

# Study of Crystal Structure, Electronic Structure and Magnetic Properties of $\text{CaMnO}_3$ from Hybrid Functional Approach

Jiahong Dai\*, Tianyi Cai, Sheng Ju

College of Physics, Optoelectronics and Energy, Soochow University, Suzhou Jiangsu  
Email: \*20134208045@stu.suda.edu.cn

Received: Apr. 4<sup>th</sup>, 2016; accepted: Apr. 22<sup>nd</sup>, 2016; published: Apr. 25<sup>th</sup>, 2016

Copyright © 2016 by authors and Hans Publishers Inc.  
This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

---

## Abstract

Based on the Heyd-Scuseria-Ernzerhof (HSE) screened hybrid density functional theory, we have studied the crystal structure, electron structure, and magnetic properties of perovskite transition metal oxide  $\text{CaMnO}_3$ . Compared with traditional local density approximation and generalized gradient approximation, the crystal structure within HSE is in good agreement with experimental data. In addition, a 2.5 eV band gap is close to 3.1 eV from experiment. Furthermore, with the magnetic exchange coupling constants, the magnetic transition Néel temperature of  $\text{CaMnO}_3$  is 87 K, consistent with the experiment value of 131 K. These findings indicate that the hybrid functional could provide a proper description of insulating transition metal oxides.

## Keywords

First Principles,  $\text{CaMnO}_3$ , Screened Hybrid Density Functional

---

# $\text{CaMnO}_3$ 晶体结构、电子结构和磁性质的杂化泛函研究

戴佳洪\*, 蔡田怡, 雒 胜

苏州大学, 物理与光电·能源学部, 江苏 苏州

\*通讯作者。

Email: \*20134208045@stu.suda.edu.cn

收稿日期: 2016年4月4日; 录用日期: 2016年4月22日; 发布日期: 2016年4月25日

## 摘要

基于杂化密度泛函理论, 我们研究了钙钛矿型过渡金属氧化物 $\text{CaMnO}_3$ 的晶格结构和电子结构, 并与传统的局域密度近似和广义梯度近似相比较。计算表明杂化泛函给出的晶体结构与实验结果非常吻合, 同时2.5 eV大小的能隙与实验上测得的3.1 eV也十分接近。更进一步, 我们计算了 $\text{Mn}^{4+}$ 离子间的磁交换作用系数, 并用蒙特卡罗方法估算出体系的尼尔温度为87 K, 这与实验上的131 K也比较符合。这些结果表明杂化泛函可以很好预测绝缘型过渡金属氧化物的物理性质。

## 关键词

第一性原理,  $\text{CaMnO}_3$ , 杂化密度泛函理论

## 1. 引言

近年来, 过渡金属氧化物由于其丰富的物理性质受到人们的广泛关注。尤其是在锰氧化中发现的庞磁电阻效应, 更是引发了科学家对钙钛矿型过渡金属氧化物的研究兴趣[1] [2]。同时锰氧化物由于其电荷, 自旋, 晶格和轨道等多自由度之间的耦合, 表现出丰富的物理特性, 如金属绝缘转变、轨道序、多铁性和磁电效应等。在其构造的异质界面上, 研究者发现了更为奇异的母体材料所不具备的特性[3]-[5]。

第一性原理计算方法在预测材料性质方面起着非常重要的作用。虽然传统的基于局域密度近似(LDA)和广义梯度近似(GGA)的计算方法可以较好的预测材料基态的物理性质, 但计算得到的带隙与实验并不符合。最近人们已经应用杂化泛函理论来研究一些氧化物的物理性质, 包括 $\text{VO}_2$ 、 $\text{V}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Ti}_2\text{O}_3$ 、 $\text{LaTiO}_3$ 和 $\text{YTiO}_3$ 等, 并且得到了与实验比较吻合的结果[6]。对于锰氧化物而言, 基于杂化泛函的第一性原理研究还比较少。本文以 $\text{CaMnO}_3$ 为例, 利用杂化泛函理论研究了其块材的晶体结构、电子结构和磁性, 并且与传统的LDA和GGA计算方法相比较, 我们发现杂化泛函的计算方法不仅可以准确描述 $\text{CaMnO}_3$ 块材的晶体结构和磁结构, 而且得到了与实验更为接近的带隙。这为我们进一步研究过渡金属氧化物的物理性质提供了依据。

