ЖЭТФ, 2021, том 160, вып. 2 (8), стр. 249–274 © 2021

# ЭНЕРГИИ ОБРАЗОВАНИЯ ВАКАНСИЙ КУБИЧЕСКОЙ ФАЗЫ МАГНЕТИТА В РАМКАХ DFT+U

***М. И. Шутикова*** [a,b*], ***В. В. Стегайлов*** [a,b]

[a] *Объединенный институт высоких температур Российской академии наук*
*125412, Москва, Россия*

[b] *Московский физико-технический институт (Национальный исследовательский университет)*
*141701, Долгопрудный, Московская обл., Россия*

Поступила в редакцию 22 марта 2021 г.,
после переработки 22 марта 2021 г.
Принята к публикации 20 мая 2021 г.

В рамках теории функционала спиновой плотности с учетом сильных электронных корреляций (метод DFT+U) вычислены свойства катионных вакансий кубической фазы магнитного оксида $Fe_3O_4$ (магнетита). Проанализировано влияние ключевых параметров модели (значения эффективной поправки Хаббарда, размера расчетной сверхячейки, начальных приближений к волновым функциям и электронной плотности) на описание электронной структуры кубической фазы магнетита. Предложена процедура поиска решения с наименьшей полной энергией, решающая свойственную для DFT+U проблему локальных минимумов. Охарактеризованы найденные варианты зарядового и орбитального упорядочения основного состояния электронной системы. Описаны различные варианты оптимизации структуры моделей катионных вакансий и определены соответствующие энергии формирования.

**DOI:** 10.31857/S0044451021080101

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Магнетит ($Fe_3O_4$) — магнитный оксид железа с сильными корреляциями в электронной подсистеме; их присутствие сильно усложняет и обогощает физику его электронного строения [1, 2]. Поэтому для вычисления свойств магнетита требуется теоретический метод, способный учитывать эффекты электронных корреляций. Стандартные приближения обменно-корреляционных функционалов в методе теории функционала плотности (density functional theory, DFT) сделать этого не позволяют.

В последнее время в работах по *ab-initio* расчетам свойств магнетита для учета сильных электронных корреляций в основном используется два подхода: 1) полуэмпирическая поправка Хаббарда (метод DFT+U [3]) [4–22] и 2) гибридные функционалы [5, 9, 23]. Расчеты с гибридными функционалами — чрезвычайно ресурсоемкие, потому в настоящее время практически невозможно использовать этот метод для получения модели дефектов магнетита, в которой требуется рассмотреть несколько дефектных конфигураций и учесть эффект релаксации локального окружения дефекта.

Метод DFT+U был применен для описания низкотемпературной фазы магнетита [8,12–22] и его кубической фазы [4–7, 9–11, 16, 18]. Он требует обоснованного выбора значения полуэмпирической поправки. Один из способов ее верификации заключается в сравнении вычисленного значения ширины запрещенной зоны с ее экспериментальным значением [5, 18, 24]. Однако существующие в настоящее время экспериментальные данные не позволяют сделать однозначного утверждения о том, существует ли в кубической фазе магнетита запрещенная зона или нет. Во Введении к работе [5] приводятся ссылки на экспериментальные данные, интерпретация которых позволяет говорить о ее существовании.

Методу DFT+U присуща проблема поиска решения, обладающего наименьшей полной энергией среди множества локальных минимумов. Данная проблема обсуждается в ряде работ, посвященных исследованию соединений других d- и f-металлов с недостроенными оболочками [25–28]. Основным отличием подхода DFT+U от стандартных приближений теории функционала плотности является его за-

* E-mail: shutikova.mi@phystech.edu

**Таблица 1.** Литературные данные. Энергии образования $E^F_{V_A}$ и $E^F_{V_B}$ (эВ) вакансий в A- и B-подрешетках магнетита и их разница $\Delta_{AB} = E^F_{V_A} - E^F_{V_B}$ (эВ)

| Метод | $E^F_{V_A}$ | $E^F_{V_B}$ | $\Delta_{AB}$ | |
|---|---|---|---|---|
| DFT+U | – | – | 1.10 | [4] |
| | 3.45 | 2.30 | 1.15 | [6] |
| | – | – | 1.01 | [7] |
| | – | – | 1.27 | [10] |
| DFT | 2.69 | 0.83 | 1.86 | [29] |

висимость от орбитальных степеней свободы системы. Эвристические методы поиска решений с наименьшей полной энергией в рамках DFT+U были предложены в работах [26, 27]. Можно назвать их основой контроль за получаемыми в DFT+U числами заполнения локализованных орбиталей. Попыток их применения для исследования кубической фазы магнетита в литературе найдено не было.

Свойства дефектов магнетита в рамках DFT и DFT+U получены в небольшом числе работ [4, 6, 7, 10, 11, 29]. В работе [29] расчет свойств катионных дефектов кубической фазы магнетита проводился без учета сильных электронных корреляций. В работах [10, 11] для рассмотренных в рамках DFT+U катионных и анионных дефектов были подробно описаны свойства локального окружения, но не представлены энергии образования. В некоторых (DFT+U)-работах [4, 7, 10] приводится только разница в энергиях образования вакансий A- и B-подрешеток[1)] магнетита (табл. 1) и отмечается, что образование B-вакансии более вероятно, чем образование A-вакансии. В недавней работе по исследованию кислородных вакансий в перовските $SrTiO_3$ [28] обсуждаются дополнительные приближения (метод DFT+U+V), которые могут потребоваться для исследования точечных дефектов в оксидах; однако в перечисленных выше работах по исследованию дефектов магнетита такой подход не применялся.

Значения энергий образования дефектов, полученные в рамках DFT+U в работе [6], очень отличаются от значений, полученных ранее в работе [29] без поправки Хаббарда. Действительно, энергии образования A- и B-вакансий, полученные в работе [6],

[1)] В современных работах по исследованию свойств магнетита [5, 10, 16] для обозначения его тетраэдрической и октаэдрической катионных подрешеток используются буквы $A$ и $B$ соответственно.

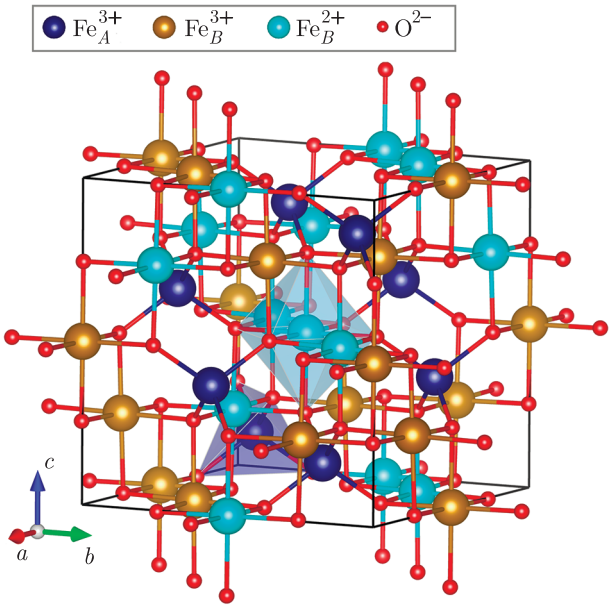


**Рис. 1.** Кристаллическая структура кубической фазы магнетита (для визуализации используется VESTA [31]). Ионы железа и кислорода представлены крупными и маленькими шарами соответственно. Катионы A-подрешетки отмечены темно-синим цветом, двух- и трехвалентные катионы B-подрешетки — голубым и золотистым соответственно (показан один из вариантов распределения $Fe^{2+}$ и $Fe^{3+}$ по узлам B-подрешетки)

составляют 3.45 эВ и 2.30 эВ соответственно, в то время как без поправки для тех же дефектов были получены значения 2.69 эВ и 0.83 эВ [29] (табл. 1). Для тетраэдрического и октаэдрического междоузлий в работе [6] были получены энергии образования 1.25 эВ и 0.81 эВ соответственно, но без учета поправки в работе [29] их значения составляют 5.40 эВ и 3.26 эВ. Концентрации дефектов в равновесных условиях экспоненциально зависят от энергий образования, поэтому такие разногласия в теоретических предсказаниях дают огромные неточности в определении концентраций дефектов.

Противоречивые литературные данные определили цель настоящей работы — разобраться в причинах возникновения таких отличий и получить энергии образования катионных вакансий кубической фазы $Fe_3O_4$ в рамках DFT+U. Однако с первой попытки сделать это не удалось: были получены отрицательные энергии образования дефектов. При этом вычисленные ранее в других работах значения не были отрицательными (табл. 1). Поэтому мотивацией работы стал поиск таких приближений и параметров расчета, которые позволили бы получить адекватные свойства дефектов кубической фазы в DFT+U. Пристальное внимание было уделено

существующим в литературе *ab-initio* моделям бездефектной кубической фазы магнетита.

### 1.1. Свойства бездефектной кубической фазы магнетита в рамках DFT+U

Известно, что в нормальных условиях магнетит имеет структуру обращенной шпинели ($Fd\bar{3}m$). Элементарная ячейка этой структуры (рис. 1) содержит 56 атомов (24 катиона железа и 32 аниона кислорода согласно ионной модели). Анионы кислорода образуют гранецентрированную подрешетку, искаженную внедренными в ее междоузлия катионами железа. Одну восьмую имеющихся тетраэдрических междоузлий (позиции $8\,a$ в нотации Вайкоффа) занимают трехвалентные катионы железа $Fe_A^{3+}$, образуя тетраэдрическую или A-подрешетку. Одну вторую имеющихся октаэдрических междоузлий (позиции $16\,d$) занимают в произвольном порядке двух- и трехвалентные катионы железа, $Fe_B^{2+}$ и $Fe_B^{3+}$, образуя октаэдрическую или B-подрешетку. Формулу магнетита в этих обозначениях можно записать как $(Fe^{3+})_A(Fe^{2+}Fe^{3+})_B O_4^{2-}$ [30]. До температуры Нееля (850 K) магнетит находится в состоянии ферримагнитного упорядочения: магнитные моменты катионов A- и B-подрешеток направлены противоположным образом и нескомпенсированы.

Для задания структуры обращенной шпинели требуются два параметра: постоянная решетки $a_0$ и кислородная координата $x$. Экспериментальные значения этих параметров приведены в табл. 2. Кислородная координата показывает степень искажения анионной подрешетки из-за размещения в ней катионов железа. В работе [32] отмечается, что ее значение остается практически постоянным вплоть до 600 K. Если бы кислородная подрешетка была идеальной гранецентрированной ($x = 0.2500$), то углы между положительными направлениями трех осей всех октаэдров $Fe_B O_6$ составляли бы 90°. При наблюдаемом для магнетита экспериментальном значении ($x = 0.2549$) эти углы — меньше 90°, и октаэдры $Fe_B O_6$ искаженны одинаковым образом.

Кубическая фаза магнетита ограничена снизу низкотемпературной фазой, в которую она переходит при температуре Вервея ($120 \pm 5$ K) [33]. Считается, что низкотемпературная фаза магнетита имеет не кубическую, а моноклинную симметрию [34–37]. Элементарная ячейка низкотемпературной фазы имеет размеры ($\sqrt{2}a_0$, $\sqrt{2}a_0$, $2a_0$), где $a_0$ — постоянная решетки кубической фазы, и содержит 224 атома. Согласно уточненным данным [37], структура низкотемпературной фазы при 90 K описывается с помощью не менее 168 координат (замороженных фононных мод с амплитудами менее 0.24 Å).

В связи с тем, что основным состоянием магнетита является состояние не с кубической, а с низкотемпературной симметрией, вычисление свойств бездефектной кубической фазы в рамках DFT+U остается возможным только с условием сохранения ее симметрии. В противном случае, при оптимизации геометрии без сохранения симметрии, будет найдено решение с искажением решетки. Такое искажение решетки с потерей кубической симметрии при оптимизации координат атомов в рамках DFT+U показано в работе [18]. Искажение дают также вычисления с гибридным функционалом B3LYP [23]. При оптимизации геометрии в методе DFT без учета сильных электронных корреляций такого искажения не наблюдается [18, 23]; в литературе это объясняется тем, что стандартные обменно-корреляционные функционалы DFT не дают точного описания низкотемпературной фазы магнетита.

Только в очень давней работе [38] по исследованию кубической фазы магнетита оптимизация геометрии не проводилась совсем; расчеты выполнялись с фиксированной ионной конфигурацией, соответствующей экспериментальным значениям кислородной координаты и постоянной решетки. В настоящее время в рамках DFT+U для кубической фазы магнетита вычисляются оптимизированные параметры $a_0$ и $x$ [5, 6, 9, 10, 16, 18]. При этом оптимизированные в рамках DFT+U значения постоянной решетки оказываются примерно на 1–2 % выше экспериментального значения (табл. 2), и чем больше используемое значение поправки Хаббарда, тем больше отклонение от экспериментальных данных [5]. Оптимизированные значения кислородной координаты также могут отличаться от экспериментального значения (табл. 2). В некоторых работах подробного описания того, какие именно параметры оптимизировались (объем, векторы решетки, координаты атомов), а какие были фиксированы, не приводится. Зачастую указывается только оптимизированное значение постоянной решетки, но не значение кислородной координаты. Не указывается и то, какая начальная ионная конфигурация использовалась при запуске расчетов с оптимизацией геометрии. В работах [5, 16] проводилась оптимизация и постоянной решетки, и кислородной координаты; в этих работах и в работе [9] указывается, что оптимизация проводилась с сохранением симметрии кубической фазы.

**Таблица 2.** Литературные данные. Свойства кубической фазы магнетита, полученные в рамках DFT+U, гибридных функционалов, DFT (без поправки Хаббарда) и экспериментальные данные. Обозначения: $a_0$ (Å) — постоянная решетки, $x$ — кислородная координата, $\mu$ ($\mu_B/f.u.$) — магнитный момент формульной единицы $Fe_3O_4$, $\mu_{Fe_A^{3+}}$, $\mu_{Fe_B^{2+}}$, $\mu_{Fe_B^{3+}}$, $\mu_{O^{2-}}$ ($\mu_B$) — магнитные моменты частиц A-, B- и O-подрешеток, $E_g$ (мэВ) — ширина запрещенной зоны, $U_{eff}$ (эВ) — значение эффективной полуэмпирической поправки Хаббарда, $N_{at}$ — число атомов в расчетной сверхячейке

| $a_0$ | $x$ | $\mu$ | $\mu_{Fe_A^{3+}}$ | $\mu_{Fe_B^{2+}}$ | $\mu_{Fe_B^{3+}}$ | $\mu_{O^{2-}}$ | $E_g$ | Метод | $U_{eff}$ | $N_{at}$ | Год | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 8.446 | – | 4.0 | – | – | – | – | – | DFT+U | 3.80 | 14 | 2006 | [18] |
| 8.446 | 0.2549 | – | −3.97 | +3.87 | | +0.04 | – | DFT+U | 3.20[a] | 56 | 2007 | [16] |
| 8.271 | – | 4.0 | −3.68 | +3.62 | | – | – | DFT+U | 3.94 | 56 | 2013 | [10] |
| 8.488 | – | 4.0 | −4.09 | +(3.96 ÷ 3.98) | | +0.03 | – | DFT+U | 4.00 | 56 | 2014 | [9] |
| 8.477 | 0.2548 | – | −3.93 | +3.64 | +4.01 | – | – | DFT+U | 3.00 | 14 | 2017 | [5] |
| 8.491 | 0.2548 | – | −3.96 | +3.62 | +4.06 | – | 177 | DFT+U | 3.50 | | | |
| 8.505 | 0.2549 | – | −3.99 | +3.64 | +4.09 | – | 474 | DFT+U | 4.00 | | | |
| 8.488[b] | – | – | −4.06 | +(3.49 ÷ 4.37) | | +0.03 | [c] | HSE 25 % | | 56 | 2014 | [9] |
| 8.389 | 0.2547 | – | −4.21 | +3.79 | +4.27 | – | 421 | HSE 25 % | | 14 | 2017 | [5] |
| 8.488[b] | – | – | −3.92 | (+3.82 ÷ 3.85) | | +0.06 | – | HSE 15 % | | 56 | 2014 | [9] |
| 8.395 | 0.2548 | – | −4.10 | +3.92 | +4.03 | – | – | HSE 15 % | | 14 | 2017 | [5] |
| 8.370 | – | 4.0 | −3.63 | +3.60 | | +0.11 | – | DFT | | 56 | 2003 | [29] |
| 8.377 | 0.2545 | – | −3.40 | +3.52 | | +0.08 | – | DFT | | 56 | 2007 | [16] |
| 8.387 | – | 4.0 | −3.47 | +(3.55 ÷ 3.58) | | +0.08 | – | DFT | | 56 | 2014 | [9] |
| 8.380 | 0.2546 | – | −3.58 | +3.63 | | – | – | DFT | | 14 | 2017 | [5] |
| 8.394 | – | | | | | | | эксп. | XRD[d] | | 1951 | [43] |
| 8.394 | – | | | | | | | эксп. | XRD | | 1953 | [44] |
| 8.398 | – | | | | | | | эксп. | XRD | | 1977 | [34] |
| 8.394 | 0.2549 | – | | | | | | эксп. | XRD | | 1981 | [45] |
| 8.396 | 0.2549 | – | | | | | | эксп. | XRD | | 1996 | [32] |
| – | | | | | | | 100* | эксп. | PES[e] | | 1997 | [41] |
| – | | | | | | | 70* | эксп. | STS[f] | | 2020 | [39] |

*Примечание.* [a] Вместо $U_{eff}$ в работе использовались значения $U = 4.0$ эВ, $J = 0.8$ эВ.

