

Поляроны и перенос заряда в хромите  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  в рамках DFT + UН. А. Фоминых<sup>ID+\*</sup>, В. В. Стегайлов<sup>ID+\*\*1)</sup><sup>+</sup>Объединенный институт высоких температур РАН, 125412 Москва, Россия<sup>\*</sup>Московский физико-технический институт (НИУ), 141701 Долгопрудный, Россия<sup>×</sup>Национальный исследовательский университет “Высшая школа экономики”, 101000 Москва, Россия

Поступила в редакцию 18 апреля 2023 г.

После переработки 25 апреля 2023 г.

Принята к публикации 25 апреля 2023 г.

Предпринята попытка описать электронную структуру хромита (шпинель  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ ) и согласованно рассмотреть вопросы орбитального упорядочения, ширины запрещенной зоны и переноса заряда в рамках теории функционала плотности с учетом сильных электронных корреляций (метод DFT + U). Показано, что в данной модели верх валентной зоны хромита представляет собой упорядоченные  $t_{2g}$  орбитали атомов железа в тетраэдрических узлах и формирование дырочных поляронов происходит именно на данных орбиталях. Рассмотрен неадиабатический барьер активации транспорта дырочных поляронов. Результаты расчетов ширины запрещенной зоны и энергии активации соотнесены с имеющимися экспериментальными данными.

DOI: 10.31857/S1234567823110083, EDN: djqbxt

Описание свойств оксидов железа, в частности, магнетита  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , хромита  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  и их переходных состояний, с одной стороны, является одной из актуальных задач, связанных с проявлением эффектов сильных электронных корреляций в материалах [1–6]. С другой стороны, понимание свойств хромита необходимо для практических применений, например, для моделирования процесса коррозии стали [7–9]. Например, в литературе представлено описание эффектов сильных корреляций в магнетите: орбитального и магнитного упорядочения, разделения зарядов в октаэдрической подрешетке [10–14]. Использование методов, основанных на полуэмпирической модели Хаббарда [13, 15–18] (метод DFT + U [19]) или на гибридных функционалах [15, 16, 13], позволяет на количественном уровне описывать свойства данных материалов в согласии с экспериментом. Однако полного самосогласованного теоретического описания всех свойств оксидов железа на данный момент не представлено.

Описание хромита в литературе представлено также весьма слабо, причем как в экспериментальных работах, так и в первопринципных расчетах. Наблюдаются значительные отличия в результатах. Полученные экспериментально ширины запрещенной зоны в оптических измерениях составляют 2.9 эВ [20], 1.3 эВ [21], 1.5 эВ [22], 1.5 эВ [23], в то же время

во многих расчетах в рамках DFT + U щель в полной плотности электронных состояний отсутствует, а есть только в плотности состояний минорной компоненты спина [23–26], но есть работы, в которых щель составляет около 2.1 эВ [27, 28].

Электронный транспорт является также весьма важным свойством, связанным с электронной структурой, которое на данный момент почти не рассмотрено для хромита. Имеющиеся экспериментальные работы описывают электронный транспорт в магнетите в рамках модели прыжков (*hopping*) малых поляронов [29], однако и тут нет полного согласия между имеющимися экспериментами. В работах [30, 31] энергия активации составляет 0.5 эВ, а согласно результатам более современного исследования [21] энергии активации равна 0.12 эВ. В этих работах показано, что в транспорте участвуют поляроны  $p$ -типа. При этом предполагается, что транспорт происходит с участием ионов  $\text{Cr}^{3+}$ .

В данной работе в рамках подхода DFT + U мы рассматриваем совместно ширину запрещенной зоны и поляронный транспорт, что дает возможность соотнести результаты расчетов с экспериментальными данными.

**Детали вычислений.** Расчеты выполнялись в коде VASP [32, 33] с базисом плоских волн и приближением PAW (*projector augmented waves*) для описания электрон-ионного взаимодействия. Используется обменно-корреляционный функционал PBE (*Perdew–Burke–Ernzerhof*). Базисный набор плоских

<sup>1)</sup>e-mail: fominykh.na@phystech.edu, stegailov.vv@phystech.edu

волн был ограничен энергией 550 эВ. Расчетная суперячейка содержит 56 атомов (рис. 1), для суммирования по зоне Бриллюэна использовалась Г-центрированная  $k$ -сетка  $3 \times 3 \times 3$ . Порог сходимости для поиска самосогласованного решения составлял  $10^{-6}$  эВ, порог оптимизации геометрии был задан по силам, равным  $10^{-3}$  эВ/Å. Учет сильных электронных корреляций осуществлялся в соответствии с [34]. Использовались оптимальные стратегии распараллеливания расчетов [35].

