

САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Институт химии

Кафедра квантовой химии

Направление подготовки *Химия 04.03.01*

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА

*«Квантовохимическое моделирование твердых растворов на основе галлата и
алюмината лантана»*

Студентка IV курса:

Сапова М.Д.

Уровень/ступень образования:

бакалавриат

Заведующий кафедрой:

Доктор физ.-мат. наук, профессор

Эварестов Роберт Александрович

Научный руководитель:

к.х.н., доцент Бандура Андрей Виллович

Санкт-Петербург

2018

Оглавление

Введение	3
1. Литературный обзор	4
1.1 Структура перовскита	4
1.2 Получение сложных оксидов.....	5
1.3 Свойства объемных кристаллов LaGaO_3 , LaAlO_3 и LaFeO_3	6
1.4 Свойства твердых растворов	10
2. Методика расчетов	16
2.1 Выбор расчетной схемы	18
2.2 Расчеты твердых растворов	23
2.3 Моделирование твердых растворов с учетом спиновых состояний.....	25
3. Обсуждение результатов	27
4. Выводы	36
5. Благодарности.....	38
6. Список литературы	39
Приложения.....	44

Введение

На сегодняшний день сложные оксидные системы вызывают большой интерес исследователей, так как предоставляют широкий спектр возможностей их применения. Привлекательность оксидных систем заключается в возможности кардинально менять их свойства в результате небольших изменений в составе. Одной из актуальных задач является получение эффективных материалов для твердооксидных топливных элементов, аккумуляторов, сенсоров. В связи с этим многочисленные экспериментальные и теоретические исследования посвящены изучению структур перовскитов, а также твердых растворов на их основе. Компьютерное моделирование таких систем позволяет объяснить свойства материалов, а также разработать материалы с заданными свойствами и сократить, таким образом, экспериментальные затраты.

Большое количество работ посвящено изучению галлата и алюмината лантана. Введение ферромагнитных атомов железа в структуру перовскита приводит к появлению новых физических и магнитных свойств получаемых твердых растворов. Экспериментально показано, что допирование железом в случае галлата, в отличие от алюмината, приводит к образованиям кластеров железа и к возникновению различий в магнитных свойствах. Причины этого до конца не установлены. Моделирование магнитных свойств твердых растворов является трудоемкой задачей, и теоретических исследований указанных систем на данный момент нет.

Целью данной работы является моделирование магнитных свойств твердых растворов галлата и алюмината лантана, допированных железом.

1. Литературный обзор

1.1 Структура перовскита

Перовскиты могут быть представлены общей формулой – AMO_3 , где ионы М находятся в октаэдрических позициях (рис.1). Ионы А окружены 12 атомами кислорода и в зависимости от геометрии этого окружения, а также относительной ориентации и искажения октаэдров MO_6 , меняется пространственная группа кристалла [1]. $LaGaO_3$, $LaAlO_3$ и $LaFeO_3$ являются яркими представителями класса перовскитов и давно привлекают внимание исследователей. Большое количество работ посвящено экспериментальному и теоретическому исследованию, как чистых матриц, так и твердых растворов с различными допирующими агентами.

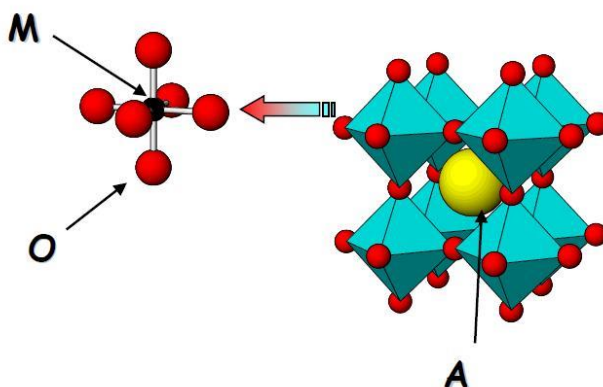


Рисунок 1 Структура идеального перовскита AMO_3

Перовскиты толерантны к замещению в подрешетке при допировании, что приводит к образованию твердых растворов и позволяет получать широкий спектр материалов с различными магнитными, сегнето- и пьезоэлектрическими свойствами.

Твердыми растворами называют фазы, в которых один из компонентов сохраняет свою кристаллическую решетку, а атомы другого компонента располагаются в решетке первого компонента (растворителя), замещая его атомы и несильно изменяя параметры исходной решетки. Таким образом, твердый раствор, состоящий из двух или нескольких компонентов, имеет один тип решетки и представляет собой одну фазу.

Стоит отметить, что допирование матрицы может приводить к изменению устойчивости фаз и соответственно приводить к сдвигу фазовых равновесий вплоть до

возникновения новых фазовых переходов. Также одной из проблем допирования является гетерофазность получающихся образцов, которая наблюдается в ряде случаев при высоких концентрациях допирующего агента [2].

Выбор железа в качестве допирующего агента для LaGaO_3 и LaAlO_3 обусловлен близостью ионных радиусов (Ga^{3+} — 62 пм; Fe^{3+} — 64 пм; Al^{3+} — 67 пм), что приводит к небольшим искажениям изначальной структуры перовскита и обеспечивает устойчивость твердого раствора в широком диапазоне температур и концентраций.

1.2 Получение сложных оксидов

Существует два классических метода получения смешанных оксидов и твердых растворов на их основе. Самым простым является керамический способ. Смесь оксидов растирают и затем из полученного порошка прессуют таблетки, которые затем прокаливаются при различных температурах (в зависимости от системы) [3]. В том случае если систему не удастся получить керамическим способом, прибегают к золь-гель процессу. На первом этапе проводят гидролиз с образованием коллоидного раствора – золя, далее происходит коагуляция и образуется трехмерная структура – гель. После прокаливания получается порошок сложного оксида [4].

В статье Федорцова и соавт. [5] синтез $\text{LaGa}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_3$ ($0.01 < x < 0.1$) проводят керамическим методом из стехиометрической смеси оксидов La_2O_3 , Ga_2O_3 и Fe_2O_3 . Прокаливание таблеток производят в течение 52 часов при температуре 1450 °С. Для подтверждения однофазности образца был проведен рентгенофазовый анализ. Показано, что твердый раствор кристаллизуется в орторомбической фазе $Pbnm$.

Экспериментальных работ, посвященных твердым растворам алюмината лантана, заметно меньше, чем для галлата. В статье 2012 года [6] авторы синтезируют растворы $\text{LaAl}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_3$ ($0 < x < 0.2$) методом золь-геля из растворов $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. В смесь нитратов с лимонной кислотой (1:1) при постоянном перемешивании и нагревании по каплям добавляли аммиачный раствор до $\text{pH} \approx 7$ и далее прокаливали.

1.3 Свойства объемных кристаллов LaGaO_3 , LaAlO_3 и LaFeO_3

Для LaGaO_3 описаны три фазы (рис.2). Переход из низкотемпературной орторомбической фазы $Pbnm$ в ромбоэдрическую $R-3c$ происходит при температуре 412 - 423К. [7,8] Орторомбическая фаза описывается пространственной группой $Pbnm$ с параметрами решетки для орторомбической фазы $a = 5.514 \text{ \AA}$, $b = 5.486 \text{ \AA}$, $c = 7.764 \text{ \AA}$. Элементарная ячейка включает в себя четыре формульные единицы – 20 атомов [9]. Ромбоэдрическая фаза представлена в гексагональной установке ($\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$) с двумя формульными единицами в элементарной ячейке и параметрами ячейки $a = b = 5.543 \text{ \AA}$, $c = 14.433 \text{ \AA}$ [10]. В разных источниках указывают разные энтальпии фазового перехода $Pbnm \rightarrow R-3c$: 355 Дж/моль, 170 Дж/моль, 305 Дж/моль [8,11,12].

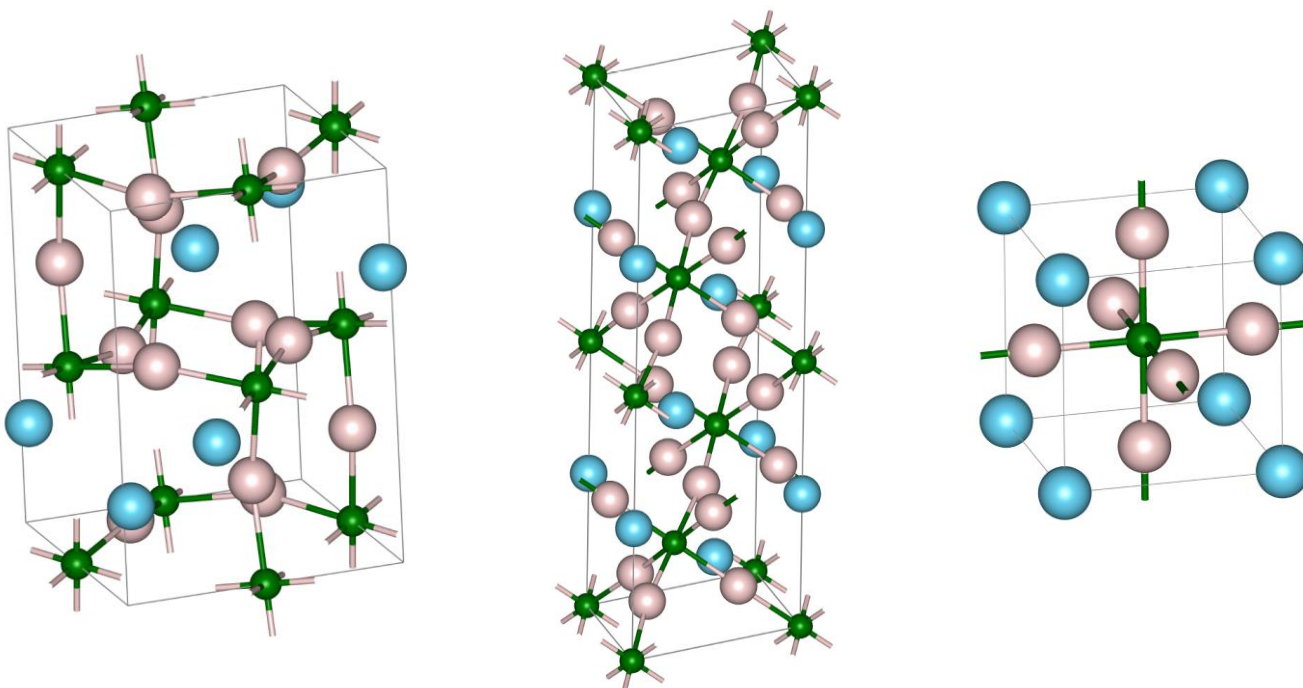


Рисунок 2 Структура орторомбического $Pbnm$ (а), ромбоэдрического $R-3c$ (б) и кубического $Pm-3m$ (в) перовскита

Теоретический *ab initio* расчет термодинамических характеристик галлата и алюмината лантана [13] дает значения энергии перехода несколько выше экспериментальных, но правильно показывают знак и порядок величин. Для функционалов LDA (local density approximation) [14] и GGA (generalized gradient

approximations) [15] рассчитанные значения составляют 2.30 кДж/моль и 3.34 кДж/моль соответственно.

Экспериментальной информация о переходе в кубическую фазу $Pm-3m$ для чистого галлата лантана встречается в статье [16] при температуре 1673 К, но более поздними исследованиями эта информация опровергнута. Тем не менее, в кубической фазе кристаллизуются многие твердые растворы галлата лантана, например при допировании атомами Sr и Mg [17,18].

Для LaAlO_3 существует информация о двух фазах: ромбоэдрической $R-3c$ и кубической $Pm-3m$ с фазовым переходом при температуре 800 К. Энтальпия фазового перехода, определенная экспериментально, очень мала – 70 Дж/моль [7]. Теоретический расчет [13] с использованием функционалов LDA и GGA дает большие значения – 1.50 кДж/моль и 2.25 кДж/моль, соответственно.

Низкотемпературная ромбоэдрическая фаза алюмината аналогична галлату с параметрами решетки $a = b = 5.386 \text{ \AA}$, $c = 13.191 \text{ \AA}$ в гексагональной установке [19]. Высокотемпературная кубической фаза алюмината представлена пространственной группой $Pm-3m$ с параметрами ячейки $a = b = c = 3.791 \text{ \AA}$. Элементарная ячейка содержит одну формульную единицу [20]. Как видно из сравнений решеток в ромбоэдрической фазе замена галлия на алюминий приводит к уменьшению параметров ячейки, что связано с меньшим размером атома алюминия по сравнению с галлием.

В идеальном кристалле LaFeO_3 атомы железа находятся в степени окисления $3+$, но керамический синтез при низком парциальном давлении кислорода приводит к восстановлению части ионов Fe^{3+} до Fe^{2+} и возникновению кислородных вакансий. При этом в материале возникает проводимость n -типа. В случае высоких парциальных давлений кислорода возникает проводимость p -типа, связанная с возникновением дефектов по Шоттке [21]. В дальнейшей работе подобные эффекты не рассматриваются, так как чистые фазы феррита и твердые растворы полученные классическим керамическим или золь-гельным методом не подразумевают изменения парциального давления кислорода. Таким образом атомы железа имеют степень окисления $3+$, как в чистом феррите, так и в рассматриваемых твердых растворах.

Для феррита лантана, как и для галлата лантана существуют три фазы. Низкотемпературная орторомбическая с параметрами решетки $a = 5.552 \text{ \AA}$, $b = 5.563 \text{ \AA}$, $c = 7.843 \text{ \AA}$ [22]. В литературе указывают на фазовый переход из орторомбической $Pbnm$ в ромбоэдрическую фазу $R-3c$ при температуре 1220 - 1280 К, для которой $a = b = 5.543 \text{ \AA}$, $c = 13.433 \text{ \AA}$ в гексагональной установке [23,24]. Авторы работы [23] при экстраполяции получают значение $2140 \pm 30 \text{ К}$ для перехода в кубическую фазу $a = b = c = 7.852 \text{ \AA}$.

LaFeO_3 в отличие от LaAlO_3 и LaGaO_3 , которые являются парамагнетиками, проявляет интересные магнитные свойства. Много работ посвящено изучению внутренней структуры феррита. Как было показано в работе [23] наиболее стабильным оказывается антиферромагнитное (АФМ) распределение спинов атома железа, причем в случае, когда спины каждых двух соседних атомов оказываются противоположными. В связи с этим в литературе приводят для феррита лантана температуру Нееля $T_N = 1008 - 1013 \text{ К}$ [25,26].

Появление антиферромагнетизма приводит к внутреннему понижению симметрии феррита из-за отсутствия операций симметрии, связывающие атомы железа с противоположной проекцией спина. При этом орторомбическая фаза $Pbnm$ становится моноклинной $P2_1/n$ с углом $\beta = 90^\circ$; ромбоэдрическая и кубическая структуры сохраняют свои группу симметрии, так как фазовые переходы лежат выше температуры Нееля.

