Магнитные свойства тетраборатов FeB_4O_7 и MnB_4O_7 в трех структурных типах

А. С. Шинкоренко[1)]

Институт физики им. Л. В. Киренского "Федеральный исследовательский центр "Красноярский научный центр Сибирского отделения РАН", 660036 Красноярск, Россия

Поступила в редакцию 19 июля 2022 г.
После переработки 12 августа 2022 г.
Принята к публикации 22 августа 2022 г.

Кристаллическая структура и магнитные свойства тетраборатов FeB_4O_7 и MnB_4O_7 были изучены в рамках приближения DFT-GGA. Соединения из семейства тетраборатов могут существовать в различных структурных модификациях. Были рассмотрены три из них, а именно: *Pbca* (тип α-ZnB_4O_7), *Cmcm* (тип β-ZnB_4O_7) и $P6_522$ (тип γ-NiB_4O_7). Возможные магнитные упорядочения в данных структурных типах впервые описаны в рамках теоретико-группового анализа. Последующие DFT расчеты позволили впервые описать магнитную структуру FeB_4O_7 и MnB_4O_7 в трех структурных типах. При сравнении полной энергии соединений тетраборатов в трех структурных типах без учета спиновой поляризации установлено, что α-ZnB_4O_7 и γ-NiB_4O_7 структуры обладают наименьшей энергией в MnB_4O_7 и FeB_4O_7 соответственно. Показано, что учет магнитной структуры приводит к тому, что α-ZnB_4O_7 становится наиболее выгодным структурным типом для обоих исследуемых соединений. Исследовано поведение энтальпии под давлением и показано, что при давлении структурный тип β-ZnB_4O_7 является наиболее энергетически выгодным.

DOI: 10.31857/S1234567822180069, EDN: kgclsa

1. Введение. В последнее время возрос интерес к системам с пониженной размерностью и конкурирующими обменными взаимодействиями (низкоразмерные магнетики, фрустрированные магнитные системы). Свойства таких систем существенно отличаются от свойств обычных магнетиков. Одними из таких соединений являются тетрабораты переходных металлов с общей химической формулой $Me^{+2}B_4O_7$, где Me — переходный металл. Данные соединения образуются в нескольких структурных модификациях, с треугольниками BO_3 и/или тетраэдрами BO_4 в качестве структурных единиц [1–7]. В тетраборатах переходных металлов существует два основных структурных типа: так называемые α-ZnB_4O_7 (пр. гр. *Pbca*) и β-ZnB_4O_7 (пр. гр. *Cmcm*). Кроме того, недавно в [6] была обнаружена новая структурная модификация тетрабората никеля γ-NiB_4O_7 с пространственной группой симметрии $P6_522$.

Магнитные свойства тетраборатов с атомами переходных металлов, таких как железо, марганец, кобальт и никель, в настоящее время изучены недостаточно [2, 5, 6]. В частности, магнитная структура тетраборатов Fe_4BO_7 и Mn_4BO_7 до сих пор не выяснена. В то же время интерес вызывает возможность возникновения фрустрации обменных взаимодействий и появления низкоразмерного магнетизма в известных структурных типах соединений тетраборатов переходных металлов. Так, например, исследование магнитных свойств тетрабората γ-NiB_4O_7 с пространственной группой симметрии $P6_522$ показывает, что это соединение является одномерным гейзенберговским антиферромагнетиком [5]. В [8] показано, что квазиодномерный магнетизм в этой фазе обусловлен магнитным взаимодействием вдоль цепочек октаэдров $Me^{+2}O_6$.

В настоящей работе в рамках расчетов *ab initio* рассмотрены три структурные модификации тетраборатов FeB_4O_7 и MnB_4O_7, а именно, *Pbca* (α-структурный тип), *Cmcm* (β-структурный тип) и $P6_522$ (γ-структурный тип). В этих структурных модификациях магнитные атомы образуют необычные структурные мотивы. В работе впервые получена магнитная структура FeB_4O_7 и MnB_4O_7 в исследуемых структурных модификациях, а также изучена возможность их стабилизации под действием давления.

