

ТОЧЕЧНЫЕ ДЕФЕКТЫ В ШПИНЕЛЯХ FeMe_2O_4 ($\text{Me} = \text{Fe}, \text{Cr}$): ИССЛЕДОВАНИЕ В РАМКАХ МЕТОДА DFT+U

Г. Д. Чичеватов ^{a,b,*}, В. В. Стегайлов ^{a,b,c}

^a Объединенный институт высоких температур Российской академии наук
125412, Москва, Россия

^b Московский физико-технический институт (Национальный исследовательский университет)
141701, Долгопрудный, Московская обл., Россия

^c Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики»
101000, Москва, Россия

Поступила в редакцию 2 апреля 2024 г.,
после переработки 2 апреля 2024 г.
Принята к публикации 21 апреля 2024 г.

Кристаллы класса шпинелей $\text{A}\text{Me}_2\text{O}_4$ находят широкое практическое применение, от фотокатализа до спинтроники, но зачастую обладают нетривиальными электронными и магнитными свойствами, нелегко поддающимися теоретическому описанию. В работе были проведены расчеты в рамках метода DFT+U для всевозможных нейтральных точечных дефектов в Fe_3O_4 (магнетит) и FeCr_2O_4 (хромит) и рассмотрены всевозможные типы катионных и кислородных дефектов в обеих шпинелях. Полученные результаты раскрывают как сходства, так и принципиальные различия дефектных соединений Fe_3O_4 и FeCr_2O_4 , характеризуя хромит как более дефектоустойчивый материал, и могут служить подспорьем для развития новых многомасштабных моделей коррозии сталей.

DOI: 10.31857/S0044451024090062

1. ВВЕДЕНИЕ

Учет сильных электронных корреляций в задачах моделирования конденсированных сред является одной из наиболее актуальных проблем современной физики. Во многих случаях это касается соединений переходных металлов и вкуче с присутствием в них сильно вырожденных орбитальных степеней свободы приводит к большому разнообразию эффектов [1–3]. К некоторым из них можно отнести феномены фазового расслоения и зарядового упорядочения [4–6]. Магнетит Fe_3O_4 и некоторые производные оксиды железа (Fe_4O_5 , Fe_5O_6) являются одними из самых ярких представителей семейства сильно коррелированных оксидов, в которых переход металл–изолятор сопровождается тем или иным изменением зарядового упорядочения; эти структуры изучены с помощью методов рентгеновской и нейтронной дифракции и рентгеновского рассеяния [7–9], мессбауэровской спектроскопии

и теоретически с помощью метода LSDA+U [10, 11]. Первопринципные методы учета сильных электронных корреляций, такие как приближение локальной электронной плотности с поправкой U (LDA+U) [12–14], LDA с динамической теорией среднего поля (LDA+DMFT) в LMTO-орбиталиях или плоских волнах [15, 16], методы Хартри–Фока с погруженными кластерами [17–20], сильно различаются по своей точности и ресурсозатратности.

Оксидные пленки $(\text{Fe}_{1-x}\text{Cr}_x)_{3-\delta}\text{O}_4$ имеют большое значение для антикоррозионной стойкости сталей в контакте со свинцовым теплоносителем (возможное технологическое решение в ядерных реакторах четвертого поколения) [21, 22]. При коррозии ферритных/мартенситных сталей защитная оксидная пленка, как правило, состоит из внешнего магнетитного слоя (Fe_3O_4) и внутреннего слоя шпинели $(\text{Fe}_{1-x}\text{Cr}_x)_{3-\delta}\text{O}_4$ [21–24], где $x = 0.20\text{--}0.23$ [25]. Предполагается, что рост внутреннего хромсодержащего слоя происходит в сторону стали и регулируется прежде всего диффузией кислорода из теплоносителя внутрь, а внешнего магнетитного слоя — наружу из-за диффузии железа в противоположном

* E-mail: chichevatov.gd@phystech.edu

направлении; диффузия же хрома из стали ограничена [22–25]. Для понимания преобладающих механизмов массопереноса в коррозионной кинетике защитных оксидных пленок необходимы представления о содержании и транспорте точечных дефектов в этих оксидах [26].

Расчеты с помощью теории функционала плотности (DFT) демонстрируют пагубность свинца и висмута для антикоррозионной стойкости оксидных пленок [27–29], при этом присутствие кислорода на поверхности стали в определенной концентрации действительно препятствует неограниченной коррозии [30]. Однако в рамках упомянутых моделей коррозии довольно мало первопринципных расчетов посвящено термодинамике образования точечных дефектов в оксидах $\text{Fe}(\text{Fe}_{1-x}\text{Cr}_x)_2\text{O}_4$ (см. далее).

Структура шпинели отвечает общей формуле AB_2O_4 , где А — сайт катионной подрешетки с тетраэдрическим, а В — октаэдрическим кислородным окружением (рис. 1). Магнетит $\text{Fe}_{3-\delta}\text{O}_4$, яркий представитель семейства сильно коррелированных оксидов переходных металлов, при нормальных условиях является инвертированной шпинелью $\text{A}^{3+}\text{B}^{2+}\text{B}^{3+}\text{O}_4$ пространственной группы $Fd\bar{3}m$. Атомы железа в сайтах с октаэдрическим кислородным окружением (В-сайтах) обладают усредненной степенью окисления +2.5, тогда как атомы в сайтах с тетраэдрическим окружением (А-сайтах) имеют степень окисления +3 и магнитные моменты, упорядоченные антиферромагнитно к моментам на В-сайтах (таким образом, магнетит — ферримагнетик с температурой Нееля около 860 К). Скачкообразное падение электропроводности и понижение сингонии кристаллической решетки до моноклинной наблюдаются ниже $T_V \simeq 120$ К (переход Фервея) [31–33]. Хромит FeCr_2O_4 , для сравнения, является нормальной шпинелью $\text{A}^{2+}\text{B}^{3+}\text{O}_4$, также с взаимным антиферромагнитным упорядочением А- и В-подрешеток, и обладает по меньшей мере двумя характерными переходами помимо перехода ферримагнетик–парамагнетик. Один связан с кооперативным эффектом Яна–Теллера (JT) и понижением сингонии до тетрагональной в силу присутствия JT-активных ионов Fe_A^{2+} , происходящим при $T_{JT} \simeq 135$ К [34–36]. Второй — с динамической спиновой фрустрацией в В-подрешетке (не исчезающей несмотря на JT-понижения симметрии), приводящей к коническим спиновым структурам ниже $T_c \simeq 35$ К и существенно понижающей температуру Нееля примерно до 80 К по сравнению с Fe_3O_4 [34, 35, 37, 38].

В данной работе анализируется электронная структура бездефектных кубических фаз магнетита и хромита. Затем приводится краткий обзор цикла экспериментальных исследований Дикманна и соавторов по изучению точечных дефектов в магнетите при высоких температурах. Далее описываются теоретические и вычислительные методы в рамках приближения DFT+U, используемые в работе, и термодинамический анализ устойчивости магнетита и хромита, необходимый для определения условий, при которых будут анализироваться энергии образования дефектов. За описанием результатов расчетов следует их обсуждение в контексте имеющихся экспериментальных данных.

2. ЭЛЕКТРОННЫЕ СВОЙСТВА МАГНЕТИТА И ХРОМИСТЫХ ШПИНЕЛЕЙ

2.1. Зарядовое упорядочение в Fe_3O_4

Множество теоретических исследований было посвящено механизму перехода Фервея и расчетам основного состояния электронной структуры магнетита в низкотемпературной (LT) фазе из первых принципов [39–44]. Результаты этих работ сходятся в том, что LT-фаза обладает дальним зарядовым упорядочением атомов Fe_B^{2+} и Fe_B^{3+} и орбитальным упорядочением $t_{2g,\downarrow}$ -орбиталей Fe_B^{2+} (отмечается ближний орбитальный порядок в согласии с моделью Кугеля–Хомского [1, 40, 44]). При этом опровергается механизм, предложенный Фервеем и обусловленный возникновением так называемого фервеевского ближнего зарядового упорядочения Fe_B -атомов, призванного минимизировать энергию электростатического взаимодействия электронов [45]. Однако в упомянутых работах, как справедливо отмечено в [46], прослеживаются два разных взгляда на первопринципную причину перехода. Так, авторы работы [39] акцентировали внимание на зарядовом упорядочении и электрон-электронном взаимодействии, тогда как в работе [41] чисто электронный механизм стабилизации зарядового упорядочения опровергается в пользу JT-искажений. В работах [42, 43] отмечалась решающая роль электрон-фононного взаимодействия более сложного характера, чем обычное JT-взаимодействие, и прежде всего фононной X_3 -моды в появлении запрещенной зоны и понижении симметрии в низкотемпературной фазе магнетита.

Наиболее современная модель [47–49] предполагает, что лишний электрон локализован по типу малого полярона, но не на одном сайте Fe_B^{2+} , а сра-

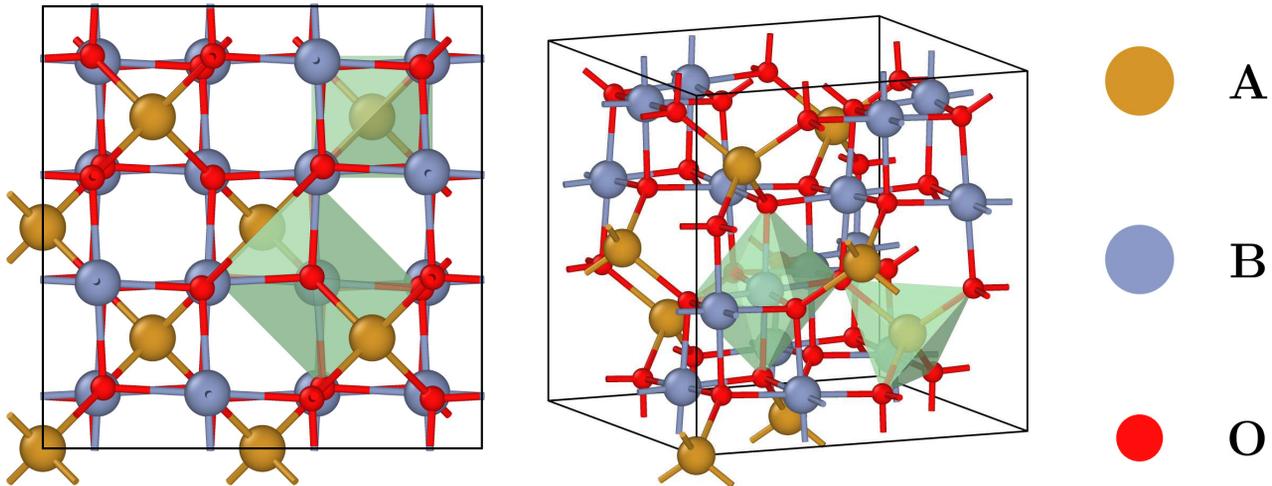


Рис. 1. Кубическая элементарная ячейка шпинели AB_2O_4 пространственной группы $Fd\bar{3}m$ (56 атомов). Зеленым показаны тетраэдрическое и октаэдрическое кислородные окружения

зу на трех соседних: для описания такого диспропорционирования атомов Fe_B^{2+} и Fe_B^{3+} (и их сопутствующих смещений) предложены квазичастицы — тримероны, обнаруживаемые в ЛТ-фазе магнетита при помощи рентгеноструктурного анализа [47, 48] и теоретически [49]. Возникающее тримеронное зарядовое упорядочение и поляронный JT-эффект на Fe_B^{2+} -атомах суть элементы единого механизма фервеевского перехода [46]. Конкретнее, зарядовое упорядочение, присутствующее в рамках ближнего, но не до конца понятного порядка при $T > T_V$ и дальнего тримеронного при $T < T_V$, модулирует X_3 -моду благодаря ее особо сильной электрон-фононной связи [50, 51]. Таким образом, переход Фервея имеет смешанную природу, обусловленную как электронными, так и решеточными степенями свободы [50].

Метод DFT+U, весьма эффективный при описании сильно коррелированных систем [12–14], способен воспроизводить расщепление пика $t_{2g,\downarrow}(\text{B})$ -электронов и, соответственно, появление запрещенной зоны и зарядовое диспропорционирование в В-сайтах ЛТ-фазы [10, 39, 40, 42]. Долгое время полагалось, что при $T > T_V$, т. е. в кубической высокотемпературной (НТ) фазе, магнетит является полуметаллом [39, 41, 42, 52]. Тем не менее многие эксперименты доказывают, что при повышении температуры запрещенная зона E_g остается конечной и лишь сильно сужается более чем на 50 мэВ. Это отражается в результатах фотоэмиссионной спектроскопии ($E_g(\text{НТ}) \simeq 100$ мэВ, $E_g(\text{ЛТ}) \simeq 150$ мэВ, [53, 54]), спектроскопии оптической проводимости (0.14 эВ [55]), сканирующей туннельной спектроскопии на нанокристаллах ($E_g(\text{НТ}) \simeq 75 \pm 10$ мэВ,

$E_g(\text{ЛТ}) \simeq 140\text{--}320$ мэВ [56, 57]). Расчеты с помощью метода LDA + DMFT также показали [58], что ширина запрещенной зоны $E_g \simeq 0.051$ эВ в НТ-фазе и $E_g \simeq 0.087$ эВ в ЛТ-фазе. Однако авторы пришли к несколько зауженной запрещенной зоне в ЛТ-фазе и неверным, по современным представлениям, выводам о преобладающей роли JT-искажений в механизме перехода Фервея, недооценив важность зарядового упорядочения. Сами структурные искажения учитывались косвенно, путем лишь самосогласованного варьирования параметра Δ расщепления $t_{2g}(\text{B})$ -орбиталей до момента дестабилизации НТ-спектра по отношению к ЛТ-спектру при $\Delta = \Delta_c$. Кроме того, в работе [58] параметры U и J DMFT-гамильтониана были взяты из работ [10] и [40], однако использованное в этом гамильтониане значение $V = 0.4$ эВ для параметра кулоновского взаимодействия между разными узлами отличалось от значения 0.18 эВ в работе [10]. Наличие ближнего зарядового упорядочения в Fe_B -сайтах при $T > T_V$ было позднее подтверждено методами рассеяния рентгеновских лучей [7, 46]; оно косвенно следует также из величин изменения энергии в DFT-расчетах [59] и энтропии [45, 53] между моноклинной и кубической фазами и некоторыми особенностями поведения экспериментальных и найденных теоретически фононных спектров [50]. Это исключает (по меньшей мере в некотором диапазоне $T > T_V$) правильность представлений о делокализации $t_{2g,\downarrow}(\text{B})$ -электрона в симметрии $Fd\bar{3}m$ и об одинаковых степенях окисления $\text{Fe}_B(+2.5)$. Некоторые расчеты $Fd\bar{3}m$ -фазы магнетита в рамках моделей DFT+U или гибридной DFT

воспроизводят запрещенную зону в минорной (для спина «вниз») компоненте плотности электронных состояний (density of states, DOS) именно благодаря этому понижению симметрии электронной волновой функции, но не кристаллической структуры [60–62].

Среди самых последних примеров моделирования Fe_3O_4 следует упомянуть работы [59, 63, 64]. Авторы работы [59] провели детальные расчеты с помощью метода DFT+U и изучили влияние локального Fe-окружения на энергии образования нейтральных и заряженных кислородных вакансий в низкотемпературной фазе магнетита, а также нашли численное подтверждение наличию ближнего порядка в НТ-фазе. В работе [63] метод DFT+U+V использовался для описания основного состояния в кубической фазе, однако было получено неверное распределение DOS, характерное для полуметаллов, тогда как результаты расчетов в DFT+U-приближении правильно воспроизвели основные черты DOS и присутствие уединенного пика $\text{Fe}_B t_{2g,\downarrow}$ -электронов железа в минорной компоненте спина, однако потолок валентной зоны ошибочно пришелся на середину этого пика, а не на его верхнюю границу. Наконец, расчеты в рамках классической молекулярной динамики с потенциалом ClayFF и метода Монте-Карло [64] смогли описать распределение и эволюцию различных степеней окисления у В-атомов железа, тогда как учет этого диспропорционирования сам по себе является «узким горлышком» в проблеме создания классических потенциалов для магнетита [65].

