Письма в ЖЭТФ, том 102, вып. 5, с. 339 – 343 © 2015 г. 10 сентября

Электронная структура высокотемпературной кубической фазы $SrFeO_{2.5}$

М. А. Коротин[+1)], *В. М. Зайнуллина*[+*1)], *В. Л. Кожевников*[*1)]

[+]*Институт физики металлов им. Михеева УрО РАН, 620990 Екатеринбург, Россия*

[*]*Институт химии твердого тела УрО РАН, 620990 Екатеринбург, Россия*

Поступила в редакцию 19 июня 2015 г.

После переработки 20 июля 2015 г.

Методом когерентного потенциала проведены расчеты электронной структуры и магнитных свойств высокотемпературной кубической фазы феррита стронция $SrFeO_{2.5}$ с неупорядоченным расположением кислородных вакансий. Полупроводниковый характер электронного спектра $SrFeO_{2.5}$ наблюдается лишь при определенных типах разупорядочения вакансий по кислородной подрешетке, что позволяет сделать выбор среди структурных моделей высокотемпературной фазы, предложенных на основе экспериментов.

DOI: 10.7868/S0370274X15170105

Нестехиометрический феррит стронция $SrFeO_{3-y}$ со смешанным, кислород-ионным и электронным типом проводимости [1, 2] является перспективным материалом для высокотемпературных технологий выделения кислорода из воздуха [3]. Параметр кислородной нестехиометрии в этом оксиде может изменяться в пределах $0 \le y \le 0.5$. Нагревание феррита, имеющего перовскитоподобную структуру при $y = 0$, сопровождается потерей кислорода. В пределе $y = 0.5$ при температурах T до 1123 K стабильной является орторомбическая фаза $SrFeO_{2.5}$ с кристаллической структурой типа браунмиллерита [4–7]. Дальнейшее повышение температуры сопровождается переходом орторомбической фазы в кубическую структуру. Одновременно наблюдается резкое увеличение кислород-ионной проводимости с 10^{-2} до 0.2 См/см [8]. При этом электронная компонента проводимости сохраняет полупроводниковый характер [1].

Формирование браунмиллеритной структуры при нагревании можно представить следующим образом. Сначала элементарная ячейка кубического перовскита $SrFeO_3$ удваивается вдоль одного из кристаллографических направлений и из каждой второй железокислородной плоскости, перпендикулярной направлению удвоения, удаляется атом кислорода. В результате ионы железа вдоль направления удвоения оказываются в октаэдрическом (ион FeI) и тетраэдрическом (ион FeII) кислородном окружении. Отсутствие кислородных ионов в некоторых позициях кубического перовскита приводит к искажениям октаэдров и тетраэдров, и симметрия кристаллической решетки понижается до орторомбической (пр. гр. Pcmn, N 63) [4]. Экспериментально установлено [1] и подтверждено зонными расчетами [9], что энергетический спектр $SrFeO_{2.5}$ в структуре браунмиллерита имеет полупроводниковый характер.

Целью нашего исследования является выяснение основной причины возникновения энергетической щели в электронном спектре высокотемпературного $SrFeO_{2.5}$. На первый взгляд таких причин может быть две: искажения кислородных полиэдров вокруг ионов железа и упорядочение кислородных вакансий (отсутствие атомов кислорода) в каждой второй железокислородной плоскости.

Первая причина кажется менее вероятной, поскольку высокотемпературная фаза $SrFeO_{2.5}$ имеет кубическую симметрию [6, 8, 10], а энергетический спектр этой фазы также является полупроводниковым [1].

В литературе существуют различные мнения относительно пространственного распределения кислородных вакансий в элементарной ячейке фазы $SrFeO_{2.5}$ при $T > 1123$ K. Так, Шмидт и Кэмбелл полагают, что $SrFeO_{2.5}$ имеет кубическую ячейку удвоенного перовскита (пр. гр. Fm3c, N 226, $Z = 8$), где 4 кислородные вакансии случайным образом располагаются по 24 кислородным позициям [8]. В этой модели ионы железа независимо от заряда имеют в среднем одинаковую кислородную координацию. Аускетт и соавторы [10], наоборот, считают, что ионы FeI находятся в комплектной октаэдрической кислородной координации, а кислородные вакансии локализованы случайным образом исключительно вокруг ионов

