

# Эволюция электронных свойств твердых растворов $\text{SrFe}_{1-x-y-z}\text{Al}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_3$ в зависимости от состава и степени локализации электронных состояний

В. М. Зайнуллина<sup>+\*1)</sup>, М. А. Коротин<sup>ib\*1)</sup>, В. Л. Кожевников<sup>ib+1)</sup>

<sup>+</sup>Институт химии твердого тела Уральского отделения РАН, 620990 Екатеринбург, Россия

<sup>\*</sup>Институт физики металлов им. М. Н. Михеева Уральского отделения РАН, 620108 Екатеринбург, Россия

Поступила в редакцию 16 мая 2023 г.

После переработки 25 мая 2023 г.

Принята к публикации 25 мая 2023 г.

Методом когерентного потенциала изучен генезис электронного спектра в кубических твердых растворах феррита стронция  $\text{SrFe}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ ,  $\text{SrFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ ,  $\text{SrFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ,  $\text{SrFe}_{1-2x}\text{Al}_x\text{Co}_x\text{O}_3$ ,  $\text{SrFe}_{1-y-z}\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_3$ , где  $0 \leq x \leq 0.15$  и  $0 \leq y, z \leq 0.125$ . Учет электронных корреляций на  $3d$  атомах позволил воспроизвести экспериментальные концентрационные тенденции изменения электронных и магнитных свойств. Показано, что солегирование феррита кобальтом и алюминием эффективно повышает как концентрацию электронных носителей, так и степень их локализации в  $\text{SrFe}_{1-x-0.15}\text{Al}_x\text{Co}_{0.15}\text{O}_3$ , что представляет интерес при разработке оксидных термоэлектриков. Относительно большой вклад делокализованных состояний на уровне Ферми позволяет идентифицировать твердые растворы  $\text{SrFe}_{1-y-z}\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_3$ , где  $y = z = 0.1-0.12$ , в качестве перспективных электродных материалов.

DOI: 10.31857/S1234567823130098, EDN: gbxpmt

Значительный интерес к перовскитоподобным оксидам  $\text{ABO}_3$  ( $A = \text{Sr}, \text{La}$ ) переходных металлов (ПМ) связан с их уникальными свойствами, такими, например, как металлическая проводимость, колоссальное магнетосопротивление, высокотемпературная сверхпроводимость, ферромагнетизм и др. [1–3]. В частности, необычное сочетание транспортных и магнитных характеристик обнаружено в кубических фазах  $\text{SrBO}_3$ , где  $B = \text{Mn}, \text{Fe}$  и  $\text{Co}$ . Например, стехиометрические оксиды  $\text{SrFeO}_3$  и  $\text{SrCoO}_3$  имеют проводимость металлического типа ( $\sim 10^3 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ ) [4, 5]. При этом,  $\text{SrFeO}_3$  является неколлинеарным антиферромагнетиком [6],  $\text{SrCoO}_3$  – ферромагнетиком [5], а  $\text{SrMnO}_3$  – коллинеарным антиферромагнетиком [7]. Интересно, что для кубической структуры  $\text{SrCoO}_3$  характерны высокие значения коэффициента Зеебека [8]. Также обнаружено, что даже относительно небольшие концентрации легирующей добавки ( $\sim 5-25$  ат. %) в В-подрешетке приводят к значительным изменениям свойств [9–12]. В частности, в твердых растворах  $\text{SrFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  возникает магнитный переход из антиферромагнитного (АФМ) состояния в ферромагнитное (ФМ) око-

ло  $x = 0.2$  [9], сопровождающийся аномалиями электросопротивления и магнитного момента [9–11]. Более сложные схемы солегирования, например,  $\text{SrFe}_{1-x-y-z}\text{Al}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_3$ , позволяют влиять на термодинамическую стабильность, термоэдс и другие свойства [12]. Электромагнитные свойства таких твердых растворов в значительной мере определяются электронной структурой вблизи уровня Ферми, которая, в свою очередь, зависит от степени локализации  $3d$  электронов и силы электронных корреляций на узлах ПМ [5, 13]. Однако систематическое моделирование особенностей электронного спектра во взаимосвязи с изменениями состава твердых растворов  $\text{SrFe}_{1-x-y-z}\text{Al}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_3$  до настоящего времени не проводилось.

Современные подходы к моделированию электронной структуры сложных твердофазных соединений основаны на теории функционала электронной плотности [14] и используют ряд приближений. Для магнитных материалов наиболее широко применяется приближение локальной спиновой плотности (LSDA) [15]. Тем не менее расчеты электронных спектров  $\text{ABO}_3$  методом LSDA часто приводят к недостаточно корректным результатам [16], поскольку электронные корреляции учитываются недостаточно [17]. В расчетах таких сильно коррелированных соедине-

<sup>1)</sup>e-mail: veronika@ihim.uran.ru; michael.korotin@imp.uran.ru; kozhevnikov@ihim.uran.ru

