

# Влияние электронных корреляций на электронную структуру и магнитные свойства перовскитоподобной фазы высокого давления $\text{ErCu}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$

© М.В. Петрик, Н.И. Медведева, Н.И. Кадырова, Ю.Г. Зайнулин, А.Л. Ивановский

Институт химии твердого тела УрО РАН,  
Екатеринбург, Россия

E-mail: ivanovskii@ihim.uran.ru

(Поступила в Редакцию 26 ноября 2009 г.  
В окончательной редакции 15 января 2010 г.)

В рамках метода проекционных присоединенных волн исследованы электронная структура и магнитные свойства двойного перовскита  $\text{ErCu}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$ . Показана важная роль электронных корреляций: расчеты в одноэлектронном приближении предсказывают в качестве основного для  $\text{ErCu}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$  состояние магнитного металла, а с учетом межэлектронных корреляций — ферромагнитного полуметалла. Установлено, что магнитное упорядочение Cu–Cu и V–V является ферромагнитным, а Cu–V — антиферромагнитным.

## 1. Введение

Перовскитоподобные оксиды формальной стехиометрии  $AB_3C_4O_{12}$  (где A–C–металлы) представляют большую группу сложных оксидных систем, привлекающую в последнее время значительное внимание благодаря большому разнообразию их физических свойств, достигаемому при атомных замещениях в катионных подрешетках [1–6]. Например, среди перовскитоподобных фаз  $\text{CaCu}_3M_4O_{12}$  (где M — 3d-металлы)  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  является антиферромагнитным (АФМ) изолятором [3],  $\text{CaCu}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$  демонстрирует металлическую проводимость и имеет АФМ-порядок при  $T < 90$  К [4],  $\text{CaCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$  обладает высоким магнетосопротивлением в низких магнитных полях [2], а  $\text{CaCu}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$  проявляет эффекты зарядового упорядочения [5]. К существенным изменениям свойств этих материалов могут привести также замещения в подрешетке A: установлено, что оксид  $\text{CaCu}_3\text{Co}_4\text{O}_{12}$  является металлом, а  $\text{YCu}_3\text{Co}_4\text{O}_{12}$  — изолятором [1]. Наряду с экспериментальными исследованиями начаты работы по изучению электронных и магнитных свойств  $AB_3C_4O_{12}$ -фаз в рамках зонных методов теории конденсированного состояния [7–11].

Недавно с использованием техники высоких давлений синтезирована серия новых перовскитоподобных фаз  $\text{LnCu}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Eu}, \text{Ho}$ ) и проведены первые экспериментальные исследования их некоторых физических свойств [12,13].

В настоящей работе сообщаются результаты исследований в рамках метода проекционных присоединенных волн (projector augmented-wave, PAW) по программе Vienna Ab initio Simulation Package (VASP) особенностей электронной структуры и магнитных свойств нового представителя указанной серии перовскитоподобных оксидов — фазы  $\text{ErCu}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$ , недавно синтезированной в условиях высоких давлений и температур ( $P = 8$  ГПа,  $t = 1000^\circ\text{C}$ ) [14].

## 2. Модели и метод расчета

Синтезированная фаза  $\text{ErCu}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$  имеет перовскитоподобную структуру (пространственная группа  $Im\bar{3}$ ,  $Z = 2$ ,  $a = 7.266$  Å) [14], фрагмент которой иллюстрирует рис. 1. Видно, что кристаллическую структуру этой фазы можно описать как трехмерный каркас октаэдров  $[\text{VO}_6]$ , между которыми расположены катионы Er и Cu, причем последние имеют четырехкратное окружение  $[\text{CuO}_4]$ .

Расчеты  $\text{ErCu}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$  выполнены методом VASP–PAW [15–17]. Интегрирование в зоне Бриллюэна проводилось по  $6 \times 6 \times 6$  k-точкам, кинетическая энергия обрезания выбрана равной 350 eV. Для расчета атомных и структурных релаксаций использован градиентный квазиньютоновский метод с условием сходимости по силам 0.01 eV/Å.