2.2. Хромистые шпинели

Железо-хромистые смешанные составные шпинели $\text{Fe}_{1+x}\text{Cr}_{2-x}\text{O}_4$, $0 < x < 2$, и их тонкие пленки достаточно широко исследованы в экспериментах [66–71]. Структурные и магнитные фазовые переходы отражены в фазовых T - x -диаграммах работ [67, 68, 70]. Присутствие ионов Fe_A^{2+} при $x < 2$ приводит к возникновению кооперативного JT-эффекта (в хромите $T_{JT} \simeq 135$ К) с понижением симметрии решетки [34–36, 67, 68, 70]. Кроме того, магнитная фрустрация в пироклорной В-подрешетке $\text{Fe}(\text{Cr}_B^{3+})_2\text{O}_4$ [37, 38] (и вообще при $x < 0.6$ [70]) приводит к коническим спиновым структурам и, как следствие, заметному понижению температуры Нееля до 80 К при уменьшении x вплоть до 0 в хромите FeCr_2O_4 [34, 35, 38, 66, 70]. Влияние x на обменные константы, критическую температуру, зарядовое распределение и поляронный транспорт в шпинелях $\text{Fe}_{1+x}\text{Cr}_{2-x}\text{O}_4$ и их тонких пленках детально

описаны в работах [66, 69, 71]. В частности, отмечается, что увеличение доли Cr приводит к понижению электропроводности из-за возможного блокирования поляронного переноса по цепочкам $\text{Fe}_B^{3+}-\text{Fe}_B^{2+}$, поскольку Cr^{3+} наиболее стабилен в этих шпинелях, видимо, благодаря наибольшей энергии стабилизации кристаллическим полем в октаэдрическом окружении.

Первопринципные расчеты железо-хромистых шпинелей относительно редки и, как правило, касаются структур FeCr_2O_4 (хромит) [38, 72–75], CrFe_2O_4 [76, 77], а также интерфейсов или твердых растворов $\text{Fe}_3\text{O}_4-\text{FeCr}_2\text{O}_4$ [78, 79]. Хромит при комнатной температуре является нормальной шпинелью ($\text{Fe}_A^{2+}(\text{Cr}_B^{3+})_2\text{O}_4$), однако температура Нееля 80 К, ниже которой хромит обладает ферромагнитным упорядочением вплоть до 35 К [35], значительно ниже комнатной. В некоторых теоретических работах DOS хромита оказывается характерной для полуметалла [38, 72, 77, 79], но составляет около 2 эВ в расчетах методом GGA+U [73–75, 78], см. табл. 1 (GGA — generalized gradient approximation). При этом оптическая ширина запрещенной зоны хромита также конечна — $E_g = 1.3 - 1.5$ эВ [38, 80, 81]. Отметим, что в работе [75] значение $E_g = 1.61$ эВ ближе всего к экспериментальным (см. табл. 1). Это может объясняться более аккуратным выбором параметров U и тем, что релаксация атомных координат в $Fd\bar{3}m$ -фазе не проводилась и в результате было достигнуто лучшее приближение к кубической НТ-фазе.

Таблица 1. Ширина запрещенной зоны FeCr_2O_4 , рассчитанная в приближении GGA+U

E_g , эВ	U , эВ	Год, источник
2.09	3.7 (Fe), 3.2 (Cr)	2013 [78]
1.8	5.0 (Fe), 3.0 (Cr)	2015 [73]
2.15	4.3 (Fe), 4.0 (Cr)	2021 [74]
1.61*	3.8 (Fe), 2.0 (Cr)	2023 [75]

Примечание. * Без релаксации атомных координат в $Fd\bar{3}m$ -структуре

3. ЭНЕРГИИ ОБРАЗОВАНИЯ И МИГРАЦИИ ТОЧЕЧНЫХ ДЕФЕКТОВ В Fe_3O_4 ПО ЭКСПЕРИМЕНТАМ ДИКМАННА И СОАВТОРОВ

Точечные дефекты, с неизбежностью возникающие в любых реальных кристаллах, оказывают

сильное влияние на их свойства [82]. В течение последних десятилетий прошлого века Дикманн и др. широко исследовали термодинамику и транспорт дефектов в нестехиометрических оксидах [83], в частности, в магнетите [84–91] и производных шпинелях [92–94]. Одной из основных проблем, указанных авторами работы [83], являлась трудность интерпретации экспериментальных данных с позиций механизмов ионного транспорта в шпинелях из-за отсутствия на тот момент внятных представлений о процессах с участием дефектов на микроскопическом уровне. Серия работ Дикманна и др. по исследованию магнетита привнесла много ясности в этот вопрос. В работах [84–86] авторы измеряли остаточную радиоактивность изотопов Fe-59 по мере диффузии с поверхности в глубь образцов. Так, в работе [84] были измерены зависимости коэффициентов диффузии D_{Fe}^* меченых атомов при 900–1400 °C от парциального давления кислорода, имеющие характерную V-образную форму в двойном логарифмическом масштабе (рис. 2). На основании закона действующих масс были выделены два региона (большие и малые парциальные давления кислорода) в предположении, что в первом преобладает вакансионный, а во втором — междуузельный механизм диффузии. При каждой температуре полученная V-образная зависимость описывалась формулой [84, 89]

$$D_{\text{Fe}}^*(T, a_{\text{O}_2}) = D_V^\circ(T) \frac{a_{\text{O}_2}^{2/3}}{1 + 2K_V a_{\text{O}_2}^{2/3}} + D_I^\circ(T) a_{\text{O}_2}^{-2/3}, \quad (1)$$

где D_V° и D_I° — парциальные коэффициенты диффузии для вакансий (V) и междуузлий (I), $a_{\text{O}_2} = p_{\text{O}_2}/1 \text{ атм}$ — нормированная активность кислорода, K_V — константа равновесия, зависящая от температуры. Для вычленения истинных энергий активации диффузии дефектов из фиктивных энергий активации

$$E_{\text{fict}}^\alpha = -\frac{d \ln D_\alpha^\circ}{d(1/T)}, \quad \alpha = V, I \quad (2)$$

(с целью пролить свет на механизмы катионной диффузии) требуется знать энергии образования соответствующих точечных дефектов. Дикманн и др. предложили модель точечных дефектов для катионной подрешетки магнетита [85]. Таким образом, с использованием известной температурной зависимости константы равновесия K_2 для реакции образования вакансий железа

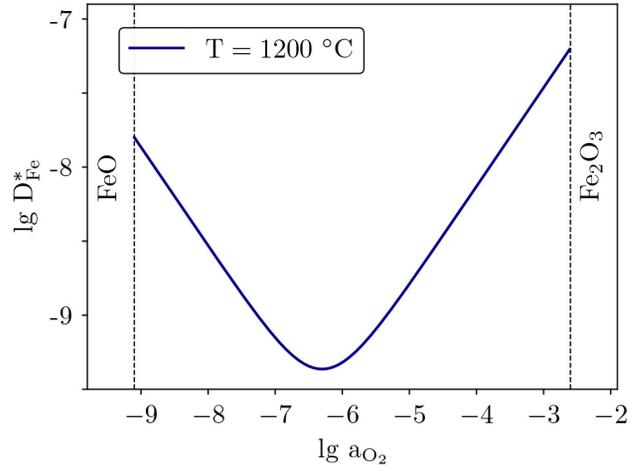
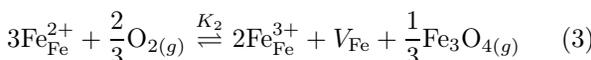
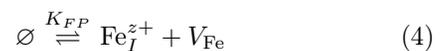


Рис. 2. Зависимость коэффициента диффузии Fe-59 в магнетите от парциального давления кислорода при 1200 °C согласно формуле (1). Указаны границы магнетит-гематитного (Fe_2O_3) и магнетит-вюститного (FeO) буферов (по данным работы [84])

(индекс «(g)» указывает на газовую фазу) было получено значение $E_{\text{act}}^V = 137 \text{ кДж/моль}$ для энергии в случае вакансионного механизма диффузии железа из выражения

$$E_{\text{act}}^V = -\left(\frac{d(\ln D_V^\circ - \ln K_2)}{d(1/T)}\right) = E_{\text{fict}}^V - E_{\text{form}}^V.$$

Так как эти данные касались только диапазона больших активностей кислорода (вакансионный механизм), то лишь константа K_2 и ее температурная зависимость могли быть известны. По этой причине энергия активации для междуузельного механизма диффузии, связанного с вакансионным через френкелевское равновесие,



(\emptyset — бездефектный кристалл) не могла быть получена при помощи только константы K_2 , поскольку величина

$$-\left(\frac{d(\ln D_I^\circ + \ln K_2)}{d(1/T)}\right) = E_{\text{act}}^I - \frac{d(\ln K_5)}{d(1/T)} = E_{\text{act}}^I + E_{\text{form}}^{FP} = 330 \text{ кДж/моль}$$

включала еще неизвестную авторам энергию образования E_{form}^{FP} пары Френкеля $\text{Fe}_I/V_{\text{Fe}}$ [86].

С целью получить собственные данные о концентрации дефектов во всем диапазоне стабильности магнетита при 900–1400 °C, Дикманн и др. в работах [87, 89] использовали термогравиметрический анализ. Авторы пришли к следующей зависимости

для отклонения от стехиометрии δ в $\text{Fe}_{3-\delta}\text{O}_4$ (по сути, титриметрической кривой) [87]:

$$\delta = \sum_i [\text{V}_{\text{Fe}}] - \sum_{i,z} [\text{Fe}_I^{z+}] = \frac{K_V(T)}{4} \frac{a_{\text{O}_2}^{2/3}}{1 + 2K_V(T)a_{\text{O}_2}^{2/3}} - 4K_I(T)a_{\text{O}_2}^{-2/3} \quad (5)$$

(суммирование проводится по возможным зарядовым состояниям z и неэквивалентным конфигурациям i). По кривым титрования были получены аррениусовские температурные зависимости констант K_V и K_I с энергиями активации -226 кДж/моль для K_V и 358 и 526 кДж/моль для K_I' и K_I'' соответственно [89] (поведение K_I авторам работы [89] не удалось описать в рамках одной экспоненты, поэтому $K_I = K_I' + K_I''$). Истинные энергии активации диффузии (барьеры миграции) точечных дефектов, вычисленные [91] без уточнения механизмов миграции в виде

$$E_{act}^V = - \left(\frac{d(\ln D_V^\circ - \ln K_V)}{d(1/T)} \right), \\ E_{act}^I = - \left(\frac{d(\ln D_I^\circ - \ln K_I)}{d(1/T)} \right),$$

составили 0.9 эВ для вакансий и 2.65 эВ для междоузлий. Для фиктивных энергий активации для парциальных коэффициентов D_V°, D_I° по формуле (2) из [84] были получены значения -139 и 614 кДж/моль соответственно [89, 91].

В работе [89] термогравиметрия использовалась для контроля массы образца во времени в процессе релаксации профиля концентраций дефектов после резкого изменения p_{O_2} . По измеренным временным зависимостям авторы рассчитали химический (ионный) коэффициент диффузии D_{ion} , связанный непосредственно с коэффициентами диффузии и концентрациями точечных дефектов уравнением $D_{ion}c_{ion} = \sum_{def} D_{def}c_{def} (c_{ion} - \text{эффektivная концентрация участвующих в диффузии ионов})$. Следуя логике предыдущих работ, авторы выделили регионы с преимущественно вакансионным либо междоузельным механизмом диффузии и ввели коэффициенты D_V, D_I вместо единого D_{ion} . Таким образом, авторы дополнили наблюдение диффузии Fe в пространстве по методу меченых атомов [84] комплементарным временным анализом [89] и установили их формульную связь через константы равновесия из [87], а именно

$$D_V = \frac{12D_V^\circ}{K_V f_V}, \quad D_I = \frac{3D_I^\circ}{4K_I f_I}, \quad (6)$$

где f_V и f_I — средние корреляционные факторы диффузии вакансий и междоузлий в модели случайных блужданий. Вводя температурную зависимость фактора f_V ,

$$f_V = \frac{0.5\eta_{tet}D_{V(tet)} + 0.56(1 - \eta_{tet})D_{V(oct)}}{\eta_{tet}D_{V(tet)} + (1 - \eta_{tet})D_{V(oct)}}, \quad (7)$$

из тех соображений, что доля вакансий в тетраэдрических (A) сайтах меняется как

$$\eta_{tet} = \frac{1}{1 + a \exp\{(b/T)\}},$$

а коэффициент диффузии равен

$$D_V = \eta_{tet}D_{V(tet)} + (1 - \eta_{tet})D_{V(oct)}$$

(0.5 и 0.56 — корреляционные факторы диффузии A- и B-вакансий соответственно [95], a, b — некоторые подгоночные параметры), авторы использовали температурную зависимость величины

$$\frac{12D_V^\circ}{K_V} = 0.5\eta_{tet}D_{V(tet)} + 0.56(1 - \eta_{tet})D_{V(oct)}$$

для определения a, b и энергий активации для коэффициентов диффузии $D_{V(tet)}, D_{V(oct)}$ [89] и добились хорошего согласия между коэффициентами D_V , измеренными в [89] и рассчитанными по формулам (6) и (7), и данными работ [84, 87]. Таким образом, Дикманну и др. удалось получить некоторые представления о диффузии вакансий на микроуровне и разделить энергии активации 0.75 эВ и 1.26 эВ для октаэдрических и тетраэдрических вакансий соответственно [89]; доля последних возрастает с ростом температуры. При учете в (7) только октаэдрических вакансий ($\eta_{tet} \equiv 0, f_V \equiv 0.56$) получалось ранее указанное значение 0.9 эВ. Для энергии активации диффузии междоузлий по результатам термогравиметрии [89] получено значение 2.37 эВ. Видно, что оба последних значения в хорошем согласии с указанными в предыдущем абзаце (по результатам измерения диффузии меченых атомов [84] и нестехиометричности [87]). Механизм диффузии междоузлий, правда, остался неуточненным. Таблица 2 обобщает данные по барьерам миграции в работах Дикманна и др.

Результаты различных экспериментов по диффузии кислорода и катионов различных переходных металлов в магнетите и производных шпинелях приведены в обзоре [96]. Так, меченые атомы Sr обладают самыми низкими коэффициентами диффузии в магнетите и смешанных Fe-Sr-шпинелях (на три

порядка ниже, чем атомы Fe, см. также [92]), однако зависимости от парциального давления O_2 идентичны. Дефекты анионной подрешетки считаются второстепенными [97], однако отсутствие измерений коэффициентов диффузии в обеих подрешетках при одинаковых внешних условиях (парциальном давлении кислорода) затрудняет сравнение их температурных зависимостей.

Таблица 2. Энергии активации диффузии катионных точечных дефектов в Fe_3O_4 (эВ) из работ [89, 91] (vac — вакансии, int — междоузлия)

Метод	vac	int
Метод меченых атомов [84] + статическая термогравиметрия [87]	0.9* 1.26 (A) 0.75 (B)	2.37
Термогравиметрия во времени [89]	0.9	2.65

Примечание. * $f_V \equiv f_V(B) = 0.56$ в (7).

Приближения DFT и DFT+U способны предоставить достаточно многосторонние сведения о термодинамических и кинетических свойствах точечных дефектов в магнитных оксидах железа, таких как гематит Fe_2O_3 [98], однако подобные исследования магнетита, особенно его НТ-фазы, имеют незавершенный и разрозненный характер. Так, авторы работы [99] исследовали миграцию октаэдрических вакансий в шпинелях MeFe_2O_4 , $\text{Me} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ и получили барьер миграции 0.7 эВ для В-вакансии в Fe_3O_4 в согласии с результатом Дикманна и др. [89], однако использовали некорректное магнитное упорядочение в магнетите. Впервые последовательный подход к моделированию точечных дефектов в кубической фазе магнетита с помощью метода DFT+U, опирающийся на полупроводящее основное состояние с фервеевским упорядочением, описан в работах [61, 62], но касается только катионной подрешетки. При детальном исследовании кислородных вакансий [59] также было уделено большое внимание зарядовому упорядочению. В настоящей работе охвачен наиболее полный набор всевозможных точечных дефектов в магнетите и хромите, однако расчеты барьеров миграции не проводились.

4. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ И ВЫЧИСЛИТЕЛЬНЫЕ МЕТОДЫ

При аккуратном подборе параметра U для лучшего описания свойств конкретного оксида железа метод DFT+U способен описывать электронные и

термодинамические свойства кристалла на уровне точности, почти не уступающем уровню метода DFT с гибридными функционалами плотности [100]. Более того, сами по себе гибридные функционалы типа HSE содержат неопределенность выбора скринингового параметра и, как и в случае с U в методе DFT+U, при уменьшении этого параметра также могут приводить к исчезновению запрещенной зоны в минорной компоненте DOS магнетита [60, 100]. Поскольку единообразные исследования точечных дефектов в шпинелях $\text{Fe}_{1+x}\text{Cr}_{2-x}\text{O}_4$ из первых принципов отсутствуют, в настоящей работе с помощью метода DFT+U были проведены расчеты энергий образования нейтральных точечных дефектов как в катионной, так и в кислородной подрешетках магнетита и хромита для двух пограничных случаев при $x = 2, 0$. Энергии формирования точечных дефектов зависят от химических потенциалов элементарных компонентов, поэтому прежде всего из условий стабильности Fe_3O_4 и FeCr_2O_4 и с привлечением энергий Гиббса формирования различных оксидов Fe и Cr из термодинамической базы данных [101] были найдены пределы изменения этих величин в хорошем согласии с экспериментальными границами стабильности. Поскольку исследовались именно высокотемпературные кубические $Fd\bar{3}m$ -фазы Fe_3O_4 и FeCr_2O_4 , особое внимание в нашей работе было уделено корректному приближению к основному состоянию электронной подсистемы, с тем чтобы минимизировать низкотемпературные артефакты DFT. Наконец, были описаны дефектные конфигурации с наименьшей энергией и рассчитаны энергии образования точечных дефектов с учетом только вклада от оптимизации электронной и ионной систем в пренебрежении объемными эффектами и вкладами фонной и электронной энтропий. Полученные в нашей работе результаты находятся в хорошем количественном согласии с другими первопринципными расчетами энергий образования точечных дефектов в Fe_3O_4 и работами Дикманна и др., что во многом оправдывает избранные нами приближения и достоверность результатов, полученных для FeCr_2O_4 .