[b] Расчет с гибридными функционалами проводился для геометрии, оптимизированной в DFT+U.

[c] Запрещенная зона есть, но ее ширина не указана в статье.

[d] Рентгеноструктурный анализ.

[e] Фотоэмиссионная спектроскопия.

[f] Сканирующая туннельная спектроскопия.

[*] В обоих случаях речь идет о наблюдаемой в эксперименте псевдощели.

Экспериментальные данные [39–41] указывают на то, что ниже температуры перехода Вервея магнетит является полупроводником. Для ширины его запрещенной зоны в этой области температур были получены оценки: 150 мэВ [41], 100 мэВ [40] и 320 мэВ [39]. Предполагается, что в низкотемпературной фазе магнетита кроме ферримагнитного может наблюдаться также зарядовое, орбитальное и тримеронное упорядочения [42]. Однако остается открытым вопрос о том, какие из черт низкотемпературной фазы и в какой мере характерны для кубической фазы магнетита.

Обоснование выбранного значения полуэмпирической поправки для учета сильных электронных корреляций является важной деталью вычислений в методе DFT+U. Значения $U_{eff} = U - J$, используемые в работах по моделированию бездефектной кубической фазы магнетита, находятся в основном в интервале от 3.2 до 4.0 эВ (табл. 2). В некоторых работах [9, 10] при выборе поправки $U_{eff}$ ссылаются на значения, полученные ранее в других работах. Авторы [5,18] выбирали значение $U_{eff}$ исходя из ширины запрещенной зоны ($E_g$). В работе [18] значение $E_g$, вычисленное после оптимизации геометрии (без сохранения кубической симметрии), сравнивалось с экспериментальным значением ширины запрещенной зоны для низкотемпературной фазы. В работе [5] значение $E_g$ для кубической фазы магнетита, полученное после оптимизации геометрии с сохранением кубической симметрии, сравнивалось со значением, вычисленным с помощью гибридных функционалов — метода, не требующего полуэмпирической поправки. По мнению авторов [5] значение $U_{eff} = 3.5$ эВ дает более точные предсказания для ширины запрещенной зоны и магнитных моментов катионов кубической фазы магнетита.

Интересно отметить, что авторы [18] при верификации $U_{eff}$ по ширине запрещенной зоны низкотемпературной фазы проводили оптимизацию геометрии в сверхячейках с 56 атомами, в то время как элементарная ячейка низкотемпературной фазы гораздо больше. Возникает вопрос, насколько велики погрешности верификации $U_{eff}$ при моделировании низкотемпературной фазы в сверхячейках, меньших ее элементарной ячейки, особенно при учете ее сложной геометрии [37]. В работе [5] при верификации $U_{eff}$ по $E_g$ и магнитным моментам катионов кубической фазы использовались некубические сверхячейки с 14 атомами, меньшего размера, чем элементарная ячейка кубической фазы с 56 атомами. Возникает аналогичный вопрос: не может ли использование малых сверхячеек внести в модель артефакты, связанные с их размером.

В большинстве работ, выполненных для кубической фазы магнетита в DFT+U [9,10,16,18], как видно из (табл. 2), не предсказывается разница магнитных моментов двух- и трехвалентных B-катионов и запрещенная зона. Катионы октаэдрической подрешетки в этих моделях представляются одинаковыми частицами, подобно тому, какими они получаются в модели DFT, где сильные электронные корреляции не учитываются. Однако в работе [5] в рамках DFT+U с очень близкими к используемым в остальных работах значениями $U_{eff}$ разница между $\mu_{\mathrm{Fe}_B^{3+}}$ и $\mu_{\mathrm{Fe}_B^{2+}}$ была получена и составила $0.44\,\mu_B$[2]. Разницу $\mathrm{Fe}_B^{2+}$ и $\mathrm{Fe}_B^{3+}$ для кубической фазы предсказывают также расчеты с гибридным функционалом HSE06 [5,9]. При этом в зависимости от доли точного обмена в функционале Хартри–Фока и в зависимости от выбранного значения $U_{eff}$ в DFT+U в этих подходах может быть также предсказана ненулевая ширина запрещенной зоны в кубической фазе магнетита. При условии, что ширина запрещенной зоны не будет слишком большой, модель кубической фазы с запрещенной зоной не вызовет противоречий с наблюдаемым на эксперименте порядком скачка проводимости при переходе Вервея [41].

Авторы [5] указывают, что причина, по которой отличия B-катионов и ширина запрещенной зоны появились в модели кубической фазы, — это предположение о том, что волновые функции и электронная плотность необязательно должны удовлетворять дополнительным требованиям симметрии, накладываемым на них симметрией решетки кубической фазы. В работе [5] показано, что такие не обладающие дополнительной симметрией решения находятся ниже по энергии, чем симметричные.

Ввести такое предположение кажется естественным при расчетах свойств точечных дефектов. Поэтому вызывают интерес данные по расчету дефектов в работе [10], где, несмотря на значение поправки, при котором в работе [5] уже была получена запрещенная зона и разница в магнитных моментах B-катионов, ничего такого получено не было. Некоторые детали вычислений в работе [10] не упоминаются, поэтому установить точнее причины отличий в предсказаниях работ [5,10] не представляется воз-

[2] Точнее, наверное, сказать, что отличия в вычисленных значениях магнитных моментов (и зарядов) B-катионов позволяют разделить их на две группы, интерпретировать как двух- и трехвалентные и обозначить $\mathrm{Fe}_B^{2+}$ и $\mathrm{Fe}_B^{3+}$, соответственно, поскольку разница составляет менее $1\,\mu_B$.

можным. В работе [9] в DFT+U с также уже достаточно большим значением поправки $U_{eff}$ ни отличий в магнитных моментах B-катионов, ни $E_g$ получено не было (в этой работе рассматривался только бездефектный магнетит, поэтому можно предположить, что ее авторы при оптимизации геометрии накладывали на волновые функции и плотность те требования симметрии, от которых авторы [5] отказались).

К числу приближений, о которых не упоминается в деталях вычислений большинства работ по исследованию кубической фазы магнетита в рамках DFT+U (явные упоминания о них встречаются, пожалуй, только в работах без поправки Хаббарда [29, 38]), относятся начальные приближения к волновым функциям и электронной (спиновой) плотности, необходимые для запуска самосогласованного расчета в методе теории функционала плотности. В работе [18] вскользь отмечается, что некоторые решения для кубической фазы, обладающие наименьшей полной энергией, были получены с использованием волновых функций и плотности, вычисленных ранее для геометрии с более низкой симметрией. В работе [7] для магнетита приводятся разницы в полных энергиях для состояний с ферро- и ферримагнитным упорядочением. Такие данные позволяют предположить, что задание произвольно выбранных начальных приближений к волновым функциям и электронной плотности вовсе не гарантирует нахождения решения с наименьшей полной энергией, но может приводить к локальному минимуму, причем скорее всего к тому, ближе к которому они оказались. Иначе не совсем ясно, как авторам [7] удалось найти решение с ферромагнитным упорядочением, не характерным для магнетита.

Проведенный литературный обзор показал, что использование метода DFT+U для вычисления свойств кубической фазы магнетита и ее дефектов требует внимания к деталям расчета. Возможно, получение отрицательных энергий образования дефектов связано с тем, что для бездефектной кубической фазы в рамках DFT+U еще не было достигнуто состояние с наименьшей полной энергией. При этом, поскольку расчеты проводились без наложения дополнительных требований симметрии на волновые функции и плотность, причина того, что основное состояние не было достигнуто, кроется, по-видимому, в существовании множества локальных минимумов системы и трудности нахождения основного состояния среди них.

В данной работе в рамках DFT+U исследуется чувствительность свойств кубической фазы к параметрам вычислений, после чего в рамках полученного набора допущений вычисляются свойства изолированных катионных вакансий магнетита.

## 2. ДЕТАЛИ ВЫЧИСЛЕНИЙ

Все вычисления в работе проводились в рамках теории функционала спиновой плотности с учетом сильных электронных корреляций (метод DFT+U). Расчеты выполнялись в коде VASP [46, 47] с базисом плоских волн и приближением псевдопотенциала. PAW-псевдопотенциалы, полученные в приближении обменно-корреляционного функционала PBE и включающие восемь и шесть валентных состояний для железа и кислорода соответственно, были взяты из библиотеки этого кода.

**Начальные приближения к волновым функциям и электронной плотности.** Начальные приближения к волновым функциям и электронной плотности задавались двумя способами. В первом случае задавались начальные магнитные моменты катионов и анионов, а начальные приближения к волновым функциям и электронной плотности строились в соответствии с ними. Для этого случая рассматривались различные схемы начального магнитного упорядочения. Во втором случае в качестве начальных приближений к волновым функциям и плотности при запуске нового расчета с плавным изменением одного из параметров расчета брались волновые функции и плотность решений, полученных ранее. Дополнительных, определяемых симметрией решетки кубической фазы, требований симметрии на волновые функции и плотность в расчетах дефектной и бездефектной конфигураций не налагалось.

**Учет сильных электронных корреляций.** Учет сильных электронных корреляций осуществлялся по схеме, предложенной в работе [48]. Большая часть представленных результатов была получена с использованием $U_{eff} = 3.5$ эВ. Дополнительно обсуждаются результаты, полученные при $U_{eff} = 0$ и $U_{eff} = 5.0$ эВ. Выбор значения $U_{eff}$ для расчета свойств дефектов магнетита проводился в модели кубической фазы, в предположении, что в ней существует запрещенная зона, а порядок ее ширины близок к наблюдаемому экспериментально выше температуры Вервея порядку ширины псевдощели в магнетите (табл. 2).

**Параметры сходимости и оптимизация геометрии.** Свойства бездефектного кристалла вычислялись с использованием кубической сверхячейки с

56 атомами, соответствующей элементарной ячейке кубической фазы магнетита (рис. 1), а также в сверхячейке с 14 атомами, которая была использована ранее для расчета свойств кубической фазы в работе [5]. Свойства дефектов вычислялись в кубических сверхячейках, содержащих 56 атомов и соответствующий дефект. Базисный набор плоских волн во всех случаях был ограничен энергией 550 эВ. Для суммирования по зоне Бриллюэна использовались Г-центрированные сетки с $8\times8\times8$ и $6\times6\times6$ $k$-точками для сверхячеек с 14 и 56 атомами соответственно. Порог сходимости при поиске самосогласованного решения был задан равным $10^{-6}$ эВ, что обеспечило сходимость полной энергии и внешнего давления лучше 1.0 мэВ и 0.05 кбар соответственно. Порог оптимизации геометрии во всех случаях определялся по силам на атомы и составлял $10^{-2}$ эВ/Å. Оптимизация геометрии дефектных конфигураций проводилась при фиксированном равновесном значении постоянной решетки, как это было сделано ранее для дефектов магнетита в работах [10, 29].

**Энергии образования вакансий.** Энергии образования вакансий вычислялись по аналогии с тем, как это было сделано для дефектов магнетита ранее в работе без поправки Хаббарда [29]; при этом была использована формула, приведенная в работе [24],

$$E_V^F = E_V - E_0 + E_{\mathrm{Fe}}, \qquad (1)$$

где $E_V^F$ – энергия образования вакансии, $E_V$, $E_0$ — полная энергия сверхячейки с дефектом и без дефекта соответственно, $E_{\mathrm{Fe}}$ — химический потенциал железа в магнетите. Как и в работе [29], в данной работе за химический потенциал железа в магнетите ($E_{\mathrm{Fe}}$) была принята энергия, приходящаяся на атом в ферромагнитном ОЦК-железе. Однако в настоящей работе вычисления свойств дефектов проводились с учетом полуэмпирической поправки Хаббарда. Поэтому для того чтобы можно было воспользоваться формулой (1), химический потенциал железа вычислялся также с учетом поправки. При $U_{eff}$ = = 3.5 эВ полученные значения оптимизированной постоянной решетки и магнитного момента железа равны 2.936 Å и 2.87 $\mu_B$ соответственно, что несколько выше по сравнению с данными без поправки, 2.830 Å и 2.19 $\mu_B$ [49], и экспериментальными данными, 2.870 Å и 2.22 $\mu_B$ [49]. Полученное в этих условиях значение $E_{\mathrm{Fe}} = -5.57$ эВ выше, чем в расчетах без учета поправки (−8.24 эВ). Также был проведен расчет с использованием экспериментальных значений постоянной решетки и магнитного момента ОЦК железа в рамках DFT+U. В этом случае химический потенциал на 0.03 эВ выше полученного ранее, но внешнее давление в ОЦК-сверхячейке железа составляет 100 кбар. В работе рассматривались два типа вакансий: вакансии A- и B-подрешеток магнетита.

## 3. РЕЗУЛЬТАТЫ

### 3.1. Возможность получения отрицательных энергий образования

Перед изложением основных результатов представим и кратко обсудим условия, способствующие получению отрицательных энергий образования дефектов. Расчеты проводились следующим образом. В кубической сверхячейке с 56 атомами с фиксированным значением постоянной решетки ($a$ = = 8.490 Å) и фиксированным значением кислородной координаты ($x$ = 0.2549) создавалась вакансия, после чего все координаты атомов (и только они) оптимизировались для вычисления значения $E_V$ в формуле (1). В бездефектной сверхячейке также проводилась оптимизация координат атомов (и только их) для получения значения $E_0$ в формуле (1). Вычисленные значения $E_V$, $E_0$, $E_{\mathrm{Fe}}$ и $E_V^F$ для вакансий A- и B-подрешеток представлены в табл. 3.

В этих расчетах начальные приближения к волновым функциям и электронной плотности задавались с помощью начальных магнитных моментов катионов и анионов. Начальные магнитные моменты катионов A- и B-подрешеток были заданы равными $-3.8\,\mu_B$ и $+3.8\,\mu_B$ соответственно, а начальные магнитные моменты анионов кислорода были заданы равными нулю. Такие значения близки к существующим литературным данным (например, результаты (DFT+U)-расчетов [9, 10, 16, 18] в табл. 2), что, как предполагалось, могло бы способствовать скорейшему нахождению минимума. В дефектных сверхячейках задавались те же начальные значения магнитных моментов, что и в бездефектном случае, за исключением магнитного момента удаленного катиона. Все вычисления проводились при $U_{eff}$ = = 3.5 эВ.

**Таблица 3.** Возможность получения отрицательных энергий образования дефектов магнетита

| defect | $E_V$ | $E_0$ | $E_{\mathrm{Fe}}$ | $E_V^F$ |
|---|---|---|---|---|
| $V_A$ | −380.532 | −386.513 | −5.570 | 0.41 |
| $V_B$ | −381.976 | | | **−1.03** |

Как видно из табл. 3, расчет с такими приближениями приводит к тому, что энергия образования B-вакансии оказывается отрицательной. Хотя разница между энергиями образования вакансий A- и B-подрешеток составляет $\Delta_{AB} = 1.44$ эВ, что в целом согласуется с порядком разницы, полученной в других работах (табл. 1). Разница между полным магнитным моментом дефектной и бездефектной сверхячеек составляет $+8\,\mu_B$ и $-2\,\mu_B$ для A- и B-вакансии соответственно, что также согласуется с литературными данными [10, 29].