Работа 2017 года Е. Neifets с соавт. [27] посвящена детальному изучению магнитного упорядочения в феррите лантана. Существует несколько вариантов распределения атомов железа в АФМ фазе. Для фазы А – типа проекции спинов атомов железа в плоскости $(0\ 0\ 1)$ сонаправлены, в то время как проекции спинов в соседних параллельных плоскостях ориентированы противоположно. Для фазы С – типа характерно наличие ферромагнитного (ФМ) упорядочения проекций спинов по направлению $[0\ 0\ 1]$ и антиферромагнитного в плоскостях перпендикулярных этому направлению. G – типу соответствует структура с противоположными проекциями спина у каждых соседних атомов железа. Расчеты производились для АФМ структур А, С и G – типов, а также ФМ структуры кубического LaFeO_3 . Именно упорядочение G – типа дает наиболее стабильную структуру LaFeO_3 , как показано в этой и в других теоретических и экспериментальных работах [28,29]. В указанных работах также исследовалась

низкотемпературная орторомбическая фаза, для которой производился расчет ФМ и АФМ структуры G – типа.

В теоретической статье 2016 года [30] изучаются механические и электронные свойства галлата лантана. Расчет констант упругости показал механическую стабильность орторомбической фазы *Pbnm* LaGaO₃. В таблице 1 приведены значения энергии атомизации и энергии образования для трех фаз (орторомбической, ромбоэдрической и кубической), рассчитанные в плосковолновом базисе с использованием метода GGA + *U* с $U_{\text{эфф}} = 6$ эВ для учета электронной корреляции. Энергии атомизации и образования рассчитывались по формулам:

$$E_{\text{атом}} = E_0 - (E_{\text{La}} + E_{\text{Ga}} + 3E_{\text{O}})$$

$$E_{\text{обр}} = E_0 - (E_{\text{La}}^{\text{мет}} + E_{\text{Ga}}^{\text{мет}} + 3E_{\text{O}}^{\text{мет}})$$

Таблица 1 Энергии атомизации и образования трех фаз LaGaO₃

	$E_{\text{атом}}$, эВ	$E_{\text{обр}}$, эВ
<i>Pbnm</i> LaGaO ₃	-31.35	-13.83
<i>R-3c</i> LaGaO ₃	-31.33	-13.81
<i>Pm-3m</i> LaGaO ₃	-31.08	-13.55

Большое число работ посвящено изучению зонной структуры перовскитов. Экспериментальные данные сильно варьируются. В основном [31,32] считается, что галлат лантана является ширикозонным полупроводником и имеет ширину запрещенной зоны 4.4 – 5.2 эВ. Рассчитанное значение с использованием функционала GGA + *U* дает заниженное значение 3.14 эВ, подобное занижение значения ширины запрещенной зоны характерно для ряда методов DFT [30]. Для орторомбического феррита лантана разброс значений ширины запрещенной зоны значительно меньше: 2.1 – 2.4 эВ [33-35]. Аллюминат лантана является диэлектриком со значением ширины запрещенной зоны 5.5 – 6.5 эВ [36-38] для низкотемпературной ромбоэдрической фазы.

Ряд работ посвящен спектральным характеристикам алюмината и галлата. В работе Р. Вали [39] представлен расчет дисперсии фононов для ромбоэдрического и кубического LaAlO₃. В точке *R* обратного пространства для кубической фазы существует

мнимая частота, наличие которой следует из теории и указывает на нестабильность высокотемпературной фазы. Расчеты производились с использованием псевдопотенциала и для лантана, и для алюминия в плосковолновом базисе в пакете ABINIT. Структура была исследована в рамках DFT с использованием функционала LDA.

Для кубической фазы $Pm-3m$ теория групп предсказывает следующие моды симметрии: $3F_{1u} + F_{2u}$ в точке Г. Для ромбоэдрической фазы $R-3c$ в точке Г будут следующие оптические моды: $A_{1g} + 3A_{2g} + 2A_{1u} + 3A_{2u} + 4E_g + 5E_u$. В данном случае все частоты должны быть положительны, что указывает на стабильность ромбоэдрической фазы.

Для орторомбического галлата лантана с пространственной группой $Pbnm$:

$$7A_g + B_{1g} + 5B_{2g} + 5B_{3g} + 8A_u + 8B_{1u} + 10B_{2u} + 10B_{3u}$$

24 моды из представленных выше будут активны в рамановском спектре, 25 в инфракрасном, а также 8 мод являются неактивными [40]. В экспериментальной работе Tompsett с соавт. [41] были получены спектры орторомбического галлата лантана при различных температурах (77, 294, 373, 413, 418, 423, 523 и 773 К), а также определена симметрия полученных мод. Так как теоретические расчеты фононных частот производят при температуре абсолютного нуля, то необходимые нам экспериментальные данные разумно брать при самой низкой из представленных температур – 77 К.

1.4 Свойства твердых растворов

Допирование галлата и алюмината лантана различными элементами приводит к изменению свойств твердых растворов по сравнению с матрицами. Многие экспериментальные работы посвящены в том числе и мультикатионному допированию основной интерес которых заключается в получении фаз с электронно-ионной проводимостью [42-45]. Теоретических исследований, посвященных мультикатионному допированию практически нет, в связи с большой сложностью получаемых систем. Анализ экспериментальных данных в таких системах оказывается также сложной задачей из-за большого количества факторов, влияющих на систему.

Таким образом, для понимания таких сложных систем, актуальной задачей является изучение свойств твердых растворов с различными допантами. Моделирование структур твердых растворов позволяет описывать наблюдаемые физические, оптические и магнитные свойства таких структур.

В экспериментальной работе [5] исследуют магнитные свойства твердых растворов $\text{LaGa}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_3$ ($0 < x < 0.2$). Анализ образцов показывает орторомбическую структуру твердого раствора, аналогичную чистому галлату. Измеренная магнитная восприимчивость образцов в температурном интервале 77 – 400 К указывает на антиферромагнитное поведение твердого раствора. Парамагнитная составляющая магнитной восприимчивости монотонно уменьшается при увеличении концентрации железа (рис.3).

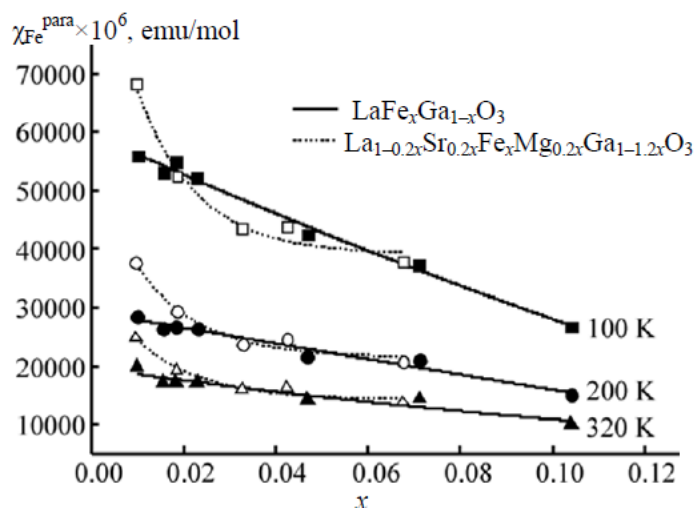


Рисунок 3 Зависимость парамагнитной составляющей магнитной восприимчивости от температуры

При экстраполяции на бесконечно разбавленный раствор оказывается, что значение эффективного магнитного момента значительно выше, чем для одиночных ионов Fe^{3+} ($\mu_{\text{эфф}} = 5.92 \mu\text{B}$) (рис. 4).

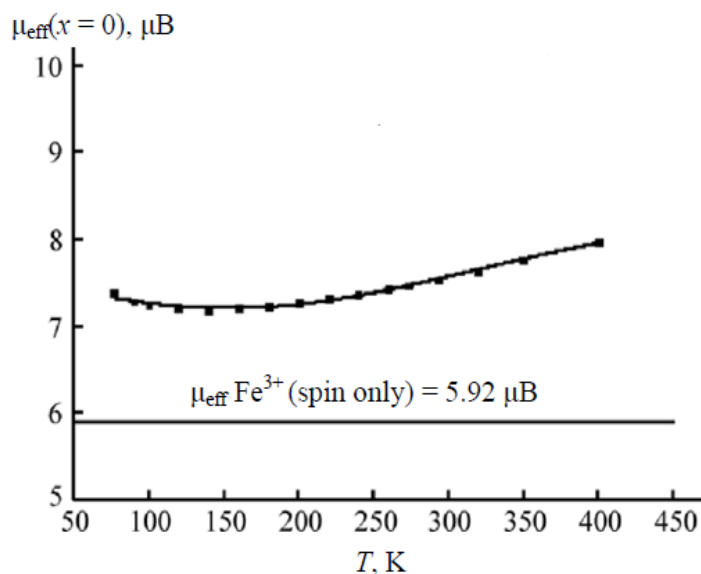


Рисунок 4 Температурная зависимость эффективного магнитного момента

Авторы делают вывод, что такое поведение твердого раствора связано с наличием кластеров железа с ферромагнитным взаимодействием, которое проявляется на бесконечном разбавлении.

Особый интерес представляет статья 2016 года [28] посвященная галлату лантана, допированному железом. Авторы предлагают допированный LaGaO_3 как перспективный материал для получения светодиодов вместо InGaAs , используемого сейчас, который со временем подвергается окислению.

Было показано, что LaGaO_3 допированный железом проявляет антиферромагнитные свойства. Расчеты [28] производились спин-поляризованным DFT, с использованием плосковолнового базиса, по программе VASP. В качестве функционала был выбран негибридный функционал LDA с корреляционной поправкой U , которая получена опытным путем при расчете аналогичных систем [46].

Для изучения твердых растворов авторы рассчитывали по одной стабильной структуре кубических твердых растворов $Pm\text{-}3m$ для каждого из составов 12.5%, 25%, 50% и 100%. Для моделирования твердых растворов использовались расширенные ячейки $4 \times 2 \times 1$ и $2 \times 2 \times 2$, для получения заданных составов.

Также для матрицы галлата и твердых растворов была рассчитана структура валентной зоны и зоны проводимости в точках М – Х – Г – Г – М зоны Бриллюэна (рис.5).

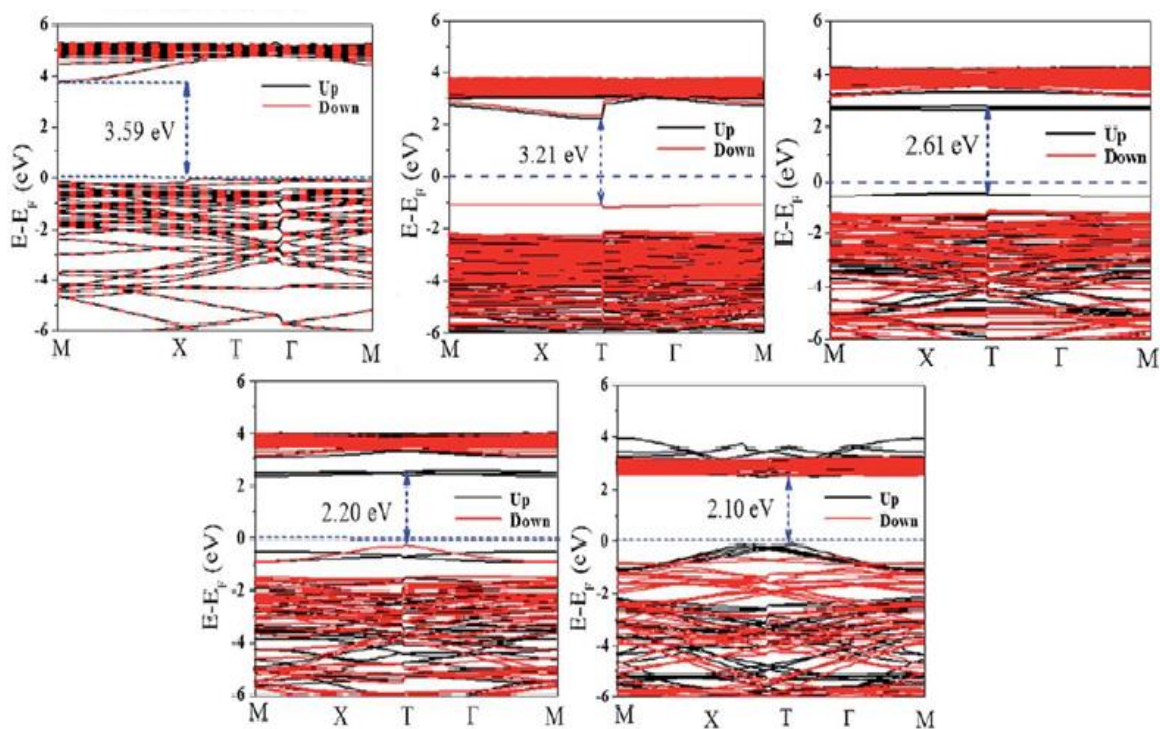


Рисунок 5 Зонные структуры растворов $\text{LaGa}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_3$ ($x = 1, 0.875, 0.75, 0.50, 0$)

Было показано, что изменение ширины запрещенной зоны падает при увеличении концентрации Fe от 3.5 эВ LaGaO_3 до 2.1 эВ LaFeO_3 . В статье приводят сравнение экспериментальных данных с теоретическими результатами (рис.6).

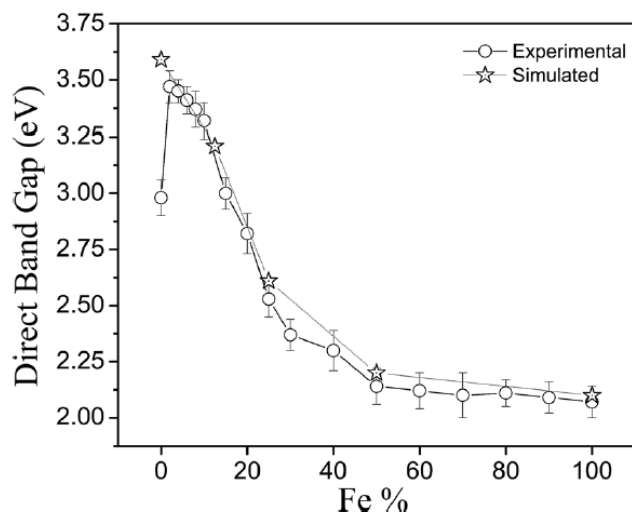


Рисунок 6 Ширина прямой запрещенной зоны в зависимости от концентрации допирующего Fe

В статье 2014 года [47] описывается синтез наночастиц $\text{LaAl}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_3$ ($x = 0.0, 0.05, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, \text{ and } 0.5$). Показано, что при этом образуются две фазы: орторомбическая фаза твердого раствора, где ионы Al^{3+} находятся в подрешетке Fe^{3+} , а также дополнительная фаза $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$. При $x = 0$ структура проявляет антиферромагнитные свойства, что характерно для LaFeO_3 . С ростом концентрации Al увеличивается ферромагнитное поведение, как видно из петли магнитного гистерезиса. Авторы связывают это с размером частиц: наночастицы с большей концентрацией алюминия имеют меньший размер, и ферромагнитное поведение может быть связано с нескомпенсированным спином атомов железа на поверхности частицы, а также с наличием второй фазы $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$.