[1)]e-mail: michael.korotin@imp.uran.ru; veronika@ihim.uran.ru; kozhevnikov@ihim.uran.ru

FeII. Таким образом, из структурных моделей [8, 10] следует, что причиной диэлектризации высокотемпературной фазы $SrFeO_{2.5}$ может служить изменение кислородной координации ионов железа. Действительно, ранее нами установлено [9], что уменьшение координационного числа ионов железа в высокотемпературном кубическом феррите $SrFeO_{2.5}$ до пяти приводит к полупроводниковому характеру электронного спектра. Соответствующие результаты были получены в приближении сверхячейки, в котором постулируется, что часть кислородных позиций всегда занята ионами кислорода, а часть свободна.

Моделирование структуры и определение механизма возникновения запрещенной щели в электронном спектре высокотемпературной кубической фазы $SrFeO_{2.5}$ можно осуществить в более реалистичном пределе, полагая, что числа заполнения разрешенных кислородных позиций могут быть меньше единицы. Возможность численного анализа в такой модели предоставляет метод когерентного потенциала (Coherent Potential Approximation, CPA). В целях сравнения аналогичные вычисления проведены также для перовскитоподобного феррита $SrFeO_3$.

В рамках расчетной схемы метода CPA рассмотрены три модели кристаллической структуры высокотемпературной фазы $SrFeO_{2.5}$. В модели I одна кислородная вакансия распределяется равномерно по всем кислородным позициям удвоенной кубической ячейки $Sr_2Fe_2O_6$. Таким образом, эта модель имитирует структуру по Шмидту и Кэмбеллу [8]. В расчетной модели II предполагается, что для кислородных вакансий доступны только позиции в экваториальных железокислородных плоскостях удвоенной кубической ячейки. В модели III, имитирующей структуру по Аускетту и др. [10], предполагается, что для разупорядоченных кислородных вакансий доступны позиции лишь в одной из двух экваториальных железокислородных плоскостей в учетверенной сверхячейке $Sr_4Fe_4O_{12}$. Структурная модель III в отличие от моделей I и II характеризуется минимальным числом кислородных позиций, доступных для равновероятного распределения кислородных вакансий.

Для расчета электронной структуры реальной (нестехиометрической, неупорядоченной) фазы $SrFeO_{2.5}$ был использован метод когерентного потенциала, реализованный в формализме температурных функций Грина в базисе функций Ванье. По своей идеологии метод CPA близок к теории динамического среднего поля (DMFT) [11]. Расчетная схема CPA [12] включает самосогласованное нахождение когерентного потенциала, описывающего эффективную среду, содержащую произвольно распределенную примесь. Вычисление когерентного потенциала основывается на исходных данных, таких, как гамильтониан беспримесной системы H, и величинах $\Delta V(s)$, $\Delta V(p)$, описывающих влияние одиночной кислородной вакансии на состояния атомов кислорода. Гамильтониан был получен при помощи линеаризованного метода маффин-тин (MT) орбиталей в приближении сильной связи (LMTO-TB) [13] с применением процедуры проектирования гамильтониана беспримесной системы на функциях Ванье для расчетных ячеек $Sr_2Fe_2O_6$ в моделях I, II и $Sr_4Fe_4O_{12}$ в модели III. Для построения соответствующих ячеек использовали элементарную ячейку кубического перовскита $SrFeO_3$ с параметром $a_C = 3.985$ Å при 1148 K [8]. В LMTO-расчетах были выбраны значения радиусов MT-сфер $R(\mathrm{Fe}) = 1.65$, $R(\mathrm{O}) = 2.2$, $R(\mathrm{Sr}) = 3.2$ условных единиц и двух типов пустых сфер $R(\mathrm{E1, E2}) = 1.25$, 1.126 условных единиц, где E1, E2 – псевдоатомы с базисным набором s-состояний в пустых позициях кристаллической решетки перовскита. Обменно-корреляционный потенциал брался в приближении локальной плотности LDA. Расчеты зонной структуры выполнялись в базисе функций $\mathrm{O}(2s, 2p)$, $\mathrm{Fe}(4s, 4p, 3d)$, $\mathrm{Sr}(5s, 4p, 4d)$, $\mathrm{E1}(1s)$ и $\mathrm{E2}(1s)$. Все орбитали были включены в набор ортогональных функций Ванье. Для моделей I и II в базисе функций Ванье был построен гамильтониан H размерностью 100×100 ($1s+3p+5d$-орбиталей железа и стронция, $1s+3p$-орбиталей кислорода на каждый из трех атомов, $1s$-орбитали пустой сферы на каждую из восьми E1 и двенадцати E2 пустых сфер; две формульные единицы в элементарной ячейке), а для модели III размерностью 200×200 (четыре формульные единицы в элементарной ячейке).