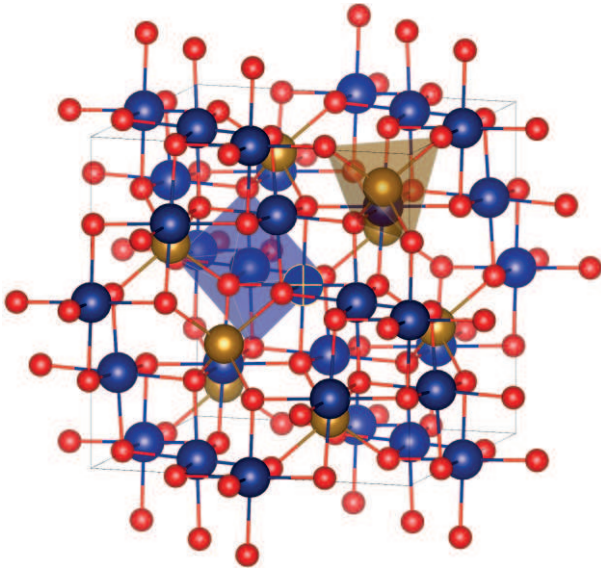


Рис. 1. (Цветной онлайн) Кристаллическая решетка хромита. Кислород показан красным, железо показано коричневым и располагается в тетраэдрических узлах решетки, хром соответственно синий и располагается в октаэдрических узлах. (Для визуализации используется VESTA [36])

Исходя из результатов, полученных для магнетита в работе [18], мы используем для железа эффективную поправку Хаббарда  $U_{\text{eff}}^{\text{Fe}} = 3.8$  эВ. Экспериментальные значения постоянных решеток для магнетита  $a_0^{\text{Fe}_3\text{O}_4} = 8.395$  Å и хромита  $a_0^{\text{FeCr}_2\text{O}_4} = 8.378$  Å [37]. В качестве критерия для подбора согласованного значения  $U_{\text{eff}}^{\text{Cr}}$  для хрома было использовано относительное соотношение постоянных решеток для магнетита и хромита  $a^{\text{Fe}_3\text{O}_4}/a^{\text{FeCr}_2\text{O}_4} \approx 1$  при нулевом давлении (их отличие на 0.017 Å находится за рамками точности используемой модели). Рассматривая давление в хромите при равновесной постоянной решетки  $a = 8.49$  Å соответствующей модели магнетита [18], мы получаем значение  $U_{\text{eff}}^{\text{Cr}} = 2.0$  эВ (рис. 2).

**Орбитальное упорядочение и оптическая щель.** При ионной релаксации структуры кубической решетки хромита была получена плотность

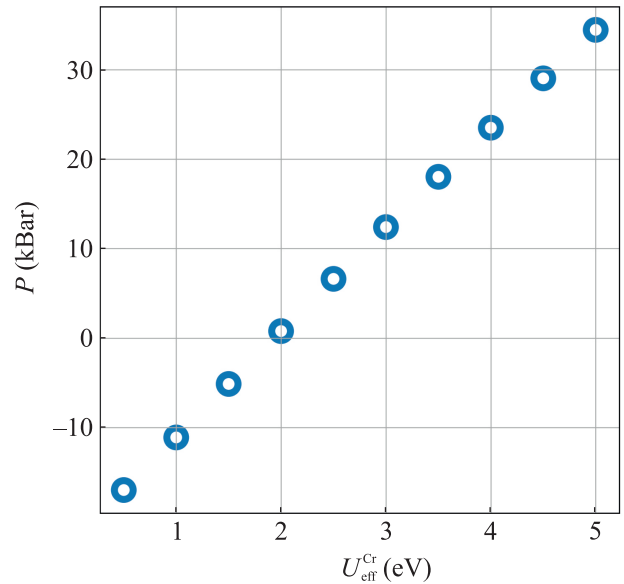


Рис. 2. (Цветной онлайн) Зависимость давления в идеальном кристалле хромита от  $U_{\text{eff}}^{\text{Cr}}$  при постоянной решетке  $a = 8.49$  Å и  $U_{\text{eff}}^{\text{Fe}} = 3.8$  эВ

