

УДК 541.6+544.1

## ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ КИСЛОРОДДЕФИЦИТНЫХ ПЕРОВСКИТОВ $\text{SrFe}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_{3-y}$ <sup>1</sup>

© 2023 г. И. И. Гайнутдинов\*

Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск, Россия

\*e-mail: ur1742@solid.nsc.ru

Поступила в редакцию 21.07.2022 г.

После доработки 19.09.2022 г.

Принята к публикации 28.10.2022 г.

С помощью пакета VASP в рамках подхода DFT проведены расчеты свойств основного состояния оксида со структурой перовскита  $\text{SrFe}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_{3-y}$  для различных значений содержания молибдена и кислородной нестехиометрии. Показано, что допирование, как и изменение содержания кислорода, приводит к изменению зарядового состояния ионов кислорода в системе, при этом уровень Ферми смещается относительно неизменной структуры зон (rigid band model), и происходит переход к полуметаллическому типу проводимости.

**Ключевые слова:** перовскиты, квантовая химия, допирование, электронная структура, уровень ферми, полуметалл

**DOI:** 10.31857/S0424857023040060, **EDN:** AOEBVF

### ВВЕДЕНИЕ

Кислороддефицитные перовскиты со смешанной электронно-ионной проводимостью в настоящее время являются перспективными материалами высокотемпературной электрохимии. Они используются в качестве кислород-селективных мембран, электродных материалов для твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) и других технологических устройств, в которых необходимо сочетание высокой ионной подвижности кислорода и электронной проводимости. Наиболее перспективными являются оксиды на основе перовскита  $\text{SrFeO}_{3-x}$ . Модификация данного соединения замещением стронция и железа щелочноземельными, переходными металлами повышает ионную проводимость, увеличивает стабильность при рабочих температурах в окислительно-восстановительной атмосфере, подавляет фазовые превращения. Один из перспективных и широко исследуемых сейчас представителей данного класса соединений – перовскит  $\text{SrFe}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_{3-y}$  [1, 2].

С помощью пакета VASP [3] в рамках подхода DFT проведены расчеты свойств основного состояния оксида со структурой перовскита  $\text{SrFe}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_{3-y}$  для  $x = 0, 0.02, 0.04, 0.06, 0.1, 0.16, 0.26$  и для содержания кислорода  $(3 - y) = 3.00, 2.98, 2.96, 2.94, 2.92, 2.88, 2.85, 2.83, 2.75, 2.67$  в составе с  $x = 0.02$ .

### МЕТОДИКА РАСЧЕТА

Расчетная система  $\text{SrFe}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_{3-y}$  содержала 48 элементарных ячеек перовскита ( $4 \times 4 \times 3$ )  $\text{SrFeO}_3$ , в которой часть атомов железа случайным образом замещалась атомами молибдена для различных значений  $x$  или же для различных значений  $y$  удалялись атомы кислорода, также случайным образом. Таким образом, в системе с дефицитом кислорода присутствовали случайные конфигурации вакансий, и эффект их возможного упорядочения в реальном нестехиометрическом соединении не учитывался. При расчетах использовался подход DFT +  $U$  с параметром Хаббарда  $U = 3.0$  эВ для Fe и Mo, согласно работе [4], в которой параметр  $U$  подбирался для железа таким образом, чтобы получаемый магнитный момент ионов железа  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{4+}$  совпадал с экспериментальными значениями. Для молибдена этот параметр был выбран нами также  $U = 3.0$  эВ, без подгонки к эксперименту, исходя из того, что для  $d$ -металлов типичным значением параметра Хаббарда является величина 3.0–5.0 эВ. Использовался метод псевдопотенциала в приближении присоединенных плоских волн с обменно-корреляционным потенциалом Perdew–Burke–Ernzerhof (PBE) [5]. Использовалась  $2 \times 2 \times 3$  гаммацентрированная решетка в  $k$ -пространстве, энергия обрезки плоских волн составляла 400 эВ. За энергию когезии принималась полная энергия электронной системы, вычисляемая пакетом VASP (учитывая тот факт, что энергия свободного атома заложена в псевдопотенциале и принимается за точку отсчета по энергии). Эффективные заря-

<sup>1</sup> По материалам доклада на 16-м Международном Совещании “Фундаментальные проблемы ионники твердого тела”, Черноголовка, 27.06.–03.07.2022.