## 2. 计算方法

我们的计算运用基于投影缀加平面波的方法(PAW)的第一性原理软件包 VASP [7] [8]。我们分别用LDA、GGA和基于广义梯度近似下的杂化泛函方法 Heyd-Scuseria-Ernzerhof (HSE) [9]计算了 $\text{CaMnO}_3$ 块材的晶格结构, 电子结构和磁性。我们的计算主要考虑Ca的 $3s^3 2p^6 4s^2$ 价电子(10个), Mn的 $3p^6 3d^5 4s^2$ (13个), O的 $2s^2 p^4$ (6个)的贡献, 平面波截断能都是500 eV, LDA和GGA的Monkhorst-Pack点是 $6 \times 4 \times 6$ , HSE的 $k$ 点是 $4 \times 3 \times 4$ 。晶体结构和电子结构优化收敛标准为 $10^{-5}$  eV。本文在屏蔽库仑场的HSE计算中, 用Hartree-Fock(HF)交换函数替换部分短程的(sr)PBE交换函数, 其交换关联函数表示如下:

$$E_{XC}^{HSE} = \alpha E_X^{HF, sr, \mu} + (1 - \alpha) E_X^{PBE, sr, \mu} + E_X^{PBE, lr, \mu} + E_C^{PBE} \quad (1)$$

其中 $\mu$ 是库仑屏蔽系数,  $\alpha$ 是HF掺杂的比例。我们的杂化泛函的计算方法是HSE06方法, 即 $\alpha$ 和 $\mu$ 分别为0.25和0.2。

### 3. 计算结果与讨论

$\text{CaMnO}_3$  和  $\text{LaMnO}_3$  类似, 具有  $Pnma$  的钙钛矿结构, 如图 1 所示。由于 Mn-O 和 Ca-Mn 之间的杂化作用, 氧八面体略有钐铁氧型的倾斜, 和杨-泰勒畸变。平面内的 Mn-O 键成长键  $l$  和短键  $s$ , 垂直方向的 Mn-O 键成为  $m$ 。因为两种过渡金属 Mn 原子的电子构型不同,  $\text{CaMnO}_3$  的  $Q_2$  模和  $Q_3$  模比  $\text{LaMnO}_3$  小的多。 $\text{CaMnO}_3$  中的  $\text{Mn}^{4+}$  离子电子结构是  $t_{2g}^3 e_g^0$ , 同一自旋方向上的  $t_{2g}$  轨道正好被满占, 抑制了杨-泰勒效应。使 G 类反铁磁绝缘态成为其基态。

我们运用 HSE, GGA 和 LDA 的计算方法, 分别计算了 G 类反铁磁态(平面内和平面间都是反铁磁排列), A 类反铁磁态(平面内是铁磁排列, 平面间是反铁磁排列), C 类反铁磁态(平面内是反铁磁排列, 平面间是铁磁排列), 普通铁磁态体系的总能量, 见表 1。三种计算方法的结果都表明,  $\text{CaMnO}_3$  体系的磁基态为 G 类反铁磁态。

虽然 HSE, PBE 和 LDA 的计算结果都显示, G 类反铁磁态是  $\text{CaMnO}_3$  的磁基态, 但是三者 in 晶体结构的计算上有着显著的区别。我们将不同方法计算得到的晶体结构参数与 Bozin 等人的实验数据比较, 见表 2, 可以明显的发现 HSE 的计算结果与实验更为吻合。

对材料晶格常数和体积的计算结果比较可以发现, GGA 的计算结果偏大, 而 LDA 的计算结果偏小, 只有 HSE 的计算结果与实验测量值十分吻合。HSE 计算的优势同样还体现在氧八面体的键长和键角等方面。因此与 GGA 和 LDA 相比, 在材料晶格结构的预测方面, HSE 有着巨大的优势。

此外, 我们还探究了  $\text{CaMnO}_3$  的电子结构, 并且分析了不同计算结果。Jung 等人通过光谱实验, 测量出  $\text{CaMnO}_3$  的带隙为 3.1 eV [11]。 $\text{CaMnO}_3$  中的 Mn 离子为正四价, 有 3 个电子占据在 3d 轨道上。体系在  $e_g$  轨道和  $t_{2g}$  轨道间打开能隙。我们分别计算了 HSE, PBE 和 LDA 的总态密度, 见图 2, 带隙分别是 2.51 eV, 0.69 eV 和 0.57 eV。我们可以明显的看到, HSE 在体系带隙的计算上优势非常明显。与 GGA 和 LDA 相比, HSE 得到的带隙与实验结果十分吻合。

我们运用海森堡模型计算了体系中磁性原子平面内(ac)最近邻的交换作用  $J_1$ , 平面间(沿 b 轴)最近邻  $J_2$  和次近邻  $J_3$  的交换作用, 见表 3。海森堡模型的哈密顿量表示如下:

$$\mathbf{H} = \sum_{i,j} J_{i,j} S_i S_j \quad (2)$$

其中  $J_{i,j}$  是磁交换常数,  $S_i$  和  $S_j$  是电子自旋。此外, 我们还运用蒙特卡洛方法模拟出体系的磁转变温度  $T_N$ 。