Анализ вычисленных магнитных моментов катионов показал, что в дефектных сверхячейках существуют две группы катионов B-подрешетки, в то время как в бездефектной сверхячейке все катионы октаэдрической подрешетки имеют одинаковые значения магнитных моментов. В плотностях электронных состояний, полученных для случаев с A- и B-вакансиями, существуют запрещенные зоны, однако в бездефектном случае запрещенной зоны нет. Такие расчетные данные и результаты работы [5] заставили в первую очередь пересмотреть приближения, закладываемые в модель бездефектной кубической фазы магнетита.

### 3.2. Свойства бездефектной кубической фазы

#### 3.2.1. Множество локальных минимумов системы

**Расчеты в сверхячейке с 14 атомами.** Сверхячейки с 14 атомами использовались ранее при вычислении свойств бездефектного магнетита в рамках DFT+U в работах [5, 18]. Они — меньшего размера ($a_0/\sqrt{2}$, $a_0/\sqrt{2}$, $a_0/\sqrt{2}$), чем ячейка кубической фазы с 56 атомами, и некубические (рис. 13). Уменьшение числа атомов в расчетной сверхячейке существенно снижает ресурсоемкость вычислений, что позволяет рассмотреть большее число интересных случаев. В то же время отличия расчетной ячейки от ячейки кубической фазы с 56 атомами могут стать источником расчетных артефактов при ее использовании в периодических граничных условиях.

Вычисления проводились при $U_{eff} = 3.5$ эВ. Поиск равновесной постоянной решетки ($a_0$: $p(a_0) = 0$) осуществлялся следующим образом. Для значений постоянной решетки $a$ из интервала $8.460 \div 8.510$ Å с шагом 0.005 Å проводились самосогласованные расчеты фиксированных ионных конфигураций с данным значением постоянной решетки $a$ и фиксированным экспериментальным значением кислородной координаты ($x = 0.2549$). После этого вычисленные зависимости полной энергии $E$ и внешнего давления $p$ от объема сверхячейки $V$ аппроксимировались уравнением состояния Винета [50] (рис. 2).

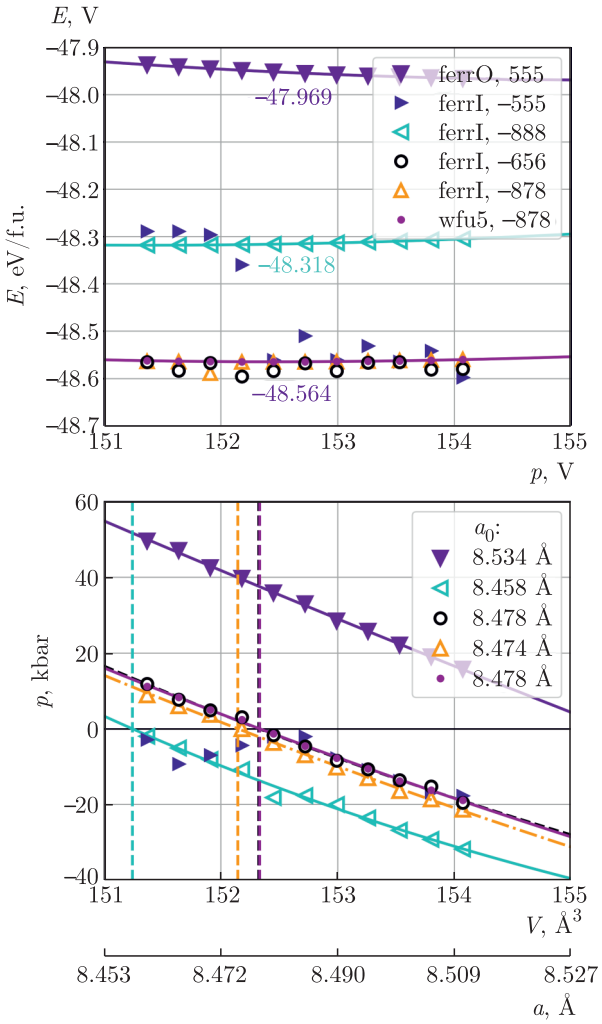


**Рис. 2.** Полная энергия $E$ и внешнее давление $p$ в зависимости от объема сверхячейки $V$ с 14 атомами. Точки — вычисленные значения, кривые — аппроксимация уравнением состояния Винета. В легенде $p(V)$ указаны вычисленные значения равновесной постоянной решетки $a_0$: $p(a_0) = 0$ для соответствующих случаев

Начальные приближения к волновым функциям и электронной плотности задавались с помощью начальных магнитных моментов анионов и катионов. Начальные магнитные моменты анионов во всех случаях задавались равными нулю. Для катионов рассматривалось два варианта задания начальных магнитных моментов, соответствующих (1) ферромагнитному (обозн. ferrO) и (2) ферримагнитному упорядочению (обозн. ferrI). Ферромагнитное на-

чальное приближение дает решение также обладающее ферромагнитным упорядочением, не характерным для магнетита. Из рис. 2 видно, что для всех рассмотренных значений постоянной решетки это ферромагнитное решение выше по энергии, чем решения, полученные с ферримагнитным начальным приближением. Это говорит о том, что с использованием ферромагнитного начального приближения найти основное состояние системы невозможно.

Для случая (2), с ферримагнитным начальным приближением (ferrI), дающим решения с более глубокими минимумами, рассматривалась зависимость результатов от конкретных значений начальных магнитных моментов. В обозначениях легенды $E(V)$ на рис. 2 три цифры рядом с обозначением заданного начального магнитного упорядочения (ferrO или ferrI) — это значения начальных магнитных моментов катионов $\mu(\mathrm{Fe}_A^{3+})$, $\mu(\mathrm{Fe}_B^{2+})$, $\mu(\mathrm{Fe}_B^{3+})$ в магнетонах Бора ($\mu_B$)[3]. Для сравнения на рис. 2 представлены также результаты расчетов, выполненных при $U_{eff} = 3.5$ эВ с использованием в качестве начальных приближений решений, найденных при той же постоянной решетки при $U_{eff} = 5.0$ эВ (обозн. wfu5, $-878$). Из рис. 2 отчетливо видно, что различные начальные приближения к волновым функциям и плотности позволяют обнаружить только некоторые локальные минимумы системы. При этом от используемых начальных приближений зависит также вычисленное значение равновесной постоянной решетки.

Характер полученных локальных минимумов рассмотрен подробнее для случая с постоянной решетки $a = 8.475$ Å. Свойства решений, полученных с разными начальными приближениями при этом значении постоянной решетки, представлены в табл. 4. Значения вычисленных магнитных моментов катионов в табл. 4 показывают, что решения, найденные с использованием ферримагнитного начального приближения без отличий B-катионов (случаи ferrI, $-888$ и ferrI, $-555$), приводят к решению, также обладающему ферримагнитным упорядочением без отличий B-катионов (магнитные моменты катионов $\mathrm{Fe}_B^{2+}$ и $\mathrm{Fe}_B^{3+}$ практически одинаковы). При этом из табл. 4 видно, что ферромагнитное (ferrO, 555) и ферримагнитные без отличий B-катионов решения на 0.65 эВ/f.u. и 0.25 эВ/f.u. соответственно выше по энергии, чем решения, полученные с ферримагнитными начальными приближениями с разницей B-катионов (wfu5, $-878$, ferrI, $-878$ и ferrI, $-656$). Последние, обладающие более низкими полными энергиями, отличаются между собой не более чем на 0.03 эВ/f.u., что на порядок меньше указанных выше отличий. Из рис. 2 видно, что только одно из этих решений (ferrI, $-878$) близко к $p = 0$. Решение, обладающее наименьшей полной энергией при $a = 8.475$ Å, полученное с начальным приближением ferrI, $-656$, характеризуется разницей в магнитных моментах двух- и трехвалентных катионов, составляющей 0.36 $\mu_B$. Почти такой же разницей характеризуется и решение, полученное с wfu5, $-878$, с чуть более высокой полной энергией. Отличия этих решений видны на рис. 3, где показаны плотности электронных состояний для каждого из случаев табл. 4. Действительно, случай ferrI, $-656$ дает запрещенную зону и для состояний со спином вверх, и для состояний со спином вниз, а случай wfu5, $-878$ — только для состояний со спином вверх.

**Таблица 4.** Свойства решений, полученных для случая с постоянной решетки $a = 8.475$ Å: разница в значениях полной энергии данного решения и решения с наименьшей полной энергией среди найденных $\Delta E$ (мэВ/f.u.) и магнитные моменты катионов $\mu$ ($\mu_B$)

| Начальные приближения | $\Delta E$ | $\mu$ | | |
|---|---|---|---|---|
| | | $\mathrm{Fe}_A^{3+}$ | $\mathrm{Fe}_B^{2+}$ | $\mathrm{Fe}_B^{3+}$ |
| ferrO, 555 | +646 | +4.19 | +4.12 | |
| ferrI, $-888$ | +278 | $-4.00$ | +3.94 | |
| ferrI, $-555$ | +235 | $-4.05$ | +3.93 | +3.95 |
| wfu5, $-878$ | +30.4 | $-4.02$ | +3.72 | +4.10 |
| ferrI, $-878$ | +29.7 | $-4.04$ | +3.85 | +4.00 |
| ferrI, $-656$ | 0.0 | $-4.03$ | +3.73 | +4.09 |

Из рис. 2 видно, что не все решения, полученные при одном и том же начальном приближении, можно аппроксимировать уравнением состояния (см., например, случай ferrI, $-555$: при различных постоянных решетки это начальное приближение приводит к решениям, не укладывающимся на одну кривую в рамках общей для всех точности). Так происходит и в случае ferrI, $-656$. На рис. 4 представлены свойства решений, полученных с ferrI, $-656$ при разных значениях постоянной решетки (это увеличенное изображение зависимости $E(V)$ с ferrI, $-656$ с рис. 2). Видно, что одно и то же начальное прибли-

[3] Так, запись ferrI,$-878$ обозначает, что при запуске расчета было задано ферримагнитное начальное приближение с $\mu(\mathrm{Fe}_A^{3+}) = -8.0\,\mu_B$, $\mu(\mathrm{Fe}_B^{2+}) = 7.0\,\mu_B$, $\mu(\mathrm{Fe}_B^{3+}) = 8.0\,\mu_B$.

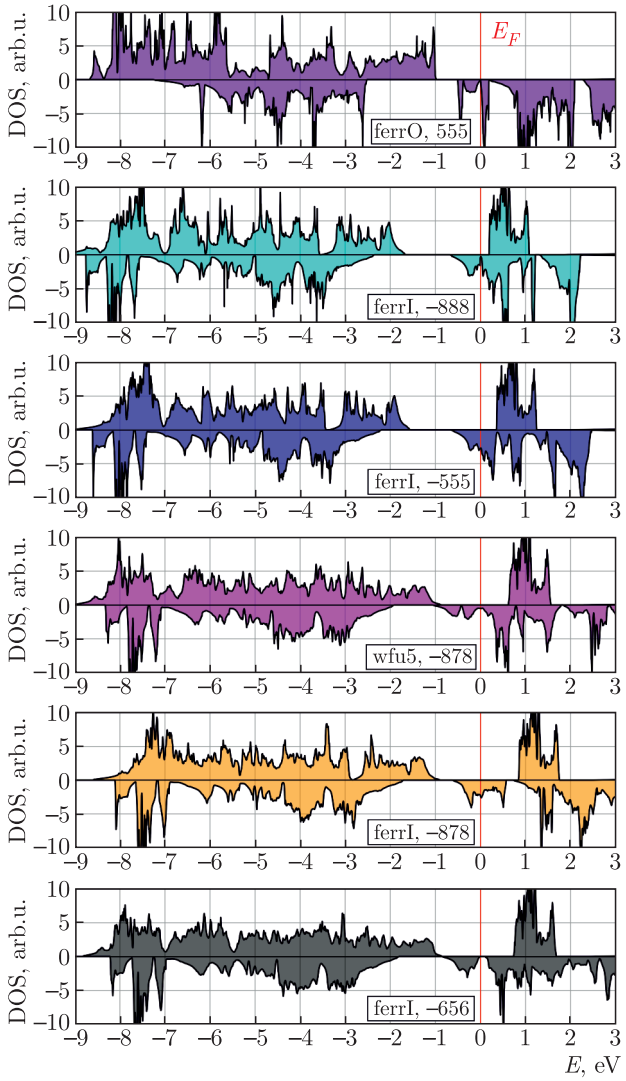


**Рис. 3.** Плотность электронных состояний со спином вверх (в положительном направлении оси ординат) и со спином вниз (с обратным знаком в отрицательном направлении оси ординат) для случаев, представленных в табл. 4 ($a = 8.475$ Å). Красной вертикальной линией отмечен уровень Ферми

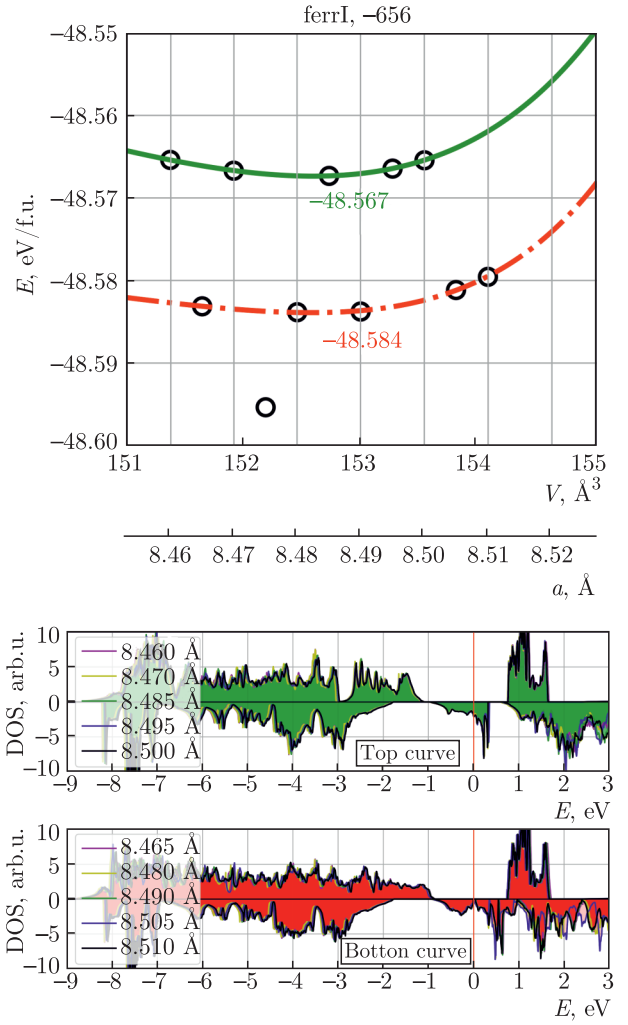


**Рис. 4.** Свойства решений, полученных с начальным приближением ferrI, −656: зависимость $E(V)$ — в верхней части рисунка, плотность электронных состояний для точек, укладывающихся на верхнюю и нижнюю кривые соответственно — внизу. Плотность электронных состояний для «выпавшей» точки (это случай ferrI, −656 с $a = 8.475$ Å) показана на рис. 3 внизу

жение ferrI, −656 может давать решения, которые распадаются на три случая. Два из них можно аппроксимировать двумя различными кривыми $E(V)$ с разницей в 17 мэВ/f.u. между значениями полной энергии в минимумах (это верхняя и нижняя кривые на рис. 4), а третий случай — «выпавшая» точка с $a = 8.475$ Å. То, что решения, укладывающие на каждую из кривых, относятся к одному типу, видно по плавно меняющейся с изменением постоянной решетки плотности электронных состояний в рамках каждой серии (рис. 4, внизу). При этом решения с чуть большей полной энергией характеризуются полуметаллическим состоянием (верхняя кривая), решения с меньшей полной энергией демонстрируют псевдощелевое поведение (нижнаяя кривая), решение для выпавшей точки отличается запрещенной зоной (это тот самый случай ferrI, −656 при $a = 8.475$ Å в табл. 4 и самый нижный график на рис. 3).