Авторы работы [48] исследуют твердые растворы состава $\text{LaAl}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_3$ ($0 < x < 0.2$). Анализ структуры подтверждает, что растворы являются орторомбическими. Это связано с тем, что при малых концентрациях Al структура раствора аналогична структуре LaFeO_3 . Уменьшение магнитной восприимчивости при увеличении температуры и наличие максимума при комнатной температуре указывает на антиферромагнитный характер образцов.

Таким образом моделирование магнитных свойств твердых растворов галлата и алюмината лантана, допированных железом, является важной задачей для объяснения

закономерностей, наблюдаемых в эксперименте. Для достижения цели дипломной работы были решены следующие задачи:

Выбор расчетной схемы:

- Выбор атомного базиса (Stuttgart) и метода расчета (PBE0 9%)
- Оптимизация структур кристаллов LaGaO_3 ($Pbnm$, $R-3c$, $Pm-3m$), LaAlO_3 ($R-3c$, $Pm-3m$), АФМ LaFeO_3 ($P2_1/n$) и тестовые расчеты их свойств

Моделирование твердых растворов $\text{LaGa}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_3$ и $\text{LaAl}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_3$ в кубической фазе с учетом различного спинового распределения:

- Построение расширенной ячейки и определение всех неэквивалентных структур
- Вычисление энергии всех структур с учетом всех возможных вариантов для проекции спиновых моментов атомов железа
- Анализ зависимости энергии структур от локального окружения атомов железа
- Оценка зависимости намагниченности от температуры

2. Методика расчетов

Теория функционала плотности (DFT), а также методы, основанные на ней, широко используются в квантовохимических расчетах твердых тел. Обусловлено это как адекватным описанием различных свойств системы, так и относительно малыми затратами вычислительных ресурсов.

Последнее время особенную популярность приобрели гибридные методы DFT, включающие в себя обмен по Хартри-Фоку (ХФ) [49]. Обменно-корреляционный функционал записывается в виде линейной комбинации слагаемых, зависящих от электронной плотности ρ :

$$E_{XC}^{\text{Hybrid}}[\rho] = c_{\text{HF}} E_X^{\text{HF}}[\rho] + (1 - c_{\text{HF}}) E_X^{\text{DFT}}[\rho] + E_C^{\text{DFT}}[\rho]$$

Обменный E_X^{DFT} и корреляционный E_C^{DFT} функционалы, а также коэффициент c_{HF} при обмене по ХФ E_X^{HF} , определяют конкретный вид гибридного функционала. Использование гибридных методов позволяет улучшить результаты, получаемые в расчетах. Так например увеличение вклада обмена по Хартри-Фоку увеличивает значения получаемой ширины запрещенной зоны, которую чистые методы DFT склонны занижать.

Расчеты производились с помощью программы CRYSTAL14 [50,51] в приближении КО ЛКАО (кристаллические орбитали линейные комбинации атомных орбиталей). Одноэлектронные функции кристалла представляются в виде линейной комбинации блоховских сумм атомных гауссовых орбиталей [52].

Особенностью твердотельных расчетов по сравнению с молекулярными является отсутствие диффузных функций в базисе атомных орбиталей. Связано это с увеличением для таких орбиталей числа близких к 0 интегралов перекрывания, что приводит к худшей сходимости и может привести к линейной зависимости базиса.

Расчеты производились с использованием спин-поляризованного гибридного обменно-корреляционного функционала PBE0 (Perdew–Burke–Ernzerhof) [53] с параметром $c_{\text{HF}} = 0.09$ [54]. Для описания остовных электронов тяжелых атомов использовался псевдопотенциал Stuttgart ECP [55] (La ECP46MWB, Ga ECP18MWB, Fe

ЕСР10МДФ). В качестве атомных базисов были взяты базисы Stuttgart Fe $s411p411d411$ [56], La $s311p311d211f11$ [57], Ga $s1111p111d111111$ [58]. Для Al и O были использованы полноэлектронные базисы Al $s8511p511d11$ [27], O $s8sp411d1$ [59].

Качество расчетов напрямую зависит от выбора функционала и атомных базисов. Правильность выбранной методики проверялась на расчетах свойств кристаллов LaGaO_3 , LaAlO_3 , LaFeO_3 . Подробнее выбор функционала и атомных базисов описан в параграфе 2.1 «Выбор расчетной схемы».

Расчеты производились для кубических растворов $\text{LaGa}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_3$ и $\text{LaAl}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_3$. Была использована расширенная ячейка $2 \times 2 \times 2$. Сетка k-точек в обратном пространстве задавалась методом Монкхорста-Пака [60]. Для расширенной кубической ячейки генерировалась сетка размерностью $8 \times 8 \times 8$. Учет симметрии позволяет уменьшить количество k-точек, в которых рассчитывается матрица плотности кристалла. Критерии точности, используемые при расчетах кулоновских и обменных интегралов соответствовали значениям 10^{-8} , 10^{-8} , 10^{-8} , 10^{-8} , 10^{-16} . Критерий самосогласования по полной энергии был взят 10^{-8} а.е. Производилась полная оптимизация постоянных решетки и позиций атомов.

2.1 Выбор расчетной схемы

На первом этапе нашей работы были произведены расчеты матриц LaGaO_3 , LaAlO_3 и LaFeO_3 с использованием гибридного функционала PBE0. Расчеты производились с тремя разными наборами псевдопотенциалов и соответствующих базисных функций: HayWadt [61], Crenbl [62], Stuttgart [63] (табл.2).

Были произведены расчеты всех существующих фаз для каждой матрицы: орторомбическая $Pbnm$ и ромбоэдрическая $R-3c$ для галлата, а также ромбоэдрическая $R-3c$ и кубическая $Pm-3m$ для алюмината. Как показано в работе [27] наиболее стабильной структурой для LaFeO_3 является антиферромагнитная структура G-типа $P2_1/n$, поэтому мы использовали именно ее для сопоставления с экспериментальными данными.

Таблица 2 Значения параметров ячейки низкотемпературных фаз LaGaO_3 , LaAlO_3 и LaFeO_3 , рассчитанных в базисах HayWadt, Crenbl, Stuttgart

$Pbnm \text{ LaGaO}_3$	$a, \text{ \AA}$	$b, \text{ \AA}$	$c, \text{ \AA}$	$R-3c \text{ LaGaO}_3$	$a, \text{ \AA}$	$b, \text{ \AA}$	$c, \text{ \AA}$
HayWadt	5.518	5.469	7.747	HayWadt	5.509	5.509	13.343
Crenbl	5.517	5.461	7.732	Crenbl	5.505	5.505	13.309
Stuttgart	5.527	5.505	7.802	Stuttgart	5.542	5.542	13.327
эксп. [9]	5.514	5.486	7.764	эксп. [10]	5.543	5.543	13.433
$R-3c \text{ LaAlO}_3$	$a, \text{ \AA}$	$b, \text{ \AA}$	$c, \text{ \AA}$	$Pm-3m \text{ LaAlO}_3$	$a, \text{ \AA}$	$b, \text{ \AA}$	$c, \text{ \AA}$
HayWadt	5.417	5.417	13.217	HayWadt	3.820	3.820	3.820
Crenbl	5.383	5.383	13.151	Crenbl	3.800	3.800	3.800
Stuttgart	5.374	5.374	13.117	Stuttgart	3.791	3.791	3.791
эксп. [19]	5.386	5.386	13.191	эксп. [20]	3.791	3.791	3.791
$P2_1/n \text{ LaFeO}_3$	$a, \text{ \AA}$	$b, \text{ \AA}$	$c, \text{ \AA}$	-	-	-	-
HayWadt	5.578	5.538	7.858	-	-	-	-
Crenbl	5.55	5.562	7.851	-	-	-	-
Stuttgart	5.552	5.564	7.854	-	-	-	-
эксп. [22]	5.552	5.563	7.843	-	-	-	-

Базис с соответствующим псевдопотенциалом HayWadt дает большее отклонение от экспериментальных параметров решетки, чем Crenbl и Stuttgart. Тем не менее,

отклонения от геометрии небольшие при использовании всех трех наборов псевдопотенциалов и базисных функций.

Принципиальные различия наблюдаются при расчетах ширины запрещенной зоны. Показано, что использование Stuttgart дает завышенные значения по сравнению с экспериментальными, но при этом правильно описывает разницу в энергиях ширины запрещенной зоны для низкотемпературных фаз. Остальные два базиса завышают значения ширины запрещенной зоны и неправильно отражают тенденции при переходе от одного соединения к другому (табл.3).

Таблица 3 Значения ширины запрещенной зоны низкотемпературных фаз LaGaO_3 , LaAlO_3 , LaFeO_3 , рассчитанные в базисах HayWadt, Crenbl и Stuttgart

	<i>Pbnm</i> LaGaO_3	<i>R-3c</i> LaAlO_3	<i>P2_{1/n}</i> LaFeO_3
Haywadt	7.2	7.4	4.1
Crenbl	5.8	5.7	-
Stuttgart	6.6	8.2	4.6
эксп.	4.4 - 5.2 [31,32]	5.5 - 6.5 [36-38]	2.1 - 2.4 [33-35]

Таким образом, на основании сравнений экспериментальных данных и результатов расчетов был выбран псевдопотенциал и базис Stuttgart, который правильно воспроизводит тенденции изменения ширины запрещенной зоны в рассмотренных кристаллах.

Универсального обменно-корреляционного функционала не существует, поэтому важной задачей при моделировании является выбор функционала, который будет правильно описывать экспериментальные закономерности.

Завышение значений для ширины запрещенной зоны свойственно для метода Хартри-Фока. Именно поэтому большой вклад обмена по Хартри-Фоку в гибридном функционале PBE0 (25%) дает завышенные значения. Для удовлетворительного описания экспериментальных данных необходимо изменить параметры гибридного функционала и изучить их влияние на результаты расчета. Мы исследовали влияние значений параметра c_{HF} в гибридном функционале PBE0 на получаемые результаты.

Также были произведены расчеты с использованием гибридного функционала HSE06 (Heyd-Scuseria-Ernzerhof) [64].

В таблице 4 показаны расчеты параметров ячейки для двух функционалов PBE0 9% и HSE06. В Приложении (табл.1) представлены полные результаты расчетов низкотемпературных фаз LaGaO_3 , LaAlO_3 и LaFeO_3 для всех рассматриваемых функционалов. Уменьшение вклада обмена по Хартри-Фока приводит к увеличению значений параметров ячейки.

Таблица 4 Значение параметров ячейки низкотемпературных фаз LaGaO_3 , LaAlO_3 , LaFeO_3 , рассчитанных с функционалами PBE0 9% и HSE06

<i>Pbnm</i> LaGaO_3	<i>a</i> , Å	δa , %	<i>b</i> , Å	δb , %	<i>c</i> , Å	δc , %
HSE06	5.529	0.27	5.508	0.41	7.807	0.55
PBE0 9%	5.559	0.81	5.548	1.13	7.857	1.2
эксп. [9]	5.514		5.486		7.764	
<i>R-3c</i> LaAlO_3	<i>a</i> , Å	δa , %	<i>b</i> , Å	δb , %	<i>c</i> , Å	δc , %
HSE06	5.377	0.18	5.377	0.18	13.121	0.53
PBE0 9%	5.388	0.04	5.388	0.04	13.144	0.35
эксп. [19]	5.386		5.386		13.191	
<i>P2₁/n</i> LaFeO_3	<i>a</i> , Å	δa , %	<i>b</i> , Å	δb , %	<i>c</i> , Å	δc , %
HSE06	5.552	0.204	5.564	0.017	7.854	0.145
PBE0 9%	5.570	0.127	5.601	0.69	7.886	0.547
эксп. [22]	5.552		5.563		7.843	

На рисунке 7 в качестве примера представлены зависимости параметра ячейки *a* от параметра s_{HF} (%) гибридного функционала. Наблюдается линейное увеличение параметров ячейки при уменьшении обменного вклада для всех параметров ячейки каждой из фаз, но относительный рост параметров ячейки оказывается небольшим. Таким образом, в связи с небольшим отклонением геометрии от экспериментальной мы можем уменьшать обменный вклад ХФ. В Приложении (рис.1) показаны аналогичные зависимости для параметров ячейки низкотемпературных фаз.

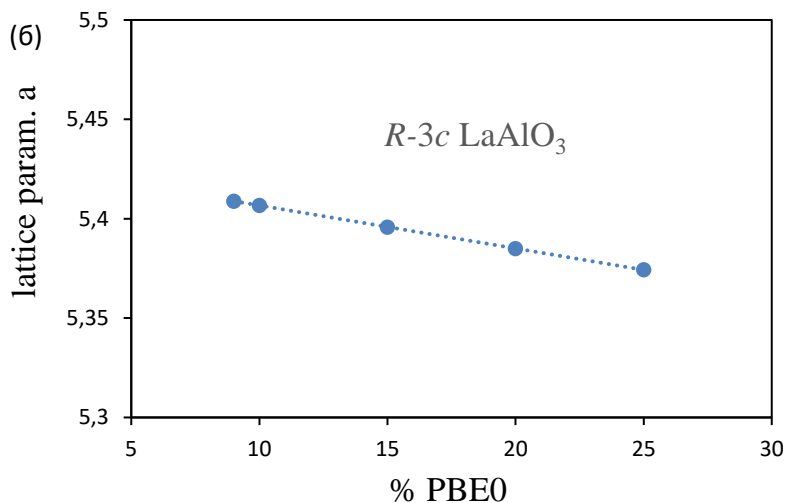
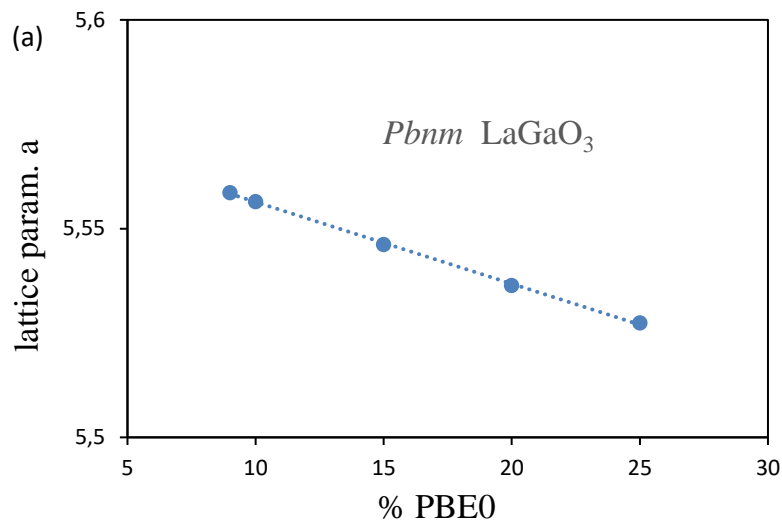


Рисунок 7 Зависимость параметра ячейки (а) орторомбического LaGaO₃ (б) ромбоэдрического LaAlO₃; от значения c_{HF} (%) в функционале PBE0

Важной энергетической характеристикой перовскитов является ширина запрещенной зоны. Как было показано ранее, использование гибридного функционала PBE0 дает завышенные значения параметров ячейки. При уменьшении вклада обмена по Хартри-Фоку в обменно-корреляционным функционал наблюдается уменьшение значения ширины запрещенной зоны. Функционал HSE06 дает значения ширины запрещенной зоны меньшее, чем PBE0, которые тем не менее оказываются завышены примерно на 1 эВ. Значения ширины запрещенной зоны представлены в таблице 5.