Расчеты были выполнены с использованием программного пакета VASP [102–104]. Для аппроксимации электронной плотности вблизи атомных ядер применялся метод присоединенных плоских волн (projector augmented waves method, PAW) [105] в комбинации с обобщенным градиентным приближением для обменно-корреляционного потенциала на уровне функционала Пердюю–Бурка–Эрнцера (PBE GGA) [106]. Были выбраны

PAW-псевдопотенциалы Fe(4s2 3d6), Cr(4s1 3d5) и O(2s2 2p4). В расчетах использовались 56-атомные кубические ячейки (см. рис. 1). Энергия обрезания плоских волн составляла 550 эВ, разрешение Γ -центрированной k -сетки — $4 \times 4 \times 4$, критерии сходимости самосогласованных циклов составляли $10^{-6}(10^{-5})$ эВ по электронным (ионным) шагам. Симметричные ограничения на электронную плотность не накладывались, поскольку это принципиально важно для диспропорционирования зарядовых состояний +2 и +3 между октаэдрическими сайтами железа в магнетите [60–62]. Метод тетраэдров [107] применялся для аппроксимации электронной функции распределения при интегрировании в первой зоне Бриллюэна. Хотя упоминаемые нами референсные литературные данные касаются температур $T > T_N \simeq 860$ К для магнетита (и тем более $T > T_N \simeq 80$ К для хромита), во все расчеты была включена спиновая поляризация с коллинеарными магнитными моментами. Для учета сильных электронных корреляций использовался подход DFT+U в модификации Дударева [108] с $U_{Fe} = 3.5$ эВ [60–62], $U_{Cr} = 2.0$ эВ [75]. Применялись оптимальные стратегии параллелизации вычислений в VASP [109].

Для визуализации структур использовалась программа OVITO [110]. Пакет pymatgen [111] применялся для обработки выходных файлов, пакет ShakeNBreak [112, 113] — для обеспечения более «кропотливой» релаксации в дефектных структурах.

Энергии (энтальпии) образования нейтральных дефектов рассчитывались по формуле

$$E_{form} = E_{def} - E_0 - \Delta n_i \mu_i \quad (8)$$

где E_{def} — энергия дефектной суперъячейки в DFT+U, E_0 — энергия бездефектной суперъячейки в DFT+U, $\Delta n_i = \pm 1$ в зависимости от типа дефекта (вакансия или междоузлие), $\mu_i = \mu_i^0 + \Delta \mu_i$ — химический потенциал добавляемого или убираемого атома. В случае $FeCr_2O_4$ дополнительные расчеты энергий образования для наиболее выгодных конфигураций вакансий и междоузлий были проделаны на сетке $6 \times 6 \times 6$, но относительные изменения величин $E_{def} - E_0$ составили менее 1%. Выбор референсных химических потенциалов μ_i^0 ничем не ограничен, однако: 1) они должны быть отнесены к одинаковым термодинамическим параметрам (T, P) для всех элементов в составе рассматриваемой фазы; 2) хотя абсолютные значения μ_i^0 не имеют смысла, как и энергии суперъячеек в DFT+U, но все эти величины должны быть рассчитаны в

одном и том же приближении. Отрицательная добавка $\Delta \mu_i$ изменяется в пределах термодинамической стабильности фазы (см. разд. 5). Для кислорода $O_{2(g)}$ эта поправка может быть связана с его парциальным давлением в идеально-газовом приближении ($\Delta \mu_i = \Delta \mu_i(P), P = p_{O_2}$):

$$\begin{aligned} \mu_{i.g.}(T, P) &= G_{i.g.}^{DFT}(T_0, P_0) + \\ &+ (H(T, P_0) - H(T_0, P_0)) - \\ &- (TS(T, P_0) - T_0 S(T_0, P_0)) + T \ln(P/P_0) = \\ &= \mu_{i.g.}^0(T, P_0) + T \ln(P/P_0), \quad (9) \end{aligned}$$

где G — энергия Гиббса, H — энтальпия, S — энтропия, индекс «DFT» означает, что величина $G_{i.g.}(T_0, P_0)$ должна быть рассчитана в рамках используемого в работе приближения. В нашем случае, поскольку триплет молекулярного кислорода неверно описывается в GGA, в первом слагаемом нельзя было принять $T_0 = 0, P_0 = 0$. Поэтому мы положили $T_0 = 298.15$ К и $P_0 = 1$ атм и нашли

$$G_{O_{2(g)}}^{DFT}(T_0, P_0) = -9.74 \text{ эВ}$$

исходя из 1) найденных нами DFT-энергий $H_{H_2, H_2O(g)}^{DFT}(T = 0, P = 0)$ молекул H_2 и H_2O , пересчитанных по формуле (9) в энергии Гиббса $G_{H_2, H_2O(g)}^{DFT}(T_0, P_0)$ с помощью термодинамических данных [101]; 2) энергии Гиббса $\Delta G^c(T_0, P_0) = -4.92$ эВ/ O_2 для реакции горения водорода при нормальных условиях, после чего получили

$$\begin{aligned} G_{O_{2(g)}}^{DFT}(T_0, P_0) &= 2(G_{H_2O(g)}^{DFT}(T_0, P_0) - \\ &- G_{H_2(g)}^{DFT}(T_0, P_0)) - \Delta G^c(T_0, P_0). \end{aligned}$$

Второе и третье слагаемые в (9) для пересчета $G_{O_{2(g)}}^{DFT}(T_0, P_0)$ от $T = T_0$ к требуемой температуре $T = 1500$ К (эта температура была выбрана, поскольку большинство актуальных экспериментальных данных ближе всего именно к ней) по формуле (9) также брались из базы данных [101]. В сумме первые три слагаемых в (9) при $T = 1500$ К дали величину

$$\mu_{O_{2(g)}}^0(T, P_0) = -6.357 \text{ эВ/O}.$$

Последнее слагаемое в (9) есть добавка $\Delta \mu_{O_{2(g)}}(P)$.

Химические потенциалы Fe и Cr также рассчитывались как $\mu_i^0 + \Delta \mu_i$, где μ_i^0 — энергия элементарной ОЦК-фазы металла в расчете на атом в DFT+U ($\mu_{Cr}^0 = -7.774$ эВ/атом, $\mu_{Fe}^0 = -5.571$ эВ/атом),

$\Delta\mu_i$ — отрицательная добавка, обусловленная отличием рассматриваемой фазы от чистого металла. Следующий раздел посвящен расчету пределов изменения $\Delta\mu_i$.

5. ГРАНИЦЫ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ СТАБИЛЬНОСТИ ДЛЯ ХИМИЧЕСКИХ ПОТЕНЦИАЛОВ

Добавочные химические потенциалы $\Delta\mu_i$ элементарных компонентов в области термодинамической стабильности Fe_3O_4 или FeCr_2O_4 связаны соотношениями соответственно

$$\begin{aligned} 3\Delta\mu_{\text{Fe}} + 4\Delta\mu_{\text{O}} &= \Delta G_{\text{form}}(\text{Fe}_3\text{O}_4), \\ \Delta\mu_{\text{Fe}} + 2\Delta\mu_{\text{Cr}} + 4\Delta\mu_{\text{O}} &= \Delta G_{\text{form}}(\text{FeCr}_2\text{O}_4), \end{aligned} \quad (10)$$

где ΔG_{form} — энергии Гиббса образования фаз, тогда как для конкурирующих фаз $\text{Fe}_x\text{Cr}_y\text{O}_z$ должны иметь место неравенства

$$x\Delta\mu_{\text{Fe}} + y\Delta\mu_{\text{Cr}} + z\Delta\mu_{\text{O}} < \Delta G_{\text{form}}(\text{Fe}_x\text{Cr}_y\text{O}_z), \quad (11)$$

свидетельствующие об их нестабильности относительно фаз элементарных компонентов (конкурирующими являются Fe_2O_3 и FeO , а также дополнительно Cr_2O_3 и CrO_2 для хромита). Энергии Гиббса образования фаз ΔG_{form} в работе были взяты из базы NIST [101] для $T = 1500$ К. Так, для магнетита

$$\begin{aligned} 3\Delta G_{\text{form}}(\text{Fe}_2\text{O}_3) - 2\Delta G_{\text{form}}(\text{Fe}_3\text{O}_4) &> \Delta\mu_{\text{O}} > \\ &> \Delta G_{\text{form}}(\text{Fe}_3\text{O}_4) - 3\Delta G_{\text{form}}(\text{FeO}). \end{aligned} \quad (12)$$

После пересчета согласно формуле

$$\Delta\mu_{\text{O}} = \frac{1}{2}T \ln \left(\frac{P}{P_0} \right)$$

искомые границы стабильности составили

$$-8.06 < \lg p_{\text{O}_2} < -2.23$$

в хорошем согласии со значениями -8.9 и -2.4 при 1500 К, полученным Дикманном и др., см. рис. 7 в работе [87].

Аналогичные соотношения были составлены в случае хромита FeCr_2O_4 , энергия формирования которого относительно Fe, Cr, O отсутствовала в таблицах NIST JANAF и была рассчитана по данным из работы [114] (≈ -945 кДж/моль). Диаграмма стабильности на рис. 3 хорошо воспроизводит нижнюю границу (недостаток кислорода), $\lg(p_{\text{O}_2}^{\text{poor}}/P_0) = -14.15$ по сравнению со значениями -14.57 при 1473 К [115], -14 при 1473 К [92],

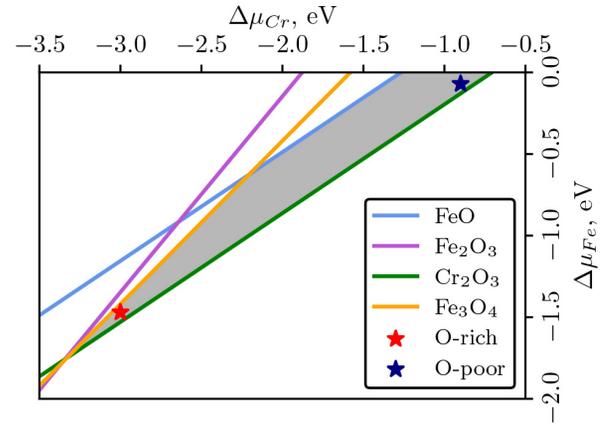


Рис. 3. Фазовая диаграмма стабильности FeCr_2O_4 . Серым закрашена область, где стабилен FeCr_2O_4 и нестабильны конкурирующие оксиды. Красным и синим маркерами отмечены репрезентативные точки для условий избытка ($\Delta\mu_{\text{O}} = -0.59$ эВ) и недостатка ($\Delta\mu_{\text{O}} = -1.99$ эВ) кислорода соответственно

-13.7 при 1500 К [116]. Однако верхняя граница $\lg(p_{\text{O}_2}^{\text{rich}}/P_0) = -2.41$ относительно неплохо воспроизводит результат -5.20 из работы [115], но сильно завышена по сравнению со значениями -12.5 [92] и -11.7 [116]. Стоит, однако, отметить, что верхняя граница стабильности шпинелей $(\text{Fe}_{1-x}\text{Cr}_x)_3\text{O}_4$ на фазовых диаграммах $p_{\text{O}_2}-x$ [92, 116] испытывает очень крутой спад к нижней при приближении $x \rightarrow 2/3$ (как если бы составу FeCr_2O_4 соответствовало одно допустимое давление кислорода), что может приводить к большим погрешностям в определении этой границы.

6. РЕЗУЛЬТАТЫ

6.1. FeMe_2O_4 ($\text{Me} = \text{Fe}, \text{Cr}$): модель основного состояния кубической фазы

Для описания бездефектной кубической фазы магнетита и хромита методом DFT, как подчеркивалось в работах [62, 75], исключалась релаксация не только формы ячейки, но и положений атомов с сохранением принадлежности решетки пространственной группе $Fd\bar{3}m$ (позиции Вайкоффа $8a$, $16c$, $32e$ для А-, В- и кислородной подрешеток, смещение атомов кислорода $u = 0.0049$ в Fe_3O_4 и $u = 0.0126$ в FeCr_2O_4), и лишь параметр решетки был оптимизирован. При этом, однако, допускалось понижение симметрии электронной плотности. Балансируя вновь между необходимостью оставаться в рамках статических расчетов при 0 К методом DFT и

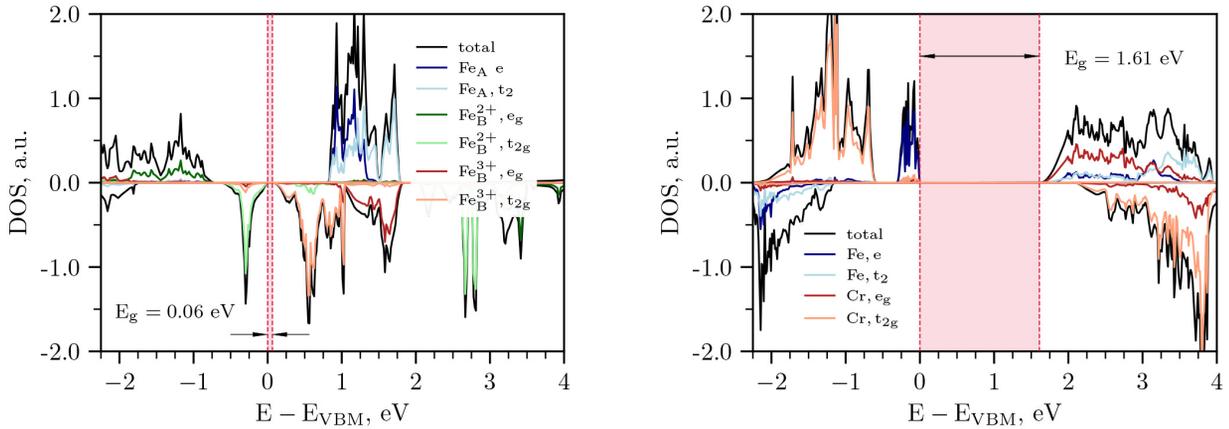


Рис. 4. Плотности электронных состояний (DOS) Fe_3O_4 (слева) и FeCr_2O_4 (справа). Уровень потолка зоны проводимости (VBM) принят за 0. Запрещенная зона E_g закрашена розовым

стремлением аппроксимировать НТ-фазу, где зарядовое упорядочение является ближним и, в конце концов, может исчезнуть, мы добились зарядового диспропорционирования в В-подрешетке магнетита в соответствии с упорядочением Фервея в основном состоянии [61]. Параметр решетки, минимизирующий энергию, составил 8.474 Å для Fe_3O_4 и 8.488 Å для FeCr_2O_4 и в последующих расчетах был фиксирован.

На рис. 4 слева изображена орбитально-разрешенная DOS кубического магнетита. Примечательно присутствие узкой, но конечной запрещенной зоны $E_g = 0.06$ эВ. Как и в моноклинной ЛТ-фазе [40], запрещенная зона относится к расщеплению t_{2g} -орбиталей атомов Fe_B^{2+} и Fe_B^{3+} вследствие зарядового упорядочения. Узкий t_{2g} -пик в минорной компоненте DOS на уровне потолка валентной зоны соответствует локализованному на атоме Fe_B^{2+} электрону. DOS хромита FeCr_2O_4 представлена на рис. 4 справа, ширина запрещенной зоны 1.61 эВ, а потолку валентной зоны соответствует e -пик лишнего электрона на атоме Fe_A^{2+} . Основные характеристики двух шпинелей в основном состоянии собраны в табл. 3.