ний широко применяется метод LSDA + U [18], в котором используется важный параметр кулоновского (U) взаимодействия на  $d$ -оболочке ПМ. В выборе параметра U существует большая неопределенность даже в случае простых перовскитов  $\text{ABO}_3$ . Так, для отдельных соединений, например,  $\text{SrFeO}_3$  и  $\text{SrCoO}_3$ , в зависимости от базисного набора волновых функций, валентности и спинового состояния ПМ, величина параметра может меняться в пределах  $U \sim 3.0\text{--}7.5$  эВ [13, 19–21]. Очевидно, что в случае наличия нескольких  $3d$  элементов одновременно в В-подрешетке вопрос о выборе наиболее подходящих значений параметра U остается открытым [22]. Не менее важным эффектом является разная степень локализации  $t_{2g}$ - и  $e_g$ -состояний в перовскитах  $\text{ABO}_3$  [5, 23, 24]. Сильная В  $3d(e_g)$  – О  $2p$  гибридизация приводит к уширению полос  $e_g$  симметрии (делокализации), в то время как состояния  $t_{2g}$  симметрии образуют узкие (локализованные) зоны. Обычно данный эффект не учитывается в расчетах. Другой эффект, который влияет на формирование электронных свойств многокомпонентно легированного феррита – разупорядочение примесей. Применение традиционных подходов, основанных на использовании сверхъядечек, в данном случае приводит к методическим проблемам учета псевдоупорядочения допантов, особенно в случае наличия нескольких типов примесей. Альтернативным подходом к расчету электронного спектра неупорядоченных твердофазных систем является приближение когерентного потенциала (КП) [25]. В настоящей работе была использована современная версия метода когерентного потенциала [26], основанная на идеях теории динамического среднего поля [27], которая позволяет учитывать эффекты разупорядочения, вызванные примесью [28]. В рамках данной версии метода когерентного потенциала возможно проведение расчетов электронной структуры сильно коррелированных систем в приближении LSDA + U [29, 30] и с разной степенью локализации  $t_{2g}$  и  $e_g$  состояний на  $3d$ -оболочках атомов ПМ.

Исследование концентрационных зависимостей электронных свойств проведено для кубических стехиометрических твердых растворов  $\text{SrFe}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ ,  $\text{SrFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ ,  $\text{SrFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ,  $\text{SrFe}_{1-x-0.15}\text{Al}_x\text{Co}_{0.15}\text{O}_3$ ,  $\text{SrFe}_{1-y-z}\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_3$  в пределах области гомогенности,  $0 \leq x \leq 0.15$ ,  $0 \leq y \leq 0.125$  и  $0 \leq z \leq 0.125$ . Установлена взаимосвязь электронных свойств твердых растворов (положение примесных Mn и Co полос  $t_{2g}$  и  $e_g$  симметрии относительно уровня Ферми  $E_F$ , полная плотность состояний на уровне Ферми  $n(E_F)$ ,

степень локализации состояний на  $E_F$ , величина спинового магнитного момента, заселенность  $d$ -орбиталей, спиновое состояние атомов ПМ и др.) с экспериментальными электротранспортными и магнитными свойствами. Показано, что твердые растворы  $\text{SrFe}_{1-x-0.15}\text{Al}_x\text{Co}_{0.15}\text{O}_3$  с высокими значениями  $n(E_F)$  и вкладом локализованных состояний Co в  $n(E_F)$  представляют интерес для создания термоэлектрика, а составы  $\text{SrFe}_{1-y-z}\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_3$  с доминированием делокализованных состояний Co и Mn в  $n(E_F)$ , при  $y = z = 0.1\text{--}0.12$ , являются перспективным электродным материалом.

**Таблица 1.** Вычисленные потенциальные параметры  $\Delta V$  в примесных узлах железа (эВ)

| Параметр                 | Al <sub>Fe</sub> | Mn <sub>Fe</sub> | Co <sub>Fe</sub> |
|--------------------------|------------------|------------------|------------------|
| $\Delta V(s)^\uparrow$   | –8.8682          | 0.3396           | –0.5237          |
| $\Delta V(s)^\downarrow$ | –8.8682          | –0.3065          | –0.9042          |
| $\Delta V(p)^\uparrow$   | –15.4571         | 3.2053           | –1.3748          |
| $\Delta V(p)^\downarrow$ | –15.4571         | 3.0677           | –2.4481          |
| $\Delta V(d)^\uparrow$   | 41.3765          | 1.5972           | 0.8328           |
| $\Delta V(d)^\downarrow$ | 41.3765          | 1.0047           | –0.8308          |

В качестве исходных данных в расчетах методом когерентного потенциала использовали гамильтониан беспримесной системы  $H_0(k)$ , потенциальные параметры  $\Delta V(s)$ ,  $\Delta V(p)$  и  $\Delta V(d)$ , описывающие влияние одиночного “примесного” атома на состояния “собственного” атома, и параметры кулоновского взаимодействия  $U(t_{2g}\text{-Mn})$ ,  $U(t_{2g}\text{-Fe})$  и  $U(t_{2g}\text{-Co})$ . Самосогласованный гамильтониан  $H_0(k)$  был построен для расчетной ячейки  $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_6$  ( $z = 2$ ), полученной из кубической ячейки с экспериментальным параметром  $a_c = 3.864 \text{ \AA}$ , являющимся средним параметром для синтезированных фаз  $\text{SrFe}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ ,  $\text{SrFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$  и  $\text{SrFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ . При этом была использована процедура проектирования гамильтониана на l<sub>mto</sub>-орбиталях, установленного ранее в tb-l<sub>mto</sub>-asa расчетах [31] на соответствующие Ванье-орбитали [32]. Выбор размера ячейки обусловлен предположением о наличии антиферромагнитного упорядочения G-типа, т.е. антипараллельной ориентации спинов ближайших атомов железа [6]. Величины  $\Delta V(s)$ ,  $\Delta V(p)$  и  $\Delta V(d)$  в табл. 1 определяли, как разность центров  $s$ ,  $p$  и  $d$  зон примеси и наиболее удаленного от примеси атома железа, вычисленную из самосогласованного l<sub>mto</sub> гамильтониана сверхъядечки  $\text{Sr}_8\text{Fe}_7\text{VO}_{24}$  с использованием процедуры проектирования [32]. Для примеси Mn был принят АФМ дальний порядок G-типа, для примеси Co – ФМ, установленные в экспериментах [5, 7, 9]. В l<sub>mto</sub> расчетах

