

01,05

Структура дефектов, электронная зонная структура и фазовый переход полупроводник–металл в кобальтите $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5.5}$: *ab initio* PAW-подход

© В.П. Жуков¹, Е.В. Чулков^{2,3}

¹ Институт химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург, Россия

² Санкт-Петербургский университет, Санкт-Петербург, Россия

³ Dpto. de Polímeros y Materiales Avanzados: Física, Química y Tecnología, Facultad de Ciencias Químicas, Aptdo. 1072, 20018, San Sebastián, España

E-mail: Zhukov@ihim.uran.ru

Поступила в Редакцию 28 октября 2020 г.

В окончательной редакции 28 октября 2020 г.

Принята к публикации 2 ноября 2020 г.

Первопринципным методом PAW проведены расчеты электронной зонной структуры кобальтита $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ при содержании кислорода близком к 5.5. Показано, что фазовый переход полупроводник–металл при $5 + \delta = 5.5$ является следствием перехода атомов кобальта в октаэдрическом окружении из низкоспинового состояния в высокоспиновое, а атомов в пирамидальном окружении — из высокоспинового в низкоспиновое. Причиной появления металлической проводимости является повышение энергии антисвязывающих e_g состояний пирамидальных атомов кобальта, вследствие чего они оказываются на уровне Ферми, определяя тем самым металлический характер системы. Исследовано влияние отклонения содержания кислорода от 5.5 на зонную структуру и проводимость. Показано, что переход полупроводник–металл можно наблюдать только в узком диапазоне значений $5 + \delta$ ниже 5.5.

Ключевые слова: кобальтиты, метод PAW, электронная структура, переход полупроводник–металл.

DOI: 10.21883/FTT.2021.03.50581.232

1. Введение

Оксиды кобальта с общей формулой $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ и со слоевой структурой двойного перовскита являются перспективными материалами для использования во многих направлениях современной техники, в частности, как катодные материалы твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ). В связи с этим были проведены многочисленные исследования подобных соединений, в которых в качестве Ln применялись практически все лантаноиды, а также было выполнено частичное или полное замещение бария на другие щелочноземельные элементы (ЩЗЭ), кобальта на другие переходные элементы, а содержание кислорода $5 + \delta$ варьировалось от 4.9 до 6 [1–13]. Кристаллохимия подобных соединений описана в монографии [14], в то время как исследования их физико-химических свойств с анализом их достоинств и недостатков в качестве конструкционных материалов ТОТЭ обсуждались в обзорах [15,16].

Значительная часть исследований была посвящена соединениям типа $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ [1,11,13,17–21], обладающим интересными физико-химическими характеристиками и рядом оптимальных свойств для применения в ТОТЭ. Из данной группы соединений выделяется кобальтит $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5.5}$, который может кристаллизоваться в орторомбической или тетрагональной структурах [1,20], иметь упорядоченную или разупорядоченную кислород-

ную подрешетку, ферромагнитную, антиферромагнитную или парамагнитную структуру. Особый интерес представляет переход полупроводник–металл при 350 К, изучению которого была посвящена работа [21]. По аналогии с интерпретацией аналогичного явления в $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ считается, что данный переход является следствием изменения при 350 К магнитного момента атомов кобальта [6], однако, информация о магнитных состояниях атомов кобальта в разных кристаллографических позициях отсутствует. Есть основания полагать, что данная информация аналогична таковой для $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ [6], но неясно является ли данное предположение справедливым, поскольку, при очевидном сходстве этих соединений, они обладают и рядом различающихся свойств. Считается, например, что проводимость в $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ имеет прыжковый характер, но в $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ является квазиметаллической, т.е. поляронной с малой энергией активации. В работе [1] приводятся аргументы в пользу того, что само наличие или отсутствие перехода полупроводник–металл в соединениях $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ определяется концентрацией вакансий в кислородной подрешетке ($1 - \delta$). Подтверждением служит то, что высокотемпературная поляронная проводимость при энергии активации близкой к той, что характерна для $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ (~ 0.05 eV), имеет место при значениях $5 + \delta$ от 5.15 до 5.65 [20], однако, механизм влияния кислородной нестехиометрии на пе-

переход полупроводник–металл остается малоизученным. Остается неизвестным отнесение магнитных моментов к атомам кобальта в разных кристаллических окружениях, а также характер электронных состояний определяющих проводимость $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5.5}$. В целом, состояние исследований соединения $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ таково, что требуются новые усилия для более глубокого понимания интересных свойств данного соединения. В связи с этим мы выполнили исследования электронной зонной структуры и ряда зависящих от нее характеристик $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ на основе *ab initio* псевдопотенциального метода теории функционала электронной плотности. Полученные нами результаты позволяют отнести проводимость к определенным атомам и выявить их валентное состояние, выяснить характеристики зонных состояний, определяющих проводимость, а также выявить наиболее вероятный тип кислородных вакансий и их влияние на переход полупроводник–металл.

2. Метод расчета

В основу расчета был положен метод сверхячеек, выбор которых обсуждается в следующем параграфе. Для расчетов их электронной зонной структуры применялся псевдопотенциальный метод проектирования присоединенных волн (PAW) теории функционала электронной плотности, реализованный в программном комплексе VASP 5.2 (Vienna *ab initio* simulation package) [22]. Использовались поставленные с программой PAW-псевдопотенциалы. Число волновых векторов в неприводимой части зоны Бриллюэна варьировалось от 18 для ячейки $4 \times 1 \times 2$ максимального размера, до 125 для ячейки типа $2 \times 1 \times 1$. Разложение волновых функций проводилось по набору плоских волн с энергией обрезания равной 400 eV. Достигнутая точность самосогласования полной энергии составляла 10^{-5} eV. Во всех рассматриваемых случаях была проведена оптимизация параметров сверхячейки и атомных координат (релаксация) в соответствии с силами, действующими на атомы; методика оптимизации подробно описана в [22]. Минимум полной энергии считался достигнутым, если ее вариации не превышали 0.005 eV. Для оптимизированной таким образом структуры методом интегрирования по тетраэдрам [22] были построены кривые полных плотностей состояний. Расчеты выполнялись в спин-поляризованном варианте для парамагнитной, ферромагнитной и антиферромагнитной структур с использованием GGA обменно-корреляционного потенциала.

3. Результаты и обсуждение

3.1. Кристаллическая структура, электронная зонная структура, магнитное упорядочение и проводимость $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5.5}$

На рис. 1 показана примитивная ($1 \times 1 \times 1$) ячейка орторомбической структуры $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5.5}$; согласно работе [21] ее периоды при 300 К равны соответственно $a = 3.907 \text{ \AA}$, $b = 7.881 \text{ \AA}$, $c = 7.614 \text{ \AA}$.

