Письма в ЖЭТФ, том 122, вып. 5, с. 290 – 298

Электронные и магнитные свойства сильно нестехиометрических твердых растворов $Sr_{1-x}La_{x-y}Fe_{1-z}Co_zO_{3-\delta}$ для электрода псевдоконденсатора[1)]

В. М. Зайнуллина[+*2)], М. А. Коротин[*], Е. В. Владимирова[+], А. П. Тютюнник[+], А. Д. Коряков[+], Д. И. Переверзев[+]

[+]Институт химии твердого тела Уральского отделения РАН, 620077 Екатеринбург, Россия

[*]Институт физики металлов имени М. Н. Михеева Уральского отделения РАН, 620108 Екатеринбург, Россия

Поступила в редакцию 7 июля 2025 г.
После переработки 24 июля 2025 г.
Принята к публикации 27 июля 2025 г.

Методом когерентного потенциала с учетом корреляций на локализованных Fe-t_{2g} и Co-t_{2g} орбиталях изучены концентрационные зависимости электронных и магнитных свойств кубических твердых растворов $Sr_{1-x}La_xFeO_{3-\delta}$, $Sr_{1-x}La_{x-y}FeO_{3-\delta}$ и $Sr_{1-x}La_xFe_{1-z}Co_zO_{3-\delta}$ в пределах области гомогенности, $0.05 \le \delta \le 0.35$, $x = 0.5$, $y = 0.03$, 0.05, $z = 0.05 \div 0.15$. При использовании данных рентгеновской дифракции и термогравиметрии для синтезированных нанопорошков $Sr_{0.5}La_{0.5}FeO_{3-\delta}$ воспроизведены экспериментальные электронные спектры и величины магнитных моментов. Легирование феррита стронция $SrFeO_{3-\delta}$ лантаном по подрешетке стронция существенно расширяет область кислородной нестехиометрии δ, определяющей накапливаемый заряд, Q. Введение кобальта в подрешетку железа и катионных вакансий в подрешетку стронция эффективно повышает электронную проводимость, оптимизирует энергетический интервал окисления/восстановления, Δ_{th}, увеличивает число редокс переходов в нем. Показано, что твердый раствор $Sr_{0.5}La_{0.5}Fe_{0.85}Co_{0.15}O_{2.95\div2.65}$, имеющий металлический/полуметаллический тип электронного спектра с максимальным числом редокс переходов: Fe^{4+}/Fe^{3+}, Co^{4+}/Co^{3+}, Co^{3+}/Co^{2+} и Co^{2+}/Co^{1+} в интервале $\Delta_{\mathrm{th}} \sim 0.65$ эВ, представляет интерес для создания электродного материала псевдоконденсатора.

DOI: 10.31857/S0370274X25090077, EDN: GGSUTN

Введение. Сложные оксиды переходных металлов (ПМ) с переменным составом по кислороду, в частности $ABO_{3-\delta}$, B = Fe, Mn и Co, представляют значительный интерес в разработке электродного материала для устройств хранения энергии, включая оксидные псевдоконденсаторы (ПК) [1–3]. Электрический заряд в ПК накапливается, в основном, за счет фарадеевской псевдоемкости (C_f), связанной с изменением валентности ПМ при изменении содержания кислорода. Так, перовскитоподобные твердые растворы $La_{1-x}Sr_xFeO_{3-\delta}$ со смешанным, кислородионным и электронным, типом проводимости являются основой недорогих высокоэффективных электрохимических устройств [4, 5]. Параметр кислородной нестехиометрии δ в высокотемпературных твердых растворах $La_{1-x}Sr_xFeO_{3-\delta}$, где $0 \le x \le 1$, в основном определяется содержанием акцепторов, $\delta = x/2$ [4]. При этом ферриты $La_{1-x}Sr_xFeO_{3-x/2}$ имеют полупроводниковый характер проводимости с максимальной величиной при $x = 0.5$ [6]. Нелинейное изменение электропроводности в высокотемпературном твердом растворе $La_{1-x}Sr_xFeO_{3-x/2}$ объясняют появлением “вакансионных” состояний и уменьшением расщепления Fe3d полосы в окрестности уровня Ферми, что приводит к минимуму энергетической щели для $La_{0.5}Sr_{0.5}FeO_{2.75}$ [7]. Недавно для фазы $SrFe_{0.8}Co_{0.2}O_{3-\delta}$ обнаружена существенная величина удельной псевдоемкости 433 Ф/г в водном растворе 1 М KOH [8] с числом циклов заряда/разряда ~ 2500. В то время как для феррита $LaFeO_3$ установлена удельная псевдоемкость 314 Ф/г [9] в 2 М KOH и хорошая циклическая стабильность (около 5000 циклов заряда/разряда).

Кубический феррит стронция $SrFeO_3$ имеет проводимость металлического типа и является неколлинеарным антиферромагнетиком ($T_N = 130$ K). С уменьшением содержания кислорода в $SrFeO_{3-\delta}$ наблюдается переход из неупорядоченной кубической структуры в упорядоченные тетрагональную ($\delta = 0.125$) и орторомбическую ($\delta = 0.25$) струк-

[1)]См. дополнительный материал к данной статье на сайте нашего журнала www.jetpletters.ru

[2)]e-mail: veronika@ihim.uran.ru; v.zajnullina@yandex.ru

туры [10]. При этом электропроводность $SrFeO_{3-\delta}$, где $\delta = 0.15$, 0.19, понижается на два–три порядка [11]. Орторомбическая фаза $LaFeO_{3-\delta}$ характеризуется узкой областью гомогенности $\delta \sim 0.02$ и является антиферромагнитным (АФМ) полупроводником ($T_N = 740\,\mathrm{K}$) с величиной энергетической щели около 2.1 эВ [12]. Из температурных зависимостей электропроводности для твердого раствора $SrCo_{1-x}Fe_xO_{3-\delta}$ [13] следует, что введение кобальта в подрешетку железа способствует повышению электропроводности феррита.

В настоящей работе в качестве исходной матрицы для электрода ПК мы рассмотрели кубический феррит стронция $SrFeO_{3-\delta}$ ($\delta \sim 0.12$). В катионные и анионную подрешетки $SrFeO_{3-\delta}$ вводились атомы лантана, кобальта и вакансии с целью повышения псевдоемкости, $C_f = Q/\Delta$, и циклической стабильности. Частичное замещение стронция лантаном позволило расширить область гомогенности, $0 \le \delta \le 0.35$ и, как следствие, увеличить накапливаемый заряд, Q. С помощью введения вакансий в подрешетку лантана и атомов кобальта в подрешетку железа удалось установить оптимальные энергетические интервалы окисления/восстановления, Δ_{th}, увеличить число редокс переходов в них и повысить электронную проводимость исходного феррита. Экспериментальная часть включала синтез нанопорошков твердого раствора $Sr_{0.5}La_{0.5}FeO_{3-\delta}$ и их аттестацию методами рентгеновской порошковой дифракции и термогравиметрического анализа. Экспериментально установленные параметры кристаллической структуры и кислородной нестехиометрии были использованы в расчетах электронных и магнитных свойств сложных ферритов $Sr_{1-x}La_{x-y}Fe_{1-z}Co_zO_{3-\delta}$.

