

Отчет Афимченко Н.А. о проделанной работе на ИВЦ НГУ.

- **Тема работы:** Электронные состояния кислорода в перовските $\text{SrFeO}(3-x)$.
- **Состав коллектива** (на момент выполнения работы): Афимченко Никита Александрович, ИХТТМ СО РАН, лаб. № 12, группа теоретической и вычислительной химии, м.н.с., почта: n.afimchenko@solid.nsc.ru, исполняющее лицо, расчеты и обработка данных. Ранее имел доступ к ИВЦ. Аспирант, очная форма, ИХТТМ СО РАН, работа проводится в рамках написания диссертации. Научный руководитель: Зильберберг Игорь Леонидович. Окончание обучения: 31 августа 2027 г.
Зильберберг Игорь Леонидович, ИХТТМ СО РАН, лаб. № 12, группа теоретической и вычислительной химии, г.н.с., д.х.н., почта: zilberberg@solid.nsc.ru, руководитель.
- **Финансовая поддержка:** работа поддержана грантом РНФ № 25-23-00735, название проекта: Ключевые факторы кислородной проводимости в перовскитах $(\text{Sr}, \text{La}, \text{Ba})(\text{Fe}, \text{Co})\text{O}_{3-d}$: теоретические модели, руководитель: Зильберберг Игорь Леонидович, сроки: 2025-2026.
- **Научное содержание работы:**
 1. **Постановка задачи:** Расчет электронных состояний кислорода в перовските $\text{SrFeO}(3-x)$ в рамках ТФП, пакет VASP, в базисе плоских волн PAW. Электронные состояния будут охарактеризованы с помощью дескрипторов: плотности состояний (DOS), величине магнетизации и распределению спиновой плотности. Ожидается получение активного кислородного состояния с пониженной электронной плотностью (радикалоподобное состояние типа O^-). Изучение возможности его формирования в структуре перовскита, его стабильности, подвижности и активности.
 2. **Современное состояние проблемы** (на момент начала работы): Существование двух форм кислорода в перовскитах неоднократно упоминается в литературе. Два термостабильных состояния кислорода наблюдаются на спектрах РФЭС (XPS $\text{O}1s$), где пику с энергией -529 эВ сопоставляют регулярный решеточный кислород, а пику с энергией -531 эВ «особый» кислород (с пониженной электронной плотностью, или как его еще называют в литературе «слабосвязанный»).¹⁻⁴ Проблему определения состояний кислорода также усложняют кислородная нестехиометрия перовскитов, неоднозначность зарядового состояния входящих в состав d-металлов (например, железа Fe), а также наличие различных фаз перовскита (кубический, тетрагональный, орторомбический, фазы Раделсдена-Поппера, фаза браунмиллерита), поверхностные явления, сегрегация

металлов и другие более «специфичные» дефекты решетки (межзеренные границы, двойникование, межузельные атомы, расщепленные межузельные позиции (split interstitial)).⁵⁻⁷ Неоднозначно и трактование спектров мессбауэра⁸⁻¹³, по которым выделяют довольно широкий ряд состояний железа (Fe^{+2} , Fe^{+3} , $\text{Fe}^{+3.5}$, Fe^{+4} , Fe^{+5}), включающий и весьма необычные состояния для железа. Более однозначная информация о состояниях железа, могла бы стать подспорьем для определения состояний кислорода. На спектрах РФЭС $\text{O}1s$ также необычно соотношение интенсивностей двух пиков решеточного (-529 эВ) и «особого» (-531 эВ) кислорода. В некоторых работах это соотношение достигает значения 1:1, что говорит о большой концентрации кислорода -531 эВ. Неоднозначна и глубина наблюдения метода РФЭС, обычно указывается ~ 10 нм и классифицируется как поверхностный метод. Однако, в расчетных работах масштабы поверхности составляют ~ 3 Å. Таким образом поверхностные результаты РФЭС должны трактоваться как объемные расчеты структур. Также в некоторых работах (расчетных и экспериментальных) отмечается возможность существования пероксидных форм кислорода, заведомо обладающих пониженным электронным зарядом (O_2^{2-}), что может относиться к кислороду -531 эВ.^{14,15}