Таблица 3. Параметр решетки a , магнитные моменты катионов m , магнитный момент ячейки M , ширина запрещенной зоны E_g кубических FeMe_2O_4 , $\text{Me} = \text{Fe}, \text{Cr}$

Me	a , Å	m , μ_B	M , μ_B	E_g , эВ
Fe	8.47	4.1 (Fe_B^{3+}), 3.7 (Fe_B^{2+}) -4.0 (Fe_A^{3+})	32	0.06
Cr	8.49	2.9 (Cr_B^{3+}) -3.7 (Fe_A^{2+})	16	1.61

По матрицам заселенностей, полученным в результате работы методом DFT+U, можно заключить, что ионам металлов соответствуют высокоспиновые конфигурации $\text{Fe}_B^{3+}t_{2g,\uparrow}^3e_{g,\uparrow}^2$, $\text{Fe}_B^{2+}t_{2g,\uparrow}^3e_{g,\uparrow}^2t_{2g,\downarrow}^1$, $\text{Fe}_A^{3+}e_{\downarrow}^2t_{2,\downarrow}^3$ в Fe_3O_4 и $\text{Cr}_B^{3+}t_{2g,\uparrow}^3e_{g,\uparrow}^0$, $\text{Fe}_A^{2+}e_{\downarrow}^2t_{2,\downarrow}^3e_{\uparrow}^1$ в FeCr_2O_4 . По округленным до целых значениям собственным числам матриц заселенностей можно отождествить моменты Fe^{3+} с $5\mu_B$, Fe^{2+} с $4\mu_B$ и Cr^{3+} с $3\mu_B$. Полные моменты ячеек составили, таким образом, $8 \cdot 5 + 8 \cdot 4 - 8 \cdot 5 = 32\mu_B$ в Fe_3O_4 и $16 \cdot 3 - 8 \cdot 4 = 16\mu_B$ в FeCr_2O_4 .

6.2. Энергии образования нейтральных дефектов

Обозначения межузельных положений в катионной подрешетке шпинели (два тетраэдрических A1, A2 и октаэдрическое B) в нашей работе аналогичны описанным в [62], но список изучаемых точечных дефектов был расширен ($\text{Fe}_{A1,A2,B,int}$, $V_{\text{Fe},A,B}$, $\text{O}_{A1,A2,B,int}$, V_{O} в Fe_3O_4 и $\text{Fe}_{A1,A2,B,int}$, $V_{\text{Fe},A}$, $\text{Cr}_{A1,A2,B,int}$, $V_{\text{Cr},B}$, $\text{O}_{A1,A2,B,int}$, V_{O} в FeCr_2O_4). В FeCr_2O_4 дополнительно рассмотрен антисайт-дефект Fe–Cr. Кроме того, был использован метод ShakeNBreak [112, 113] для более полного охвата конфигурационного пространства каждой дефектной структуры и во избежание проблемы локальных структурных минимумов при релаксации. Наконец, поскольку матрицы заполнения d -орбиталей и магнитное упорядочение в дефектных ячейках были *a priori* неизвестны, при моделировании катионных дефектов магнитные моменты на атомах металла и полный момент ячейки в начале расчета были инициализированы разными способами. В отдельных случаях также

Таблица 4. Химические потенциалы μ_i , избранные для расчета энергий формирования точечных дефектов согласно (8); числа слева соответствуют условиям недостатка O_2 , а справа — избытка

Me	μ_{Fe} , эВ	μ_{Cr} , эВ	μ_{O} , эВ
Fe	(-6.20 -6.85)	(- -)	(-7.56 -7.07)
Cr	(-5.64 -7.04)	(-8.67 -10.77)	(-8.35 -6.95)

Таблица 5. Энергии формирования нейтральных точечных дефектов и френкелевских пар $\text{Fe}_I/\text{V}_{\text{Fe}}$, $\text{Cr}_I/\text{V}_{\text{Cr}}$, $\text{O}_I/\text{V}_{\text{O}}$, эВ. Приведены наименьшие значения для каждого из типов дефектов*

Fe_3O_4	rich**	poor	FeCr_2O_4	rich	poor
$\text{Fe}_{\text{A}1}\text{-int}$	2.16	1.51	Fe-Cr^{***}	1.74	1.74
$\text{Fe}_{\text{A}2}\text{-int}$	2.13	1.48	Fe-int	4.85	3.45
$\text{Fe}_{\text{B}}\text{-int}$	1.14	0.49	Cr-int	6.66	4.56
A-vac	1.19	1.84	Fe-vac	1.77	3.17
B-vac	0.07	0.72	Cr-vac	1.38	3.48
O-int	2.37	2.86	O-int	3.57	4.97
O-vac	0.53	0.04	O-vac	3.00	1.60
$\text{Fe}_{\text{Bint}}/\text{V}_{\text{B}}$	1.21		$\text{Cr}_{\text{int}}/\text{V}_{\text{Cr}}$	8.04	
$\text{Fe}_{\text{Aint}}/\text{V}_{\text{A}}$	3.32		$\text{Fe}_{\text{int}}/\text{V}_{\text{Fe}}$	6.62	
$\text{O}_{\text{int}}/\text{V}_{\text{O}}$	2.90		$\text{O}_{\text{int}}/\text{V}_{\text{O}}$	6.57	

Примечания.

* Жирным выделены наименьшие значения в каждом столбце.

** rich/poor — условия избытка/недостатка O_2 .

*** Антисайт-дефект Fe-Cr.

допускалось изменение спинового упорядочения на одном или двух катионах. Принятые нами меры хотя лишь отчасти и косвенно, но способствовали преодолению более глобальной проблемы локальных минимумов метода DFT+U как основывающегося на орбитально-зависимом функционале плотности [117, 118].

Для расчета энергий образования по формуле (8) в работе были взяты значения химических потенциалов, имитирующие условия верхней и нижней границ стабильности хромита по шкале парциальных давлений O_2 (маркеры на рис. 3). Заметим, что на нижней границе хромит может сосуществовать с чистым железом. В случае магнетита нижняя граница была выбрана из тех же соображений (т. е. $\lg p_{\text{O}_2}^{\text{min}} = -8.06$, см. разд. 5), однако верхняя была взята равной не -2.23 , как было рассчитано нами,

а -4.76 . Это соответствует значению верхней границы стабильности магнетита $p_{\text{O}_2}^{\text{max}}(T)$ в контакте с расплавом свинца с растворенным в нем кислородом, которое было найдено экстраполяцией зависимости $\ln p_{\text{O}_2}^{\text{max}}(T)$ к 1500 К (см. рис. 6 в работе [23]). Таблица 4 содержит все использованные в расчетах значения химических потенциалов.

Рассчитанные в работе энергии образования дефектов в Fe_3O_4 и FeCr_2O_4 сгруппированы в табл. 5. Для наглядности были отобраны наименьшие значения среди междоузлий O в обоих шпинелях и междоузлий Fe и Cr в хромите. Отметим, что энергии образования в целом заметно выше в FeCr_2O_4 , чем в Fe_3O_4 . Это может быть связано с тем, что ионы железа в октаэдрических (B) сайтах магнетита проявляют смешанную валентность, что делает возможным эффективное экранирование изменений зарядовой плотности, вызванных появлением дефекта, путем изменения соотношения количеств двух- и трехзарядных катионов [87].

6.2.1. Магнетит

Согласно [62] и нашим результатам, вакансии и междоузлия в B-сайтах являются одними из наиболее легко образующихся дефектов подрешетки железа, однако стоит добавить, что нейтральные кислородные вакансии также обладают низкими энергиями формирования, в отличие от междоузлий. В условиях избытка кислорода наиболее легко образуются вакансии железа, что ожидаемо в рамках модели точечных дефектов Дикманна [87], см. выражение (5) в нашей работе. Величины магнитных моментов атомов в регулярных катионных подрешетках практически не отличались от их значений в чистом магнетите (см. табл. 3).

A-междоузлия Fe. Релаксация атомных координат суперъядер с междоузлиями $\text{Fe}_{\text{A}1}$ и $\text{Fe}_{\text{A}2}$ (положения междоузлий обозначены согласно [62]) привела к структурно- и энергетически близким конфигурациям (в табл. 5 приведены оба значения). Один из B-атомов вблизи начального положения междоузлия выходит из своего сайта, и на месте образовавшейся B-вакансии располагается димер атомов Fe (рис. 5). Магнитный момент ячейки составил $34 \mu_{\text{B}}$ (ср. с [62]). Анализ собственных чисел матриц заселенностей показал (рис. 6), что распределения валентностей в регулярной B-подрешетке (октаэдрической) атомов Fe в обоих случаях были представлены шестью трехвалентными и девятью двухвалентными ионами с высокоспиновыми кон-

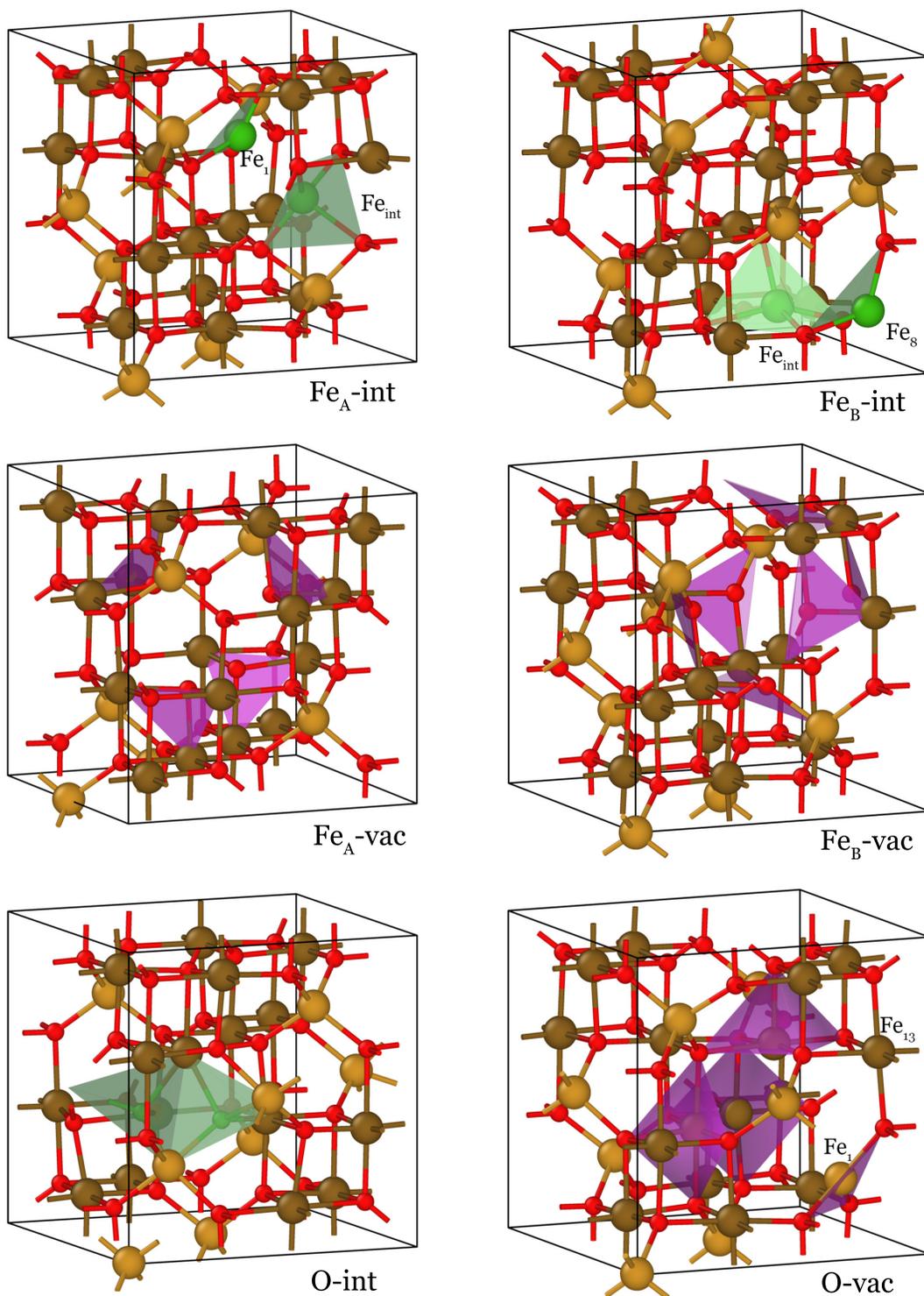


Рис. 5. (56 ± 1) -атомные ячейки Fe_3O_4 с дефектом после релаксации. Атомы Fe_B показаны коричневым, Fe_A — песочным, O — красным; междуузлия — зеленым, окружение вакансий — лиловым

фигурациями $\text{Fe}_B^{3+} t_{2g,\uparrow}^3 e_{g,\uparrow}^2$ и $\text{Fe}_B^{2+} t_{2g,\uparrow}^3 e_{g,\uparrow}^2 t_{2g,\downarrow}^1$; в регулярной А-подрешетке (тетраэдрической) — восьмью трехвалентными ионами $\text{Fe}_A^{3+} e_{g,\downarrow}^2 t_{2,\downarrow}^3$. Междоузельный димер в В-позиции состоит из двух ионов $\text{Fe} t_{2,\uparrow}^3 e_{\uparrow}^2 (t_2 + e)_{\downarrow}^1$, магнитные моменты которых равны $3.4 \mu_B$ и $3.6 \mu_B$ и сонаправлены с В-подрешеткой (мажорная компонента спина, атомы $\text{Fe}_B(1)$, Fe_{int} на рис. 6). Это воспроизводит результат работы [62]. Лишние \downarrow -электроны, локализованные на каждом из этих междоузельных атомов, являются смесью t_2 - и e -состояний ввиду того, что атомы не принадлежат регулярному сайту и не имеют правильного тетраэдрического (или октаэдрического) окружения. Таким образом, если считать эти два атома формально двухвалентными (согласно заполнению d -оболочки), то суммарная валентность $6 \cdot 3 + 9 \cdot 2 + 2 \cdot 2 + 8 \cdot 3 = 64$ соответствует суммарной валентности атомов кислорода в ячейке. Примечательно, что это было достигнуто в приближении DFT+U благодаря соответствующему изменению количества ионов Fe_B^{2+} и Fe_B^{3+} . Видно также, что формально целочисленные магнитные моменты $5 \mu_B$ для Fe_B^{3+} и $4 \mu_B$ для Fe_B^{2+} приводят к полному моменту $6 \cdot 5 + 9 \cdot 4 + 2 \cdot 4 - 8 \cdot 5 = 34 \mu_B$.

В-междоузлия Fe. Нужно отметить, что найденная нами наиболее энергетически выгодная конфигурация для междоузлия Fe в В-сайте отличалась от указанной в [62]: 1) магнитный момент ячейки составлял не $26 \mu_B$, а $28 \mu_B$; 2) согласно [62], после релаксации междоузлие и соседние Fe_A -атомы практически не смещались, в нашем же случае атом из А-сайта смещается в ближайшее свободное В-междоузельное положение по соседству с уже имеющимся В-междоузлем. Таким образом, конфигурация после релаксации на самом деле являла собой не одно междоузлие $\text{Fe}_{B,int}$, а два атома Fe в соседних междоузельных В-сайтах, окружающие вакансию в А-сайте: $2\text{Fe}_{B,int} + V_{\text{Fe},A}$, см. рис. 5. Такая конфигурация была получена в ходе релаксации и для магнитного момента $26 \mu_B$, но нами было установлено, что ячейки с магнитным моментом $26 \mu_B$ обладали более высокими энергиями как при координатах атомов, полученных для $28 \mu_B$, так и при конфигурации, аналогичной [62], т. е. дополнительный выигрыш в энергии был приобретен именно с учетом нового перераспределения электронов на d -оболочках Fe. Анализ матриц заселенностей $3d$ -орбиталей показал (рис. 6), что регулярная В-подрешетка атомов Fe в ячейке содержит семь ионов $\text{Fe}_B^{3+} t_{2g,\uparrow}^3 e_{g,\uparrow}^2$ и 9 ионов $\text{Fe}_B^{2+} t_{2g,\uparrow}^3 e_{g,\uparrow}^2 t_{2g,\downarrow}^1$, а А-подрешетка — семь ионов $\text{Fe}_A^{3+} t_{2,\downarrow}^3 e_{\downarrow}^2$. Два В-междоузлия вокруг

А-вакансии (атомы $\text{Fe}_A(8)$, Fe_{int}) имеют конфигурации, практически соответствующие высокоспиновым $\text{Fe}_B^{2+} t_{2g,\downarrow}^3 e_{g,\downarrow}^2 t_{2g,\uparrow}^1$, $-3.7 \mu_B$, но с небольшой примесью $e_{g,\uparrow}$ -состояний к $t_{2g,\uparrow}$ -состояниям (опять же, видимо, из-за искажений октаэдрического окружения); магнитные моменты ориентированы антипараллельно В-подрешетке. В [62] магнитный момент (одного) В-междоузлия составлял $-3.73 \mu_B$, также антипараллельно В-подрешетке, но распределение зарядовых состояний 10 Fe_B^{2+} , 6 Fe_B^{3+} , 8 Fe_A^{3+} и Fe_{int}^{2+} — в сумме 64, а целочисленный магнитный момент $10 \cdot 4 + 6 \cdot 5 - 8 \cdot 5 - 4 = 26 \mu_B$, в то время как в нашей конфигурации с двумя междоузлиями в В-сайтах и А-вакансией: 9 Fe_B^{2+} , 7 Fe_B^{3+} , 7 Fe_A^{3+} и 2 $\text{Fe}_{B,int}^{2+}$ — также 64, что соответствует сумме кислородных валентностей, но магнитный момент $9 \cdot 4 + 7 \cdot 5 - 7 \cdot 5 - 2 \cdot 4 = 28 \mu_B$. Естественно, как и в случае А-междоузлия, двухвалентных ионов становится больше, а трехвалентных — меньше, но в этом случае изменение пропорции связано отчасти и с переходом тетраэдрического трехвалентного атома железа в двухвалентное состояние с почти октаэдрическим окружением.