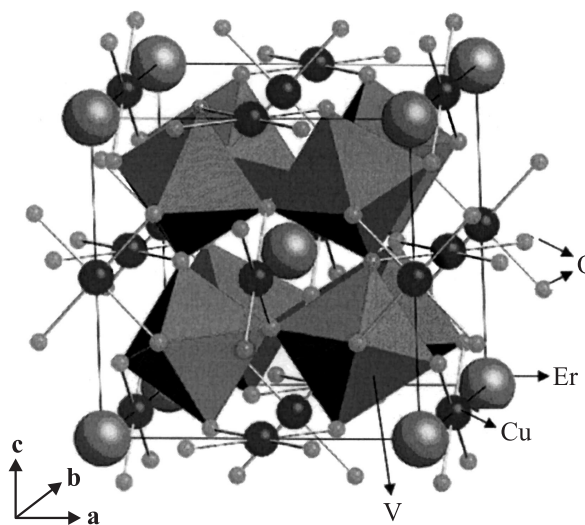


Рис. 1. Фрагмент кристаллической структуры перовскитоподобного оксида  $\text{ErCu}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$ . Атомы ванадия расположены внутри кислородных октаэдров  $[\text{O}_6]$ .

**Таблица 1.** Полные (states/eV · f.u.) и парциальные (states/eV · atom) плотности состояний на уровне Ферми для состояний со спином вверх и вниз  $N^\uparrow(E_F)/N^\downarrow(E_F)$   $\text{ErCu}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$  согласно расчетам в приближениях LDA, LSDA и LSDA +  $U$ 

Приближение	Полная плотность	Парциальная плотность		
		V 3d	Cu 3d	O 2p
LDA	3.25/3.25	0.61/0.61	0.13/0.13	0.03/0.03
LSDA	4.13/2.46	0.72/0.45	0.15/0.07	0.03/0.03
LSDA + $U(U(\text{Cu}) = 4 \text{ eV}, U(\text{V}) = 0)$	5.68/0.71	0.94/0.15	0.22/0	0.10/0
LSDA + $U(U(\text{Cu}) = 0, U(\text{V}) = 4 \text{ eV})$	7.27/1.41	1.27/0.02	0.18/0.36	0.10/0.02
LSDA + $U(U(\text{Cu}) = U(\text{V}) = 4 \text{ eV})$	4.08/0	0.80/0	0/0	0.06/0

Известно, что электронные корреляции оказывают существенное влияние на зонную структуру оксидов переходных металлов, в частности перовскитоподобных фаз  $AB_3C_4O_{12}$  [7–11]. В настоящей работе электронные и магнитные свойства  $\text{ErCu}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$  анализируются с использованием различных приближений. Общая картина распределения электронных состояний обсуждается в рамках немагнитного приближения локальной электронной плотности (LDA), спиновую поляризацию учитывали в приближении локальной спиновой плотности (LSDA), межэлектронную корреляцию — в приближении LSDA +  $U$  [18]. В последнем случае использовали представление усредненной кулоновской и обменной энергии в виде

$$E_{dc} = 1/2Un(n-1) - 1/2J[n^\uparrow(n^\uparrow - 1) + n^\downarrow(n^\downarrow - 1)], \quad (1)$$

где  $n^\uparrow$  и  $n^\downarrow$  — матрицы заселенностей со спином вверх и вниз,  $n = n^\uparrow + n^\downarrow$ , а  $U$  и  $J$  — экранированный кулоновский и обменный параметры [18]. В наших расчетах обменный параметр  $J$  был принят равным 1 eV [18]. Кроме того, мы провели анализ изменений электронных и магнитных параметров  $\text{ErCu}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$  в зависимости от значения кулоновского параметра  $U$  для атомов ванадия и меди. Для этого LSDA +  $U$ -расчеты  $\text{ErCu}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$  выполнены для трех наборов параметров:  $\{U(\text{Cu}) = 4 \text{ eV}; U(\text{V}) = 0\}$ ,  $\{U(\text{Cu}) = 0; U(\text{V}) = 4 \text{ eV}\}$  и  $\{U(\text{Cu}) = U(\text{V}) = 4 \text{ eV}\}$ . Выбор величин этих параметров ( $U(\text{Cu}) = 4 \text{ eV}$  и  $U(\text{V}) = 4 \text{ eV}$ ) обоснован в работах [19,20].

