

І.М. КУПЧАК, Н.Ф. СЕРПАК

Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України
(Просп. Науки, 41, Київ 03680; e-mail: kupchak@isp.kiev.ua)**ЕЛЕКТРОННІ ТА МАГНІТНІ
ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОВЕРХНІ ШПІНЕЛІ
Co₃O₄ (111) В НАБЛИЖЕННІ GGA + U**

УДК 537.9;538.915

Методом функціонала густини розраховано атомну структуру та електронні властивості поверхні шпінелі Co₃O₄(111). Розглянуто можливі типи поверхні, розраховано вільну енергію їх формування. Детально досліджено електронні стани, що утворюються внаслідок обриваних зв'язків на поверхні, та розраховано їхню парціальну густину. Показано, що на відміну від об'ємної шпінелі, її поверхня володіє нетривіальними магнітними властивостями внаслідок того, що атоми кобальту в умовах поверхні набувають ненульового магнітного моменту.

Ключові слова: шпінель, оксид кобальту, магнітна структура поверхні.

1. Вступ

Трикобальт тетраоксид Co₃O₄, відомий як кобальтова шпінель, є напівпровідником *p*-типу з шириною забороненої зони E_g від 1,1 до 1,65 еВ, за різними літературними даними [1]. Він широко використовується у багатьох каталітичних реакціях. Зокрема, при легуванні атомами літію, цей матеріал набуває здатності до оборотної інтеркаляції іонів літію, що дозволяє використовувати його в ролі катода літієвих джерел струму [2]. Використання наноструктурованої кобальтової шпінелі у цьому випадку дозволяє зменшити перенапругу заряду-розряду для Li – O₂ батарей [3]. При цьому, важливим фактором є орієнтація поверхні таких нанокристалів: найбільший ефект спостерігається у випадку поверхні (111), а найменший, відповідно, у (100). Цікавими і перспективним є також застосування кобальтової шпінелі у ролі низькотемпературних сенсорів CO [4, 5], каталізатора розкладу N₂O [6], окислення NH₃ [7], та в інших областях [8–11].

При кристалізації Co₃O₄ утворює кубічну структуру нормальної шпінелі AB₂O₄, в якій іони кобальту з двома різними ступенями окислення Co²⁺ і Co³⁺ розташовані у вузлах з кристалічним оточенням тетраедричної (А) та октаедричної (В) симетрії, відповідно [1], тобто хімічну формулу можна записати у вигляді Co²⁺Co³⁺O₄²⁻. Геометри-

чна структура вузлів А і В та розщеплення *d*-орбіталей іонів кобальту у них схематично показані на рис. 1. Отже, за наявності тетраедричного кристалічного поля, п'ятикратно вироджена *d*-орбіталь іона Co²⁺ розщеплюється на два рівні: двократно вироджений e_g і трикратно вироджений t_{2g} . Відповідно до правила Гунда, три електрони заповнюють орбіталі t_{2g} , а чотири займають нижчу за енергією e_g орбіталь. Аналогічним чином, кристалічне поле в околі Co³⁺ іона є октаедричної симетрії, тому розщеплення *d*-орбіталі призводить до шести спарених електронів на основному рівні t_{2g} , залишаючи e_g рівень незаповненим. Правило Гунда в цьому випадку не виконується, оскільки величина розщеплення суттєва і становить 2,4 еВ [12]. В результаті, іони Co²⁺ несуть постійний магнітний момент, в той час, як іони Co³⁺ не мають таких магнітних властивостей. Беручи до уваги лише А-підґратку, при достатньо низькій температурі система стає магнітовпорядкованою. При цьому кожен Co²⁺ іон А-підґратки оточений чотирма сусідами з протилежно спрямованими спінами, утворюючи тим самим антиферромагнітний стан [13]. З огляду на добре вивчені типові шпінелі, такі як Fe₃O₄ [14], магнітні властивості забезпечує обмінна А–В взаємодія між іонами в тетраедричних і октаедричних вузлах, тоді як А–А взаємодія є нехтовно малою. Проте, в шпінелі Co₃O₄ домінує саме А–А взаємодія, яка виявляється надзвичайно сильною внаслідок непрямого

© І.М. КУПЧАК, Н.Ф. СЕРПАК, 2017

ISSN 2071-0194. Укр. фіз. журн. 2017. Т. 62, № 7

611

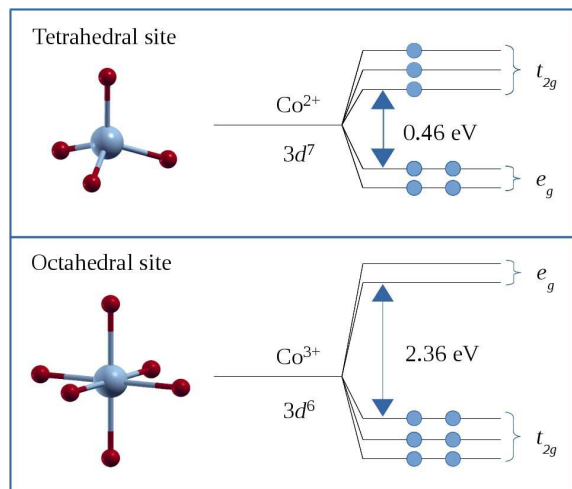


Рис. 1. Розщеплення d -станів іонів кобальту у тетраедричному та октаедричному кристалічному полі

обміну через проміжний Co^{3+} іон у октаедричному В-вузлі, при цьому магнітний момент Co^{2+} іонів становить $3,02 \mu_B$. Такі антиферомагнітні властивості зберігаються лише нижче температури Нееля $T_N \sim 40 \text{ K}$, при вищих температурах матеріал стає парамагнетиком [13].