электронных состояний с щелью, равной  $E_g = 1.61$  эВ. Верх валентной зоны представляет из себя упорядоченные  $t_{2g}$  орбитали атомов железа в тетраэдрических узлах (рис. 3). Такая структура показывает, что образование дырочных поляронов, связанных с хромом, весьма маловероятно, так как их электронные уровни лежат значительно ниже по энергии, в то же время перенос заряда за счет прыжков поляронов по тетраэдрическим узлам весьма вероятен.

**Поляранный транспорт.** В различных оксидах металлов (например,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  [38],  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  [39],  $\text{LiFePO}_4$  [40],  $\text{TiO}_2$  [41],  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  [42],  $\text{CeO}_2$  [43, 44]) широко представлен механизм образования поляронов – самосвязанных переносчиков заряда электронного или дырочного типа, локальное искажение решетки которых разрушает трансляционную симметрию и позволяет говорить о локализованном в решетке заряде. Это приводит к переносу заряда не по зонному механизму, а температурно активированным прыжкам поляронов между узлами решетки с некоторым барьером миграции  $E_a$ . Для описания данного механизма используются два подхода: теоретическая модель Гольдштейна–Мотта [45, 46, 47] и позволяющая непосредственную реализацию в первопринципных расчетах модель Маркуса [48, 49]. Расчеты в рамках данных подходов реализованы для различных оксидов металлов (см., например, обзоры [50, 51]).

Описание поляронного транспорта, вообще говоря, требует самосогласованного описания электрон-

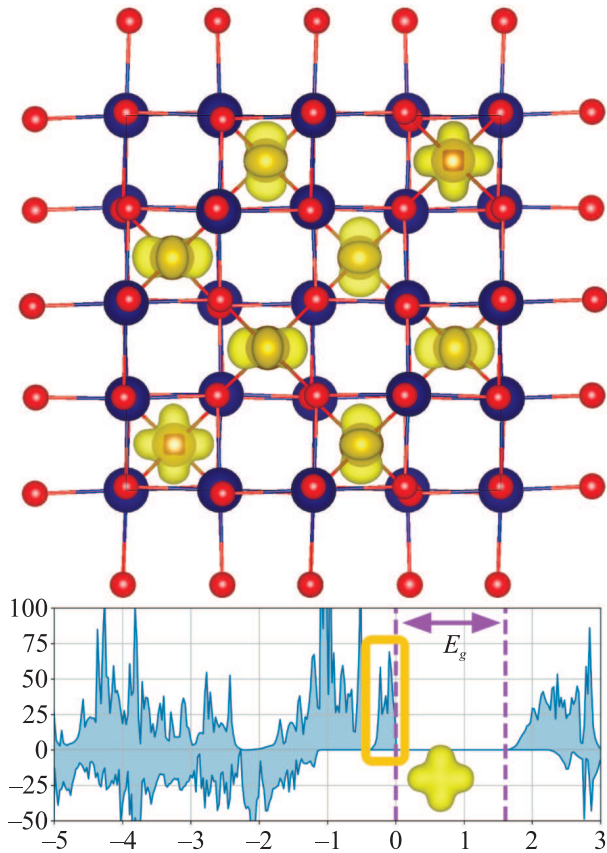


Рис. 3. (Цветной онлайн) Плотность электронных состояний (положительная компонента – спин вверх, а отрицательная – спин вниз соответственно, энергия отсчитывается от уровня Ферми) и визуализация орбитального упорядочения  $t_{2g}$  орбиталей атомов железа в идеальном хромите. Запрещенная зона  $E_g = 1.61$  эВ

ной подсистемы кристалла во взаимосвязи с его фоновой подсистемой. Подобные эффекты взаимного влияния электрон-электронного и электрон-фононного взаимодействий, определяющие структуру локальных хаббардовских поляронов, могут быть описаны в упрощенных моделях электронной структуры [1–3]. В используемом нами статическом подходе фоновая подсистема явно не описывается: рассматриваются фиксированные конфигурации атомов вдоль некоторого пути реакции. Можно сказать, что при этом описывается основная колебательная мода, которая представляет из себя противофазное дыхательное (*breathing*) поляронное расширение решетки вокруг восстанавливаемого (*reduced*) атома металла и сжатие вокруг окисляемого атома металла [41].