2. Детали расчета. Расчеты проводились с использованием пакета Vienna Ab initio Simulation Package (VASP) [9, 10] с использованием PAW –

1)e-mail: shas@iph.krasn.ru

псевдопотенциалов [11, 12]. Конфигурация валентных электронов для ионов Fe, Mn, B и O была: $3d^7 4s^1$, $3p^6 4s^2$, $3d^6$, $2s^2 2p^1$, $2s^2 2p^4$, соответственно. Обменно-корреляционный функционал учитывался с использованием приближения обобщенного градиента (GGA) [13]. Число плоских волн было ограничено энергией 600 эВ. При оптимизации кристаллических структур сетка Монкхорста–Пака [14] выбиралась таким образом, чтобы плотность k-точек в разных структурных типах была одинаковой. Для этого использовался параметр KSPACING = 0.2, что соответствует сеткам Монкхорста–Пака $4 \times 4 \times 3$, $3 \times 5 \times 6$ и $4 \times 4 \times 1$ для структур с группами симметрии $Pbca$, $Cmcm$ и $P6_522$ соответственно. Для каждого структурного типа проводилась полная оптимизация кристаллической структуры. Параметры и координаты атомов оптимизировались до тех пор, пока силы на ионах не достигали величины не более, чем 1 мэВ/А. Теоретико-групповой анализ магнитных структур выполнен в пакете FullProf (BASIREPS) [15] для волнового вектора $\mathbf{k} = 0$.

3. Результаты и обсуждение.

3.1. Кристаллическая структура. На рисунке 1 приведены кристаллические структуры α- (рис. 1a), β- (рис. 1b), γ- (рис. 1c) структурных типов. Кристаллическая структура α-типа с пространственной группой симметрии $Pbca$ содержит восемь формульных единиц ($Z = 8$) и состоит из бор-кислородных тетраэдров и треугольников, образующих разреженную сеть. Магнитные атомы образуют димеры, связанные между собой зигзагообразными цепочками. Структуры β-типа и γ-типа с $Cmcm$ ($Z = 4$) и $P6_522$ ($Z = 6$) пространственными группами симметрии соответственно, состоят из бор-кислородных тетраэдров и более плотно упакованы. Магнитные атомы в β-структурном типе образуют слои неправильных сот, расположенных в плоскостях bc вдоль оси a. В структуре γ-типа магнитные атомы также образуют слои в плоскостях ab вдоль оси c, состоящие из правильных шестиугольников.

Рассмотрим вначале неспинполяризованный случай. В таблице 1 приведены параметры решетки и полные энергии относительно самого низкоэнергетического структурного типа для всех рассмотренных структур вместе с известными экспериментальными данными.

Как видно из табл. 1, в неспинполяризованном случае для тетрабората FeB_4O_7 наиболее энергетически выгодным является γ-структурный тип, а для MnB_4O_7 – α-структурный тип. Экспериментально известно, что тетраборат MnB_4O_7 синтезирован в двух стабильных модификациях: в фазе α-MnB_4O_7 при нормальном давлении [4] и β-MnB_4O_7 при давлении $P = 7.5$ ГПа [6]. Однако, как следует из нашего расчета, структурный тип γ-MnB_4O_7 лежит ниже по энергии, чем β-MnB_4O_7. Что касается тетрабората FeB_4O_7, то его структурная модификация при нормальном давлении неизвестна, а синтез под давлением $P = 10.5$ ГПа [3] приводит к формированию структурного типа β-FeB_4O_7. Как видно из табл. 1, структурный тип β-FeB_4O_7 всего на 0.07 эВ выше по энергии, чем γ-FeB_4O_7. Однако этот расчет был проведен без учета магнитной структуры. В настоящее время неизвестны экспериментально установленные магнитные структуры в соединениях FeB_4O_7 и MnB_4O_7. Для определения возможных магнитных структур в исследуемых тетраборатах был проведен теоретико-групповой анализ.

3.2. Теоретико-групповой анализ магнитных структур в α-, β- и γ-структурных типах.

а) α-структурный тип. α-структурный тип имеет орторомбическую симметрию с пространственной группой симметрии $Pbca$ (# 61). Для этой группы симметрии существует восемь одномерных неприводимых представлений. Разложение магнитного представления по неприводимым представлениям имеет вид: $\Gamma = 3\tau_1 + 3\tau_2 + 3\tau_3 + 3\tau_4 + 3\tau_5 + 3\tau_6 + 3\tau_7 + 3\tau_8$.