использовали валентные  $5s$ -,  $4p$ -,  $5d$ -орбитали Sr;  $3s$ -,  $3p$ -,  $3d$ -орбитали Al;  $4s$ -,  $4p$ -,  $3d$ -орбитали Mn, Fe и Co, и  $1s$ -орбитали пустых сфер в междоузельных позициях перовскита  $\text{SrFeO}_3$ . Радиусы маффин-тин сфер для Sr, Fe (Al, Mn, Co), O и двух типов пустых сфер E1 и E2 выбирали равными 3.26, 1.76, 2.36 и 0.77, 1.01 а.е., соответственно. Электронные корреляции на  $3d$ -оболочках атомов учитывались в приближении LSDA + U [18].

Выбранные параметры кулоновского взаимодействия  $U(t_{2g})$  для  $t_{2g}$  состояний Mn, Fe и Co составили 2.0, 3.2 и 1.2 эВ соответственно. Выбор значений  $U(t_{2g})$  основан на предварительных расчетах, позволивших достичь наилучшего совпадения вычисленных электронных спектров при использовании экспериментальных параметров кубической ячейки и магнитного порядка и экспериментальных рентгеновских спектров эмиссии/поглощения для кубических оксидов  $\text{SrBO}_3$ . Величина параметра  $U$  широких делокализованных полос  $e_g$  симметрии считалась равной нулю [24]. Значения параметров обменного взаимодействия  $J$ , полученные из предварительных LSDA расчетов стехиометрических перовскитов  $\text{SrMnO}_3$ ,  $\text{SrFeO}_3$  и  $\text{SrCoO}_3$  по методике [32], составили 0.72, 0.65 и 0.32 эВ соответственно.

**Стехиометрический феррит  $\text{SrFeO}_3$  и твердый раствор  $\text{SrFe}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ .** Вычисленный электронный спектр стехиометрического АФМ феррита стронция  $\text{SrFeO}_3$ , (рис. 1а, для одной проекции спина) включает широкую полосу гибридных O  $2p$  – Fe  $3d$ -состояний, частично заполненную полосу антисвязывающих Fe  $e_g^\uparrow$  (черная область) и O  $2p$  состояний и пустые полосы антисвязывающих Fe  $t_{2g}^\downarrow$ - и Fe  $e_g^\downarrow$ -состояний (синяя область). Два основных максимума около  $-6.0$  и  $-2.5$  эВ, на размытой гауссианом полной плотности состояний (рис. 1а, красная линия) совмещаются с максимумами рентгеновского спектра фотоэмиссии  $\text{SrFeO}_3$  [33, 34]. Энергетический интервал 1.9 эВ между пиками  $t_{2g}^\downarrow$  и  $e_g^\downarrow$ -симметрии в зоне проводимости, практически совпадает с экспериментальным значением 2.0 эВ [33, 34]. Небольшая плотность состояний на уровне Ферми позволяет объяснить наблюдаемый в эксперименте металлический тип проводимости в  $\text{SrFeO}_3$  [4]. Вычисленная величина магнитного момента,  $3.25 \mu_B$ , на ионах железа согласуется с экспериментальными значениями  $3.1 \mu_B$  [35] и  $3.3 \mu_B$  [4]. Полная заселенность Fe  $3d$  орбиталей ( $d^\uparrow = 4.21$ ,  $d^\downarrow = 0.96$ ) соответствует высокоспиновому состоянию. Заметно меньшая величина магнитного момента по сравнению со значением  $\mu = 4 \mu_B$  в ионной конфигурации  $d^4$  указывает на сильную гибридизацию O  $2p$  и Fe  $3d$ -состояний.

