

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ЗАМЕЩЕНИЯ МАРГАНЦЕМ В ГЕКСАФЕРРИТЕ БАРИЯ М-ТИПА

С.А. Гудкова¹, Е.А. Шрамков^{1,2}, Г.М. Зирник^{1✉}, Д.А. Винник^{1,3,4}

¹ Московский физико-технический институт, Долгопрудный, Россия

² Научно-исследовательский центр «Курчатовский институт», Москва, Россия

³ Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

⁴ Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия

✉ zirnik.gm@mipt.ru

Аннотация. Статья посвящена квантово-химическим расчетам возможности замещения марганцем различных позиций железа и позиций бария в гексаферрите бария $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$. Также был произведен расчет магнитных моментов полученных систем. Для расчета был применён систематический вычислительный поиск на основе теории функционала плотности (DFT). Установлено, что наиболее энергетически выгодная позиция железа для замещения является позиция 12к. В то же время обнаружено, что замещение бария марганцем возможно в конфигурации Ba – MnO.

Ключевые слова: гексаферрит бария, легирование марганцем, кристаллическая структура, квантово-химическое моделирование, функционал плотности

Благодарности. Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда № 25-23-01348.

Для цитирования: Квантово-химическое моделирование процесса замещения марганцем в гексаферрите бария М-типа / С.А. Гудкова, Е.А. Шрамков, Г.М. Зирник, Д.А. Винник // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2026. Т. 18, № 1. С. 162–166. DOI: 10.14529/chem260113

Original article
DOI: 10.14529/chem260113

QUANTUM CHEMICAL MODELING OF THE MANGANESE SUBSTITUTION PROCESS IN M-TYPE BARIUM HEXAFERRITE

S.A. Gudkova¹, E.A. Shramkov^{1,2}, G.M. Zirnik^{1✉}, D.A. Vinnik^{1,3,4}

¹ Moscow Institute of Physics and Technology, Dolgoprudny, Russia

² National research Center “Kurchatov Institute”, Moscow, Russia

³ St. Petersburg State University, St. Petersburg, Russia

⁴ South Ural State University, Chelyabinsk, Russia

✉ zirnik.gm@mipt.ru

Abstract. The article is devoted to quantum chemical calculations of the possibility of manganese substitution of various iron and barium positions in barium hexaferrite $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$. The magnetic moments of the obtained systems were also calculated. A systematic computational search based on density functional theory (DFT) was used for the calculation. It has been established that the most energetically advantageous iron replacement position is the 12k position. At the same time, it was found that the substitution of barium with manganese is possible in the Ba – MnO configuration.

Keywords: hexaferrite, barium, manganese doping, crystal structure, quantum chemical modeling, density functional

Acknowledgments. The work was financially supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (agreement No. 25-23-01348).

For citation: Gudkova S.A., Shramkov E.A., Zirnik G.M., Vinnik D.A. Quantum chemical modeling of the manganese substitution process in M-type barium hexaferrite. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chem.* 2026;18(1):162–166. (In Russ.) DOI: 10.14529/chem260113

Введение

Гексагональные ферриты М-типа $AFe_{12-x}Me_xO_{19}$ обладают высокой анизотропией магнитных свойств, а также являются магнитоэлектриками и ферроэлектриками [1–3], что дает основания предполагать у данного класса материалов свойства мультиферроиков [4–13]. Эти свойства вызывают большой интерес ученых из-за их потенциала в создании многофункциональных электронных устройств. Предполагается, что конкуренция между дальнедействующим кулоновским взаимодействием и отталкиванием по Паули в бипирамидальной позиции железа 2b, при определенных параметрах решетки, приводит к смещению ионов Fe^{3+} из центра. Это вызывает появление локального электрического диполя и квантового параэлектрического поведения. Кроме того, искажение октаэдра FeO_6 также вызывает смещение ионов Fe^{3+} , что приводит к спонтанной поляризации [14]. Эти результаты показывают, что структурные искажения, вызванные деформацией решетки, размером кристаллов и легирующими примесями, играют ключевую роль в регулировании сегнетоэлектрических и мультиферроидных характеристик гексагональных ферритов.

Экспериментальная часть

Для поиска путей допирования ионами марганца структуры гексаферрита бария и прогнозирования магнитных свойств решетки, после внедрения марганца, был применен систематический вычислительный поиск на основе теории функционала плотности (DFT). Целью расчетов являлось установление корреляций между конкретными кристаллографическими позициями ионов железа и бария, замещенных ионами марганца, и такими характеристиками материала, как общая энергия решетки и суммарный магнитный момент.