Для каждой компоненты спинового магнитного момента возможны ферромагнитная (ФМ) и семь различных антиферромагнитных (АФМ) конфигураций. В табл. 2 приведены возможные типы АФМ упорядочений на примере z-компоненты спинового магнитного момента. Для оценки возможности реализации того или иного магнитного упорядочения были рассчитаны энергии этих упорядочений (табл. 2). Магнитные моменты для всех типов магнитного упорядочения равны $3.6\,\mu_B$ и $4.5\,\mu_B$ для тетраборатов FeB_4O_7 и MnB_4O_7 соответственно.

Как видно, различные АФМ конфигурации имеют близкие энергии. Как в α-MnB_4O_7, так и в α-FeB_4O_7 наименьшую энергию имеет $АФМ_5$ тип упорядочения (рис. 2). Как видно, в данном случае внутри зигзагообразных цепочек имеет место ФМ упорядочение, а взаимодействия между цепочками антиферромагнитны. ФМ упорядочение является наименее энергетически выгодным для обоих тетраборатов.

б) β-структурный тип. β-структурный тип имеет пространственную группу симметрии $Cmcm$ (# 63). Для этой группы симметрии существует восемь одномерных неприводимых представлений. Разложение магнитного представления в неприводимых представлениях выглядит следующим образом: $\Gamma = \tau_2 + \tau_3 + \tau_4 + \tau_5 + \tau_7 + \tau_8$.