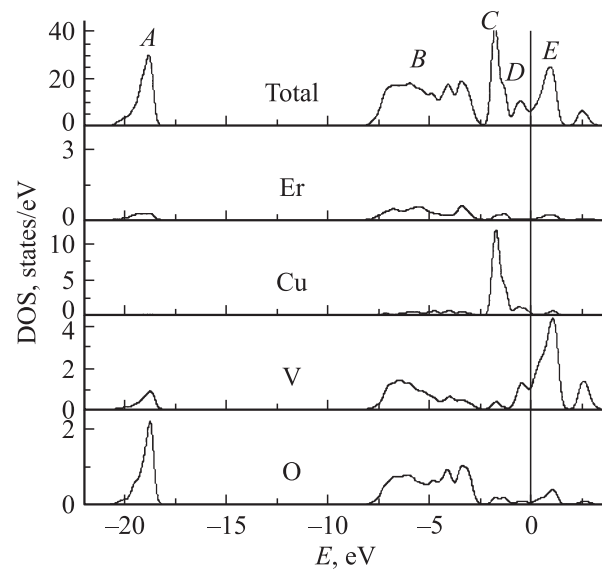
### 3. Результаты и обсуждение

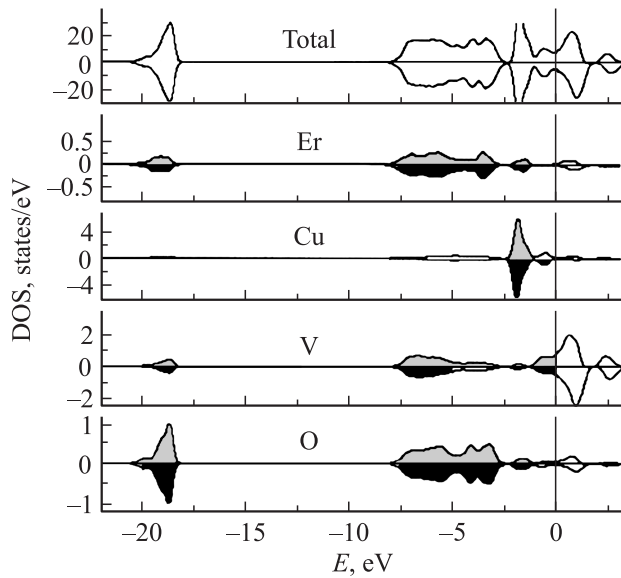
На первом этапе проведена структурная оптимизация  $\text{ErCu}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$  и получен параметр кубической решетки этой фазы:  $a = 7.259 \text{ \AA}$ , который разумно согласуется с экспериментом:  $a = 7.266 \text{ \AA}$  [14].

Обсудим строение электронного спектра  $\text{ErCu}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$ . Согласно LDA-расчетам (рис. 2), в валентном спектре  $\text{ErCu}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$  выделяются четыре полосы ( $A$ – $D$ ), нижняя из которых ( $A$ ) составлена в основном  $2s$ -состояниями кислорода; вклады состояний эрбия и ванадия в этой области малы, а состояния меди отсутствуют. Полоса  $A$

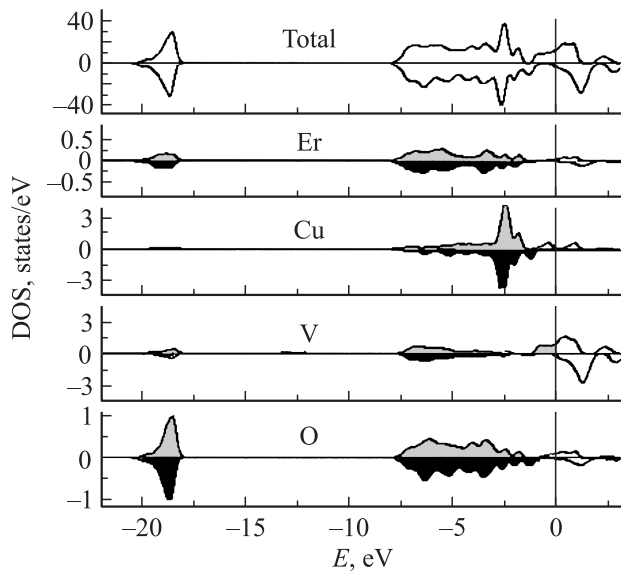
отделена от следующих занятых полос ( $B$ – $D$ ) щелью шириной около 10 eV. Полоса  $B$ , где основной вклад дают гибридные  $O 2p$ – $V 3d$ -состояния, отделена псевдощелью от полос  $C$  и  $D$ , причем полоса  $C$  почти полностью состоит из  $3d$ -состояний меди, а в полосе  $D$  доминируют  $3d$ -состояния ванадия. Нижний край полосы проводимости (полоса  $E$ ) также составлен преимущественно  $V 3d$ -состояниями. Видно, что в немагнитном LDA-приближении  $\text{ErCu}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$  является металлом со значительной плотностью состояний на уровне Ферми  $N(E_F)$ , причем определяющий вклад ( $\sim 75\%$ ) в  $N(E_F)$  вносят  $V 3d$ -состояния (табл. 1).