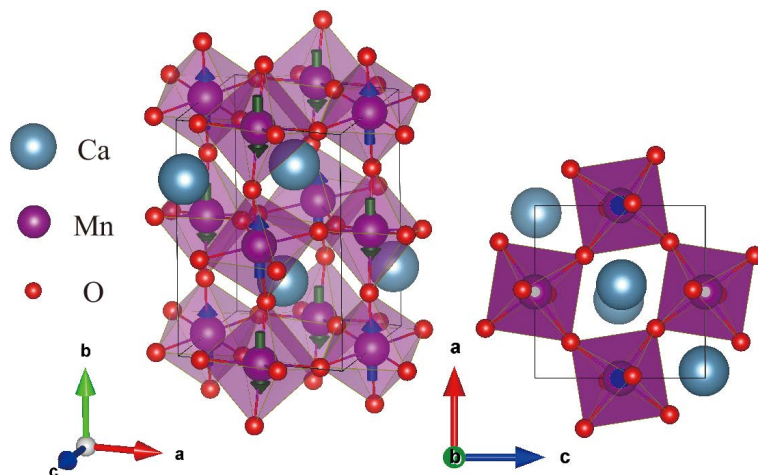


Figure 1. Crystal structure of the  $\text{CaMnO}_3$ . Left is side view and right is top view

图 1.  $\text{CaMnO}_3$  的晶体结构示意图, 左边为侧视图, 右边为俯视图

**Table 1.** Total energy of  $\text{CaMnO}_3$  for different magnetic orderings**表 1.**  $\text{CaMnO}_3$  各种磁结构的总能量

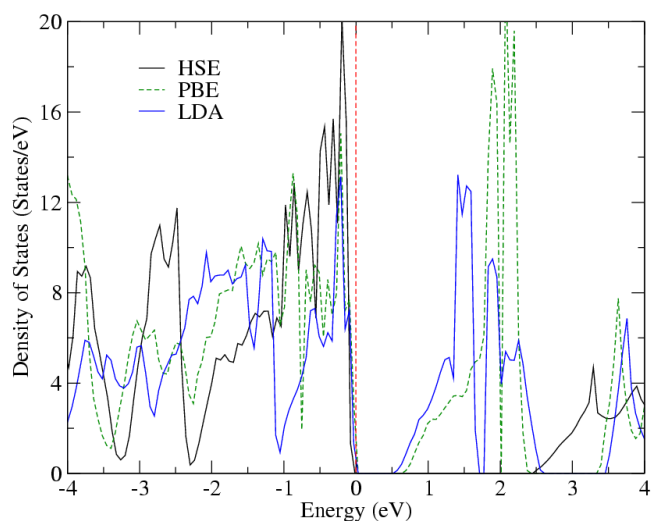
Energy (meV/u. c.)	G-type AFM	A-type AFM	C-type AFM	FM
HSE	0	12.1374	5.6050	29.6975
GGA	0	17.7400	6.5275	51.1400
LDA	0	52.8800	21.5475	125.9457

**Table 2.** Comparison between experimental (10 K) and calculated structural parameters of  $\text{CaMnO}_3$ **表 2.** 实验(10 K)测得  $\text{CaMnO}_3$  的晶体结构参数和计算所得到的  $\text{CaMnO}_3$  晶体结构参数

$\text{CaMnO}_3$	Expt. [10]	HSE	PBE	LDA
$a(\text{\AA})$	5.2757	5.2766	5.3388	5.2024
$b(\text{\AA})$	7.4398	7.4330	7.4963	7.3116
$c(\text{\AA})$	5.2555	5.2478	5.2904	5.1606
$V(\text{\AA}^3)$	206.2792	205.7840	211.7272	196.2967
$\theta_1(^{\circ})$	156.9868	157.0201	155.4690	155.9633
$\theta_2(^{\circ})$	158.1753	158.3538	156.7146	157.5714
$l(\text{\AA})$	1.9023	1.8998	1.9247	1.8742
$s(\text{\AA})$	1.8963	1.8970	1.9211	1.8718
$m(\text{\AA})$	1.8942	1.8919	1.9135	1.8635
$Q_2$	0.008	0.0040	0.0052	0.0034
$Q_3$	-0.008	-0.0105	-0.0154	-0.0156

**Table 3.** The magnetic exchange coupling parameters and Néel temperature of  $\text{CaMnO}_3$ **表 3.**  $\text{CaMnO}_3$  磁交换作用系数和尼尔温度

$\text{CaMnO}_3$	HSE	GGA	LDA
$J_1(\text{meV})$	-2.0128	-3.4640	-8.7378
$J_2(\text{meV})$	-2.5739	-4.4364	-10.5128
$J_3(\text{meV})$	-0.3321	-0.7465	-1.4311
$T_N(\text{K})$	87	174	290