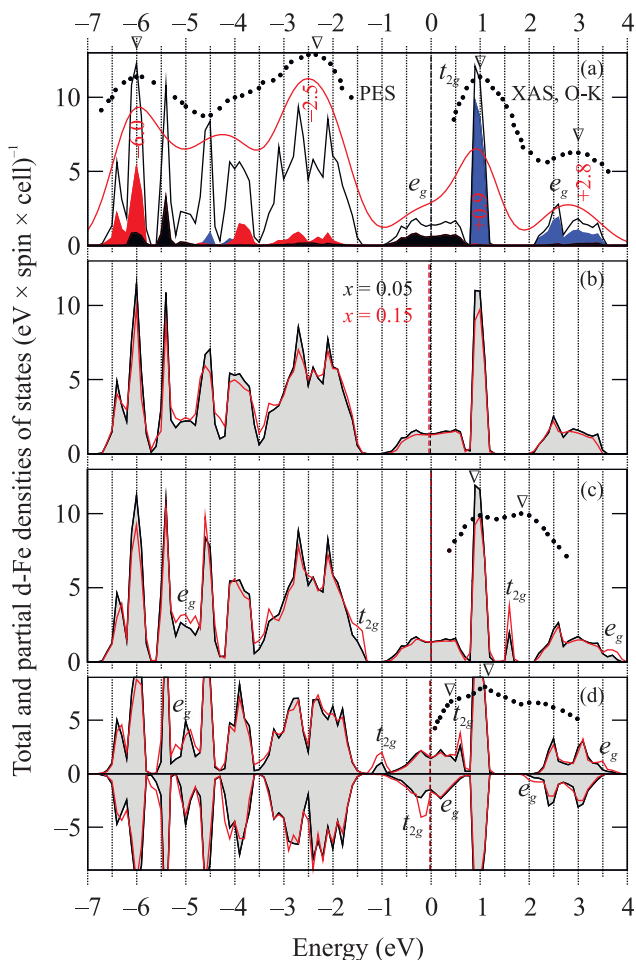


Рис. 1. (Цветной онлайн) Вычисленные полные (черная и красная линии) и парциальные Fe  $3d$  плотности состояний АФМ  $\text{SrFeO}_3$  (а),  $\text{SrFe}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$  (б),  $\text{SrFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$  (с) и ФМ  $\text{SrFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  (д) твердых растворов при  $x = 0.05$  и  $0.15$ . Экспериментальные рентгеновские спектры эмиссии (PES) и поглощения (XAS) для  $\text{SrFeO}_3$  [33, 34],  $\text{SrFe}_{0.80}\text{Mn}_{0.20}\text{O}_3$  [33] и  $\text{SrFe}_{0.80}\text{Co}_{0.20}\text{O}_{3-x}$  [36] показаны точками, максимумы отмечены стрелками. Уровень Ферми показан вертикальными штриховыми линиями

Следствием этого является частичный перенос электронной плотности с кислородных лигандов на ионы железа. Таким образом, высокоспиновое состояние ионов железа в  $\text{SrFeO}_3$  представляет суперпозицию конфигураций  $d^4 + d^5L$ , где  $L$ -дырка на  $p$ -оболочке кислорода, в соответствии с экспериментальными данными [13].

При легировании подрешетки железа алюминием уменьшается ширина и интенсивность основных максимумов в электронном спектре АФМ  $\text{SrFe}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$  (рис. 1б). При увеличении концентрации алюминия  $x$  в  $\text{SrFe}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$  наблюдается некоторое уменьшение

плотности состояний  $n(E_F)$  и смещение  $E_F$  примерно на 0.1 эВ вниз по шкале энергий, что определяется уменьшением числа валентных электронов Al и вклада  $s$ -,  $p$ -,  $d$ -состояний Al в  $n(E_F)$  по сравнению с их аналогами для Fe. Понижение величины  $n(E_F)$  (рис. 2) согласуется с экспериментально на-

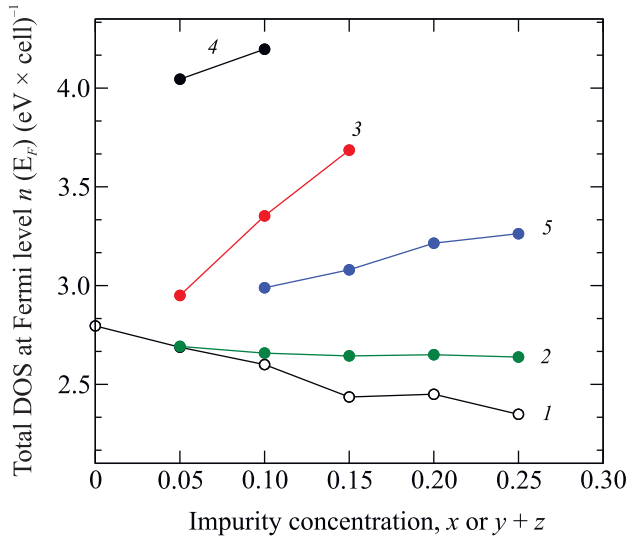


Рис. 2. (Цветной онлайн) Зависимости вычисленной полной плотности состояний на уровне Ферми,  $n(E_F)$ , от концентрации примесей,  $0.05 \leq x \leq 0.25$ ,  $0.10 \leq y + z \leq 0.25$ , в твердых растворах  $\text{SrFe}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$  (1),  $\text{SrFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$  (2),  $\text{SrFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  (3),  $\text{Fe}_{1-x-0.15}\text{Al}_x\text{Co}_{0.15}\text{O}_3$  (4),  $\text{SrFe}_{1-y-z}\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_3$  (5)

блюдаемым уменьшением электронной проводимости в  $\text{SrFe}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$  с ростом  $x$  [12]. Кроме того, смещение уровня Ферми в низкоэнергетическую область электронного спектра при увеличении  $x$  сопровождается частичным опустошением антисвязывающих Fe  $e_g^\uparrow$ -состояний и приводит, соответственно, к повышению прочности связи Fe-O. Данный эффект позволяет объяснить ранее обнаруженное увеличение термодинамической стабильности феррита стронция при легировании алюминием [12]. С ростом концентрации Al в интервале  $x = 0.05$ – $0.25$  расчетное значение локального магнитного момента на эффективных атомах железа  $\text{Fe}^{\text{eff}} = \text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x$  понижается от 3.24 до  $3.19 \mu_B$ , рис. 3. Полная заселенность  $\text{Fe}^{\text{eff}}$ -орбиталей уменьшается от  $5.15e$  до  $4.98e$ . В целом, можно видеть, что “легкое” легирование алюминием ( $x = 0.05$ ) представляется вполне полезным, поскольку, с одной стороны, лишь незначительно влияет на параметры электронного транспорта, а с другой – существенно повышает устойчивость феррита в восстановительных условиях.