Исследование проводилось с помощью автоматизированного конвейера, реализованного на языке Python с использованием библиотек ASE (Atomic Simulation Environment) и GPAW (Grid-based Projector-Augmented Wave). Исходная кристаллическая решетка загружалась из открытых кристаллографических баз данных в формате CIF (Crystallographic Information File). Ключевым этапом подготовки расчетной модели являлась целенаправленная модификация структуры: в заданных позициях кристаллической решетки, соответствующих разным кристаллографическим типам иона железа (12k, 4f₁, 4f₂, 2a, 2b) или иона бария, осуществлялась замена целевого атома на атом марганца.

Для оценки степени деформации кристаллической решетки после введения марганца был проведен предварительный расчет для структур, характеризующих основные типы путей замещения. В предварительном расчете была проведена полная геометрическая релаксация с одновременной оптимизацией атомных позиций и параметров элементарной ячейки. Процесс релаксации выполнялся до достижения механического равновесия с критерием сходимости по максимальной силе 0,05 эВ/Å. Из результатов расчета был сделан вывод о возможности пренебрежения деформациями решетки в последующих вычислениях для экономии вычислительных мощностей.

Для каждой сгенерированной конфигурации проводился первый принципный расчет полной электронной энергии и магнитной структуры. В расчетах использовался функционал PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof). Базис плоских волн расширялся до энергии отсечки 650 эВ, что обеспечивало баланс между точностью и вычислительными затратами для системы, содержащей тяжелые элементы. Интегрирование по зоне Бриллюэна выполнялось с использованием сетки Монкхорста – Пэка размера $2 \times 2 \times 2$ k-точек. Учет спиновой поляризации являлся обязательным для корректного описания магнитных свойств ферромагнетика.

В рамках цикла последовательно рассчитывался ряд структур, отличающихся только позицией атома марганца. Для каждой из них записывались два ключевых результата: 1) полная потенциальная энергия системы, определяющая её относительную стабильность, и 2) суммарное значение магнитных моментов на атомах, характеризующее изменение магнитных свойств. Все данные, включая волновые функции и параметры расчета, сохранялись в стандартизированные файлы для последующего анализа и верификации.

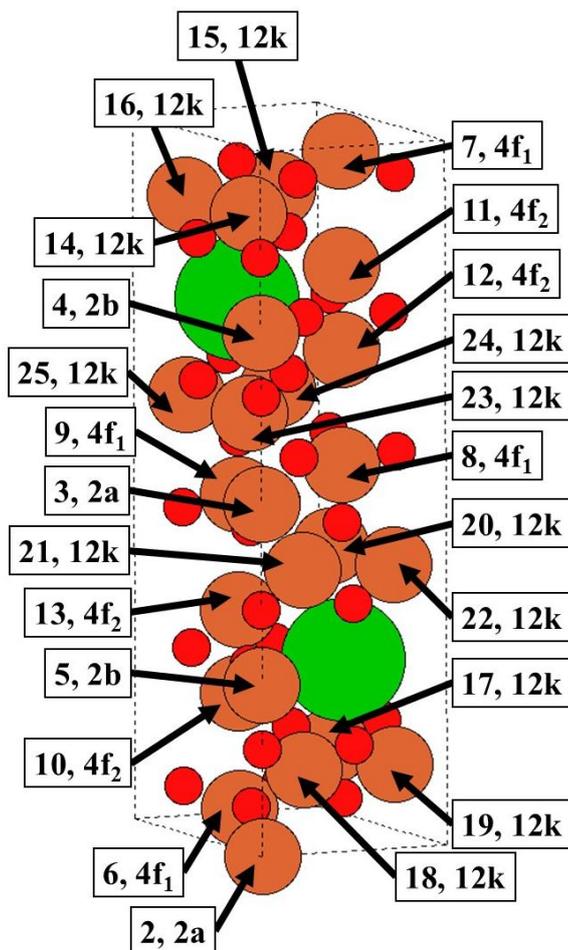
Верификация полученных результатов расчетов была проведена по данным рентгеновской дифракции, полученной от образцов гексаферрита бария $BaMn_xFe_{12-x}O_{19}$, где степень замещения марганцем x варьировалась в диапазоне 0...3. Образцы получены методом твердофазного синтеза при температуре 1300 °С из оксида железа Fe_2O_3 , оксида марганца Mn_2O_3 и карбоната бария $BaCO_3$.

Обсуждение результатов

Проведено комплексное исследование процессов замещения марганцем в кристаллической решётке (см. рисунок) гексаферрита бария $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ методами теории функционала плотности с использованием программного комплекса ASE [15] и симулятора GPAW [16] (окружение для атомарного моделирования и проекционный метод присоединённых волн в сеточной реализации). Исследование включало сравнительный анализ двух принципиально различных путей легирования – замещения атомов железа в различных кристаллографических позициях и замещения атома бария.