**Таблица 1.** Средние заряды ионов в зависимости от содержания молибдена (в единицах элементарного заряда)

Содержание Mo	Заряды			
	Sr	Fe	O	Mo
0.00	1.59	1.83	-1.14	
0.02	1.587	1.839	-1.147	2.569
0.04	1.584	1.855	-1.157	2.582
0.06	1.583	1.852	-1.16	2.574
0.10	1.585	1.907	-1.189	2.619
0.16	1.589	1.864	-1.19	2.564
0.26	1.588	1.891	-1.22	2.563

ды ионов определялись методом Бэйдера [6]. Во всех случаях производилась релаксация положений как входящих в систему ионов, так и размеров ячейки для достижения минимума энергии.

Эффективный размер ячейки определялся как

$$a_{\text{eff}} = \sqrt[3]{\frac{1}{48}V}, \quad (1)$$

где  $V$  – объем расчетной области. При определенном таким образом параметра  $a_{\text{eff}}$  предполагается, что расчетная область соответствует некоему, равному ей по объему кристаллу, состоящему из 48 элементарных ячеек перовскита с кубической симметрией.

В пакете VASP расчетная область рассматривается в периодических граничных условиях. Это обстоятельство не позволяет определить абсолютное значение энергии Ферми, поскольку в данном случае мы не знаем значения энергии на бесконечном удалении от системы. Но можно оценить изменение энергии Ферми, используя в качестве точки отсчета энергию относительно глубоко лежащих ( $\sim 17$  эВ)  $2s$ -уровней кислорода, как было сделано, например, в работе [7]. Приведенные в следующем разделе значения энергии Ферми получены именно таким образом и являются относительными.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Основное состояние стехиометрического состава без допантов – ферромагнитное, введение допантов и формирование вакансий разрушает магнитное упорядочение. Величина среднего значения проекции магнитного момента железа монотонно меняется в зависимости от содержания кислорода и молибдена в пределах 3.8–4.2 магнетона Бора.

Увеличение содержания молибдена (в табл. 1 приведены значения эффективных зарядов ионов системы, усредненных по всем однотипным ионам для стехиометрического состава  $y = 0.0$  для  $\text{SrFe}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_{3-y}$ ) приводит к увеличению эффек-

тивного отрицательного заряда ионов кислорода от значения  $-1.14e$  до  $-1.22e$  и одновременно увеличению положительного заряда ионов железа от  $+1.83e$  до  $+1.89e$ . Иначе говоря, дополнительные электроны, переходя в систему от более положительно заряженного иона молибдена (по сравнению с замещаемым им ионом железа), не только размещаются на ионах кислорода, но и влияют на степень электроотрицательности входящих в систему ионов, в частности увеличивая электроотрицательность кислорода. Благодаря этому происходит перераспределение электронной плотности с увеличением положительного заряда ионов железа, отрицательного заряда ионов кислорода и возрастанием общей поляризации в системе. Эффективный заряд ионов молибдена при этом находится в пределах  $+2.56$ – $2.62e$ . Заряд стронция практически не меняется.

Увеличение эффективного заряда ионов кислорода приводит к увеличению их размера (ионного радиуса), что приводит к систематическому расширению системы, а увеличение поляризации – к уменьшению общей энергии взаимодействия ионов. На рис. 1 приведена зависимость эффективного размера ячейки  $a_{\text{eff}}$  (рис. 1а) и энергии взаимодействия атомов системы (энергии когезии, рис. 1б) на одну формульную единицу от содержания молибдена  $x$ .