**Твердые растворы  $\text{SrFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$  и**

**$\text{SrFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ .** На рисунке 1с приведены рассчитанные полные плотности состояний АФМ твердого раствора  $\text{SrFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$  в зависимости от содержания марганца. С ростом  $x$  в  $\text{SrFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$  наблюдается формирование, рост и небольшое уширение двух пиков плотности состояний около  $-1.4$  эВ и  $+1.6$  эВ. Пик в окрестности  $-1.4$  эВ, состоящий из антисвязывающих Mn  $t_{2g}^\uparrow$ -состояний, полностью перекрывается с валентной полосой в соответствии с экспериментом [33, 34]. Второй пик около  $+1.6$  эВ образован антисвязывающими Mn  $t_{2g}^\downarrow$ -состояниями. Величина энергетической щели  $\sim 0.7$  эВ, разделяющая Mn  $t_{2g}^\downarrow$  примесные состояния от Fe  $t_{2g}^\downarrow$  полосы проводимости, близка к экспериментальному значению  $\sim 1$  эВ [33], рис. 1с. Вблизи энергий  $-4.9$  эВ,  $+1.14$  эВ и  $+3.75$  эВ формируются более широкие полосы Mn  $e_g$ -состояний, гибридные с  $2p$ -состояниями O. Вычисленный электронный спектр  $\text{SrFe}_{0.85}\text{Mn}_{0.15}\text{O}_3$  хорошо совмещается с рентгеновскими спектрами поглощения и эмиссии  $\text{SrFe}_{0.80}\text{Mn}_{0.20}\text{O}_3$  [33, 34]. При увеличении концентрации Mn установлено слабое уменьшение  $n(E_F)$  (рис. 2), что согласуется с малым вкладом Mn  $e_g$  состояний в  $n(E_F)$ . Величина спинового магнитного момента  $2.79 \mu_B$  на атомах марганца остается практически неизменной и близкой к значению  $2.8 \mu_B$  в нелегированном  $\text{SrMnO}_3$ , рис. 3. Таким образом,

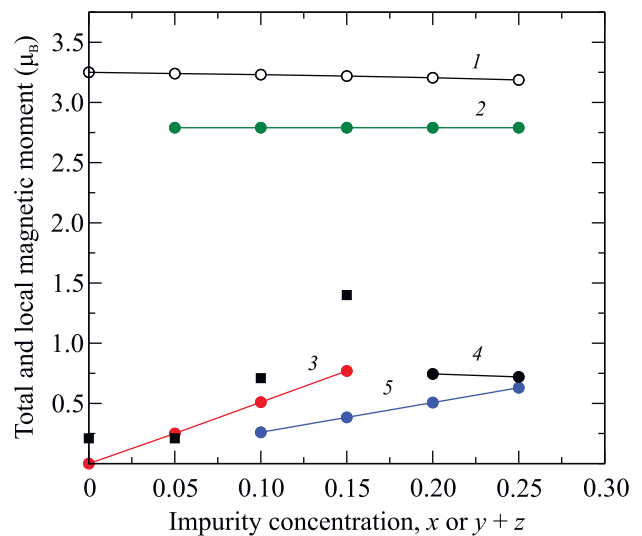


Рис. 3. (Цветной онлайн) Концентрационные ( $x, y + z$ ) зависимости вычисленного локального/полного спинового магнитного момента ( $\mu$ ) в твердых растворах  $\text{SrFe}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$  (1),  $\text{SrFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$  (2),  $\text{SrFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  (3),  $\text{SrFe}_{1-x-0.15}\text{Al}_x\text{Co}_{0.15}\text{O}_3$  (4),  $\text{SrFe}_{1-y-z}\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_3$  (5) при  $0.05 \leq x \leq 0.25$ ,  $0.10 \leq y + z \leq 0.25$ . Приводятся также экспериментальные значения магнитного момента в  $\text{SrFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  (черные квадраты) [11]

вследствие незначительных изменений плотности  $n(E_F)$  и локализации состояний на  $E_F$ , примесь Mn в исследованном диапазоне концентраций практически не должна влиять на уровень электронной проводимости в  $\text{SrFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ .

В отличие от марганца, замещение железа кобальтом приводит к существенным изменениям прифермиевской области электронного спектра ферромагнитного (ФМ) твердого раствора  $\text{SrFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ . Полные плотности состояний в расчете на спин для составов  $x = 0.05$  и  $0.15$  представлены на рис. 1d. С ростом концентрации кобальта в  $\text{SrFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  наблюдается формирование, рост и небольшое уширение узких примесных  $\text{Co}(1) t_{2g}$  и  $\text{Co}(2) t_{2g}$  пиков около энергий  $-1.0$ ,  $-0.15$  и  $+0.6$  эВ. Пустой пик антисвязывающих  $\text{Co}(2) t_{2g}^\uparrow$ -состояний вблизи энергии  $0.6$  эВ частично перекрывается с  $\text{Fe}(2) t_{2g}^\uparrow$  зоной проводимости в хорошем соответствии с рентгеновским спектром поглощения твердого раствора  $\text{SrFe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-x}$  [36], рис. 1d. Главная особенность электронных спектров твердых растворов  $\text{SrFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  заключается в формировании  $t_{2g}^\downarrow$ -пика частично заполненных антисвязывающих состояний  $\text{Co}(1)$  под уровнем Ферми около энергии  $-0.15$  эВ. Одновременно, в окрестности уровня Ферми формируются широкие полосы гибридных  $\text{Co}(1) e_g - \text{O } 2p$  и  $\text{Co}(2) e_g - \text{O } 2p$ -состояний. Также следует заметить, что вклад локализованных  $\text{Co } t_{2g}$ -состояний в плотность  $n(E_F)$  более чем в 2 раза превышает вклад делокализованных  $\text{Co } e_g$ -состояний и имеет тенденцию к увеличению с ростом содержания кобальта. Сосуществование на уровне Ферми электронных состояний, значительно отличающихся характером локализации, может приводить к анизотропии свойств [5] и наблюдаемым в эксперименте аномалиям электронной проводимости, термоэдс и др. [9, 10, 12]. Максимальная величина плотности состояний  $n(E_F)$  в  $\text{SrFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  наблюдается в составе  $x = 0.15$ , рис. 2, вблизи перехода АФМ состояния в ФМ [9]. Расчетные значения магнитного момента на атомах  $\text{Co}(1)$  и  $\text{Co}(2)$  в  $\text{SrFe}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{O}_3$  составляют  $-0.15$  и  $+3.74 \mu_B$ , что соответствует низкоспиновому состоянию ионов  $\text{Co}^{3+}$  ( $d^6$ ) и высокоспиновому состоянию ионов  $\text{Co}^{4+}$  ( $d^6L$ ). Полученные в результате расчета значения магнитного момента согласуются с наблюдаемой в эксперименте тенденцией к росту с увеличением содержания кобальта [11], рис. 3.