Таблица 5 Значения ширины запрещенной зоны (эВ) низкотемпературных фаз LaGaO_3 , LaAlO_3 и LaFeO_3 , рассчитанные с функционалами HSE06 и PBE0 c_{HF} (%)

	<i>Pbnm</i> LaGaO_3	<i>R-3c</i> LaAlO_3	<i>P2_{1/n}</i> LaFeO_3
HSE06	5.9	7.5	3.9
PBE0 25%	6.6	8.2	4.6
PBE0 20%	6.1	7.7	3.9
PBE0 15%	5.5	7.3	3.3
PBE0 10%	5.2	6.8	3.2
PBE0 9%	4.8	6.7	2.4
эксп.	4.4 - 5.2 [31,32]	5.5 - 6.5 [36-38]	2.1 - 2.4 [33-35]

Таким образом из изученных функционалов необходимо выбрать тот, который с одной стороны правильно описывает геометрию, с другой дает правильные величины ширины запрещенной зоны. Гибридный функционал PBE0 отвечает озвученным выше критериям при 9% вкладе Хартри-Фоковского обменного потенциала. Функционал HSE06 хорошо описывает геометрии, но завышает значения ширины запрещенной зоны на 1 эВ.

Сравнение фононных частот для двух фаз алюмината – низкотемпературной *R-3c* и кубической *Pm-3m* (в точке Γ) позволило нам сделать выбор в пользу PBE0 9% (табл. 6 - 7). В таблицах представлены только те моды, для которых есть экспериментальные значения для инфракрасных (ИК) спектров и спектров комбинационного рассеяния (КР). Отклонения менее 20 см^{-1} при расчетах считаются нормальными.

В низкочастотной области при использовании функционала 9% PBE0 наблюдаются большие отклонения от экспериментальных данных: 62 см^{-1} для ромбоэдрической фазы *R-3c*; 165 см^{-1} для кубической. Это связано с маленькими значениям частот и большей погрешностью в их измерении.

Иная ситуация наблюдается в случае HSE06: большие отклонения от экспериментальных значений наблюдаются для значений высоких частот: 511 см^{-1} , 523 см^{-1} , 671 см^{-1} , 679 см^{-1} .

Таблица 6 Сравнение расчетных и экспериментальных значений частот фононов
низкотемпературной $R\text{-}3c$ фазы LaAlO_3

НП	E_g	A_{1g}	E_g	E_u	A_{2u}	E_u	E_g	E_g	E_u	A_{2u}	E_u
РВЕ0 9%	62	159	162	198	180	432	471	501	508	648	660
НСЕ06	52	134	162	198	185	445	486	511	523	671	679
эксп. [65]	34	132	152	182	188	429	470	487	501	650	657
Актив.	КР	КР	КР	ИК	ИК	ИК	КР	КР	ИК	ИК	ИК

Таблица 7 Сравнение расчетных и экспериментальных значений частот фононов
 $Pm\text{-}3m$ фазы LaAlO_3

НП	$F_{1u}(\Gamma)$	$F_{1u}(\Gamma)$	$F_{2u}(\Gamma)$	$F_{1u}(\Gamma)$	$F_{1u}(\Gamma)$
РВЕ0 9%	0	165	305	430	670
НСЕ06	0	175	318	443	686
эксп [66]	-	188	290	427	651
Актив.	ИК	ИК	-	КР	КР

Расчет частот КР орторомбической фазы галлата лантана с использованием РВЕ0 9% показал хорошую сходимость с экспериментом (табл.8). Таким образом, наше исследование показало, что лучшее описание свойств нашей системы наблюдается при использовании базиса Stuttgart и гибридного обменно-корреляционного функционала РВЕ0 9%.

Таблица 8 Сравнение расчетных и экспериментальных значений частот КР
низкотемпературной $Pbnm$ фазы LaGaO_3

НП	A_g	B_{2g}	B_{1g}	A_g	B_{2g}	A_g	A_g	B_{3g}	B_{2g}	B_{1g}	B_{2g}	A_g
РВЕ0 9%	90	154	150	150	189	279	306	338	355	359	434	441
эксп. [41]	66	126	141	147	179	264	284	331	340	363	415	437

2.2 Расчеты твердых растворов

Полное описание твердого раствора включает в себя исследование всех возможных распределений атомов железа по позициям галлия или алюминия. На основе кубической структуры $Pm\text{-}3m$ галлата и алюмината лантана строилась расширенная

ячейка $2 \times 2 \times 2$. Такая ячейка содержит 40 атомов и в том числе 8 атомов галлия (алюминия) (рис.8).

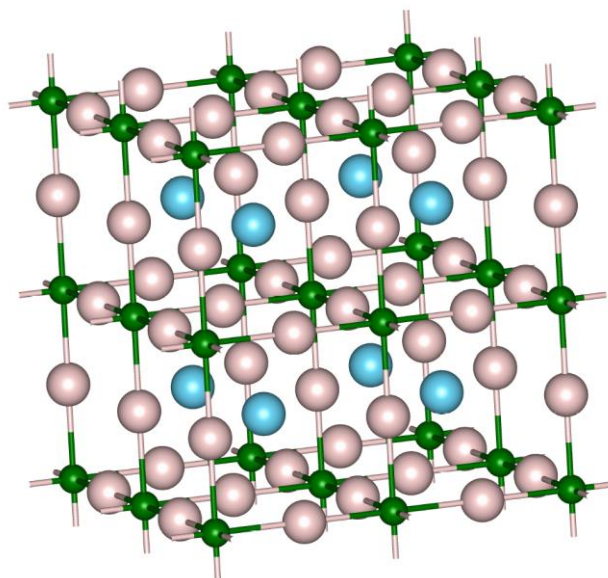


Рисунок 8 Расширенная ячейка $2 \times 2 \times 2$ кубического перовскита
зеленым обозначены атомы Met (Ga, Al), голубым атомы La, розовым - O

Для полного описания 50% раствора галлата лантана были рассмотрены все возможные конфигурации, получаемые при замещении четырех атомов галлия атомами железа. Некоторые из полученных конфигураций оказывались эквивалентными, поэтому все конфигурации разбивались на симметрично независимые классы (SIC - symmetry independent classes) [67]. Внутри класса любая конфигурация получается из любой другой в результате применения точечных операций симметрии пространственной группы исходной матрицы. Поэтому любое свойство твердого раствора одинаково для всех представителей данного класса. Это позволяет уменьшить количество необходимых расчетов, так как для полного описания требуется рассматривать не все возможные конфигурации, а только структуры - представители каждого класса. Так как классы содержат разное число конфигураций, то для каждого класса вводится величина - мультиплетность. Для расширенной кубической ячейки было получено 22 класса, 6 из которых относятся к составу 50%. В таблице 9 указаны пространственные группы и мультиплетности для представителя каждого из 6 классов. То есть для полного описания

50% твердого раствора (без учета магнитных свойств) необходимо произвести расчеты 6 структур.

Таблица 9 Симметрия структур - представителей класса (SIC) кубического твердого раствора с расширенной ячейкой $2 \times 2 \times 2$

	Простр. гр.	Мультиплетность
SIC 1	$P4/mmm$	6
SIC 2	$Pm-3m$	8
SIC 3	$P4_2/mmc$	24
SIC 4	$P4/mmm$	24
SIC 5	$P4/mmm$	6
SIC 6	$Fm-3m$	2

2.3 Моделирование твердых растворов с учетом спиновых состояний

Моделирование различных спиновых состояний производилось на основе уже полученных структур. Для каждой из 6 структур были рассмотрены все возможные конфигурации, получающиеся при замене части из 4 атомов железа. Все полученные конфигурации аналогичным образом разбивались на симметрично независимые классы. В дальнейшем будем называть их «подклассами» во избежание путаницы.

Из всех подклассов рассматривались только те, которые получаются при замене 0, 1 или 2 атомов железа, так как структуры со всеми противоположными значениями проекций спинов (например, $\uparrow, \uparrow, \downarrow, \uparrow$ и $\downarrow, \downarrow, \uparrow, \downarrow$ являются тождественными). Учет таких структур производился при расчете мультиплетности: для каждого подкласса мультиплетность умножалась на 2. Квантовохимические расчеты производились только для одного представителя каждого подкласса.

В исходной структуре часть атомов железа заменялись на атомы другого химического элемента для понижения симметрии. Далее, после понижения симметрии, эти атомы снова заменялись атомами железа, но с противоположной проекцией спина \downarrow . В таблице 10 представлено количество подклассов, получающихся для каждого класса.

Таким образом для полного описания кубического 50%-го твердого раствора $Pm-3m$ с расширенной ячейкой $2 \times 2 \times 2$ с учетом спина необходимо произвести расчет 27 структур.

Таблица 10 Количество структур кубического твердого раствора с учетом спинового распределения

	Кол-во подклассов
SIC 1	4
SIC 2	5
SIC 3	6
SIC 4	3
SIC 5	3
SIC 6	3
Σ	27

3. Обсуждение результатов

В твердых растворах железо имеет степень окисления 3+ и занимает позиции трехвалентного металла (галлия или алюминия). Все атомы железа соединяются друг с другом и с атомами металлов через атомы кислорода и могут образовать несколько типов троек: $\text{Fe}(\uparrow)\text{--O--Met}$ ($\text{Met} = \text{Ga}, \text{Al}$), $\text{Fe}(\uparrow)\text{--O--Fe}(\downarrow)$, $\text{Fe}(\uparrow)\text{--O--Fe}(\uparrow)$. Тройки $\text{Fe}(\downarrow)\text{--O--Fe}(\downarrow)$ являются тождественными тройкам $\text{Fe}(\uparrow)\text{--O--Fe}(\uparrow)$. В тройках 2 и 3 типа наблюдается ферромагнитный и антиферромагнитный косвенный обмен, соответственно, через анион кислорода; в случае если между атомами железа больше одного атома кислорода, то обмена не наблюдается.

В таблице 11 для каждого из 6 классов (SIC) приведены мультиплетности и количество троек Fe--O--Met . Наибольшее количество троек Fe--O--Met , равное 24 для SIC 6, соответствует такому упорядочению, в котором все атомы железа окружены атомами металла. Для подклассов эти значения будут такими же как для их класса, а сами подклассы будут отличаться количеством троек $\text{Fe}(\uparrow)\text{--O--Fe}(\downarrow)$ и $\text{Fe}(\uparrow)\text{--O--Fe}(\uparrow)$.

Таблица 11 Свойства структур – представителей классов (SIC)

	Мультип.	Кол-во Fe–O–Met
SIC 1	6	8
SIC 2	6	12
SIC 3	24	12
SIC 4	24	16
SIC 5	6	16
SIC 6	2	24

Для каждой из 27 структур галлата и алюмината были получены значения энергии в расчете на формульную единицу. Структуры далее будут обозначаться двумя числами: N.M, где N – номер класса (SIC), M – номер соответствующего подкласса.

Для обоих соединений самой стабильной оказывается антиферромагнитная структура (структура 1.4), содержащая максимальное количество троек $\text{Fe}(\uparrow)\text{--O--Fe}(\downarrow)$ - 8 (рис.9). В Приложении представлены таблицы с рассчитанными значениями энергии и количество троек $\text{Fe}(\uparrow)\text{--O--Met}$ ($\text{Met} = \text{Ga}, \text{Al}$), $\text{Fe}(\uparrow)\text{--O--Fe}(\downarrow)$, $\text{Fe}(\uparrow)\text{--O--Fe}(\uparrow)$ (табл. 2 - 3).

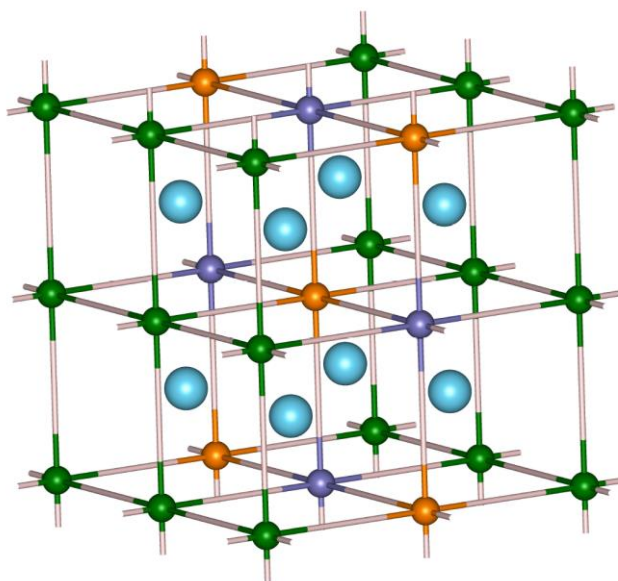


Рисунок 9 АФМ структура $\text{LaGa}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_3$

Зеленым обозначены атомы галлия, голубым – атомы лантана, фиолетовым и оранжевым – железо с проекциями спина $+5/2$ и $-5/2$ соответственно, атомы кислорода находятся на отрезках, соединяющих атомы металла между собой

На рисунке 10 представлена зависимость полной энергии структуры от количества троек $\text{Fe}(\uparrow)\text{--O--Fe}(\downarrow)$. В качестве уровня нулевой энергии взята самая стабильная АФМ структура 1.4. Зависимость имеет многопараметрический характер, но видна линейная тенденция.

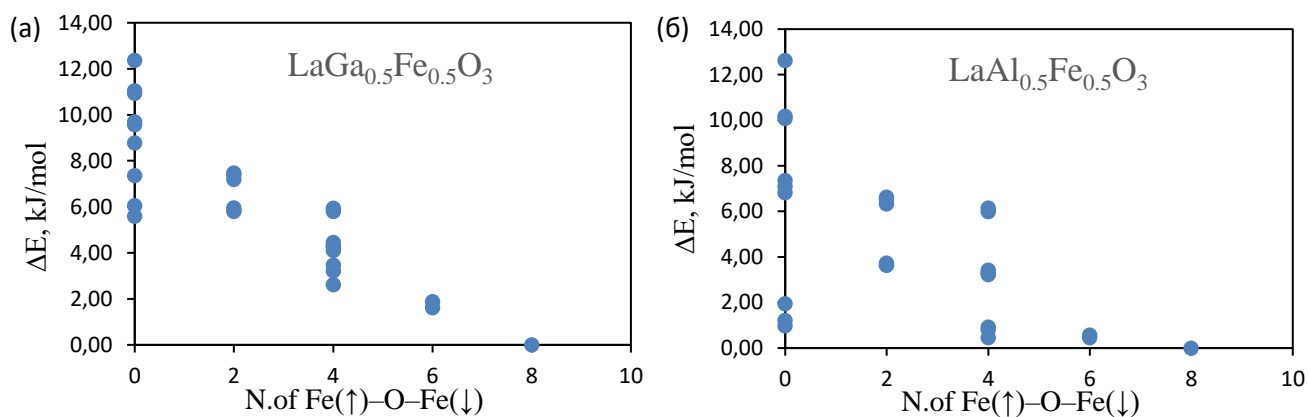


Рисунок 10 Зависимость энергии структуры от количества троек $\text{Fe}(\uparrow)\text{--O--Fe}(\downarrow)$ для (а) кубического $\text{LaGa}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_3$; (б) кубического $\text{LaAl}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_3$

Оказывается, что зависимость энергии от числа троек Fe(\uparrow)–O–Fe(\downarrow) внутри каждого класса оказывается линейной как для галлата, так и для алюмината. Это говорит о том, что при фиксированном окружении энергия структуры в основном зависит только от одного параметра – числа троек Fe(\uparrow)–O–Fe(\downarrow) (рис.11). Остальные графики находятся в Приложении (рис.2-3).