Зависимость энергии Ферми от параметров  $x$  и  $y$  изображена на рис. 2. Увеличение содержания молибдена, равно как и уменьшение количества ионов кислорода, приводит к появлению дополнительных электронов в системе, так как молибден обладает более положительным зарядом, чем железо в той позиции, в которую он встраивается, а ион кислорода, выходя из системы, оставляет в ней те электроны, которые были с ним ассоциированы. Дополнительные электроны заполняют свободные состояния, что и приводит к увеличению значения энергии Ферми.

На рис. 3 приведена плотность электронных состояний (density of states, DOS) для состава  $\text{SrFe}_{0.98}\text{Mo}_{0.02}\text{O}_{2.75}$ , проекции на  $3d$ -орбитали железа и  $2p$ -кислорода. Состояния стронция и молибдена опущены. Для  $3d$ -орбиталей железа в данном соединении, а также его ближайших аналогах, получаемых частичным или полным замещением А-катиона, частичным замещением железа в В-положении, характерна локализация  $\pi$ -орбиталей ( $dx_y$ ,  $dx_z$ ,  $dzy$ ) и делокализация  $\sigma$ -орбиталей  $dz^2$ ,  $dx^2 - y^2$ . Орбитали данного типа, смешиваясь с направленными навстречу им  $2p$ -орбиталями соседнего кислорода (также  $\sigma$ -типа), формируют делокализованные состояния как лежащие ниже уровня Ферми, так и формирующие зону проводимости. Важно отметить, что наличие свободных состояний для  $2p$ -оболочки кислорода означает то, что она не заполнена до конца. Это соответствует дырочному механизму проводимости для данных соединений и возможному нали-

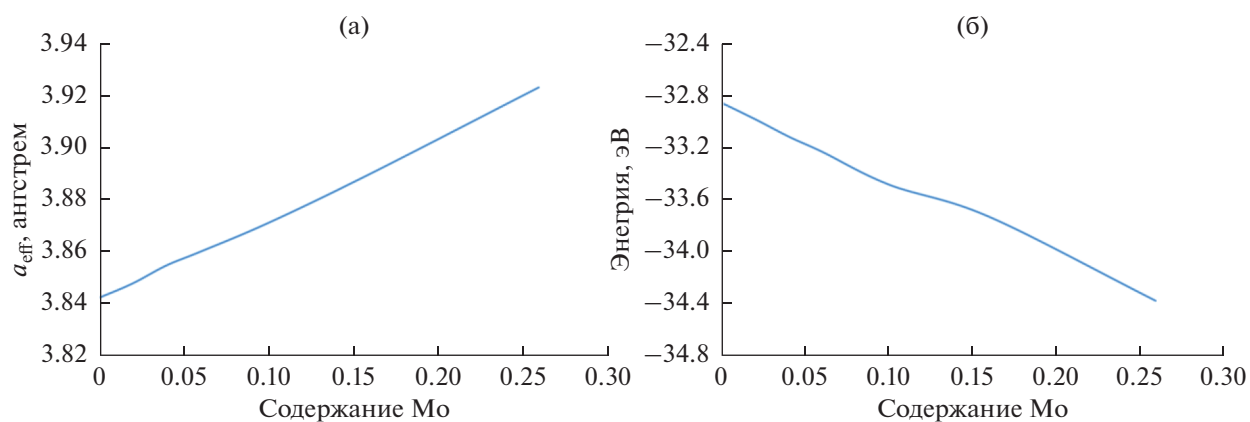


Рис. 1. Зависимость эффективного размера ячейки  $a_{\text{eff}}$  (а) и энергии когезии (б) от содержания молибдена  $x$  для состава  $\text{SrFe}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_{3.0}$ .

