями марганца. В LaMnO_3 полные ПЭС для систем электронов со спином вверх и вниз одинаковы, как и должно быть при антиферромагнитном упорядочивании магнитных моментов. В структурах $\text{La}_{0,75}\text{MnO}_3$ ПЭС для электронов со спинов вверх и вниз отличаются друг от друга, что свидетельствует об отклонении от идеального антиферромагнитного упорядочивания.

На рис. 3 приведены вклады парциальных ПЭС $3d$ -состояний Mn и $2p$ -состояний O в полную ПЭС. $2p$ -Состояния OI дают вклад в ПЭС в основном в нижней части валентной зоны, тогда как OII — в верхней части зоны. ПЭС $3d$ -состояний Mn примерно равна сумме ПЭС $2p$ -состояний OI и OII. Из этого следует, что марганец связан с OI и OII ковалентным типом связи. Отсутствие заметного вклада состояний лантана в ПЭС валентной зоны свидетельствует об ионном типе связи лантана в кристалле. ПЭС на ионах марганца формируется практически полностью электронами одного направления спина. Обращает на себя внимание факт, что непосредственно под уровнем Ферми вплоть до энергии -1 эВ ПЭС невелика и почти исключительно формируется $2p$ -состояниями OI.

В решетках $\text{La}_{0,75}\text{MnO}_3$ ионы лантана, марганца, OI и OII становятся неэквивалентными. Так, из рис. 4, а видно, что локальные ПЭС d -состояний на всех ионах марганца в $\text{La}_{0,75}\text{MnO}_3$ (M) различны. При этом наблюдается тенденция перекачки ПЭС из верхней части валентной зоны в нижнюю, однако, два иона марганца элементарной ячейки дают заметный вклад в ПЭС в окрестности уровня Ферми. Еще в большей степени концентрируется у дна валентной зоны вклад в ПЭС p -электронов OI для обоих направлений спина (см. рис. 4, б). Увеличение относительного вклада в ПЭС p -состояний OI по сравнению с d -состояниями марганца свидетельствует об ослаблении ковалентности связи между OI и марганцем. Значительные различия наблюдаются и в локальных ПЭС OII (см. рис. 4, в). Для одних ионов ПЭС хотя и структурирована, но дает заметные вклады по всей ширине валентной зоны. Однако для других ионов происходит перекачка ПЭС к вершине валентной зоны. Нарушается примерное равенство вкладов в ПЭС состояний кислорода и марганца, что уменьшает ковалентность связи и между OII и марганцем.

О неэквивалентности одноименных ионов в $\text{La}_{0,75}\text{MnO}_3$ (L) можно судить из рис. 5. Наиболее заметное отличие ПЭС d -состояний Mn (см. рис. 5, б) от обсуждавшихся выше состоит в значительном ее росте непосредственно под уровнем Ферми для ряда ионов. ПЭС $2p$ -сос-