**Figure 2.** Total density of states of  $\text{CaMnO}_3$ **图 2.**  $\text{CaMnO}_3$  的总态密度

我们发现只有 HSE 和 PBE 的计算结果和实验上的测量值 131 K [12]比较接近, LDA 的预测值(290 K)与实验值相差甚远。

#### 4. 总结

基于杂化密度泛函的第一性原理计算, 我们研究了钙钛矿型过渡金属氧化物  $\text{CaMnO}_3$  的晶格结构, 电子结构和磁性质。我们发现 HSE 可以很好的描述  $\text{CaMnO}_3$  的物理特性。相比 LDA 近似和 GGA 近似, HSE 计算得到的带隙与实验值更为接近。进一步利用海森堡模型并结合蒙特卡罗方法, 我们发现体系的反铁磁转变尼尔温度为 87 K, 这也与实验上所测得的 131 K 比较吻合。通过这些的研究, 我们认为基于 HSE 的第一性原理计算方法在描述过渡金属氧化物的物理性质方面有着巨大优势。

#### 基金项目

国家自然科学基金(批准号: 11104193, 11374220)资助的课题。

#### 参考文献 (References)

- [1] Von Helmolt, R., Wecker, J., Holzapfel, B., Schultz, L. and Samwer, K. (1993) Giant Negative Magnetoresistance in Perovskitelike  $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_x$  Ferromagnetic Films. *Physical Review Letter*, **71**, 2331. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.71.2331>
- [2] Salamon, M.B. and Jaime, M. (2001) The Physics of Manganites: Structure and Transport. *Review of Modern Physics*, **73**, 583. <http://dx.doi.org/10.1103/RevModPhys.73.583>
- [3] Dong, S., Yu, R., Yunoki, S., Alvarez, G., Liu, J.M. and Dagotto, E. (2008) Magnetism, Conductivity, and Orbital Order in  $(\text{LaMnO}_3)_{2n}/(\text{SrMnO}_3)_n$  Superlattices. *Physical Review B*, **78**, 201102. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.78.201102>
- [4] Hou, F., Cai, T.Y., Ju, S. and Shen, M.R. (2011) Magnetic Reconstruction at Oxygen-Deficient  $\text{SrMnO}_3(001)$  Surface: A First-Principle Investigation. *Applied Physics Letter*, **99**, 192510. <http://dx.doi.org/10.1063/1.3659492>
- [5] Hou, F., Cai, T.Y., Ju, S. and Shen, M.R. (2012) Half-Metallic Ferromagnetism via the Interface Electronic Reconstruction in  $\text{LaAlO}_3/\text{SrMnO}_3$  Nanosheet Superlattices. *ACS Nano*, **6**, 8552. <http://dx.doi.org/10.1021/nm303943t>
- [6] Iori, F., Gatti, M. and Rubio, A. (2012) Role of Nonlocal Exchange in the Electronic Structure of Correlated Oxides. *Physical Review B*, **85**, 115129. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.85.115129>
- [7] Blochl, P.E. (1994) Projector Augmented-Wave Method. *Physical Review B*, **50**, 17953. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.50.17953>
- [8] Kresse, G. and Furthmüller, J. (1996) Efficiency of *Ab-Initio* Total Energy Calculations for Metals and Semiconductors Using a Plane-Wave Basis Set. *Computational Materials Science*, **6**, 15. [http://dx.doi.org/10.1016/0927-0256\(96\)00008-0](http://dx.doi.org/10.1016/0927-0256(96)00008-0)
- [9] Heyd, J., Scuseria, G.E. and Ernzerhof, M. (2003) Hybrid Functionals Based on a Screened Coulomb Potential. *Journal of Chemical Physics*, **118**, 827.
- [10] Bozin, E.S., Sartbaeva, A., Zheng, H., Wells, S.A., Mitchell, J.F., Proffen, Th., Thorpe, M.F. and Billinge, S.J.L. (2008) Structure of  $\text{CaMnO}_3$  in the Range  $10 \text{ K} \leq T \leq 500 \text{ K}$  from Neutron Time-of-Flight Total Scattering. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **69**, 2146-2150. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpcs.2008.03.029>
- [11] Jung, J.H., Kim, K.H., Eom, D.J., Noh, T.W., Choi, E.J., Yu, J., Kwon, Y.S. and Chung, Y. (1997) Determination of Electronic Band Structures of  $\text{CaMnO}_3$  and  $\text{LaMnO}_3$  Using Optical-Conductivity Analyses. *Physical Review B*, **55**, 15489. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.55.15489>
- [12] Neumeier, J.J. and Cohn, J.L. (2000) Possible Signatures of Magnetic Phase Segregation in Electron-Doped Antiferromagnetic  $\text{CaMnO}_3$ . *Physical Review B*, **61**, 14319. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.61.14319>