В рамках теории функционала плотности для более точного описания, помимо  $DFT + U$  также используют гибридные функционалы, однако обычно они склонны завышать ширину запрещенной зо-

ны и занижать энергию активации поляронного переноса, таким образом, как и в рамках  $DFT + U$ , для точного описания необходимо введение подгонного эмпирического параметра, связанного с долей Хартри-Фоковского обмена в гибридном функционале [44, 52].

Моделирование поляронного транспорта проводится в два основных шага: получение локализованных поляронов в интересующих состояниях и непосредственный расчет барьера миграции между этими состояниями. Для получения искажения в решетке, с которым смог бы связаться полярон, в данной работе мы сначала проводим ионную релаксацию структуры хромита с вакансией, что изменяет локальное расстояние до атомов кислорода от позиции вакансии, а затем, возвращая удаленный атом, проводим расчет с ионной релаксацией с измененным количеством электронов. Таким образом, для хромита мы получаем локализованные дырочные поляроны на  $t_{2g}$  орбиталях атомов железа (рис. 4), в то время как электронные поляроны в рассматриваемой модели не ло-

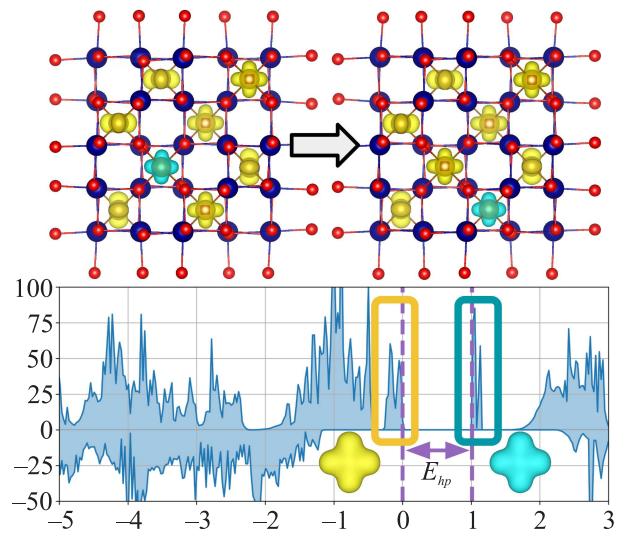


Рис. 4. (Цветной онлайн) Два различных состояния с локализованным дырочным поляроном в соседних узлах. Приведена плотность электронных состояний для случая локализованного дырочного полярона. Желтым показаны заполненные  $t_{2g}$  орбитали атомов железа, а синим – соответственно незаполненная орбиталь в позиции локализации дырочного полярона. Щель между валентной зоной и появившимся дырочным поляроном уровнем  $E_{hp} = 1.01$  эВ

кализуются, что согласуется с экспериментальными данными по проводимости  $p$ -типа.

Так как перенос электрона при поляронном транспорте может происходить только при доста-

точном переносе связанного локального искажения решетки, то расположение ионов является подходящей координатой реакции. Рассматривая два локализованных положения полярона, положим  $q = 0$  в начальном и  $q = 1$  в конечном состояниях. Для получения переходных состояний линейно интерполируем координаты ионов в решетке:  $\mathbf{R}_q = (1 - q)\mathbf{R}_{q=0} + q\mathbf{R}_{q=1}$ . Далее, проводя самосогласованный электронный расчет для фиксированных промежуточных ионных конфигураций, мы получаем барьер миграции (рис. 5). Зависимость энергии от координаты реакции имеет параболический вид, что позволяет применять теорию Маркуса в данном случае. В расчетах мы видим неадиабатический режим, в котором полярон всегда остается локализованным в одном из узлов без явного переходного состояния. Зависимость энергии симметрична относительно неадиабатического переходного состояния  $q = 0.5$ , при котором энергии поляронов локализованных в разных узлах равны. Таким образом, в рассматриваемой модели энергетический барьер поляронного переноса составляет  $E_a = 0.16$  эВ.