Изучение электронного спектра и магнитных свойств перовскитоподобных твердых растворов $A_{1-x-y}A'_xB_{1-z}B'_zO_{3-\delta}$, где A, A$'$ = La, Sr; B, B$'$ = Fe, Mn и Co, современными методами расчета электронной структуры – достаточно нетривиальная задача. Корректное описание физических свойств таких сложных твердофазных систем ПМ предполагает учет одновременно нескольких эффектов, таких как разупорядочение примесей (вакансий), кулоновские корреляции на атомах ПМ и разную степень локализации t_{2g} и e_g состояний ПМ. Традиционные методы расчета электронной структуры, основанные на теории функционала электронной плотности (ТФЭП), успешно используются в расчетах электронно-энергетических свойств бездефектных твердофазных соединений. Моделирование физических свойств твердых растворов ПМ в рамках методов ТФЭП предполагает использование приближения сверхъячейки. Однако расчеты электронной структуры твердых растворов перовскитов $A_{1-x-y}A'_xB_{1-z}B'_zO_{3-\delta}$ в приближении сверхъячейки с учетом кулоновских корреляций на атомах ПМ практически невозможны. В литературе имеются единичные примеры расчетов твердых растворов типа $AB_{1-z}B'_zO_{3-\delta}$ [14]. Другой подход – это метод когерентного потенциала (КП), который учитывает одновременно эффекты разупорядочения вызванные примесью(ями)/вакансией(ями) и кулоновские электрон-электронные корреляции на t_{2g} – оболочке атомов ПМ в рамках единой расчетной схемы [15–17].

В настоящей работе методом КП выполнены расчеты электронных спектров и спиновых магнитных моментов кубических твердых растворов $Sr_{1-x}La_xFeO_{3-\delta}$, $Sr_{1-x}La_{x-y}FeO_{3-\delta}$ и $Sr_{1-x}La_xFe_{1-z}Co_zO_{3-\delta}$ в пределах области гомогенности, $0.05 \le \delta \le 0.35$, $x = 0.5$ и $y = 0.03$, 0.05, $z = 0.05 \div 0.15$. Изучены концентрационные зависимости электронных характеристик, таких как положение примесных Co полос t_{2g} и e_g симметрии относительно уровня Ферми, E_F; полная плотность состояний на уровне Ферми, $n(E_F)$; энергетический интервал между положением E_F окисленной и восстановленной фаз, Δ_{th}. Выполнены расчеты полного и локального магнитных моментов, μ_{tot}, $\mu(3d\text{-Fe})$ и $\mu(3d\text{-Co})$; заселенности d орбиталей, $n_d(\mathrm{Fe})$ и $n_d(\mathrm{Co})$; спинового состояния ионов Co и Fe. Показано, что твердый раствор $Sr_{0.5}La_{0.5}Fe_{0.85}Co_{0.15}O_{2.95\div 2.65}$, характеризующийся металлическим/полуметаллическим типом электронного спектра с максимальным числом редокс пар Fe^{4+}/Fe^{3+}, Co^{4+}/Co^{3+}, Co^{3+}/Co^{2+} и Co^{2+}/Co^{1+} в интервале окисления/восстановления $\Delta_{\mathrm{th}} \sim 0.65$ эВ, имеет характеристики, оптимальные для электродного материала ПК.

В самосогласованных расчетах методом КП были использованы исходные данные, такие как гамильтониан беспримесной системы $H_0(k)$, потенциальные параметры $\Delta V(s)$, $\Delta V(p)$ и $\Delta V(d)$, описывающие влияние одиночного "примесного" атома на состояния "собственного" атома, и параметры кулоновского взаимодействия $U(\text{Fe-}t_{2g})$ и $U(\text{Co-}t_{2g})$, учитывающие локальные электрон-электронные взаимодействия на t_{2g} состояниях атомов Fe и Co.

Гамильтониан беспримесной системы $H_0(k)$ был получен проектированием самосогласованного гамильтониана на линеаризованных "маффин-тин" орбиталях (lmto-орбиталях), ранее вычисленный с использованием tb-lmto-asa метода [18], на соответствующие Ванье-орбитали [19] для расчетной ячейки состава $La_2Fe_2O_6$ с учетом АФМ упорядочения ионов железа G-типа, установленного в эксперименте [20]. При построении расчетной ячейки использовали примитивную кубическую ячейку с экспериментальным параметром a_c = 3.911 Å для синтезированного твердого раствора $Sr_{0.5}La_{0.5}FeO_{2.65}$ (см. дополнительные материалы).

Величины $\Delta V(s)$, $\Delta V(d)$ и $\delta V(d)$ (табл. 1) определялись как разность центров s, p и d зон одного атома примеси (вакансии) и наиболее удаленного от примеси собственного атома железа (кислорода, лантана), вычисленную из самосогласованного lmto гамильтониана сверхъячеек $La_8Fe_8O_{23}$, $La_7Sr_1Fe_8O_{24}$ и $La_8Fe_7Co_1O_{24}$ с использованием процедуры проектирования на соответствующие функции Ванье [19]. Для примеси Co был принят ферромагнитный дальний порядок, в соответствии с экспериментом [21]. В lmto расчетах использовали валентные $6s$, $6p$, $5d$ орбитали La; $5s$, $5p$, $4d$ орбитали Sr; $4s$, $4p$, $3d$ орбитали Fe, и Co; $1s$, $2p$, $3d$ орбитали пустых сфер в позиции La; $1s$, $2p$ орбитали пустых сфер в позиции кислорода и $1s$ орбитали пустых сфер в междоузельных позициях перовскита $LaFeO_3$. Радиусы "маффин-тин" сфер для La (Sr, вакансии), Fe (Co), O (вакансии) и междоузельных пустых сфер выбирали равными 3.27, 2.12, 2.22 и 0.66–1.11 а.е.

Самосогласованный учет электронных корреляций, впервые предложенный в работе [22], проводился в рамках метода КП для функционала GGA + U. Оптимизированные параметры локального кулоновского взаимодействия, $U(\text{Fe-}t_{2g})$ = 3.2 эВ и $U(\text{Co-}t_{2g})$ = 1.2 эВ, только для узких (локализованных) t_{2g} состояний Fe и Co были заимствованы из работы [23]. Вычисленные параметры обменного взаимодействия, $J(\text{Fe}) = 0.65$ эВ и $J(\text{Co}) = 0.32$ эВ, взяты из [23].

В соответствии с данными порошковой рентгеновской дифракции твердый раствор $Sr_{0.5}La_{0.5}FeO_{2.65}$, предварительно восстановленный в атмосфере 5 % H_2 + 95 % Ar при 500 °C в течении 60 мин, кристаллизуется в пространственную группу симметрии Pm-$3m$ (см. дополнительные материалы). Изменение содержания кислорода в интервале, $2.65 \leq 3-\delta \leq 3.0$, в сложном феррите $Sr_{0.5}La_{0.5}FeO_3$, предварительно окисленном в атмосфере O_2, установлено методом термогравиметрического анализа в восстановительной атмосфере 5 % H_2 + 95 % Ar в интервале температур от 25 до 650 °C. Синтез исходного порошка феррита $Sr_{0.5}La_{0.5}FeO_{3-\delta}$ с размером частиц около 30 нм проведен методом спрей-пиролиза при температуре около 900 °C.