А- и В-вакансии Fe. Значительных структурных изменений после релаксации ячеек с одной вакансией железа в Fe_3O_4 , кроме незначительного отталкивания атомов кислорода от местонахождения вакансии, обнаружено не было (см. рис. 5). В-вакансия обладает более низкой энергией образования, чем А-вакансия (см. табл. 5), а магнитные моменты ячейки составляют $30 \mu_B$ (5 Fe_B^{2+} , 10 Fe_B^{3+} , 8 Fe_A^{3+}) и $40 \mu_B$ (5 Fe_B^{2+} , 11 Fe_B^{3+} , 7 Fe_A^{3+}) соответственно, где подразумеваются высокоспиновые конфигурации ионов; изменение соотношения количеств двух- и трехвалентных атомов железа в точности компенсирует исчезновение одного атома железа (рис. 6); подобные результаты были получены в работе [61].

Вакансии и междоузлия O. В ходе расчетов было обнаружено, что метод DFT+U применительно к структурам $\text{Fe}_{24}\text{O}_{32\pm 1}$, содержащим кислородный точечный дефект, приводил к особенно большому разнообразию возможных магнитных и зарядовых упорядочений (особенно мелко испещренной минимумами поверхности энергии орбитально-зависимого хаббардовского вклада), поскольку среди конфигураций с близкими энергиями оказывались как те, которые различались положением изменивших валентность атомов Fe_B относительно дефекта, так и те, где допускался переворот спина одного из атомов Fe_B , соседних с дефектом (\downarrow вместо \uparrow

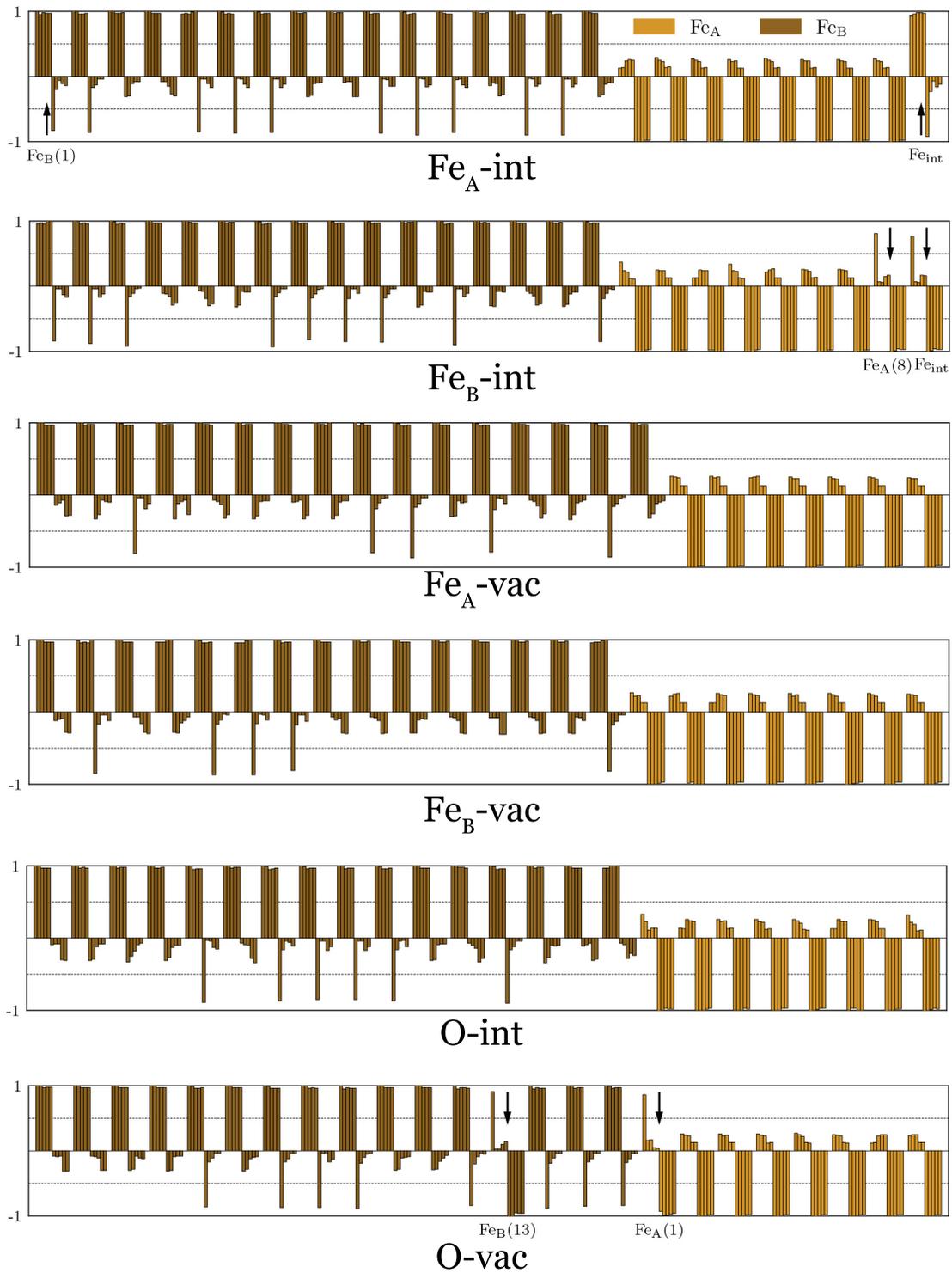


Рис. 6. Собственные числа матриц заполнения $3d$ -оболочек Fe_B (коричневый) и Fe_A (песочный) в (56 ± 1) -атомных ячейках Fe_3O_4 , см. рис. 5. Положения стрелок пояснены в тексте

в наших обозначениях), и (в случае вакансии) смена валентности атома Fe_A с 3 до 2. Мы ограничились полуинтуитивным перебором достаточно большого (около 10–15) числа начальных упорядочений, осознавая, что охватить такое большое конфигурационное пространство возможных комбинаций спиновых и зарядовых упорядочений крайне затруднительно, но замечая, что смогли локализовать искомые энергии основного состояния в пределах не более 50 мэВ от найденных нами наименьших энергий структур с кислородной вакансией или междоузлем.

Так, в случае междоузлия (см. рис. 5) переборот спина октаэдрического атома Fe и смена валентности тетраэдрического оказались невыгодными, конечная структура обладала распределением валентностей и высокоспиновыми конфигурациями в соответствии с $6 \text{Fe}_B^{2+} t_{2g,\uparrow}^3 e_{g,\uparrow}^2 t_{2g,\downarrow}^1$, $10 \text{Fe}_B^{3+} t_{2g,\uparrow}^3 e_{g,\uparrow}^2$, $8 \text{Fe}_A^{3+} e_{\downarrow}^2 t_{2,\downarrow}^3$ (рис. 6) и полным моментом $6 \cdot 4 + 10 \cdot 5 - 8 \cdot 5 = 34 \mu_B$. Изменения положений катионов были не так значительны, но один из соседних атомов O заметно сместился и занял положение в тетраэдрическом катионном окружении ($2\text{Fe}_A + 2\text{Fe}_B$) симметрично междоузельному атому O относительно диагонали цепочки атомов Fe_B , так что стал неотличим от самого междоузлия.

Появление вакансии O (см. рис. 5) наиболее выгодными делает конфигурации, в которых самые близкие к вакансии атомы Fe_B , преимущественно являются двухвалентными (см. рис. 6), поскольку избыточная электронная плотность из-за нескомпенсированных валентностей хорошо локализовывалась на катионах Fe_B^{2+} . В найденной в этой работе структуре с наименьшей энергией все 6 ионов соответствовали конфигурации Fe_B^{2+} . Кроме того, один из ближайших к вакансии атомов Fe_B , связанных с соседним для вакансии атомом $\text{Fe}_A(1)$ кислородным мостиком, изменил свою проекцию спина ($\text{Fe}_{B,\downarrow}^{2+}$, $\text{Fe}_B(13)$ на рис. 6). Сам же катион $\text{Fe}_A(1)$, лишенный связи с одним атомом кислорода, стал двухвалентным ($\text{Fe}_{A,\downarrow}^{2+} e_{\downarrow}^2 t_{2,\downarrow}^3 t_{2,\uparrow}^1$), лишний электрон на нем локализован на t_2 -орбиталях с одинаковым вкладом от каждой ($(1/\sqrt{3})(d_{xy}^{\uparrow} + d_{xz}^{\uparrow} + d_{yz}^{\uparrow})$). Во всей B-подрешетке в целом стало также на один двухвалентный ион больше (высокоспиновые 7Fe_B^{3+} , 9Fe_B^{2+}). Полный магнитный момент ячейки составил $8 \cdot 4 + 7 \cdot 5 - 4 - 4 - 7 \cdot 5 = 24 \mu_B$. Избыточная электронная плотность на месте вакансии перераспределилась, таким образом, в виде двух дополнительных электронов, локализованных на соседних Fe_A и Fe_B , рис. 10, сверху. Это объясняет смещение (отталкивание) атома Fe_A в сторону от местоположения вакансии, так что он находится практи-

чески в плоскости трех оставшихся соседних атомов O (в тригональном окружении), как хорошо видно по почти плоскому координационному многограннику Fe_A на рис. 5.

6.2.2. Хромит

В хромите, как видно из правой части табл. 3, в условиях избытка кислорода наиболее легко образуются вакансии хрома. В условиях недостатка кислорода наиболее легко образуются вакансии кислорода и антисайты. Междоузлия, как Fe и Cr, так и O, образуются труднее всего.

Междоузлия Cr и Fe. Конечная структура с Cr-междоузлем с наименьшей энергией напоминала результат для B-междоузлия в Fe_3O_4 после релаксации, а именно, атом Fe по соседству с Cr-междоузлем сместился практически в соседнее B-междоузельное положение, а само Cr-междоузлие занимало другое соседнее B-междоузельное положение (ср. рис. 5 и 7). Магнитные моменты двух атомов Cr — собственно междоузлия и соседнего регулярного B-атома (Cr_{int} и $\text{Cr}(2)$ на рис. 8, соответственно) — отличаются от тех, которыми обладают атомы $\text{Cr}_B^{3+} t_{2g,\uparrow}^3 e_{g,\uparrow}^0$ в регулярных сайтах решетки (см. табл. 4): он равен $4.0 \mu_B$ для междоузлия Cr_{int} и $3.6 \mu_B$ для соседнего атома $\text{Cr}(2)$. Судя по матрицам заполнения (рис. 8), этим атомам могут быть поставлены в соответствие валентные состояния $\text{Cr}^{1+} t_{2g,\uparrow}^3 e_{g,\uparrow}^2$, $\text{Cr}^{2+} t_{2g,\uparrow}^3 e_{g,\uparrow}^1$ и условно целочисленные магнитные моменты $5 \mu_B$ и $4 \mu_B$. Сместившийся атом Fe, находясь в окружении, близком к октаэдрическому, практически обладал конфигурацией $\text{Fe}^{2+} t_{2g,\downarrow}^3 e_{g,\downarrow}^2 t_{2g,\uparrow}^1$ (остальные атомы Fe — $\text{Fe}_A^{2+} e_{\downarrow}^2 t_{2,\downarrow}^3 e_{\uparrow}^1$). Полный магнитный момент ячейки составил $5 + 4 + 15 \cdot 3 - 8 \cdot 4 = 22 \mu_B$ ($1 + 2 + 15 \cdot 3 + 8 \cdot 2 = 64$).

В случае с Fe-междоузлем, однако, конфигурация ($2\text{Fe}_{B,int} + V_{\text{Fe},A}$) уже не обладала наименьшей энергией, хотя и была в пределах 0.1 эВ от нее. Более выгодной была конфигурация с междоузлем типа A2 (см. рис. 7); междоузельный атом Fe_{int} был смещен от исходного A2-положения к соседнему A-положению и вытеснял соседний регулярный атом Fe_A ближе к соседнему B-междоузельному положению. В результате пик e_{\uparrow} -электронов этого атома Fe_A в области потолка валентной зоны (см. рис. 4) превратился в гибрид e_{\uparrow} - и t_2 -электронов с числами заполнения, более близкими к половинным (атом $\text{Fe}(3)$ на рис. 8, его магнитный момент ($-3.5 \mu_B$) меньше, чем у Fe_A^{2+}), что могло отразиться на высокой энергии образования междоузлия. Похожая

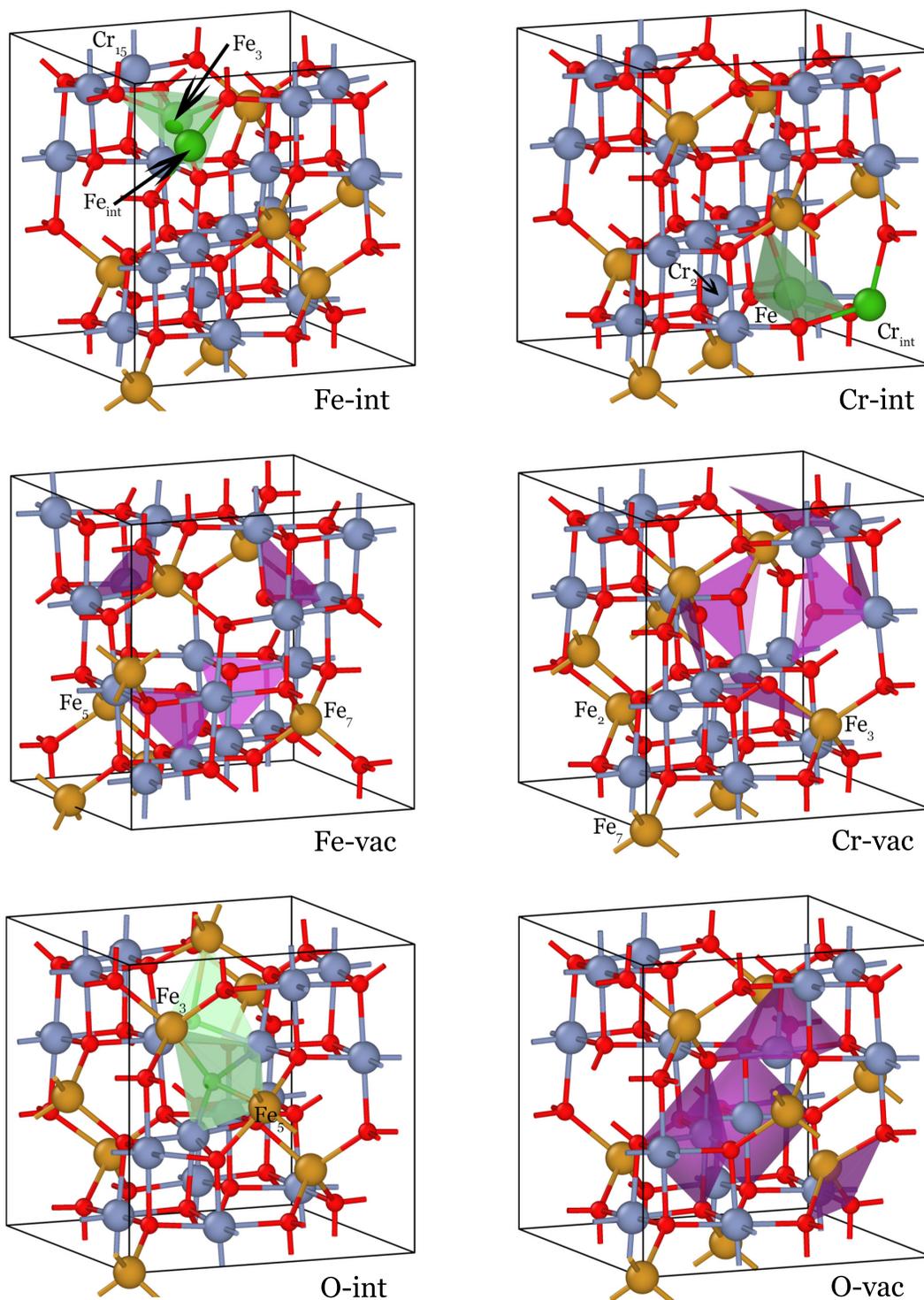


Рис. 7. (56 ± 1) -атомные ячейки FeCr_2O_4 с дефектом после релаксации. Атомы Fe_A показаны песочным, Cr_B — синим, O — красным; междоузлия — зеленым, окружение вакансий — лиловым

ситуация возникала и с самим междуузлем, но с более явной локализацией электрона (атом Fe_{int} на рис. 8); междуузлие обладало магнитным моментом $-3.1 \mu_B$, формально соответствующим состоянию Fe_{int}^{1+} . Соседний с междуузлем атом Cr также понизил валентность и повысил магнитный момент (Cr_B^{2+} , $t_{2g,\uparrow}^3 e_{g,\uparrow}^1$, атом Cr(15) на рис. 8; $\mu = 3.6 \mu_B$). Полный целочисленный магнитный момент был равен $15 \cdot 3 - 8 \cdot 4 - 3 + 4 = 14 \mu_B$ ($15 \cdot 3 + 8 \cdot 2 + 1 + 2 = 64$).