На рис. 5 представлены числа заполнения локализованных орбиталей $d$-состояний для каждого из шести катионов сверхячейки с 14 атомами для случаев с $a = 8.470$ Å, $a = 8.480$ Å и $a = 8.475$ Å с рис. 4. Видно, что все эти решения действительно

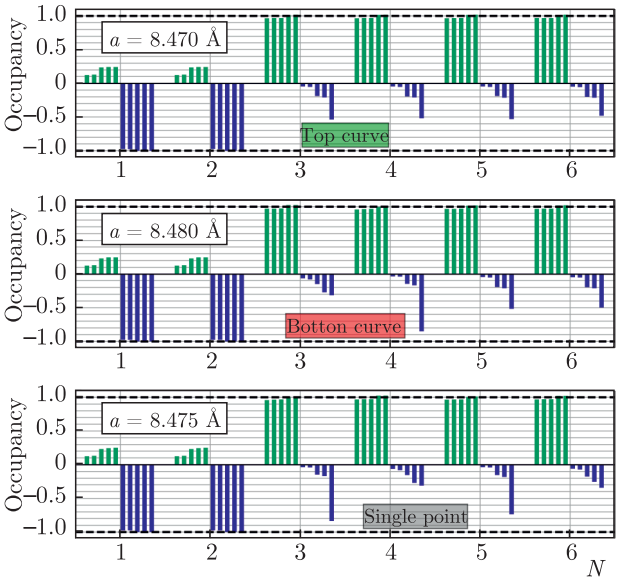


**Рис. 5.** Степень заселенности $d$-орбиталей со спином вверх (в положительном направлении оси ординат, выделена зеленым цветом) и со спином вниз (с обратным знаком в отрицательном направлении оси ординат, выделена синим цветом) для катионов A- и B-подрешеток с номерами $N = 1-2$ и $N = 3-6$ соответственно в сверхячейке с 14 атомами для случаев рис. 4

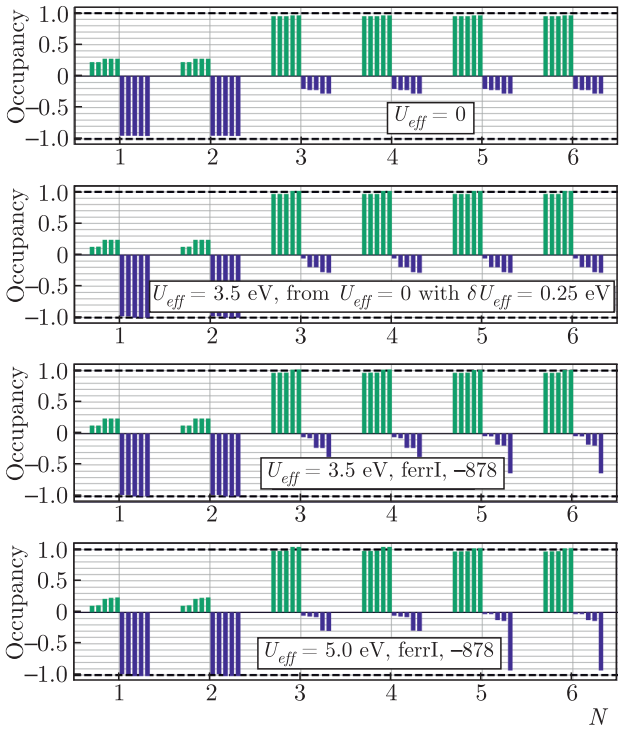


**Рис. 6.** Степень заселенности $d$-орбиталей для обсуждаемых случаев. Обозначения тождественны обозначениям рис. 5

обладают ферримагнитным упорядочением: у катионов A-подрешетки (с номерами $N = 1, 2$) заполнены все состояния со спином вниз, а у катионов B-подрешетки (с номерами $N = 3-6$) — все состояния со спином вверх. Для случая с $a = 8.470$ Å с верхней кривой на рис. 4 числа заполнения для одной из локализованных орбиталей у каждого B-катиона составляют 0.5. Для случая с $a = 8.480$ Å с нижней кривой наблюдается состояние с заселенностью более 0.8 у одного катиона B-подрешетки ($N = 4$). Наконец, в случае с выпавшей точкой $a = 8.475$ Å, имеющей наименьшую полную энергию, локализованные состояния наблюдаются у двух B-катионов (это половина общего числа B-катионов), однако их числа заполнения немного отличаются (на 0.1).

В работе [26] был предложен метод поиска решений с наименьшей полной энергией в DFT+U. Его алгоритм заключается в последовательном использовании решений, полученных сначала без поправки, а затем с увеличением $U_{eff}$ в качестве начальных приближений в расчетах с плавным увеличением $U_{eff}$. В работе была сделана попытка его применения в сверхячейке с 14 атомами с $a = 8.490$ Å и $x = 0.2549$. На первой картинке рис. 6 показаны числа заполнения для случая с $U_{eff} = 0$, а на второй картинке сверху — решение, полученное с помощью метода работы [26] с шагом $\delta U_{eff} = 0.25$ эВ при $U_{eff} = 3.5$ эВ. Это решение на 0.25 эВ/f.u. выше решения, полученного при начальном приближении ferrI, −878 (третья картинка на рис. 6), что совпадает с разницей между полными энергиями решений с и без отличий B-катионов, представленными ранее. Из рис. 6 видно, что вычисления без учета сильных электронных корреляций не дают локализованных состояний у B-катионов со спином вниз. Их использование в качестве волновых функций и плотности при $U_{eff} = 0.25$ эВ, и далее использование решений от $U_{eff} = 0.25$ эВ при $U_{eff} = 0.50$ эВ, и далее, вплоть до $U_{eff} = 3.5$ эВ, дает решения также без локализованных состояний. В то время как с другими начальными приближениями при $U_{eff} = 3.5$ эВ можно найти решения с более низкими значениями полной энергии. Эти решения отличаются локализованными состояниями со спином вниз у половины B-катионов. Однако числа заполнения этих локализованных орбиталей не равны в точности единице, а несколько ниже (0.65). Интересно отметить, что при тех же условиях при $U_{eff} = 5.0$ эВ получаются близкие к единице числа заполнения (рис. 6, самая нижняя картинка). Поэтому, вероятно, их использование в качестве начальных приближений для рас-

чета с $U_{eff} = 3.5$ эВ дает решения из области с более низкими полными энергиями (wfu5, −878 на рис. 2). Однако, как будет обсуждаться далее, ширина запрещенной зоны, полученная при $U_{eff} = 5.0$ эВ, на порядок выше, чем при $U_{eff} = 3.5$ эВ (в то время как при $U_{eff} = 3.5$ эВ ширина запрещенной зоны ближе к ее экспериментальному порядку).

Подводя промежуточный итог, можно отметить, что рассматриваемая система обладает множеством локальных минимумов, найти некоторые из них позволяет задание различных начальных приближений к волновым функциям и плотности. При этом решениями с наименьшими полными энергиями являются решения с отличиями октаэдрических катионов. При вычислении энергий образования дефектов кубической фазы магнетита разница порядка 0.02–0.03 эВ/f.u. для величины $E_0$ (и, возможно, для величины $E_V$) между решениями, имеющими отличия октаэдрических катионов, по-видимому, вносит вклад в неточность, с которой эти энергии образования могут быть известны (порядка 0.16–0.24 эВ при исследовании дефектов в сверхячейках с 8 f.u. (56 атомами)). Она кажется не столь существенной по сравнению с разницей в 0.25 эВ/f.u. между решениями с и без отличий B-катионов, дающей 2.0 эВ. Последняя может быть основной причиной появления отрицательных энергий образования дефектов.

**Расчеты в сверхячейке с 56 атомами.** Далее в статье, кроме особо оговоренных случаев, будут представлены результаты, полученные в сверхячейках с 56 атомами. В табл. 5 представлены результаты расчетов в сверхячейке с 56 атомами при фиксированной ионной конфигурации с $a = 8.490$ Å и $x = 0.2549$ и значении $U_{eff} = 3.5$ эВ. Рядом для сравнения представлены результаты, полученные ранее при аналогичных условиях в сверхячейке с 14 атомами (обозн. (14)).

При запуске расчетов в сверхячейке с 56 атомами, как и в случае с 14 атомами, задавались различные начальные приближения. Их задание осуществлялось с помощью начальных магнитных моментов катионов. При этом ферромагнитная начальная схема уже не рассматривалась, только ферримагнитная. Обозначения аналогичны обозначениям в случае с 14 атомами. Для начального приближения с ферримагнитным упорядочением рассматривались случаи с отличиями и без отличий B-катионов. В случае с 56 атомами начальные приближения без отличий B-катионов могут приводить (−555), а могут и не приводить (−555 (isym2), −888 (isym2)) к решениям с отличиями B-катионов. Это объясняется тем, что в случаях (−555 (isym2), −888 (isym2)) на волновые функции и электронную плотность были наложены дополнительные требования симметрии, определяемые симметрией решетки. Как ранее отмечалось в работе [5], в таком случае решения имеют более высокую полную энергию, чем решения, не обладающие симметрией. Разница в полных энергиях решений, полученных в случаях −555 (и обладающих отличиями B-катионов) и −555 (isym2) (и не обладающих такими отличиями), в данной работе составляет 0.28 эВ/f.u., что сравнимо с разницей, полученной при вычислениях в сверхячейке с 14 атомами (0.25 эВ/f.u.). По представленным на рис. 7 числам заполнения локализованных орбиталей видно, что для решений, обладающих симметрией (см. −888 (isym2)), локализованных состояний со спином вниз у B-катионов не наблюдается. Это выражается также в том, что разница вычисленных магнитных моментов катионов в табл. 5 близка к нулю. Видно, что в случае с 14 атомами такой локальный минимум также был найден (−888 (14)).

**Таблица 5.** Вычисленные значения полной энергии $E$ (эВ/f.u.), внешнего давления $p$ (кбар) и разницы между магнитными моментами $Fe_B^{3+}$ и $Fe_B^{2+}$, $\delta\mu\,(\mu_B)$, для случая с $a = 8.490$ Å, $x = 0.2549$ при $U_{eff} = 3.5$ эВ

| | $E$ | $p$ | $\delta\mu$ |
|---|---|---|---|
| **Без отличий B-катионов** | | | |
| −555 ($isym2$) | −48.313 | −20.7 | 0.05 |
| −888 ($isym2$) | −48.313 | −20.7 | 0.05 |
| −555 | −48.597 | −7.9 | 0.37 |
| −888 | не сошлась | | |
| −555 (14) | −48.561 | −7.8 | 0.30 |
| −888 (14) | −48.313 | −20.0 | 0.00 |
| **С отличиями B-катионов** | | | |
| Начальная схема Вервея (mv) | | | |
| −545 | −48.571 | −7.6 | 0.36 |
| −878 | −48.564 | −10.5 | 0.17 |
| −545 (14) | −48.549 | −9.7 | 0.15 |
| −878 (14) | −48.564 | −10.2 | 0.15 |
| Случайная начальная схема (m2) | | | |
| −545 | −48.605 | −6.6 | 0.44 |
| −878 | −48.605 | −7.2 | 0.46 |

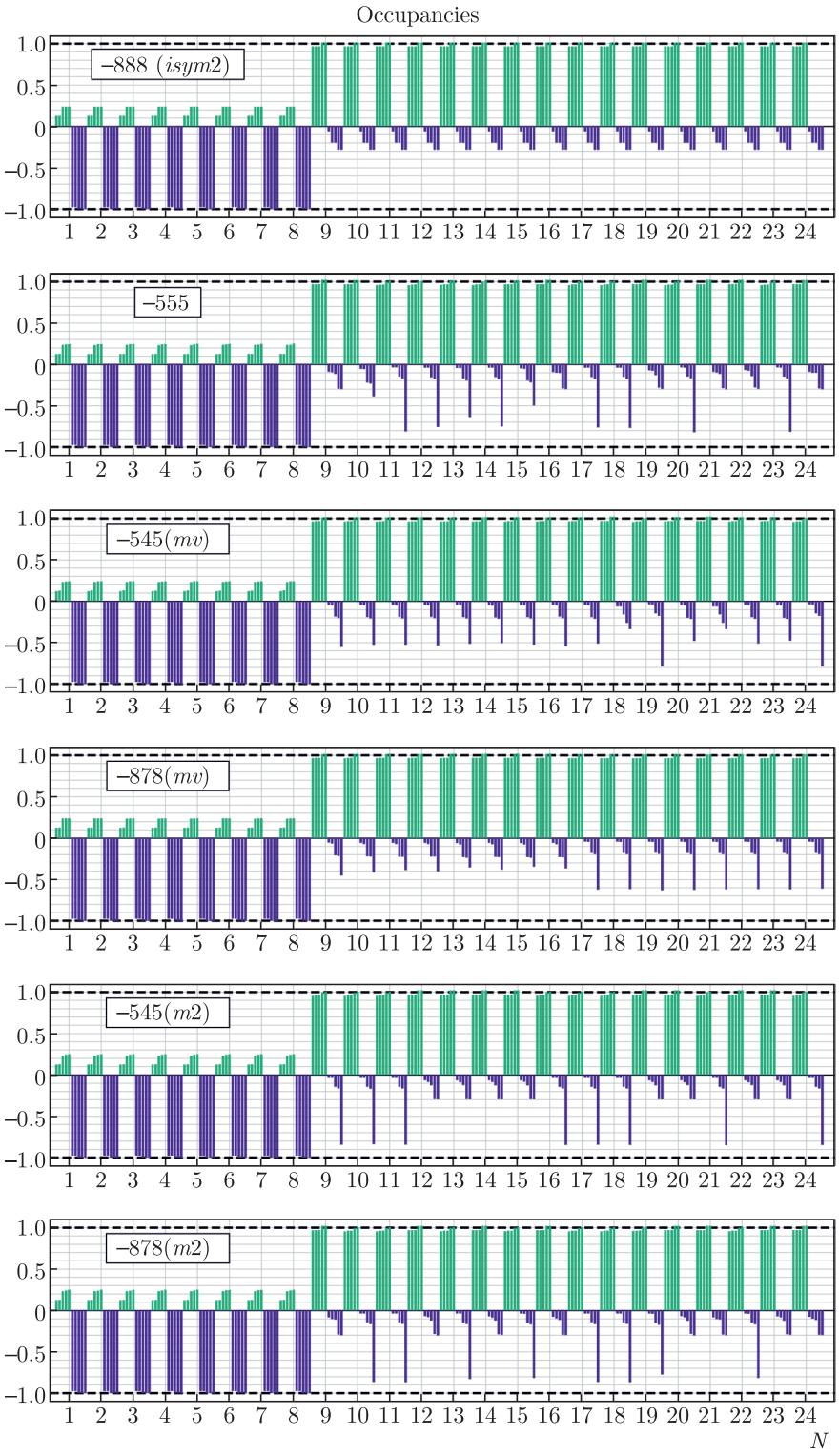


**Рис. 7.** Степень заселенности $d$-орбиталей со спином вверх (в положительном направлении оси ординат) и со спином вниз (с обратным знаком в отрицательном направлении оси ординат) для катионов A- и B-подрешеток с номерами $N_A = 1-8$ и $N_B = 9-24$ соответственно в сверхячейке с $56$ атомами для случаев табл. 5. Из рассмотренных начальных схем только $-545$ (m2) привела к решению со схемой Вервея

Проведенный ранее анализ решения, обладающего наименьшей полной энергией среди найденных в сверхячейке с 14 атомами, показал, что оно характеризуются локализованными состояниями у половины B-катионов. Показалось естественным предположить, что этим будут отличаться и решения с наименьшими полными энергиями в сверхячейке с 56 атомами. В таком случае в качестве начальных приближений естественно было бы задать приближения, учитывающие разницу B-катионов (половину B-катионов с большим начальным моментом, половину — с меньшим). Однако при задании начальных приближений с отличиями B-катионов в сверхячейке с 56 атомами возникают существенные трудности. Дело в том, что в сверхячейке с 14 атомами четыре B-катиона. Их можно распределить по двум группам с меньшим и большим начальными моментами шестью способами. При этом все шесть способов приводят к шести решениям с неотличимой в рамках погрешности полной энергии. Решения отличаются только схемами распределения двух- и трехвалентных катионов по узлам B-подрешетки. Однако в сверхячейке с 14 атомами все эти схемы, при условии нахождения минимума с четким разделением на две группы, эквивалентны и представляют схему, известную как схема Вервея.

Понятие «схема Вервея» возникает при обсуждении зарядового упорядочения в магнетите, т. е. распределения двух- и трехвалентных катионов по узлам B-подрешетки (или локализации заряда). В схеме Вервея, рассматриваемой, например, в элементарной ячейке кубической фазы магнетита, плоскости, перпендикулярные оси [001] и содержащие цепочки катионов $Fe_B^{2+}$, чередуются вдоль этой оси с плоскостями, также перпендикулярными [001] и содержащими цепочки катионов $Fe_B^{3+}$ (см. решение со схемой Вервея на рис. 11).