Нестехиометические твердые растворы $Sr_{0.5}La_{0.5-y}FeO_{3-\delta}$. Расчеты методом КП показали, что характер электронных спектров нестехиометрических АФМ ферритов $Sr_{0.5}La_{0.5}FeO_{3-\delta}$, где δ = 0.05, 0.15, 0.25, 0.35 и 0.45, зависит от содержания кислорода (рис. 1, для одной проекции спина). Металлический тип спектра вычислен для составов $Sr_{0.5}La_{0.5}FeO_{2.95}$, $Sr_{0.5}La_{0.5}FeO_{2.85}$, $Sr_{0.5}La_{0.5}FeO_{2.65}$ и $Sr_{0.5}La_{0.5}FeO_{2.55}$ (рис. 1a, b, d и e), полупроводни-

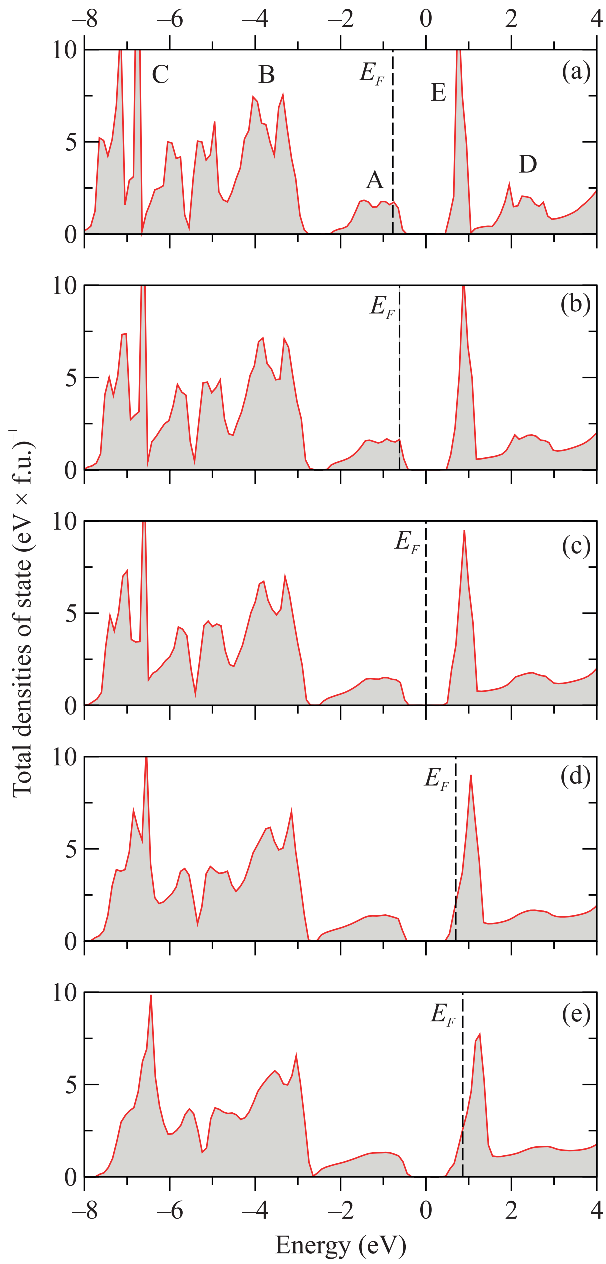

Рис. 1. (Цветной онлайн) Полные плотности состояний (серая заливка) нестехиометрического АФМ твердого раствора $Sr_{0.5}La_{0.5}FeO_{3-\delta}$ при δ = 0.05 (a), 0.15 (b), 0.25 (c), 0.35 (d) и 0.45 (e), вычисленные в приближении когерентного потенциала. Уровень Ферми показан вертикальными штриховыми линиями и отмечен как E_F

Таблица 1. Вычисленные потенциальные параметры ΔV в примесных/вакансионных и собственных узлах (эВ). Спин-поляризованный GGA расчет

Атомный дефект	Атом La в позиции Sr	Вакансия в позиции Sr	Атом Co в позиции Fe	Вакансия в узле кислорода
$\Delta V\uparrow(s)$, эВ	0.9704	0.4913	−1.4706	27.5243
$\Delta V\downarrow(s)$	0.9704	0.4913	−0.6619	27.5243
$\Delta V\uparrow(p)$, эВ	−2.5726	−5.3468	−1.4384	28.1124
$\Delta V\uparrow(p)$	−2.5726	−5.3468	−0.5495	28.1124
$\Delta V\uparrow(d)$, эВ	2.7239	26.1324	−0.8119	
$\Delta V\downarrow(d)$	2.7239	26.1324	0.7088	

ковое состояние реализуется для $Sr_{0.5}La_{0.5}FeO_{2.75}$ (рис. 1c) в соответствии с экспериментами [6, 20]. С увеличением концентрации вакансий форма электронных спектров рассматриваемых составов изменяется незначительно. Наблюдается смещение положения E_F в область высоких энергий. Как видно из рис. 1, в окрестности уровня Ферми в электронных спектрах $Sr_{0.5}La_{0.5}FeO_{3-\delta}$ присутствует две полосы. Широкая полоса в интервале значений энергий от −8.0 до −0.4 эВ сформирована $2p$ состояниями атомов кислорода и $3d$ состояниями ионов железа. Выше по энергетической шкале располагается полоса $Fe3d^{\downarrow}$ состояний, которая расщепляется на E полосу $t_{2g}^{\downarrow}$ симметрии и D полосу $e_g^{\downarrow}$ типа. Три основных пика (A, B и C) с разным вкладом от $t_{2g}^{\uparrow}$ и $e_g^{\uparrow}$ состояний ионов железа в электронном спектре $Sr_{0.5}La_{0.5}FeO_{2.95}$ (рис. 1a) хорошо совмещаются с максимумами рентгеновского спектра фотоэмиссии $La_{0.6}Sr_{0.4}FeO_3$ [12]. Энергетический интервал 1.3 эВ между зонами E и D в $Sr_{0.5}La_{0.5}FeO_{2.95}$ практически совпадает с экспериментальным значением 1.25 эВ для $La_{0.6}Sr_{0.4}FeO_3$ [12]. С ростом δ наблюдается сужение широкой валентной полосы в соответствии с уменьшением гибридизации $O2p$–$Fe3d$ состояний. Полосы A и E уширяются в результате появления состояний кислородных вакансий s и p симметрии в окрестности уровня Ферми.