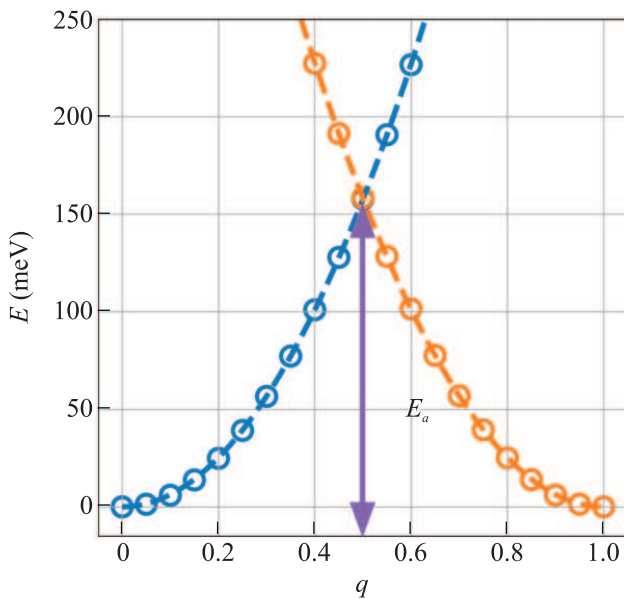


Рис. 5. (Цветной онлайн) Нормированная энергия вдоль пути миграции полярона. Синие точки соответствуют начальному состоянию зарядовой плотности при  $q = 0$ , оранжевые – при  $q = 1$ . Энергетический барьер неадиабатического поляронного переноса  $E_a = 0.16$  эВ

**Обсуждение результатов и выводы.** Используя в качестве критерия для выбора  $U_{\text{eff}}^{\text{Cr}} = 2$  эВ соотношение постоянной решетки в идеальных магнетите

и хромите, мы получаем хорошо согласованные с экспериментами ширины запрещенной зоны и энергию активации поляронного переноса, которые завышены на 15–25 % по сравнению с экспериментальными данными, что представляет собой наилучшее количественное описание по сравнению с другими опубликованными результатами первопринципных расчетов [23–28]. Наиболее вероятно, что подбором более оптимального  $U_{\text{eff}}^{\text{Fe}}$  и соответственного  $U_{\text{eff}}^{\text{Cr}}$  можно воспроизвести значения еще более точно.

Основываясь на полученных результатах, можно предположить, что наиболее вероятный механизм электронного транспорта в хромите – это прыжки дырочных поляронов по  $t_{2g}$  орбиталиям ионов железа в тетраэдрических сайтах без прямого участия ионов хрома. Следует отметить, что согласно [30] в случае различных концентраций хрома шпинель  $\text{FeFe}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$  имеет проводимость  $n$ -типа вплоть до концентрации  $x \approx 1.2$  и  $p$ -типа после (при этом имеет место и скачок проводимости). Данный эффект, вероятно, может быть объяснен двумя режимами проводимости: 1) прыжки электронных поляронов по октаэдрическим сайтам при структурах, близких к магнетиту, 2) прыжки дырочных поляронов по тетраэдрическим сайтам при структурах, близких к хромиту. Однако все еще вполне не понятны большие различия в энергиях активации между результатами работ [21] и [30]. Исходя из согласия наших расчетов с энергией активации в 0.12 эВ в первой работе [21] и отсутствием кристаллографических данных во второй работе [30], можно предположить, что большая энергия активации в [30] является следствием использования в [30] сложного неоднородного состава образцов.

Следует упомянуть, что, как правило, существует возможность адиабатического поляронного переноса, для которого перекрытие волновой функции электрона в начальном и конечном состоянии понижает энергию миграции полярона. Возможность оценки таких механизмов приведена, например, в [41, 53], а в большинстве других работ адиабатический механизм получался непосредственно из расчетов вдоль пути реакции. При этом некоторые авторы интерпретируют свои экспериментальные результаты в рамках модели неадиабатического поляронного переноса [54, 55].