Наличие частично заполненного примесного пика с максимумом несколько ниже уровня Ферми на фоне делокализованных состояний благоприятствует сочетанию высокой термоэдс и проводимости [37].

Добавка акцепторной примеси алюминия позволяет производить тонкую подстройку положения уровня Ферми в пределах примесного пика. Действительно, данные на рис. 2 показывают, что солегирование алюминием сопровождается резким увеличением плотности состояний  $n(E_F)$  в результате смещения  $E_F$  в область низких энергий. При этом, плотность делокализованных  $\text{Co } e_g$ -состояний остается практически неизменной. Иными словами, полученные данные показывают, что феррит  $\text{SrFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ , модифицированный небольшими добавками алюминия, является перспективным термоэлектрическим материалом.

### Твердые растворы $\text{SrFe}_{1-y-z}\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_3$ .

При легировании феррита стронция одновременно атомами Mn и Co в электронном спектре кубических ферромагнитных твердых растворов  $\text{SrFe}_{0.90}\text{Mn}_{0.05}\text{Co}_{0.05}\text{O}_3$  и  $\text{SrFe}_{0.75}\text{Mn}_{0.125}\text{Co}_{0.125}\text{O}_3$  наблюдается формирование дополнительных состояний Mn и Co, рис. 4. В первом приближении электронный спектр твердых растворов  $\text{SrFe}_{1-y-z}\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_3$  можно рассматривать как суперпозицию спектров  $\text{SrFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$  и  $\text{SrFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ . Положение примесных  $\text{Mn } t_{2g}$ ,  $\text{Co } t_{2g}$  и  $\text{Co } e_g$  полос относительно уровня Ферми практически не изменяется. По сравнению со спектром  $\text{SrFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$  основное изменение в спектре  $\text{SrFe}_{1-y-z}\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_3$  связано с уширением Mn  $e_g$  полосы, рис. 4с. Это приводит к увеличению вклада делокализованных Mn  $e_g$ -состояний в  $n(E_F)$ . Небольшое смещение уровня Ферми в область высоких энергий в  $\text{SrFe}_{1-y-z}\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_3$  в сравнении с его положением в  $\text{SrFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  приводит к уменьшению вклада локализованных состояний Co в  $n(E_F)$  и выравниванию вкладов локализованных и делокализованных состояний Co. В целом, с ростом концентрации Co и Mn в твердых растворах наблюдается тенденция роста  $n(E_F)$ , рис. 2. Следовательно, можно ожидать, что умеренное солегирование кобальтом и марганцем подрешетки железа должно способствовать повышению концентрации и подвижности электронных носителей в  $\text{SrFe}_{1-y-z}\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_3$ .

**Заключение.** Впервые с использованием метода когерентного потенциала при учете разных величин кулоновских взаимодействий на  $t_{2g}$ -оболочках Mn, Fe и Co определены особенности электронных спектров и рассчитаны значения спиновых магнитных моментов в твердых растворах  $\text{SrFe}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ ,  $\text{SrFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ ,  $\text{SrFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ,  $\text{SrFe}_{1-x-0.15}\text{Al}_x\text{Co}_{0.15}\text{O}_3$ ,  $\text{SrFe}_{1-y-z}\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_3$  при  $0.05 \leq x \leq 0.15$ ,  $0.05 \leq y \leq 0.125$  и  $0.05 \leq z \leq 0.125$ .