Трудность в сверхячейке с 56 атомами заключается в том, что в ней не четыре, а шестнадцать узлов B-подрешетки. Распределить по ним двух- и трехвалентные катионы можно большим числом способов, причем далеко не все из них эквивалентны схеме Вервея. Такие начальные приближения, отличающиеся не только начальным магнитным упорядочением и значением начальных магнитных моментов катионов, а еще и схемой начального распределения катионов разной валентности по B-узлам, могут давать новые локальные минимумы в сверхячейках с 56 атомами. Поскольку вычисления в сверхячейках с 56 атомами более ресурсоемкие, в данной работе было рассмотрено два случая: (1) начальное зарядовое упорядочение в виде схемы Вервея (обозн. mv) и (2) случайная начальная схема зарядового упорядочения (обозн. m2), показанная на рис. 1.

Из табл. 5 видно, что решения с наиболее низкими полными энергиями были получены с использованием начальной случайной схемы m2. Если анализировать представленные для случаев табл. 5 числа заполнения локализованных орбиталей (рис. 7), можно заметить, что решения с наименьшей полной энергией ($-545$ (m2) и $-878$ (m2)) отличаются от других решений следующими особенностями: 1) у них наблюдаются локализованные $d$-состояния со спином вниз у B-катионов (в отличие от случая $-888$ (isym2), в котором их нет), 2) числа их заполнения стремятся к наибольшим возможным значениям (в отличие от случая $-878$ (mv)), 3) катионов с такими орбиталями — половина от общего числа B-узлов (в отличие от случая с $-545$ (mv)), 4) и в рамках этой половины числа заполнения имеют практически одинаковые значения (в отличие от случая $-555$). Из табл. 5 видно также, что решения $-545$ (m2) и $-878$ (m2) не отличаются полной энергией (в рамках погрешности). Однако на рис. 7 их отличия видны. Дело в том, что в случае $-545$ (m2) решение характеризуется схемой зарядового упорядочения Вервея (рис. 11), а в случае $-878$ (m2) — нет. По-видимому, для решения со схемой Вервея характерны одинаковые значения чисел заполнения локализованных орбиталей у половины B-катионов (в отличие от решения с $-878$ (m2), где среди них есть небольшие отличия). Интересно отметить, что к схеме Вервея не привели и случаи с начальной схемой Вервея ($-545$ (mv) и $-878$ (mv)). При этом характерные отличия в полных энергиях между схемами с отличиями B-катионов составляют порядка 0.03 эВ/f.u., что согласуется с данными, полученными в сверхячейках с 14 атомами. Ясно, однако, что решений типа тех, которые в сверхячейке с 56 атомами дали случаи $-545$ (mv) и $-878$ (mv), в сверхячейке с 14 атомами из-за ее геометрии получить нельзя. Для случая с 56 атомами исследовалась также начальная схема $-545$ (m1), которая отличалась от схемы $-545$ (m2) перестановкой двух начальных магнитных моментов катионов. Полученное в этом случае решение на 4 мэВ выше, чем в случае $-545$ (m2) и не характеризуется ни зарядовым, ни орбитальным упорядочением.

Результаты оптимизации геометрии сверхячейки с сохранением симметрии кубической фазы для отдельных случаев представлены в табл. 6. При этой процедуре варьироваться мог только объем сверхячейки. В качестве начальной ионной конфигурации использовалась описанная выше, с $a =$

**Таблица 6.** Вычисленные значения полной энергии $E$ (эВ/f.u.), равновесной постоянной решетки $a_0$ (Å) и разницы между магнитными моментами $Fe_B^{3+}$ и $Fe_B^{2+}$, $\delta\mu\,(\mu_B)$, для равновесного случая с $x = 0.2549$

| | $E$ | $a_0$ | $\delta\mu$ |
|---|---|---|---|
| **Без отличий $B$-катионов** | | | |
| $-888\,(isym2)$ | $-48.319$ | 8.456 | 0.01 |
| **С отличиями B-катионов** | | | |
| Случайная начальная схема (m2) | | | |
| $-545$ | $-48.606$ | 8.479 | 0.43 |
| $-878$ | $-48.606$ | 8.478 | 0.44 |

$= 8.490$ Å, $x = 0.2549$. Из сравнения данных в табл. 6 и табл. 5 видно, что свойства равновесных решений очень близки к тем, которые были получены ранее для неравновесной конфигурации с $a =$ $= 8.490$ Å, $x = 0.2549$ при тех же начальных приближениях. Полученные при начальных приближениях $-545$ (m2) и $-878$ (m2) решения не отличаются в рамках погрешности, а приближение без отличий B-катионов ferrI, $-888$ дает другую оптимизированную постоянную решетки и более высокую (на 0.29 эВ/f.u.) полную энергию. Равновесная постоянная решетки в случае $-545$ (m1) составляет 8.477 Å; полная энергия для этого случая $-48.598$ эВ, что на 7 мэВ выше, чем для равновесного случая $-545$ (m2), который дал схему Вервея.

### 3.2.2. Подбор $U_{eff}$

$U_{eff} = 0$. В этом предельном случае, без учета сильных электронных корреляций, при $x = 0.2549$ вычисленное значение равновесной постоянной решетки составляет 8.393 Å, что в точности соответствует экспериментальному значению для кубической фазы магнетита (табл. 2). При этом ферримагнитные начальные схемы с и без отличий B-катионов дают одно и то же ферримагнитное решение без отличий B-катионов. Начальное приближение, не включающее отличия B-катионов, сходится к этому решению быстрее. Модель с $U_{eff} = 0$ не предсказывает запрещенной зоны для кубической фазы магнетита. Уровень Ферми (рис. 8) пересекает состояния B-катионов со спином вниз. На рис. 8 отчетливо видно расщепление $d$-состояний в кристаллическом поле на $t_{2g}$ $(d_{xy}, d_{xz}, d_{yz})$ и $e_g$ $(d_{z^2-r^2}, d_{x^2-y^2})$ состояния, причем в тетраэдрическом окружении ниже по энергии оказываются $e_g$ состояния, а в октаэдрическом окружении — $t_{2g}$, что согласуется с теоретическими предсказаниями [51].

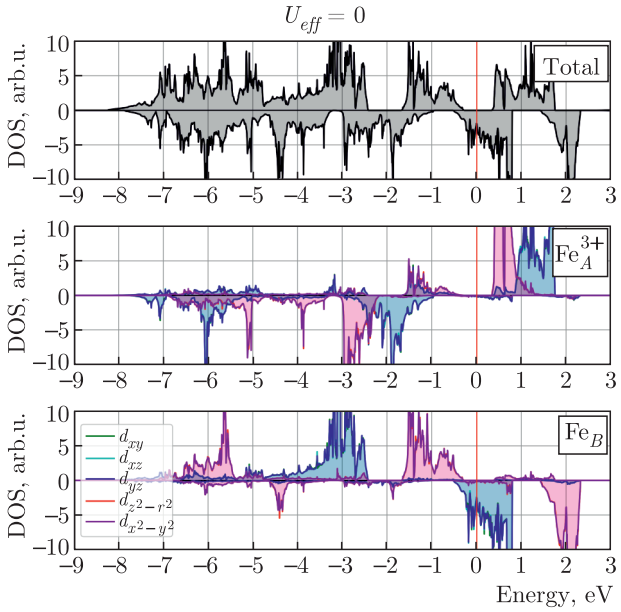


**Рис. 8.** Полная и спроектированные на $d$-состояния отдельных катионов A- и B-подрешетки плотности электронных состояний для равновесного случая при $U_{eff} = 0$ в сверхячейке с 56 атомами

**Таблица 7.** Вычисленные значения магнитных моментов катионов $\mu\,(\mu_B)$ и равновесной постоянной решетки $a_0$ Å для случаев с разными $U_{eff}$ (эВ)

| $U_{eff}$ | $\mu$ | | | $a_0$ |
|---|---|---|---|---|
| | $Fe_A^{3+}$ | $Fe_B^{2+}$ | $Fe_B^{3+}$ | |
| 0.0 | $-3.48$ | 3.56 | | 8.393 |
| 3.5 | $-4.02$ | 3.68 | 4.10 | 8.479 |
| 5.0 | $-4.16$ | 3.72 | 4.24 | 8.487 |

$U_{eff} = 5.0$ эВ. На рис. 9 показан другой предельный случай, с достаточно большим значением поправки, $U_{eff} = 5.0$ эВ. Видна предсказываемая моделью запрещенная зона, ширина которой, однако, почти на порядок превосходит наблюдаемую в экспериментах с кубической фазой ширину псевдощели. При $U_{eff} = 5.0$ эВ в сверхячейке с 14 атомами чувствительности к конкретным значениям начальных магнитных моментов для ферримагнитной начальной схемы с отличиями B-катионов не наблюдается, а схема без отличий B-катионов дает более высокую полную энергию. В отличие от случая с $U_{eff} = 0$, где отличий B-катионов не наблю-

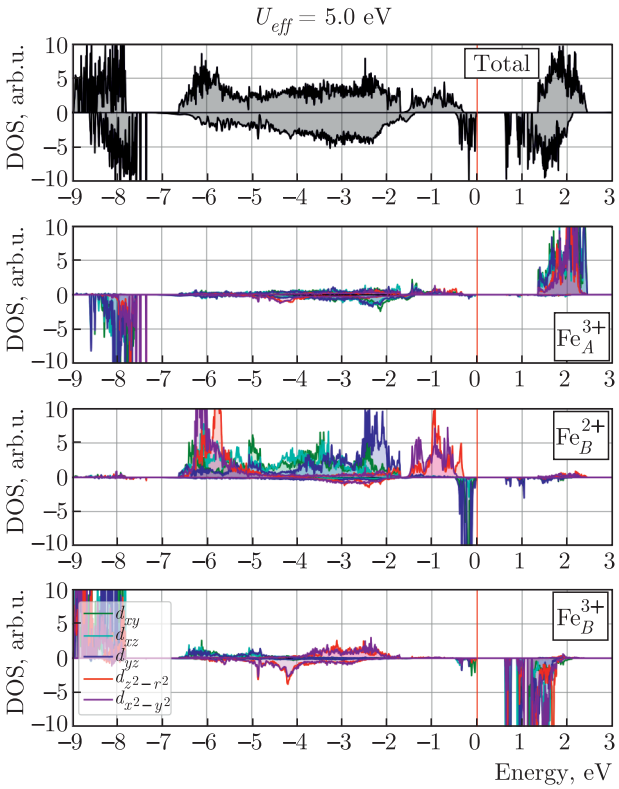


**Рис. 9.** Полная и спроектированные на $d$-состояния отдельных катионов A- и B-подрешетки плотности электронных состояний для равновесного случая при $U_{eff} = 5.0$ эВ в сверхячейке с 56 атомами

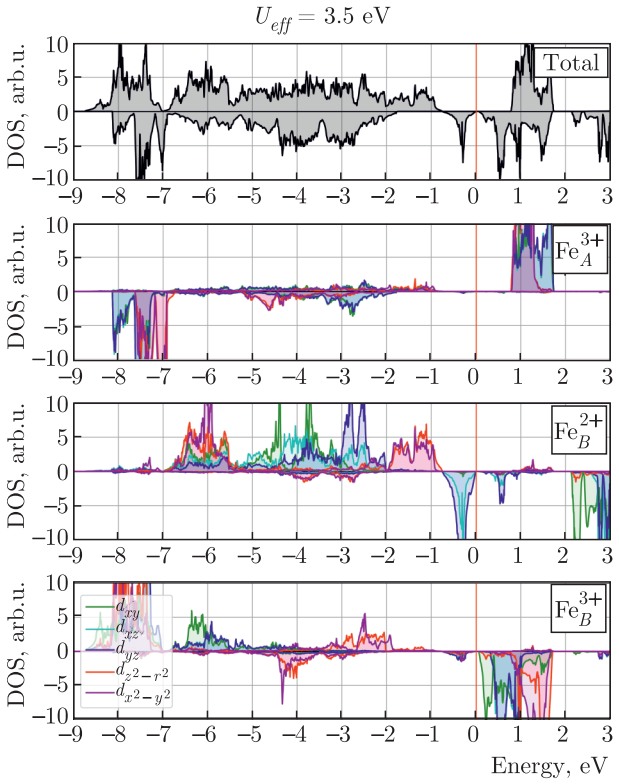


**Рис. 10.** Полная и спроектированные на $d$-состояния отдельных катионов A- и B-подрешетки плотности электронных состояний для равновесного случая при $U_{eff} = 3.5$ эВ в сверхячейке с 56 атомами

дается, при $U_{eff} = 5.0$ эВ у половины B-катионов наблюдаются локализованные состояния со спином вниз. На плотности состояний B-катионов с меньшим магнитным моментом (и потому интерпретированных и обозначенных как $Fe_B^{2+}$) вблизи уровня Ферми можно заметить характерный ассоциированный с ними пик (на рис. 9 показан случай для одного из восьми $Fe_B^{2+}$), которого нет у $Fe_B^{3+}$. Различия в магнитных моментах катионов $Fe_B^{2+}$ и $Fe_B^{3+}$ при $U_{eff} = 5.0$ эВ выше, чем при $U_{eff} = 3.5$ эВ и составляют $0.52\,\mu_B$ (табл. 7). Однако при $U_{eff} = 5.0$ эВ случайно заданная начальная схема $-545$ (m2), давшая при $U_{eff} = 3.5$ эВ решение со схемой Вервея, схему Вервея не дала. Вычисленные значения равновесной постоянной решетки и магнитных моментов катионов при $U_{eff} = 5.0$ эВ оказываются выше, чем при $U_{eff} = 0$ и $U_{eff} = 3.5$ эВ (табл. 7).

$U_{eff} = 3.5$ эВ. В равновесном случае при $U_{eff} = 3.5$ эВ, полученном с $-545$ (m2), ширина запрещенной зоны на порядок меньше, чем в случае $U_{eff} = 5.0$ эВ (рис. 10). В плотности состояний со спином вниз, как и в случае с $U_{eff} = 5.0$ эВ, ниже уровня Ферми есть пик, связанный с $t_{2g}$ состояниями $Fe_B^{2+}$. Распределение спиновой плотности для состояний из интервала энергий, соответствующих этому пику, показано на рис. 11. Из рис. 11 видно, что это решение характеризуется также орбитальным упорядочением. При этом характер расположения орбиталей кажется соответствующим искажению решетки ($x = 0.2549$). Интересно отметить, что при $x = 0.2500$ для схемы Вервея наблюдается орбитальное упорядочение без искажений, и орбитали $Fe_B^{2+}$ выстраиваются в идеальные цепочки; однако, как уже упоминалось, случай с $x = 0.2500$ — выше по энергии. В случае сверхячейки с 14 атомами орбитали также выстраиваются в идеальные цепочки (рис. 13); но в этом случае такой эффект, по-видимому, может быть обусловлен размерным эффектом сверхячейки, включающим, возможно, артефактное взаимодействие атомов сверхячейки с их изображениями в ее образах. Парциальная плотность локализованных состояний для равновесного случая $-878$ (m2) показана на рис. 12; можно заметить, что двух- и трехвалентные катионы в цепочках чередуются, образуя отличный от $-545$ (m2) характер упорядочений.