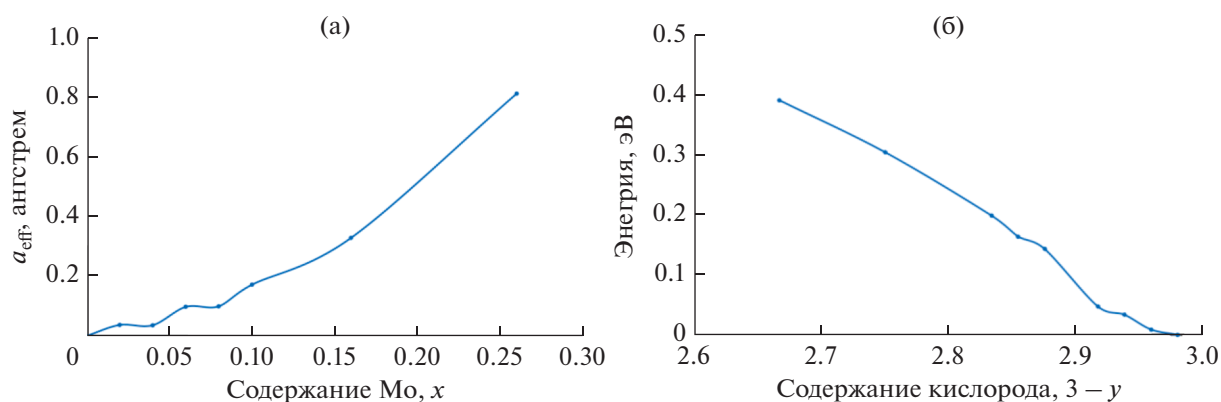


Рис. 2. Зависимость энергии Ферми от содержания молибдена  $x$  (а) и содержания кислорода  $3-y$  (б).