Анализ DOS в структурах с междуузлями показал, что дополнительные электроны на атомах Fe^{1+} , Cr^{1+} , Cr^{2+} были сильно делокализованы и привели к появлению широких зон с сильной гибридизацией у мажорной (для спина «вверх») спиновой компоненты в запрещенной зоне бездефектного хромита. В случае междуузлия Cr эти зоны были достаточно близки к исходному уровню дна зоны проводимости и привели к металлизации зонной структуры. Они состояли из $e_{g,\uparrow}$ -орбиталей атома Cr^{2+} (атома Cr(2)) и $e_{g,\uparrow}$ -орбиталей междуузлия Cr^{1+} (атом Cr_{int}), гибридизованных с $e_{g,\uparrow}$ -орбиталями остальных атомов Cr_B^{3+} . В случае междуузлия Fe металлизации не происходило, но имела место делокализация $e_{g,\uparrow}$ -электрона Cr_B^{2+} (атом Cr(15)) и $t_{2,\uparrow}$ -электрона междуузлия Fe^{1+} (атом Fe_{int}), гибридизованных с e_g -орбиталями атомов Cr_B^{3+} и другими состояниями.

Вакансии Cr и Fe. При появлении катионных вакансий только подрешетка катионов Fe реагировала на изменение баланса валентностей путем локализации дырок. Так, в ячейке с вакансией Fe (см. рис. 7) дырочная плотность локализовалась на двух атомах Fe_A^{2+} . У атомов Fe(5) и Fe(7) на рис. 8 соответствующим образом изменились числа заполнения d -оболочек ($\text{Fe}_A^{3+} e_{\downarrow}^2 t_{2,\downarrow}^1$, тогда как остальные атомы имеют привычные высокоспиновые конфигурации $\text{Fe}_A^{2+} e_{\downarrow}^2 t_{2,\downarrow}^3 e_{\uparrow}^1$ и $\text{Cr}_B^{3+} t_{2g,\uparrow}^3 e_{g,\uparrow}^0$). Магнитный момент ячейки составил $16 \cdot 3 - 5 \cdot 4 - 2 \cdot 5 = 18 \mu_B$ ($16 \cdot 3 + 5 \cdot 2 + 2 \cdot 3 = 64$). В ячейке с вакансией Cr (см. рис. 7) аналогичным образом появилось три атома Fe_A^{3+} (атомы Fe(2), Fe(3), Fe(7) на рис. 8), магнитный момент ячейки — $15 \cdot 3 - 5 \cdot 4 - 3 \cdot 5 = 10 \mu_B$ ($15 \cdot 3 + 5 \cdot 2 + 3 \cdot 3 = 64$). Сопутствующие изменения DOS в обоих случаях включают появление пиков незаполненных e_{\uparrow} -уровней атомов Fe_A^{3+} в середине запрещенной зоны (образовавших новое дно зоны проводимости) и сразу над ними — пиков незаполненных $t_{2,\uparrow}$ -уровней. В разд. 7 будет обсуждаться более выгодное положение акцепторных дефектов (катионных вакансий и кислородных междуузлий) с точки зрения их энергий образования в хромите.

Антисайт-дефект Fe–Cr. В качестве модели антисайт-дефекта был рассмотрен лишь тот случай, когда местами меняются ближайшие атомы Fe и Cr (связанные посредством атома O, рис. 9). Среди нескольких вариантов магнитного и зарядового упорядочения наименьшей энергией обладала ячейка с магнитным моментом $16 \mu_B$, как в бездефектном магнетите, и без изменений проекций спинов атомов Fe_{Cr} и Cr_{Fe} , обменявшихся позициями (атомы Cr_{Fe} , Fe_{Cr} на рис. 8). Однако видно, что атом железа в составе антисайт-дефекта стал трехвалентным ($\text{Fe}_B^{3+} t_{2g,\downarrow}^3 e_{g,\downarrow}^2$), а хрома — двухвалентным ($\text{Cr}_A^{2+} e_{\uparrow}^2 t_{2,\uparrow}^2$). Уровень дна зоны проводимости существенно понизился и соответствовал освобожденной $t_{2g,\uparrow}$ -орбитали атома Fe_{Cr} , а потолок валентной зоны, напротив, стал выше и состоял из $t_{2,\uparrow}$ -орбиталей тетраэдрического атома Cr_{Fe} . Таким образом, запрещенная зона стала примерно вдвое уже. Порядок e_g - и t_{2g} -орбиталей как Fe_{Cr} , так и Cr_{Fe} относительно друг друга также поменялся в соответствии с изменившимся кислородным окружением. Остальные атомы решетки находились в привычных электронных конфигурациях.

Вакансии и междуузлия O. Конфигурация кислородного междуузлия была такой же, как в Fe_3O_4 , см. рис. 7, т. е. междуузельный и регулярный атомы O располагались симметрично относительно изначального регулярного положения после релаксации. Как и в случае вакансий Fe и Cr, имела место локализация дырочной плотности на атомах Fe-подрешетки. Атомы Fe(3), Fe(5), имеющие на одного кислородного соседа больше, чем в обычном тетраэдрическом окружении, повысили свою степень окисления до +3 (см. рис. 8). В связи с появлением двух Fe_A^{3+} -атомов в запрещенной зоне мажорной компоненты DOS FeCr_2O_4 появились пики незаполненных e_{\uparrow} -орбиталей, составившие дно зоны проводимости, и над ними — пики незаполненных $t_{2,\uparrow}$ -орбиталей.

Однако структура с вакансией O-вакс коренным образом отличалась от таковой в Fe_3O_4 . А именно, ион $\text{Fe}_A(1)$, лишенный соседнего атома O и в Fe_3O_4 смещавшийся в направлении от вакансии по диагонали куба, в FeCr_2O_4 сместился, напротив, по направлению к вакансии (ср. рис. 5 и 7). При этом если в $\text{Fe}_3\text{O}_4 + V_O$ стало на два катиона Fe^{2+} больше, то в $\text{FeCr}_2\text{O}_4 + V_O$ заметных изменений в числах заполнения $3d$ -орбиталей по сравнению с бездефектным хромитом не произошло, см. рис. 8, а полный магнитный момент ячейки $16 \mu_B$ не изменился. Аналогичный результат был получен для нейтральных

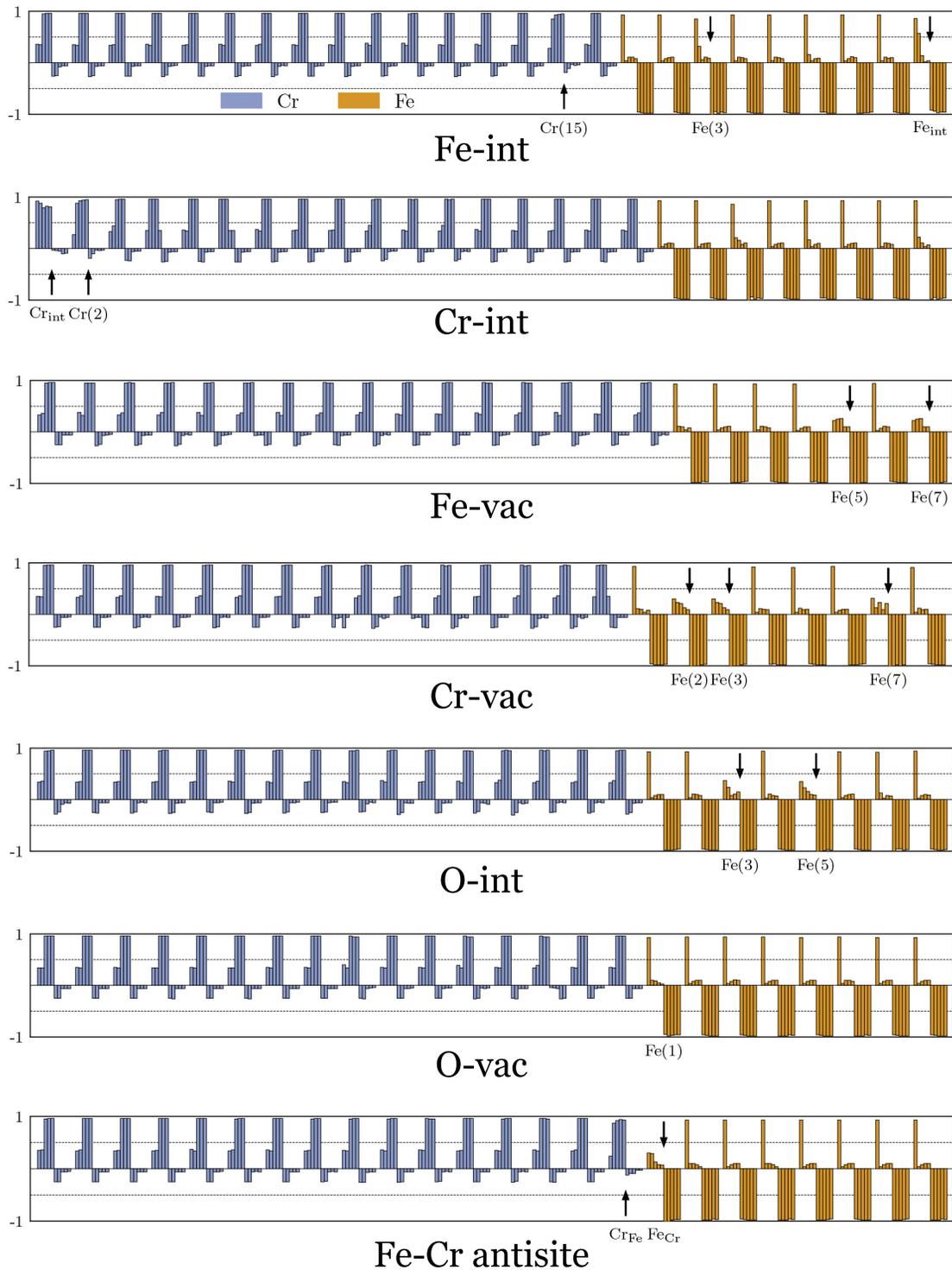


Рис. 8. Собственные числа матриц заполнения 3d-оболочек Cr (синий цвет) и Fe (песочный) в (56 ± 1) -атомных ячейках FeCr_2O_4 , см. рис. 7 и рис. 9. Положения стрелок пояснены в тексте

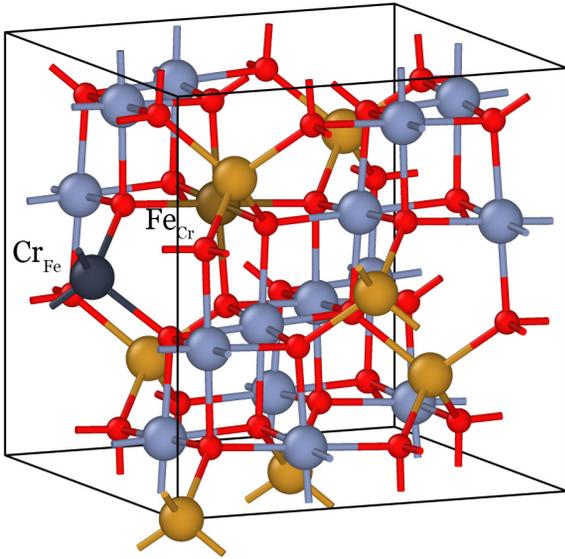


Рис. 9. 56-атомная ячейка FeCr_2O_4 с антисайт-дефектом Fe–Cr после релаксации. Атомы антисайт-дефекта (Fe_{Cr} , Cr_{Fe}) показаны более темными оттенками

вакансий O в Fe_3O_4 , CoFe_2O_4 , NiFe_2O_4 [59,119,120]. Тем не менее в запрещенной зоне $\text{FeCr}_2\text{O}_4 + V_{\text{O}}$ появились два новых маленьких пика, образовавших потолок валентной зоны и дно зоны проводимости. Они принадлежали в большей степени e_g -состояниям трех катионов Cr, ближайших к вакансии, с заметной примесью $3d$ -состояний других атомов Cr. Для того чтобы понять, почему конфигурации с магнитным моментом ячейки $18 \mu_B$, где два лишнего электрона были практически локализованы на двух катионах Cr^{2+} , были менее выгодны энергетически, и выяснить, каким образом перераспределилась избыточная зарядовая плотность на месте кислородной вакансии, мы визуализировали ее в том энергетическом диапазоне DOS, который содержал вызванные появлением O-вакансии пики (примерно от -0.5 до 0 эВ относительно потолка валентной зоны). Результат представлен на рис. 10, снизу, куда также включены заполненные e_{\uparrow} -состояния $\text{Fe}_{\text{A}}^{2+}$, близкие к потолку валентной зоны. Для сравнения, зарядовая плотность t_{2g} -состояний $\text{Fe}_{\text{B}}^{2+}$ вблизи потолка валентной зоны $\text{Fe}_3\text{O}_4 + V_{\text{O}}$ показана на рис. 10, сверху. Противоположный характер смещений атомов Fe_{A} (атомы № 1 на рис. 6 и 8) теперь становится понятен, поскольку в $\text{Fe}_3\text{O}_4 + V_{\text{O}}$ избыточная электронная плотность распределена по хорошо локализованным орбитальям окружающих вакансию катионов $\text{Fe}_{\text{A}}^{2+}$ (1) и $\text{Fe}_{\text{B}}^{2+}$, тогда как в $\text{FeCr}_2\text{O}_4 + V_{\text{O}}$ она делокализована в области вакансии между ближайшими атомами Cr и атомом Fe и представляет

собой единую связывающую орбиталь, состоящую из гибридованных e_g -состояний Cr и t_{2g} -состояний Fe(1). Похожее распределение электронной плотности продемонстрировано для нейтральной вакансии O в NiFe_2O_4 [120]. Связывающий характер этой обобществленной орбитали и приводит к притяжению Fe(1) к вакансии. В противоположность этому, в структуре с магнитным моментом ячейки $18 \mu_B$ с высокой степенью локализации электронов на атомах Cr наблюдалось отталкивание Fe(1) от вакансии, как и в $\text{Fe}_3\text{O}_4 + V_{\text{O}}$.

7. ОБСУЖДЕНИЕ

Основным результатом настоящей работы являются рассчитанные энергии образования нейтральных точечных дефектов в магнетите и хромите. В обоих шпинелях в условиях избытка O_2 наиболее легко образуются вакансии в октаэдрической подрешетке атомов металла, а в условиях недостатка O_2 кислородные вакансии и междоузлия обладают соответственно наименьшими и наибольшими энергиями образования. Примечательно, что в случае магнетита граничные значения химического потенциала кислорода практически совпадают с теми, при которых впервые обращаются в нуль энергии формирования точечных дефектов (в нашем случае вакансий Fe_{B} или O), тогда как в хромите такого не наблюдается. Причина может заключаться в том, что заряженные точечные дефекты не принимались во внимание в настоящей работе. Возможно, это приводит к завышенным энергиям образования, поскольку роль заряженных дефектов проявляется сильнее в FeCr_2O_4 , чем в Fe_3O_4 . В то же время в магнетите эти энергии (1.21 эВ для B-подрешетки и 3.32 эВ для A-подрешетки) хорошо воспроизводят низко- и высокотемпературные пределы энергии активации для константы Френкеля из работ Дикманна и др. [89,91] (1.38 и 3.11 эВ соответственно). В [62] предлагалось трактовать существование этих пределов как переход от преобладающего механизма образования пар в B-подрешетке при более низких температурах к A-парам при более высоких. Поскольку наше уточненное значение 1.21 эВ ниже 1.38 эВ из работ Дикманна и др. (в отличие от 1.52 эВ в [62]), дополнительно стоит обратить внимание, что наши результаты 1.21 и 3.32 эВ примерно на 0.2 эВ отличаются от результатов Дикманна и др. Это может быть связано с тем, что авторы описывали поведение вакансионной константы равновесия K_V одной экспонентой, в отличие от $K_I = K'_I + K''_I$, и из-за

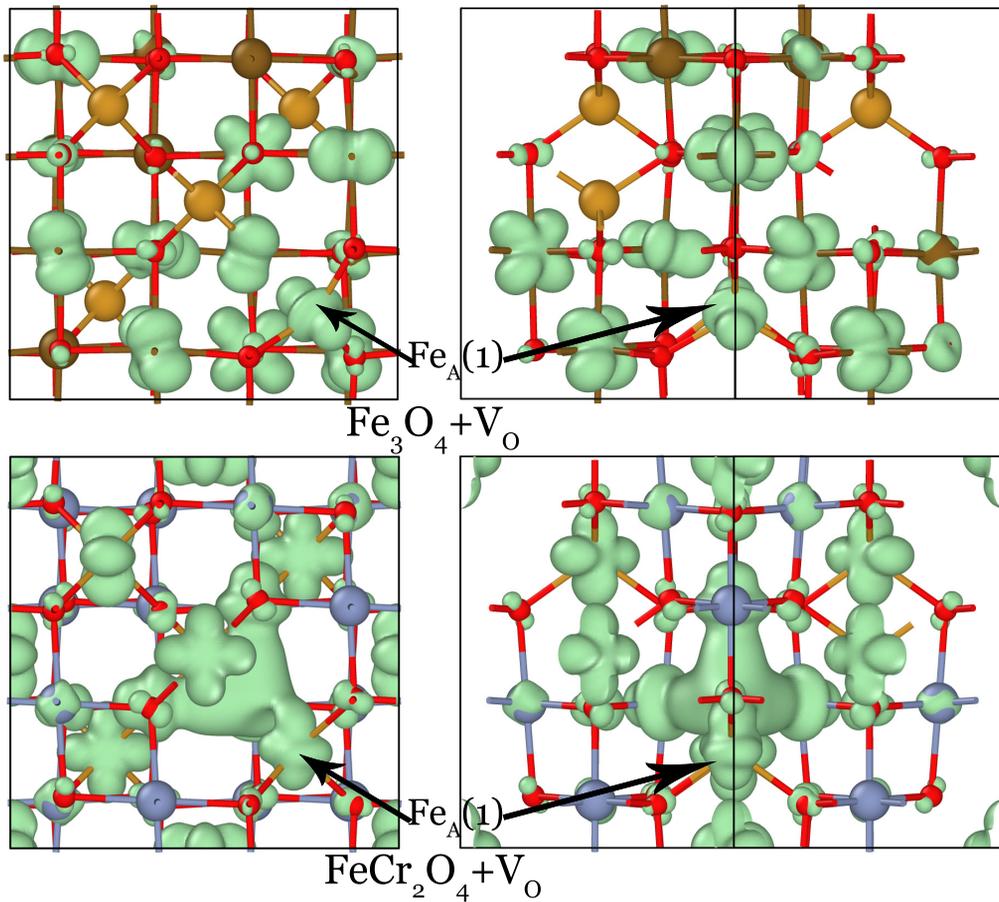


Рис. 10. Электронная плотность состояний в пределах 0.5 эВ от потолка валентной зоны в $\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{V}_\text{O}$ (сверху) и $\text{FeCr}_2\text{O}_4 + \text{V}_\text{O}$ (снизу); слева — [001]-проекция, справа — [101]-проекция

такого усреднения их результаты чуть ближе друг к другу, чем наши.