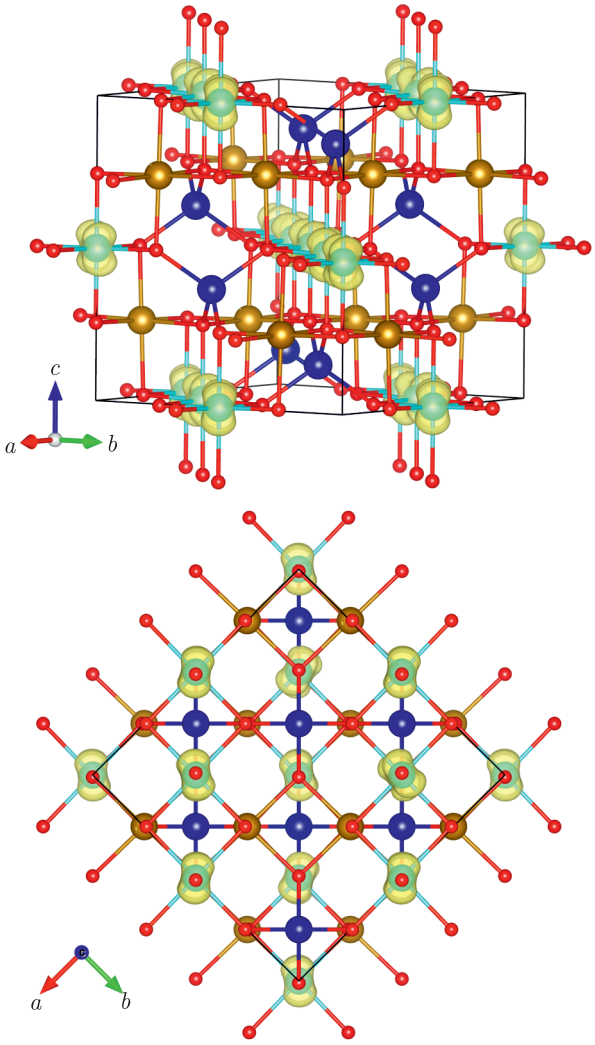


**Рис. 11.** Зарядовое и орбитальное упорядочения для равновесного случая −545 (m2) при $U_{eff} = 3.5$ эВ в сверхячейке с 56 атомами. На нижней картинке показан вид сверху

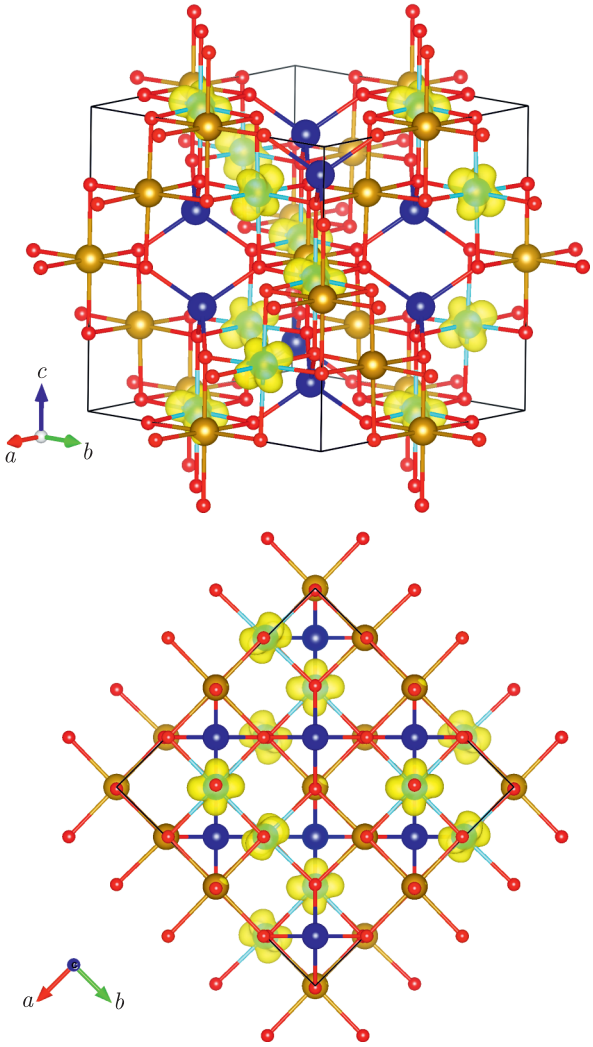


**Рис. 12.** Парциальная плотность локализованных состояний для равновесного случая −878 (m2) при $U_{eff} = 3.5$ эВ в сверхячейке с 56 атомами

$U_{eff} = 3.2 \div 3.7$ эВ. Для проверки того, насколько сильно равновесная постоянная решетки и ширина запрещенной зоны могут изменится при вариации значения $U_{eff}$ в небольшом интервале, были найдены равновесные решения при $U_{eff}$ от 3.2 эВ до 3.7 эВ. Для этого, с использованием волновых функций и плотности равновесного решения, полученного при $U_{eff} = 3.5$ эВ с −545 (m2), в качестве начальных приближений, проводился расчет сначала с $U_{eff} = 3.6$ эВ, а затем, с использованием полученного при этом $U_{eff}$ решения, — для $U_{eff} = 3.7$ эВ, и аналогично — в сторону уменьшения $U_{eff}$. Все полученные таким образом решения также обладали схемой Вервея и орбитальным упорядочением. С увеличением $U_{eff}$ равновесная постоянная решетки $a_0$ и ширина запрещенной зоны кубической фазы $E_g$ увеличиваются (рис. 14). Экспериментальный порядок наблюдаемой для кубической фазы псевдощели (100 мэВ [41], 70 мэВ [39]) может быть получен при $U_{eff}$ в диапазоне от 3.55 эВ до 3.65 эВ. Судя по характеру зависимости $E_g(U_{eff})$, можно также предположить, что при $U_{eff}$ менее 3.0 эВ модель уже не будет предсказывать запрещенную зону для кубической фазы магнетита. Стоит отметить, что не представленные здесь расчеты в сверхячейке с 14 атомами при $U_{eff}$ менее 3.0 эВ при отсутствии запрещенной зоны дают небольшие (видимо, недостаточные для открытия запрещенной зоны) отличия B-катионов. В данной работе решено было оставить значение $U_{eff} = 3.5$ эВ, поскольку характер полу-

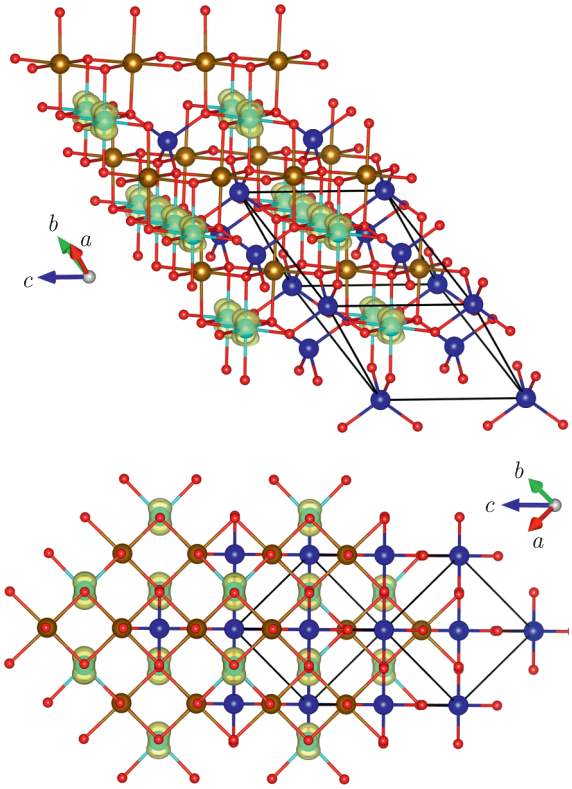


**Рис. 13.** Зарядовое и орбитальное упорядочения для равновесного случая при $U_{eff} = 3.5$ эВ в сверхячейке с 14 атомами. Ребра расчетной сверхячейки показаны черными сплошными линиями. Видна более четкая ориентация орбиталей по сравнению со случаем 56 атомов, что, возможно, является проявлением размерного эффекта

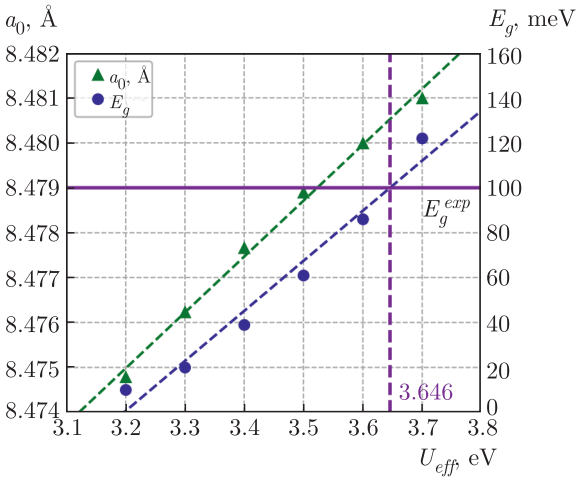


**Рис. 14.** Зависимость равновесной постоянной решетки $a_0$ и ширины запрещенной зоны кубической фазы $E_g$ от значения $U_{eff}$ в диапазоне 3.2–3.7 эВ. Экспериментальный порядок ширины запрещенной зоны достигается при $U_{eff} = 3.646$ эВ

ченных с ним решений не сильно отличается от случаев 3.55 эВ до 3.65 эВ. Значение ширины запрещенной зоны модели при $U_{eff} = 3.5$ эВ составляет 60 мэВ.

### 3.2.3. Релаксация атомов

При получении свойств дефектов кубической фазы магнетита планировалось учесть эффект релаксации их локального окружения. В работах [10, 29] для этого в сверхячейке с дефектом оптимизировались координаты атомов при фиксированной равновесной постоянной решетки. Принимая во внимание наблюдаемый в магнетите переход Вервея и то, что модель DFT+U способна описывать низкотемпературное состояние магнетита, можно предположить, что при оптимизации координат атомов в DFT+U даже система без дефектов перейдет в состояние с более низкой полной энергией, чем полученное равновесное состояние кубической фазы. Это произойдет потому, что наложенные на ионную конфигурацию условия симметрии кубической фазы будут сняты.

Действительно, полученные в случае −545 (m2) данные показали, что оптимизация координат атомов в сверхячейке с 56 атомами из равновесного состояния кубической фазы с фиксированным значением постоянной решетки приводит к понижению полной энергии на 106 эВ/f.u. (0.85 эВ) при повышении внешнего давления на 2.3 кбар. При этом происходит искажение решетки с понижением ее симметрии, а ширина запрещенной зоны увеличивается от 60 мэВ до релаксации до 588 мэВ после (рис. 20). Характер зарядового упорядочения в случае −545 (m2) при этом не изменился (рис. 18), но характер орбитального упорядочения стал другим (рис. 15). По расположению орбиталей (рис. 15) можно предположить, что при релаксации атомов они развернулись так, чтобы область их перекрытия в цепочке $Fe_B^{2+}$ была меньше по сравнению с тем, что было до релаксации (рис. 11); это могло способствовать увеличению ширины запрещенной зоны. После релаксации атомов разница между зарядами двух- и трехвалентных B-катионов немного уменьшается (рис. 19). Релаксация атомов в случаях −878 (m2) и −545 (m1) дает понижение полной энергии на 112 и 129 мэВ/f.u. соответственно; запрещенная зона при релаксации увеличивается на порядок; зарядового и орбитального упорядочений в релаксированных конфигурациях нет.

Симметрия решетки после релаксации атомов не контролировалась. Не исключено, что для релак-

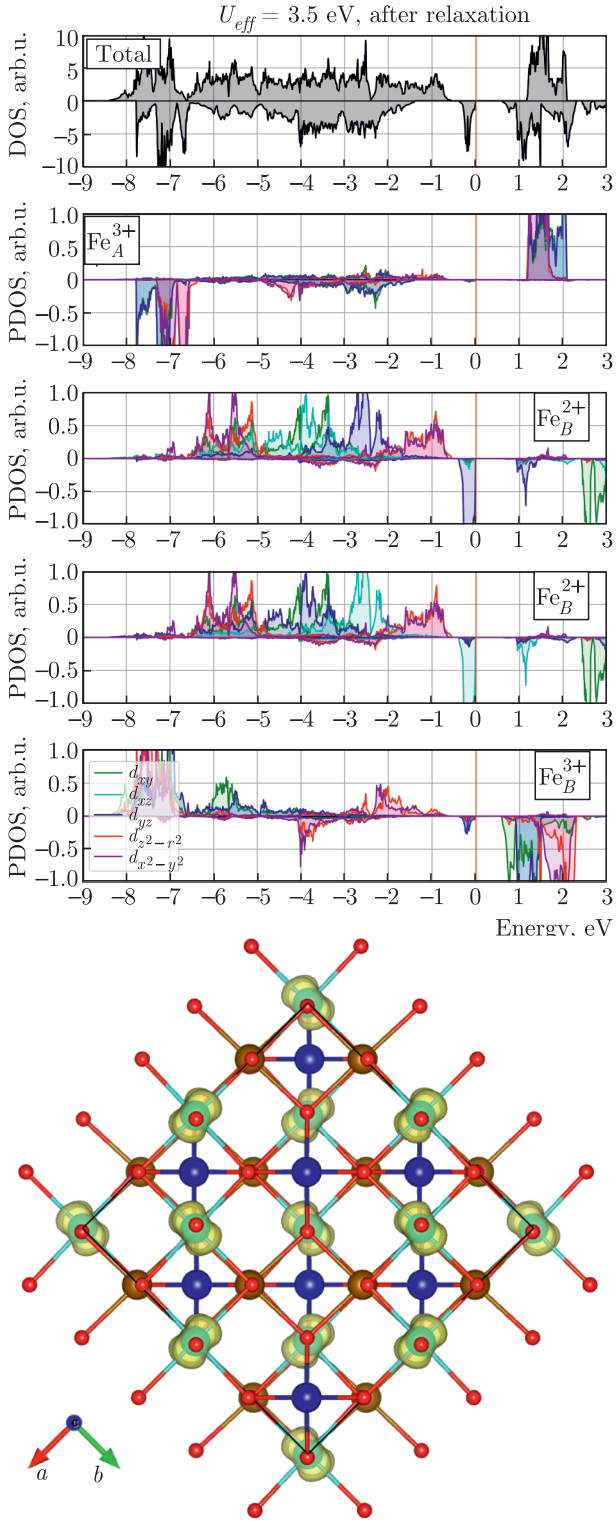


**Рис. 15.** Плотность электронных состояний и орбитальное упорядочение после релаксации атомов. При сравнении с рис. 11 (внизу) видна переориентация орбиталей после релаксации и связанное с ним изменение спроектированной плотности состояний; характер зарядового упорядочения соответствует показанному на рис. 11 (вверху)

сированной конфигурации мог быть найден также только локальный минимум. Кажется существенным только то, что при релаксации атомов найдена конфигурация с меньшей полной энергией, чем до релаксации. Возможно, в задаче вычисления энергий образования точечных дефектов этот дополнительный эффект релаксации атомов, связанный не с релаксацией дефектного окружения, а со стремлением структуры кубической фазы перейти в низкомемпературную, — еще один фактор, способствующий получению неадекватных энергий образования дефектов кубической фазы магнетита. При исследовании дефектов в структуре низкотемпературной фазы такого эффекта, казалось бы, возникнуть не должно. Однако вычисления со сверхячейками, отвечающими структуре низкотемпературной фазы, включающими 224 атома, — довольно ресурсоемки, и получение основного состояния в них при данном $U_{eff}$ с учетом чувствительности результатов к параметрам расчета — непростая задача. Другой путь — создание дефектной конфигурации после релаксации атомов в структуре кубической фазы. Однако, как будет показано ниже, в этом случае дефектная конфигурация может придти к минимуму с более высокой полной энергией, чем в случае, когда дефект был создан в сверхячейке без релаксации атомов.

### 3.3. Свойства вакансий магнетита

#### 3.3.1. Энергии образования

Дефекты создавались в узлах, выделенных синим ($V_A$) и голубым ($V_B$) полиэдрами на рис. 1. Рассматривалось два случая. В первом из них катион удалялся до, а во втором — после релаксации атомов в бездефектной конфигурации. Затем в том же предположении о начальных магнитным моментах, что и для бездефектного массива (−545 (m2)), за исключением магнитного момента удаленного катиона, проводился расчет с и без (обозн. как статический расчет) оптимизации координат атомов дефектной сверхячейки. В табл. 8 и табл. 9 приведены расчетные значения полных энергий дефектных и бездефектных конфигураций, а также вычисленные по формуле (1) значения энергий образования дефектов.

Интересно отметить, что в рамках подхода с уточненными параметрами расчета отрицательных энергий образования дефектов нет. Эффект релаксации локального окружения дефекта оказывается важен. Действительно, в статических расчетах, без оптимизации координат атомов дефектной конфи-

**Таблица 8.** Энергии образования A- и B-вакансий магнетита при $U_{eff} = 3.5$ эВ. Начальная конфигурация **без релаксации атомов**

| Defect | $E_V$ | $E_0$ | $E_{\mathrm{Fe}}$ | $E_V^F$ |
|---|---|---|---|---|
| Статический расчет | | | | |
| $V_A$ | −378.558 | −388.847 | −5.570 | **4.72** |
| $V_B$ | −379.734 | | | **3.54** |
| Расчет с релаксацией атомов в сверхячейке с дефектом | | | | |
| $V_A$ | −380.779 | −388.847 | −5.570 | **2.50** |
| $V_B$ | −382.017 | | | **1.26** |
| $V_B$* | −381.836 | | | **1.44** |

*Был удален $\mathrm{Fe}_B^{3+}$.