Теоретичні дослідження поверхні шпінелі проводилися у роботах [15–17], де методом функціонала густини розраховувалися електронні характеристики та умови термодинамічної стабільності поверхонь (100), (110) та (111). Одним з важливих аспектів теоретичних розрахунків є дослідження магнітних характеристик шпінелі, оскільки, як це впливає з наслідків теорії груп, такий матеріал не може бути антиферомагнетиком. Цей висновок зумовлений тим, що група просторової симетрії $Fd\bar{3}m$, яка описує структуру кубічної нормальній шпінелі, зокрема Co_3O_4 , не містить відповідних магнітних груп (груп Шубнікова) [18]. А поряд з тим, що в експериментальних та інших теоретичних дослідженнях цей матеріал при низькій температурі демонструє антиферомагнітні властивості, виникають протиріччя в узгодженні результатів теоретико-групового аналізу з іншими результатами. Одним з можливих пояснень такої розбіжності є пониження симетрії ґратки шпінелі з кубічної до тетрагональної (чи тригональної) при низькій температурі внаслідок спонтанної магнітострикції [19]. В результаті, кристалічна структура буде описуватися певною групою просторової

симетрії, яка вже містить магнітні групи що відповідають антиферомагнітному стану. Однак, наскільки нам відомо, на даний час це питання до кінця не вирішене.

Як вже було описано вище, кобальтова шпінель має каталітичні властивості, що проявляються завдяки особливостям її поверхні. Навіть більше, у деяких застосуваннях вирішальним чинником є орієнтація поверхні, оскільки лише при деяких з них – а це, головним чином, саме поверхня (111) – можлива каталітична реакція, як це показано у [3], а також важливими є сама геометрична структура поверхні та її іонний склад. Крім того, враховуючи той факт, що цей матеріал є напівпровідником p -типу, він стає перспективним також для електроніки, оскільки має одночасно електронні і магнітні властивості. Тому мета цієї роботи – дослідити атомну, електронну та магнітну структуру поверхні (111) кобальтової шпінелі Co_3O_4 .

Структура роботи наступна. У другому розділі описано модель поверхні і методика розрахунку, що використовувалася впродовж всієї роботи. У третьому розділі проведено розрахунки вільної енергії для різних типів поверхні. У Розділі 4 наведено результати розрахунків геометричної, електронної та магнітної структури поверхні шпінелі (111). Висновки зроблено у Розділі 5.

2. Модель та методика розрахунку

У напрямку [111] кристалічну структуру кобальтової шпінелі можна описати як послідовність шарів атомів кобальту, розділені моношарами атомів кисню, причому кожен шар кобальту може містити: а) лише іони Co^{3+} , і б) обидва типи іонів Co^{2+} і Co^{3+} . Відповідно, поверхня (111) може бути сформована різними способами, в залежності від того, який шар вибрати поверхневим. Тому в даній роботі ми моделювали всі можливі випадки: В-завершена поверхня сформована іонами Co^{3+} , і А-завершена, сформована іонами Co^{2+} і Co^{3+} . Крім того, поверхня може бути як чистою (завершеною іонами кобальту – поверхні А та В), так і окисненою (завершеною іонами кисню – поверхні АО та ВО). Оскільки, як обговорено вище, Co^{2+} мають магнітний момент, слід очікувати, що у випадку поверхні така ситуація не зміниться. Однак, якщо поверхня сформована іонами Co^{3+} , які не мають магнітного моменту в об'ємній шпінелі, зміни си-

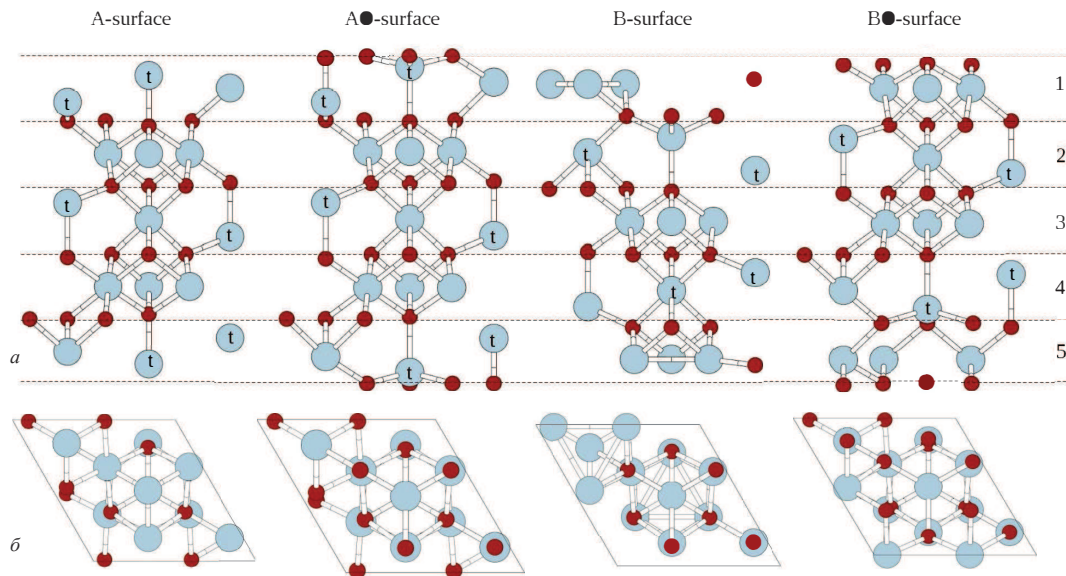


Рис. 2. Атомна структура модельної суперкомірки поверхні (111) кобальтової шпінелі Co_3O_4 : *a* – вигляд збоку та *b* – вигляд зверху у напрямку [111]. Великими кругами показано атоми кобальту, літерою *t* позначено іони Co^{2+} , маленькими кружечками – атоми кисню

метрії кристалічного поля можуть привести до появи нових властивостей. Взагалі кажучи, поверхневі іони можуть мати зарядовий стан, відмінний від відповідних значень в об'ємі, і варто було би для них ввести спеціальні позначення в усіх типах поверхні. Однак тут ми формально використовуємо позначення Co^{2+} і Co^{3+} для всіх іонів кобальту, включаючи поверхневі, лише щоб не загромаджувати роботу надмірною кількістю позначень.