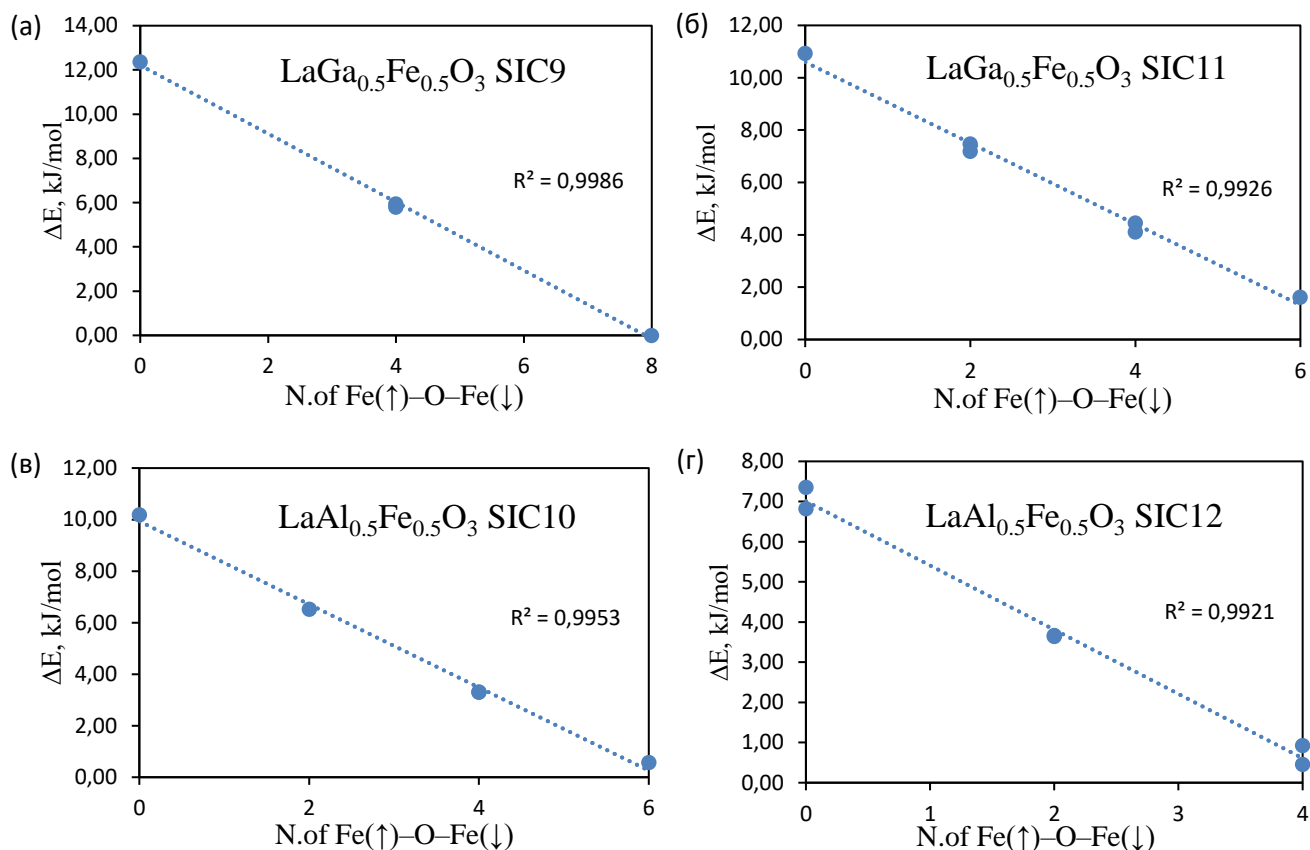


Рисунок 11 Зависимость энергии структур от числа троек Fe(\uparrow)–O–Fe(\downarrow) для разных SIC (а) и (б) $\text{LaGa}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_3$; (в) и (г) $\text{LaAl}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_3$

Все рассмотренные структуры имеют различные энергии, а значит они вносят неодинаковый вклад в образование раствора. Так, структуры с большой энергией вносят меньший вклад и наоборот. Таким образом, для понимания строения твердого раствора необходимо оценить вероятностные вклады каждой из рассчитанных структур с учетом мультиплетности каждой.

Статистические веса были рассчитаны в рамках канонического ансамбля для каждой из 27 структур галлата и алюмината при различных температурах (50, 100, 200, 300, 400, 500 K):

$$Q_i = M \cdot \exp(-E/kT), \text{ где } M - \text{ мультиплетность } (M = M_{\text{SIC}} \cdot M_{\text{subclass}})$$

Вероятность каждой конфигурации определяется формулой:

$$w_i = Q_i / \sum Q_i$$

Понятно, что при низкой температуре наибольший вклад будет вносить энергетически самая стабильная структура. При увеличении температуры распределение будет размываться.

В таблице 12 представлены вероятности для структур галлата, которые вносят ненулевой вклад в распределение (рис.12). Оказывается, что для галлата получается узкое распределение. При температуре 300 K 97% вносит наиболее стабильная антиферромагнитная структура с максимальным количеством троек Fe(↑)–O–Fe(↓). Оставшиеся 3% вносят структуры, следующие по количеству троек (по 6).

Таблица 12 Вероятностные вклады структур галлата при разных температурах

Струк.	Fe(↑)–O–Fe(↓)	Спин	w _i (50 K)	w _i (100 K)	w _i (200 K)	w _i (300 K)	w _i (400 K)	w _i (500 K)
1.4	8	0	1	1	1	0.97	0.9	0.79
2.3	6	5	0	0	0	0	0.01	0.03
3.5	6	0	0	0	0	0.02	0.07	0.14

Таким образом для галлата выгодным оказывается образование кластеров железа. Под кластером здесь подразумеваются связанная совокупность атомов железа, которые соединяются друг с другом через атомы кислорода. В ячейке можно выделить соответствующие кластеры. Для наиболее вероятной (97%) АФМ структуры (1.4) это нонамер (кластер, состоящий из 8 троек Fe(↑)–O–Fe(↓)).

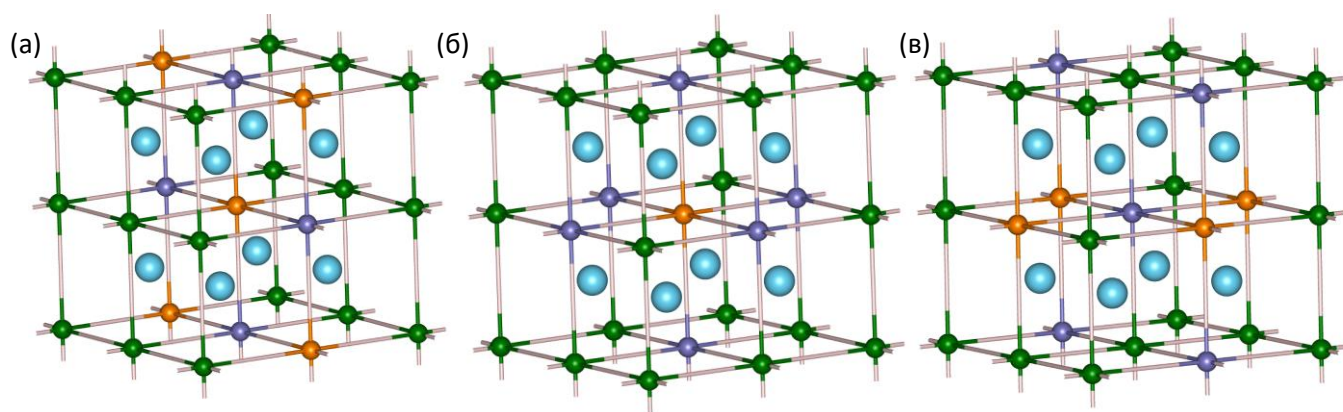


Рисунок 12 Структуры твердых растворов $\text{LaGa}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_3$ (а) АФМ структура 1.4; (б) структура 2.3; (в) структура 3.5

Были рассчитаны зонные структуры кубических $R\bar{3}m$ галлата лантана, феррита лантана, а также АФМ структуры 1.4 твердого раствора (рис.13).

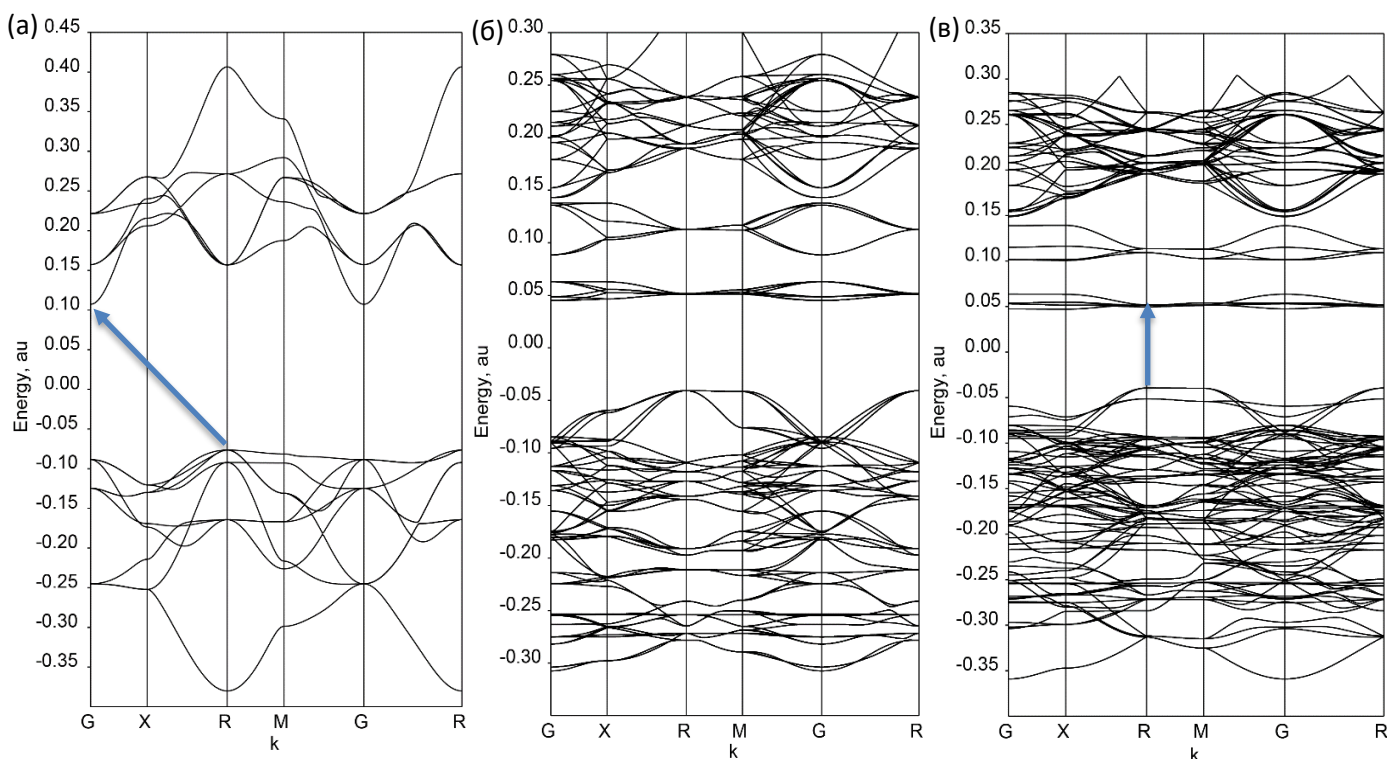


Рисунок 13 Зонные структуры (а) LaGaO_3 ; (б) АФМ LaFeO_3 ; (в) $\text{LaGa}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_3$

Чистый галлат лантана имеет большую ширину запрещенной зоны по сравнению АФМ ферритом лантана. Видно, что допирование галлата лантана железом приводит к уменьшению щели. У кубического галлата запрещенная зона является непрямой (R- Γ),

при допировании зона становится прямой. Это соотносится с предыдущими теоретическими и экспериментальными исследованиями [28].

Расчеты структур твердого раствора алюмината показывают, что ситуация принципиально меняется (табл.13). При температуре 300К уже три структуры имеют практически одинаковые вклады (25, 26, 28%). Также ненулевой вклад (3%) вносит структуры, в которой троек Fe(\uparrow)–O–Fe(\downarrow) вообще нет (рис.14).