3. **Подробное описание работы, включая используемые алгоритмы:** в вычислительном пакете VASP, были смоделированы суперячейки перовскита феррита стронция SrFeO_{3-d} (с кубической структурой) содержащих различные дефекты (кислородные вакансии, пероксидные группы, вакансии стронция, центры замещения Sr и Fe). Для данных структур были построены диаграммы плотности состояний (DOS) и для некоторых зонную структуру (BS). Образование пероксогруппы было проведено при ассоциации двух решеточных кислорода в различных ячейках, энергетические параметры ассоциации были определены. Также были предприняты попытки для формирования локализованных электронных состояний (наподобие поляронных центров O^-), исходя из варьирования числа электронов в системе, искажений кристаллической решетки, варьирования величины магнетизации.
4. **Полученные результаты:** Кислородная нестехиометрия в феррите стронция возникает из-за специфики состава перовскита: железо номинально имеет состояние Fe^{4+} . Это состояние можно рассматривать как железо, содержащее электронную дырку (относительно более ожидаемого состояния Fe^{3+}). Электронная дырка оказывается делокализованной в зоне проводимости (т.к. феррит стронция является проводником и содержит электронные состояния на уровне Ферми). Состояния железа и кислорода

оказываются сильно смешанными вблизи уровня Ферми, что говорит о высокой степени М-О ковалентности. Таким образом, электронная дырка распределена как по центрам железа, так и по центрам кислорода, что приводит к частичному формированию О⁻ центров. Кислородные центры с пониженной электронной плотностью склонны к ассоциации с образованием пероксогруппы О₂²⁻. Наши расчеты показывают, что длина связи О-О составляет 1.47 Å, значение магнетизации на кислородах близко к нулю, подтверждая именно зарядовое состояние 2- для этой группы. Энергия образования пероксогруппы зависит от их концентрации в ячейке и от электронной плотности на уровне Ферми. Так в суперячейке 2x2x2 энергия образования равна 1.16 эВ (из-за малого размера ячейки и значительного самодействия), в ячейке 3x3x3 энергия образования уже равна 0,70 эВ. При этом возникновение пероксогруппы приводит к заполнению состояний на уровне ферми (по формальному уравнению $2\text{O}^{2-} \rightarrow \text{O}_2^{2-} + 2e^-$). Концентрирование пероксогрупп постепенно приводит перовскит к состоянию диэлектрика. При этом на плотности состояний при возникновении пероксогруппы появляются низколежащие электронные О-2s состояния (примерно на 5 эВ). С увеличением числа пероксогрупп в ячейке плотность низколежащих кислородных состояний также увеличивается, при этом уровень Ферми смещается к верху зоны проводимости. Появление пероксогруппы также предоставляет новый маршрут движения кислорода – через разрыв и образование пероксогруппы, передачу кислорода «из рук в руки». Такой механизм движения кислорода является альтернативным традиционному вакансионному маршруту. Подробнее результаты описаны в нижеупомянутой статье (doi.org/10.1016/j.ssi.2026.117153) и второй статье, проходящей стадию рецензирования.

- **Эффект от использования кластера в достижении целей работы:** вычислительные ресурсы ИВЦ НГУ были применены для квантово-химических расчетов. С помощью вычислительного кластера были проведены оптимизации геометрий исследуемых систем. Рассчитаны пути формирования пероксогрупп и миграции кислорода. Рассчитаны электронные плотности и величины магнетизации. Полученные результаты представляют основу анализа и моделей, являются инструментом проверки предполагаемых механизмов.
- **Перечень публикаций, содержащих результаты работы (если есть):**
 Unraveling the “O-” electron state in perovskites on the example of SrFeO₃ by means of plane-wave DFT. Afimchenko N.A., Shubin A.A., Zilberberg I.L., Nemudry A.P., Solid State Ionics (doi.org/10.1016/j.ssi.2026.117153).

Oxygen transport in ABO₃ perovskite on the example of strontium ferrite: DFT simulated peroxy group migration versus vacancy mechanism. Afimchenko N.A., Zilberberg I.L, Solid State Ionics (на рецензии).