Учет спиновой поляризации (приближение LSDA) также предсказывает металлический тип проводимости  $\text{ErCu}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$  (рис. 3). При этом существенных изменений для полос  $A$ ,  $B$  и  $C$  в полной плотности состояний оксида не наблюдается. Спиновое расщепление проявляется в области полосы  $D$  и приводит к заметному понижению  $N(E_F)$  (в сравнении с LDA-значением на  $\sim 36\%$ ,

**Рис. 2.** Полные (states/eV · f.u.) и парциальные (states/eV · atom) плотности электронных состояний для немагнитного состояния  $\text{ErCu}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$  (приближение LDA). Вертикальная линия — уровень Ферми.



**Рис. 3.** Полные (states/eV · f.u.) и парциальные (states/eV · atom) плотности спиновых состояний для  $\text{ErCu}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$  (приближение LSDA). Вертикальная линия — уровень Ферми.



**Рис. 4.** Полные (states/eV · f.u.) и парциальные (states/eV · atom) плотности спиновых состояний для  $\text{ErCu}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$  (приближение LSDA+U,  $U(\text{Cu}) = 4 \text{ eV}$ ,  $U(\text{V}) = 0$ ). Вертикальная линия — уровень Ферми.

табл. 1) прежде всего за счет уменьшения вкладов  $V 3d$ -состояний со спином вниз. Спиновое расщепление  $V 3d$ -состояний больше, чем расщепление почти полностью заполненных  $\text{Cu } 3d$ -состояний. Соответственно магнитный момент меди в 3 раза меньше и имеет обратный знак (табл. 2). Таким образом, магнитное упорядочение  $\text{Cu}-\text{Cu}$  и  $\text{V}-\text{V}$  является ферромагнитным, а  $\text{Cu}-\text{V}$  — антиферромагнитным, т. е.  $\text{ErCu}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$  яв-

ляется ферромагнетиком. Кроме того, атомы кислорода также получают незначительный индуцированный магнитный момент, возникающий из-за спиновой поляризации  $\text{O } 2p$ -состояний за счет ковалентных  $\text{V}-\text{O}$ -связей.

Принципиально иная картина электронного спектра возникает при учете межэлектронных корреляций. Расчеты в рамках приближения LSDA +  $U$  в этом случае показывают существенные изменения в плотности  $3d$ -состояний переходных металлов вблизи уровня Ферми.