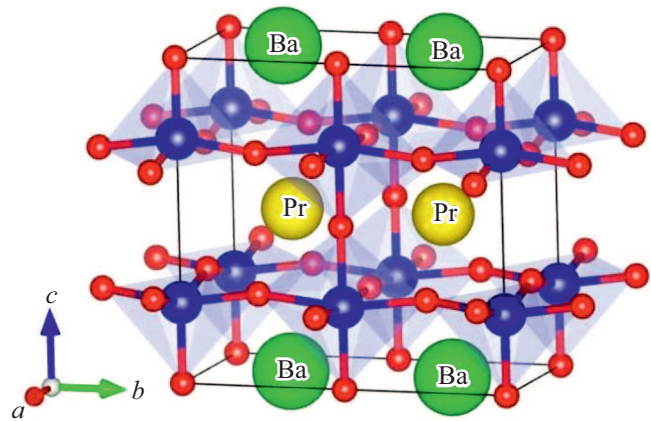


Рис. 1. Примитивная ячейка ($1 \times 1 \times 1$) орторомбической структуры кобальтита $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5.5}$. Синим цветом помечены атомы кобальта, красным — кислорода. (Цв. рис. см. в эл. версии).

Атомы кислорода в плоскости PrO упорядочены таким образом, что вместо каркаса из сцепленных между собой октаэдров CoO_6 , присущего двойным перовскитам вида $\text{LnBaCo}_2\text{O}_6$, имеются цепочки пирамид CoO_5 , направленные вдоль оси a и связанные с ними цепочки из октаэдров CoO_6 с той же ориентацией.

Известно, что при температуре от 200 до 350 К $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ при $\delta \sim 0.5$ является полупроводниковым парамагнетиком [21,23]. В настоящее время корректное моделирование „из первых принципов“ электронной зонной структуры подобных соединений представляет весьма трудную проблему поскольку требует учета как обменных и корреляционных эффектов так и разупорядочения направлений магнитных моментов. Хотя недавно было разработано несколько методов расчета электронной структуры парамагнетиков [24], они не позволяют производить моделирование для таких сложных соединений как $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5.5}$. В настоящее время типичным для расчета зонной структуры сложных парамагнетиков является применение подходов, в которых пренебрегается спиновая поляризация. Недостатки подобных подходов вполне очевидны, в частности, на этой основе для $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ не удается воспроизвести наличие полупроводниковой щели. Мы применили альтернативный подход к данной проблеме, основанный на предположении о том, что зонную структуру подобных соединений можно моделировать фазой с антиферромагнитным упорядочением магнитных моментов атомов кобальта. В отличие от методов, в которых спиновая поляризация не принимается во внимание, здесь мы в явном виде учитываем наличие магнитных моментов, а их антиферромагнитное упорядочение соответствует отсутствию макроскопического магнитного момента системы в парамагнитной фазе. С целью выяснить вид модели, приводящей к наличию полупроводниковой щели, были выполнены спин-поляризованные расчеты для широкого ряда структур с разными типами упо-

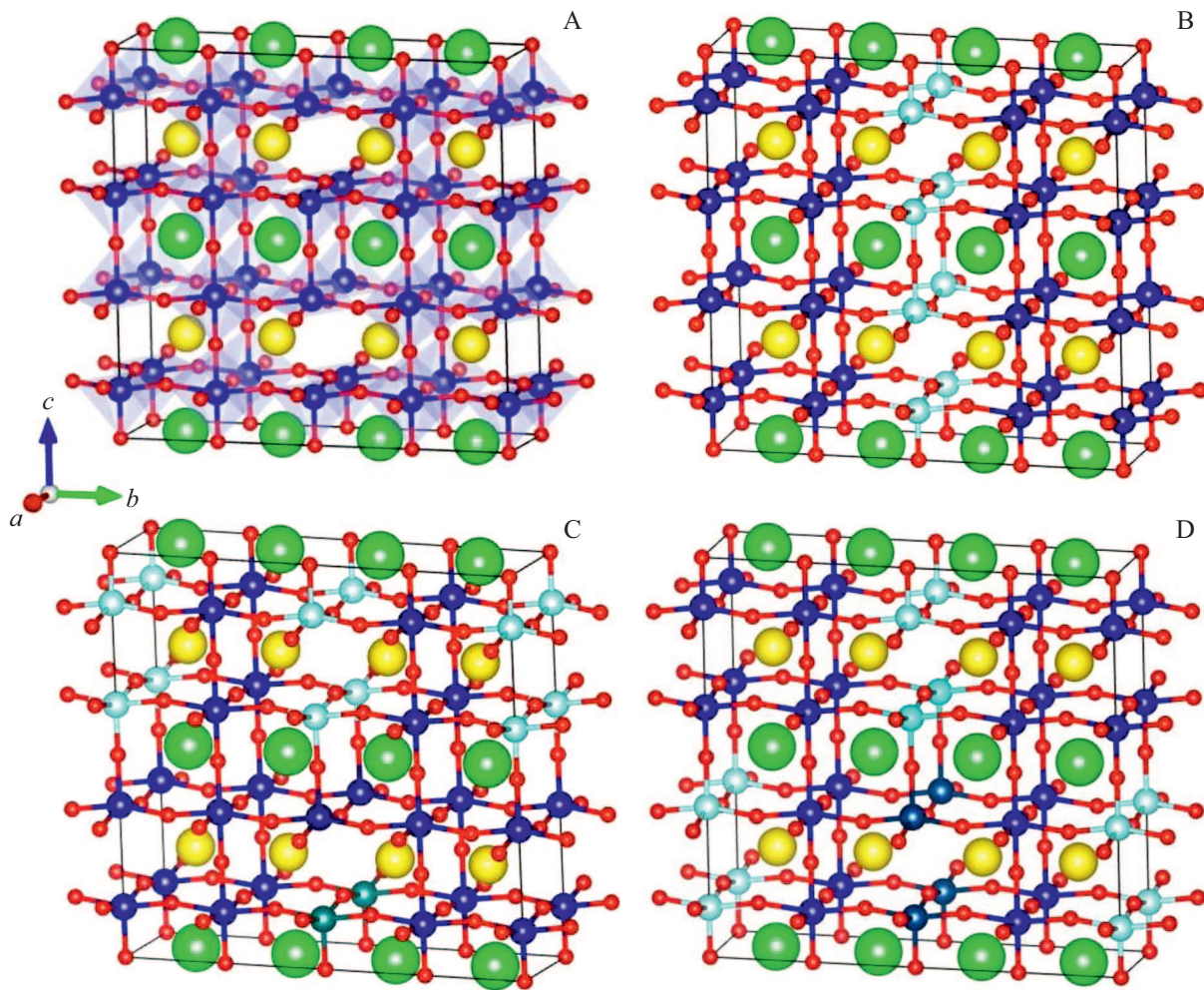


Рис. 2. Варианты магнитного упорядочения в ячейке $1 \times 2 \times 2$ соединения $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.5}$, предложенные в работах [4,9]. Зеленым цветом помечены атомы бария, желтым — празеодима, красным — кислорода. Атомы кобальта в пирамидальном окружении с положительной ориентацией z -проекции спина помечены синим цветом, с отрицательной — голубой. (Цв. рис. см. в эл. версии).

рядочения моментов. Ниже мы покажем, что при правильном выборе модели характеристики ее электронной структуры соответствуют широкому ряду имеющихся экспериментальных данных по свойствам соединения.