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (соглашение с ОИВТ РАН # 075-01129-23-00 от 29.12.2022 г.)

Исследование осуществлено в рамках Программы фундаментальных исследований НИУ ВШЭ.

1. A. O. Sboychakov, A. L. Rakhmanov, and K. I. Kugel, *J. Phys. Condens. Matter* **22**(41), 415601 (2010).
2. Е. И. Шнейдер, И. А. Макаров, М. В. Зотова, and С. Г. Овчинников, *ЖЭТФ* **153**(5), 820 (2018).
3. E. I. Shneyder, S. V. Nikolaev, M. V. Zotova, R. A. Kaldin, and S. G. Ovchinnikov, *Phys. Rev. B* **101**(23), 235114 (2020).
4. Е. Д. Чернов, А. В. Лукоянов, В. И. Анисимов, *ЖЭТФ* **159**(4), 644 (2021).
5. П. А. Агзамова, С. В. Стрельцов, *Физика твердого тела* **64**(1), 144 (2022).
6. I. V. Leonov, *JETP Letters* **116**, 884 (2022).
7. P. V. B. Pinho, A. Chartier, D. Menut, A. Barbier, M. O. J. Y. Hunault, Ph. Ohresser, C. Marcelot, B. Warot-Fonrose, F. Miserque, and J.-B. Moussy, *Applied Surface Science* **615**, 156354 (2023).
8. N. A. Fominykh, V. P. Nikolskiy, and V. V. Stegailov, *Comput. Mater. Sci.* **220**, 112061 (2023).
9. D. A. Kolotinskii, V. S. Nikolaev, V. V. Stegailov, and A. V. Timofeev, *Corros. Sci.* **211**, 110829 (2023).
10. H.-T. Jeng, G. Y. Guo, and D. J. Huang, *Phys. Rev. Lett.* **93**(15), 156403 (2004).
11. J.-E. Lorenzo, C. Mazzoli, N. Jaouen, C. Detlefs, D. Mannix, S. Grenier, Y. Joly, and C. Marin, *Phys. Rev. Lett.* **101**(22), 226401 (2008).
12. M. S. Senn, I. Loa, J. P. Wright, and J. P. Attfield, *Phys. Rev. B* **85**(12), 125119 (2012).
13. H. Liu and C. D. Valentin, *J. Phys. Chem. C* **121**(46), 25736 (2017).
14. E. Baldini, C. A. Belvin, M. Rodriguez-Vega, I. O. Ozel, D. Legut, A. Kozlowski, A. M. Oleś, K. Parlinski, P. Piekarczyk, J. Lorenzana, G. A. Fiete, and N. Gedik, *Nature Phys.* **16**(5), 541 (2020).
15. A. D. Rowan, C. H. Patterson, and L. V. Gasparov, *Phys. Rev.* **79**(20), 205103 (2009).
16. J. Noh, O. I. Osman, S. G. Aziz, P. Winget, and J.-L. Brédas, *Chem. Mater.* **27**(17), 5856 (2015).
17. М. И. Шутикова, В. В. Стегайлов, *ЖЭТФ* **160**(2), 249 (2021).
18. M. I. Shutikova and V. V. Stegailov, *J. Phys. Condens. Matter* **34**(47), 475701 (2022).
19. V. I. Anisimov, J. Zaanen, and O. K. Andersen, *Phys. Rev. B* **44**(3), 943 (1991).
20. T. L. Sudesh, L. Wijesinghe, and D. J. Blackwood, *J. Phys. Conf. Ser.* **28**, 74 (2006).
21. A. Boudjema, R. Bouarab, S. Saadi, A. Bouguelia, and M. Trari, *Appl. Energy* **86**(7–8), 1080 (2009).
22. Th. Ramachandran and F. Hamed, *Mater. Res. Bull.* **95**, 104 (2017).
23. J. A. Grisales Ceréon, D. A. Landínez Téllez, and J. Roa-Rojas, *J. Electron. Mater.* **51**(2), 822 (2022).
24. D. Santos-Carballal, A. Roldan, R. Grau-Crespo, and N. H. de Leeuw, *Phys. Rev. B* **91**(19), 195106 (2015).
25. C. Benhalima, S. Amari, L. Beldi, and B. Bouhafs, *Spin* **9**, 1950014 (2019).
26. Li Sun, *J. Alloys Compd.* **875**, 160065 (2021).