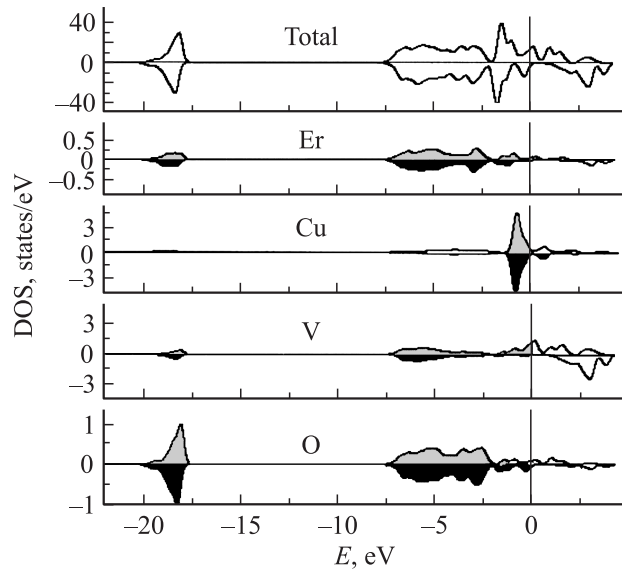
Учет электронной корреляции для меди ( $U(\text{Cu}) = 4 \text{ eV}$ ;  $U(\text{V}) = 0$ ) приводит к усилению  $\text{Cu } 3d-\text{O } 2p$ -гибридизации, о чем свидетельствует рост плотности  $\text{Cu } 3d$ -состояний в области от  $-7$  до  $-3 \text{ eV}$  (рис. 4). Наблюдается приблизительно одинаковый сдвиг  $\text{Cu } 3d^{\uparrow}$ - и  $\text{Cu } 3d^{\downarrow}$ -пиков в область низких энергий. Спиновое расщепление проявляется лишь в области вблизи уровня Ферми, причем  $\text{Cu } 3d^{\downarrow}$ -состояния заполнены полностью, а часть  $\text{Cu } 3d^{\uparrow}$ -состояний „выталкивается“ выше  $E_F$ , что увеличивает отрицательный магнитный момент меди. Состояния ванадия со спином вниз ( $\text{V } 3d^{\downarrow}$ ) сдвигаются в область высоких энергий и оказываются пустыми, что приводит к росту магнитного момента ванадия. Однако в этом случае плотность на уровне Ферми (табл. 1) для состояний со спином вниз ненулевая — уровень Ферми для подрешетки со спином вниз попадает в область  $\text{V } 3d^{\downarrow}$ -состояний, образующих дно зоны проводимости.

Учет электронной корреляции только для ванадия ( $U(\text{V}) = 4 \text{ eV}$ ,  $U(\text{Cu}) = 0$ ) резко увеличивает спиновое расщепление  $\text{V } 3d$ -состояний и приводит к значительному сдвигу  $\text{V } 3d^{\downarrow}$ -состояний в область высоких энергий (рис. 5). При этом  $3d$ -состояния меди оказываются не полностью заполненными — часть  $\text{Cu } 3d^{\uparrow}$ - и  $\text{Cu } 3d^{\downarrow}$ -состояний находится выше уровня Ферми и  $\text{Cu } 3d^{\downarrow}$ -состояния обуславливают ненулевое значение  $N(E_F)$  по подрешетке со спином вниз (табл. 1).

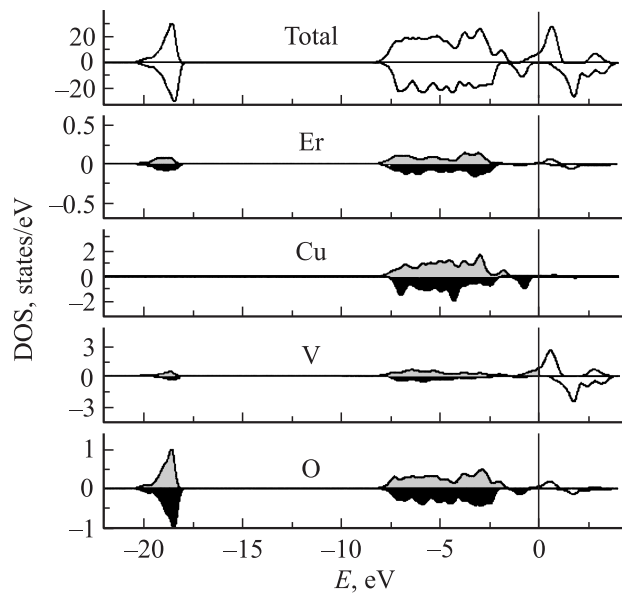
В случае учета корреляций на обоих  $3d$ -атомах ( $U(\text{Cu}) = U(\text{V}) = 4 \text{ eV}$ ) состояния ванадия со спином вниз ( $\text{V } 3d^{\downarrow}$ ) сдвинуты в область высоких энергий и оказываются пустыми (рис. 6). Острые  $\text{Cu } 3d^{\uparrow}$ - и  $\text{Cu } 3d^{\downarrow}$ -пики вблизи  $-1.5 \text{ eV}$  отсутствуют; происходит резкое увеличение плотности в области энергий от  $-7$  до  $-2 \text{ eV}$  за счет сильной  $\text{Cu } 3d-\text{O } 2p$ -гибридизации,