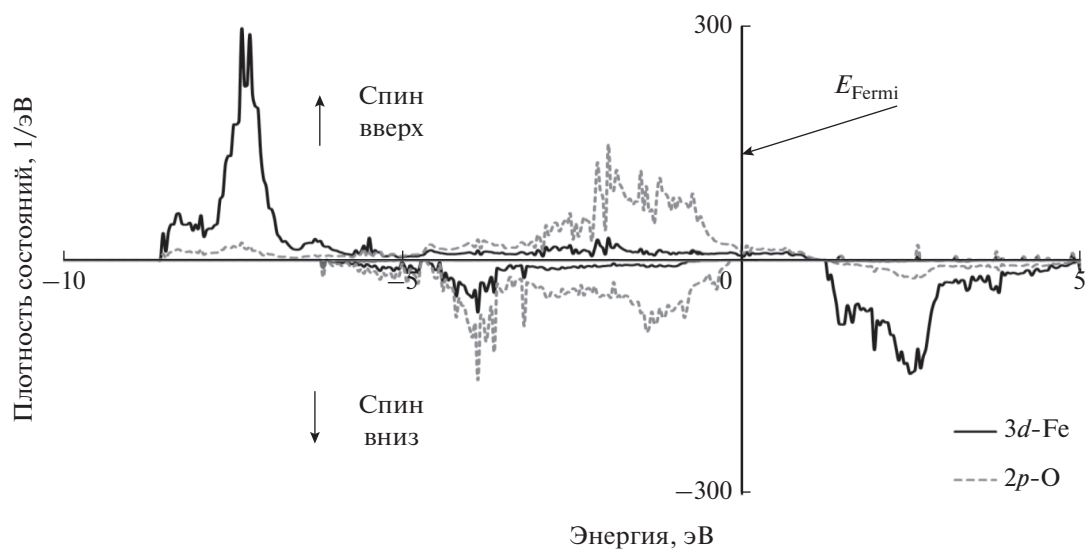
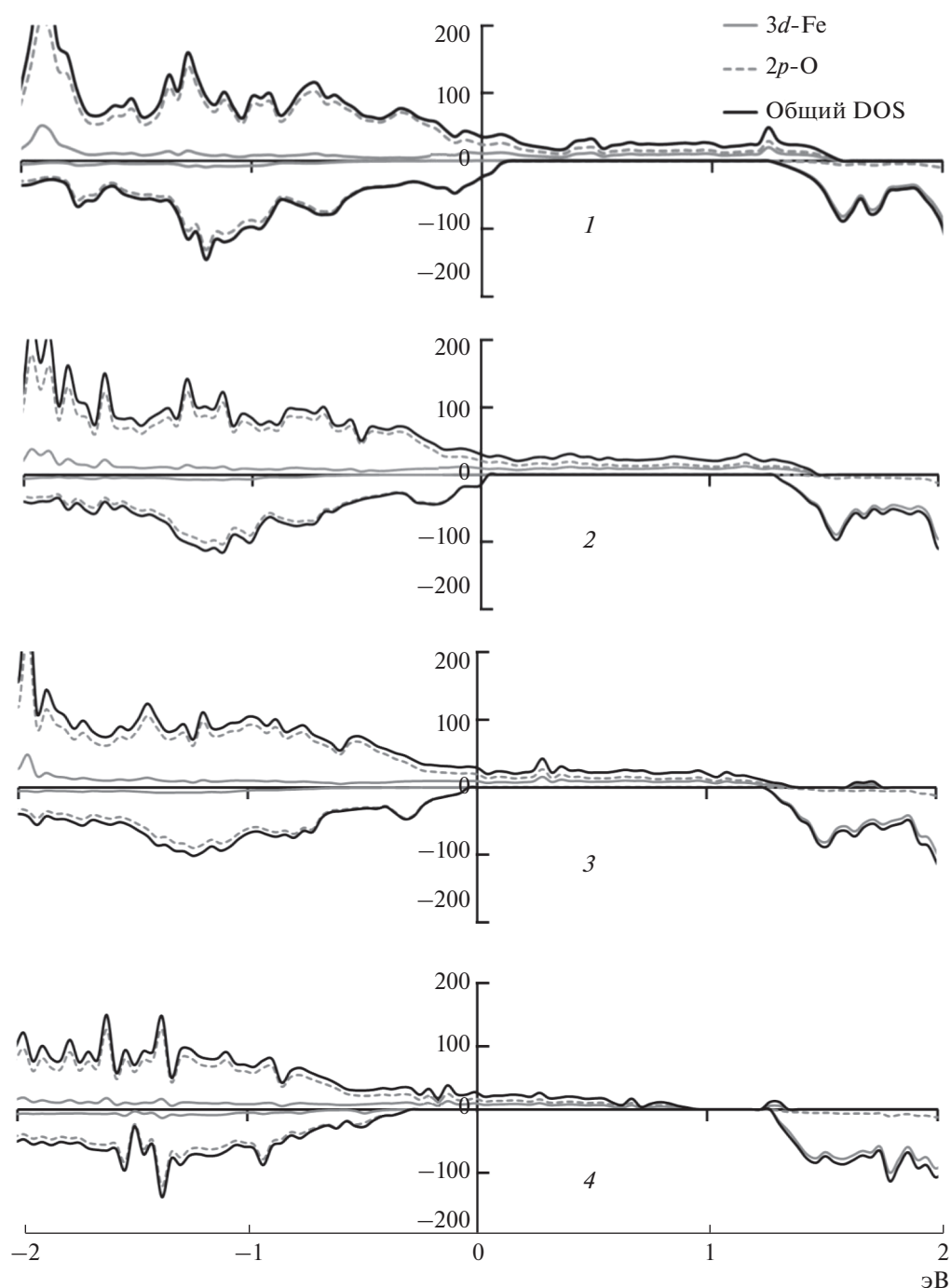


Рис. 3. Плотность электронных состояний для состава  $\text{SrFe}_{0.98}\text{Mo}_{0.02}\text{O}_{2.75}$ . Проекция на орбитали Fe, O.

