

Особенности образования кислородных дефектов в феррате $\text{SrFeO}_{2.5}$ со структурой браунмиллерита

© В.М. Зайнуллина, И.А. Леонидов, В.Л. Кожевников

Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук,
620219 Екатеринбург, Россия

E-mail: Veronika@ihim.uran.ru

(Поступила в Редакцию 4 декабря 2001 г.)

Неэмпирическим линейным методом muffin-tin орбиталей (сильной связи) и зонным методом Хюккеля изучены электронное строение и химическая связь в феррате стронция $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$. Рассмотрены модели образования дефектов (кислородных вакансий и антифренкелевских пар) в структуре браунмиллерита. На основе результатов расчетов предложена модель ионного транспорта в феррате стронция.

Работа выполнена при частичной поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант РФФИ-Урал 01-03-96519).

Оксиды со структурой браунмиллерита $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_5$ привлекают внимание исследователей как перспективные материалы для создания высокотемпературных электрохимических устройств [1,2]. В частности, феррату стронция свойственны высокие характеристики ионного транспорта. Недавно обнаружено [3], что кислородная проводимость в $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ достигает 0.1 S/cm в температурном интервале 850–900°C.

Структуру феррата типа $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ можно рассматривать как производную от структуры перовскита SrFeO_3 , в которой 1/6 позиций кислорода свободна. Орторомбическая элементарная ячейка этого соединения (рис. 1) состоит из чередующихся слоев октаэдров $\text{Fe}(1)\text{O}_6$ и тетраэдров $\text{Fe}(2)\text{O}_4$, а кислородные вакансии упорядочены в направлении [101]. Упорядочение кислородных вакансий обычно приводит к подавлению ионного переноса [4]. Поэтому представляет интерес установление механизма разупорядочения структуры $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$, способствующего высокой проводимости по ионам кислорода. Совместное использование неэмпирического линейного метода muffin-tin орбиталей в приближении сильной связи (ЛМТО–СС) [5] и расширенного метода Хюккеля (РМХ) [6] позволило впервые исследовать электронный энергетический спектр, химическую связь и энергию образования антифренкелевских дефектов (АФД) в феррате стронция. На основе результатов квантово-химических расчетов предложен механизм ионного транспорта в $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$.

1. Методика расчета

Для расчета электронной структуры и полной энергии использован один из наиболее быстродействующих и достаточно точных методов теории функционала электронной плотности — линейный метод muffin-tin орбиталей в варианте орбиталей сильной связи (ЛМТО–СС). Работы [5,7] содержат подробное описание математических основ метода, поэтому мы остановимся лишь на деталях расчетов, которые влияют на точность получаемых

результатов, в особенности на значение полной энергии кристалла.

В набор атомных орбиталей, используемых для построения блоховских функций кристалла, входили валентные $5s$ -, $4d$ -орбитали атомов Sr; $4s$ -, $4p$ -, $3d$ -атомов железа и $2p$ -состояния атомов кислорода. Атомные $5p$ -орбитали Sr в базис блоховских функций не включались при построении матриц гамильтониана посредством методики down-folding [8], основанной на теории возмущений Лёвдина [9]. В расчетах использовалась сверхъячейка состава $\text{Sr}_8\text{Fe}_8\text{O}_{20}\text{E}_4$, где E — пустые междоузельные сферы.

Поскольку метод ЛМТО–СС разработан и дает наиболее точные результаты для плотноупакованных кристал-

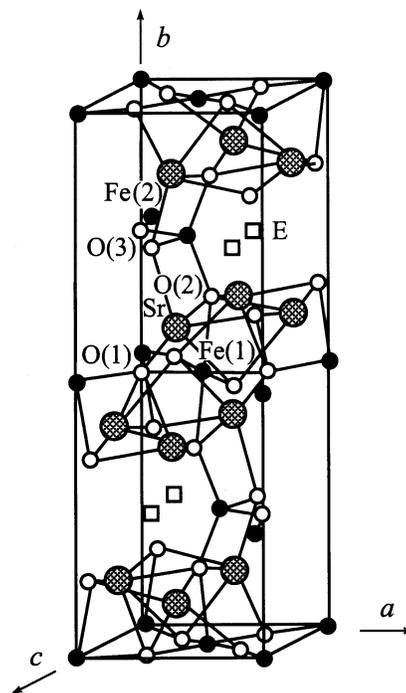


Рис. 1. Расчетная сверхъячейка феррата стронция.