Полупроводниковый характер вычисленного электронного спектра $Sr_{0.5}La_{0.5}FeO_{2.75}$ (рис. 1c) хорошо согласуется с экспериментальными данными [6, 24]. Расчетная величина энергетической щели в $Sr_{0.5}La_{0.5}FeO_{2.75}$ около 0.7 эВ несколько меньше экспериментального значения ~ 1.2 эВ, установленного из оптических данных при комнатной температуре [24]. В $Sr_{0.5}La_{0.5}FeO_{2.75}$ при $\delta = x/2$ концентрация дополнительных (акцепторных) дырок $c_h = 0.5$, компенсирующих появление акцепторной примеси Sr, равна концентрации дополнительных (донорных) электронов $c_e = 2 \times 0.25 = 0.5$, компенсирующих образование кислородных вакансий, и все ионы железа имеют формальную степень окисления 3+. Образование одной кислородной вакансии приводит к появлению двух дополнительных электронов, поскольку ион кислорода O^{2-} замещается вакансией с нулевым зарядом.

С уменьшением концентрации кислородных вакансий до $\delta = 0.15$, 0.05 наблюдается смещение положения E_F из энергетической щели полупроводника $Sr_{0.5}La_{0.5}FeO_{2.75}$ (рис. 1c) в $e_g^{\uparrow}$ полосу Fe "окисленных" ферритов $Sr_{0.5}La_{0.5}FeO_{2.85}$ (рис. 1b) и $Sr_{0.5}La_{0.5}FeO_{2.95}$ (рис. 1a), что согласуется с экспериментально наблюдаемым металлическим типом проводимости в этих составах [6, 20]. При этом, акцепторные дырки частично компенсируются донорными электронами: $c_h = 0.5$, $c_e = 2 \times 0.15 = 0.3$ при $\delta = 0.15$ и $c_h = 0.5$, $c_e = 2 \times 0.05 = 0.1$ при $\delta = 0.05$. Нескомпенсированые дырки располагаются на ионах железа Fe^{4+}, и отношение концентраций $Fe^{3+} : Fe^{4+}$ уменьшается от 100 % : 0 % при $\delta = 0.25$ до 80 % : 20 % при $\delta = 0.15$ и до 60 % : 40 % при $\delta = 0.05$, в соответствии с экспериментами [6, 20].

Увеличение кислородной нестехиометрии до $\delta = 0.35$, 0.45 приводит к смещению положения E_F в область высоких энергий и заполнению ранее пустой Fe $t_{2g}^{\downarrow}$ полосы в электронных спектрах "восстановленных" ферритов $Sr_{0.5}La_{0.5}FeO_{2.65}$ (рис. 1d) и $Sr_{0.5}La_{0.5}FeO_{2.55}$ (рис. 1e) в соответствии с металлическим типом проводимости данных фаз [6, 20]. В этих случаях, нескомпенсированные дырками донорные электроны переходят на ионы железа Fe^{2+}, и отношение концентраций ионов $Fe^{3+} : Fe^{2+}$ составляет 80 % : 20 % ($c_e = 2 \times 0.35 = 0.7$, $c_h = 0.5$) при $\delta = 0.35$ и 60 % : 40 % ($c_e = 2 \times 0.45 = 0.9$, $c_h = 0.5$) при $\delta = 0.45$.

Рассчитанный магнитный момент на ионах железа $3.97\,\mu_B$ в $Sr_{0.5}La_{0.5}FeO_{2.75}$ близок к экспериментальному значению $\mu_{\rm exp} = 3.8\,\mu_B$ в $La_{0.5}Sr_{0.4}FeO_{2.8}$ [20]. Вычисленная n_d(Fe) составляет 5.58 e ($n_d^{\uparrow} = 4.77$, $n_d^{\downarrow} = 0.80$), что соответствует высокоспиновому состоянию ионов железа Fe^{3+} [20]. Заметно меньшая величина $\mu_{\rm exp} = 3.8\,\mu_B$ для ионов Fe^{3+} по сравнению с чисто ионным значением, $5\,\mu_B$, связана с сильной $2p$O–$3d$Fe гибридизацией и частичным переходом электронов с O$2p$ орбиталей на Fe$3d$ орбитали, что типично для ферритов. Вычисленные значения $\mu(3d\mathrm{Fe}) = 3.81\,\mu_B$ и $n_d = 5.43\,e$ ($n_d^{\uparrow} = 4.62$, $n_d^{\downarrow} = 0.81$) в "окисленном" феррите $Sr_{0.5}La_{0.5}FeO_{2.95}$ уменьшаются в соответствии с появлением ионов Fe^{4+}. В "восстановленном" феррите $Sr_{0.5}La_{0.5}FeO_{2.55}$ $\mu(3d\mathrm{Fe})$ понижается до $3.73\,\mu_B$, а n_d увеличивается и составляет $5.79\,e$ ($n_d^{\uparrow} = 4.76$, $n_d^{\downarrow} = 1.03$) в результате появления ионов Fe^{2+}. Таким образом, с ростом кислородной нестехиометрии в твердом растворе $Sr_{0.5}La_{0.5}FeO_{3-\delta}$ наблюдается тенденция нелинейного повышения $\mu(3d\mathrm{Fe})$ до максимального значения, $3.97\,\mu_B$ при $\delta = 0.25$, с последующим понижением в согласии с экспериментом [20].

Согласно данным выполненного в настоящей работе термогравиметрического анализа, для $Sr_{0.5}La_{0.5}FeO_{3-\delta}$ установлена широкая область гомогенности, $0 \le \delta \le 0.35$. В экспериментально установленной области, $0 \le \delta \le 0.35$, накапливаемый заряд Q, в отсутствии побочных реакций, соответствует $Q \sim 2\delta$, а теоретический интервал окисления/восстановления Δ_{th}, равный разности энергий E_F в электронных спектрах "окисленного" $Sr_{0.5}La_{0.5}FeO_{2.95}$ и "восстановленного" $Sr_{0.5}La_{0.5}FeO_{2.65}$ ферритов, составляет ~ 1.4 эВ (рис. 1a и d). В этом интервале Δ_{th} наблюдаются два редокс перехода Fe^{4+}/Fe^{3+} и Fe^{3+}/Fe^{2+} в соответствии с вычисленными величинами $\mu(3d\mathrm{Fe})$ и $n_d(\mathrm{Fe})$ для фаз $Sr_{0.5}La_{0.5}FeO_{2.95\div2.65}$. При $0.05 \le \delta \le 0.25$ установлен один редокс переход Fe^{4+}/Fe^{3+} в интервале $\Delta_{\mathrm{th}} \sim 0.7$ эВ. Можно предположить, что теоретическая псевдоемкость C_f для $Sr_{0.5}La_{0.5}FeO_{2.95\div2.75}$ примерно в 1.5 раза выше величины C_f для $Sr_{0.5}La_{0.5}FeO_{2.95\div2.65}$ в результате двукратного уменьшения Δ_{th}. Однако электронный спектр $Sr_{0.5}La_{0.5}FeO_{2.75}$ имеет полупроводниковый характер, что может замедлять скорость реакций окисления/восстановления. Один из возможных способов повышения электронной проводимости $Sr_{0.5}La_{0.5}FeO_{2.75}$ – введение в подрешетку лантана вакансий.