Структура примитивной ячейки на рис. 1 такова, что она позволяет моделировать только ферромагнитное упорядочение в направлении оси a тогда как в направлении осей b и c можно моделировать как ферромагнитное так и антиферромагнитное упорядочения, задавая для атомов кобальта соответствующие стартовые значения z -проекций спина. Однако, для всех 4 возможных при этом типов магнитного упорядочения PAW расчеты для $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ не воспроизводят наличие полупроводниковой щели.

Можно предположить, что моделирование полупроводниковой фазы $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ возможно основываясь на более сложных магнитных упорядочениях, изученных для соединения $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ [4,9] — см. рис. 2.

Моделирование подобных упорядочений требует перехода к ячейке с удвоением периода вдоль осей b и c .

Во всех вариантах для такой ячейки предполагается, что упорядочение вдоль оси a является ферромагнитным. Вариант А ферромагнитен по всем направлениям, тогда как в вариантах В, С, D реализуются разные виды упорядочений, при которых ячейка в целом остается немагнитной. Однако, ФЭП-расчеты также приводят к отсутствию во всех случаях запрещенной щели над уровнем Ферми. Отсюда можно предположить, что модель полупроводниковой структуры должна быть антиферромагнитна и в направлении a . Поэтому мы проанализировали два типа ячеек, полученных удвоением примитивной ячейки в направлении a ($2 \times 1 \times 1$), а также в направлении c ($2 \times 1 \times 2$) — см. рис. 3.

Ячейка $2 \times 1 \times 1$ позволяет моделировать антиферромагнитное упорядочения вдоль осей a и c . В случае ячейки $2 \times 1 \times 2$ предполагается более сложное упорядочение, при котором спины в блоке А коллинеарны спином в блоке В, спины в блоке С коллинеарны спином в блоке D, но намагниченность блока АВ противоположна намагниченности блока CD, т. е. структура в целом анти-

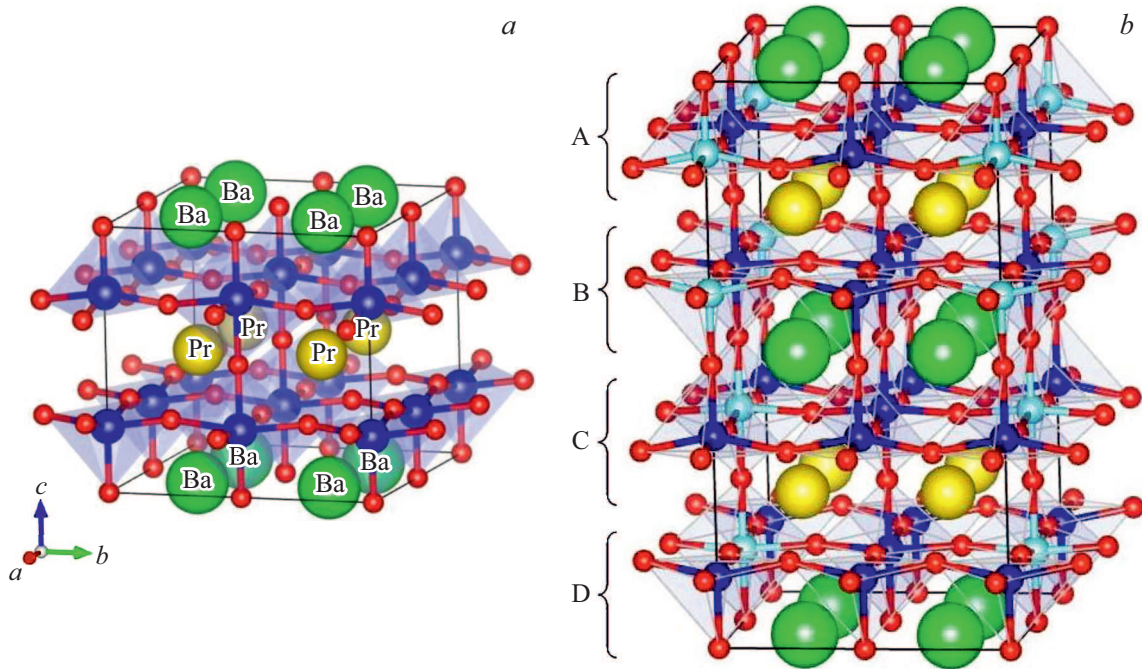


Рис. 3. Расширенные $2 \times 1 \times 1$ (a) и $2 \times 1 \times 2$ (b) ячейки кобальтита $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5.5}$. Атомы кобальта в пирамидальном окружении с положительной ориентацией спина помечены синим цветом, с отрицательной — голубой. (Цв. рис. см. в эл. версии).

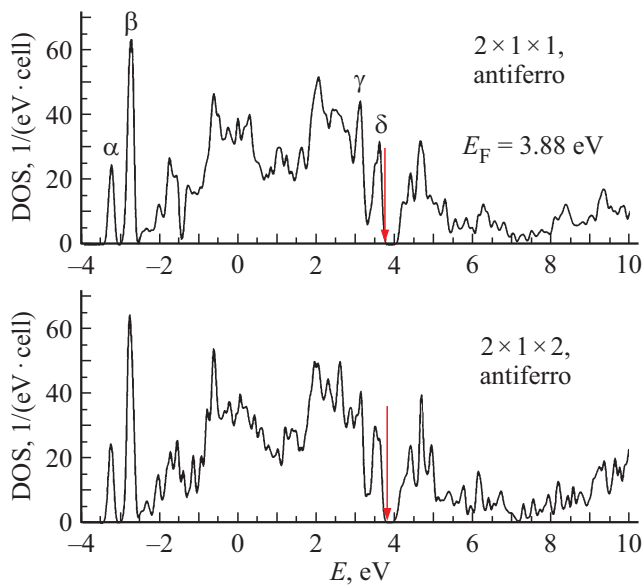


Рис. 4. Плотности состояний для антиферромагнитных $2 \times 1 \times 1$ и $2 \times 1 \times 2$ ячеек кобальтита $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5.5}$. Стрелками отмечены положения уровня Ферми.

ферромагнитна. Данная структура подобна структуре C на рис. 2, но имеет антиферромагнитное упорядочение вдоль оси *a*. Полученные плотности состояний (ПС) приведены на рис. 4.

Видно, что для почти идентичных ПС антиферромагнитных ячеек над уровнем Ферми имеется щель шириной ~ 0.26 eV. Наши оценки ширины запрещен-

ной зоны, основанные на температурной зависимости проводимости полупроводниковой фазы, полученной в работе [21], приводят к значению 0.27 eV.

Характер полос в спектре электронных состояний полупроводниковой фазы и происхождение магнитных моментов атомов кобальта в октаэдрическом и пирамидальном окружениях могут быть получены из анализа парциальных плотностей состояний для ячейки $2 \times 1 \times 1$ — см. рис. 5, 6.