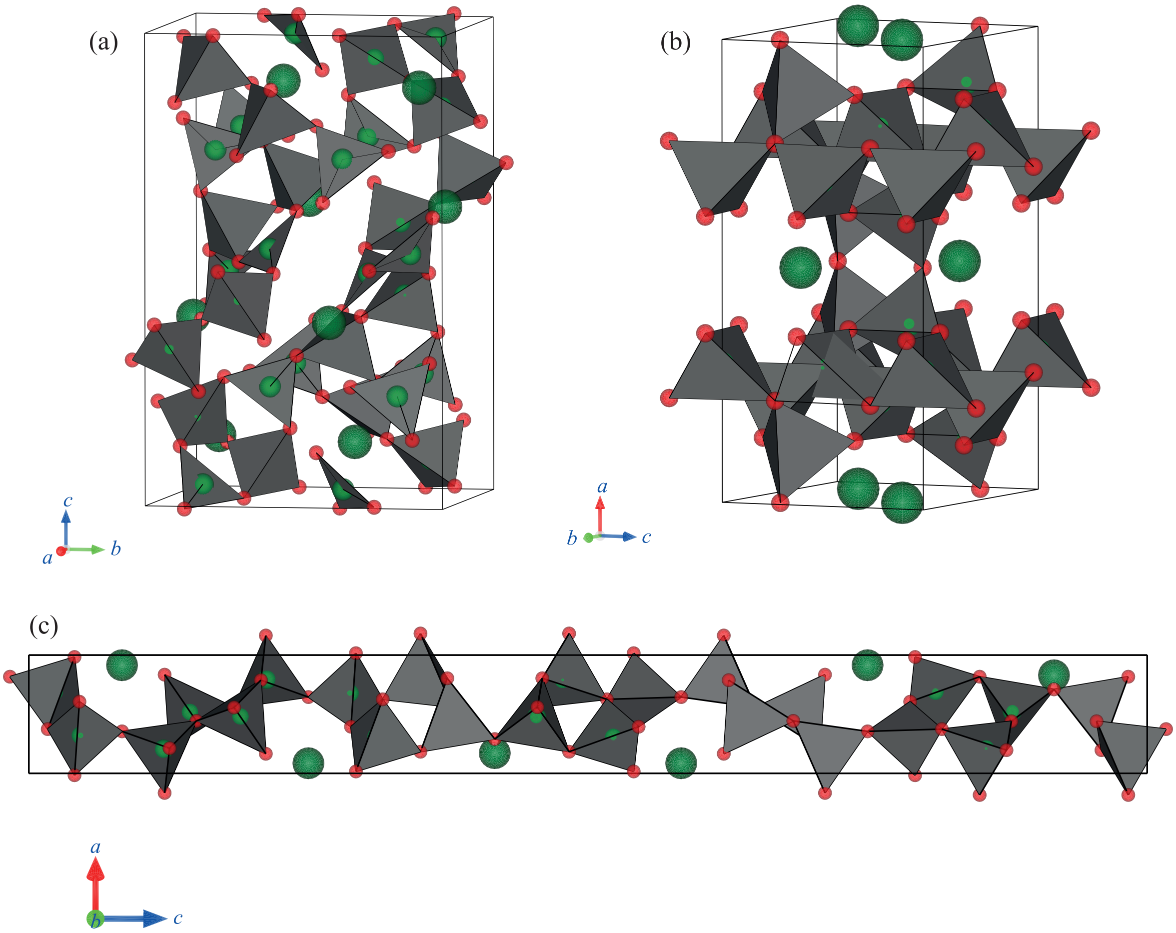

Рис. 1. (Цветной онлайн) Кристаллическая структура: (a) – α-типа (пр. гр. $Pbca$); (b) – β-типа (пр. гр. $Cmcm$); (c) – γ-типа (пр. гр. $P6_522$)

Таблица 1. Вычисленные параметры решетки (a, b, c) и разность энергий относительно самого низкоэнергетического структурного типа (ΔE) в неспинполяризованном случае. В скобках приведены известные экспериментальные параметры решетки

Структурный тип	Группа симметрии	FeB_4O_7 [3]			
		a, Å	b, Å	c, Å	ΔE, эВ/ф.ед.
α-тип	$Pbca$	13.60	8.08	8.68	0.35
β-тип	$Cmcm$	10.95 (10.88)	6.30 (6.52)	5.23 (5.20)	0.07
γ-тип	$P6_522$	4.34	4.34	35.30	0.00
MnB_4O_7 [4, 6]					
α-тип	$Pbca$	13.77 (14.01)	8.13 (8.07)	8.75 (8.62)	0.00
β-тип	$Cmcm$	10.98 (10.89)	6.39 (6.63)	5.23 (5.19)	0.39
γ-тип	$P6_522$	4.37	4.37	35.55	0.02

В β-структурном типе возможны только коллинеарные ФМ и АФМ упорядочения. Энергии обоих возможных магнитных упорядочений для β-FeB_4O_7 и β-MnB_4O_7 приведены в табл. 3. Магнитные моменты для всех магнитных конфигураций равны 3.6 μ_B и 4.5 μ_B для β-FeB_4O_7 и β-MnB_4O_7 соответственно.

Как видно из табл. 3, в обоих случаях энергетически выгодной является антиферромагнитная структура. На рисунке 3 изображено АФМ упорядочение: в плоскости обмен между магнитными ионами ФМ, а между плоскостями – АФМ. Заметим, что энергии двух магнитных упорядочений в обоих тетраборатах

Таблица 2. Энергии возможных магнитных конфигураций соединений α-FeB_4O_7 и α-MnB_4O_7 (ΔE) относительно ФМ упорядочения (полная энергия ФМ состояния для α-FeB_4O_7 $E = -95.8063$ эВ, для α-MnB_4O_7 $E = -97.9077$ эВ)

Типы магнитного упорядочения		α-FeB_4O_7	α-MnB_4O_7
		ΔE, эВ/ф.ед.	ΔE, эВ/ф.ед.
τ_3 (ФМ)	+++++++	0.0000	0.0000
τ_1 (АФМ$_1$)	++−−++−−	−0.0037	−0.0033
τ_2 (АФМ$_2$)	++−−−−++	−0.0040	−0.0028
τ_4 (АФМ$_3$)	++++−−−−	−0.0032	−0.0031
τ_5 (АФМ$_4$)	+−−++−−+	−0.0047	−0.0038
τ_6 (АФМ$_5$)	+−−+−++−	−0.0060	−0.0048
τ_7 (АФМ$_6$)	+−+−+−+−	−0.0023	−0.0020
τ_8 (АФМ$_7$)	+−+−−+−+	−0.0042	−0.0036