Величины $\Delta V(s)$, $\Delta V(p)$ определяли как разность центров s- и p-зон вакансии и наиболее удаленного от вакансии атома кислорода, вычисленную из гамильтониана сверхячейки $Sr_8Fe_8O_{23}$ в базисе функций Ванье. Они учитывают различия в положениях $1s$-, $2p$-полос кислородной вакансии и $2s$-, $2p$-полос атомов кислорода. Результаты вычислений дают значения $\Delta V(s) = 26.65$ эВ, $\Delta V(p) = 27.06$ эВ. Столь большая разность центров вакансионных и кислородных зон неудивительна, поскольку полная ширина вакансионных зон составляет порядка 50 эВ и они формируют потолок зоны проводимости, а кислородные зоны имеют ширину порядка нескольких эВ и находятся в валентной полосе.

Расчет электронных спектров $SrFeO_3$ и $SrFeO_{2.5}$ в рамках CPA-подхода выполнен для функционала

LDA+U [14, 15]. Как правило, величины кулоновского (U) и обменного (J) взаимодействий в LDA+U-расчетах рассматривают в качестве подгоночных параметров. Для железа принято выбирать $U = 2.3$ эВ, $J = 0.9$ эВ [16]. Однако эти величины зависят как от конкретного соединения железа, так и от базисного набора волновых функций, используемых в расчете. Наиболее детально данный вопрос исследован, пожалуй, для сверхпроводников на основе железа. В ряду LaFePO, LaFeAsO, $BaFe_2As_2$, LiFeAs, FeSe, FeTe вычисленные значения составляют $U \sim (2.5-4)$ эВ и $J \sim (0.35-0.5)$ эВ [17]. Для отдельного соединения, в частности для LaFeAsO, величины U (J) для железа могут меняться в пределах 0.49–4.00 эВ (0.51–1.02 эВ) в зависимости от используемого базисного набора функций Ванье [18]. В данной работе величины кулоновского ($U(t_{2g}) = 2.38$ эВ, $U(e_g) = 0.12$ эВ) и обменного ($J = 1.05$ эВ) взаимодействий для d-электронов атомов железа вычислены по схеме, предложенной в [19]. Различия расчетных значений параметра U для орбиталей t_{2g}- и e_g-симметрии вызваны сильной локализацией t_{2g}-орбиталей в сравнении с орбиталями e_g-симметрии в LDA электронном спектре $SrFeO_3$. Для ионов железа в $SrFeO_{2.5}$ и $SrFeO_3$ принят антиферромагнитный дальний порядок G-типа [4]. Для параметра β ($\beta = 1/T$) была выбрана величина 10^{-1} эВ, что соответствует температуре перехода орторомбической фазы $SrFeO_{2.5}$ в кубическую структуру 1160 K. Обрезание частот проводилось при 1000 эВ. Для построения полной плотности состояний использовалось аналитическое продолжение самосогласованного на мнимой энергетической оси когерентного потенциала на действительную энергетическую ось с помощью аппроксиманта Паде [20]. Плотность "примесных" состояний (в нашем случае s- и p-состояний кислородных вакансий) определялась из мнимой части примесной функции Грина [12].