Розрахунки проводилися методом функціонала густини в наближенні узагальненого градієнта (GGA) з врахуваннями спіну (SGGA), реалізованого у програмному пакеті Quantum-Espresso [20]. Використовувалися ультрам'які псевдопотенціали Педью–Бурке–Ерцгерхофа [21] з врахуванням 6 валентних електронів для кисню та 9 (включаючи 3*d* оболонку) для кобальту. Крім цього, ми додали вузлову кулонівську поправку в моделі Габбарда [22] для 3*d* станів кобальту $U = 3,5$ еВ. Інтегрування зони Брілюєна проводилося з використанням $4 \times 4 \times 1$ Γ -центрованої сітки спеціальних точок *k*-простору, згенерованих за схемою Монкроста–Пака [23], та схеми Метфеселя–Пакстона [24] з параметром розмиття 0,005 Ry. Проведені нами пробні розрахунки показали, що збільшення розмірності сітки *k*-точок до $6 \times 6 \times 1$ призводить до зміни величини вільної енергії поверхні в ме-

жах ~ 2 меВ/Å², однак при цьому суттєво збільшується тривалість розрахунків, тому вибір сітки $4 \times 4 \times 1$ є компромісним. Всі розраховувані величини впевнено збігалися при максимальному значенні величини кінетичної енергії 35 Ry, однак ми збільшили відповідну величину до 40 Ry, щоб уникнути можливих проблем, пов'язаних з застосуванням ультрам'яких псевдопотенціалів у розрахунках GGA + U та прискорити збіжність ітеративних процедур. Для того щоб розрахувати поверхневу енергію та інші властивості таких систем, ми розглянули елементарні комірки початкової структури, отримані шляхом “вирізання” з об'ємної шпінелі певної частини, котра би задовільняла періодичні умови у двох напрямках. У свою чергу, атомна структура об'ємної шпінелі розраховувалася із застосуванням операцій симетрії просторової групи $Fd\bar{3}m$ до базисних атомів з координатами Co^{2+} (0; 0; 0), Co^{3+} (5/8; 5/8; 5/8) і O^{2-} (3/8; 3/8; 3/8) в одиницях експериментального значення сталої ґратки $a = 8,084$ Å. Отримані елементарні комірки є суперкомірками гексагональної структури зі сталою ґратки $a_{\text{hex}} = 5,716$ Å, що містять 5 шарів кобальту, розділених шарами кисню, причому поверхневі шари вибрані однакової структури (завершеності), як схематично показано на рис. 2 (шари 1 і 5). Такі симетричні структури

є нестехіометричними, однак вони мають нульовий (чи близький до нульового) електростатичний дипольний момент, наявність якого може суттєво вплинути на електронні властивості поверхні. Крім того, методика розрахунку передбачає наявність трансляційної симетрії у трьох вимірах, тому до елементарної комірки ми додали вакуумний проміжок товщиною 12 Å, щоб виключити кулонівську взаємодію між шарами, що, в свою чергу, викликало пониження симетрії до C_{3v} . Також для перевірки моделі проводились розрахунки подібної структури, що містить 9 шарів кобальту, однак принципово нових властивостей у порівнянні з 5-шаровою структурою не виявлено. Отримані таким чином елементарні комірки оптимізувались за всіма внутрішніми координатами методом BFGS (Broyden, Fletcher, Goldfarb and Shanno), реалізованому у пакеті Quantum-Espresso, доки сили, що діють на атоми, не досягали значення менш як 10^{-4} а.о. Геометрична оптимізація проводилася без врахування спіну, тоді як розрахунок електронних характеристик включав спінову змінну.

3. Геометрична структура та вільна енергія поверхні

У цілому, під час геометричної оптимізації всі досліджувані типи поверхні зберігають симетрію C_{3v} . У всіх випадках іони внутрішнього шару (шар 3 на рис. 2) практично не змінюють своє положення, однак для решти шарів відбуваються зміни у довжинах $\text{Co}-\text{O}$ зв'язків, головним чином за рахунок зміщення іонів кобальту зовнішнього шару. В окиснених поверхнях найбільша зміна довжини зв'язків по відношенню до довжини відповідних зв'язків у об'ємній шпінелі спостерігалася у поверхневих шарах тетраедричної поверхні і становила $\sim 0,2\%$, тоді як в шарах 2 і 3 зміни ще менші, а окиснена октаедрична поверхня взагалі не зазнала помітних змін під час оптимізації. Для чистих поверхонь довжина зв'язків змінюється сильніше. Зокрема, у октаедричній поверхні довжина зв'язків у зовнішньому шарі збільшується на $\sim 0,8\%$, тоді як у тетраедричній – навпаки, зменшується на $\sim 5,9\%$. Крім того, у структурі чистої поверхні октаедричної завершеності один з іонів кисню, що розділяють шари кобальту 1 і 2, розриває хімічний зв'язок з іоном Co^{2+} другого шару, і зміщується на відстань 1,3 Å в бік поверхні, таким чином вбудовуючись у поверхневий шар кобальту. При цьому

поверхневі іони Co^{3+} змінюють своє положення у площині (111) і відстань між ними зменшується на $\sim 12\%$, від 2,91 Å до 2,55 Å. Оскільки елементарні комірки вибрано симетричними, те саме відбувається і з іонами шарів 4 і 5, як показано на рис. 2.

В умовах термодинамічної рівноваги, найбільш стабільною структурою поверхні є така, що характеризується мінімумом вільної енергії [25]:

$$\lambda = \frac{1}{2S} [E_{\text{Co}_3\text{O}_4} - N_{\text{Co}}\mu_{\text{Co}} - N_{\text{O}}\mu_{\text{O}}],$$

де N_{Co} і N_{O} – кількість атомів кобальту і кисню у системі, відповідно, μ_{Co} і μ_{O} – їх хімічні потенціали, S – площа поверхні. Тут в ролі вільної енергії Гібса використовується розрахована у DFT наближенні повна енергія системи $E_{\text{Co}_3\text{O}_4}$. В умовах рівноваги, хімічний потенціал структурної одиниці шпінелі $\mu_{\text{Co}_3\text{O}_4} = 3\mu_{\text{Co}} + 4\mu_{\text{O}}$, що накладає умови на визначення хімічного потенціалу кобальту і кисню. У свою чергу, μ_{Co} і μ_{O} можна визначати припустивши, що структура знаходиться у газовому середовищі (тобто конденсується з газового стану), яке може бути збагачене чи збіднене киснем. Збагачене киснем оточення означає, що при достатньо низькій температурі буде відбуватися конденсація кисню, а тому хімічний потенціал μ_{O} визначається як половина повної енергії молекули кисню $\mu_{\text{O}} = 1/2E_{\text{O}_2}$. Тоді хімічний потенціал кобальту можна визначити як $\mu_{\text{Co}} = 1/3[E_{\text{Co}_3\text{O}_4} - 2E_{\text{O}_2}]$. В умовах збіднення киснем буде відбуватися конденсація кобальту, тому μ_{Co} можна визначити як повну енергію атома кобальту в об'ємному матеріалі $\mu_{\text{Co}} = E_{\text{Co}}^{\text{bulk}}$, а хімічний потенціал кисню буде $\mu_{\text{O}} = 1/4[E_{\text{Co}_3\text{O}_4} - 3E_{\text{Co}}]$.