Результаты расчётов, выраженные в относительных единицах по отношению к исходному гексаферриту бария ($E_0 = -463,8$ эВ, $\mu_0 = 64$ мВ), выявили ряд важных закономерностей (табл. 1). Среди конфигураций с замещением атомов железа наиболее энергетически выгодной оказалась система с замещением в позиции 24 (12k) с относительной энергией $E/E_0 = 1,015$.

Расчет возможности замещения бария ионами железа и марганца привел к тому, что параметры кристаллической решетки значимо изменялись и подобное замещение было энергетически невыгодным. Однако наиболее значимым результатом является то, что конфигурация с замещением атома бария на марганец ($\text{Mn}_1\text{Fe}_{11}\text{O}_{20}$), то есть на место бария встает комплекс $(\text{Mn}^{4+}\text{O}^{2-})^{2+}$, демонстрирует относительную энергию $E/E_0 = 1,0026$, что ставит её в ряд наиболее энергетически выгодных систем. Для косвенной верификации предложенной модели замещения центрального иона экспериментально изучена кристаллическая структура гексаферрита бария, замещенного ионами марганца методом рентгеновской дифракции.



Элементарная кристаллическая решетка гексаферрита бария $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$
с обозначенными порядковыми номерами ионов железа

Таблица 1

Результаты расчета потенциальной энергии и магнитных моментов гексаферрита бария с различными позициями ионов-заместителей

№	Замещенные атомы					Результаты расчётов					
	2b	2a	4f2	4f1	12k	Наименование	Замещённые атомы	Энергия, эВ	Магнитный момент, магнетонов бора	Относительная энергия	Относительный магнитный момент
1	0	0	0	0	0	BaFe ₁₂ O ₁₉	–	–463,8	64	1,000	1,000
2	0	0	0	0	0	Mn ₁ Fe ₁₁ O ₂₀	Ba	–465	62	1,003	0,969
3	0	0	0	0	1	BaMn ₁ Fe ₁₁ O ₁₉	15	–463,4	63	0,999	0,984
4	0	0	0	0	1	BaMn ₁ Fe ₁₁ O ₁₉	16	–464,4	65	1,001	1,016
5	0	0	0	0	1	BaMn ₁ Fe ₁₁ O ₁₉	23	–467,3	61	1,008	0,953
6	0	0	0	0	1	BaMn ₁ Fe ₁₁ O ₁₉	24	–471	64	1,016	1,000
7	0	0	0	0	1	BaMn ₁ Fe ₁₁ O ₁₉	25	–464,1	65	1,001	1,016
8	0	0	0	0	1	BaMn ₁ Fe ₁₁ O ₁₉	20	–464,6	63	1,002	0,984
9	0	0	0	0	1	BaMn ₁ Fe ₁₁ O ₁₉	21	–466,4	69	1,006	1,078
10	0	0	0	0	1	BaMn ₁ Fe ₁₁ O ₁₉	22	–464,7	66	1,002	1,031
11	0	0	0	0	1	BaMn ₁ Fe ₁₁ O ₁₉	7	–465,4	66	1,003	1,031
12	0	0	0	1	0	BaMn ₁ Fe ₁₁ O ₁₉	8	–472,2	60	1,018	0,938
13	0	0	0	1	0	BaMn ₁ Fe ₁₁ O ₁₉	9	–463,7	62	1,000	0,969
14	0	0	1	0	0	BaMn ₁ Fe ₁₁ O ₁₉	11	–464,4	64	1,001	1,000
15	0	0	1	0	0	BaMn ₁ Fe ₁₁ O ₁₉	12	–463,8	64	1,000	1,000
16	1	0	0	0	0	BaMn ₁ Fe ₁₁ O ₁₉	5	–463,7	65	1,000	1,016

В табл. 2 представлены рассчитанные параметры кристаллических решеток гексаферрита бария со степенью замещения марганцем до $x = 3$. Следует отметить, что объем кристаллической решетки с ростом степени замещения x практически не изменяется, что косвенно подтверждает невозможность замещения ионов бария изовалентно ионами железа и марганца ввиду значимой разницы радиусов ионов, однако подтверждает возможность замещения на Mn-O.

Таблица 2

Параметры кристаллической решетки BaMn_xFe_{12-x}O₁₉

BaFe _{12-x} Mn _x O ₁₉ , x	a , Å	c , Å	V , Å ³
0	5,8810(2)	23,1881(3)	801,711
0,5	5,8904(9)	23,1932(3)	804,755
1,0	5,8912(4)	23,1909(4)	804,880
1,5	5,8913(7)	23,1894(2)	804,863
2,0	5,8932(7)	23,1899(5)	805,400
3,0	5,8928(2)	23,1782(3)	804,871

Анализ магнитных свойств показал, что конфигурация с замещением бария характеризуется значением $\mu/\mu_0 = 0,969$, что соответствует снижению магнитного момента на 3,1% по сравнению с исходным гексаферритом. Хотя это снижение несколько более существенно, чем у наиболее стабильных конфигураций замещения железа, оно сохраняет общий ферромагнитный характер материала.

