

ВЛИЯНИЕ 4f-ЭЛЕКТРОНОВ НА СТРУКТУРНЫЕ, ЭЛЕКТРОННЫЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ПЕРОВСКИТНОГО ОРТОАЛЮМИНАТА НЕОДИМА

А. С. Сиротюк

*Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4,
220030, г. Минск, Беларусь, fiz.sirotyuk@bsu.by*

Научный руководитель — А. В. Баглов, старший научный сотрудник, старший преподаватель

В рамках теории функционала плотности рассчитаны и проанализированы электронные, магнитные и структурные свойства ортоалюмината неодима NdAlO_3 . Показано, что приближение открытого корректно описывает электронные и структурные свойства, однако корректное описание магнитных свойств требует учета 4f-электронов.

Ключевые слова: тройные оксиды; перовскиты; ортоалюминаты; неодим; теория функционала плотности, псевдопотенциальное приближение.

Среди тройных оксидов состава ABO_3 в науке и технике находят широкое применение ортотитанаты щелочноземельных металлов и ортоалюминаты элементов подгруппы скандия [1]. Их обычно называют перовскитными, или материалами со структурой перовскита, поскольку их структура является производной от кристаллической структуры классических перовскитов. Легирование обоих упомянутых классов соединений лантаноидами широко используются для создания эффективных люминофоров [2], особый интерес среди которых представляют ортоалюминаты лантаноидов, в том числе, благодаря наличию магнитных свойств у легирующих ионов. Свойства перовскитного ортоалюмината неодима NdAlO_3 , который можно рассматривать как предельный случай легирования YAlO_3 неодимом, в литературе описан недостаточно: в большей степени исследованы структурные, оптические свойства данного соединения в ромбоэдрической сингонии $R\text{-}3c$ [3, 4]. Однако имеются данные, что при малых замещениях как позиции А, так и В, например, неодима в системе $(1-x)\text{NdAlO}_3\text{--}x\text{GdAlO}_3$ или никеля алюминием в $(\text{La}, \text{Nd})\text{NiO}_3$, соединение синтезируется в орторомбической сингонии [5, 6]. Также, учитывая, что большинство тройных оксидов лантаноидов формируется в пространственной группе симметрии $Pnma$ (№ 62) [8, 9], то предпочтительно проводить исследование электронной структуры и магнитных свойств NdAlO_3 именно с такой кристаллической решеткой.

Таким образом, целью данной работы является изучение электронных и структурных свойств ортоалюмината неодима симметрии $Pnma$, в зависимости от типа магнитного упорядочения ионов неодима, наряду с оценкой

влияния $4f$ -электронов, включаемых в анализ в рамках псевдопотенциального приближения открытого остова (ОО), на эти свойства [10].

Численное моделирование проводили в пакете *OpenMX*, реализующего теорию функционала плотности (*DFT* – от англ. *Density Functional Theory*) в сочетании с теорией псевдопотенциала [11, 12]. Расчет проводили в рамках обобщенного градиентного приближения (*GGA*). Также был использован обменно-корреляционный функционал *Perdew-Burke-Ernzerhof* (*PBE*).

Элементарную ячейку NdAlO_3 строили из экспериментальных данных для ячейки YAlO_3 [13], замещая ионы иттрия ионами неодима. Далее проводили структурную релаксацию элементарной ячейки с изменяемым объемом и позициями ионов.

Самосогласованный расчет останавливали, когда электронная энергия между двумя последовательными итерациями становилась менее 10^{-6} эВ/ион. Структурную релаксацию проводили до тех пор, пока силы, действующие на ионы и компоненты тензора напряжений, не становились менее $0,01$ эВ/Å. Интегрирование в первой зоне Бриллюэна проводили по Γ -центрированной регулярной сетке k -точек размером $5 \times 5 \times 3$. Сетку для численного интегрирования выбирали размером $54 \times 76 \times 54$ точек.

Псевдопотенциалы включали в качестве валентных: $4f$ -, $5s$ -, $5p$ -, $6s$ -электроны для неодима; $3s$ -, $3p$ -электроны для алюминия; и $2s$ -, $2p$ -электроны для кислорода. При использовании приближения открытого остова для неодима псевдопотенциал включал в себя $5s$ -, $5p$ - и $6s$ -электроны.

С учетом симметрии, четыре иона неодима могут создать четыре магнитные конфигурации: ферромагнитную (*FM*) и три антиферромагнитных – *A*-типа (*A-AFM*), *C*-типа (*C-AFM*) и *G*-типа (*G-AFM*). Наинизшему уровню энергии соответствует ферромагнитное упорядочение. Три уровня (*FM*, *A-AFM*, *C-AFM*) находятся очень близко друг к другу, и лишь *G-AFM* отстоит от них более чем на 200 мэВ. Данный факт говорит о том, что ортоалюминат неодима в основном состоянии при комнатной температуре является парамагнетиком из-за отсутствия магнитного порядка, который разрушается действием температуры. При использовании открытого остова уровни качественная картина сохраняется, а энергетические зазоры уменьшаются примерно на порядок.

Анализ плотности электронных состояний (ПЭС) показал, что вместе с f -состояниями появляются состояния p -электронов кислорода, форма пиков при этом повторяется. Это свидетельствует о том, что в данной системе реализуется механизм косвенного суперобмена. В рамках приближения ОО не предоставляется возможным обнаружить этот эффект, т.к. f -состояния, за счет включения в остов, удаляются из области энергий вблизи уровня Ферми.

Исследование структурных свойств показало, что изменение магнитного упорядочения, практически не влияет на параметры ячейки (таблица). Также необходимо отметить, что с использованием приближения ОО параметры ячейки рассчитываются корректно.