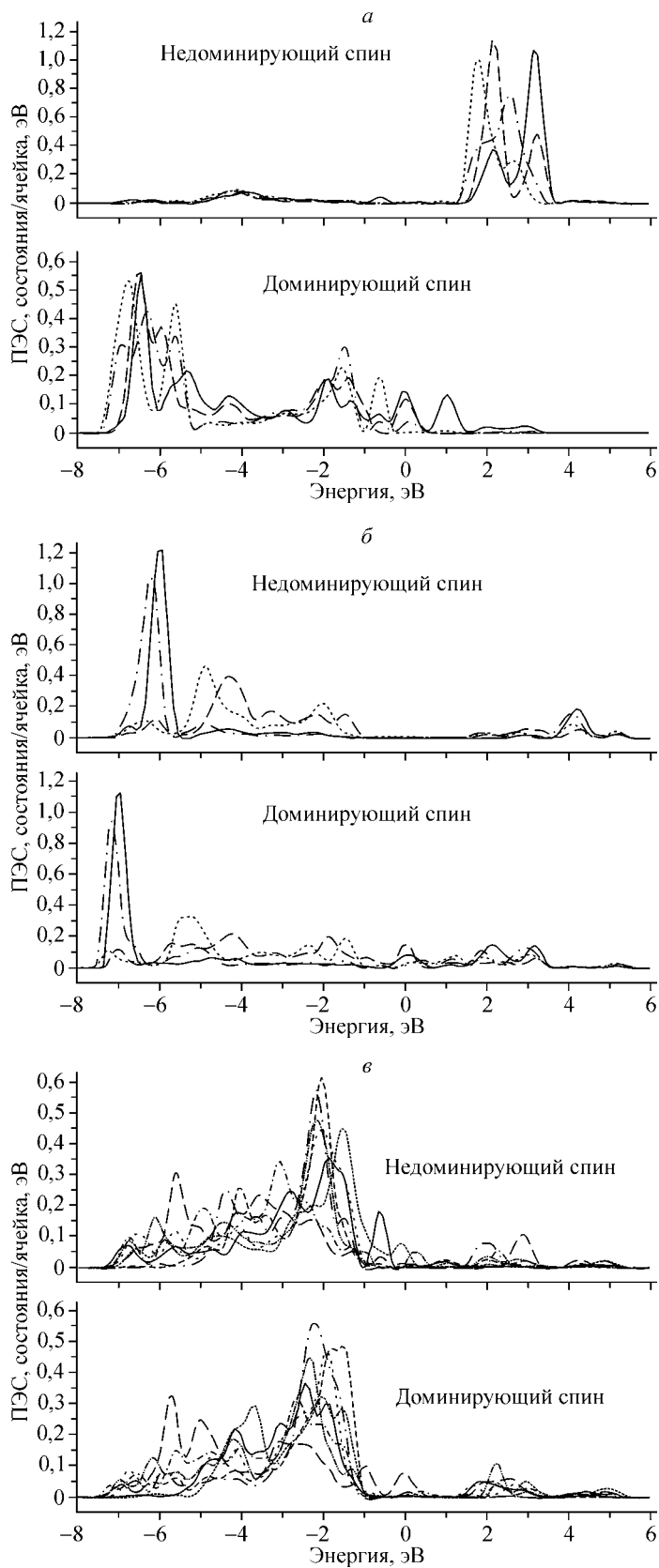


Рис. 4. ПЭС в $\text{La}_{0.75}\text{MnO}_3$ (M): *a* — *d*-электронов на ионах Mn, *б* — *p*-электронов на ионах OI, *в* — *p*-электронов на ионах OII

тояний OI (см. рис. 5, *в*) напоминают приведенные на рис. 4, *б*, однако в окрестности уровня Ферми ПЭС от OI обращается практически в нуль. Большинство *p*-состояний OII имеют заметную ПЭС по всей валентной зоне, однако для некоторых ионов ПЭС концентрируется в ее верхней части.

ЗАРЯДЫ И МАГНИТНЫЕ МОМЕНТЫ ИОНОВ

Рассчитанные заряды (по Левдину) и магнитные моменты представлены в таблице. Для LaMnO_3 все ионы лантана, равно как все ионы марганца, имеют одинаковые заряды. Почти одинаковые заряды на ионах кислорода, принадлежащие группам OI и OII, их разница составила $0,01 |e|$. Ионы кислорода обладают небольшими магнитными моментами. Из всего этого можно сделать вывод, что разница в свойствах ионов OI и OII определяется не столько разницей в величине их эффективных зарядов и магнитных моментов, сколько различными ПЭС в валентной зоне (см. рис. 3). Для магнитных моментов ионов марганца получено значение $3,78 \mu_B$, близкое к экспериментальному — $3,7 \mu_B$ [27].