Отже, залишається розрахувати повну енергію молекули кисню, елементарної комірки об'ємного кобальту та шпінелі. Для розрахунку повної енергії поодинокі молекули кисню ми помістили її у кубічну ґратку зі сталою 25 Å, щоб уникнути кулонівської взаємодії між сусідніми молекулами внаслідок трансляційної симетрії, а далекодійну частину цієї взаємодії враховано методом Мартині–Тукермана [26]. У свою чергу, для розрахунків об'ємного кобальту ми взяли гексагональну елементарну комірку зі сталими ґратки $a = 2,51$ Å, $c = 4,1$ Å, що містить 2 атоми. Для об'ємної шпінелі використовувалася примітивна гранецентрована комірка, що містить 2 Co^{2+} , 4 Co^{3+} та 8 O^{2-} іони. Інтегрування зони Брілюєна проводилося з

врахуванням однієї Γ -точки k -простору для кисню, а для кобальту та шпінелі – $12 \times 12 \times 12$ сітки k -точок, тоді як значення інших параметрів розрахунку залишалися такими, як описано у Розділі 2. Таким чином, ми провели геометричну оптимізацію систем за всіма внутрішніми змінними, в результаті чого була отримана кінцева повна енергія та відповідні хімічні потенціали. Розрахована вільна поверхнева енергія всіх типів завершеності наведена у табл. 1. Як видно з таблиці, і в збагаченому, і в збідненому киснем середовищі найменше значення поверхневої вільної енергії отримане для завершеності А-поверхні, хоча для всіх типів поверхонь процес їх формування є в цілому ендотермічним. Слід зазначити, що розрахунки з використанням псевдопотенціалів PBE [20] дають завищене значення енергії зв'язку для молекули кисню, тоді як для кобальту врахування поправки Габбарда дозволяє точніше розрахувати повну енергію і, відповідно, хімічний потенціал. Це пояснює значну відмінність величини поверхневої енергії для О-завершених поверхонь у різних середовищах від відповідної величини для чистих поверхонь.

В експериментальних дослідженнях Meyer *et al.* [27] досліджувалися плівки Co_3O_4 (111), отримані осадженням кобальту на підкладку Ir(100) з одночасною подачею O_2 , що фактично відповідає конденсації із збагаченого киснем середовища. Виміри проводилися в умовах надвисокого вакууму. На знімку STM чітко видно гексагональну структуру, що відповідає площині (111), а дослідження LEED вказують на завершеність плівки шаром Co^{2+} іонів, причому товщина цього шару майже вдвічі менша, ніж в об'ємі за рахунок суттєвого скорочення $\text{Co} - \text{O}$ зв'язків. Таки чином, в умовах надвисокого вакууму, енергетично вигідним є формування поверхневого шару плівки Co_3O_4 (111), що завершується іонами Co^{2+} . Крім того, в цій та інших експериментальних роботах [28, 29] показано, що саме поверхневі іони Co^{2+} є найбільш активними у процесах окиснення молекул CO на поверхні Co_3O_4 (111): на ранній стадії експозиції молекули CO зв'язуються насамперед з іонами Co^{2+} , а в подальшому – слабо зв'язуються між вузлами А-підґратки. Такі результати в цілому підтверджують наші висновки про те, що найбільш стабільним типом поверхні Co_3O_4 (111) є поверхня з тетраедричним завершенням як чи-

ста, так і окиснена, хоча, повторимо, дані розрахунки базуються на використанні псевдопотенціалів PBE, які для молекули кисню працюють не так добре, як для шпінелі та кобальту.

4. Електронні та магнітні характеристики поверхні

У об'ємному матеріалі кожен атом знаходиться у правильному кристалічному оточенні, яке забезпечує заповненість хімічних зв'язків. На поверхні координаційне оточення порушується, що призводить до появи обірваних зв'язків, котрі, в свою чергу, можуть створювати локальні енергетичні рівні в забороненій зоні – поверхневі стани. У даному розділі ми досліджуємо енергетичну структуру та природу таких поверхневих станів. Для цього ми розраховували парціальну густину станів (Partial Density Of States – PDOS) з врахуванням внеску лише поверхневих атомів – кобальту чи кобальту і кисню в залежності від типу поверхні. Для порівняння, також розраховано PDOS об'ємної шпінелі: для цього ми врахували електронні стани іонів кобальту, що лежать у площині (111) і формують шари заданого іонного складу: іони Co^{3+} (аналогічно В-завершених поверхні), та обидва типи іонів Co^{2+} і Co^{3+} (аналогічно до поверхні із завершеністю А). Результати наведені на рис. 3. Слід зазначити, що всі PDOS отримані з врахуванням спіну, однак на рисунку наведена сума густини станів електронів з різними спінами. Крім того, щоб уникнути надмірної деталізації тут використано гаусове розмиття ліній з півшириною 100 меВ. Всі PDOS вирівняні за енергіями відносно їх рівня Фермі, величина якого для зручності на рисунку встановлена рівною нулю. Як видно, в PDOS об'ємної шпінелі в обох А і В шарах спостерігається чітко виділена заборонена зона шириною $E_g \sim 1,1$ еВ. Ця величина співвимірна з величиною ширини забороненої зони об'ємної шпінелі Co_3O_4 , отриманої у розра-

Таблиця 1. Енергія формування різного типу поверхонь у наближенні збагаченого та збідненого киснем оточення

Тип поверхні	А, меВ/Å ²	АО, меВ/Å ²	В, меВ/Å ²	ВО, меВ/Å ²
O-rich	295	62	323	115
O-lean	245	122	263	175