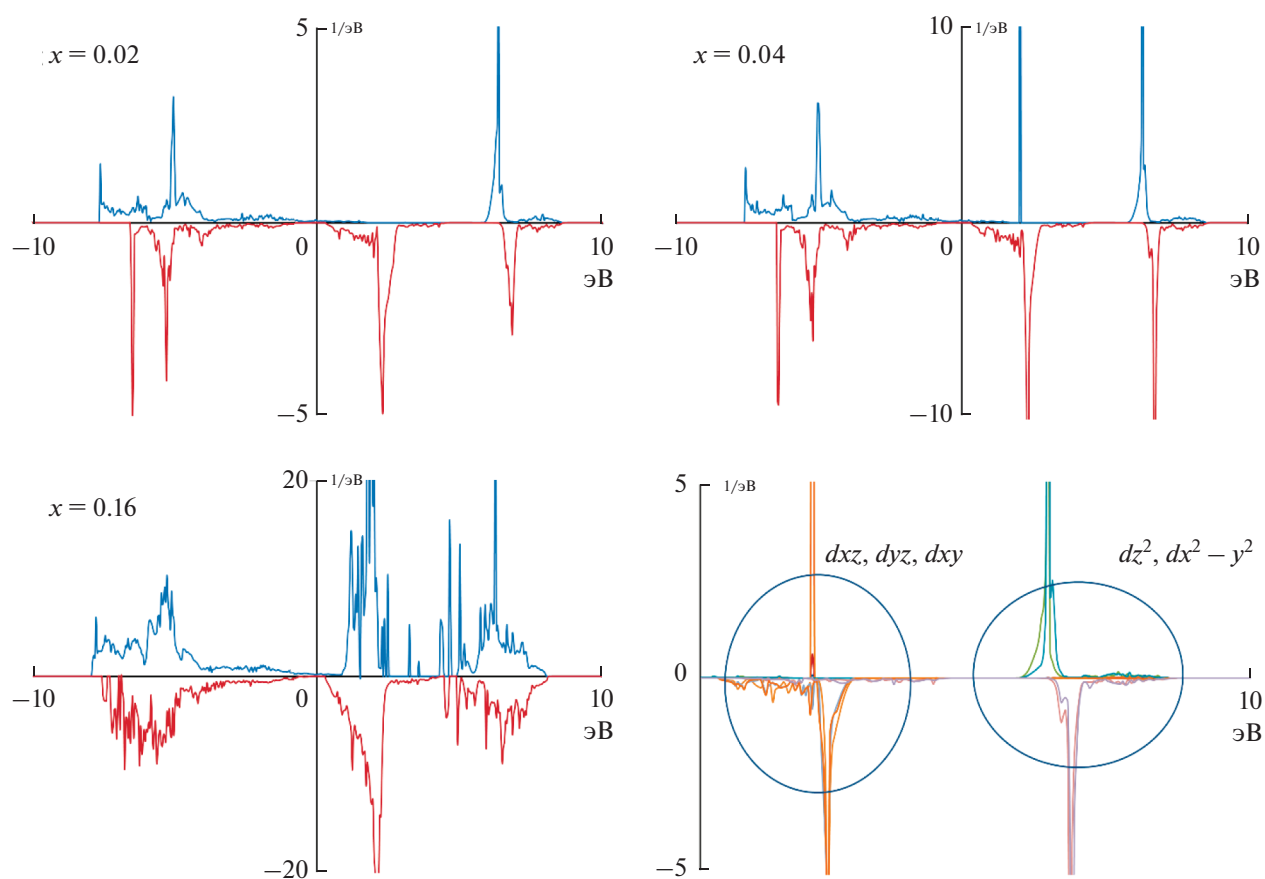


**Рис. 4.** Положение уровня Ферми для  $\text{SrFe}_{0.98}\text{Mo}_{0.02}\text{O}_{3-y}$ , где  $3-y = 2.98$  (1), 2.92 (2), 2.85 (3), 2.67 (4). Серый – проекция плотности состояний на  $d$ -орбитали железа, пунктир – на  $p$ -орбитали кислорода. Черным указана полная плотность состояний.

цию некоторого особого состояния кислорода с открытой  $2p$ -оболочкой. Примечателен тот факт, что ближайшие к уровню Ферми состояния со спином вверх имеют небольшую плотность электронных состояний, а состояния со спином вниз отсутствуют, реализуя полуметаллический тип электронного спектра, что может приводить к нетривиальным последствиям, например зависимо-

сти проводимости от приложенного магнитного поля и т.п. Система находится в магнитно-упорядоченном состоянии, которое может быть как ферромагнитным, так и антиферромагнитным.