Полные плотности состояний АФМ твердых растворов с дефицитом лантана $Sr_{0.5}La_{0.5-y}FeO_{3-\delta}$, где $y = 0.03$, 0.05; $\delta = 0.05$, 0.15, 0.25 и 0.35, представлены на рис. 2, для одной проекции спина. При увеличении концентрации катионных вакансий y в составах $Sr_{0.5}La_{0.5-y}FeO_{2.95}$ и $Sr_{0.5}La_{0.5-y}FeO_{2.65}$ наблюдается смещение положения E_F на $0.06 \div 0.13$ эВ вниз по энергетической шкале с сохранением металлического типа электронного спектра (рис. 2a и c).

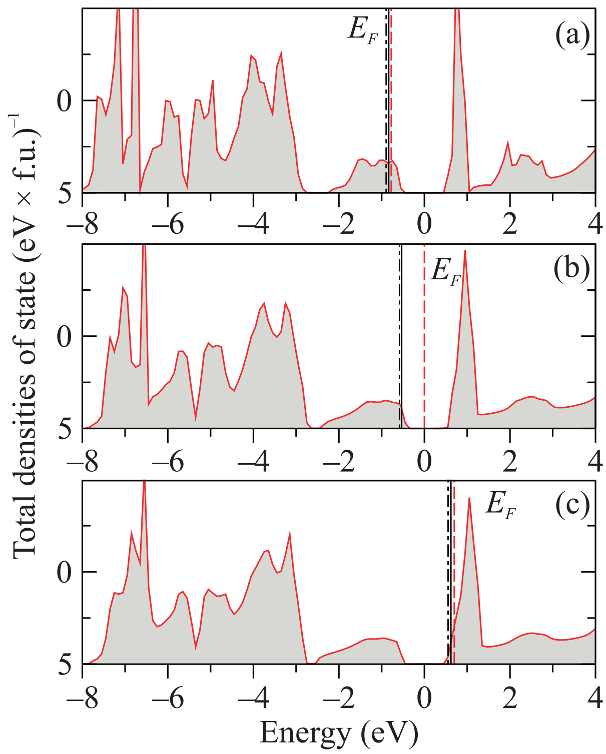

Рис. 2. (Цветной онлайн) Полные плотности состояний (серая заливка) нестехиометрических АФМ твердых растворов $Sr_{0.5}La_{0.5-y}FeO_{3-\delta}$, с дефицитом лантана, при $y = 0.03$ и 0.05 и $\delta = 0.05$ (a), 0.25 (b), 0.35 (c), вычисленные методом КП. Уровень Ферми показан вертикальными штриховыми ($y = 0$), сплошными ($y = 0.03$) и штрих-пунктирными ($y = 0.05$) линиями и отмечен как E_F при $y = 0$

Для состава $Sr_{0.5}La_{0.5-y}FeO_{2.75}$ установлено максимальное смещение положения E_F в область низких энергий с изменением полупроводникового характера спектра на металлический (рис. 2b). Такие изменения положения E_F с ростом y вызваны увеличением концентрации избыточных дырок на ионах железа Fe^{4+} ($c_h = 3 \times 0.03 = 0.09$; $c_h = 3 \times 0.05 = 0.15$), поскольку образование одной вакансии лантана приводит к появлению трех дополнительных дырок. При этом энергетический интервал в $Sr_{0.5}La_{0.5-y}FeO_{2.95\div2.65}$ составил $\Delta_{\mathrm{th}} \sim 1.2$ эВ (рис. 2a и c) и значительно уменьшился в $Sr_{0.5}La_{0.5-y}FeO_{2.95\div2.75}$ до $\Delta_{\mathrm{th}} \sim 0.2$ эВ (рис. 2a и b).

Следует заметить, что при увеличении y от 0.05 до 0.07, в соответствии с моделью жесткой зоны, положение E_F в электронном спектре $Sr_{0.5}La_{0.5-y}FeO_{2.65}$ будет смещаться в энергетическую щель, а затем – в валентную Fe $e_g^{\uparrow}$ полосу, а интервал Δ_{th} уменьшаться до оптимального ~ 0.5 эВ. Тогда теоретическая C_f для $Sr_{0.5}La_{0.5-y}FeO_{2.95\div2.65}$ при $0.05 < y < 0.07$ и

$\Delta_{\rm th} \sim 0.5$ эВ может увеличится почти в 3 раза, в сравнении с C_f для $Sr_{0.5}La_{0.5-y}FeO_{2.95\div2.65}$ при $y = 0, 0.03$, 0.05 и $\Delta_{\rm th} \sim 1.2$ эВ. Кроме того, окисленный $Sr_{0.5}La_{0.5-y}FeO_{2.95}$, восстановленный $Sr_{0.5}La_{0.5-y}FeO_{2.65}$ и промежуточный $Sr_{0.5}La_{0.5-y}FeO_{2.75}$ составы при $0.05 < y < 0.07$ будут иметь металлический характер электронного спектра и, как следствие, более высокие значения электронной проводимости.

Нестехиометрические твердые растворы $\mathbf{Sr_{0.5}La_{0.5}Fe_{1-z}Co_zO_{3-\delta}}$. Наибольшие изменения электронных и магнитных свойств установлены для нестехиометрических твердых растворов $Sr_{0.5}La_{0.5}Fe_{1-z}Co_zO_{3-\delta}$, легированных кобальтом. На рисунке 3 представлены полные плотности состояний ферримагнитных (ФиМ) фаз $Sr_{0.5}La_{0.5}Fe_{1-z}Co_zO_{3-\delta}$ в зависимости от концентрации кислородных вакансий, $\delta = 0.05$, 0.25, 0.35, и содержания кобальта, $z = 0.05$, 0.10, 0.15. На рисунке 4 приводятся парциальные плотности состояний для состава с $z = 0.15$ и $\delta = 0.05$, в которых направления спинов атомов Co(1) и Co(2) совпадают между собой и противоположны направлению спина атома Fe(2). Из рисунков 3 и 4 видно, что все изученные составы имеют металлический или полуметаллический тип спектра. С ростом z ($\delta = 0.05$) вычисленный $\mu_{\rm tot}$ в расчете на две формульные единицы практически линейно увеличивается от 0.197, через 0.388 до 0.573 μ_B.