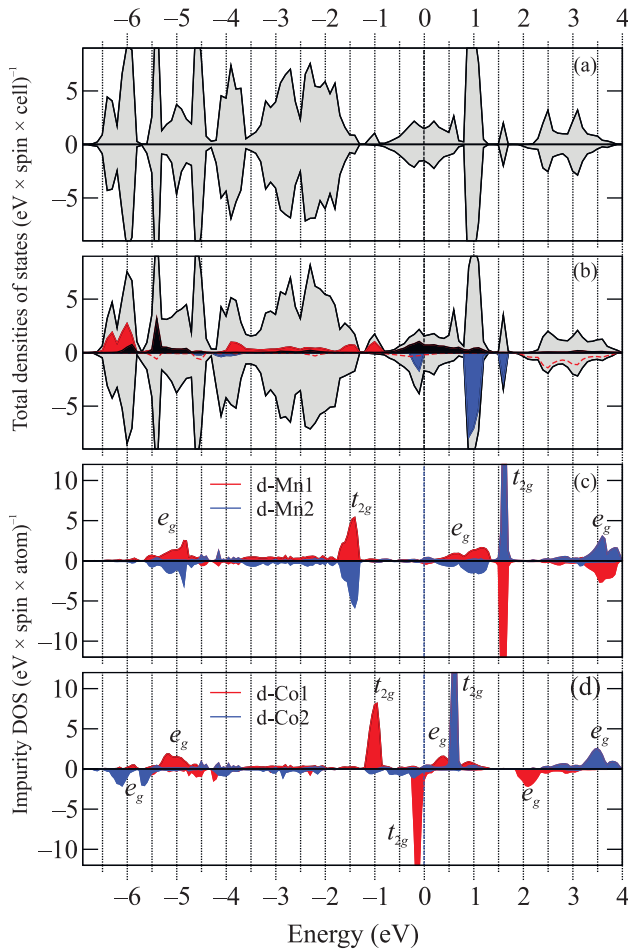


Рис. 4. (Цветной онлайн) Вычисленные полные (черная линия) плотности состояний (DOS) ФМ твердых растворов  $\text{SrFe}_{0.90}\text{Mn}_{0.05}\text{Co}_{0.05}\text{O}_3$  (a) и  $\text{SrFe}_{0.75}\text{Mn}_{0.125}\text{Co}_{0.125}\text{O}_3$  (b). Парциальные Fe 3d (b) и примесные Mn 3d (c) и Co 3d (d) DOS приводятся для состава при  $y = z = 0.125$ . Черным и красным цветом представлены состояния атома Fe  $t_{2g}^{\uparrow}$  и  $e_g^{\uparrow}$  симметрии, а синим цветом и красной пунктирной линией приводятся состояния атома Fe  $t_{2g}^{\downarrow}$  и  $e_g^{\downarrow}$  симметрии (b). Уровень Ферми показан вертикальными штриховыми линиями

Для всех исследованных соединений характерно наличие конечной плотности состояний на уровне Ферми в согласии с экспериментом. Наиболее сильное влияние на электронные и магнитные свойства оказывает примесь кобальта, приводящая к возникновению узкого частично заполненного пика Co  $t_{2g}$ -состояний непосредственно под  $E_F$  на фоне выходящей на уровень Ферми полосы Co  $e_g$  состояний. В твердых растворах  $\text{SrFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  вклад локализованных Co  $t_{2g}$ -состояний в  $n(E_F)$  доминирует над вкладом делокализованных Co  $e_g$ -состояний. При увеличении концентрации Co в  $\text{SrFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$

наблюдается повышение  $n(E_F)$  и  $\mu^{\text{tot}}$  в соответствии с имеющимися экспериментальными данными [10, 11]. Увеличение доли локализованных состояний в  $n(E_F)$  с ростом  $x$  способствует понижению подвижности электронных носителей. При этом, добавка акцепторной примеси алюминия в  $\text{SrFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  еще более увеличивает величину  $n(E_F)$  и степень локализации состояний на  $E_F$ . Таким образом, солегирование феррита стронция кобальтом и алюминием позволяет эффективно влиять как на концентрацию электронных носителей, так и степень их локализации. Сочетание данных особенностей позволяет рассматривать  $\text{SrFe}_{1-x-0.15}\text{Al}_x\text{Co}_{0.15}\text{O}_3$  в качестве перспективного термоэлектрического материала. Иная ситуация наблюдается в твердых растворах  $\text{SrFe}_{1-y-z}\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_3$ , где на уровне Ферми образуется полоса Mn  $e_g$  состояний, благоприятствующая увеличению доли делокализованных состояний в  $n(E_F)$  и повышению подвижности электронных дырок. Максимальный вклад делокализованных состояний и относительно высокое значение плотности  $n(E_F)$  позволяют идентифицировать твердые растворы  $\text{SrFe}_{1-y-z}\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_3$ , где  $0.10 \leq y \leq 0.125$  и  $0.10 \leq z \leq 0.125$  в качестве перспективных электродных материалов.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда в рамках проекта # 22-19-00129. Разработка методики расчетов выполнена в рамках государственного задания МИНОБРНАУКИ России (# AAAA-A19-119031890028-0 (ВМЗ) и # 122021000039-4 (МАК).

1. R. J. D. Tilley, *Perovskites. Structure-property relationships*, John Wiley & Sons, Chichester (2016), p. 327.
2. J. B. Goodenough, *Localized to itinerant electronic Transition in perovskite oxides*, Springer-Verlag, Berlin, N.Y. (2001), p. 239.
3. Т. А. Шайхулов, А. Р. Сафин, К. Л. Станкевич, А. В. Матасов, М. П. Темиряева, Д. А. Винник, В. Е. Живулин, С. А. Никитов, Письма в ЖЭТФ **117**, 620 (2023).
4. A. Lebon, P. Adler, C. Bernhard, A. V. Boris, A. V. Pimenov, A. Maljuk, C. T. Lin, C. Ulrich, and B. Keimer, Phys. Rev. Lett. **92**, 037202 (2004).
5. Y. Long, Y. Kaneko, Sh. Ishiwata, Y. Taguchi, and Y. Tokura, J. Phys.: Cond. Mat. **23**, 245601 (2013).
6. N. Hayashi, T. Yamamoto, A. Kitada, A. Matsuo, K. Kindo, J. Hester, H. Kageyama, and M. Takano, J. Phys. Soc. Jpn. **82**, 113702 (2013).
7. S. Kamba, V. Goian, V. Skoromets, J. Hejtmanek, V. Bovtun, M. Kempa, F. Borodavka, P. Vanek,