**Таблица 2.** Магнитные моменты на атомах  $\text{Cu}$ ,  $\text{V}$  и  $\text{O}$  ( $\mu_B$ ) для  $\text{ErCu}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$  согласно расчетам в приближениях LSDA и LSDA +  $U$

Приближение	Магнитные моменты		
	Cu	V	O
LSDA	-0.10	0.33	-0.02
LSDA + $U(U(\text{Cu}) = 4 \text{ eV}, U(\text{V}) = 0)$	-0.39	1.17	-0.10
LSDA + $U(U(\text{Cu}) = 0, U(\text{V}) = 4 \text{ eV})$	-0.32	0.87	-0.07
LSDA + $U(U(\text{Cu}) = U(\text{V}) = 4 \text{ eV})$	-0.10	0.60	-0.02



**Рис. 5.** Полные (states/eV · f.u.) и парциальные (states/eV · atom) плотности спиновых состояний для  $\text{ErCu}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$  (приближение  $\text{LSDA}+U$ ,  $U(\text{Cu})=0$ ,  $U(\text{V})=4\text{ eV}$ ). Вертикальная линия — уровень Ферми.



**Рис. 6.** Полные (states/eV · f.u.) и парциальные (states/eV · atom) плотности спиновых состояний для  $\text{ErCu}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$  (приближение  $\text{LSDA}+U$ ,  $U(\text{Cu})=U(\text{V})=4\text{ eV}$ ). Вертикальная линия — уровень Ферми.

которая существенно сильнее, чем в случае учета корреляции только на атоме меди. Вклад в величину  $N(E_F)$  состояний меди отсутствует. Таким образом, в этом случае плотность на уровне Ферми в подрешетке со спином вверх определяется исключительно состояниями ванадия  $\text{V } 3d^1$  (табл. 1), а в плотности состояний со спином вниз появляется запрещенная щель около 0.7 eV. В результате спектр  $\text{ErCu}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$  (рис. 6) принимает

вид, характерный для магнитных полуметаллов (см. обзоры [21,22]). Эти материалы характеризуются ненулевой плотностью носителей на уровне Ферми ( $E_F$ ) для одной проекции спина ( $N^\uparrow(E_F) > 0$ ), но имеют запрещенную щель для противоположной проекции спина ( $N^\downarrow(E_F) = 0$ ), и в идеальном случае для магнитных полуметаллов поляризация спиновой плотности на уровне Ферми  $P = \{N^\downarrow(E_F) - N^\uparrow(E_F)\} / \{N^\downarrow(E_F) + N^\uparrow(E_F)\} = 1$ .

Важно также подчеркнуть, что в отличие от типа электронного спектра учет межэлектронных корреляций не меняет основной вывод о типе магнитного порядка в этой фазе: для всех изученных наборов параметров  $U$   $\text{ErCu}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$  является ферримагнитным материалом (табл. 2).

Аналогичные особенности электронных и магнитных свойств установлены недавно для родственной фазы —  $\text{CaCu}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$ , которая, согласно [10], также является ферримагнитным полуметаллом. Однако если для  $\text{CaCu}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$  появление полуметаллических свойств было отнесено к эффекту электронных корреляций на узле меди, то наши расчеты для  $\text{ErCu}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$  показывают важность учета электронных корреляций как на меди, так и на ванадии. Этот факт, возможно, обусловлен различными схемами учета корреляций на узле: мы использовали приближение  $\text{LSDA}+U$  [18] с потенциалом в форме (1) с двумя параметрами  $U$  и  $J$ , тогда как в работе [10] расчеты проводились по упрощенной схеме с эффективным потенциалом  $U_{\text{eff}} = U - J$ .

В заключение отметим, что основные особенности электронных состояний и магнитных взаимодействий для группы родственных изотруктурных перовскитоподобных фаз  $\text{MCu}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$ , где  $M$  — щелочно-земельные и редкоземельные металлы, определяются прежде всего состояниями подрешеток V, Cu и их взаимодействиями с подрешеткой кислорода. Роль атомов  $M$  сводится к изменению параметров решетки  $\text{MCu}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$ , и таким образом эти атомы могут влиять лишь на особенности распределения прифермиевских состояний и величины магнитных моментов атомов в этих фазах.