С повышением концентрации кобальта z при низких концентрациях кислородных вакансий ($\delta = 0.05$) наблюдается формирование, рост и уширение двух новых пиков ниже и выше E_F при энергиях -0.9 и -0.6 эВ, погруженных в Fe $e_g^{\uparrow}$ полосу (рис. 3, красные линии). Пик около энергии -0.9 эВ состоит из $Co(1)t_{2g}^{\uparrow}$ состояний, O2p состояний и Fe $e_g^{\uparrow}$ состояний. Данный пик полностью при $z = 0.05$ (рис. 3a) и частично при $z = 0.10$ (рис. 3b) и 0.15 (рис. 3c) заполнен электронами. Пустой пик при энергии -0.6 эВ образован, в основном, $t_{2g}^{\downarrow}$ состояниями ионов Co(2) и 2p состояниями атомов кислорода. С ростом z наблюдается смещение положения E_F в область низких энергий и увеличение $n(E_F)$, незначительное при $z = 0.05$ и существенное при $z = 0.15$, в соответствии с увеличением вклада Co(1) $t_{2g}^{\uparrow}$ состояний в $n(E_F)$ и в согласии с наблюдаемым в эксперименте повышением электропроводности [13]. Расчетные значения $\mu(3d\text{Co1})$ и $\mu(3d\text{Co2})$ в $Sr_{0.5}La_{0.5}Fe_{0.95}Co_{0.05}O_{2.95}$ равны -0.67 и $+3.89\,\mu_B$. Вычисленные значения n_d(Co1) и n_d(Co2) составили 7.63 e ($n_d^{\uparrow} = 3.49$, $n_d^{\downarrow} = 4.16$) и 5.70 e ($n_d^{\uparrow} = 4.80$, $n_d^{\downarrow} = 0.90$), что соответствует низкоспиновому состоянию ионов $Co(1)^{2+}$ и высокоспиновому состоянию $Co(2)^{4+}$. С ростом z величины $\mu(3d\text{Co})$ и n_d(Co) изменяются незначительно, а соответствующие им спиновые состояния ионов $Co(1)^{2+}$ и $Co(2)^{4+}$ сохраняются.

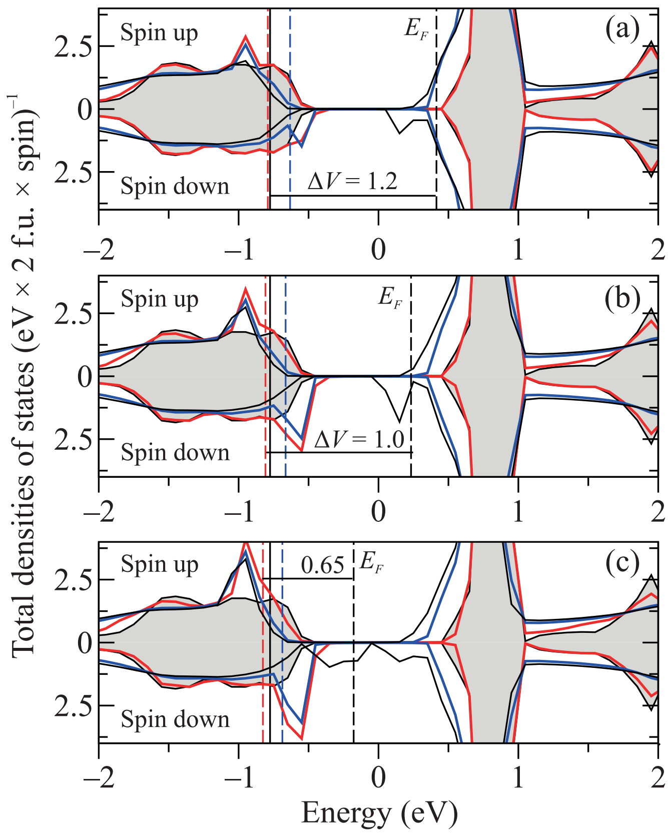

Рис. 3. (Цветной онлайн) Полные плотности состояний (ПС) нестехиометрических ФиМ твердых растворов $Sr_{0.5}La_{0.5}Fe_{1-z}Co_zO_{3-\delta}$, легированных кобальтом, при $z = 0.05$ (a), 0.10 (b), 0.15 (c) и $\delta = 0.05$, 0.25, 0.35, вычисленные в приближении КП. Красными, синими и черными линиями представлены полные ПС при $\delta = 0.05$, $\delta = 0.25$ и $\delta = 0.35$ соответственно. Для сравнения приводятся полные ПС (серая заливка) нелегированного АФМ твердого раствора $Sr_{0.5}La_{0.5}FeO_{2.95}$. Уровень Ферми показан вертикальными штриховыми красными ($\delta = 0.05$), синими ($\delta = 0.25$), черными ($\delta = 0.35$) и сплошными ($z = 0$, $\delta = 0.05$) линиями и отмечен как E_F для составов при $\delta = 0.35$. Горизонтальной линией отмечен интервал ΔV (эВ) между положением E_F окисленного ($\delta = 0.05$) и восстановленного ($\delta = 0.35$) феррита

С увеличением концентрации кислородный вакансий от 0.05 до 0.25 энергетическое положение Co(1) $t_{2g}^{\uparrow}$ и Co(2) $t_{2g}^{\downarrow}$ пиков в электронных спектрах фаз $Sr_{0.5}La_{0.5}Fe_{1-z}Co_zO_{2.75}$ практически не меняется, в то время как величины $n(E_F)$ и $\mu_{\rm tot}$ и интенсивность пиков уменьшаются в соответствии с уменьшением Co3d–O2p и Fe3d–O2p гибридизации

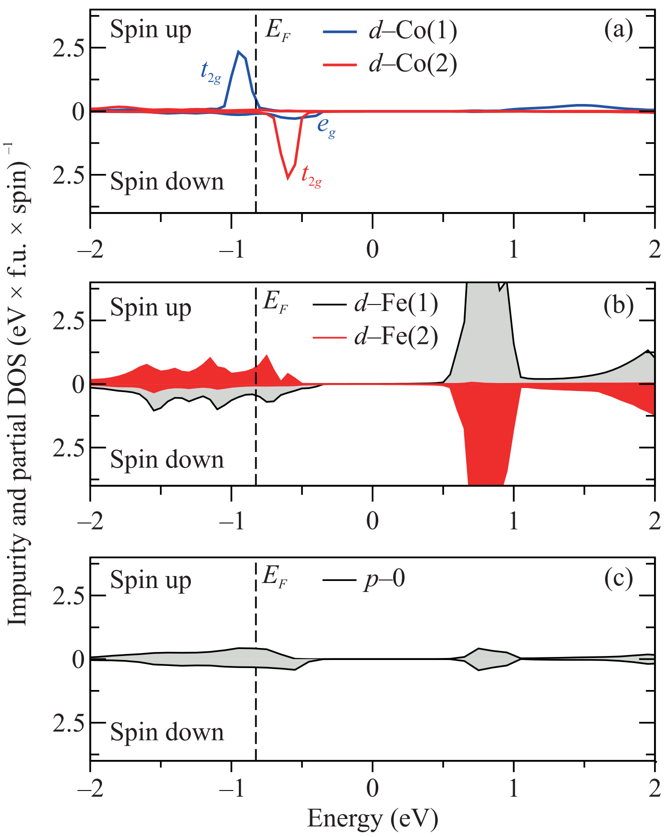

Рис. 4. (Цветной онлайн) Парциальные Co3d (a), Fe3d (b) и O2p (c) плотности состояний ФиМ твердого раствора $Sr_{0.5}La_{0.5}Fe_{0.85}Co_{0.15}O_{2.95}$. Уровень Ферми показан вертикальными штриховыми линиями и отмечен как E_F

(рис. 3, синие линии). Положение E_F смещается в область высоких энергий. С ростом z интервал Δ_{th} в $Sr_{0.5}La_{0.5}Fe_{1-z}Co_zO_{2.95\div2.75}$ уменьшается от 0.16 до 0.14 эВ. В этих узких интервалах Δ_{th} наблюдается три редокс перехода: Fe^{4+}/Fe^{3+}, $Co(2)^{4+}/Co(2)^{3+}$ и $Co(1)^{2+}/Co(1)^{1+}$.

