

ПЕРВОПРИНЦИПНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПОЛЯРИЗАЦИОННЫХ, МАГНИТНЫХ, ЭЛЕКТРОННЫХ И МАГНИТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ СО СТРУКТУРОЙ ШПИНЕЛИ, СОДЕРЖАЩИХ 3D И 4F ИОНЫ

Теоретическое исследование физических свойств кристаллов с использованием первопринципных методов расчета в настоящее время является важнейшим этапом при разработке и создании новых функциональных материалов. С одной стороны они позволяют понять и объяснить фундаментальные причины, лежащие в основе физических свойств, а с другой стороны, предсказывать и моделировать новые материалы с заданными свойствами для целенаправленного улучшения функциональности материалов.

В рамках пакета VASP [1-2], основанного на теории функционала плотности, проведено теоретическое исследование структурных, магнитных, оптических и электронных свойств шпинелей FeMn_2O_4 и MnFe_2O_4 [3-4]. Рассмотрены два типа шпинелей: нормальные AB_2O_4 и обратные B_2AO_4 шпинели. Структура кубической нормальной и обратной шпинели показана на Рис. 1а и 1б. В структуре нормальной шпинели (Рис. 1а) двухвалентные катионы A^{2+} окружены ионами кислорода, образующими тетраэдр, а трехвалентные ионы B^{3+} окружены ионами кислорода, расположенными в вершинах октаэдра. В структуре обратной шпинели $\text{B}(\text{AB})\text{X}_4$ (Рисунок 1б) двухвалентные катионы A^{2+} наоборот занимают центры кислородных октаэдров, как и половина B^{3+} ионов. Вторая половина B^{3+} ионов занимает центры кислородных тетраэдров.

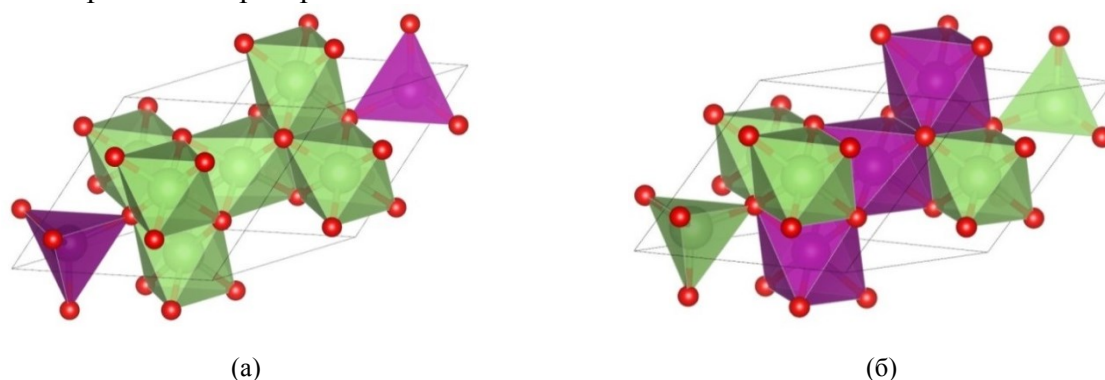


Рис. 1. Кристаллическая структура нормальной (а) и обратной (б) шпинели.

Показано, что нормальная шпинель FeMn_2O_4 является полуметаллом, тогда как в электронной структуре обратной шпинели Mn_2FeO_4 имеется энергетическая щель; MnFe_2O_4 остается диэлектриком в обеих структурах (Рис.2). Основное магнитное состояние обоих шпинелей – ферромагнитное с антипараллельным упорядочением магнитных моментов на А и В-катионах.