Смещение уровня Ферми при изменении содержания кислорода проиллюстрировано на рис. 4 для состава с содержанием молибдена  $x =$



**Рис. 5.** Проекция плотности электронных состояний на  $4d$ -орбитали молибдена для содержания Mo  $x = 0.02, 0.04$  и  $0.16$  и содержания кислорода  $3 - y = 3.0$ . Структура свободных состояний иона молибдена для  $x = 0.04$  (справа внизу).

$= 0.02$ . С увеличением содержания кислорода энергия уровня Ферми систематически уменьшается (как показано на рис. 2), но примечательным является тот факт, что общая структура зависимости плотности электронных состояний от энергии вблизи уровня Ферми при этом не претерпевает существенных изменений.

Аналогичная картина смещения уровня Ферми относительно остающейся неизменной структуры электронных состояний наблюдается и при изменении содержания молибдена. Таким образом, изменение числа электронов в системе в результате окислительно-восстановительных процессов или же допирования высоковалентными катионами приводит к заполнению или освобождению электронных состояний при практически неизменной структуре зон вблизи уровня Ферми (так называемая *rigid band model* [8]). При этом смещение уровня Ферми приводит к переходу от спектра металла к спектру полуметалла. Переход к полуметаллическому характеру проводимости происходит для состава  $\text{SrFe}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_{3-y}$  при значениях  $3 - y = 2.85$  ( $x = 0.02$ ), либо для стехиометрического по кислороду состава с  $3 - y = 3.0$  для содержания молибдена  $x = 0.07$ .

В полуметаллическом состоянии наблюдается конечная плотность состояний на уровне Ферми для состояний с одним спином и присутствие запрещенной зоны — для состояний с противоположным спином. Например, на рис. 4 при содержании кислорода 2.98 и 2.92 на уровне Ферми присутствуют электроны  $p$ -оболочек кислорода с обеими ориентациями спина, но при дальнейшем удалении кислорода уровень Ферми смещается в область, где все состояния кислорода спин-поляризованы.

Представляет интерес состояние ионов допанта — молибдена. Картина плотности электронных состояний, проецированная на ионы молибдена для его различного содержания, приведена на рис. 5. Для  $x = 0.02$  и  $x = 0.04$  ( $3 - y = 3.0$ , стехиометрический состав) характер проводимости металлический, для  $x = 0.16$  — полуметалл. При малом содержании состояния, соответствующие молибдену, формируют достаточно узкие зоны, что говорит о хорошей локализации электронов  $4d$ -орбиталей  $\pi$ -типа ( $t_{2g}$ ). Орбитали  $\sigma$ -типа, как и в случае ионов железа, участвуют в связи с соседними ионами кислорода и формируют достаточно широкие зоны. При увеличении содержания

молибдена происходит уширение  $4d$   $\pi$ -орбиталей. Возможной причиной этому может быть возникающее из-за влияния допанта искажение структуры перовскита и увеличение вследствие этого перекрытия  $\pi$ -орбиталей с орбиталями соседних ионов кислорода.

Уровень Ферми системы лежит несколько выше края наивысшей заполненной зоны ионов молибдена, свободные состояния начинаются сразу же выше уровня Ферми и сформированы  $dx_y$ -,  $dz_y$ - и  $dz_x$ -орбиталями ( $t_{2g}$ ), свободные состояния  $\sigma$ -орбиталей лежат выше на 5 эВ. До значений содержания молибдена  $x = 0.04$  (для стехиометрического состава  $y = 0.0$ )  $t_{2g}$  свободные состояния спин-поляризованы. Выше по содержанию молибдена, а также при меньшем содержании кислорода, т.е. при увеличении числа “добавочных” электронов, отданных ионами молибдена или освобожденных ушедшими из системы ионами кислорода, наблюдаются свободные состояния  $t_{2g}$  с направлениями спина как вверх, так и вниз. Мы предполагаем, что здесь также проявляется эффект переменной электроотрицательности – возрастающий заряд ионов кислорода увеличивает их способность стягивать на себя электронную плотность и тем самым освобождает некоторые  $4d$ -состояния молибдена.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, влияние допирования молибденом на электронные свойства перовскита  $SrFeO_{3-y}$  сводится, согласно нашим расчетам, к следующему:

молибден, по сравнению с замещаемым им железом, отдает в систему дополнительные электроны, что эквивалентно уменьшению содержания кислорода и приводит к смещению уровня Ферми. При определенных значениях содержания допанта или кислорода происходит переход к полуметаллическому типу проводимости.

Дополнительные электроны, согласно расчетам, размещаются на наинизших незанятых состояниях, сформированных  $e_g$   $3d$ -орбиталями железа и  $2p$ -орбиталями кислорода. Однако наблюдается увеличение эффективного заряда анионов кислорода и увеличение положительного заряда катионов железа, что говорит о перераспределении электронной плотности между железом и кислородом из-за возрастания электроотрицательности кислорода.

Возникают свободные состояния в зоне проводимости, сформированные  $4d$ -орбиталями  $t_{2g}$  симметрии молибдена, в противоположность ионам железа, которые формируют наинизшие свободные состояния орбиталями  $e_g$ .

Структура зон вблизи уровня Ферми при изменении количества электронов в системе (содержания молибдена и кислорода) не претерпевает существенных изменений. Справедлив подход “модели жестких зон” (rigid band model).

### БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена с использованием ресурсов ЦКП Сибирский Суперкомпьютерный Центр ИВМиГ СО РАН.

### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, грант 21-79-30051.

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Автор заявляет, что у него нет конфликта интересов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Волошин, Б.В., Кошевой, Е.И., Улихин, А.С., Попов, М.П., Немудрый, А.П. Модификация катодного материала  $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-\delta}$  сегнетоактивным катионом молибдена. *Электрохимия*. 2022. Т. 58. С. 116. [Voloshin, B.V., Koshevoi, E.I., Ulihin, A.S., Popov, M.P., and Nemudry, A.P., Modifying the  $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-\delta}$  Cathodic Material by Ferroactive Molybdenum Cation, *Russ. J. Electrochem.*, 2022, vol. 58, p. 163.] <https://doi.org/10.1134/S1023193522020112>
2. Bragina, O.A. and Nemudry, A.P., Influence of M-doping on structure and oxygen permeation properties of  $SrCo_{0.8-x}Fe_{0.2}Mo_xO_{3-\delta}$  perovskite membranes for oxygen separation, *J. Membrane Sci.*, 2017, vol. 539, p. 313. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2017.06.018>
3. Kresse, G. and Furthmuller, J., Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 1996, vol. 54, p. 11169.
4. Das, T., Nicholas, J.D., and Qi, Y., Long-range charge transfer and oxygen vacancy interactions in strontium ferrite, *J. Mater. Chem. A*, 2017, vol. 5, p. 4493. <https://doi.org/10.1039/c6ta10357j>
5. Perdew, J.P., Burke, K., and Ernzerhof, M., Generalized Gradient Approximation Made Simple, *Phys. Rev. Lett.*, 1996, vol. 77, p. 3865.
6. Tang, W., Sanville, E., and Henkelman, G., A grid-based Bader analysis algorithm without lattice bias, *J. Phys.: Compute Mater.*, 2009, vol. 21, p. 084204.
7. Kotomin, E.A., Mastrikov, Yu.A., Kuklja, M.M., Merkle, R., Roytburd, A., and Maier, J., First principles calculations of oxygen vacancy formation and migration in mixed conducting  $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$  perovskites, *Solid State Ionics*, 2011, vol. 188, p. 1.
8. Wang, T.-H. and Searle, T.M., A rigid band model for recombination in a-Si alloys, *J. Non-Crystalline Solids*, 1996, vol. 198, p. 280.