При включении в остов $4f$ -электронов, получена достаточно малая намагниченность ионов неодима, которая сильно изменяется при смене конфигурации. Намагниченность ячейки практически отсутствует даже в ферромагнитной конфигурации ($\sim 0,7$ μ_B /яч.). В расчетах без приближения ОО намагниченность практически не изменяется, а ферромагнитная конфигурация корректно рассчитывается – 12 μ_B /яч. Таким образом, можно сказать, что приближение открытого остова не позволяет в полной мере исследовать магнитные свойства рассматриваемых материалов.

Структурные параметры ячейки в зависимости от магнитного упорядочения ионов неодима

Магнитная конфигурация	Параметры элементарной ячейки			$V, \text{\AA}^3$
	$a, \text{\AA}$	$b, \text{\AA}$	$c, \text{\AA}$	
FM	5,3266	7,5362	5,3472	214,6490
	5,3232	7,5400	5,3392	214,2991
A-AFM	5,3266	7,5362	5,3472	214,6490
	5,3241	7,5385	5,3389	214,2806
C-AFM	5,3265	7,5355	5,3465	214,5970
	5,3231	7,5406	5,3392	214,3121
G-AFM	5,3272	7,5337	5,3472	214,6020
	5,3219	7,5287	5,3415	214,0178

Примечание. Верхние значения соответствуют расчетам с использованием приближения ОО; a, b, c – параметры ячейки, V – объем ячейки.

Также были проанализирована дисперсия энергетических зон. Во всех упорядочениях дно зоны проводимости располагается в двух точках – Γ и Z (дважды вырожденные состояния), а потолок валентной зоны расположился в точке U . Таким образом материал является квазипрямозонным диэлектриком с шириной запрещенной зоны более $4,5$ эВ, переходящим в непрямозонный при низких температурах. В целом, с учетом того, что в приближении GGA ширина запрещенной зоны недооценивается примерно на $30\text{--}40\%$ для оксидных материалов, можно утверждать, что данный материал в любом магнитном упорядочении является диэлектриком.

Таким образом приближение ОО позволяет корректно описывать структурные свойства, однако описание магнитных свойств требует учета также и $4f$ -электронов. Показано, что влияние $4f$ -состояний на структурные свойства незначительно, и может не учитываться в первом приближении для укрупненных структурных исследований. В рамках ОО достаточно корректно можно описать также энергетическую диаграмму материала в

различных упорядочениях. Следует отметить, что при этом значительно возрастает скорость процедуры самосогласования преимущественно за счет ускорения сходимости. Таким образом, приближение ОО может быть использовано для быстрой характеристики материалов, содержащих лантаноиды в своем составе, при этом для оценки магнитных свойств следует учитывать влияние $4f$ -электронов ионов лантаноидов.

Библиографические ссылки

1. Pena M.A., Fierro J.L.G. Chemical structures and performances of perovskite oxides // Chem. Rev. 2001. Vol. 101, Iss 7. P. 1981–2017.
2. Podhorodecki A. et al. Ion-ion interaction in two-dimensional nanoporous alumina filled with cubic $\text{YAlO}_3\text{:Tb}^{3+}$ matrix // J. Phys. D: Appl. Phys. 2013. Vol. 46. P. 355302-1–355302-12.
3. Harilal M. et al. Electrical and optical properties of NdAlO_3 synthesized by an optimized combustion process // Materials Characterization. – 2014. Vol. 90. P. 7-12.
4. Li H. et al. The effects of pressure on the lattice of the rare-earth-based perovskite-type oxides SmAlO_3 and NdAlO_3 // New Journal of Physics. 2022. Vol. 24, Iss. 11. P. 113008.
5. Vasylechko L. et al. Lattice crossover and phase transitions in $\text{NdAlO}_3\text{--GdAlO}_3$ system // Journal of Solid State Chemistry. 2013. Vol. 198. P. 101-107.
7. Martinez-Lope M. J., Casais M. T., Alonso J. A. Doping of the RNiO_3 perovskites in the Ni positions: neutron diffraction study of the structural evolution of the $\text{R}(\text{Ni}_{1-x}\text{Al}_x)\text{O}_3$ ($\text{R} = \text{La}, \text{Nd}$) series // European journal of solid state and inorganic chemistry. 1995. Vol. 32, Iss. 6. P. 521-534.
8. Vasylechko L., Senyshyn A., Bismayer U. Perovskite-type aluminates and gallates // Handbook on the physics and chemistry of rare earths. 2009. Vol. 39. P. 113-295.
9. García-Muñoz J. L. et al. Neutron-diffraction study of RNiO_3 ($\text{R} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$): Electronically induced structural changes across the metal-insulator transition // Physical review B. 1992. Vol. 46, Iss. 8. P. 4414.
10. Сиротюк А.С., Баглов А.В., Хорошко Л.С., Электронная структура перовскитного ортоалюмината неодима в псевдопотенциальном приближении открытого остова // Прикладные проблемы оптики, информатики, радиофизики и физики конденсированного состояния. Матер. 7-й междунар. науч.-прак. конф. / г. Минск (май 2023 г.). – Мн., 2023. – С. 363–365.
11. Ozaki T. Variationally optimized atomic orbitals for large-scale electronic structures // Phys. Rev. B. 2003. V. 67. Iss. 15. P. 155108.
12. Ozaki T., Kino H. Numerical atomic basis orbitals from H to Kr // Phys. Rev. B. 2004. V. 69. Iss. 19. P. 195113-1–195113-19.
13. N. L. Ross, J. Zhao, R. J. Angel. High-pressure single-crystal X-ray study of YAlO_3 perovskite // Journal of Solid State Chemistry. 2004. Vol. 177. P. 1276–1284.