**Таблица 9.** Энергия образования B-вакансии магнетита при $U_{eff} = 3.5$ эВ. Начальная конфигурация **с релаксацией атомов**

| Defect | $E_V$ | $E_0$ | $E_{\mathrm{Fe}}$ | $E_V^F$ |
|---|---|---|---|---|
| Статический расчет | | | | |
| $V_B$ | −380.205 | −389.689 | −5.570 | **3.91** |
| Расчет с релаксацией атомов в сверхячейке с дефектом | | | | |
| $V_B$ | −381.708 | −389.689 | −5.570 | **2.41** |

гурации, энергии образования вакансий оказываются завышенными примерно в два раза. При создании дефекта после релаксации атомов в бездефектной конфигурации энергия образования B-вакансии оказывается выше ($E_{V_B}^F = 2.41$ эВ), чем в том случае, когда вакансия создавалась в бездефектной конфигурации до релаксации атомов ($E_{V_B}^F = 1.26$ эВ), поскольку найденное состояние дефектной конфигурации в этом случае обладает более высокой полной энергией. Этот результат можно сравнить только с результатом $E_{V_B}^F = 2.30$ эВ работы [6] (табл. 1), в которой проводились полная оптимизация решетки в сверхячейках с 56 атомами при $U = 4.5$ эВ и $J = 0.89$ эВ.

В случае, когда для создания вакансии атом удалялся из равновесной бездефектной конфигурации без релаксации атомов, а затем проводилась релаксация атомов в сверхячейке с дефектом, в данной работе были получены энергии образования также при $U_{eff} = 0.0$ и $U_{eff} = 5.0$ эВ. Без учета сильных электронных корреляций полученные значения энергий образования A- и B-вакансий составили 2.89 эВ и 1.02 эВ соответственно, что согласуется с данными работы [29], полученными также без поправки Хаббарда (табл. 1). При $U_{eff} = 5.0$ эВ вычисленные значения энергий образования A- и B-вакансий равны 2.27 эВ и 1.46 эВ соответственно, что очень похоже на данные, полученные в данной работе при $U_{eff} = 3.5$ эВ (табл. 8).

Полученные при $U_{eff} = 3.5$ эВ с использованием начальных приближений −545 (m2) и −878 (m2) энергии образования дефектов отличаются не более чем на 0.03 эВ/f.u. и 0.09 эВ/f.u. для расчетов с и без оптимизации координат атомов соответственно. Если задавать начальные магнитные моменты катионов такими, какие были получены в результате вычислений для бездефектной конфигурации (за исключением магнитного момента удаленного катиона), то большинство задач не сходится. По-видимому, такие малые значения ($(3.72 - 4.12)\,\mu_B$) начальных магнитных моментов не подходят для алгоритма расчета.

Можно было бы предположить, что при наличии зарядового упорядочения в модели кубической фазы могло бы иметь значение то, какой катион был удален при создании вакансии в октаэдрической подрешетке, $\mathrm{Fe}_B^{2+}$ или $\mathrm{Fe}_B^{3+}$. В данной работе были сделаны попытки провести расчет дефектных конфигураций с начальными магнитными моментами, соответствующими случаям, когда удален двух- или трехвалентный B-катион. Различие в вычисленных полных энергиях между этими случаями при $U_{eff} = 3.5$ эВ составляет 23 мэВ/f.u. (табл. 8, случай $V_B$*), что сравнимо с неточностью, которую можно получить при задании различных начальных магнитных моментов в бездефектной сверхячейке. Поэтому из полученных данных, вероятно, нельзя сделать вывод о разнице в энергиях образования между случаями, когда удален $\mathrm{Fe}_B^{2+}$ или $\mathrm{Fe}_B^{3+}$.

При $U_{eff} = 3.5$ эВ разница в энергиях образования вакансий в тетраэдрической и октаэдрической подрешетках составляет $1.16 \pm 0.20$ эВ, что согласуется с данными работ, выполненных ранее в рамках DFT+U (табл. 1).

#### 3.3.2. Локальное окружение дефекта

Для случаев, в которых для энергий образования A- и B-вакансий были получены значения 2.50 эВ и 1.26 эВ соответственно (табл. 8), рассматривались изменения локального окружения дефекта. Оптимизированные конфигурации с A- и B-вакансиями

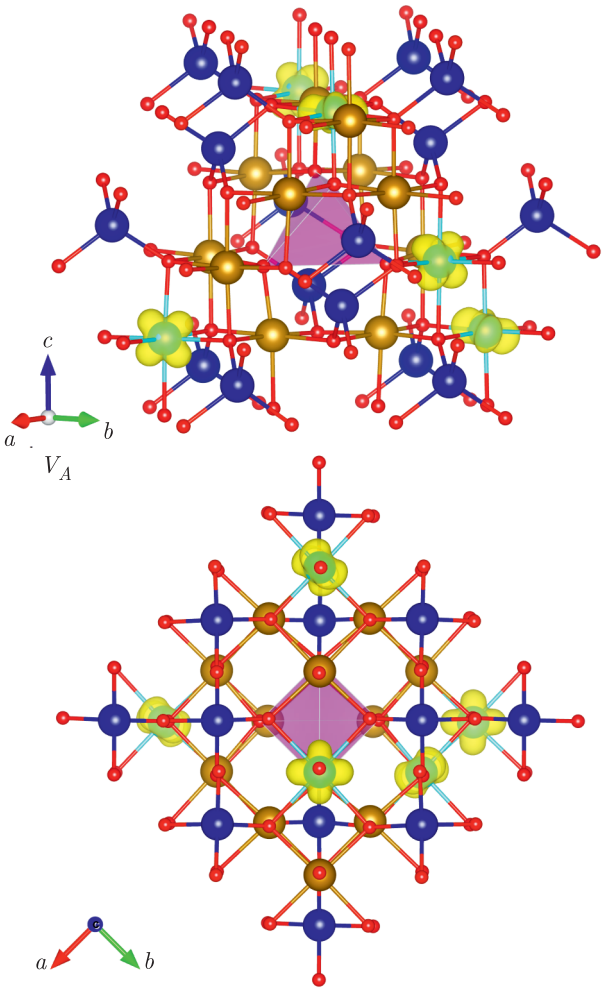


**Рис. 16.** Локальное окружение A-вакансии магнетита после релаксации в случае, когда дефект создавался в равновесной конфигурации кубической фазы без предварительной релаксации атомов в ней

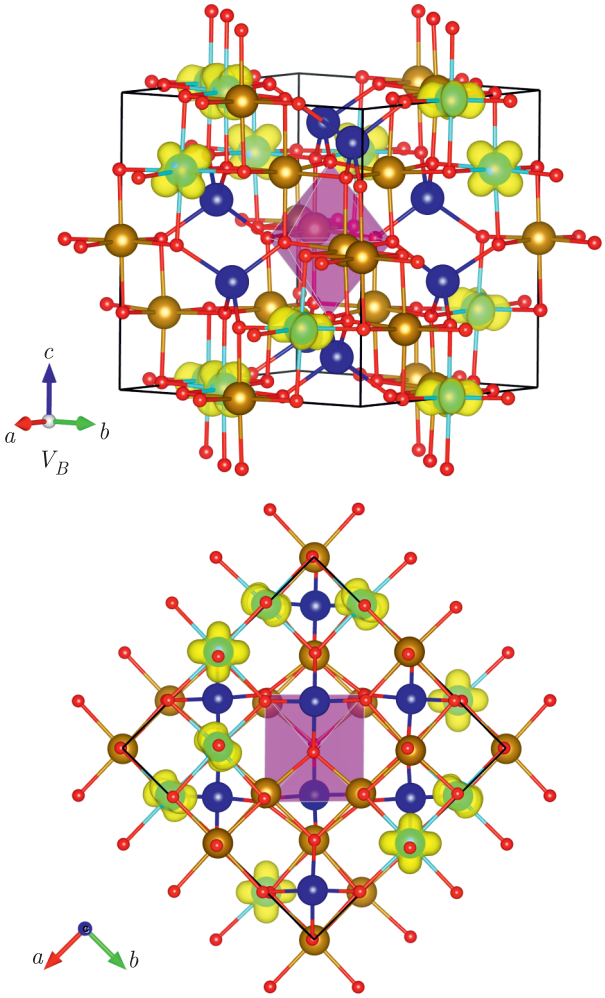


**Рис. 17.** Локальное окружение B-вакансии магнетита после релаксации в случае, когда дефект создавался в равновесной конфигурации кубической фазы без предварительной релаксации атомов в ней

показаны на рис. 16 и рис. 17 соответственно. Видно, что в дефектных сверхячейках зарядовое и орбитальное упорядочение нарушаются, а большинство двухвалентных катионов располагается как можно дальше от центра вакансии.

Полученная при $U_{eff} = 3.5$ эВ равновесная кубическая фаза характеризуется длинами связей $l_{\mathrm{Fe}_A\text{–O}} = 1.908\,\text{Å}$ и $l_{\mathrm{Fe}_B\text{–O}} = 2.079\,\text{Å}$ при $a_0 = 8.479\,\text{Å}$ и $x = 0.2549$ (экспериментальные данные дают $l_{\mathrm{Fe}_A\text{–O}} = 1.889\,\text{Å}$, $l_{\mathrm{Fe}_B\text{–O}} = 2.058\,\text{Å}$ при $a_0 = 8.394\,\text{Å}$ и $x = 0.2549$ [52]). Образование вакансий в A- и B-подрешетках характеризуется в основном укорочением длины связи $\mathrm{Fe}_B - \mathrm{O}$ в первой координационной сфере вакансии, причем анионы отдаляются, а катионы становятся ближе к центру вакансии. Такое укорочение $l_{\mathrm{Fe}_B\text{–O}_1}$ составляет 6.4 % и 4.8 % для A- и B-вакансии соответственно, что хорошо согласуется с данными [10]. Это укорочение может говорить об усилении связи $\mathrm{Fe}_B - \mathrm{O}_1$. Объемы вакансионных пор тетраэдрической и октаэдрической вакансии составляют $4.96\,\text{Å}^3$ и $15.44\,\text{Å}^3$, что на 57 % и 15 % больше, чем объемы не занятых в бездефектной решетке тетра- и октаэдрических междоузлий. Внешнее напряжение в сверхячейке с A-вакансией возрастает на 7.36 кбар, а в сверхячейке с B-вакансией — снижается на 10.61 кбар.

Изменения полного магнитного момента сверхячейки в случаях с тетраэдрической и октаэдрической вакансией составляют $+8\,\mu_B$ и $-2\,\mu_B$ соответственно, что согласуется с данными работ, выполненных с учетом [10] и без учета [29] сильных электронных корреляций. По вычисленным в работах [10, 29] значениям магнитных моментов катионов

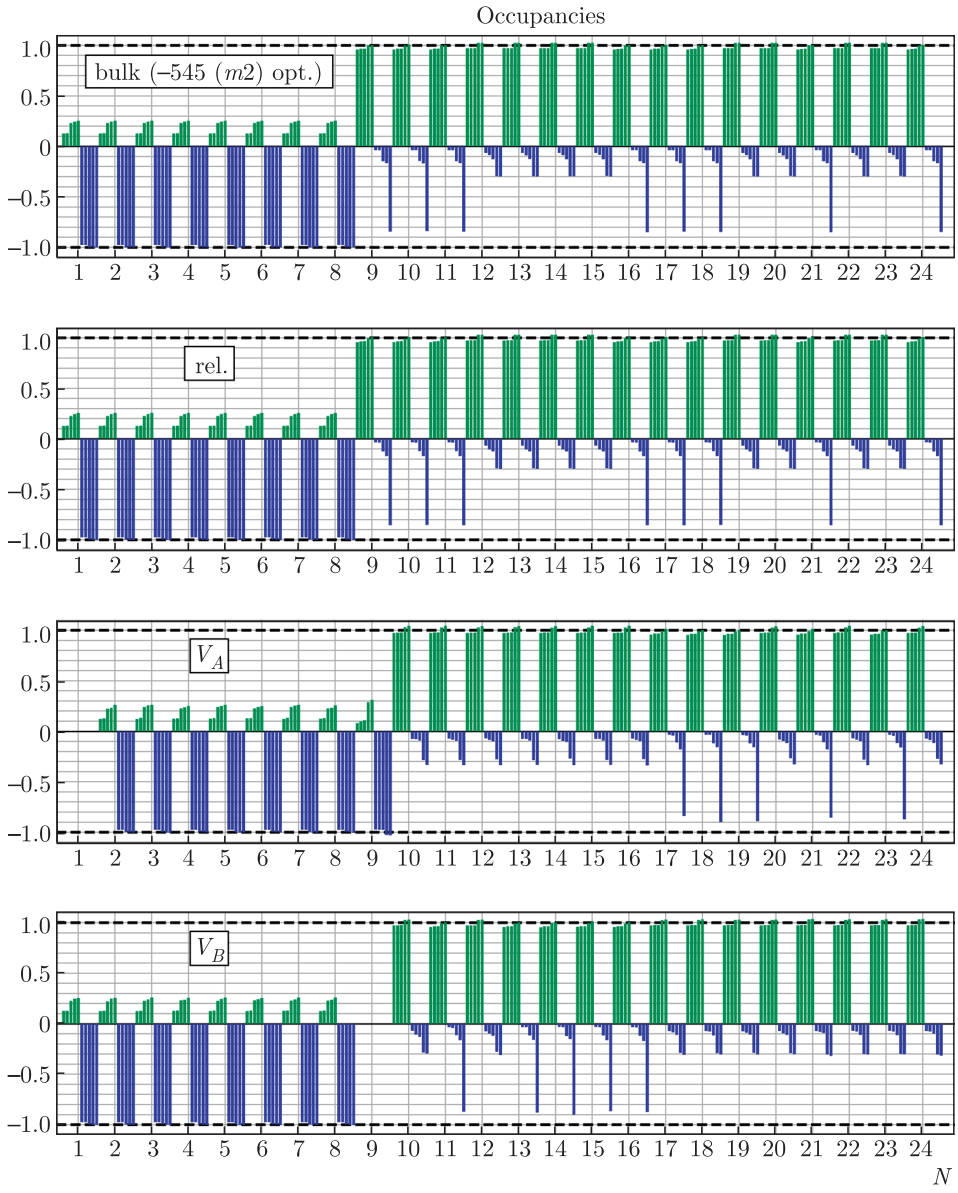


**Рис. 18.** Степень заселенности $d$-орбиталей со спином вверх (в положительном направлении оси ординат) и со спином вниз (с обратным знаком в отрицательном направлении оси ординат) для бездефектных и дефектных случаев

видно, что в этих работах разницы двух- и трехвалентных B-катионов найдено не было ни в дефектном, ни в бездефектном случаях. В данной работе эти отличия были получены (рис. 18, рис. 19). Из рис. 18 видно, что в случаях с A- и B-вакансиями число двухвалентных катионов в B-подрешетке снижается с восьми до пяти штук. Исходя из полученного числа двух- и трехвалентных катионов A- и B-подрешеток, с помощью ионной модели магнетита можно получить, что в случае A-вакансии полный магнитный момент сверхячейки должен составлять $\mu_{V_A} = 5 \cdot 4\mu_B + 11 \cdot 5\mu_B - 7 \cdot 5\mu_B = 40\mu_B$, что дает изменение $8\,\mu_B$ по сравнению с бездефектным случаем ($\mu = 32\,\mu_B$). Аналогичным образом объясняется разница в случае вакансии B-подрешетки. Полученные данные согласуются с данными работы [7], в которой отмечается, что в случае B-вакансии число трехвалентных B-катионов в сверхячейке увеличивается на два, что по мнению авторов соответствует удалению B-катиона и перераспределению двух электронов так, чтобы ближайшими соседями B-вакансии оказались $Fe_B^{3+}$, что восстановило бы

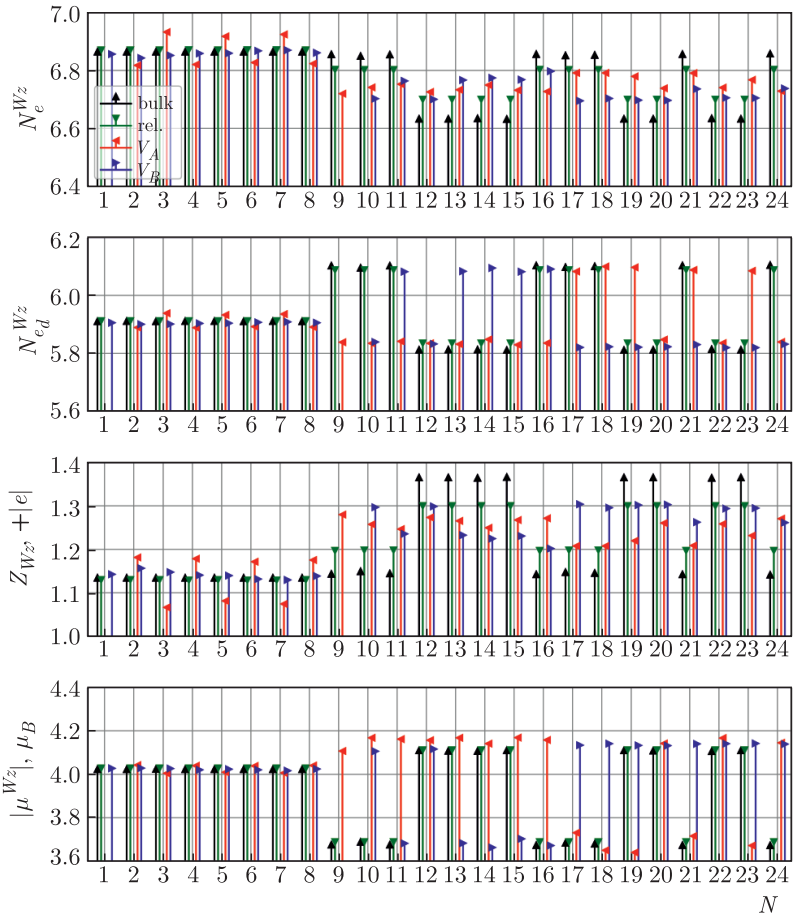


**Рис. 19.** Число электронов в сфере с радиусом Вигнера – Зейтца $N_e^{WZ}$, его $d$-составляющие $N_{e_d}^{WZ}$, эффективные заряды ионов $Z^{WZ}$ ($Z = 8 - N_e^{WZ}$) и магнитные моменты $\mu^{WZ}$ для катионов с номерами $N$. Использованный в расчетах псевдопотенциал включал восемь валентных состояний для железа. A-катионы имеют номера 1–8, $B$-катионы — 16–24. Заряд удаленного катиона обозначен равным 0

формальный заряд кислорода $O^{2-}$ у шести ближайших к вакансии анионов.