## 4. Заключение

В рамках *ab initio* метода VASP-PAW впервые исследованы электронная структура и магнитные свойства новой перовскитоподобной фазы высокого давления  $\text{ErCu}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$ . С учетом межэлектронных корреляций (в рамках приближения  $\text{LSDA}+U$ ) показано, что данный оксид является ферримагнитным полуметаллом. Высказано предположение, что тип электронного спектра и магнитных взаимодействий для группы изоструктурных перовскитоподобных фаз  $\text{MCu}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$  зависит прежде всего от состояний подрешеток V, Cu и их взаимодействий с подрешеткой кислорода.

## Список литературы

- [1] T. Mizokawa, Y. Morita, T. Sudayama, K. Takubo, I. Yamada, M. Azuma, M. Takano, Y. Shimakawa. *Phys. Rev. B* **80**, 125 105 (2009).
- [2] Z. Zeng, M. Greenblatt, M.A. Subramanian, M. Croft. *Phys. Rev. Lett.* **82**, 3164 (1999).
- [3] M.A. Subramanian, D. Li, N. Duan, B.A. Reisner, A.W. Sleight. *J. Solid State Chem.* **151**, 323 (2000).
- [4] В.Л. Волков, Н.И. Кадырова, Г.С. Захарова, М.В. Кузнецов, Н.В. Подвальная, К.Н. Михалев, Ю.Г. Зайнулин. *ЖНХ* **52**, 378 (2007).
- [5] I. Yamada, K. Takata, N. Hayashi, S. Shinohara, M. Azuma, S. Mori, S. Muranaka, Y. Shimakawa, M. Takano. *Angew. Chem. Int. Ed.* **47**, 7032 (2008).
- [6] Y.W. Long, N. Hayashi, T. Saito, M. Azuma, S. Muranaka, Y. Shimakawa. *Nature (London)* **458**, 60 (2009).
- [7] R. Weht, W.E. Pickett. *Phys. Rev. B* **65**, 014 415 (2001).
- [8] H.P. Xiang, X.L. Liu, E.J. Zhao, J. Meng, Z.J. Wu. *Appl. Phys. Lett.* **91**, 011 903 (2007).
- [9] H.P. Xiang, X.L. Liu, E.J. Zhao, J. Meng, Z.J. Wu. *Inorg. Chem.* **46**, 9575 (2007).
- [10] H.P. Xiang, Z.J. Wu. *Inorg. Chem.* **47**, 2706 (2008).
- [11] H.P. Xiang, X.L. Liu, J. Meng, Z.J. Wu. *J. Phys.: Cond. Matter* **21**, 045 501 (2009).
- [12] N.I. Kadyrova, G.S. Zakharova, A.V. Korolev, Yu.G. Zainulin, V.L. Volkov. *Doklady Chem.* **409**, 120 (2006).
- [13] Н.И. Кадырова, Ю.Г. Зайнулин, В.Л. Волков, Г.С. Захарова, А.В. Королев. *ЖНХ* **53**, 1650 (2008).
- [14] Н.И. Кадырова, Н.В. Мельникова, И.С. Устинова, А.Н. Бабушкин, А.В. Королев, Ю.Г. Зайнулин. *Изв. РАН. Сер. физ.* **73**, 1183 (2009).
- [15] G. Kresse, J. Hafner. *Phys. Rev. B* **47**, 558 (1993).
- [16] G. Kresse, J. Furthmuller. *Phys. Rev. B* **54**, 11 169 (1996).
- [17] G. Kresse, J. Joubert. *Phys. Rev. B* **59**, 1758 (1999).
- [18] V.I. Anisimov, F. Aryasetiawan, A.I. Lichtenstein. *J. Phys.: Cond. Matter* **9**, 767 (1997).
- [19] H. Wu, Q.Q. Zheng, X.G. Gong. *Phys. Rev. B* **61**, 5217 (2000).
- [20] J.L.F. Da Silva, V. Ganduglia-Pirovano, J. Sauer. *Phys. Rev. B* **76**, 125 117 (2007).
- [21] H. Katayama-Yoshida, K. Sato, T. Fukushima, M. Toyoda, H. Kizaki, V.A. Dinh, P.H. Dederichs. *Phys. Status Solidi A* **204**, 15 (2007).
- [22] А.Л. Ивановский. *УФН* **177**, 1083 (2007).