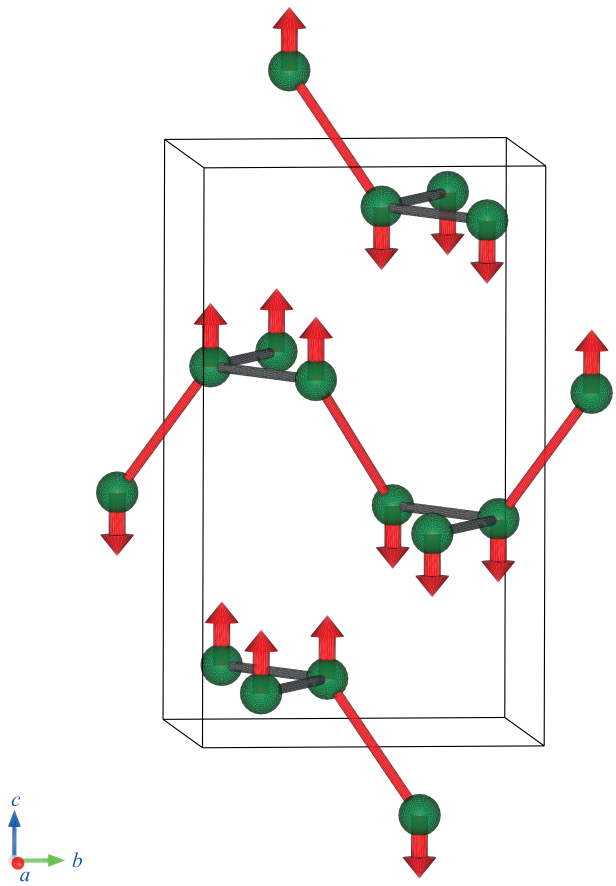

Рис. 2. (Цветной онлайн) Магнитная структура для АФМ$_5$ типа упорядочения в α-структурном типе (см. табл. 3). Показаны только магнитные атомы

близки, что указывает на возможную фрустрацию магнитных подсистем в них.

в) γ-структурный тип. γ-структурный тип имеет гексагональную симметрию с пространственной группой симметрии $P6_522$ (# 179). Разложение магнитного представления в неприводимых представлениях выглядит следующим образом: $\Gamma = \tau_1 + 2\tau_2 + 3\tau_3 + 2\tau_4 + \tau_5 + 3\tau_6$.

Таблица 3. Энергии возможных магнитных упорядочений тетраборатов β-FeB_4O_7 и β-MnB_4O_7 (ΔE) относительно ФМ упорядочения (энергия ФМ состояния для β-FeB_4O_7 $E = -95.0701$ эВ, для β-MnB_4O_7 $E = -97.1917$ эВ)

Типы магнитного упорядочения	β-FeB_4O_7	β-MnB_4O_7
	ΔE, эВ/ф.ед.	ΔE, эВ/ф.ед.
τ_3 (ФМ)	0.0000	0.0000
τ_8 (АФМ)	−0.0055	−0.0058

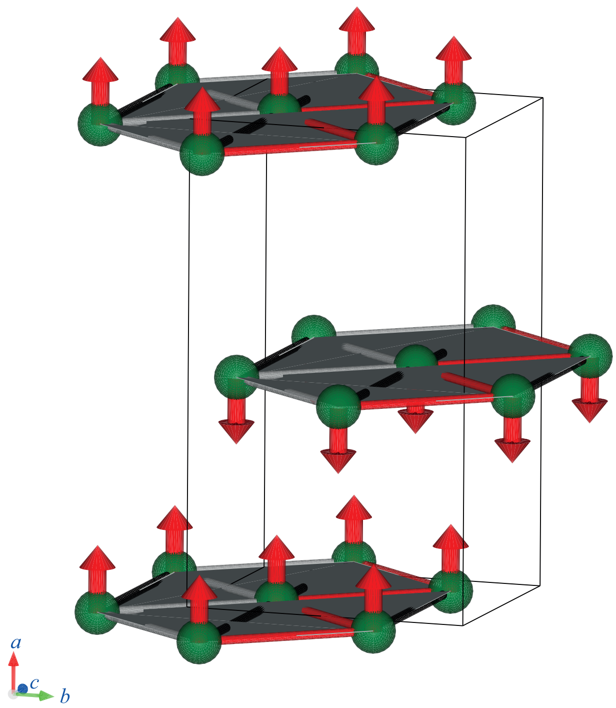

Рис. 3. (Цветной онлайн) АФМ структура для β-структурного типа, показаны только магнитные атомы