Из вида парциальных ПС на рис. 6 можно заключить, что полоса зонных состояний ниже 7 eV с положительными *z*-проекциями спина образована в основном орбиталями типа симметрии e_g пирамидальных атомов кобальта, а состояния в интервале от -7 до -6.5 eV образованы орбиталями d_{xy} и d_{xz} тех же атомов. Ориентация орбиталей d_{xy} и d_{xz} такова, что они не образуют σ -связей с соседними атомами кислорода, поэтому интервал между этими состояниями и их аналогами с отрицательной проекцией спина, ~ 7.5 eV, следует отнести к обменному расщеплению. Наоборот, состояния типа d_{yz} гибридизуются с орбиталями мостикового атома кислорода, связывающего пирамиды с соседними октаэдрами. Это приводит к частичной делокализации d_{yz} — состояний и, как следствие, к уменьшению обменногo расщепления до ~ 4.5 eV. Вследствие большого обменногo расщепления состояния d_{xy} , d_{yz} пирамидальных атомов с отрицательной проекцией спина оказываются пустыми, что приводит к высокоспиновому состоянию атомов (ниже — H), со значением магнитного момента $\sim 4 \mu_B$. Данная оценка магнитного момента соответствует приведенной в работе [21]. Что касается атомов

кобальта в октаэдрическом окружении, рис. 5, то для всех типов состояний их плотности для положительного и отрицательного значения z -проекции спина различаются незначительно, что приводит к низкоспиновому состоянию атомов (ниже — L), с магнитным моментом $\sim 0.1 \mu_B$.

Наибольший интерес представляют занятые состояния в интервале от -0.5 eV до уровня Ферми и пустые состояния, от уровня Ферми до $\sim 1 \text{ eV}$, обеспечивающие полупроводниковую проводимость. Из приведенных ПС следует, что возбуждения через полупроводниковую щель происходят из зонных состояний, образованных преимущественно антисвязывающими π -орбиталями октаэдрических атомов кобальта, т.е. $d_{xy, xz, yz}$, на пустые зонные состояния σ^* -типа, образованные $d_{x^2-y^2, z^2-r^2}$ орбиталями этих атомов. Отметим, что данная зонная структура существенно отличается от предложенной для полупроводникового состояния $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ в работе [4], в которой считалось, что все состояния атомов кобальта имеют энергию вблизи уровня Ферми тогда как из наших расчетов следует, что π - и σ - связывающие состояния пирамидальных атомов кобальта имеют энергии ниже энергии дна валентной зоны.

С целью выяснить возможны ли для данного соединения кроме вышеописанного магнитного ЛН-состояния (здесь и ниже первый индекс — для атомов Co в

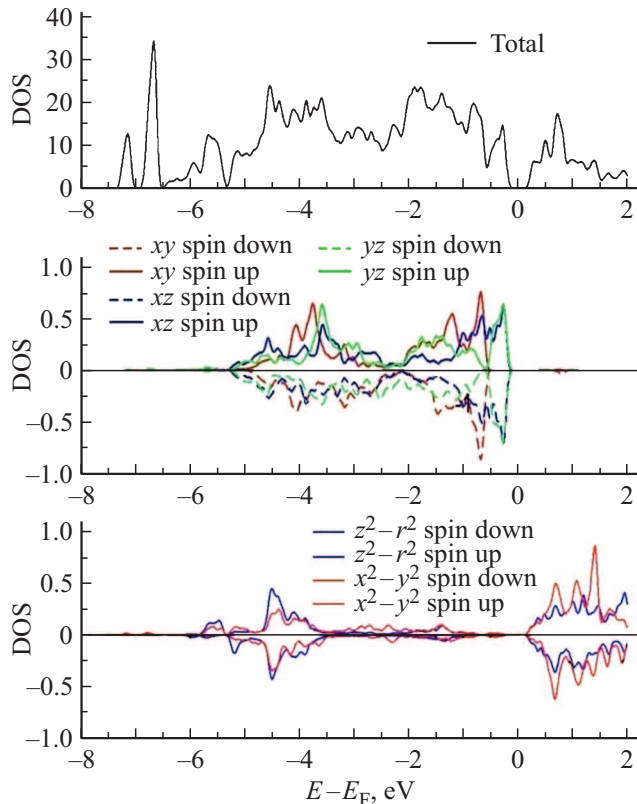


Рис. 5. Полная плотность состояний для ячейки $2 \times 1 \times 1$ и парциальные плотности состояний для атомов кобальта в октаэдрическом окружении. За нуль энергии принят уровень Ферми.

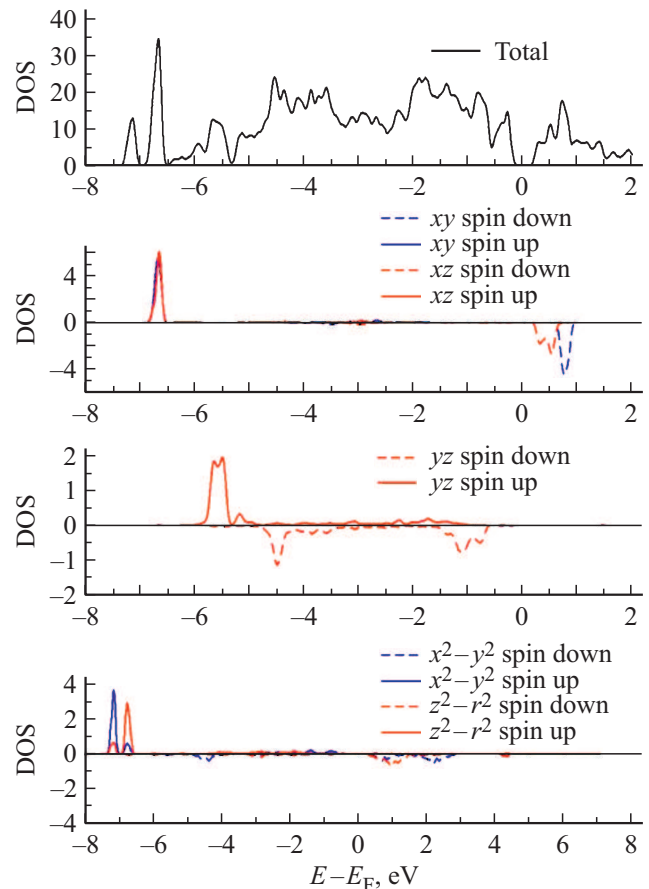


Рис. 6. Полная плотность состояний для ячейки $2 \times 1 \times 1$ и парциальные плотности состояний для атомов кобальта в пирамидальном окружении.