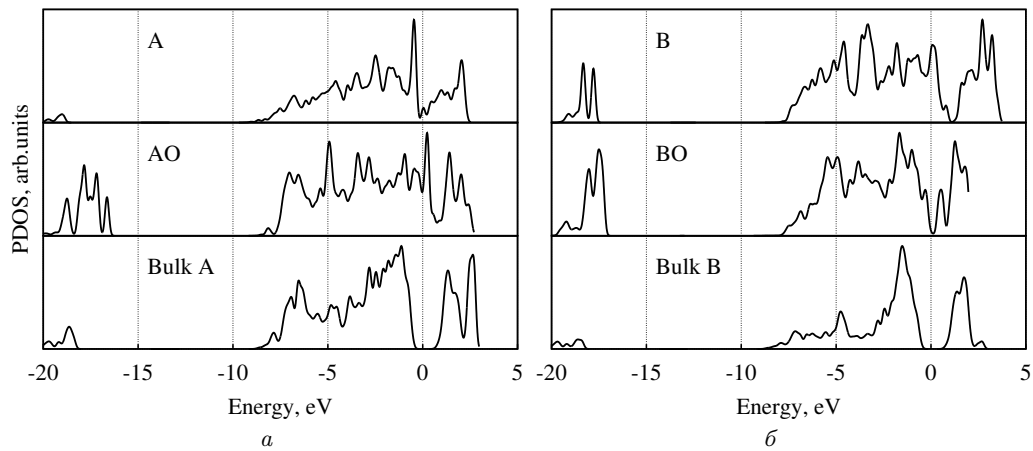


Рис. 3. Парціальна густина станів іонів кобальту: *a* – тетраедричної поверхні А та *б* – октаедричної поверхні В, розраховані для (зверху вниз): чистої поверхні, О-завершеної, відповідної площини об’ємної шпінелі

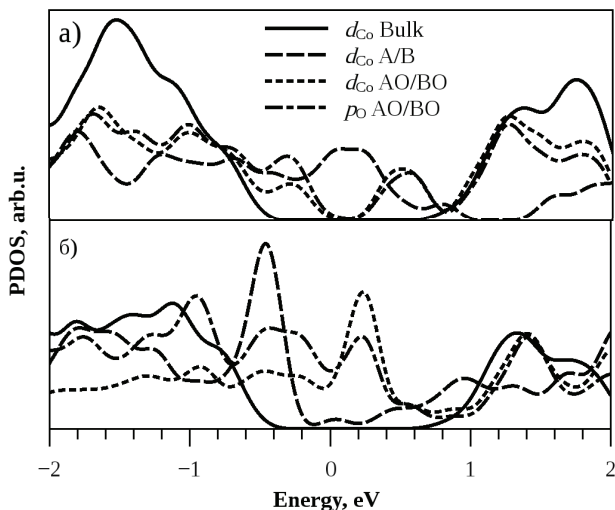


Рис. 4. Парціальна густина станів, спроектована на *d*-орбітали іонів кобальту та *p*-орбітали іонів кисню: *a* – октаедрична поверхня В та *б* – тетраедрична А

хунках [1], хоча дещо нижча, ніж її експериментальне значення. У спектрах поверхні із завершеною АО і ВО також присутня заборонена зона, однак у цьому випадку у ній спостерігаються окремі піки, локалізовані поблизу рівня Фермі. Для систем з чистою поверхнею завершеності А і В спостерігається значно більша кількість таких піків, вони сильніше делокалізовані так, що заборонена зона практично заповнена ними. Така делокалізація електронних станів призводить до “часткової металізації” поверхні, і це підтверджується тим

фактом, що одноелектронні рівні енергії, отримані унаслідок розв’язання рівняння Кона–Шема, характеризуються нецілими числами заповнення. На рис. 4 детально показано парціальний внесок *d*-орбіталей іонів кобальту та *p*-орбіталей іонів кисню для всіх типів поверхні. Всі інші орбітали (*s*-стани кобальту та кисню) роблять внесок у повну густину станів в області -18 eВ, тому на рисунку не показано. Видно, що у випадку чистих (завершеності А та В) поверхонь, додаткові піки в забороненій зоні формуються *d*-орбіталами іонів кобальту. Природно, зовнішні атоми структур мають обірвані зв’язки, тому такі стани у забороненій зоні мають “поверхневий” характер. У окиснених поверхнях (завершеності АО та ВО), зовнішні атоми кобальту мають правильне кристалічне оточення, а поверхневими є іони кисню, тому тут “поверхневі” стани утворюються обірваними *p*-орбіталами кисню. Тим не менше, навіть у цьому випадку *d*-орбітали іонів кобальту також утворюють додаткові піки у забороненій зоні. Зрозуміло, що поява поверхневих станів призводить до перерозподілу густини станів в цілому і може вплинути на магнітні властивості поверхні. Щоб перевірити це твердження, ми розрахували магнітний момент поверхневих іонів кобальту та кисню виходячи з аналізу заселеності електронних станів методом Льовдіна. У табл. 2 показано максимальні значення магнітних моментів, розрахованих для всіх типів поверхонь та об’ємного матеріалу. Як видно з таблиці, на відміну від об’ємної шпінелі, всі поверхневі іо-

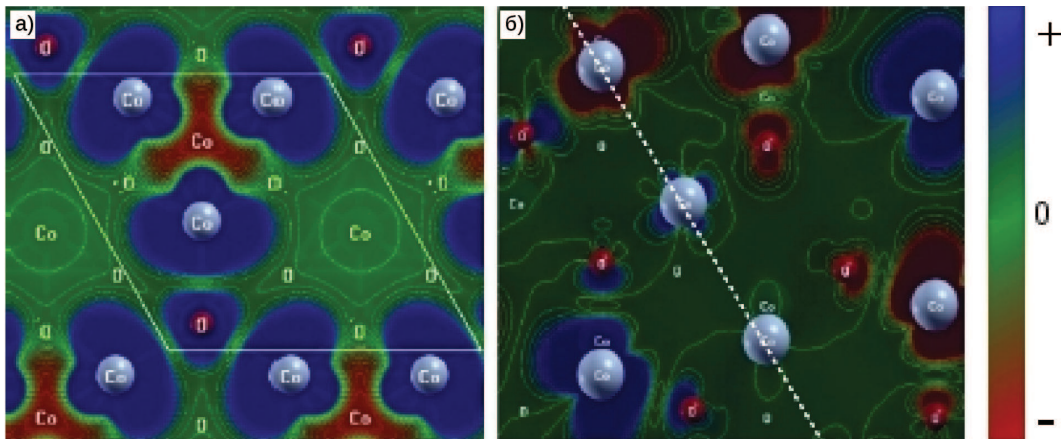


Рис. 5. Розподіл густини спіну (різниці густини заряду електронів з протилежними спінами ($\rho(\uparrow) - \rho(\downarrow)$): а – у площині, що проведена крізь поверхневі іони Co^{3+} структури завершеності В, б – у площині, що проведена крізь поверхневі іони структури завершеності А