- (1) Isupova, L. A.; Gerasimov, E. Y.; Prosvirin, I. P. $\text{LaMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x = 0 - 1$) Perovskites in Methane and Carbon Monoxide Oxidation Reactions. **2021**, 62 (1), 146–154. <https://doi.org/10.1134/S0023158421010043>.
- (2) Isupova, L.; Rogov, V.; Gerasimov, E.; Prosvirin, I. Catalytic Activities in the Reactions Involving Oxygen. **2022**, 3, 1–14.
- (3) Bocquet, A. E.; Fujimori, A.; Mizokawa, T.; Saitoh, T.; Namatame, H.; Suga, S.; Kimizuka, N.; Takeda, Y.; Takano, M. Electronic Structure of $\text{SrFe}^{4+}\text{O}_3$ and Related Fe Perovskite Oxides. **1992**, 45 (4), 1561–1570.
- (4) Kapishnikov, A. V.; Prosvirin, I. P.; Nikolaeva, O. A.; Isupova, L. A.; Tsybulya, S. V.; Branch, S. In the Media with Different Partial Pressures of Oxygen. **2021**, 62 (5), 762–770. <https://doi.org/10.1134/S0022476621050127>.
- (5) Koo, B.; Kim, K.; Kim, J. K.; Kwon, H.; Han, J. W. Sr Segregation in Perovskite Oxides : Why It Happens and How It Exists. *Joule* **2018**, 2 (8), 1476–1499. <https://doi.org/10.1016/j.joule.2018.07.016>.
- (6) Park, J.; Nicholas, J. D.; Qi, Y. Surface Science Surface Gibbs Free Energy Analyses of Sr Segregation in Lanthanum Strontium Iron Oxide. **2023**, 732 (February).
- (7) Pols, M.; Hilpert, T.; Filot, I. A. W.; Duin, A. C. T. Van; Tao, S. What Happens at Surfaces and Grain Boundaries of Halide Perovskites : Insights from Reactive Molecular Dynamics Simulations. **2022**. <https://doi.org/10.1021/acsami.2c09239>.
- (8) Abe, T. STFe M O S S B A U E R STUDY OF SrFeO_3 U N D E R ULTRA-HIGH P R E S S U R E. **1991**, 67, 529–532.
- (9) Barkalov, O. I.; Zaitsev, S. V.; Sedykh, V. D. " Ssbauer Spectroscopy M O. **2022**, 354 (July).
- (10) Sedykh, V.; Rybchenko, O. G.; Suvorov, E. V.; Kulakov, V. Oxygen Vacancies and Valence States of Iron in $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ Compounds. **2020**, No. October. <https://doi.org/10.1134/S1063783420100297>.
- (11) Shido, K.; Yoshino, T.; Hatano, S.; Matsuo, M. Miscibility Gap by Oxygen Content in $\text{SrFeO}_{3-\Delta}$: Examination Using X-Ray Diffraction and Mössbauer Spectroscopy. **2024**, 2–11.
- (12) Communications, S. S.; Britain, G.; Srfeo, T. HIGH T E M P E R A T U R E M O S S B A U E R S P E C T R O S C O P Y OF SOME SrFeO_{3-y} PHASES L . Fourn ~ s , Y . Potin , J . C . Grenier , G . Demazeau and M . P o u c h a r d (3- I) I (K). **1987**, 62 (4), 239–244.
- (13) Berry, F. J.; Ren, X.; Heap, R.; Slater, P.; Thomas, M. F. Fluorination of Perovskite-Related SrFeO_3 K D. **2005**, 134, 621–624. <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2005.03.005>.
- (14) Kuklja, M. M.; Mastrikov, Y. A.; Jansang, B.; Kotomin, E. A. The Intrinsic Defects, Disorder, and Structural Stability of $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O}_{3-\delta}$ Perovskite Solid Solutions. *J. Phys. Chem. C* **2012**, 116 (35), 18605–18611. <https://doi.org/10.1021/jp304055s>.
- (15) Kuklja, M. M.; Mastrikov, Y. A.; Jansang, B.; Kotomin, E. Of $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O}_{3-\delta}$

XCo_yFe_{1-y}O_{3-δ} Perovskite Solid Solutions The Intrinsic Defects ,
Disordering , and Structural Stability of Ba_xSr_{1-x}Co_yFe_{1-y}O_{3-δ}
Perovskite Solid Solutions. **2012**. <https://doi.org/10.1021/jp304055s>.