При увеличении дефицита кислорода до $\delta = 0.35$ тенденция понижения интенсивности примесных пиков и уменьшения $n(E_F)$ и μ_{tot} в электронных спектрах сложных ферритов $Sr_{0.5}La_{0.5}Fe_{1-z}Co_zO_{2.65}$ (рис. 3, черные линии) сохраняется. Пик Co(2) $t_{2g}^{\downarrow}$ состояний смещается к потолку зоны проводимости. Одновременно наблюдается смещение положения E_F в область высоких энергии. Для составов $Sr_{0.5}La_{0.5}Fe_{0.95}Co_{0.05}O_{2.65}$ и $Sr_{0.5}La_{0.5}Fe_{0.9}Co_{0.1}O_{2.65}$ получен металлический тип спектра (рис. 3a, b). Для феррита $Sr_{0.5}La_{0.5}Fe_{0.85}Co_{0.15}O_{2.65}$ вычислен спектр полуметалла, в котором на уровне Ферми находятся Co(2) $t_{2g}^{\downarrow}$ состояния со спином вниз, в то время как состояния со спином вверх отсутствуют и наблюдается энергетическая щель $\sim$0.65 эВ между состояниями валентной полосы и зоны проводимости (рис. 3c). Другой особенностью данного состава является оптимальный интервал $\Delta_{\text{th}} \sim 0.65$ эВ. Из рисунка 3 видно, что Δ_{th} уменьшается от 1.2 через 1.04 до 0.65 эВ в ряду твердых растворов

$$Sr_{0.5}La_{0.5}Fe_{0.95}Co_{0.05}O_{2.95\div2.65},$$

$$Sr_{0.5}La_{0.5}Fe_{0.90}Co_{0.10}O_{2.95\div2.65}$$

и

$$Sr_{0.5}La_{0.5}Fe_{0.85}Co_{0.15}O_{2.95\div2.65},$$

что может приводить к почти двукратному увеличению теоретической C_f в этом направлении.

Отметим, что в электронных спектрах $Sr_{0.5}La_{0.5}Fe_{0.95}Co_{0.05}O_{2.65}$ и $Sr_{0.5}La_{0.5}Fe_{0.90}Co_{0.10}O_{2.65}$ (рис. 3a, b) присутствует энергетическая щель в интервале энергий от -0.6 до 0.1 эВ. В соответствии с моделью жесткой зоны, при уменьшении кислородной нестехиометрии от 0.35 до примерно 0.3 E_F будет смещаться в эту щель, что может замедлять скорость окислительно-восстановительных реакций. В то время как составы $Sr_{0.5}La_{0.5}Fe_{0.85}Co_{0.15}O_{2.95\div2.65}$ имеют металлический или полуметаллический характер электронного спектра (рис. 3c) и, следовательно, будут характеризоваться более высокими значениями электронной проводимости, чем ферриты $Sr_{0.5}La_{0.5}Fe_{0.95}Co_{0.05}O_{2.95\div2.65}$ и $Sr_{0.5}La_{0.5}Fe_{0.90}Co_{0.10}O_{2.95\div2.65}$ с меньшей концентрацией кобальта.

Вычисленная величина μ_{tot} в

$$Sr_{0.5}La_{0.5}Fe_{0.85}Co_{0.15}O_{3-\delta}$$

уменьшается от 0.573 до 0.194 μ_B с ростом δ. Расчетные значения спинового магнитного момента на ионах Co(1) и Co(2) в $Sr_{0.5}La_{0.5}Fe_{0.85}Co_{0.15}O_{2.65}$ равны -1.2 и $+2.66\,\mu_B$. Значения заселенности d оболочки составили 8.2 e ($n_d^{\uparrow} = 3.51$, $n_d^{\downarrow} = 4.69$) и 6.94 e ($n_d^{\uparrow} = 4.8$, $n_d^{\downarrow} = 2.14$), что соответствует состоянию ионов $Co(1)^{1+}$ и состоянию ионов $Co(2)^{2+}$.

На основе анализа вычисленных заселенностей d орбиталей Fe и Co и величин локального магнитного момента μ(3d-Fe) и μ(3d-Co) в твердых растворах $Sr_{0.5}La_{0.5}Fe_{1-z}Co_zO_{2.95\div2.65}$ установлено четыре(пять) редокс перехода(ов) типа Fe^{4+}/Fe^{3+} и Fe^{3+}/Fe^{2+} (при $z = 0.05$ и 0.10), $Co(2)^{4+}/Co(2)^{3+}$, $Co(2)^{3+}/Co(2)^{2+}$ и $Co(1)^{2+}/Co(1)^{1+}$. Кроме того, электронный спектр твердого раствора $Sr_{0.5}La_{0.5}Fe_{0.85}Co_{0.15}O_{2.95\div2.65}$ имеет металлический или полуметаллический характер в зависимости от содержания кислорода и оптимальный интервал $\Delta_{\text{th}} \sim 0.65$ эВ. Поэтому, сложный феррит

$Sr_{0.5}La_{0.5}Fe_{0.85}Co_{0.15}O_{2.95 \div 2.65}$ можно рекомендовать в качестве перспективного материала для электрода ПК.

Выводы. Методом КП с учетом кулоновских корреляций на локализованных t_{2g} состояниях Fe и Co установлены закономерности изменения электронных спектров, величин полного и локального магнитных моментов в ряду кубических твердых растворов $Sr_{1-x}La_xFeO_{3-\delta}$, $Sr_{1-x}La_{x-y}FeO_{3-\delta}$ и $Sr_{1-x}La_xFe_{1-z}Co_zO_{3-\delta}$ в экспериментальных пределах изменения концентраций дефектов $0.05 \le \delta \le 0.35$, $x = 0.5$, $y = 0.03$, 0.05 и $z = 0.05 \div 0.15$. Для состава $Sr_{0.5}La_{0.5}FeO_{2.75}$ получен полупроводниковый характер электронного спектра в согласии с экспериментом. Для сильно нестехиометрического феррита $Sr_{0.5}La_{0.5}Fe_{0.85}Co_{0.15}O_{2.65}$ вычислен спектр полуметалла. Для остальных составов установлен металлический тип спектра в соответствии с экспериментальными данными.