Нами не было обнаружено экспериментальных исследований точечных дефектов в FeCr_2O_4 , однако сравнительный анализ нестехиометричности δ в магнетите $\text{Fe}_{3-\delta}\text{O}_4$ [87] и смешанных шпинелях $(\text{Fe}_{1-x}\text{Cr}_x)_{3-\delta}\text{O}_4$ при $x \leq 0.5$ [92] при 1200 °C показал, что увеличение содержания хрома сужало диапазон значений δ примерно на порядок с каждой стороны. Улавливаемые при увеличении содержания Cr в $(\text{Fe}_{1-x}\text{Cr}_x)_{3-\delta}\text{O}_4$ тенденции находятся в согласии с нашими результатами для FeCr_2O_4 .

В самом деле, в хромите энергии образования нейтральных точечных дефектов в целом заметно выше вне зависимости от внешних условий (активности кислорода). Для адекватного сравнения энергий образования точечных дефектов одинакового типа в двух шпинелях в табл. 6 приведена разность энергий образования

$$\Delta E_{form} = E_{form,i}(\text{FeCr}_2\text{O}_4) - E_{form,i}(\text{Fe}_3\text{O}_4),$$

где i — индекс типа дефекта, рассчитанных для одинаковых внешних условий по O и Fe. Это означает, что значения химических потенциалов μ_i элементов выбираются на линии сосуществования Fe_3O_4 и FeCr_2O_4 (оранжевая линия на рис. 3), тем самым устраняется зависимость ΔE_{form} от выбора внешних условий. Для дефектов с участием атомов одинакового типа это тривиально, поскольку химические потенциалы, входящие в формулу выше, взаимно уничтожаются, а для дефектов В-подрешеток возникающая разница $\mu_{\text{Cr}} - \mu_{\text{Fe}}$ есть постоянная величина, не зависящая от выбора значений химических потенциалов. Все величины в табл. 6 положительны. Мы предполагаем, что более низкие энергии образования в Fe_3O_4 являются прямым следствием эффективного экранирования возмущений электронной плотности в магнетите, вызванных появлением дефекта, путем изменения соотношения количеств катионов Fe_B^{2+} и Fe_B^{3+} . На это указывали Дикманн и др., обосновывая способность катионных точечных дефектов образовывать подобие идеально-

Таблица 6. Увеличение энергий образования точечных дефектов в FeCr_2O_4 по сравнению с Fe_3O_4

Дефект*	ΔE_{form} , эВ	Дефект**	ΔE_{form} , эВ
A-vac	0.76	A-int	2.52
B-vac	1.45	B-int	5.38
O-int	1.32	O-vac	2.35

Примечания.

*Менее высокий прирост.

**Более высокий прирост.

го раствора в Fe_3O_4 благодаря высоким буферным способностям катионной подрешетки [87]. Подобный эффект наблюдался в результатах данного исследования и работах [61, 62, 99]. В бездефектном хромите катионы Fe имеют зарядовое состояние +2, а Cr — исключительно +3, на сильную стабилизацию последнего кристаллическим полем указывали авторы работы [121]. Появление катионных междоузлий и кислородной вакансии приводило к нехарактерным для Fe и Cr в железохромистых шпинелях степеням окисления Fe(+1), Cr(+1), Cr(+2) либо делокализации высвободившихся валентных электронов.

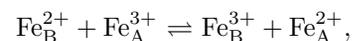
В отличие от Fe_3O_4 , экранирование избыточной зарядовой плотности в FeCr_2O_4 без необходимости принимать нехарактерную степень окисления возможно только в случае катионных вакансий и кислородного междоузлия, когда происходит повышение степени окисления катионов Fe_A^{2+} до другой характерной для Fe в шпинелях, +3. Эти типы дефектов сгруппированы в левой части табл. 6, и действительно, повышение энергий образования для них заметно меньше, чем для дефектов первой группы (правая часть табл. 6). Таким образом, можно предположить, что дополнительный дестабилизирующий вклад в дефектные конфигурации FeCr_2O_4 связан непосредственно с появлением нехарактерных для атомов Fe и Cr в шпинелях степеней окисления. Отметим, что в экспериментальном исследовании при 1200 °C эффект замещения Fe на Cr в $(\text{Fe}_{1-x}\text{Cr}_x)_{3-\delta}\text{O}_4$ сильнее сказывался на концентрациях междоузлий, чем вакансий, см. рис. 5 в работе [92].

Разница в изменениях энергий образования при переходе от Fe_3O_4 к FeCr_2O_4 между вакансиями и междоузлиями катионов может быть лишь следствием стерических факторов. Однако в таком случае непонятно более сильное повышение энергий образования у вакансий O, чем у междоузлий (табл. 6). Следовательно, нельзя игнорировать

фактор экранирующей способности Fe-подрешетки, присутствующей и в FeCr_2O_4 в том числе.

Авторы работы [59] рассмотрели кислородные вакансии в магнетите и детально изучили такие факторы, влияющие на энергии формирования этих точечных дефектов, как их зарядовое состояние и локальное окружение ионов Fe_B^{2+} и Fe_B^{3+} ; последний фактор приводил к изменению энергий формирования нейтральных вакансий в пределах 1.1 эВ. Поскольку авторы не приводят конкретного значения химического потенциала O для расчета энергий формирования, используют отличное от ферреевского упорядочение в основном состоянии магнетита и, кроме того, не избегают релаксации бездефектной ячейки с зарядовым упорядочением, заметное завышение нашего результата 0.04 эВ для вакансии кислорода у магнетит-вюститного буфера до 0.8 эВ в работе [59] не является неожиданностью. Кроме того, магнитный момент ячейки с вакансией, согласно [59], не изменился; в нашем же случае из-за переворота магнитного момента одного из атомов Fe_B^{2+} он уменьшился на $8\mu_B$. Однако в работе [59] показано, что наименьшими энергиями среди нейтральных конфигураций обладают те, где, во-первых, один из лишних электронов локализован на соседнем с вакансией A-атоме, и, во-вторых, где нет делокализации высвободившихся в результате появления вакансии O электронов. Наша конфигурация удовлетворяет этим условиям. Вопрос, не рассмотренный нами на данном этапе работы, но заслуживающий внимания, касается влияния степени инвертированности шпинели и соотношения количества катионов на энергии образования точечных дефектов [119, 120, 122].

Известно, однако, что в магнетите параметр инверсии, близкий к единице при низких температурах, уменьшается вплоть до нуля по мере как замещения части атомов железа на атомы хрома в хромите FeCr_2O_4 , так и повышения температуры [123, 124]. Во втором случае, как было показано для стехиометрического Fe_3O_4 [125], возникающий катионный беспорядок связан не только с самодопированием магнетита (дырочным допированием B-подрешетки) и смещением вправо равновесия:



но и с увеличением соотношения концентраций атомов Fe в B- и A-сайтах, $[\text{Fe}_B]/[\text{Fe}_A]$. В условиях стехиометричности это может происходить в результате преимущественного образования пар Френкеля $\text{Fe}_{B,int}/V_A$.

Описанные в работе [62] трудности согласованной интерпретации экспериментов [87, 89, 125] с помощью результатов расчетов методом DFT+U теперь могут быть отчасти разрешены, поскольку указанные работы и наши результаты находятся одновременно в удовлетворительном согласии. Так, вывод Дикманна и др. о преобладании В-вакансий железа в их общем числе [87, 89] подтверждается тем, что энергии образования А-вакансий в наших расчетах больше на 1.12 эВ, и не может быть опровергнут в работе [125], поскольку в ней исследовался стехиометрический магнетит. С другой стороны, результат работы [125] об увеличении числа занятых В-сайтов и уменьшения числа занятых А-сайтов с ростом температуры подтверждается результатом Дикманна и др. [89] об увеличении доли А-вакансий с ростом температуры. Правда, стоит иметь в виду, что измерения в работе [125] проводились при более низких температурах, чем измерения Дикманна и др. Наконец, последний факт подтверждается нашими результатами, что, на первый взгляд, неочевидно. Действительно, в работах [87, 89] было обнаружено, что режим образования (и миграции) катионных междоузлий двухэкспоненциален и с ростом температуры переключается с одного механизма на другой. Как отмечалось выше, соответствующие энергии активации для констант Френкеля (1.38 и 3.11 эВ [87]) были отождествлены в работе [62] с рассчитанными в ней же энергиями образования френкелевских пар в В- и А-подрешетках (1.52 и 3.27 эВ). Полученные в нашей работе значения для тех же категорий составляют 1.21 и 3.32 эВ и находятся в хорошем согласии с результатами работы [87]. В рамках таких представлений о расчете энергий образования пар Френкеля результаты работы [125] о преимущественном образовании пары $Fe_{B,int}/V_A$ трудно интерпретировать, поскольку энергия ее образования, согласно нашим расчетам, равна 2.33 эВ, что много выше 1.21 эВ. Это противоречие, отмеченное в [62], разрешается в нашей работе благодаря обнаруженной здесь новой конфигурации В-междоузлия. В разд. 6.2.1 указывалось, что она представляет собой в действительности два В-междоузлия по соседству с А-вакансией, т. е. формально является не самостоятельным В-междоузлем, а В-междоузлем, взаимодействующим с парой Френкеля $Fe_{B,int}/V_A$. Как следствие, энергия 1.21 эВ образования френкелевской В-пары в нашей работе также может быть отнесена скорее к $Fe_{B,int}/V_A$, чем $Fe_{B,int}/V_B$.

Таким образом, для корректной интерпретации экспериментальных данных, которые не предостав-

ляют информации о процессах на микроуровне (в частности, распределении вакансий и междоузлий в составе пар Френкеля по их удаленности друг от друга) и соотношения их с результатами расчетов может быть необходимым учитывать зависимость расчетной энергии образования от расстояния между вакансией и междоузлем. Как можно было видеть, при обычном сложении энергий образования независимых вакансии и междоузлия результат для френкелевской пары может оказываться завышенным, но, с другой стороны, релаксация структуры с ненарушенной стехиометрией и междоузлем рядом с вакансией должна приводить к заниженным значениям или вовсе основному состоянию, т. е. бездефектной структуре.

8. ВЫВОДЫ

В работе сделана попытка связать детальный анализ электронной и атомной структур точечных дефектов в магнетите и хромите на основе метода DFT+U с расчетом энергий образования рассматриваемых дефектов в этих оксидах при условиях избытка и недостатка кислорода. Рассчитаны энергии образования нативных нейтральных точечных дефектов — катионных и кислородных вакансий и междоузлий — в магнетите и хромите. Особое внимание уделено интерпретации результатов экспериментальных работ Дикманна и др. как наиболее полного и согласованного из известных нам, однако зачастую обделяемого вниманием и анализом в расчетных работах исследования точечных дефектов в магнетите и других шпинелях. Ценность метода DFT+U, таким образом, сочеталась с богатством доступных для интерпретации с его помощью экспериментальных данных (таких как энергии образования френкелевских пар).

Выполненные расчеты энергий образования точечных дефектов привели к следующим основным результатам.

1. И в магнетите, и в хромите катионные В-вакансии и О-вакансии обладают наименьшими энергиями образования в условиях избытка и недостатка O_2 соответственно.

2. Энергии образования нейтральных точечных дефектов в $FeCr_2O_4$ заметно выше, чем в Fe_3O_4 , что может быть объяснено с позиций высокой буферной способности системы ионов смешанной валентности Fe^{3+}/Fe^{2+} в магнетите; это свойство системы ионов железа также отчасти проявлялось и в хромите при образовании катионных вакансий и кислородного междоузлия.

3. Энергии образования пар Френкеля составили

1.21 эВ в В-подрешетке железа в Fe_3O_4 в хорошем согласии с экспериментальными значениями;

2.90 эВ в О-подрешетке магнетита;

6.62 эВ в Fe-подрешетке хромита;

6.57 эВ в О-подрешетке хромита.

Сравнение полученных результатов расчетов для магнетита в рамках метода DFT+U с экспериментальными данными Дикманна и др. и недавним экспериментом [125] свидетельствует о том, что при интерпретации экспериментальных результатов следует учитывать обнаруженную в данной работе возможность составного характера френкелевской пары в магнетите.

Финансирование. 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. Расчеты выполнялись в суперкомпьютерных центрах ОИВТ РАН и УИТ МФТИ. Кроме того, авторы благодарят МСЦ РАН за предоставленные вычислительные ресурсы.

ЛИТЕРАТУРА

1. К. И. Кугель, Д. И. Хомский, УФН **136**, 621 (1982).
2. С. В. Стрельцов, Д. И. Хомский, УФН **187**, 1205 (2017).
3. D. I. Khomskii and S. V. Streltsov, Chem. Rev. **121**, 2992 (2021).
4. М. Ю. Каган, К. И. Кугель, Д. И. Хомский, ЖЭТФ **120**, 470 (2001).
5. I. I. Mazin, D. I. Khomskii, R. Lengsdorf, J. A. Alonso, W. G. Marshall, R. M. Ibberson, A. Podlesnyak, M. J. Martínez-Lope, and M. M. Abd-Elmeguid, Phys. Rev. Lett. **98**, 176406 (2007).
6. А. О. Сбойчаков, А. В. Рожков, К. И. Кугель, А. Л. Рахманов, Письма в ЖЭТФ **112**, 693 (2020).
7. A. Bosak, D. Chernyshov, M. Hoesch, P. Piekartz, M. Le Tacon, M. Krisch, A. Kozłowski, A. M. Oleś, and K. Parlinski, Phys. Rev. X **4**, 011040 (2014).
8. S. V. Ovsyannikov, M. Bykov, E. Bykova, D. P. Kozlenko, A. A. Tsirlin, A. E. Karkin, V. V. Shchennikov, S. E. Kichanov, H. Gou, A. M. Abakumov, R. Egoavil, J. Verbeeck, C. McCammon, V. Dyadkin, D. Chernyshov, S. van Smaalen, and L. S. Dubrovinsky, Nat. Chem. **8**, 501 (2016).
9. S. V. Ovsyannikov, M. Bykov, S. A. Medvedev, P. G. Naumov, A. Jesche, A. A. Tsirlin, E. Bykova, I. Chuvashova, A. E. Karkin, V. Dyadkin, D. Chernyshov, and L. S. Dubrovinsky, Angew. Chem. Int. Ed. **59**, 5632 (2020).
10. V. I. Anisimov, I. S. Elfimov, N. Hamada, and K. Terakura, Phys. Rev. B **54**, 4387 (1996).
11. V. S. Zhandun, N. V. Kazak, I. Kupenko, D. M. Vasiukov, X. Li, E. Blackburn, and S. G. Ovchinnikov, Dalton Trans. **53**, 2242 (2024).
12. V. I. Anisimov, J. Zaanen, and O. K. Andersen, Phys. Rev. B **44**, 943 (1991).
13. A. I. Liechtenstein, V. I. Anisimov, and J. Zaanen, Phys. Rev. B **52**, R5467 (1995).
14. V. I. Anisimov, F. Aryasetiawan, and A. I. Liechtenstein, J. Phys.: Condens. Matter **9**, 767 (1997).
15. V. I. Anisimov, A. I. Poteryaev, M. A. Korotin, A. O. Anokhin, and G. Kotliar, J. Phys. Condens. Matter **9**, 7359 (1997).
16. G. Trimarchi, I. Leonov, N. Binggeli, D. Korotin, and V. I. Anisimov, J. Phys.: Condens. Matter **20**, 135227 (2008).
17. L. Hozoi, L. Siurakshina, P. Fulde, and J. van den Brink, Sci. Rep. **1**, 65 (2011).
18. S. Nishimoto, V. M. Katukuri, V. Yushankhai, H. Stoll, U. K. Röfler, L. Hozoi, I. Rousochatzakis, and J. van den Brink, Nat. Commun. **7**, 10273 (2016).