октаэдрическом окружении, а второй — для пирамидального окружения) также состояния с другими значениями магнитных моментов, мы выполнили серию расчетов с варьированием стартовых значений магнитных моментов как для октаэдрических, так и для пирамидальных атомов от 1 до $5 \mu_B$ с интервалом в $1 \mu_B$. В результате было выявлено, что при ячейке $2 \times 1 \times 1$ кроме вышеуказанного ЛН-состояния могут существовать еще два типа самосогласованных антиферромагнитных состояний; их характеристики приведены в табл. 1. Из значений заселенностей d -орбиталей следует, что при всех магнитных состояниях атомы кобальта как в пирамидальном так и в октаэдрическом окружениях относятся к формальной степени окисления $+3$. Фактические значения степени окисления, от $+1.7$ до $+2$, отличаются от формальных из-за гибридизации атомов кобальта с соседними атомами кислорода. К эффекту гибридизации следует отнести и понижение фактических значений магнитных моментов по сравнению с формальным значением $4 \mu_B$. Так, для ЛН-состояния, с ПС на рис. 6, понижение магнитного момента пирамидальных атомов кобальта является следствием гибридизации его d -состояний с орбиталями мостиковых атомов кислорода. При этом электронные состояния с отрицательной

Таблица 1. Характеристики трех типов магнитных структур

Характеристика	НН-состояние	ЛН-состояние	НЛ-состояние
Заселенность d -состояний атомов кобальта в октаэдрическом окружении	7.01	7.23	7.00
Заселенность d -состояний атомов кобальта в пирамидальном окружении	7.04	7.03	7.26
Магнитный момент атомов кобальта в октаэдрическом окружении (в ед. μ_B)	2.92	0.10	2.90
Магнитный момент атомов кобальта в пирамидальном окружении (в ед. μ_B)	2.76	2.80	0.12
Ширина запрещенной щели (eV)	0.34	0.26	0
Полная энергия суперячейки (eV)	-250.88	-248.59	-246.97

проекцией спина гибридизуются с соответствующими состояниями других соседних атомов кислорода, вследствие чего появляется пик плотности состояния вблизи -4.5 eV, что также приводит к понижению магнитного момента.

Из приведенных значений полной энергии следует, что основным состоянием при 0 К является полупроводниковое состояние НН-типа, но, поскольку энергия ЛН-состояния лишь немного выше, в среднем на $+0.06$ eV на атом, то можно ожидать, что при нагреве происходит переход в ЛН-состояние.

Энергия состояния НЛ-типа, металлического, в среднем выше чем для ЛН-состояния на 0.04 eV на атом, т.е. также можно ожидать, что при достаточном нагреве происходит переход в металлическое НЛ-состояние, существующее при температуре выше 300°C . На рис. 7 приведены ПС для проводящего НЛ-состояния, а также парциальные ПС для атома кобальта в пирамидальном окружении, позволяющие при сопоставлении с аналогичными данными для ЛН-состояния прояснить механизм появления металлической проводимости. ПС атома кобальта в октаэдрическом окружении в этом случае отделены от уровня Ферми и не влияют на проводимость.

В работе [23] утверждалось, что для аналогичного соединения $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ наличие перехода полупроводник–металл связано со стабилизацией высокоспинового состояния атомов кобальта в октаэдрическом окружении за счет термически активированного возбуждения электронов из орбиталей типа t_{2g} на орбитали типа e_g металлической зоны. Полученные нами данные для $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ в целом соответствуют этому положению. А именно, для ЛН магнитного состояния t_{2g} -характер зонных состояний ниже уровня Ферми очевиден из рис. 5 тогда как из рис. 7 следует, что проводимость выше температуры перехода осуществляется носителями на пирамидальных атомах кобальта, занимающими $d_{z^2-r^2}$ -орбитали e_g -типа. Причиной появления проводимости при переходе из ЛН в НЛ состояние является повышение энергии d -орбиталей пирамидального атома кобальта при понижении его магнитного момента. В высокоспиновом магнитном состоянии зонные состояния

e_g -типа этого атома имеют энергию ниже -6 eV, рис. 6, и слабо гибридизуются с атомами кислорода. При переходе к низкоспиновому состоянию энергия зонных e_g со-

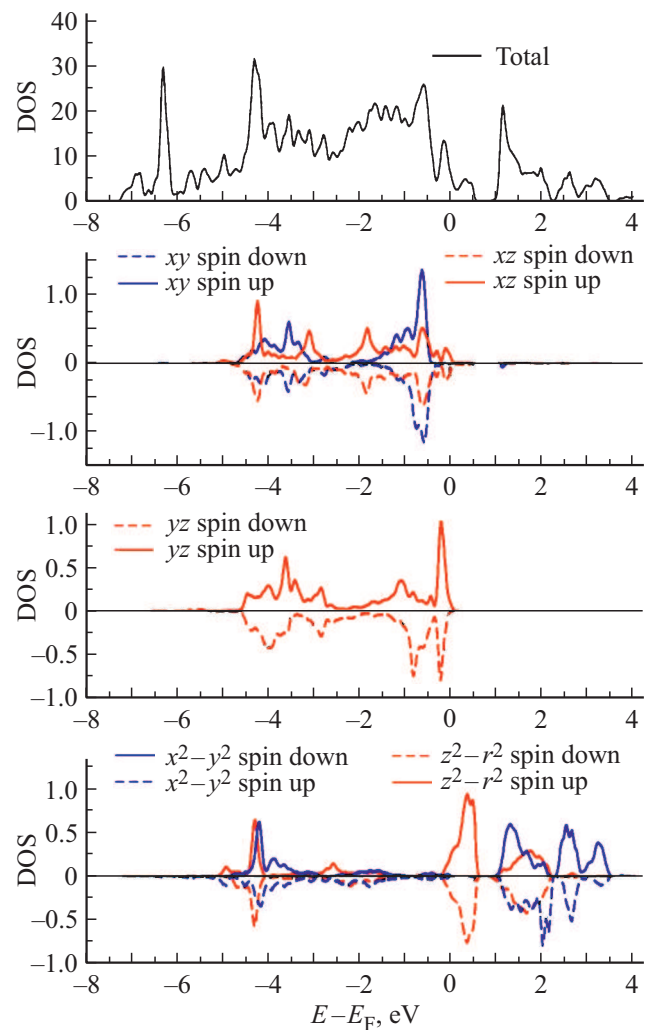


Рис. 7. Полная плотность зонных состояний для магнитного состояния НЛ-типа и парциальные ПС атома кобальта в пирамидальном окружении.

стояний повышается до ~ -4.5 eV, что приводит к усилению гибридизации с атомами кислорода. В результате, повышается энергия его антисвязывающих аналогов, e_g^* -состояний, частично занятая зона которых оказывается на уровне Ферми, обеспечивая проводимость.

Существует мнение о том, что переход полупроводник–металл в подобных соединениях является следствием термически активированного зарядового диспропорционирования [21], которое описывается как реакция вида $2\text{Co}^{3+} \rightarrow \text{Co}^{2+} + \text{Co}^{4+}$. Причем считается, что дырки на ионах Co^{4+} локализованы на атомах в октаэдрическом окружении и обеспечивают проводимость, тогда как электроны на ионах Co^{2+} захвачены атомами в пирамидальном окружении. Из данных табл. 1 следует, что при переходе из LH- в HL-состояние действительно имеет место увеличение степени окисления атома кобальта в октаэдрическом окружении, но только на величину $\alpha \sim 0.25$, и уменьшение степени окисления атомов в пирамидальном окислении на почти ту же величину, т.е. имеет место реакция диспропорционирования, которую, однако следует описать в виде $\text{Co}_{\text{octa}}^{3+} + \text{Co}_{\text{piram}}^{3+} \rightarrow \text{Co}_{\text{octa}}^{(3+\alpha)+} + \text{Co}_{\text{piram}}^{(3-\alpha)+}$. При этом локализация дырок на октаэдрических атомах кобальта не подтверждается.