Дефицит кислорода, $0.05 \le \delta < 0.25$, в фазах $Sr_{0.5}La_{0.5}FeO_{3-\delta}$ приводит к смещению положения E_F в область высоких энергий, частичному заполнению Fe $e_g^{\uparrow}$ полосы и уменьшению концентрации ионов Fe^{4+}. Электронный спектр состава $Sr_{0.5}La_{0.5}FeO_{2.75}$, с полностью заполненной Fe $e_g^{\uparrow}$ полосой и ионами железа Fe^{3+}, имеет полупроводниковый характер. Дальнейший рост δ сопровождается заполнением электронами ранее пустой Fe $t_{2g}^{\downarrow}$ полосы проводимости, что соответствует появлению ионов Fe^{2+}. Воспроизведена тенденция нелинейного повышения $\mu(3d\text{Fe})$ в $Sr_{1-x}La_xFeO_{3-\delta}$ от $3.81\,\mu_B$ при $\delta = 0.05$ до максимального значения, $3.97\,\mu_B$, при $\delta = 0.25$ с последующим понижением до величины $3.73\,\mu_B$ при $\delta = 0.45$ в соответствии с изменением состояния ионов железа от $(Fe^{4+} + Fe^{3+})$ через Fe^{3+} до $(Fe^{3+} + Fe^{2+})$.

В электронных спектрах твердых растворов $Sr_{0.5}La_{0.5-y}FeO_{3-\delta}$, с дефицитом лантана, установлена тенденция смещения положения E_F в область низких энергий, что приводит к увеличению концентрации ионов Fe^{4+} в соответствии с экспериментальным ростом электропроводности в этих фазах. Показано, что твердый раствор $Sr_{0.5}La_{0.5-y}FeO_{2.95 \div 2.65}$ при $0.05 < y < 0.07$ имеет металлический тип электронного спектра и один Fe^{4+}/Fe^{3+} редокс переход в интервале $\Delta_{\text{th}} \sim 0.5$ эВ и может быть интересен для электродного материала ПК.

Для нестехиометрических твердых растворов $Sr_{1-x}La_xFe_{1-z}Co_zO_{3-\delta}$, легированных кобальтом, обнаружены наибольшие изменения электронного спектра и магнитных свойств, которые связаны с появлением двух новых пиков Co t_{2g} состояний ниже и выше уровня Ферми на фоне широкой Co e_g полосы. Одновременно наблюдается значительное изменение положения E_F при вариации кислородной нестехиометрии в широком диапазоне $0.05 \le \delta \le 0.35$. Для твердого раствора $Sr_{0.5}La_{0.5}Fe_{0.85}Co_{0.15}O_{2.95 \div 2.65}$ установлены металлический/полуметаллический характер электронного спектра и максимальное число редокс переходов с участием ионов железа и кобальта: Fe^{4+}/Fe^{3+}, $Co(2)^{4+}/Co(2)^{3+}$, $Co(2)^{3+}/Co(2)^{2+}$ и $Co(1)^{2+}/Co(1)^{1+}$ в оптимальном энергетическом интервале $\Delta_{\text{th}} \sim 0.65$ эВ. Такой набор свойств позволяет рассматривать данный твердый раствор в качестве перспективного электродного материала для ПК.

Финансирование работы. Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки России для Института химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук (# 124020600004-7 и 124020600007-8) и Института физики металлов имени М. Н. Михеева Уральского отделения Российской академии наук.

Конфликт интересов. Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

1. J. T. Mefford, W. G. Hardin, Sh. Dai, K. P. Johnston, and K. J. Stevenson, Nat. Mater. **13**, 726 (2014).
2. Y. Tang, F. Chiabrera, A. Morata, A. Cavallaro, M. O. Liedke, H. Avireddy, M. Maller, M. Butterling, A. Wagner, and M. Stchakovsky, ACS Appl. Mater. Interfaces **14**, 18486 (2022).
3. Y. Liu, Zh. Wang, J.-P. Marcel Veder, Zh. Xu, Y. Zhong, W. Zhou, M. O. Tade, Sh. Wang, and Z. Shao, Adv. Energy Mater. **8**, 1702604 (2018).
4. V. L. Kozhevnikov, I. A. Leonidov, M. V. Patrakeev, A. A. Markov, and Y. N. Blinovskov, J. Solid State Electrochem. **13**, 391 (2009).
5. B. Pan, H. Miao, F. Liu, M. Wu, and J. Yuan, Int. J. Hydrog. Energy **48**, 11045 (2023).
6. M. V. Patrakeev, I. A. Leonidov, V. L. Kozhevnikov, and K. R. Poeppelmeier, J. Solid State Chem. **178**, 921 (2005).
7. V. M. Zainullina, M. A. Korotin, and V. L. Kozhevnikov, Solid State Comm. **284–286**, 62 (2018).
8. M. Ahangari, J. Mostafaei, A. Sayyah, E. Mahmoudi, E. Asghari, A. Coruh, N. Delibas, and A. Niaei, J. Energy storage **63**, 107034 (2023).
9. Z. Li, W. Zhang, Ch. Yuan, and Y. Su, RSC Adv. **7**, 12931 (2017).
10. В. Д. Седых, О. Г. Рыбченко, Э. В. Суворов, А. И. Иванов, В. И. Кулаков, Физика твердого тела **62**, 1698 (2020).

11. A. Lebon, P. Adler, C. Bernhard, A.V. Boris, A.V. Pimenov, A. Maljuk, C.T. Lin, C. Ulrich, and B. Keimer, Phys. Rev. Lett. **92**, 037202 (2004).
12. H. Wadati, D. Kobayashi, H. Kumigashira, K. Okazaki, T. Mizokawa, A. Fujimori, K. Horiba, M. Oshima, N. Hamada, M. Lippmaa, M. Kawasaki, and H. Koinuma. Phys. Rev. B **71**, 035108 (2005).
13. Zh. Wang, H. Zhao, N. Xu, Y. Shen, W. Ding, X. Lu, and F. Li, J. Phys. Chem. Solids **72**, 50 (2011).
14. T. Jia, E.J. Popczun, J.W. Lekse, and Y. Duan, Phys. Chem. Chem Phys. **22**, 16721 (2020).
15. M. A. Korotin, N. A. Skorikov, and A. O. Anokhin, Phys. B **526**, 14 (2017).
16. W. Metzner and D. Vollhardt, Phys. Rev. Lett. **62**, 324 (1989).
17. В. М. Зайнуллина, М. А. Коротин, В. Л. Кожевников, Письма в ЖЭТФ **118**, 39 (2023).
18. O.K. Andersen and O. Jepsen, Phys. Rev. Lett. **53**, 2571 (1984).
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. X.-D. Zhou, Q. Cai, J. Yang, M. Kim, W.B. Yelon, W.J. James, Y.-W. Shin, B.J. Scarfino, and H.U. Anderson, J. Appl. Phys. **97**, 10C314 (2005).
21. D. Samal and P.S.A. Kumar, J. Phys.: Condens. Matter **23**, 016001 (2011).
22. M.A. Korotin, Z.V. Pchelkina, N.A. Skorikov, E.Z. Kurmaev, and V.I. Anisimov, J. Phys.: Condens. Matter **26**, 115501 (2014).
23. V.M. Zainullina, M.A. Korotin, and V.L. Kozhevnikov, J. Alloy. Compd. **971**, 172660 (2024).
24. M.D. Scafetta, *A thesis*, Drexel University, PA (2015).