В рамках CPA-подхода рассчитаны полные плотности состояний, плотности вакансионных состояний s- и p-симметрии, значения спинового магнитного момента на ионах железа и суммарной заселенности Fe3d-орбиталей в $SrFeO_3$ и $SrFeO_{2.5}$ (рис. 1–3). Как видно из рис. 1, в прифермиевской области электронного спектра $SrFeO_3$ присутствуют три подполосы. Широкая валентная подполоса в интервале значений энергий от -6.7 до -2.0 эВ сформирована $2p$-состояниями атомов кислорода и $3d$-состояниями ионов железа. Выше по энергетической шкале лежит частично заполненная подполоса 3d-состояний Fe с пиком плотности состояний t_{2g}-симметрии. В высокоэнергетической части электронного спектра на-

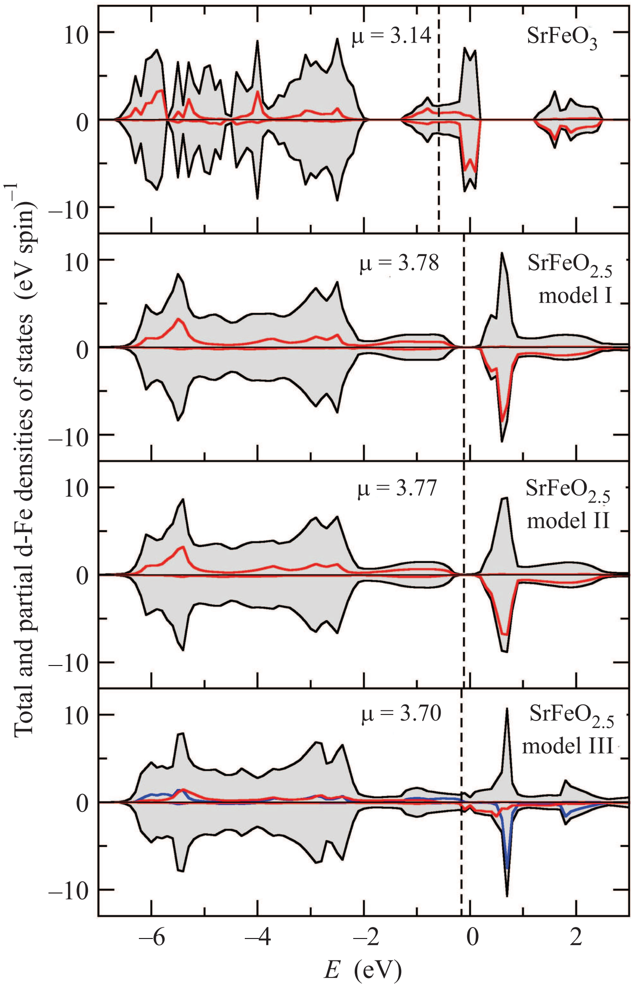

Рис. 1. (Цветной онлайн) Полная и парциальные плотности состояний в кубическом перовскитоподобном феррите $SrFeO_3$ и высокотемпературной кубической фазе $SrFeO_{2.5}$ в структурных моделях I, II и III, полученные в приближении когерентного потенциала. Красным цветом показаны вклады $3d$-состояний ионов железа из первого координационного окружения кислородной вакансии, равномерно распределенной по доступным позициям кислорода, синим – плотности $3d$-состояний ионов железа в октаэдрической кислородной координации. Уровень Ферми изображен вертикальными штриховыми линиями. Значения вычисленных спиновых моментов μ на ионах железа приведены в магнетонах Бора

ходится пустая зона $3d$-состояний ионов железа e_g-типа. Конечная плотность состояний на уровне Ферми для кубического феррита стронция согласуется с металлическим типом проводимости в $SrFeO_3$ [21]. Расчетный магнитный момент $3.1\mu_B$ на ионах железа в $SrFeO_3$ практически совпадает с экспериментальным значением $\sim 3.0\mu_B$ [22]. Вычисленная полная заселенность d-орбиталей ионов железа в $SrFeO_3$ со-