3.2. Собственные дефекты в $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ и проводимость

Известно, что в зависимости от деталей процедуры синтеза число вакансий в $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ может изменяться в широком диапазоне. Существует мнение [1] о том, что при отклонении числа атомов в кислородной подрешетке от значения 5.5 в подобных соединениях может реализоваться только металлическая проводимость. В связи с этим, мы исследовали влияние удаления дополнительных атомов из кислородной подрешетки или добавления новых атомов на электронную зонную структуру и проводимость. На рис. 8 показан ряд возможных дефектов такого типа.

При удалении атомов кислорода из вершин пирамид, т.е. в случае $5 + \delta < 5.5$, могут быть образованы три типа вакансий, которые мы отмечаем как V1, V2, V3. Первый тип получается при удалении атомов кислорода из плоскости BaO, связывающих соседние пирамидальные цепочки, второй — атомов из плоскости CoO_2 , связывающие между собой соседние пирамиды в цепочках, а третий — атомов из плоскостей CoO_2 , связывающие пирамидальные цепочки с соседними цепочками октаэдрами. Кроме того, возможно удаление атомов из плоскостей PrO (дефект V4) и атомов из плоскостей BaO, являющихся вершинами октаэдров (V5). При помещении же дополнительного атома в позицию плоскости BaO между несвязанными пирамидальными цепочками (дефект I) степень стехиометрии кислородной подрешетки возрастает выше 5.5.

На основе первопринципных расчетов можно показать, что образование кислородных вакансий является

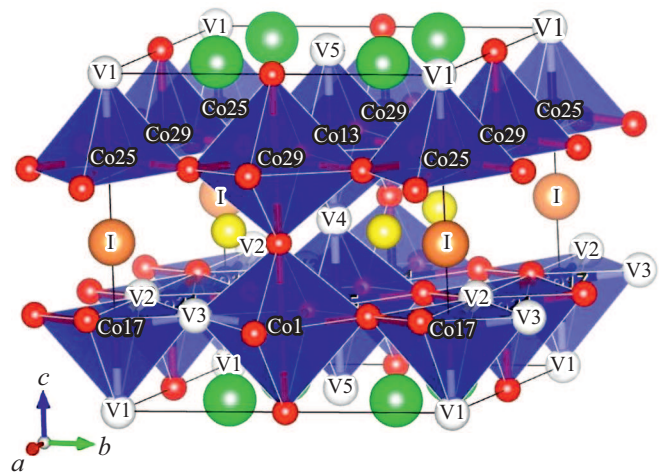


Рис. 8. Типы собственных дефектов в кислородной подрешетке $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$. Показана сверхъячейка $2 \times 1 \times 1$.

энергетически выгодным в широком диапазоне δ . Если обозначить полную энергию сверхъячейки с вакансиями как $E_{\text{tot}}(\text{vac})$, а энергию аналогичной ячейки без вакансий, соответствующей составу $\text{PrBaCo}_2\text{O}_6$ как $E_{\text{tot}}(\text{prist})$, то энергия образования кислородных вакансий в среднем может быть определена как

$$E_f(D) = [E_{\text{tot}}(D) - E_{\text{tot}}(\text{prist})] / n + \mu,$$

где n — число кислородных вакансий в сверхъячейке, а μ — зависящий от парциального давления кислорода и температуры химический потенциал удаляемого атома кислорода. Для расчета химпотенциала нами был применен метод, использованный ранее в работах [25,26]. Суть его заключается в том, что электронно-ядерная часть химпотенциала считается равной половине энергии молекулы водорода, вычисленной методом PAW, зависимость от давления вычисляется в модели свободных электронов, а зависимость от температуры — полуэмпирически на основании термодинамических таблиц JANAF [27]. Расчеты энергии вакансий были выполнены на основе расчетов зонной структуры при сверхъячейке вида $2 \times 1 \times 2$. Атомный базис сверхъячейки такого вида имеет вид $\text{Pr}_8\text{Ba}_8\text{Co}_{16}\text{O}_{48-m}$. При числе вакансий $m = 4$ он отвечает составу $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5.5}$; при $m = 5$ ему соответствует $5 + \delta = 5.375$, а при $m = 3$ — $5 + \delta = 5.625$. Использовались результаты расчетов с учетом релаксации структуры кристалла, выполненных для полупроводниковой структуры типа LH.

В табл. 2 приведены вычисленные значения энергий вакансий для указанных значений δ при нормальном давлении и температурах 1000 и 1200 K — типичных крайних температурах синтеза этих соединений. Отрицательные значения энергии образования указывают на термодинамическую стабильность дефектов в указанных условиях, причем по статистике Больцмана концентрация дефектов должна возрастать при понижении

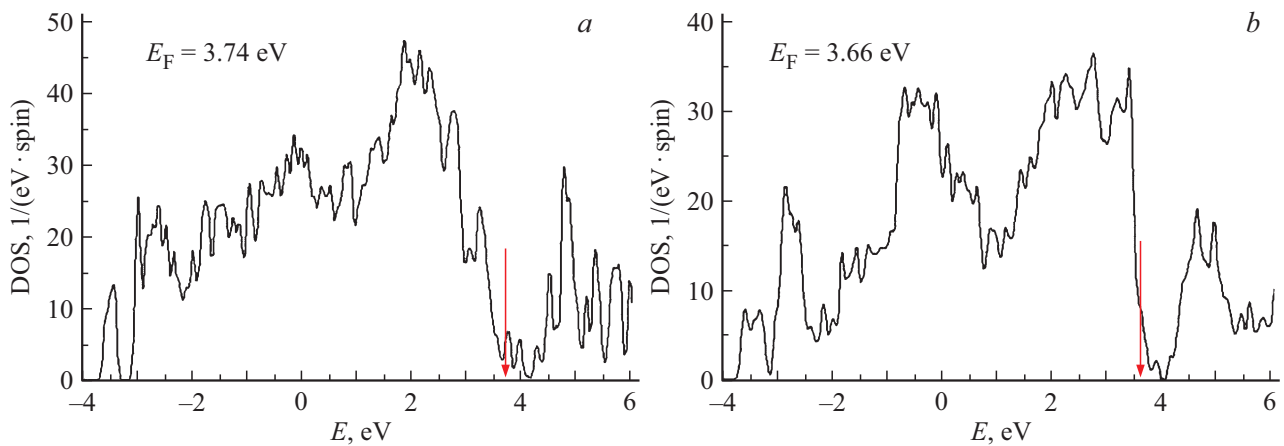


Рис. 9. Полная плотность состояний для $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ с дефектами типа V2 (a) и I (b). Стрелками отмечены положения уровня Ферми.