- A. A. Belik, J. H. Lee, O. Pecherova, and K. M. Rabe, *Phys. Rev. B* **89**, 064308 (2014).
8. S. Balamurugan, K. Yamaura, A. B. Karki, D. P. Young, M. Arai, and E. Takayama-Muromachi, *Phys. Rev. B* **74**, 172406 (2006).
9. Y. W. Long, Y. Kaneko, S. Ishiwata, Y. Tokunaga, T. Matsuda, H. Wadati, Y. Tanaka, S. Shin, Y. Tokura, and Y. Taguchi, *Phys. Rev. B* **86**, 064436 (2012).
10. A. Maignan, Ch. Martin, N. Nguyen, and B. Raveau, *Solid State Sci.* **3**, 57 (2001).
11. T. Takeda, T. Watanabe, Sh. Komura, and H. Fujii, *J. Phys. Soc. Jpn.* **56**, 731 (1987).
12. M. V. Patrakeev, V. V. Kharton, Yu. A. Bakhteeva, A. L. Shaula, I. A. Leonidov, V. L. Kozhevnikov, E. N. Naumovich, A. A. Yaremchenko, and F. M. B. Marques, *Solid State Sci.* **8**, 476 (2006).
13. M. Abbate, G. Zampieri, J. Okamoto, A. Fujimori, S. Kawasaki, and M. Takano, *Phys. Rev. B* **65**, 165120 (2002).
14. W. Kohn, *Rev. Mod. Phys.* **71**, 1253 (1999).
15. L. Hedin and B. I. Lundqvist, *J. Phys. Chem.* **4**, 2064 (1971).
16. D. D. Sarma, N. Shanthi, S. R. Barman, N. Hamada, H. Sawada, and K. Terakura, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 1126 (1995).
17. Zh. Yang, Zh. Huang, L. Ye, and X. Xie, *Phys. Rev. B* **60**, 15674 (1999).
18. V. I. Anisimov, I. V. Solovyev, M. A. Korotin, M. T. Czyzik, and G. A. Sawatzky, *Phys. Rev. B* **48**, 16929 (1993).
19. Zh. Li, R. Laskowski, T. Iitaka, and T. Tohyama, *Phys. Rev. B* **85**, 134419 (2012).
20. M. Hoffmann, V. S. Borisov, S. Ostanin, I. Mertig, W. Hergert, and A. Ernst, *Phys. Rev. B* **92**, 094427 (2015).
21. S. Chowdhury, A. Jana, A. K. Mandal, R. J. Choudhary, and D. M. Phase, *ACS Appl. Electron. Mater.* **3**, 3060 (2021).
22. H. Wu, W. Tan, Ch. Xiao, D. Huang, K. Deng, and Y. Qian, *Solid State Commun.* **151**, 1616 (2011).
23. I. Solovyev, N. Hamada, and K. Terakura, *Phys. Rev. B* **53**, 7158 (1996).
24. V. M. Zainullina, M. A. Korotin, and V. L. Kozhevnikov, *Prog. Solid State Chem.* **60**, 100284 (2020).
25. P. Soven, *Phys. Rev.* **156**, 809 (1967).
26. М. А. Коротин, Н. А. Скориков, В. М. Зайнуллина, Э. З. Курмаев, А. В. Лукоянов, В. И. Анисимов, *Письма в ЖЭТФ* **94**, 884 (2011).
27. W. Metzner and D. Vollhardt, *Phys. Rev. Lett.* **62**, 324 (1989).
28. В. М. Зайнуллина, М. А. Коротин, *Письма в ЖЭТФ* **116**, 103 (2022).
29. М. А. Коротин, Н. А. Скориков, С. Л. Скорняков, А. О. Шориков, В. И. Анисимов, *Письма в ЖЭТФ* **100**, 929 (2014).
30. М. А. Korotin, N. A. Skorikov, and A. O. Anokhin, *Phys. B* **526**, 14 (2017).
31. O. K. Andersen and O. Jepsen, *Phys. Rev. Lett.* **53**, 2571 (1984).
32. V. I. Anisimov, D. E. Kondakov, A. V. Kozhevnikov, I. A. Nekrasov, Z. V. Pchelkina, J. W. Allen, S.-K. Mo, H.-D. Kim, P. Metcalf, S. Suga, A. Sekiyama, G. Keller, I. Leonov, X. Ren, and D. Vollhardt, *Phys. Rev. B* **71**, 12511 (2005).
33. J.-S. Kang, H. J. Lee, G. Kim, D. H. Kim, B. Dabrowski, S. Kolesnik, H. Lee, J.-Y. Kim, and B. I. Min, *Phys. Rev. B* **78**, 054434 (2008).
34. D. H. Kim, H. J. Lee, B. Dabrowski, S. Kolesnik, J. Lee, B. Kim, B. I. Min, and J.-S. Kang, *Phys. Rev. B* **81**, 073101 (2010).
35. T. Takeda, S. Komura, and N. Watanabe, in *Ferrites*, ed. by H. Watanabe, S. Iida, and M. Sugimoto, Center for Academic Publ., Tokyo (1981), p. 385.
36. J. Lee, E. Ahn, Yu-S. Seo, Y. Kim, T.-Y. Jeon, J. Cho, I. Lee, and H. Jeon, *Phys. Rev. Appl.* **10**, 054035 (2018).
37. А. В. Дмитриев, И. П. Звягин, *УФН* **180**, 821 (2010).