19. D. A. Maltsev, Y. V. Lomachuk, V. M. Shakhova, N. S. Mosyagin, L. V. Skripnikov, and A. V. Titov, *Phys. Rev. B* **103**, 205105 (2021).
20. A. V. Oleynichenko, Y. V. Lomachuk, D. A. Maltsev, N. S. Mosyagin, V. M. Shakhova, A. Zaitsevskii, and A. V. Titov, *Phys. Rev. B* **109**, 125106 (2024).
21. J. Zhang, *Corros. Sci.* **51**, 1207 (2009).
22. Q. Chen, Y. Chen, F. Zhang, J. Yang, C. Zhu, W. Zhang, H. Liu, Y. Zhong, J. Deng, Q. Li, N. Liu, and J. Yang, *J. Nucl. Mater.* **573**, 154097 (2023).
23. N. Li and J. Zhang, *Oxid. Met.* **63**, 353 (2005).
24. K. Lambrinou, V. Koch, G. Coen, J. Van den Bosch, and C. Schroer, *J. Nucl. Mater.* **450**, 244 (2014).
25. L. Martinelli and F. Balbaud-Célérier, *Mater. Corros.* **62**, 531 (2011).
26. D. Kolotinskii, V. Nikolaev, V. Stegailov, and A. Timofeev, *Corros. Sci.* **211**, 110829 (2023).
27. Y. Li, R. Zhou, X. Long, T. Gao, and C. Chen, *J. Nucl. Mater.* **583**, 154492 (2023).
28. D. Li, C. Song, H. Y. He, C. S. Liu, and B. C. Pan, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16**, 7417 (2014).
29. D. Li, B. Qu, H. Y. He, Y. G. Zhang, Y. Xu, B. C. Pan, and R. Zhou, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18**, 7789 (2016).
30. Y. Lei, Y. Zhang, X. Li, Y. Xu, X. Wu, X. Wang, M. Sun, J. Yang, C. Liu, and Z. Wang, *J. Nucl. Mater.* **582**, 154470 (2023).
31. E. J. W. Verwey, *Nature* **144**, 327 (1939).
32. E. J. Verwey, P. W. Haayman, and F. C. Romeijn, *J. Chem. Phys.* **15**, 181 (1947).
33. J. E. Lorenzo, C. Mazzoli, N. Jaouen, C. Detlefs, D. Mannix, S. Grenier, Y. Joly, and C. Marin, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 226401 (2008).
34. G. Shirane, D. E. Cox, and S. J. Pickart, *J. Appl. Phys.* **35**, 954 (1964).
35. S. Bordács, D. Varjas, I. Kézsmárki, G. Mihály, L. Baldassarre, A. Abouelsayed, C. A. Kuntscher, K. Ohgushi, and Y. Tokura, *Phys. Rev. Lett.* **103**, 077205 (2009).
36. S. Nakamura and A. Fuwa, *Phys. Procedia* **75**, 747 (2015).
37. K. Tomiyasu, H. Hiraka, K. Ohoyama, and K. Yamada, *J. Phys. Soc. Jpn.* **77**, 124703 (2008).
38. J. A. G. Cerón, D. A. L. Téllez, and J. Roa-Rojas, *J. Electron. Mater.* **51**, 822 (2022).
39. H.-T. Jeng, G. Y. Guo, and D. J. Huang, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 156403 (2004).
40. I. Leonov, A. N. Yaresko, V. N. Antonov, M. A. Korotin, and V. I. Anisimov, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 146404 (2004).
41. H. P. Pinto and S. D. Elliott, *J. Phys. Condens. Matter* **18**, 10427 (2006).
42. P. Piekarczyk, K. Parlinski, and A. M. Oleś, *Phys. Rev. Lett.* **97**, 156402 (2006).
43. P. Piekarczyk, K. Parlinski, and A. M. Oleś, *Phys. Rev. B* **76**, 165124 (2007).
44. F. Zhou and G. Ceder, *Phys. Rev. B* **81**, 205113 (2010).
45. P. W. Anderson, *Phys. Rev.* **102**, 1008 (1956).
46. H.-Y. Huang, Z.-Y. Chen, R.-P. Wang, F. M. de Groot, W.-B. Wu, J. Okamoto, A. Chainani, A. Singh, Z.-Y. Li, J.-S. Zhou, H.-T. Jeng, G. Y. Guo, J.-G. Park, L. H. Tjeng, C. T. Chen, and D. J. Huang, *Nat. Commun.* **8**, 15929 (2017).
47. M. S. Senn, J. P. Wright, and J. P. Attfield, *Nature* **481**, 173 (2012).
48. M. S. Senn, J. P. Wright, J. Cumby, and J. P. Attfield, *Phys. Rev. B* **92**, 024104 (2015).
49. M. S. Senn, I. Loa, J. P. Wright, and J. P. Attfield, *Phys. Rev. B* **85**, 125119 (2012).

50. P. Piekarczyk, D. Legut, E. Baldini, C. A. Belvin, T. Kołodziej, W. Tabiś, A. Kozłowski, Z. Kakol, Z. Tarnawski, J. Lorenzana, N. Gedik, A. M. Oleś, J. M. Honig, and K. Parlinski, *Phys. Rev. B* **103**, 104303 (2021).
51. W. Wang, J. Li, Z. Liang, L. Wu, P. M. Lozano, A. C. Komarek, X. Shen, A. H. Reid, X. Wang, Q. Li, W. Yin, K. Sun, I. K. Robinson, Y. Zhu, M. P. Dean, and J. Tao, *Sci. Adv.* **9**, eadf8220 (2023).
52. J. Noh, O. I. Osman, S. G. Aziz, P. Winget, and J.-L. Brédas, *Sci. Technol. Adv. Mater.* **15**, 044202 (2014).
53. J.-H. Park, L. H. Tjeng, J. W. Allen, P. Metcalf, and C. T. Chen, *Phys. Rev. B* **55**, 12813 (1997).
54. D. Schrupp, M. Sing, M. Tsunekawa, H. Fujiwara, S. Kasai, A. Sekiyama, S. Suga, T. Muro, V. A. M. Brabers, and R. Claessen, *Europhys. Lett.* **70**, 789 (2005).
55. S. K. Park, T. Ishikawa, and Y. Tokura, *Phys. Rev. B* **58**, 3717 (1998).
56. A. Hevroni, M. Bapna, S. Piotrowski, S. A. Majetich, and G. Markovich, *J. Phys. Chem. Lett.* **7**, 1661 (2016).
57. A. Banerjee and A. J. Pal, *J. Phys.: Condens. Matter* **32**, 055701 (2019).
58. L. Craco, M. S. Laad, and E. Müller-Hartmann, *Phys. Rev. B* **74**, 064425 (2006).
59. S. Srivastava, B. P. Uberuaga, and M. Asta, *J. Phys. Chem. C* **127**, 17460 (2023).
60. H. Liu and C. Di Valentin, *J. Phys. Chem. C* **121**, 25736 (2017).
61. М. И. Шутикова, В. В. Стегайлов, *ЖЭТФ* **160**, 249 (2021).
62. M. I. Shutikova and V. V. Stegailov, *J. Phys.: Condens. Matter* **34**, 475701 (2022).
63. N. Naveas, R. Pulido, C. Marini, P. Gargiani, J. Hernandez-Montelongo, I. Brito, and M. Manso-Silván, *J. Chem. Theory Comput.* **19**, 8610 (2023).
64. E. Gürsoy, G. B. Vonbun-Feldbauer, and R. H. Meißner, *J. Phys. Chem. Lett.* **14**, 6800 (2023).
65. Ó. A. Restrepo, Ó. Arnache, J. Restrepo, C. S. Beccuart, and N. Mousseau, *Comput. Mater. Sci.* **213**, 111653 (2022).
66. M. Robbins, G. Wertheim, R. Sherwood, and D. Buchanan, *J. Phys. Chem. Sol.* **32**, 717 (1971).
67. H. Levinstein, M. Robbins, and C. Capio, *Mater. Res. Bull.* **7**, 27 (1972).
68. K. Kose and S. Iida, *J. Appl. Phys.* **55**, 2321 (1984).
69. D. Lee and G. Chern, *Physica B* **407**, 297 (2012).
70. J. Ma, V. O. Garlea, A. Rondinone, A. A. Aczel, S. Calder, C. dela Cruz, R. Sinclair, W. Tian, S. Chi, A. Kiswandhi, J. S. Brooks, H. D. Zhou, and M. Matsuda, *Phys. Rev. B* **89**, 134106 (2014).
71. P. V. B. Pinho, A. Chartier, D. Menut, A. Barbier, M. O. Hunault, P. Ohresser, C. Marcelot, B. Warot-Fonrose, F. Miserque, and J.-B. Moussy, *Appl. Surf. Sci.* **615**, 156354 (2023).
72. D. Santos-Carballal, A. Roldan, R. Grau-Crespo, and N. H. de Leeuw, *Phys. Rev. B* **91**, 195106 (2015).
73. D. Das and S. Ghosh, *J. Phys. D* **48**, 425001 (2015).
74. C. Li, P. Li, L. Li, D. Wang, X. Gao, and X. J. Gao, *RSC Adv.* **11**, 21851 (2021).
75. Н. А. Фоминых, В. В. Стегайлов, *Письма в ЖЭТФ* **117**, 857 (2023).
76. S. A. Chambers, T. C. Droubay, T. C. Kaspar, I. H. Nayyar, M. E. McBriarty, S. M. Heald, D. J. Keavney, M. E. Bowden, and P. V. Sushko, *Adv. Funct. Mater.* **27**, 1605040 (2017).
77. C. Benhalima, S. Amari, L. Beldi, and B. Bouhafs, *Spin* **9**, 1950014 (2019).
78. D. A. Andersson and C. R. Stanek, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15**, 15550 (2013).

79. L. Sun, *J. Alloys Compd.* **875**, 160065 (2021).
80. T. Ramachandran and F. Hamed, *Mater. Res. Bull.* **95**, 104 (2017).
81. A. Boudjema, R. Bouarab, S. Saadi, A. Bouguelia, and M. Trari, *Appl. Energy* **86**, 1080 (2009).
82. C. Freysoldt, B. Grabowski, T. Hickel, J. Neugebauer, G. Kresse, A. Janotti, and C. G. Van de Walle, *Rev. Mod. Phys.* **86**, 253 (2014).
83. R. Dieckmann, *J. Phys. Chem. Sol.* **59**, 507 (1998).
84. R. Dieckmann and H. Schmalzried, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **81**, 344 (1977).
85. R. Dieckmann and H. Schmalzried, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **81**, 414 (1977).
86. R. Dieckmann, T. O. Mason, J. D. Hodge, and H. Schmalzried, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **82**, 778 (1978).
87. R. Dieckmann, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **86**, 112 (1982).
88. R. Dieckmann, C. A. Witt, and T. O. Mason, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **87**, 495 (1983).
89. R. Dieckmann and H. Schmalzried, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **90**, 564 (1986).
90. M. Backhaus-Ricoult and R. Dieckmann, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **90**, 690 (1986).
91. R. Dieckmann, M. R. Hilton, and T. O. Mason, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **91**, 59 (1987).
92. J. Töpfer, S. Aggarwal, and R. Dieckmann, *Solid State Ion.* **81**, 251 (1995).
93. S. Aggarwal and R. Dieckmann, *Phys. Chem. Miner.* **29**, 695 (2002a).
94. S. Aggarwal and R. Dieckmann, *Phys. Chem. Miner.* **29**, 707 (2002b).
95. N. Peterson, W. Chen, and D. Wolf, *J. Phys. Chem. Solids* **41**, 709 (1980).
96. J. A. Van Orman and K. L. Crispin, *Rev. Mineral. Geochem.* **72**, 757 (2010).
97. F. Millot and N. Yan, *J. Phys. Chem. Solids* **58**, 63 (1997).
98. S. Shousha, S. Khalil, and M. Youssef, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **23**, 25518 (2021).
99. C. L. Muhich, V. J. Aston, R. M. Trottier, A. W. Weimer, and C. B. Musgrave, *Chem. Mater.* **28**, 214 (2016).
100. Y. Meng, X.-W. Liu, C.-F. Huo, W.-P. Guo, D.-B. Cao, Q. Peng, A. Dearden, X. Gonze, Y. Yang, J. Wang, H. Jiao, Y. Li, and X.-D. Wen, *J. Chem. Theory Comput.* **12**, 5132 (2016).
101. M. W. Chase, *NIST-JANAF Thermochemical Tables*, ACS, New York (1998).
102. G. Kresse and J. Hafner, *Phys. Rev. B* **49**, 14251 (1994).
103. G. Kresse and J. Furthmüller, *Comput. Mater. Sci.* **6**, 15 (1996).
104. G. Kresse and J. Furthmüller, *Phys. Rev. B* **54**, 11169 (1996).
105. P. E. Blöchl, *Phys. Rev. B* **50**, 17953 (1994).
106. J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
107. P. E. Blöchl, O. Jepsen, and O. K. Andersen, *Phys. Rev. B* **49**, 16223 (1994).
108. S. L. Dudarev, G. A. Botton, S. Y. Savrasov, C. J. Humphreys, and A. P. Sutton, *Phys. Rev. B* **57**, 1505 (1998).
109. V. Stegailov, G. Smirnov, and V. Vecher, *Concurr. Comput. Pract. Exp.* **31**, e5136 (2019).
110. A. Stukowski, *Model. Simul. Mater. Sci. Eng.* **18**, 015012 (2010).
111. S. P. Ong, W. D. Richards, A. Jain, G. Hautier, M. Kocher, S. Cholia, D. Gunter, V. L. Chevrier, K. A. Persson, and G. Ceder, *Comput. Mater. Sci.* **68**, 314 (2013).

112. I. Mosquera-Lois, S. R. Kavanagh, A. Walsh, and D. O. Scanlon, *J. Open Source Softw.* **7**, 4817 (2022).
113. I. Mosquera-Lois, S. R. Kavanagh, A. Walsh, and D. O. Scanlon, *Npj Comput. Mater.* **9**, 1 (2023).
114. S. E. Ziemniak, L. M. Anovitz, R. A. Castelli, and W. D. Porter, *J. Chem. Thermodyn.* **39**, 1474 (2007).
115. R. Sneathlge and D. Klemm, *Neues Jb. Miner. Abh.* **125**, 227 (1975).
116. M. Shevchenko, D. Shishin, and E. Jak, *Ceram. Int.* **48**, 33418 (2022).
117. B. Dorado, B. Amadon, M. Freyss, and M. Bertolus, *Phys. Rev. B* **79**, 235125 (2009).
118. B. Meredig, A. Thompson, H. A. Hansen, C. Wolverton, and A. van de Walle, *Phys. Rev. B* **82**, 195128 (2010).
119. K. Sharma, L. Calmels, D. Li, A. Barbier, and R. Arras, *Phys. Rev. Mater.* **6**, 124402 (2022).
120. R. Arras, K. Sharma, and L. Calmels, *J. Mater. Chem. C* **12**, 556 (2024).
121. H. S. C. O'Neil and A. Navrotsky, *Am. Mineral.* **69**, 733 (1984).
122. R. Eppstein and M. Caspary Toroker, *ACS Mater. Au.* **2**, 269 (2022).
123. V. A. Kurepin, *Contrib. Mineral. Petrol.* **149**, 591 (2005).
124. D. Levy, R. Giustetto, and A. Hoser, *Phys. Chem. Miner.* **39**, 169 (2012).
125. H. Elnaggar, S. Graas, S. Lafuerza, B. Detlefs, W. Tabiś, M. A. Gala, A. Ismail, A. van der Eerden, M. Sikora, J. M. Honig, P. Glatzel, and F. de Groot, *Phys. Rev. Lett.* **127**, 186402 (2021).