энергии их образования. Из расчетов при $5 + \delta = 5.37$ следует, что при высоких температурах наибольшая стабильность соответствует вакансиям V2 в плоскостях CoO_2 , связывающих пирамиды в цепочки ориентированные вдоль оси a , тогда как наиболее положительной оказывается энергия образования вакансий в плоскости BaO. Расчеты для дефекта I указывают на то, что при уменьшении концентрации вакансий наиболее стабильным становится их положение в плоскости Pr. Полученные результаты находятся в соответствии с экспериментальными данными [28], указывающими на возможность замораживания в структуре получаемых образцов большого числа вакансий, образующихся при высоких температурах. Данные работы [28] показывают также, что в широком диапазоне температур вакансии сосредоточены в основном в плоскости PrO, тогда как концентрация вакансий в плоскости CoO_2 проявляет себя при температуре выше 700°C , а концентрация вакансий в плоскостях BaO пренебрежимо мала.

Влияние на проводимость дефектов с минимальной энергией образования, V2 и I, проявляется при рассмотрении ПС с их участием, приведенных на рис. 9.

Видно, что при дефекте типа V2 вблизи уровня Ферми внутри запрещенной щели появляются три группы состояний, образующие пики около 3.74, 3.98, 4.

Таблица 2. Энергии вакансий в $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ при $5 + \delta = 5.375$ (дефекты V1-V5) и $\delta = 5.625$ (дефект IV)

Тип дефекта (BaO)	V1 (CoO2)	V2 (CoO2)	V3 (PrO)	V4 (BaO)	V5	I
Энергия образования при 1000 К	-1.92	-2.52	-2.37	-1.83	-1.28	-3.16
Энергия образования при 1200 К	-2.27	-2.87	-2.72	-2.18	-1.63	-3.51

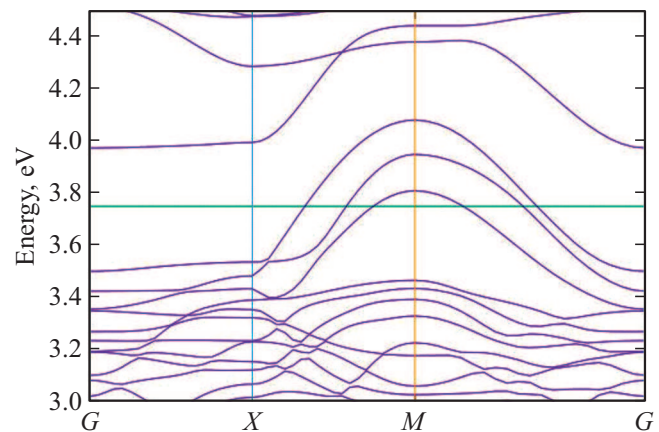


Рис. 10. Дисперсия зонных состояний вблизи уровня Ферми вдоль главных направлений зоны Бриллюэна в случае дефекта V2. В зеленом цвете показано положение уровня Ферми при энергии 3.75 eV.

26 eV, и запрещенная щель исчезает. Приведенная же ПС для дефекта I, т.е. внедрения дополнительного атома между пирамидальными цепочками, приводит к сдвигу уровня Ферми вглубь зоны состояний атомов кобальта, что также должно приводить к металлической проводимости. Данные результаты соответствуют сведениям о переходе к квазиметаллическому состоянию при достаточно значительном отклонении стехиометрии от значения 5.5 [20].

Характер состояний, ответственных за появление квазиметаллической проводимости в $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$, можно выявить при анализе дисперсионных кривых состояний вблизи уровня Ферми, приведенных на рис. 10. Из него следует, что проводимость обеспечивается появлением на уровне Ферми за счет искажений зонной структуры кислородных валентных состояний трех дисперсионных кривых состояний с волновыми векторами вдоль направления X-M-G, максимумы которых соответствуют трем

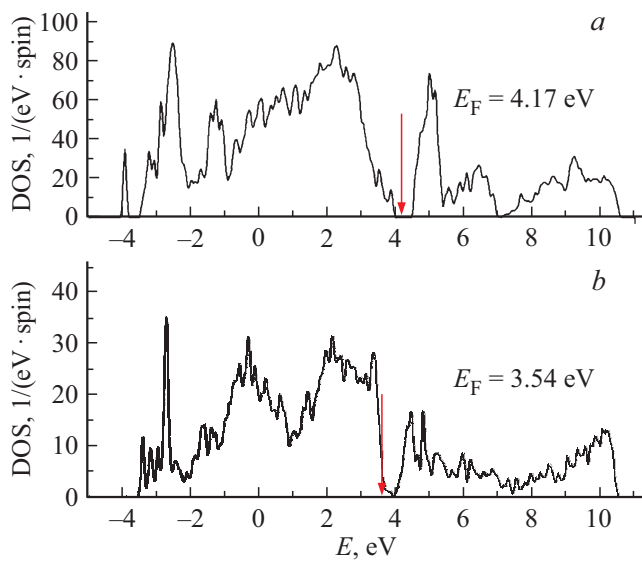


Рис. 11. Плотности состояний для сверхъчейки с внедренными дефектами типа V2 (a) и I (b). Сверхъчейки типа $4 \times 1 \times 2$.

пикам состояний вблизи уровне Ферми. Из отрицательной второй производной по волновому вектору следует, что проводимость имеет дырочный характер, в согласии с данными работы [21] по измерениям термо-ЭДС.

Уточнение полученных результатов достигается при расчетах зонной структуры для сверхъчейки типа $4 \times 1 \times 2$, в которую вводятся по одному дефекту типа V2 и I, что в этих случаях соответствует значениям $5 + \delta = 5.437$ и 5.56 , с меньшими отклонениями содержания кислорода от 5.5. Соответствующие ПС для магнитного состояния LH приведены на рис. 11.

Из них следует, что в узком диапазоне понижения содержания кислорода, до 5.437, соединение может сохранять полупроводниковый характер, что соответствует результатам работы [21], в которой переход полупроводник–металл наблюдался при значении $5 + \delta = 5.48$. При увеличении $5 + \delta$ выше 5.5 расчеты показывают, что соединение должно становиться металлическим, однако, этот результат требует экспериментальной проверки.

4. Заключение

*Ab initio*севдопотенциальным методом PAW теории функционала электронной плотности было выполнено моделирование электронной зонной структуры соединения $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$, на основе которого был проведен анализ перехода из полупроводниковой фазы в квазиметаллическую. Парамагнетизм соединения был имитирован посредством спин-поляризованных расчетов для антиферромагнитного упорядочения вдоль всех кристаллографических направлений. С варьированием в широких пределах стартовых значений магнитных моментов для

атомов кобальта были выполнены расчеты для ряда магнитных структур. Показано, что при $5 + \delta = 5.5$ соединение может находиться в трех магнитных состояниях, из которых два состояния (НН и LH) с меньшей полной энергией являются полупроводниковыми, тогда как НЛ состояние с максимальной энергией является металлическим. Разница между полными энергиями состояний мала, что указывает на возможность перехода между ними при термических возбуждениях. Было показано, что переход полупроводник–металл при $5 + \delta = 5.5$ является следствием перехода атомов кобальта в октаэдрическом окружении из низкоспинового состояния в высокоспиновое, а атомов в пирамидальном окружении — из высокоспинового в низкоспиновое. Причиной появления металлической проводимости является повышение при смене магнитного состояния энергии антисвязывающих e_g -состояний пирамидальных атомов кобальта, в результате чего эти состояния оказываются на уровне Ферми и обеспечивают проводимость.