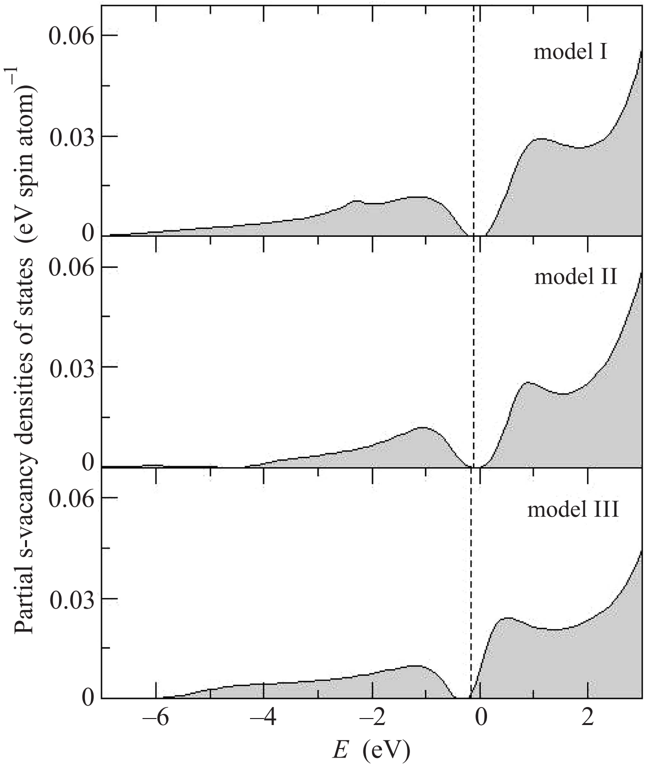

Рис. 2. Плотность вакансионных состояний s-симметрии для моделей I, II и III высокотемпературного кубического $SrFeO_{2.5}$, полученная в методе когерентного потенциала. Уровень Ферми показан вертикальными штриховыми линиями

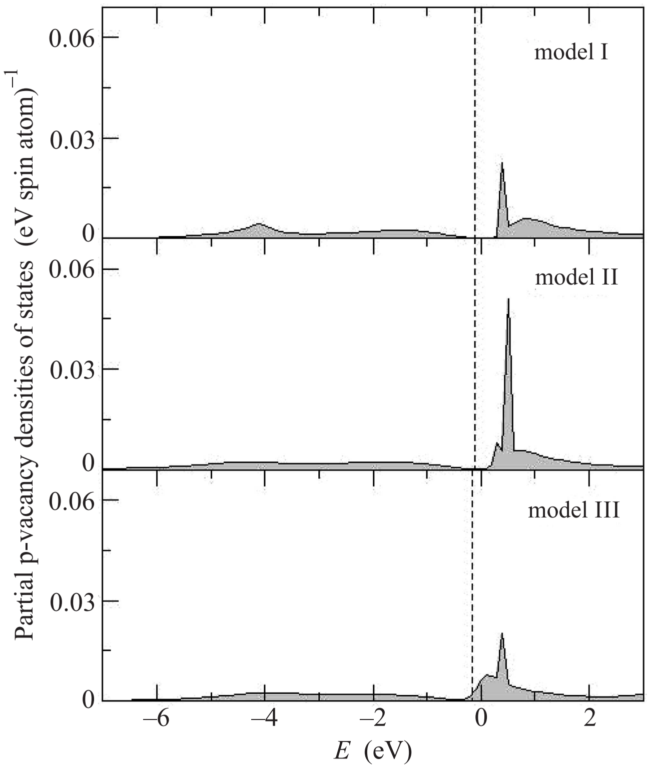

Рис. 3. Плотность вакансионных состояний p-симметрии для моделей I, II и III высокотемпературного кубического феррита $SrFeO_{2.5}$, полученная в приближении когерентного потенциала. Уровень Ферми показан вертикальными штриховыми линиями

ставила 5.0 ($d^{\text{spin up}} = 4.1$, $d^{\text{spin down}} = 0.9$), что соответствует высокоспиновому состоянию ионов железа, установленному в эксперименте [23].