В γ-структурном типе возможны как коллинеарные, так и неколлинеарные магнитные структуры. Энергии возможных магнитных упорядочений для соединений γ-FeB_4O_7 и γ-MnB_4O_7 приведены в табл. 4. Средние магнитные моменты для всех типов магнитного упорядочения равны 3.6 μ_B и 4.5 μ_B для γ-FeB_4O_7 и γ-MnB_4O_7 соответственно. В тетраборате железа коллинеарное ферромагнитное упорядочение имеет наименьшую энергию. В то же время в тетраборате марганца ситуация более сложная: три неколлинеарные магнитные конфигурации близки по энергии, что также указывает на возможную фрустрацию магнитных подсистем в них.

Таблица 4. Энергии возможных магнитных упорядочений тетраборатов FeB_4O_7 и MnB_4O_7 (ΔE) относительно ФМ упорядочения в структурном типе γ-NiB_4O_7 (энергия ФМ состояния для FeB_4O_7 $E = -95.1303$ эВ, для MnB_4O_7 $E = -96.9742$ эВ)

Типы магнитного упорядочения	γ-FeB_4O_7	γ-MnB_4O_7
	ΔE, эВ/ф.ед	ΔE, эВ/ф.ед
Коллинеарная ФМ (τ_2)	0.0000	0.0000
Коллинеарная АФМ (τ_4)	0.0015	−0.0003
Неколлинеарная АФМ (τ_1)	0.0006	−0.0056
Неколлинеарная АФМ (τ_2)	0.0342	−0.0057
Неколлинеарная АФМ (τ_4)	0.0006	−0.0010
Неколлинеарная АФМ (τ_5)	0.0007	−0.0057

Таким образом, в рамках теоретико-группового анализа и DFT расчетов впервые найдено основное магнитное состояние тетраборатов FeB_4O_7 и MnB_4O_7. Из сравнения полных энергий видно, что в обоих тетраборатах α-структурный тип имеет более низкую энергию, чем β- и γ-структурные типы. При этом разница энергий между этими структурными типами велика, $\Delta E \sim 0.7$ эВ/ф.ед. (FeB_4O_7) и ~ 0.9 эВ/ф.ед. (MnB_4O_7). Таким образом, учет магнитной структуры приводит к тому, что α-структурный тип становится более выраженным в MnB_4O_7 по сравнению с другими структурными типами, а в α-FeB_4O_7 становится наиболее энергетически выгодным структурным типом вместо γ-структурного типа.

3.3. Поведение под давлением. Как следует из предыдущего раздела, γ-структурный тип не является энергетически выгодным для обоих соединений. Однако, как следует из [5], фаза γ-NiB_4O_7 обладает необычными магнитными свойствами. Исследуемые тетрабораты FeB_4O_7 и MnB_4O_7 имеют изоморфные структуры с тетраборатом NiB_4O_7, поэтому не исключено, что структурный тип γ-NiB_4O_7 также может реализовываться в исследуемых соединениях, например, под давлением. Для проверки этого предположения было проведено исследование поведения различных структурных типов под давлением.

Для каждого структурного типа мы использовали тип магнитного упорядочения с наименьшей энергией для каждого соединения (см. табл. 2–4). В табл. 5 приведены параметры решетки для каждого структурного типа.

Как видно из рис. 4, α-структурный тип имеет наименьшую энергию в обоих соединениях при нулевом давлении. Энергии β- и γ-структурных типов выше на ~ 1 эВ/ф.ед. в обоих тетраборатах. Этот результат хорошо согласуется с экспериментальными данными для тетрабората марганца [4, 6]. Как упоминалось выше, экспериментальная структура для тетрабората железа не известна при нулевом давлении, но наши результаты предсказывают, что для него α-структурный тип также будет фазой с самой низкой энергией. Дальнейшее увеличение давления (4.4 ГПа для тетрабората железа и 4.6 ГПа для тетрабората марганца) приводит к тому, что β-структурный тип становится выгодным по энергии в обоих соединениях, что также согласуется с экспериментом [3, 6]. β-структурный тип остается самой низкоэнергетической фазой и при дальнейшем увеличении давления. Заметим, что γ-структурный тип не становится энергетически выгодным вплоть до давления 8 ГПа. Однако следует отметить, что в тетраборате железа в диапазоне давлений 4–5 ГПа энергии всех трех структурных типов близки и можно предположить возможное появление γ-структурного типа в некоторых интервалах давлений в процессе синтеза. Так, в тетраборате никеля эта фаза появляется экспериментально именно при данном давлении [5].