Таблица 1. Атомные параметры, использованные в расчетах по методу Хюккеля: потенциалы ионизации валентных орбиталей H_{ii} , показатели экспонент ξ_i и весовые коэффициенты C_i при экспонентах в выражениях для атомных орбиталей слетеровского типа

Атом	Орбиталь	H_{ii} , eV	$\xi_1 (C_1)$ $\xi_2 (C_2)$
O	2s	32.30	2.275
	2p	14.80	2.275
Fe	4s	9.10	1.90 (1.00)
	4p	5.32	1.90 (1.00)
	3d	12.60	5.35 (0.5505) 2.00 (0.6260)
Sr	5s	6.62	1.214 (1.00)
	5p	3.92	1.214 (1.00)

лов, в наших расчетах в междоузлия вводились пустые сферы с базисом *s*-орбиталей (экстрасферы [5,7]); *p*- и *d*-состояния экстрасфер учитывались только в рамках методики down-folding.

Расчеты были выполнены для 256 *k*-векторов в зоне Бриллюэна (по 75 *k*-векторов на ее неприводимую часть). Радиусы атомных сфер определялись из условия заполнения этими сферами объема бездефектного кристалла с помощью автоматической процедуры, описанной в [10]. Существенную роль в получении достаточно точных результатов по энергии образования дефектов играет правильный выбор радиусов экстрафер и реальных атомов, которые обмениваются местами, образуя дефект. Мы полагали, что атом кислорода, занимающий позицию экстрасферы, приобретает ее радиус, и наоборот, тогда как радиусы атомов и экстрасфер, не участвующих в образовании дефектов, остаются неизменными. Данная методика выбора радиусов апробирована нами ранее на фторидах щелочно-земельных элементов и оксидах циркония и подробно описана в [11]. Параметры решетки для кристалла Sr₂Fe₂O₅ заимствованы из работы [12].

Исследование характеристик химической связи в феррате выполнено в рамках полуэмпирического зонного метода Хюккеля [6,13]. Стандартные значения параметров, использованные в PMX-расчетах, табулированы в [14] и представлены в табл. 1.

2. Результаты и их обсуждение

Полные и парциальные плотности состояний Sr₂Fe₂O₅, полученные на базе ab initio ЛМТО-расчетов, представлены на рис. 2. Широкая полоса *A* в диапазоне энергий от -9.87 до -5.27 eV соответствует гибридной зоне O2*p*-Fe3*d*-состояний с примесями 5*s*-, 5*p*-состояний атомов стронция. Высокоэнергетическая зона *B* в интервале энергий от -5.27 до -0.75 eV состоит главным образом из 3*d*-орбиталей железа с

добавками 2*p*-состояний атомов кислорода. Еще выше по энергетической шкале располагается металлическая зона *C*, построенная из Sr5*s*, 5*p*-состояний. Уровень Ферми попадает на максимум пика *B*. Отсутствие запрещенной щели на уровне Ферми является следствием недостаточно полного учета в расчетах корреляционных эффектов, ведущих к расщеплению *B* зоны и переходу феррата в мотт-халлбардовский изолятор. В пользу данного предположения свидетельствует тот факт, что при моделировании электронной структуры Ba₂In₂O₅ с аналогичной кристаллической решеткой в электронном спектре появляется запрещенная щель ~1.4 eV, заниженная по величине относительно экспериментального значения 2.7 eV [15]. Следует заметить, что традиционные ab initio методы (метод ЛМТО-СС [5], полнопотенциальный метод ЛМТО [16], метод Хартри-Фока [17]) позволяют получить достаточно точные значения полной энергии кристаллов и энергии образования точечных дефектов [18,19]. Более правильные методы расчетов электронной зонной структуры и полной энергии мотт-халлбардовских изоляторов, учитывающие нелокальный характер обменно-корреляционных взаимодействий и их зависимость от энергии остовных состояний кристаллов, еще только начинают разрабатываться (см., например, [20]).