Для всех рассмотренных моделей высокотемпературной кубической фазы $SrFeO_{2.5}$ ниже уровня Ферми наблюдается широкая подполоса, сформированная $3d$-состояниями железа с добавками $2p$-состояний кислорода и $2s$-состояний кислородных вакансий (рис. 1–3), перекрывающаяся с валентной подполосой гибридных $2p$O–$3d$Fe-состояний. Выше уровня Ферми полоса $3d$-состояний железа слабее, чем в случае стехиометрического феррита $SrFeO_3$ (рис. 1), расщепляется на две подполосы. Причина этого заключается в уменьшении средней кислородной координации ионов железа и появлении вклада s- и p-состояний кислородных вакансий. Для моделей I и II высокотемпературного $SrFeO_{2.5}$ установлен электронный спектр полупроводника. Для модели III получен спектр металла. Из анализа плотности вакансионных состояний (рис. 2 и 3) следует, что вклад в полную электронную плотность вакансионных состояний s-симметрии больше, чем состояний p-симметрии. Максимум пика s-состояний приходится на зону проводимости (вблизи значения энергии 3.5 эВ). Небольшой вклад s-состояний кислородных вакансий ниже уровня Ферми исчезает при значениях энергии менее -6.7 и -4.3 эВ в моделях I и II соответственно. Вклады вакансионных s-состояний в моделях I, II и III в целом похожи по форме и числу подполос. Однако имеются и различия. Так, в моделях II и III наблюдается уменьшение по сравнению с моделью I ширины валентной подполосы вакансионных состояний. Кроме того, в модели III можно видеть смещение электронной плотности в низкоэнергетическую часть электронного спектра. Это приводит к закрытию щели в плотности состояний. Следовательно, в кубическом феррите $SrFeO_{2.5}$, описываемом моделью III, можно ожидать наличия проводимости металлического типа, что противоречит экспериментальным данным. Таким образом, "слабое" разупорядочение кислородной подрешетки, т.е. наличие в структуре слоев железокислородных октаэдров, в модели III приводит к неправильному описанию высокотемпературной кубической фазы $SrFeO_{2.5}$. С другой стороны, в моделях I и II сохраняется запрещенная щель с расположенным в ней уровнем Ферми, что согласуется с экспериментально наблюдаемым полупроводниковым температурно-активируемым типом электронной проводимости в высокотемпературной фазе [1].

Рассчитанная в CPA-приближении величина магнитного момента на ионах железа (3.70–$3.78\,\mu_{\rm B}$) в высокотемпературной кубической фазе $SrFeO_{2.5}$ практически не зависит от модели распределения кислородных вакансий и оказывается близкой к значениям, определенным ранее экспериментально (4.0 и $3.7\,\mu_{\rm B}$ [24], $3.9\,\mu_{\rm B}$ [8]) и рассчитанным другими методами (4.0, 3.9, $3.8\,\mu_{\rm B}$ [9]). Уменьшение спинового магнитного момента до $3.8\,\mu_{\rm B}$ в сравнении с величиной $5\,\mu_{\rm B}$, характерной для ионных соединений железа, согласуется с ранее развитыми представлениями [25] о частичном переходе электронной плотности с $2p$-орбиталей атомов кислорода на $3d$-орбитали атомов железа в результате сильной $O2p$–$Fe3d$ гибридизации. Значения полной заселенности d-орбиталей ионов железа в трех моделях $SrFeO_{2.5}$ близки и составляют 5.35 ($d^{\rm spin\ up} = 4.6$, $d^{\rm spin\ down} = 0.79$). Таким образом, ионы железа в $SrFeO_{2.5}$ находятся в высокоспиновой конфигурации, что соответствует экспериментальным данным [26].

Итак, в настоящей работе впервые выполнены расчеты электронной структуры высокотемпературной кубической фазы $SrFeO_{2.5}$ в приближении когерентного потенциала. Рассмотрено три возможных варианта распределения кислородных вакансий по доступным позициям. Установлено, что наличие энергетической щели в электронном спектре высокотемпературной кубической фазы $SrFeO_{2.5}$ можно объяснить понижением кислородного координационного окружения ионов железа, вызванным полным (модель I) и/или частичным (модель II) разупорядочением вакансий по кислородной подрешетке феррита.

Работа выполнена в рамках проекта РНФ # 14-12-00473. При проведении расчетов был использован суперкомпьютер "Уран" ИММ УрО РАН.