В данной работе, как и в работе [7], ближайшими соседями B-вакансии оказываются только трехвалентные катионы. В случае A-вакансии большинство ближайших к ней B-катионов — также трехвалентные. При этом в области вакансионной поры снижается электронная плотность. Разницы в значениях суммарного заряда между бездефектным и дефектным случаями, вычисленные при интегрировании по сферам Вигнера–Зейтца, центрированных на атомах, составляют 6.8 e и 7.1 e для A- и B-вакансии соответственно. Эти значения близки к вычисленными значениями зарядов катионов в бездефектной сверхячейке (рис. 19). Сравнение плотности электронных состояний, вычисленных для дефектных и бездефектных случаев показывает, что в случаях с дефектами ширина запрещенной зоны увеличивается (рис. 20).

## 4. ОБСУЖДЕНИЕ

Таким образом, в настоящей работе в рамках метода DFT+U были рассмотрены свойства кубической фазы магнетита и ее точечных дефектов. Полученные данные позволяют сделать следующие выводы.

1. Самосогласованное решение для равновесной ионной конфигурации, отвечающей симметрии кубической фазы магнетита, может характеризоваться зарядовым упорядочением, отвечающим схеме Вервея, орбитальным упорядочением, а также иметь запрещенную зону, порядок которой соответствует наблюдаемому экспериментально выше температуры Вервея порядку псевдощели.

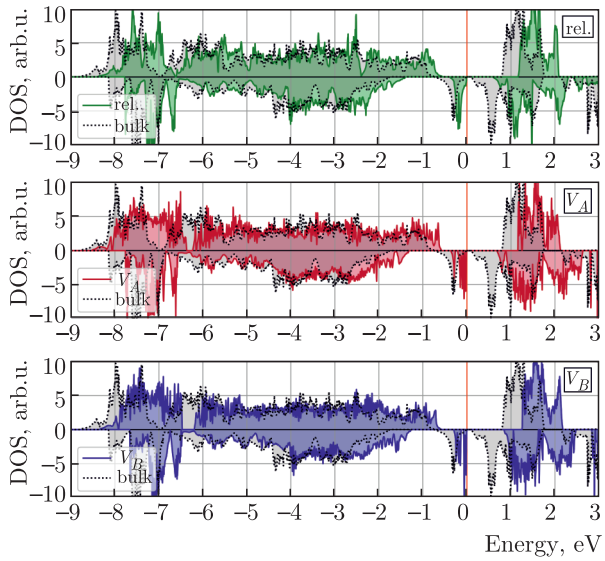


**Рис. 20.** Изменение электронной плотности для случаев с релаксацией атомов и дефектами

Наличие этих черт в статической DFT+U модели кубической фазы магнетита, не включающей, кроме структуры, никаких температурных эффектов, может указывать на то, что вклад в наблюдаемую выше температуры Вервея проводимость магнетита вносят в основном динамические факторы, которые необходимо учесть для возможности сравнения расчетных и экспериментальных данных.

2. При вычислении свойств магнетита в малых сверхячейках, включающих 14 атомов, могут появляться нежелательные эффекты, связанные с ее размером и несоответствием элементарной ячейке структуры шпинели; в то же время, наличие множества степеней свободы в больших сверхячейках не позволяет однозначно утверждать, что найденный минимум является состоянием с наименьшей полной энергией для данной структуры. Вариация начальных приближений с последующим анализом полученных решений выявила, что решения, обладающие локализованными состояниями у половины B-катионов, с одинаковыми и как можно большими числами заполнения этих состояний, отличаются наименьшими полными энергиями среди найденных для кубической фазы.

3. Релаксация атомов в сверхячейке кубической фазы при фиксированной постоянной решетки приводит к понижению полной энергии системы и увеличению запрещенной зоны. При этом решетка искажается с понижением симметрии. Такой эффект, возникающий при снятии ограничений симметрии с позиций ионов, является отражением общего стремления системы перейти в основное состояние с низкотемпературной симметрией. Он вносит дополнительную неопределенность при интерпретации данных о релаксации локального окружения дефекта.

4. Создание дефекта в нерелаксированной структуре кубической фазы позволило найти более глубокий минимум для дефектной конфигурации, чем создание дефекта в отрелаксированной структуре, среди рассмотренных случаев. При этом эффект релаксации локального окружения дефекта кубической фазы оказывается существенным: без релаксации атомов в дефектной конфигурации энергии образования дефектов кубической фазы оказываются примерно в два раза выше, чем с релаксацией.

5. При образовании катионной вакансии в кубической фазе магнетита, по-видимому, происходит укорочение и усиление связей ближайших к вакансии анионов кислорода с оставшимися катионами железа, что позволяет частично восстановить заряд иона $O^{2-}$. В общих чертах это согласуется с ионной моделью магнетита. При этом в кубической сверхячейке с дефектом зарядовое и орбитальное упорядочения полностью нарушены.

6. Полученные значения энергий образования вакансий кубической фазы составляют 2.50 и 1.26 эВ для вакансий A- и B-подрешеток соответственно. Эти данные отличаются от энергий образования, представленных в DFT+U-работе [6]. В работе [6] указывается, что при проведении расчетов проводилась полная оптимизация геометрии сверхячейки, однако замечаний о том, сохранялась или нет симметрия кубической фазы при расчете бездефектной сверхячейки, не приводится. В данной работе показано, что при оптимизации геометрии кубической фазы без сохранения симметрии ее структура искажается. Поэтому можно предположить, что в работе [6] исследовались дефекты структуры, более близкой к структуре низкотемпературной, а не кубической фазы. Это позволяет говорить о том, что в данной работе получены более надежные данные о дефектах кубической фазы, чем в работе [6].

## 5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выполненные расчеты и анализ полученных результатов позволяют сделать следующие выводы.

1. Определены схемы зарядового и орбитального упорядочения в моделях кубической фазы магнетита с 14 и 56 атомами в элементарной ячейке. Показано наличие размерного эффекта: при сохранении схемы Вервея в больших системах происходит частичная разориентация орбиталей, снижающая полную энергию.

2. Проведено определение $U_{eff}$ для модели с 56 атомами на основе экспериментальных данных по щели.

3. Показано, что релаксация положений атомов в кубической фазе в модели с 56 атомами приводит к изменению орбитального упорядочения при сохранении зарядового упорядочения и к росту ширины щели примерно на порядок. Данные изменения, по-видимому, соответствуют стремлению системы перейти в низкотемпературную фазу.

4. Показано, что удаление атома в расчетах энергии образования вакансий должно проводиться из кубической фазы (ниже $E_V$).

5. Проанализирована локальная структура решетки после релаксации вакансий $\mathrm{Fe}_A/\mathrm{Fe}_B$.

6. Получены энергии образования вакансий $E^F_{V_A/V_B}$ для системы 56 атомов, существенно отличающиеся от данных работы [6] по абсолютным значениям. Подробный анализ сделанных приближений позволяет считать результаты настоящей работы более надежными, чем результаты работы [6].

**Финансирование.** Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты №№ 20-21-00159, 20-32-90081).

## ЛИТЕРАТУРА


**1**. К. И. Кугель, Д. И. Хомский, УФН **136**, 621 (1982).

**2**. С. В. Стрельцов, Д. И. Хомский, УФН **187**, 1205 (2017).

**3**. V. I. Anisimov, J. Zaanen, and O. K. Andersen, Phys. Rev. B **44**, 943 (1991).

**4**. C. N. Lininger, C. A. Cama, K. J. Takeuchi, A. C. Marschilok, E. S. Takeuchi, A. C. West, and M. S. Hybertsen, Chem. Mater. **30**, 7922 (2018).

**5**. H. Liu and C. Di Valentin, J. Phys. Chem. C **121**, 25736 (2017).

**6**. D. Li, B. Qu, H. Y. He, Y. G. Zhang, Y. Xu, B. C. Pan, and R. Zhou, Phys. Chem. Chem. Phys. **18**, 7789 (2016).

**7**. C. L. Muhich, V. J. Aston, R. M. Trottier, A. W. Weimer, and C. B. Musgrave, Chem. Mater. **28**, 214 (2016).

**8**. Y. Meng, X. W. Liu, C. F. Huo, W. P. Guo, D. B. Cao, Q. Peng, A. Dearden, X. Gonze, Y. Yang, J. Wang et al., J. Chem. Theory Comput. **12**, 5132 (2016).

**9**. J. Noh, O.I. Osman, S.G. Aziz, P. Winget, and J. L. Brédas, Sci. Technol. Adv. Mater. **15**, 044202 (2014).

**10**. R. Arras, B. Warot-Fonrose, and L. Calmels, J. Phys. Condens. Matter **25**, 256002 (2013).

**11**. R. Arras, L. Calmels, and B. Warot-Fonrose, Appl. Phys. Lett. **100**, 032403 (2012).

**12**. M. S. Senn, I. Loa, J. P. Wright, and J. P. Attfield, Phys. Rev. B **85**, 125119 (2012).

**13**. T. Fukushima, K. Yamauchi, and S. Picozzi, J. Phys. Soc. Jpn. **80**, 014709 (2011).

**14**. F. Zhou and G. Ceder, Phys. Rev. B **81**, 205113 (2010).

**15**. K. Yamauchi, T. Fukushima, and S. Picozzi, Phys. Rev. B **79**, 212404 (2009).

**16**. P. Piekarz, K. Parlinski, and A. M. Oleś, Phys. Rev. B **76**, 165124 (2007).

**17**. I. Leonov, A. N. Yaresko, V. N. Antonov, and V. I. Anisimov, Phys. Rev. B **74**, 165117 (2006).

**18**. H. P. Pinto and S. D. Elliott, J. Phys. Condens. Matter **18**, 10427 (2006).

**19**. H. T. Jeng, G. Y. Guo, and D. J. Huang, Phys. Rev. B **74**, 195115 (2006).

**20**. H. T. Jeng, G. Y. Guo, and D. J. Huang, Phys. Rev. Lett. **93**, 156403 (2004).

**21**. I. Leonov, A. N. Yaresko, V. N. Antonov, M. A. Korotin, and V. I. Anisimov, Phys. Rev. Lett. **93**, 146404 (2004).

**22**. V. I. Anisimov, I. S. Elfimov, N. Hamada, and K. Terakura, Phys. Rev. B **54**, 4387 (1996).

**23**. A. D. Rowan, C. H. Patterson, and L. V. Gasparov, Phys. Rev. B **79**, 205103 (2009).

**24**. C. Freysoldt, B. Grabowski, T. Hickel, J. Neugebauer, G. Kresse, A. Janotti, and C. G. Van de Walle, Rev. Mod. Phys. **86**, 253 (2014).

**25**. M. Cococcioni and S. de Gironcoli, Phys. Rev. B **71**, 035105 (2005).

**26**. B. Meredig, A. Thompson, H. A. Hansen, C. Wolverton, and A. van de Walle, Phys. Rev. B **82**, 195128 (2010).

**27**. J. P. Allen and G. W. Watson, Phys. Chem. Chem. Phys. **16**, 21016 (2014).

**28**. C. Ricca, I. Timrov, M. Cococcioni, N. Marzari, and U. Aschauer, Phys. Rev. Res. **2**, 023313 (2020).

**29**. S. Hendy, B. Walker, N. Laycock, and M. Ryan, Phys. Rev. B **67**, 085407 (2003).

**30**. S. Zhang and J. Northrup, Phys. Rev. Lett. **67**, 2339 (1991).

**31**. K. Momma and F. Izumi, J. Appl. Crystallogr. **44**, 1272 (2011).

**32**. H. Okudera, K. Kihara, and T. Matsumoto, Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci. **52**, 450 (1996).

**33**. E. J. W. Verwey, Nature **144**, 327 (1939).

**34**. J. Yoshida and S. Iida, J. Phys. Soc. Jpn. **42**, 230 (1977)

**35**. M. Iizumi, T. F. Koetzle, G. Shirane, S. Chikazumi, M. Matsui, and S. Todo, Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem. **38**, 2121 (1982).

**36**. J. P. Wright, J. P. Attfield, and P. G. Radaelli, Phys. Rev. B **66**, 214422 (2002).

**37**. M. S. Senn, J. P. Wright, and J. P. Attfield, Nature **481**, 173 (2012).

**38**. A. Yanase and K. Siratori, J. Phys. Soc. Jpn. **53**, 312 (1984).

**39**. A. Banerjee and A. J. Pal, J. Phys. Condens. Matter **32**, 055701 (2020).

**40**. L. V. Gasparov, D. B. Tanner, D. B. Romero, H. Berger, G. Margaritondo, and L. Forró, Phys. Rev. B **62**, 7939 (2000).

**41**. J. H. Park, L. H. Tjeng, J. W. Allen, P. Metcalf, and C. T. Chen, Phys. Rev. B **55**, 12813 (1997).

**42**. M. S. Senn, J. P. Wright, J. Cumby, and J. P. Attfield, Phys. Rev. B **92**, 024104 (2015).

**43**. N. C. Tombs and H. P. Rooksby, Acta Cryst. **4**, 474 (1951).

**44**. S. C. Abrahams and B. A. Calhoun, Acta Cryst. **6**, 105 (1953).

**45**. M. E. Fleet, Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem. **37**, 917 (1981).

**46**. G. Kresse and J. Hafner, Phys. Rev. B **47**, 558 (1993)

**47**. G. Kresse and J. Furthmüller, Phys. Rev. B **54**, 11169 (1996).

**48**. S. L. Dudarev, G. A. Botton, S. Y. Savrasov, C. J. Humphreys, and A. P. Sutton, Phys. Rev. B **57**, 1505 (1998).

**49**. L. Zhang, M. Šob, Z. Wu, Y. Zhang, and G. H. Lu, J. Phys. Condens. Matter **26**, 086002 (2014).

**50**. P. Vinet, J. Ferrante, J. R. Smith, and J. H. Rose, J. Phys. C: Solid State Phys. **19**, L467 (1986).

**51**. K. I. Kugel' and D. I. Khomskii, Sov. Phys. Usp. **25**, 231 (1982).

**52**. K. Glazyrin, C. McCammon, L. Dubrovinsky, M. Merlini, K. Schollenbruch, A. Woodland, and M. Hanfland, Am. Mineral. **97**, 128 (2012).