Удаление лантана приводит лишь к незначительному увеличению (на $0,01 |e|$) заряда на одном ионе Mn, тогда как на остальных ионах марганца заряд даже несколько уменьшается. В целом же разница в величинах заряда столь незначительна, что эти ионы можно приближенно считать одинаково заряженными. В этом кристалле отсутствуют ионы, которые можно было бы идентифицировать как ионы Mn^{4+} . Образовавшийся в результате удаления лантана дефицит валентных электронов привел к существенному уменьшению зарядов на ионах кислорода и зарядовой неэквивалентности как между ионами OI, так и OII. Изменяются и магнитные моменты на ионах. В частности, уменьшается абсолютная величина магнитных моментов на ионах марганца, и ионы с одним направлением магнитного момента

уже не компенсируют магнитные моменты другого направления.

Принципиальное отличие решетки $\text{La}_{0,75}\text{MnO}_3$ (L) от рассмотренных выше состоит в появлении иона марганца с эффективным зарядом, существенно отличающимся от зарядов на остальных ионах. 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 существенного сдвига 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 лантана 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 . Существующие в этом кристалле два типа ионов кислорода отличаются не столько зарядом (различие составляет 0,01 |e|), сколько плотностью электронных состояний (ОI имеет максимальную плотность в нижней части валентной зоны, тогда как ОII в верхней). Атом лантана связан в решетке ионным типом связи, тогда как связь между кислородом и марганцем ковалентная.

Оптимизация геометрии элементарной ячейки после удаления лантана 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 лантана с вакансией. В другой структуре один из ионов марганца в элементарной ячейке значительно выходит из плоскости, сокращая рас-