Таблица 13 Вероятностные вклады структур алюмината при разных температурах

Струк.	Fe(\uparrow)–O–Fe(\downarrow)	Спин	w _i (50 К)	w _i (100 К)	w _i (200 К)	w _i (300 К)	w _i (400 К)	w _i (500 К)
1.4	8	0	1	0.91	0.47	0.28	0.19	0.15
2.3	6	5	0	0	0.04	0.06	0.07	0.07
3.5	6	0	0	0.04	0.21	0.25	0.26	0.25
4.3	4	5	0	0	0.02	0.06	0.08	0.1
4.5	4	0	0	0.05	0.22	0.26	0.26	0.25
6.2	0	5	0	0	0	0.01	0.01	0.02
6.3	0	0	0	0	0.01	0.02	0.04	0.05

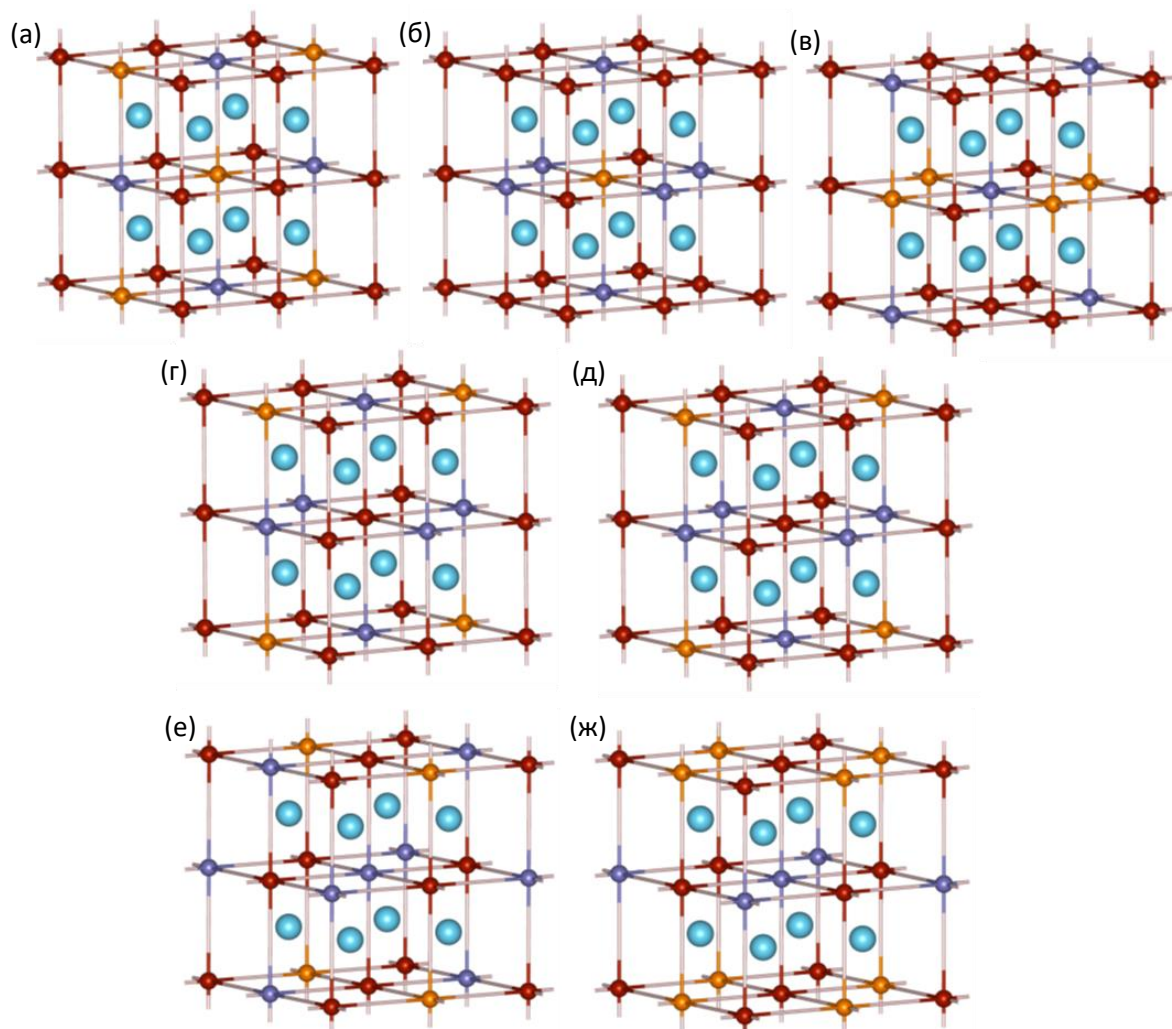


Рисунок 14 Структуры твердых растворов $\text{LaAl}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_3$ (а) АФМ структура 1.4; (б) структура 2.3; (в) структура 3.5; (г) структура 4.3; (д) структура 4.5; (е) структура 6.2; (ж) структура 6.3

В итоге, для алюмината кластеризация оказывается не столь выгодной, например структуры 6.2 и 6.3 содержат только одиночные атомы железа. Распределение для алюмината оказывается более широким по сравнению с галлатом. АФМ структура 1.4 не является определяющей структурой твердого раствора.

Исследование зонной структуры алюмината лантана показывает уменьшение ширины запрещенной зоны твердого раствора (1.4) по сравнению с чистым алюминатом (рис.15). Расчеты зонной структуры кубической фазы алюмината показывает, что зона является непрямой. Твердый раствор алюмината является полупроводником с прямой

запрещенной зоной. Это согласуется с выводами предыдущих исследований [68]. Таким образом, замена Ga^{3+} на Al^{3+} не приводит к принципиальным изменениям в зонной структуре твердого раствора.

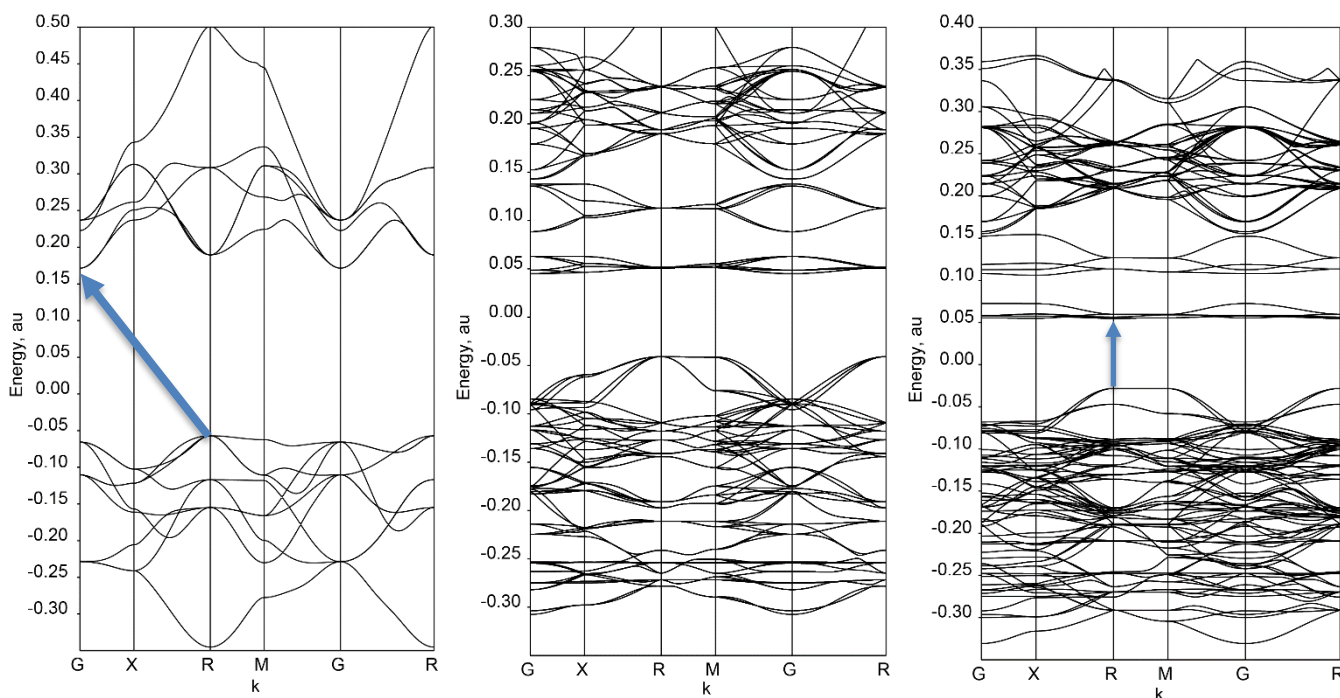


Рисунок 15 Зонная структура (а) $LaAlO_3$; (б) $LaFeO_3$; (в) $LaAl_{0.5}Fe_{0.5}O_3$

Из суммарной проекции спина была получена соответствующая проекция спинового магнитного момента в расчете на ячейку твердого раствора для различных температур:

$$\mu(T) = S_0(T) \cdot g \cdot \mu_B,$$

где $S_0(T)$ - суммарная проекция спинового момента, g - множитель Ланде для электрона, μ_B магнетон бора.

Суммарная проекция спина рассчитывалась с учетом вероятностных вкладов каждой структуры:

$$S_0(T) = \sum w_i(T) \cdot S_i$$

На рисунке 16 представлены зависимости спинового магнитного момента от температуры. Видно, что увеличение температуры приводит к значительному росту магнитного момента для алюмината, тогда как для галлата увеличение магнитного

момента с температурой на порядок меньше. При температуре 500 К значения магнитного момента $0.29 \mu\text{B}$ для $\text{LaGa}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_3$ и $2.87 \mu\text{B}$ для $\text{LaAl}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_3$.

Это связано с более широким вероятностным распределением конфигураций твердого раствора для алюмината, в котором все больший вклад с ростом температуры начинают вносить структуры с ненулевым суммарным спином.

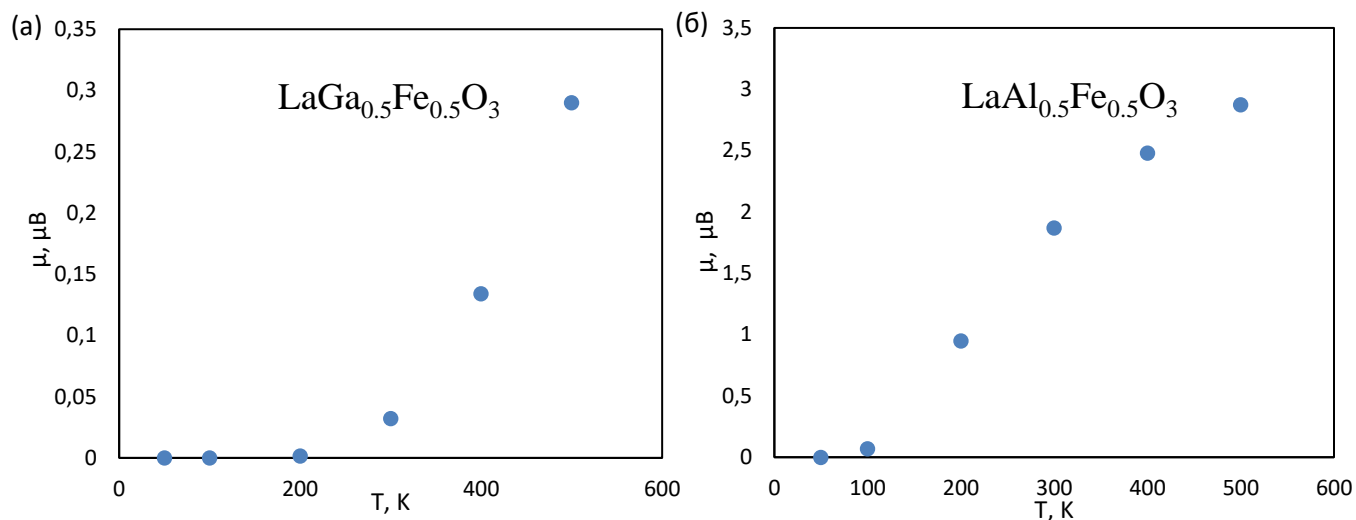


Рисунок 16 Температурная зависимость магнитного момента на ячейку (а) $\text{LaGa}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_3$; (б) $\text{LaAl}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_3$

4. Выводы

- Квантовохимические расчеты показали, что наилучшее описание свойств кристаллов LaGaO_3 , LaAlO_3 и LaFeO_3 достигается при использовании псевдопотенциала и базиса Stuttgart и гибридного обменно-корреляционного функционала PBE0 с 9% обмена по Хартри-Фоку
- Показано, что для полного описания 50% раствора $Pm-3m$ с расширенной кубической ячейкой $2 \times 2 \times 2$ необходимо произвести квантовохимические расчеты 27 структур
- При фиксированном окружении (т.е. внутри каждого симметрично независимого класса), как для $\text{LaGa}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_3$, так и для $\text{LaAl}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_3$ энергия линейно уменьшается при увеличении количества троек Fe–O–Fe с суммарной нулевой проекцией спина. Угол наклона прямой зависит от конкретного окружения, т.е. от общего числа троек каждого типа Fe–O–Fe, Fe–O–Ga(Al), Ga–O–Ga (Al–O–Al)
- Показано, что в случае твердого раствора алюмината наблюдается более широкое вероятностное распределение возможных спиновых конфигураций, т.е. большее, чем для галлата, число различных структур вносит ненулевой вклад.
- Показано, что при комнатной температуре для $\text{LaGa}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_3$ характерна кластеризация атомов железа в структуре раствора (структура с максимальным числом связанных АФМ троек Fe–O–Fe является доминирующей)
- Квантовохимические расчеты показывают уменьшение ширины запрещенной зоны при допировании железом LaGaO_3 и LaAlO_3
- При фиксированной температуре среднее значение проекции полного магнитного момента для твердых растворов галлата и алюмината неодинаково: оно значительно больше в случае алюмината

Публикации по материалам работы:

Сапова М.Д., *Квантовохимическое моделирование твердых растворов на основе галлата и алюмината лантана, допированных железом*, Материалы IX научной конференции молодых ученых "Инновации в химии: достижения и перспективы - 2018", МГУ, Москва, 9-13 апреля 2018

5. Благодарности

Расчеты выполнялись в ресурсном центре «Вычислительный центр СПбГУ» и на кафедре квантовой химии Института химии СПбГУ.

Выражаю благодарность РЦ «Вычислительный центр СПбГУ» и доценту кафедры квантовой химии Института химии СПбГУ Бандуре Андрею Виловичу за неоценимую помощь в выполнении данной работы.