---

1. V. L. Kozhevnikov, I. A. Leonidov, M. V. Patrakeev, E. B. Mitberg, and K. R. Poeppelmeier, Sol. State Chem. **158**, 320 (2000).
2. M. V. Patrakeev, I. A. Leonidov, V. L. Kozhevnikov, and V. V. Kharton, Sol. State Sci. **6**, 907 (2004).
3. M. V. Patrakeev, A. A. Markov, E. V. Shalaeva, A. P. Tyutyunnik, E. V. Tsipis, J. C. Waerenborgh, V. V. Kharton, I. A. Leonidov, and V. L. Kozhevnikov, Sol. State Ionics **244**, 17 (2013).
4. B. C. Greaves, A. J. Jacobson, B. C. Tofield, and B. E. Fender, Acta Cryst. B **31**, 641 (1975).
5. Y. Takeda, K. Kanno, T. Takado, O. Yamamoto, M. Takano, N. Nakayama, and Y. Bando, Sol. State Chem. **63**, 237 (1986).
6. J.-C. Grenier, N. Ea, M. Pouchard, and P. Hagenmuller, Sol. State Chem. **58**, 243 (1985).
7. M. Takano, T. Okita, N. Nakayama, Y. Bando, Y. Takeda, O. Yamamoto, and J. B. Goodenouch, Sol. State Chem. **73**, 140 (1988).
8. M. Schmidt and S. J. Campbell, Sol. State Chem. **156**, 292 (2001).
9. V. M. Zainullina, M. A. Korotin, I. A. Leonidov, and V. L. Kozhevnikov, European. Phys. J. B, submitted for publication.
10. J. E. Auskett, A. J. Studer, E. Pellegrini, J. Ollivier, M. R. Johnson, H. Schober, W. Miller, and Ch. D. Ling, Chem. Mat. **25**, 3080 (2013).
11. W. Metzner and D. Vollhardt, Phys. Rev. Lett. **62**, 324 (1989).
12. М. А. Коротин, Н. А. Скориков, В. М. Зайнуллина, Э. З. Курмаев, А. В. Лукоянов, В. И. Анисимов, Письма в ЖЭТФ **94** 884 (2011).
13. O. K. Andersen, Z. Pawlowska, and O. Jepsen, Phys. Rev. B **34**, 5253 (1986).
14. М. А. Коротин, Н. А. Скориков, С. Л. Скорняков, А. О. Шориков, В. И. Анисимов, Письма в ЖЭТФ **100**, 929 (2014).
15. M. A. Korotin, Z. V. Pchelkina, N. A. Skorikov, E. Z. Kurmaev, and V. I. Anisimov, J. Phys.: Cond. Mat. **26**, 115501 (2014).
16. A. I. Lichtenstein, M. I. Katsnelson, and G. Kotliar, Phys. Rev. Lett. **87**, 067205 (2001).
17. T. Miyake, K. Nakamura, R. Arita, and M. Imada, J. Phys. Soc. Japan **79**, 044705 (2010).
18. V. I. Anisimov, Dm. M. Korotin, S. V. Streltsov, A. V. Kozhevnikov, J. Kunes, A. O. Shorikov, and M. A. Korotin, Письма в ЖЭТФ **88**, 844 (2008).
19. V. I. Anisimov, D. E. Kondakov, A. V. Kozhevnikov, I. A. Nekrasov, Z. V. Pchelkina, J. W. Allen, S.-K. Mo, H.-D. Kim, P. Metcalf, S. Suga, A. Sekiyama, G. Keller, I. Leonov, X. Ren, and D. Vollhardt, Phys. Rev. B **71**, 125119 (2005).
20. H. J. Vidberg and J. W. Seren, J. Low. Temp. Phys. **29**, 179 (1977).
21. J. B. MacChesney, R. C. Sherwood, and J. F. Potter, Chem. Phys. **43**, 1907 (1965).
22. T. Takeda, S. Komura, and N. Watanabe, in: *Ferrites*, ed. by H. Watanabe, S. Iida, and M. Sugimoto, Center for Academic Publication, Tokyo (1981), p. 385.
23. M. Takano, J. Kawachi, N. Nakanishi, and Y. Takeda, Sol. State Chem. **39**, 75 (1981).
24. J. P. Hodges, S. Short, J. D. Jorgensen, X. Xiong, B. Dabrowski, S. M. Mini, and C. W. Kimball, Sol. State Chem. **151**, 190 (2000).
25. J. Zaanen, G. A. Sawatzky, and J. W. Allen, Phys. Rev. Lett. **55**, 418 (1985).
26. P. K. Gallagher, J. B. MacChesney, and D. N. E. Buchanan, Chem. Phys. **41**, 2429 (1964).