ни кобальту мають ненульовий магнітний момент. Іони Co^{2+} для А- та АО-завершених поверхонь мають магнітний момент, близький за значенням до відповідного моменту в об'ємі. Іони Co^{3+} є немагнітними в об'ємі, однак на поверхні В вони несуть магнітний момент, близький до значення моменту Co^{2+} іонів, та суттєво менший, але також ненульовий на поверхні ВО. Крім того, іони кисню в АО- та ВО-поверхнях також мають ненульове значення магнітного моменту, що свідчить про поляризацію їх p -орбіталей, очевидно, як наслідок некомпенсованості хімічних зв'язків. На рис. 5, а показано розрахований розподіл густини спіну для поверхні В у площині (111), що проходить крізь три поверхневі іони кобальту Co^{3+} та один іон кисню O^{2-} . Білими лініями показано двовимірну елементарну комірку. З аналізу повної густини станів видно, що заряд в основному локалізований на вузлах, а отже ця сполука має великий ступінь іонності. У густині заряду іонів кобальту в цьому випадку переважають стани з додатною орієнтацією спіну (синій колір), тоді як червоний колір, що відповідає від'ємній орієнтації, походить від іонів Co^{2+} нижчого шару. Зелений колір відповідає густині спіну-неполяризованого заряду (чи відсутності заряду взагалі). Такий розподіл спіну відповідає паралельній орієнтації спінів поверхневих атомів, а отже, поверхня має феромагнітні властивості. Важливо зазначити, що іон кисню тут також є поляризованим, про що свідчить присутність в його околі області синього кольору. На рис. 5, б пока-

зано розрахований розподіл густини спіну для поверхні А у площині, що проходить через три поверхневі іони кобальту (перпендикулярно до поверхні). Видно, що у цьому випадку поверхневі іони Co^{2+} є поляризованими, однак орієнтація спінів є антипаралельною. Навколо іона Co^{3+} (атом у верхньому лівому куті) також спостерігається область заряду з негативною спіною поляризацією, що свідчить про наявність у нього магнітного моменту, а отже така поверхня є антиферомагнітною. Слід зазначити, що іони Co^{3+} внутрішніх шарів (вздовж пунктирної лінії на рисунку) залишаються немагнітними: чим далі від поверхні, тим меншим стає їх магнітний момент, і для шару 3 він уже є нехтовно малим, про що свідчить відсутність поблизу нього областей червоного чи синього кольору.

Як зазначено вище, в об'ємній шпінелі іони кобальту Co^{3+} є немагнітними, тоді як іони Co^{2+} мають ненульовий магнітний момент внаслідок непрямої обмінної взаємодії через проміжний Co^{3+} іон в октаедричному В-вузлі. Таким чином, можна

Таблиця 2. Магнітний момент іонів кобальту та кисню для різного типу поверхні в одиницях μ_B

Іон	А	АО	В	ВО	Bulk
Co^{3+}	1,77	2,27	0,43	0,70	0,0
Co^{2+}	2,45		2,51		2,59
O^{2-}			0,35	0,35	

припустити, що правильним кристалічним оточенням для іонів кобальту є не лише найближчі іони кисню, а й найближчі сусіди з відповідної А чи В підґратки. Очевидно, відсутність найближчого Co^{2+} чи Co^{3+} іона приведе до зміни в енергії А–А чи до виникнення А–В суперобмінної взаємодії між сусідніми атомами кобальту. Так, у випадку поверхні В, кут $\text{Co}^{3+}\text{--O--Co}^{3+}$ між поверхневими атомами кобальту та найближчими внутрішніми атомами кисню становить 87 градусів. Відповідно до правил Гуденафа–Канаморі–Андерсена (ГКА), кут в 90 градусів призводить до стійкої феромагнітної суперобмінної взаємодії між сусідніми “магнітними” атомами, оскільки, як показано у роботі [30], відхилення кута від значення 90 градусів не може кардинально змінити магнітну взаємодію на антиферомагнітну. Кути, утворені з іоном кисню, що лежить в одній площині з поверхневими іонами кобальту, становлять 128 градусів, однак для таких кутів правила ГКА чітко не визначені. У оптимізованій об’ємній шпінелі кут $\text{Co}^{3+}\text{--O--Co}^{3+}$ має значення 94 градуси, що також близько до 90, однак іони кобальту у В-вузлах не несуть магнітного моменту, а тому суперобмінна взаємодія між ними відсутня. Для окисненої поверхні ВО, кути $\text{Co}^{3+}\text{--O--Co}^{3+}$ з внутрішніми іонами кисню становлять 92 градуси, а з зовнішніми близько 100, і в цьому випадку також слід очікувати феромагнітної взаємодії. Що стосується поверхні із завершеною А, то тут, очевидно, домінує нормальна суперобмінна А–А взаємодія, оскільки поверхневі іони Co^{3+} , котрі тепер мають магнітний момент, утворюють $\text{Co}^{3+}\text{--O--Co}^{2+}$ кут близько 123 градуси, для яких правила ГКА не визначені, а іони кобальту нижчого шару не є магнітними. Для окисненої АО поверхні ситуація схожа, оскільки $\text{Co}^{3+}\text{--O--Co}^{2+}$ кут становить 119 градусів з внутрішніми, і 137 градусів із зовнішніми іонами кисню. Щоб підтвердити чи спростувати висновки, що зроблені на аналізі правил ГКА, ми провели розрахунки повної енергії поверхонь А та В при різній орієнтації спінів поверхневих іонів Co^{3+} . При цьому виявилось, що поверхня В має найнижчу енергію у феромагнітному стані, хоча різниця в енергії між феро- та антиферомагнітними станами відносно мала і становить близько 4 меВ. Повна енергія поверхні А практично не залежить від орієнтації спіну Co^{3+} іона і її мінімальне значення отримується в антиферомагнітному стані. Різниця в енергії між феро-