6. Список литературы

1. Е.Г. Фесенко, *Семейство перовскита и сегнетоэлектричество*, Москва, с. 245 (1972)
2. А.Г. Хачатурян, *Теория фазовых превращений и структура твердых растворов*, Москва, (1974).
3. Н.В. Чежина, Э.В. Бодрицкая, Н.А. Жук, В.В. Банников, И.Р. Шеин, А.Л. Ивановский, *Физика твердого тела*, **50**, с. 2032 (2008)
4. N.A. Tien, N.T.M. Thu, H.C.N. Bik, M.V. Knurova, V.O. Mittova, *Russian J. of General Chemistry*, **84**, p. 1261–1264 (2014)
5. A.I. Fedortsov, D.A. Korolev, N.V. Chezina, *Russian J. of General Chemistry*, **86**, p. 1983–1986 (2016)
6. M.A. Ahmed, N. Okasha, B. Hussein, *J. of Alloys and Compounds*, **553**, p. 308–315 (2013)
7. J.H. Cheng, A. Navrotsky, *J. Mater. Res.*, **18**, p. 2501–2508 (2003)
8. M. Zinkevich, S. Geupel, H. Nitsche, M. Ahrens, F. Aldinger, *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, **25**, p. 437–447 (2004)
9. D. Savitskii, M.L. Sanjuan, A. Senyshin, L. Vasylechko, C. Baehtz, A. Matkovskii, U. Bismayer, M. Berkowski, *Physical Review B*, **68**, p. 024101-1–024101-8, (2003)
10. C.J.Howard, B.J.Kennedy, *Journal of physics condensed matter*, **16**, p. 3229–3236 (1999)
11. H.M. O’Bryan, P.K. Gallagher, G.W. Berkstresser, C.D. Brandle, *J. Mater. Res.*, **5**, p. 183–189 (1990)
12. M. Zinkevich, S. Geupel, H. Nitsche, M. Ahrens, F. Aldinger, *J. of Phase Equilibria and Diffusion*, **25**, p. 437–447 (2004)
13. B. Wu, M. Zinkevicha, F. Aldingera, W. Zhang, *J. of Physics and Chemistry of Solids*, **68**, p. 570–575 (2007)
14. U. von Barth, L. Hedin, *J. Phys. C: Solid State Phys.*, **5**, p. 1629–1642 (1972)

15. D.C. Langreth, M.J. Mehl, *Physical Review B.*, **28**, p. 1809–1834 (1983)
16. W. Marti, P. Fischer, F. Altorfer, H.J. Scheel and M. Tadin, *J. Phys. Condens. Matter*, **6**, p. 127–135 (1994)
17. С.Н. Шкерин, Д.И. Бронин, С.А. Ковязина, В.П. Горелов, А.В. Кузьмин, З.С. Мартемьянова, С.М. Береснев, *Журнал структурной химии*, **44**, с. 249–254 (2003)
18. A. Kuwabara, I. Tanaka, *J. Phys. Chem. B*, **108**, p. 9168–9172 (2004)
19. S.A. Hayward., F.D.Morrison, S.A.T.Redfern, E.K.H.Salje, J.F.Scott, K.S. Knight, S.Tarantino, A.M Glazer, V.Shuvaeva, P.Daniel, M.Zhang, M.A.Carpenter, *Physical Review B*, **72**, p. 054110-1–054110-17 (2005)
20. A. Nakatsuka, O. Ohtaka, H. Arima, N. Nakayama, T. Mizota, *Acta Crystallographica Section E*, **61**, p. i148 - i150 (2005)
21. I. Wærnhus, P.E. Vullum, R. Holmestad, T. Grande, K. Wiik, *Solid State Ionics*, **176**, p. 2783–2790 (2005)
22. L. Sangaletti, L.E. Depero, B. Allieri, P. Nunziante, E. Traversa, *Journal of the European Ceramic Society*, **21**, p. 719–726 (2001)
23. S.M. Selbach, J.R. Tolchard, A. Fossdal, T. Grande, *J. of Solid State Chemistry*, **196**, p. 249–254 (2012)
24. S. Geller, P.M. Raccah, *Phys. Rev. B*, **2**, p.1167 – 1172 (1970)
25. C. Parida, S.K. Rakshit, Z. Singh, *J. Solid State Chem.*, **181**, p.101-121 (2008)
26. M. Eibschutz, S. Shtrikman, D. Treves, *Phys. Rev.*, **156**, p. 562-577 (1967)
27. E.Heifets, E.A. Kotomin, A.A. Bagaturyantscd, J. Maiera, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **19**, p. 3738-3755 (2017)
28. P. Singh, I. Choudhuri, H.M. Rai, V. Mishra, R. Kumar, B. Pathak, A. Sagdeo, P. R. Sagdeo, *RSC Adv.*, **6**, p. 100230–100238 (2016)
29. W. C. Koehler, E. O. Wollan, *J. Phys. Chem. Solids*, **2**, p. 100–106 (1957)
30. A. Erkişi, G. Gökoğlu, G. Sürücü, R. Ellialtıoğlu, E.K. Yıldırım, *Philosophical Magazine*, **96**, p. 2040–2058 (2016)
31. B. Luo, X. Wang, E. Tian, H. Song, G. Li, L. Li, *Journal of Alloys and Compounds*, **708**, p. 187–193 (2017)

32. T. Samuel, C.S. Kamal, K. Sujatha, V. Veeraiah, Y. Ramakrishana, K.R. Rao, *Optik*, **127**, p. 10575–10587 (2016)
33. F.H. Taylor, J. Buckeridge, C.R.A. Catlow, *Chemistry of Materials.*, **28**, p. 8210–8220 (2016)
34. J.A. Santana, J.T. Krogel, P.R.C. Kent, F.A. Reboredo, *Journal of chemical physics*, **147**, p. 034701-1–034701-9 (2017)
35. R. Abazari, S. Sanati, L.A. Saghatforoush, *Mat. Science in Semicond. Proc.*, **25**, p. 301–306 (2014)
36. G. Lim, S. Kriventsov, T.N. Jackson, J.H. Haeni, D.G. Schlom, A.M. Balbashov, R. Uecker, P. Reiche, J.L. Freeouf, G. Lucovsky, *J. Appl. Phys.*, **91**, p. 4500–4505 (2002)
37. L.F. Edge, D.G. Schlom, S.A. Chambers, E. Cicerrella, J.L. Freeouf, B. Hollander, J. Schubert, *Appl. Phys. Lett.*, **84**, p. 726–728 (2004)
38. Y.Y. Mi, Z. Yu, S.J. Wang, P.C. Lim, Y.L. Foo, A.C.H. Huan, C.K. Ong, *Appl. Phys. Lett.*, **90**, 181925-1–181925-3 (2007)
39. R. Vali, *Computational Materials Science*, **44**, p. 779–782 (2008)
40. M.L. Sanjuán, V.M. Orera, R.I. Merino, J. Blasco, *J.Phys.: Condens. Matter*, **10**, 11687–11702 (1998)
41. G.A. Tompsett, N.M. Sammes, R.J. Phillips, *J. Raman Spectrosc.*, **30**, p. 497–500 (1999)
42. K. Traina, M.C. Steil, J.P. Pirard, C. Henrist, A. Rulmont, R. Cloots, B. Vertruyen, *J. European Ceramic Society*, **27**, p. 3469–3474 (2007)
43. M. Enoki, J. Yan, H. Matsumoto, T. Ishihara, *Solid State Ionics*, **177**, p. 2053–2057 (2006)
44. Н.В. Чежина, И.В. Пийр, Н.В. Золотухина, *Журнал Общей Химии*, **76**, p. 1585–1588 (2006)
45. A.M. Azad, M. Ramachandran, N. Schweitzer, *Solid State Ionics*, **178**, p. 1476–1486 (2007)
46. T. Mayeshiba, D. Morgan, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **17**, p. 2715–2721 (2015)

47. Y. Janbutrach, S. Hunpratub, E. Swatsitang, *Nanoscale Research Letters*, **9**:498, p.1-7 (2014)
48. R. Ianoş, E. Muntean, R. Lazău, R. Băbuţă, E.-A. Moacă, C. Păcurariu, A. Dabici, I. Hulka, *Dyes and Pigments*, **152**, p. 105–111 (2018)
49. R. A. Evarestov, *Quantum Chemistry of Solids. The LCAO First Principles Treatment of Crystals (2-nd ed)*, Springer Series in Solid-State Sciences 153, Springer, Berlin - Heidelberg, (2012)
50. R. Dovesi, V. R. Saunders, C. Roetti, R. Orlando, C. M. Zicovich-Wilson, F. Pascale, B. Civalleri, K. Doll, N. M. Harrison, I. J. Bush, Ph. D'Arco, M. Llunell, M. Causa, Y. Noel, *CRYSTAL14 User's Manual*, University of Turin, (2016)
51. Crystal <http://www.crystal.unito.it/index.php>
52. M.D. Towler, M. Causà, A. Zupan, *Comp. Phys. Comm.*, **98**, p. 181–205 (1996)
53. P. Perdew, M. Ernzerhof, K. Burke, *J. Chem. Phys.*, **105**, p. 9982–9985 (1996)
54. V.V. Porsev, A.V. Bandura, R.A. Evarestov, *Surface Science*, **666**, p. 76–83 (2017)
55. University of Stuttgart <http://www.tc.uni-koeln.de/PP/index.en.html>
56. M. Dolg, U. Wedig, H. Stoll, H. Preuss, *J. Chem. Phys.*, **86**, p. 866–872 (1987)
57. M. Dolg, H. Stoll, A. Savin, H. Preuss, *Theor. Chim. Acta*, **75**, p. 173–194 (1989)
58. T. Leininger, A. Berning, A. Nicklass, H. Stoll, H.-J. Werner, H.-J. Flad, *Chem. Phys.*, **217**, p. 19–27 (1997)
59. F. Corà, *Mol. Phys.*, **103**, p. 2483–2496 (2005)
60. H. J. Monkhorst, J. D. Pack, *Phys. Rev. B*, **13**, p. 5188–5192 (1976)
61. P.J. Hay, W.R. Wadt, *J. Chem. Phys.*, **82**, p. 299–310 (1985)
62. L.F. Pacios, P. A. Christiansen, *J. Chem. Phys.*, **82**, p. 2664–2671 (1985)
63. M. Burkatzki, C. Filippi, M. Dolg, *J. Chem. Phys.*, **126**, p. 234105-1–234105-8 (2007)
64. J. Heyd, G.E. Scuseria, M. Ernzerhof, *J. Chem. Phys.*, **118**, p. 8207–8215 (2003)
65. M.V. Abrashev, A.P. Litvinchuk, M.N. Live, R.L. Meng, V.N. Popov, V.G. Ivanov, R.A. Chakalov, C. Thomsen, *Phys. Rev. B*, **59**, p. 4146–4153 (1999)

66. P. Delugas, V. Fiorentini, A. Filippetti, *Phys. Rev. B*, **71**, p. 134302–134306 (2005)
67. S. Mustapha, Ph. D'Arco, M. De La Pierre, Y. Noël, M. Ferrabone, R. Dovesi, *J. Phys.: Condens. Matter*, **25**, 105401-1–105401-16(2013)
68. C.L. Yuan, B. Xu, W. Lei, *Materials Letters*, **68**, p. 392–394 (2012)

Приложения

Таблица 1 Параметры ячейки низкотемпературных фаз LaGaO₃, LaFeO₃, LaAlO₃

<i>Pbnm</i> LaGaO ₃	<i>a</i> , Å	δa , %	<i>b</i> , Å	δb , %	<i>c</i> , Å	δc , %
HSE06	5.529	0.27	5.508	0.41	7.807	0.55
PBE0 25%	5.527	0.24	5.505	0.35	7.802	0.48
PBE0 20%	5.536	0.41	5.518	0.59	7.819	0.7
PBE0 15%	5.546	0.59	5.531	0.83	7.836	0.93
PBE0 10%	5.557	0.77	5.545	1.08	7.854	1.16
PBE0 9%	5.559	0.81	5.548	1.13	7.857	1.2
эксп. [9]	5.514		5.486		7.764	
<i>P2_{1/n}</i> LaFeO ₃	<i>a</i> , Å	δa , %	<i>b</i> , Å	δb , %	<i>c</i> , Å	δc , %
HSE06	5.552	0.204	5.564	0.017	7.854	0.145
PBE0 25%	5.55	0.236	5.562	0.027	7.851	0.097
PBE0 20%	5.556	0.129	5.574	0.195	7.862	0.238
PBE0 15%	5.562	0.01	5.586	0.407	7.873	0.379
PBE0 10%	5.569	0.105	5.599	0.642	7.884	0.519
PBE0 9%	5.57	0.127	5.601	0.69	7.886	0.547
эксп. [19]	5.552		5.563		7.843	
<i>R-3c</i> LaAlO ₃	<i>a</i> , Å	δa , %	<i>b</i> , Å	δb , %	<i>c</i> , Å	δc , %
HSE06	5.377	0.18	5.377	0.18	13.121	0.53
PBE0 25%	5.374	0.22	5.374	0.22	13.117	0.55
PBE0 20%	5.385	0.03	5.385	0.03	13.138	0.4
PBE0 15%	5.396	0.17	5.396	0.17	13.158	0.25
PBE0 10%	5.407	0.38	5.407	0.38	13.179	0.09
PBE0 9%	5.389	0.04	5.389	0.04	13.144	0.35
эксп. [22]	5.386		5.386		13.191	

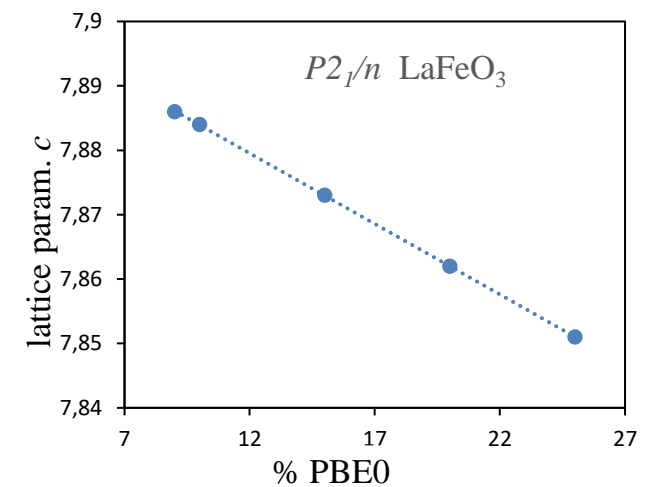
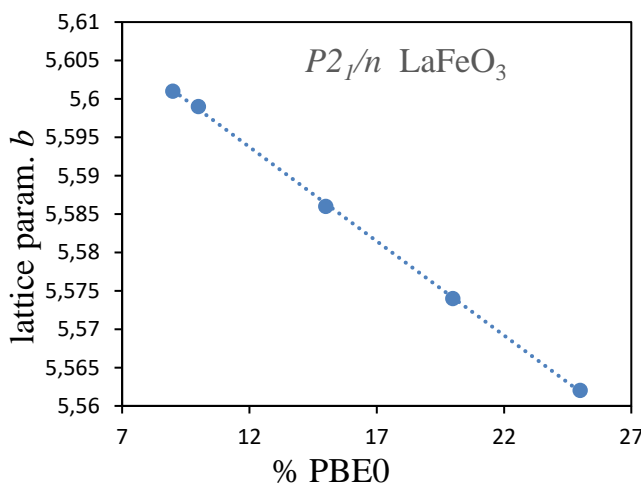
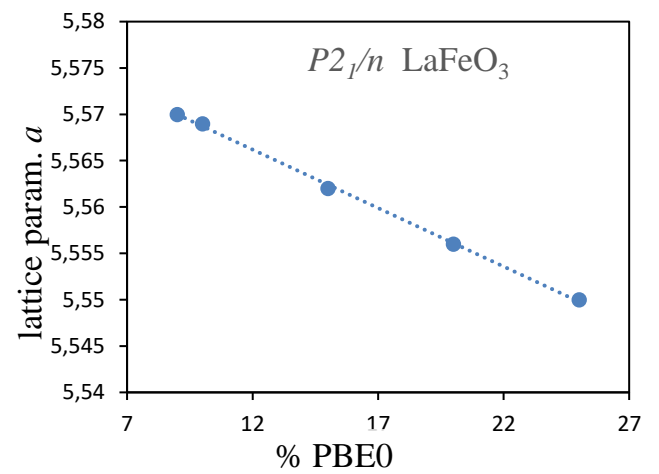
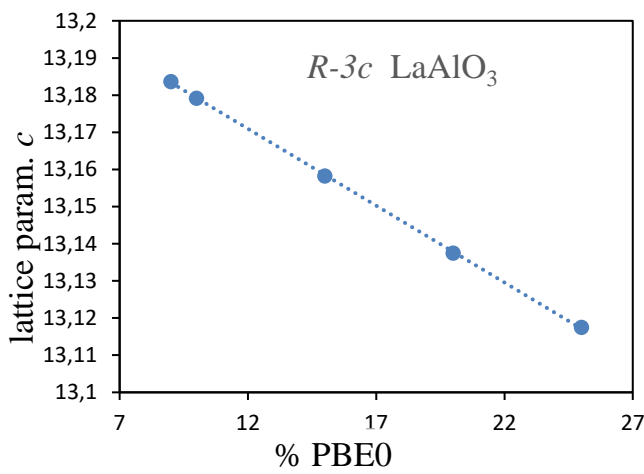
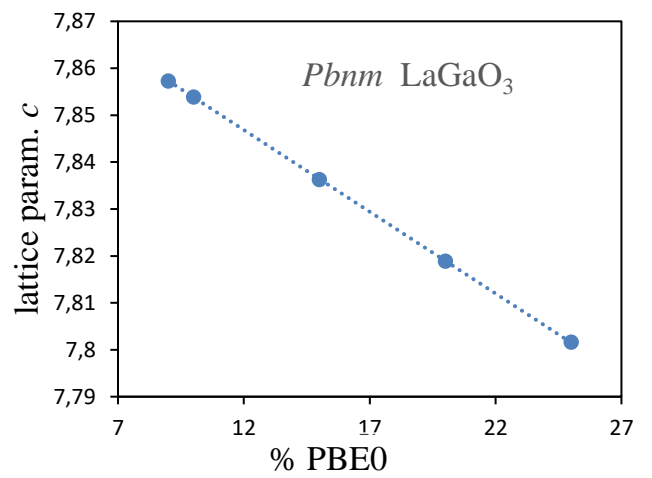
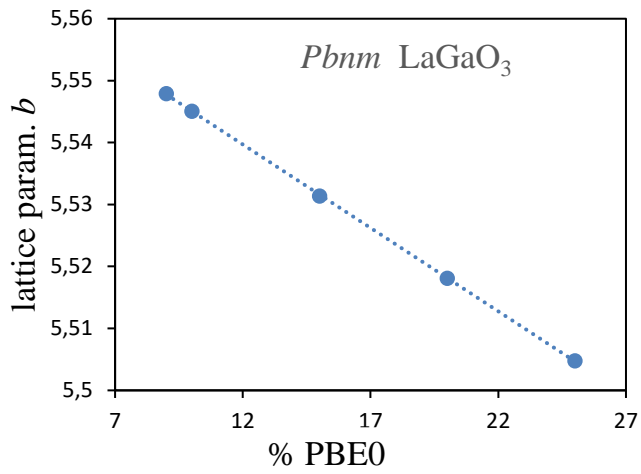