Выводы. Таким образом, были исследованы структурные и магнитные свойства магнитных тетраборатов MnB_4O_7 и FeB_4O_7. Были рассмотрены три возможных варианта структур: α- (типа α-ZnB_4O_7), β- (типа β-ZnB_4O_7) и γ- (типа γ-NiB_4O_7) структурные типы. Поскольку экспериментальные данные о магнитной структуре в тетраборатах MnB_4O_7 и FeB_4O_7 отсутствуют в литературе, для определения возможных магнитных упорядочений и поиска наиболее энергетически выгодной магнитной структуры данных соединений был проведен теоретико-групповой анализ с последующим DFT расчетом. Было получено, что во всех структурных типах тетраборат MnB_4O_7 обладает АФМ упорядочением. Тетраборат FeB_4O_7 в α- и β-структурных типах также обладает АФМ упорядочением, однако в γ-структурном типе ФМ фаза оказывается более энергетически выгодной. Обнаружено, что при нулевом давлении и в отсутствие магнитных взаимодействий α-MnB_4O_7 и γ-FeB_4O_7 фазы имеют самую низкую энергию среди других структурных типов. Учет магнитных взаимодействий приводит к тому, что α-структурный тип становится наиболее выгодным по энергии как для MnB_4O_7, так и для FeB_4O_7. Это согласуется с экспериментальными результатами для тетрабората марганца и может служить предсказанием возможной структуры тетрабората железа. при нормальном давлении. Приложенное давление в диапазоне 4–5 ГПа приводит к тому, что β-структурный тип становится более энергетически выгодным в обоих случаях. В тетраборате железа

Таблица 5. Вычисленные (спин-поляризованные) и экспериментальные параметры решетки (a, b, c) и разность энергий относительно самого низкоэнергетического структурного типа (ΔE). В скобках приведены экспериментальные параметры решетки

Структурный тип	Группа симметрии	FeB_4O_7 [3]			
		a, Å	b, Å	c, Å	ΔE, эВ/ф.ед.
α-тип	$Pbca$	13.98	8.16	8.73	0
β-тип	$Cmcm$	10.96 (10.88)	6.53 (6.52)	5.25 (5.20)	0.73
γ-тип	$P6_522$	4.33	4.33	35.30	0.67
MnB_4O_7 [4, 6]					
α-тип	$Pbca$	14.12 (14.01)	8.53 (8.07)	8.79 (8.62)	0
β-тип	$Cmcm$	10.95 (10.89)	6.69 (6.63)	5.23 (5.19)	0.72
γ-тип	$P6_522$	4.36	4.36	35.52	0.93