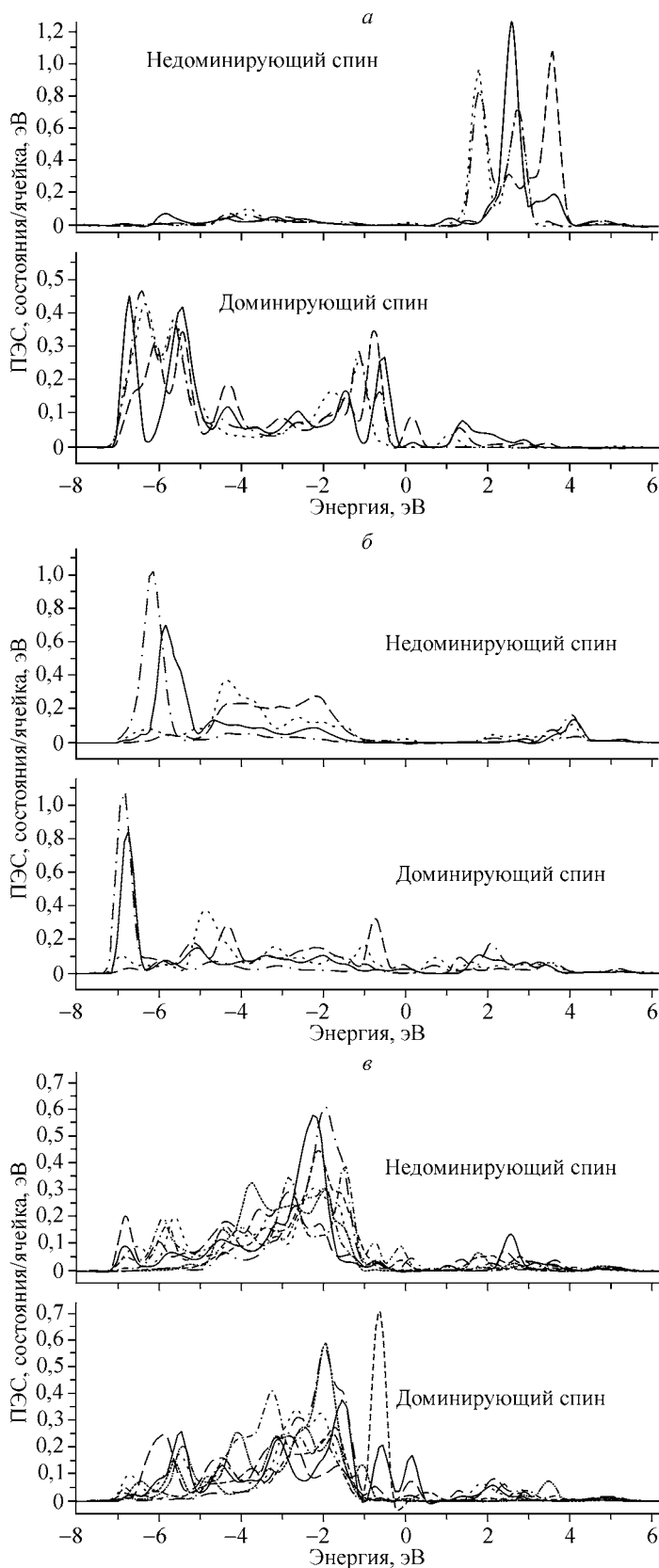


Рис. 5. ПЭС в $\text{La}_{0,75}\text{MnO}_3$ (L): а — d -электронов на ионах Mn, б — p -электронов на ионах ОI, в — p -электронов на ионах ОII

Эффективный заряд ионов q по Левдину и магнитный момент μ

Атом	LaMnO ₃		La _{0,75} MnO ₃ (M)		La _{0,75} MnO ₃ (L)		Атом	LaMnO ₃		La _{0,75} MnO ₃ (M)		La _{0,75} MnO ₃ (L)	
	$q, e $	μ, μ_B	$q, e $	μ, μ_B	$q, e $	μ, μ_B		$q, e $	μ, μ_B	$q, e $	μ, μ_B	$q, e $	μ, μ_B
La1	0,96	0,00	—	—	—	—	O13	-0,47	-0,01	-0,43	0,01	-0,43	0,00
La2	0,96	0,00	1,00	0,00	0,99	0,00	O14	-0,47	-0,01	-0,34	-0,03	-0,36	-0,08
La3	0,96	0,00	0,91	0,01	0,93	0,01	OP1	-0,48	0,05	-0,40	-0,05	-0,35	-0,01
La4	0,96	0,00	0,99	-0,01	1,03	0,01	OP2	-0,48	0,05	-0,39	-0,05	-0,39	0,01
Mn1	0,58	3,78	0,57	3,18	0,65	3,11	OP3	-0,48	-0,05	-0,39	0,01	-0,38	0,01
Mn2	0,58	3,78	0,59	2,96	0,57	3,44	OP4	-0,48	-0,05	-0,44	-0,01	-0,39	0,00
Mn3	0,58	-3,78	0,55	-2,59	0,52	-2,74	OP5	-0,48	0,05	-0,37	-0,02	-0,42	0,01
Mn4	0,58	-3,78	0,56	-3,06	0,53	-2,65	OP6	-0,48	0,05	-0,42	-0,01	-0,39	-0,09
O11	-0,47	0,01	-0,38	0,06	-0,39	-0,02	OP7	-0,48	-0,05	-0,42	0,01	-0,40	-0,03
O12	-0,47	0,01	-0,44	0,00	-0,44	0,03	OP8	-0,48	-0,05	-0,39	0,01	-0,40	0,01

стояние до дефектной плоскости La до 1,184 Å. Полная энергия этой структуры, приходящаяся на элементарную ячейку, меньше полной энергии первой структуры на 0,68 эВ. Только в нижней по энергии структуре появляются состояния марганца, которые можно отнести к ионам Mn⁴⁺. В обеих структурах с удаленным лантаном ионы кислорода уменьшают свой эффективный заряд и можно говорить о появлении наряду с ионами O²⁻ ионов O⁻. Как ионы кислорода, так и ионы лантана и марганца в этих структурах становятся неэквивалентными, что, прежде всего, наблюдается в локальных плотностях состояний. Зарядовая и магнитная неэквивалентность ионов выражена менее ярко. В кристаллах La_{0,75}MnO₃ степень ковалентности связи между марганцем и кислородом уменьшается.