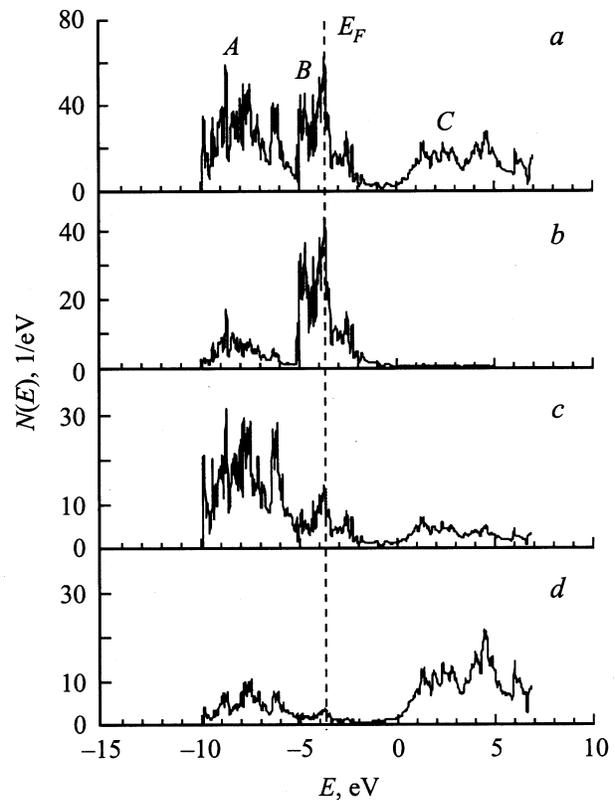


Рис. 2. Полная (a) и парциальные плотности Fe3*d*- (b), O2*p*- (c), Sr5*s*, 5*p*- (d) состояний $N(E)$ для идеального кристалла SrFeO_{2.5}.

Таблица 2. Заселенности перекрытия кристаллических орбиталей (ЗПКО); полные энергии кристалла (E_{tot}) с одной кислородной вакансией на расчетную ячейку; суммарные ЗПКО для разных типов атомов кислорода; энергии образования антифренкелевской пары (E_{AFD}) в кристалле $\text{SrFeO}_{2.5}$

		Тип атома кислорода		
		O(1)	O(2)	O(3)
ЗПКО	Fe(1)–O	0.274–0.254	0.163	–
	Fe(2)–O	–	0.422	0.465–0.292
	Sr–O	0.050–0.022	0.079–0.043	0.156
E_{tot} , Ry		–74011.00176	–74010.8814	–74010.9569
Суммарные ЗПКО		0.674	0.767	0.915
E_{AFD} , Ry (eV)		0.225 (3.067)	0.264 (3.597)	–

Наряду с исследованием электронного спектра феррата стронция был выполнен анализ химических взаимодействий в структуре $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ с помощью полуэмпирического метода Хюккеля. Результаты анализа химической связи представлены в табл. 2. Максимальные ковалентные взаимодействия наблюдаются между атомами Fe(2) и O(3) (индекс связи равен 0.466) в слоях, образованных тетраэдрами FeO_4 . Несколько слабее оказываются связи Fe–O(1), в которых участвуют атомы кислорода в экваториальной плоскости октаэдров FeO_6 . Низкие значения заселенностей перекрытия кристаллических орбиталей (0.022) соответствуют высокой доле ионной и незначительному вкладу ковалентной составляющей химической связи Sr–O(1). Таким образом, в структуре феррата стронция можно выделить прочный каркас из железо-кислородных октаэдров и тетраэдров, в которых присутствуют сильные ковалентные связи Fe–O. Атомы стронция слабее связаны с ближайшим кислородным окружением, взаимодействия Sr–O имеют смешанный ионно-ковалентный характер.

Для понимания механизма ионного транспорта в структуре браунмиллерита было выполнено моделирование дефектных фаз феррата стронция. Все расчеты полной энергии для кристаллов с одной кислородной вакансией или одним АФД на расчетную сверхъядерку проведены в рамках эмпирического метода ЛМТО–СС. Рассматривались три возможных варианта расположения вакансий кислорода в структуре браунмиллерита: в позициях типа O(1), O(2) и O(3). Энергетически наиболее выгодной оказалась конфигурация с кислородной вакансией в экваториальной плоскости $\text{Fe}(1)\text{O}(1)_4$ октаэдров $\text{Fe}(1)\text{O}(2)_2\text{O}(1)_4$, формирующих перовскитные блоки (табл. 2). Менее вероятно образование кислородной вакансии в апикальных позициях O(2) этих октаэдров. Независимые расчеты в приближении зонного метода Хюккеля подтверждают преимущественное образование кислородных вакансий в экваториальной плоскости кислородного октаэдра $\text{Fe}(1)\text{O}(2)_2\text{O}(1)_4$. Значение суммарных заселенностей перекрытия кристал-

лических орбиталей для разных типов атомов кислорода, характеризующее прочность ковалентной составляющей химической связи, оказывается минимальным для кислорода типа O(1) (табл. 2). Полученные результаты позволяют предполагать, что процесс ионной миграции в феррате в существенной мере вовлекает вакантные позиции кислорода в экваториальной плоскости октаэдров FeO_6 .