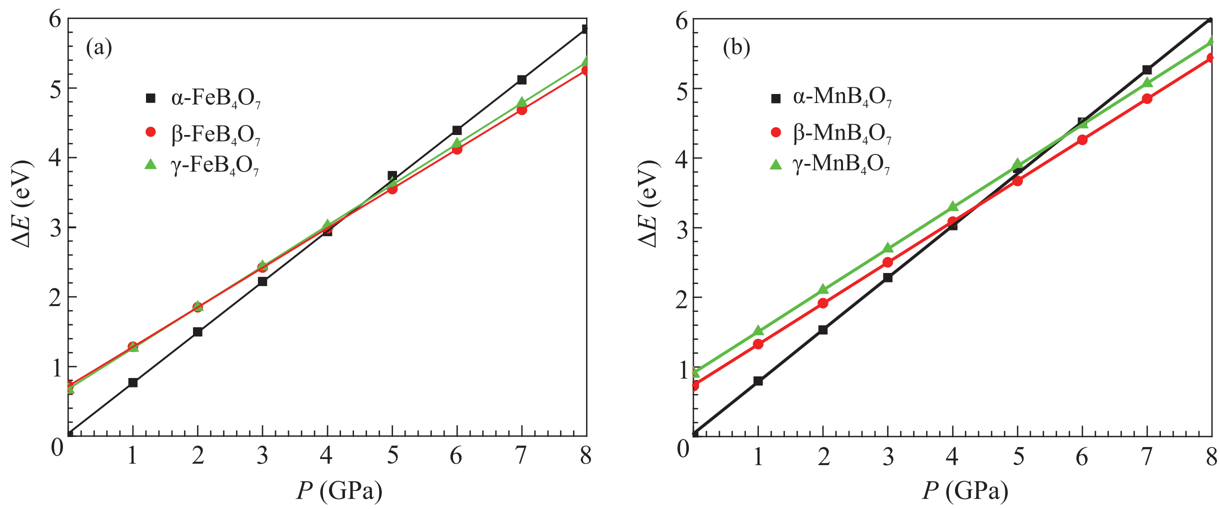

Рис. 4. (Цветной онлайн) Зависимости энтальпии от давления для различных структурных типов тетраборатов: (a) – FeB_4O_7; (b) – MnB_4O_7. Энергия α-структурного типа при нулевом давлении принята за ноль. Каждая точка на графике соответствует энтальпии кристалла, полученной при приложении гидростатического давления к кристаллу и последующей релаксации

энергии трех структурных типов при давлении 4.2–4.6 ГПа близки, что предполагает возможность существования γ-структурного типа в узком диапазоне давлений. Поскольку экспериментальные данные отсутствуют, существующие теоретические предсказания магнитной структуры тетраборатов могут быть полезны и интересны для будущих экспериментальных работ.

Расчеты выполнены с использованием компьютерных ресурсов "Комплексное моделирование и обработка данных научно-исследовательских установок мега-класса НИЦ "Курчатовский институт" (http://ckp.urcki.ru). Исследование выполнено при поддержке гранта Российского научного фонда # 22-22-20024 https://rscf.ru/project/22-22-20024/, Красноярского краевого фонда науки.

1. J. L. C. Rowsell, N. J. Taylor, and L. F. Nazar, J. Solid State Chem. **174**, 189 (2003).
2. T. Yang, Y. Wang, D. Yang, G. Lib, and J. Lin, Solid State Sciences **19**, 32 (2013).
3. S. C. Neumair, H. Huppertz, J. S. Knyrim, R. Glaum, and H. Huppertz, Z. Anorg. Allg. Chem. **635**, 2002 (2009).
4. S. C. Abrahams, J. L. Bernstein, P. Gibart, M. Robbins, and R. C. Sherwood, J. Chem. Phys. **60**, 5 (1974).
5. M. K. Schmitt, O. Janka, O. Niehaus, T. Dresselhaus, R. Pöttgen, F. Pielnhofer, R. Weihrich, M. Krzhizhanovskaya, S. Filatov, R. Bubnova, L. Bayarjargal, B. Winkler, R. Glaum, and H. Huppertz, Inorg. Chem. **56**, 4217 (2017).

6. J. S. Knyrim, J. Friedrichs, S. Neumair, F. Roeßner, Y. Floredo, S. Jakob, D. Johrendt, R. Glaum, and H. Huppertz, Solid State Sciences **10**, 168 (2008).
7. Т. Хамаганова, Неорганические материалы **57**(8), 866 (2021) [T. N. Khamaganova, Inorganic Materials **57**(8), 824 (2021)].
8. А. С. Шинкоренко, В. И. Зиненко, М. С. Павловский, ФТТ **63**(3), 376 (2021) [A. S. Shinkorenko, V. I. Zinenko, and M. S. Pavlovskii, Physics of the Solid State **63**(3), 468 (2021)].
9. G. Kresse and J. Hafner, Phys. Rev. B **47**, 558 (1993).
10. G. Kresse and J. Furthmuller, Phys. Rev. B **54**(11), 169 (1996).
11. G. Kresse and D. Joubert, Phys. Rev. B **9**, 1758 (1999).
12. P. E. Blochl, Phys. Rev. B **50**(17), 953 (1994).
13. J. P. Perdew, in *Electronic Structures of Solids'91*, ed. by P. Ziesche and H. Eschrig, Akademie Verlag, Berlin (1991), p. 11.
14. H. J. Monkhorst and J. D. Pack, Phys. Rev. B **13**, 5188 (1976).
15. J. Rodriguez-Carvajal, Physica B **192**, 55 (1993).