Заключение

Полученные результаты имеют важное значение для интерпретации экспериментальных данных. Энергетически выгодные условия замещения позволяют предсказывать и реализовывать механизмы замещения и как следствие магнитные и структурные характеристики.

В данной работе методами квантово-химического моделирования установлено, что наряду с традиционным замещением атомов железа в позициях 12k, энергетически выгодным является также путь замещения атома бария на марганец-кислород. Это свидетельствует о том, что в реальных условиях возможна реализация обоих путей замещения – как железа, так и бария.

Список источников

1. Xu X., Huang F., Shao Y. et al. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2017. V. 19, No. 27. P. 18023. DOI: 10.1039/C7CP02276J.
2. Tang R., Zhou H., You W. et al. // Appl. Phys. Lett. 2016. V. 109, P. 82903. DOI: 10.1063/1.4961615.
3. Kostishyn V.G., Panina L., Timofeev A.V. et al. // J. Magn. Magn. Mater. 2016. V. 400. P. 327. DOI: 10.1016/j.jmmm.2015.09.011.
4. Thang P.D., Tiep N.H., Ho T.A. et al. // J. Alloys Compd. 2021. V. 867. P. 158794. DOI: 10.1016/j.jallcom.2021.158794.
5. Kai Huang, Jiangying Yu, Li Zhang et al. // J. Alloy Compd. 2020. V. 825. P. 154072. DOI: 10.1016/j.jallcom.2020.154072.
6. Liu C., Xu Q., Tang Y. et al. // J. Mater. Chem. C. 2016. V. 4. P. 9532. DOI: 10.1039/C6TC03430F.
7. Sözeri H., Deligöz H., Kavas H. et al. // Ceram. Int. 2014 V. 40, No. 6. P. 8645. DOI: 10.1016/j.ceramint.2014.01.082.
8. Pullar R.C. // Prog. Mater. Sci. 2012. V. 57, No. 7. P. 1191. DOI: 10.1016/j.pmatsci.2012.04.001.
9. Chauhan C., Gor A.A., Gupta T. et al. // Ceram. Int. 2022. V. 48, No. 14. P. 20134. DOI: 10.1016/j.ceramint.2022.03.292.
10. Chen X., Wang S., Gao H. et al. // J. Sol-Gel Sci. Technol. 2024. V. 110, P. 578. DOI: 10.1007/s10971-022-05937-3.
11. Leccabue F., Muzio A.O., Safei Eldin Kany et al. // J. Magn. Magn. Mater. 1987. V. 68, No. 2. P. 201. DOI: 10.1016/0304-8853(87)90275-7.
12. Braun P.B. // Philips Res. Rep. 1957. V. 12, P. 491.
13. Pesin L.A., Gudkova S.A., Zhivulin V.E. et al. // J. Struct. Chem. 2023. V. 64, P. 2358. DOI: 10.1134/S0022476623120077
14. Rowley S.E., Chai Y.-S., Shen S.-P. et al. // Sci. Rep. 2016, V. 6 P. 25724. DOI: 10.1038/srep25724.
15. Larsen A.H., Mortensen J.J., Blomqvist J. et al. // J. Phys. Condens. Matter. 2017. V. 29. P. 273002. DOI: 10.1088/1361-648X/aa680e.
16. Mortensen J.J., Larsen A.H., Kuisma M. et al. // J. Chem. Phys. 2024. V. 160. P. 92503. DOI: 10.1063/5.0182685.

Гудкова Светлана Александровна – кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник – заместитель заведующего лабораторией, Московский физико-технический институт, Долгопрудный, Россия. E-mail: svetlanagudkova@yandex.ru

Шрамков Егор Александрович – младший научный сотрудник, Московский физико-технический институт, Долгопрудный, Россия; младший научный сотрудник, НИЦ «Курчатовский институт», Москва, Россия. E-mail: egor@shramkov.ru

Зирник Глеб Михайлович – аспирант, младший научный сотрудник, Московский физико-технический институт, Долгопрудный, Россия. E-mail: zirnik.gm@mipt.ru

Винник Денис Александрович – доктор химических наук, профессор, Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия; ведущий научный сотрудник, Московский физико-технический институт, Долгопрудный, Россия; профессор, Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия. E-mail: vinnikda@susu.ru

*Статья поступила в редакцию 25 сентября 2025 г.
The article was submitted 25 September 2025.*