Результаты расчетов энергии образования АФД в кристалле $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ подтвердили данное предположение. Минимальное значение энергии образования АФД соответствует переходу атома кислорода типа O(1) в тетраэдрическое междоузлие (E) (табл. 2). Менее энергетически выгодным является переход кислорода типа O(2) в ближайшую тетравакансию. Анализ расчетных данных показывает, что образование АФД проходит по прямому междоузельному механизму, конечным результатом которого являются междоузельный атом кислорода в тетрапозиции и вакансия кислорода в экваториальной плоскости кислородного октаэдра. Вследствие меньшей энергии связи экваториальных атомов кислорода можно утверждать, что доминирующим механизмом ионной миграции в феррате является позиционный обмен ионов кислорода и кислородных вакансий в экваториальной плоскости октаэдров FeO_6 , образующих перовскитные блоки структуры $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$.

Дополнительно нами оценена величина взаимодействия между кислородными вакансиями при увеличении их концентрации до двух на расчетную сверхъядерку феррата. Полученные данные свидетельствуют о преимущественном расположении вакансий в виде цепочек $V_{\text{O}}\text{--Fe--}V_{\text{O}}$ в экваториальной плоскости перовскитного блока. Образование таких ассоциатов приводит к эффективному выводу вакансий из процесса ионного переноса даже при достаточно высоких температурах и позволяет объяснить уменьшение уровня ионной проводимости в феррате при предельно низких давлениях кислорода в газовой фазе [3].

Выражаем благодарность В.П. Жукову за полезное обсуждение.

Список литературы

- [1] B. Goodenough, J.E. Ruiz-Diaz, Y.S. Zhen. *Solid State Ion.* **44**, 21 (1990).
- [2] M. Schwartz, J. White, A. Sammels. *Int. Patent Application PCT. WO 97/41060 1997 g.*
- [3] V.L. Kozhevnikov, I.A. Leonidov, M.V. Patrakeev, E.B. Mitberg, K.R. Poeppelmeier. *J. Solid State Chem.* **158**, 320 (2000).
- [4] H.J.M. Bouwmeester, A.J. Burggraaf. In: *Fundamentals of Inorganic Science and Technology Series. Iss. 4 / Ed. A.J. Burggraaf, L. Cot. Elsevier Science B.V., Amsterdam–Lausanne–N.Y.–Oxford–Shannon–Tokyo (1996).*
- [5] O.-K. Andersen, O. Jepsen. *Phys. Rev. Lett.* **53**, 2571 (1984).
- [6] M.-H. Whangbo, R. Hoffmann. *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 6093 (1978).

- [7] O.-K. Andersen. Phys. Rev. **B34**, 8, 5253 (1986).
- [8] W.R.L. Lambrecht, O.-K. Andersen. Phys. Rev. **B34**, 4, 2439 (1986).
- [9] P.O. Löwdin. J. Chem. Phys. **19**, 11, 1396 (1951).
- [10] G. Krier, O. Jepsen, A. Burkhardt, O.-K. Andersen. The TB-LMTO-ASA program. MPI für Festkörperforschung, Stuttgart (1996).
- [11] N.M.Zainullina, V.P. Zhukov, V.M. Zhukovsky. Phys. Stat. Sol. (b) **210**, 145 (1998).
- [12] B.C. Greaves, A.J. Jacobson, B.C. Tofield, B.E. Fender. Acta Cryst. **B31**, 641 (1975).
- [13] R. Hoffmann. Manuals for extended Huckel calculations. Cornell University, Ithaca (1989).
- [14] S. Alvarez. Tables of parameters for extended huckel calculations. Universitat de Barcelona, Barcelona (1989).
- [15] G.B. Zhang, D.M. Smyth. Solid State Ion. **82**, 161 (1995).
- [16] M. Methfessel. Phys. Rev. **B38**, 2, 1537 (1988).
- [17] C. Pisani, R. Dovesi, C. Roetti. Hartree-Fock ab initio treatment of crystalline systems. Lecture notes in chemistry. Springer, Berlin (1988). Vol. 48.
- [18] H.M. Polatoglou, M. Methfessel, M. Scheffler. Phys. Rev. **B48**, 3, 1877 (1993).
- [19] T. Brudevoll, E.A. Kotomin, N.E. Christensen. Phys. Rev. **B53**, 12, 7731 (1996).
- [20] B. Holm, F. Aryasetiawan. Phys. Rev. **B62**, 8, 4858 (2000).