Работа поддержана Междисциплинарным интеграционным проектом Сибирского и Уральского отделений РАН (проект № 74).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tejuca L.G., Fierro J.L.G., Tascon J.M.D. // Adv. Catal. – 1989. – **36**. – P. 237.
2. Arai H., Machida M. // Catal. Today – 1997. – **35**. – P. 27.
3. Sadykov V.A., Isupova L.A., Tikhov S.F., Kimkhai O.N. // Mat. Res. Soc. Symp. Ser. – 1995. – **386**. – P. 293.
4. Kuznetsova T., Sadykov V., Batuev L. et al. // React. Kinet. Catal. Lett. – 2005. – **86**. – P. 249 – 256.
5. Kuznetsova T., Sadykov V., Batuev L. et al. // Ibid. – P. 257 – 266.
6. Song K.S., Cui H.X., Kim S.D., Kang S.K. // Catal. Today. – 1999. – **47**. – P. 155.
7. Mahendiran R., Tiwary S.K., Raychaudhuri A.K. et al. // Phys. Rev. B. – 1996. – **53**. – P. 3348.
8. Tabata K., Hirano Y., Suzuki E. // Appl. Catal. A: General. – 1998. – **170**. – P. 245.
9. Gavrichkov V.A., Ovchinnikov S.G., Yakimov L.E. // Zh. Eksp. Teor. Fiz. – 2006. – **129**. – P. 1103.
10. Nicastro M., Patterson C.H. // Phys. Rev. B. – 2002. – **65**. – P. 20511-1.
11. Papaconstantopoulos D.A., Pickett W.E. // Ibid. – 1998. – **57**. – P. 12751 – 12756.
12. Mathi P.G., Subramoniam G.J.S.M., Asokamani R. // Ibid. – 1995. – **51**. – P. 16575 – 16581.
13. Solovyev I., Hamada N., Terakura K. // Ibid. – 1996. – **53**. – P. 7158 – 7170.
14. Hu W.Y., Qian M.C., Zheng Q.Q. et al. // Ibid. – 2000. – **61**. – P. 1233.
15. Qian Q., Tyson T.A., Savrassov S. et al. // Ibid. – 2003. – **68**. – P. 014429.
16. Sarma D.D., Shanthi N., Barman S.R. et al. // Phys. Rev. Lett. – 1995. – **75**. – P. 1126.
17. Sarma D.D., Shanthi N., Mahadevan P. // Phys. Rev. B. – 1996. – **54**. – P. 1652 – 1628.
18. Pickett W.E., Singh D.J. // Ibid. – **53**. – P. 1146.
19. Ravindran P., Kjekshus A., Fjellvag H. et al. // Ibid. – 2002. – **65**. – P. 064445-1.
20. Fang Z., Solovyev I.V., Terakura K. // Phys. Rev. Lett. – 2000. – **84**. – P. 3169 – 3172.
21. Anisimov V.I., Zaanen J., Andersen O.K. // Phys. Rev. B. – 1991. – **44**. – P. 943.
22. Anisimov V.I., Solovyev I.V., Korotin M.A. et al. // Ibid. – 1993. – **48**. – P. 16929.
23. Solovyev I.V., Dederichs P.N., Anisimov V.I. // Ibid. – 1994. – **50**. – P. 16861.
24. Baroni S., Dal Corso A., de Gironcoli S., Giannozzi P., Cavazzoni P., Balladio G., Scandolo S., Chiarotti G., Focker P., Pasquarello A., Laasonen K., Trave A., Car R., Marzari N., Kokalj A. // <http://www.pwscf.org/>.
25. Cococcioni M., de Gironcoli S. // Phys. Rev. B. – 2005. – **71**. – P. 35105.
26. Arima T., Tokura Y., Torrance J.B. // Ibid. – 1993. – **48**. – P. 17006.
27. Elemancs J.B.A.A., van Laar, van der Veen K.R., Loopstra B.O. // J. Solid State Chem. – 1971. – **3**. – P. 238.