Рисунок 1 Зависимость параметра ячейки LaGaO₃, LaAlO₃ и LaFeO₃ от значения ϵ_{HF} (%) в функционале PBE0

Таблица 2 Структуры кубического твердого раствора $\text{LaGa}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_3$ с расширенной ячейкой $2 \times 2 \times 2$

Структ.	E, kJ/mol	a, Å	b, Å	c, Å	Fe↑-O-Fe↑	Fe↑-O-Fe↓	Fe-O-Ga
1.10	12.37	7.846	7.846	7.834	8	0	8
1.20	5.94	7.836	7.838	7.838	4	4	8
1.30	5.80	7.837	7.830	7.846	2	4	8
1.40	0.00	7.835	7.832	7.832	0	8	8
2.10	11.04	7.842	7.842	7.842	6	0	12
2.20	7.38	7.832	7.842	7.842	4	2	12
2.30	1.87	7.835	7.835	7.835	0	6	12
2.40	4.29	7.835	7.835	7.841	2	4	12
2.50	4.29	7.841	7.835	7.835	0	4	12
3.10	10.92	7.842	7.842	7.842	6	0	12
3.20	7.47	7.833	7.843	7.842	4	2	12
3.30	4.45	7.841	7.835	7.834	2	4	12
3.40	4.10	7.834	7.834	7.842	2	4	12
3.50	1.61	7.834	7.834	7.836	0	6	12
3.60	7.19	7.842	7.842	7.832	2	2	12
4.10	9.70	7.843	7.843	7.838	4	0	16
4.20	8.77	7.835	7.843	7.843	4	0	16
4.30	3.46	7.838	7.835	7.835	0	4	16
4.40	5.84	7.838	7.841	7.835	2	2	16
4.50	2.61	7.836	7.836	7.836	0	4	16
4.60	5.79	7.838	7.844	7.832	2	2	16
5.10	9.57	7.842	7.842	7.842	4	0	16
5.20	5.94	7.838	7.838	7.840	2	2	16
5.30	3.21	7.840	7.840	7.829	0	4	16
6.10	7.36	7.840	7.840	7.840	0	0	24
6.20	6.04	7.839	7.839	7.839	0	0	24
6.30	5.59	7.841	7.835	7.841	0	0	24

Таблица 3 Структуры кубического твердого раствора $\text{LaAl}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_3$ с расширенной ячейкой $2 \times 2 \times 2$

Структ.	E, kJ/mol	a, Å	b, Å	c, Å	Fe↑-O-Fe↑	Fe↑-O-Fe↓	Fe-O-Al
1.1	12.62	7.737	7.737	7.733	8	0	8
1.2	6.15	7.730	7.737	7.737	4	4	8
1.3	5.99	7.730	7.728	7.745	2	4	8
1.4	0.00	7.731	7.729	7.729	0	8	8
2.1	10.18	7.737	7.737	7.737	6	0	12
2.2	6.52	7.727	7.738	7.738	4	2	12
2.3	0.56	7.729	7.729	7.729	0	6	12
2.4	3.30	7.729	7.729	7.737	2	4	12
2.5	3.30	7.737	7.729	7.729	0	4	12
3.1	10.08	7.738	7.738	7.738	6	0	12
3.2	6.62	7.728	7.740	7.735	4	2	12
3.3	3.42	7.739	7.730	7.726	2	4	12
3.4	3.22	7.730	7.730	7.735	2	4	12
3.5	0.46	7.730	7.730	7.727	0	6	12
3.6	6.32	7.738	7.738	7.725	2	2	12
4.1	7.35	7.738	7.738	7.738	4	0	16
4.2	6.82	7.725	7.738	7.738	4	0	16
4.3	0.92	7.728	7.729	7.729	0	4	16
4.4	3.67	7.727	7.738	7.729	2	2	16
4.5	0.45	7.727	7.730	7.730	0	4	16
4.6	3.64	7.727	7.739	7.728	2	2	16
5.1	7.10	7.722	7.722	7.756	4	0	16
5.2	3.72	7.725	7.725	7.744	2	2	16
5.3	0.81	7.726	7.726	7.734	0	4	16
6.1	1.94	7.729	7.729	7.729	0	0	24
6.2	1.22	7.729	7.729	7.729	0	0	24
6.3	0.97	7.729	7.727	7.729	0	0	24

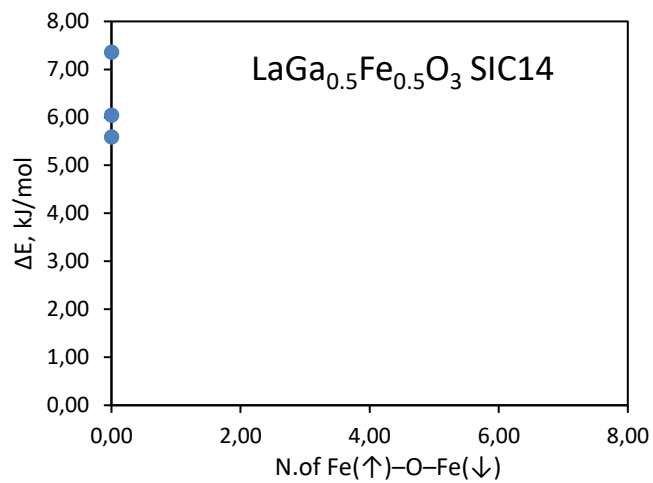
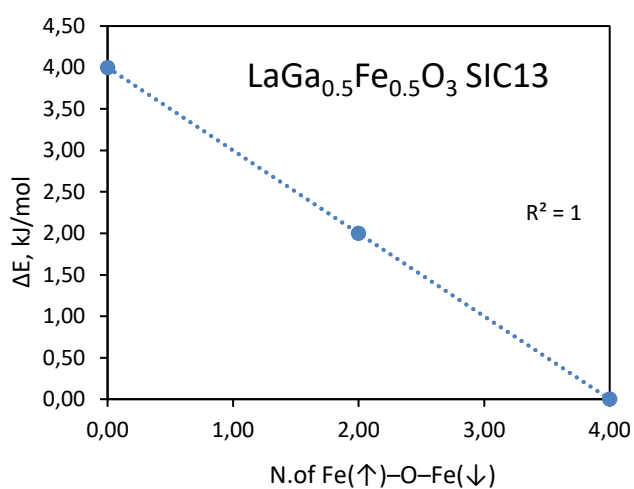
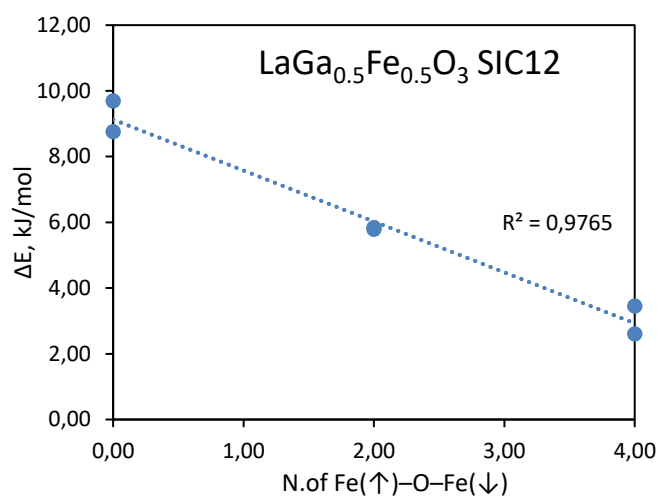
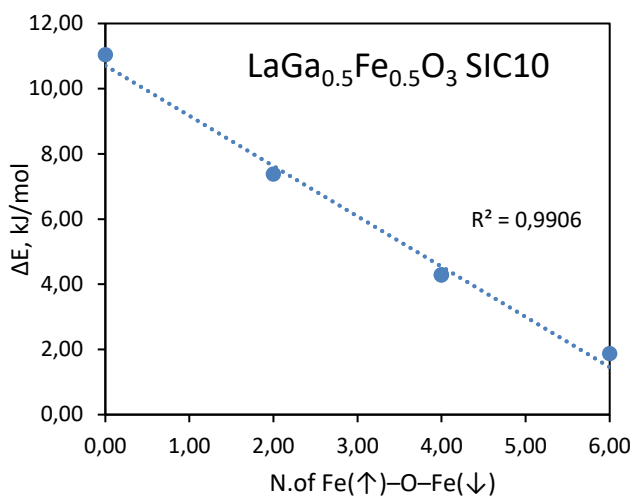


Рисунок 2 Зависимость энергии структур от числа троек Fe(↑)-O-Fe(↓) для разных SIC LaGa_{0,5}Fe_{0,5}O₃

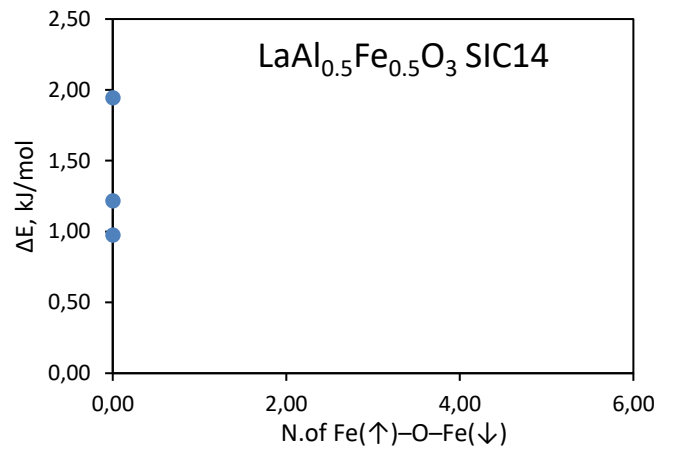
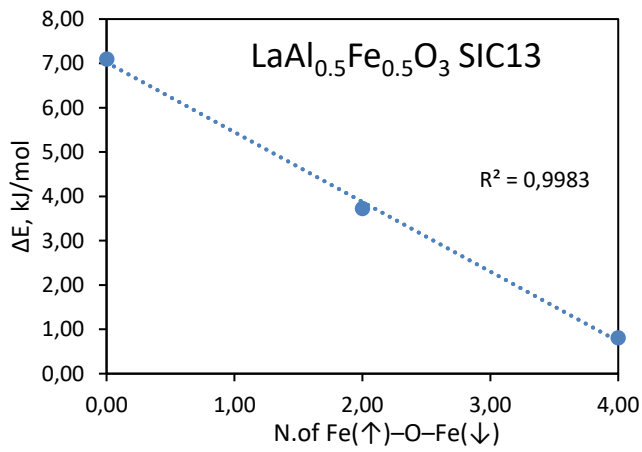
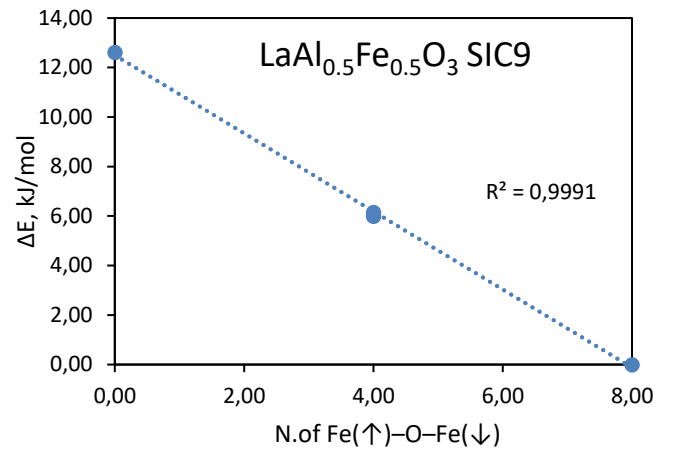
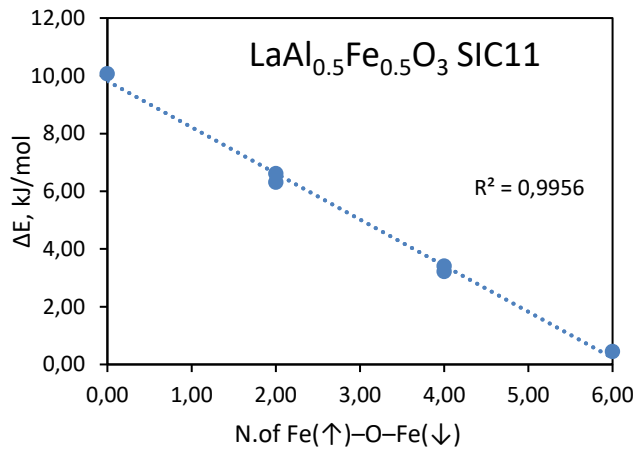


Рисунок 3 Зависимость энергии структур от числа троек Fe(↑)-O-Fe(↓) для разных SIC LaAl_{0.5}Fe_{0.5}O₃