27. D. A. Andersson and Ch. R. Stanek, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15**(37), 15550 (2013).
28. Ch. Li, P. Li, L. Li, D. Wang, X. Gao, and X. J. Gao, *RSC Adv.* **11**(35), 21851 (2021).
29. D. Ihle and B. Lorenz, *Journal of Physics C: Solid State Physics* **19**(26), 5239 (1986).
30. B. Gillot, J. F. Ferriot, and A. Rousset, *J. Phys. Chem. Solids* **37**(9), 857 (1976).
31. J. Nell and B. J. Wood, *Am. Mineral.* **76**(3–4), 405 (1991).
32. G. Kresse and J. Hafner, *Phys. Rev. B* **47**(1), 558 (1993).
33. G. Kresse and J. Furthmüller, *Phys. Rev. B* **54**(16), 11169 (1996).
34. S. L. Dudarev, G. A. Botton, S. Y. Savrasov, C. J. Humphreys, and A. P. Sutton, *Phys. Rev. B* **57**(3), 1505 (1998).
35. V. Stegailov, G. Smirnov, and V. Večer, *Concurrency and Computation: Practice and Experience* **31**(19), e5136 (2019).
36. Koichi Momma and Fujio Izumi, *J. Appl. Crystallogr.* **44**(6), 1272 (2011).
37. H. J. Levinstein, M. Robbins, and C. Capio, *Mater. Res. Bull.* **7**(1), 27 (1972).
38. N. Iordanova, M. Dupuis, and K. M. Rosso, *J. Chem. Phys.* **122**(14), 144305 (2005).
39. N. Iordanova, M. Dupuis, and K. M. Rosso, *J. Chem. Phys.* **123**(7), 074710 (2005).
40. Th. Maxisch, F. Zhou, and G. Ceder, *Phys. Rev. B* **73**(10), 104301 (2006).
41. N. A. Deskins and M. Dupuis, *Phys. Rev. B* **75**(19), 195212 (2007).
42. F. N. Skomurski, S. Kerisit, and K. M. Rosso, *Geochim. Cosmochim. Acta* **74**(15), 4234 (2010).
43. J. J. Plata, A. M. Marquez, and J. F. Sanz, *J. Phys. Chem. C* **117**(28), 14502 (2013).
44. Ch. W. M. Castleton, A. Lee, and J. Kullgren, *J. Phys. Chem. C* **123**(9), 5164 (2019).
45. D. Emin and T. Holstein, *Ann. Physics* **53**(3), 439 (1969).
46. T. Holstein, *Ann. Physics* **281**(1–2), 725 (2000).
47. I. G. Austin and N. Fr. Mott, *Adv. Phys.* **18**(71), 41 (1969).
48. R. A. Marcus and N. Sutin, *Biochimica et Biophysica Acta (BBA)-Reviews on Bioenergetics* **811**(3), 265 (1985).
49. R. A. Marcus, *Rev. Mod. Phys.* **65**(3), 599 (1993).

50. Y. Natanzon, A. Azulay, and Y. Amouyal, *Israel Journal of Chemistry* **60**(8–9), 768 (2020).
51. N. A. Deskins, P. M. Rao, and M. Dupuis, *Charge carrier management in semiconductors: modeling charge transport and recombination*, in *Springer Handbook of Inorganic Photochemistry*, Springer, Cham (2022), p. 365.
52. T. J. Smart, T. A. Pham, Y. Ping, and T. Ogitsu, *Physical Review Materials* **3**(10), 102401 (2019).
53. Ch. S. Ahart, K. M. Rosso, and J. Blumberger, *J. Am. Chem. Soc.* **144**(10), 4623 (2022).
54. A. Yildiz, S. B. Lisesivdin, M. Kasap, and D. Mardare, *Physica B: Condensed Matter* **404**(8–11), 1423 (2009).
55. M. E. Saleta, D. P. Valdes, L. Mogni, D. Tobia, S. J. A. Figueroa, J. C. Mauricio, E. Lima Jr, G. Zampieri, and R. D. Sánchez, *J. Phys. Chem. A* **125**(17), 9371 (2021).