та антиферомагнітними станами у цьому випадку дещо більша і становить 8 меВ. Для окиснених поверхонь такі розрахунки не проводилися, однак, оскільки у наших розрахунках правила ГКА дають правильні результати, слід очікувати що магнітні властивості завершеностей АО і ВО будуть схожими до властивостей А та В завершеностей. Тому обидві поверхні завершеності А та АО мають антиферомагнітні властивості, що забезпечуються суперобмінною А–А взаємодією, тоді як завершеності В та ВО є феромагнітними внаслідок появи суперобмінної В–В взаємодії.

5. Висновки

Кобальтова шпінель Co_3O_4 є напівпровідниковим матеріалом, що проявляє антиферомагнітні властивості нижче температури Нееля $T_N \sim 40$ К. Ці магнітні властивості у об’ємному матеріалі забезпечуються суперобмінною взаємодією між сусідніми Co^{2+} іонами. На поверхні як ближнє, так і дальнє кристалічне оточення іонів порушується, що призводить до зміни магнітних властивостей цієї поверхні в залежності від типу її завершення. В даній роботі ми провели комплексні розрахунки атомної структури, електронних та магнітних властивостей різних типів поверхні Co_3O_4 (111), результати яких можна узагальнити таким чином: а) найменшу поверхневу енергію має поверхня, що включає Co^{2+} іони (поверхня А та АО); б) іони Co^{3+} , які не несуть магнітного моменту в об’ємній шпінелі, в умовах поверхні набувають магнітного моменту величини, порівняної з магнітним моментом іонів Co^{2+} ; в) поверхні А та АО мають антиферомагнітні властивості внаслідок суперобмінної А–А взаємодії, тоді як поверхні В та ВО є феромагнітними завдяки появі додаткової В–В суперобмінної взаємодії. Ці висновки в цілому узгоджуються з результатами вимірювань STM та LEED [27], однак слід відзначити, що в реальних умовах в процесі осадження Co_3O_4 на підкладку поверхня буде неідеальною, на ній будуть формуватися тераси атомних шарів зі “сходінками” на межах, різного роду дефекти, зокрема вакансії кисню. Частину таких дефектів можна усунути шляхом відпалу чи іншою післяростовою обробкою, і загалом, чим ближче структура поверхні до ідеальної, тим активніше будуть проявлятися її магнітні властивості. З іншого боку, при певних умовах магнітні

явища проявляються також у нанокристалах оксиду кобальту, де взагалі важко говорити про якусь конкретну орієнтацію поверхні. Зокрема, цікавим проявом такого поверхневого магнетизму є зміна магнітних властивостей суміші порошку оксиду цинку ZnO та осиду кобальту Co₃O₄ [31, 32]. Незважаючи на те, що перший є діаманетиком, а другий – парамагнетиком (чи антиферомагнетиком при низькій температурі), їх суміш демонструє феромагнетизм при кімнатній температурі. Автори пояснюють це явище зміною зарядового стану поверхневих іонів Co³⁺ → Co_{oct}²⁺ в октаедричних вузлах під впливом електростатичної взаємодії між оксидами. Тоді дещо зменшується величина розщеплення *d*-орбіталі (рис. 1) і реалізується правило Гунда, що призводить до одного неспареного електрона в основному *t_{2g}* стані і, відповідно, до нової Co_{oct}²⁺–O–Co²⁺ суперобмінної взаємодії. Це явище спостерігається не лише з ZnO, а й з іншими оксидами, такими як SiO₂, Al₂O₃ та ін., причому вміст Co₃O₄ у суміші не перевищує 1%.

Іншою областю, де може проявити себе поверхневий магнетизм, є розбавлені магнітні напівпровідники (DMS), такі як ZnO:Co. Відомо, що при легуванні оксиду цинку високими концентраціями атомів кобальту утворюється вторинна фаза у вигляді шпінелі Co₃O₄ чи ZnCo₂O₄, що проявляється, зокрема, у раманівських спектрах [33]. В залежності від того, де вона утворюється – на поверхні чи в об'ємі, може реалізуватися як орієнтована поверхня Co₃O₄, так і описаний вище випадок електростатичної взаємодії між двома оксидами, відповідно. Таким чином, наявність поверхні вторинної фази Co₃O₄ в DMS може бути однією з причин феромагнетизму у реальних кристалах.

Робота виконана при підтримці програми Наука Заради Миру і Безпеки (грант НАТО NUKR.SFPP 984735) та програми HORIZON2020 (RISE project CoExAN GA644076).