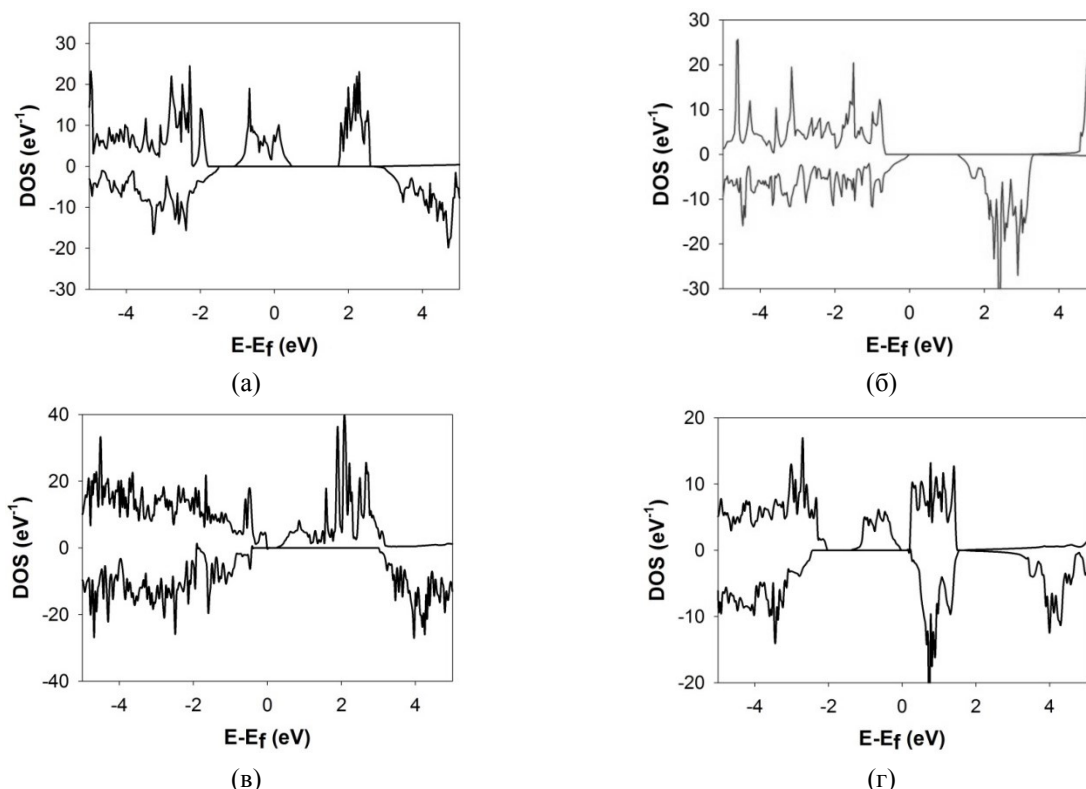


Рис. 2. Плотность электронных состояний (DOS) нормальных FeMn_2O_4 (а) и MnFe_2O_4 (б) и обратных $\text{Mn}(\text{FeMn})\text{O}_4$ (в) и $\text{Fe}(\text{MnFe})\text{O}_4$ (г) шпинелей. Ноль на шкале энергий соответствует энергии Ферми.

В шпинели косвенный обмен между тетраэдрическими и октаэдрическими ионами осуществляется с помощью промежуточных ионов кислорода. Для оценки косвенных обменных взаимодействий использовалась модель [5], основанная на теории косвенного обменного взаимодействия Андерсона [6] и Завадского [7]. Рассчитанные обменные интегралы $J_{\text{Fe-Mn}} = -2,8$ мэВ (~ 31 К) и $J_{\text{Mn-Fe}} = -2,3$ мэВ (~ 25 К) для нормальных шпинелей FeMn_2O_4 и MnFe_2O_4 , соответственно, являются антиферромагнитными в соответствии с результатами ab initio расчетов и экспериментальными данными [3,4]. Малая величина обменных интегралов обеспечивает низкую экспериментальную температуру Нееля.

Список литературы

1. Kresse G. and Furthmuller J. Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set // Comput. Mat. Sci. 1996. Vol. 6. P. 15-27.
2. Kresse G. and Furthmuller J. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set // Phys. Rev. B. 1996. V. 54. P. 11169-1–11169-12.
3. A. J. Heeger and T. W. Houston. Nuclear Magnetic Resonance in Ferrimagnetic MnFe_2O_4 // Phys. Rev. V.135. 1964. P. A661.
4. B. Boucher, R. Burl, and M. Perrin, Magnetic structure of iron manganite by neutron diffraction// Journal of applied physics. 1969. V. 40. P. 1126 – 1132.
5. Баюков О.А., Савицкий А.Ф. Прогноз магнитных свойств диэлектриков возможен// ФТТ. 1994. Т. 36 (7). С. 1923 - 1938.
6. Anderson P.W. New Approach to the Theory of Superexchange Interactions // Phys. Rev. 1959. V. 115. P. 2 - 13.
7. Sawatzky G., Geertsma W., Haas C. Magnetic interactions and covalency effects in mainly ionic compounds // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 1976. V. 3. P. 37 - 45.