Однако результаты моделирования находятся в противоречии с рядом предыдущих заключений о валентности, магнитной структуре и типе проводимости в $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5.5}$. В частности, лишь частично подтверждается мнение о том, что металлическая проводимость появляется вследствие реакции зарядового диспропорционирования атомов кобальта, т.е. их перехода от формальной степени окисления Co^{3+} в степени Co^{2+} и Co^{4+} , т.к. в состояниях LH и НЛ степени окисления пирамидальных и октаэдрических атомов кобальта отличаются лишь на 0.25. Для состояния НЛ не подтверждается локализация дырок на октаэдрических атомах кобальта.

Изучена возможность перехода из полупроводникового состояния в металлическое при появлении в $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ дефектов в кислородной подрешетке. Было рассмотрено влияние на зонную структуру как дополнительных вакансий, так и дополнительных атомов кислорода в этой подрешетке. Показано, что при содержании кислорода $5 + \delta = 5.375$ из пяти возможных типов расположения вакансий наименее вероятной является их локализация в плоскостях ВаО, тогда как при $5 + \delta = 5.625$ наиболее вероятной — локализация в плоскостях PrO. Выполненное моделирование свидетельствует о том, что переход полупроводник–металл может существовать только в узком диапазоне содержания кислорода вблизи 5.5, по нашим оценкам — от 5.437 до 5.5, а при значении $5 + \delta$ вне этого диапазона соединение должно быть квази-металлическим. Этот результат соответствует данным работы [21], в которой было показано, что в широком диапазоне $5 + \delta$, от 5.15 до 5.65, проводимость в $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ имеет квази-металлический характер, т.е. поляронный с малой энергией активации.

Благодарности

Вычисления были выполнены на кластерах URAN Института математики и механики Ур О РАН и ATLAS

Международного физического центра в Доностии-Сан Себастьяне, Испания. Авторы выражают признательность персоналу указанных вычислительных центров. Авторы благодарны академику РАН В.Л. Кожевникову и Б.В. Политову за полезные обсуждения.

Финансирование работы

Работа выполнена за счет госбюджета.

Конфликт интересов

Авторы заявляют что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] A. Maignan, C. Martin, D. Pelloquin, N. Nguyen, B. Raveau. *J. Solid State Chem.* **142**, 247 (1999).
- [2] H. Wu. *Phys. Rev. B* **64**, 092413 (2001).
- [3] F. Fauth, E. Suard, V. Caignaert, B. Domengés, I. Mirebeau, L. Keller. *Eur. Phys. J. B* **21**, 167 (2001).
- [4] A.A. Taskin, A.N. Lavrov, Y. Ando. *Phys. Rev. Lett.* **90**, 227201 (2003).
- [5] H. Wu. *J. Phys.: Condens. Matter* **15**, 503 (2003).
- [6] C. Frontera, J.L. García-Muñoz, A. Llobet, M.A.G. Aranda. *Phys. Rev. B* **65**, 180405 (2002).
- [7] S. Minoru, Y. Yasui, T. Fujita, T. Miyashita, M. Sato, K. Kakurai. *J. Phys. Soc. Jpn* **72**, 1729 (2003).
- [8] S. Minoru, Y. Yasui, M. Ito, S. Iikubo, M. Sato, K. Kakurai. *J. Phys. Soc. Jpn* **73**, 464 (2004).
- [9] A.A. Taskin, A.N. Lavrov, Y. Ando. *Phys. Rev. B* **71**, 134414 (2005).
- [10] K. Zhang, L. Ge, R. Ran, Z. Shao, Sh. Liu. *Acta Mater.* **56**, 4876 (2008).
- [11] E. Chavez, M. Mueller, L. Moggi, A. Caneiro. *J. Phys.: Conf. Ser.* **167**, 012043 (2009).
- [12] Y.P. Liu, S.H. Chen, H.R. Fuh, Y.K. Wang. *Commun. Comput. Phys.* **14**, 174 (2013).
- [13] L. Zhang, Sh. Li, T. Xia, L. Sun, L. Huo, H. Zhao. *Int. J. Hydrogen Energy* **43**, 3761 (2018).
- [14] B. Raveau. In: *Crystal Chemistry of Copper Oxides*. Wiley-VCH Verlag GmbH (2012). P. 3.
- [15] R. Pelosato, G. Cordaro, D. Stucchi, C. Cristiani, G. Dotelli. *J. Power Sources* **298**, 46 (2015).
- [16] R. Jacobs, T. Mayeshiba, J. Booske, D. Morgan. *Adv. Energy Mater.* **8**, 1702708 (2018).
- [17] A.Yu. Suntsov, I.A. Leonidov, A.A. Markov, M.V. Patrakeev, Ya.N. Blinovskov, V.L. Kozhevnikov. *Russ. J. Phys. Chem.*, **83**, 832 (2009).
- [18] A.Yu. Suntsov, B.V. Politov, I.A. Leonidov, M.V. Patrakeev, V.L. Kozhevnikov. *Solid State Ionics*. **295**, 90 (2016).
- [19] B.V. Politov, A.Yu. Suntsov, I.A. Leonidov, M.V. Patrakeev, V.L. Kozhevnikov. *J. Alloys Comp.* **727**, 778 (2017).
- [20] A.Yu. Suntsov, I.A. Leonidov, M.V. Patrakeev, V.L. Kozhevnikov. *J. Solid State Chem.* **184**, 1951 (2011).
- [21] S. Streule, A. Podlesnyak, D. Sheptyakov, E. Pomjakushina, M. Stingaciu, K. Conder, M. Medarde, M.V. Patrakeev, I.A. Leonidov, V.L. Kozhevnikov, J. Mesot. *Phys. Rev. B* **73**, 094203 (2006).
- [22] G. Kresse, M. Marsman, J. Furthmüller. *Vienna ab-initio sipulation package. VASP the guide* (2018).
- [23] S. Ganorkar, K.R. Priolkar, P.R. Sarode, A. Banerjee. *J. Appl. Phys.* **110**, 053923 (2011).
- [24] I.A. Abrikosov, A.V. Ponomareva, P. Steneteg, S.A. Barannikova, B. Alling. *Current Opinion Solid State Mater. Sci.* **20**, 85 (2016).
- [25] V.P. Zhukov, N.I. Medvedeva, V.N. Krasilnikov. *Int. J. Mod. Phys. B*, **32**, 1850059 (2018)
- [26] V.P. Zhukov, I.R. Shein. *Phys. Solid State* **60**, 37 (2018).
- [27] JANAF Thermochemical tables, United States Department of Commerce and National Bureau of Standards, Office of Standard Reference Data, National Bureau of Standards / Eds R. Stull, H. Prophet. Washington, D.C., 20234 (1971).
- [28] R.A. Cox-Galhotra, A. Huq, J.P. Hodges, Ch. Yu, X. Wang, W. Gong, A.J. Jacobson, S. McIntosh. *Solid State Ionics* **249–250**, 34 (2013).

Редактор К.В. Емцев