1. A. Walsh, S.-H. Wei, Y. Yan, M.M. Al-Jassim, J.A. Turner, M. Woodhouse, B.A. Parkinson. Structural, magnetic, and electronic properties of the Co–Fe–Al oxide spinel system: Density-functional theory calculations. *Phys. Rev. B* **76**, 165119 (2007).
2. E. Meza, D. Alburquenque, J. Ortiz, J.L. Gautier. Lithium cobalt spinel oxide: A structural and electrochemical study. *J. Chil. Chem. Soc.* **53**, 1494 (2008).
3. D. Su, S. Dou and G. Wang. *Sci. Rep.* **4**, 5767 (2014).
4. X. Xie, Y. Li, Z.-Q. Liu, M. Haruta, W. Shen. Single crystalline Co₃O₄ nanocrystals exposed with different crystal planes for Li–O₂ batteries. *Nature* **458**, 746 (2009).
5. Y.-Z. Wang, Y.-X. Zhao, C.-G. Gao and D.-S. Liu. Origin of the high activity and stability of Co₃O₄ in low-temperature CO oxidation. *Catal. Lett.* **125**, 134 (2008).
6. C. Ohnishi, K. Asano, S. Iwamoto, K. Chikama, M. Inoue. Alkali-doped Co₃O₄ catalysts for direct decomposition of N₂O in the presence of oxygen. *Catal. Today* **120**, 145 (2007).
7. K. Schmidt-Szalowski, K. Krawczyk, J. Petryk. The properties of cobalt oxide catalyst for ammonia oxidation. *Appl. Catal. A* **175**, 147 (1998).
8. M. Bajdich, M. Garcia-Mota, A. Vojvodic, J. K. Nørskov, A.T. Bell. Theoretical investigation of the activity of cobalt oxides for the electrochemical oxidation of water. *J. Am. Chem. Soc.* **135**, 13521 (2013).
9. H.-J. Kim, J.-H. Lee. Highly sensitive and selective gas sensors using *p*-type oxide semiconductors: Overview. *Sens. Actuat. B* **192**, 607 (2014).
10. D.R. Miller, S.A. Akbar, P.A. Morris. Nanoscale metal oxide-based heterojunctions for gas sensing: A review. *Sens. Actuat. B* **204**, 250 (2014).
11. *Oxide Materials at the Two-Dimensional Limit*, edited by F.P. Netzer, A. Fortunelli (Springer, 2016).
12. J.S. Griffith. *The Theory of Transition-Metal Ions* (Cambridge University Press, 1971).
13. W.L. Roth. The magnetic structure of Co₃O₄. *J. Phys. Chem. Solids* **25**, 1 (1964).
14. J. Noh, O.I. Osman, S.G. Aziz, P. Winget, J.-L. Bredas. Magnetite Fe₃O₄ (111) surfaces: Impact of defects on structure, stability, and electronic properties. *Chem. Mater.* **27**, 5856 (2015).
15. A. Montoya, B.S. Haynes. Periodic density functional study of Co₃O₄ surfaces. *Chem. Phys. Lett.* **502**, 63 (2011).
16. X.-L. Xu, Z.-H. Chen, Y. Li, W.-K. Chen, J.-Q. Li. Bulk and surface properties of spinel Co₃O₄ by density functional calculations. *Surf. Sci.* **603**, 653 (2009).
17. J. Chen, A. Selloni. Electronic states and magnetic structure at the Co₃O₄(110) surface: A first-principles study. *Phys. Rev. B* **85**, 85306 (2012).
18. J.M. Perez-Mato, S.V. Gallego, E.S. Tasci, L. Elcoro, G. de la Flor, M.I. Aroyo. Symmetry-based computational tools for magnetic crystallography. *Annu. Rev. Mater. Res.* **45**, 217 (2015).
19. Y.E. Kitaev, P. Tronc. Ferromagnetic and antiferromagnetic ordering in the wurtzite-type diluted magnetic semiconductors. *Phys. Solid State* **54**, 520 (2012); P. Tronc, private communication.
20. P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini *et al.* Quantum ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. *J. Phys. Condens. Matter* **21**, 395502 (2009).
21. J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof. Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).

22. J. Hubbard. Electron correlations in narrow energy bands. *Proc. R. Soc. London A* **276**, 238 (1963).
23. J.D. Pack, H.J. Monkhorst. "Special points for Brillouin-zone integrations" – a reply. *Phys. Rev. B* **16**, 1748 (1977).
24. M. Methfessel, A.T. Paxton. High-precision sampling for Brillouin-zone integration in metals. *Phys. Rev. B* **40**, 3616 (1989).
25. A. Soon, M. Todorova, B. Delley, C. Stampfl. Thermodynamic stability and structure of copper oxide surfaces: A first-principles investigation. *Phys. Rev. B* **75**, 125420 (2007).
26. G.J. Martyna, M.E. Tuckerman. A reciprocal space based method for treating long range interactions in ab initio and force-field-based calculations in clusters. *J. Chem. Phys.* **110**, 2810 (1999).
27. W. Meyer, K. Biedermann, M. Gubo, L. Hammer, K. Heinz. Surface structure of polar $\text{Co}_3\text{O}_4(111)$ films grown on $\text{Ir}(100)\text{-}(1\times 1)$. *J. Phys.: Condens. Matter* **20**, 265011 (2008).
28. P. Ferstl *et al.* Adsorption and activation of CO on $\text{Co}_3\text{O}_4(111)$ thin films. *J. Phys. Chem. C* **119**, 16688 (2015).
29. S.C. Petitto, E.M. Marsh, G.A. Carson, M.A. Langell. Cobalt oxide surface chemistry: The interaction of $\text{CoO}(100)$, $\text{Co}_3\text{O}_4(110)$ and $\text{Co}_3\text{O}_4(111)$ with oxygen and water. *J. Mol. Catal. A* **281**, 49 (2008).
30. W. Geertsma, D. Khomskii. Influence of side groups on 90° superexchange: A modification of the Goodenough–Kanamori–Anderson rules. *Phys. Rev. B* **54**, 3011 (1996).
31. M.S. Martin-González *et al.* A solid-state electrochemical reaction as the origin of magnetism at oxide nanoparticle interfaces. *J. Electrochem. Soc.* **157**, E31 (2010).
32. M.A. García *et al.* Surface magnetism in $\text{ZnO}/\text{Co}_3\text{O}_4$ mixtures. *J. Appl. Phys.* **107**, 043906 (2010).
33. T.-L. Phan, N.X. Nghia, S.C. Yu. Raman scattering spectra and magnetic properties of polycrystalline $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ ceramics. *Solid State Commun.* **152**, 2087 (2012).

Одержано 25.03.17

I. Kupchak, N. Serpak

ELECTRONIC AND MAGNETIC
PROPERTIES OF SPINEL $\text{Co}_3\text{O}_4(111)$
SURFACE IN GGA + U APPROXIMATION

S u m m a r y

The atomic structure and electronic properties of the spinel $\text{Co}_3\text{O}_4(111)$ surface are calculated within the methods of density functional theory. Possible types of the surface are analyzed, and their formation energies are calculated. Electron states formed at the surface by broken bonds are studied in detail, and their partial density of states is calculated. It is shown that, unlike the bulk of spinel, its surface has nontrivial magnetic properties, because Co atoms acquire an additional magnetic moment under near-surface conditions.