

ОТЧЕТ О ПРОДЕЛАННОЙ РАБОТЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ОБОРУДОВАНИЯ ИВЦ НГУ

Аннотация:

С использованием оборудования ИВЦ НГУ было проведено исследование кислородной нестехиометрии в перовските $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ с помощью методов машинного обучения и теории функционала плотности. Для суперячейки SrFeO_3 размером $3 \times 3 \times 3$ были рассмотрены различные конфигурации кислородных вакансий. Машинно-обученные модели силового поля использовались для предварительного отбора наиболее энергетически выгодных конфигураций, после чего для отобранных конфигураций проводились уточняющие DFT расчеты в программном пакете VASP. Показано, что взаимное расположение вакансий существенно влияет на полную энергию структуры, а энергия образования вакансий растет при увеличении кислородной нестехиометрии. Анализ плотности состояний показал, что уровень Ферми смещается в область больших энергий при увеличении концентрации вакансий. Полученная зависимость энергии образования вакансии от нестехиометрии близка к линейной, что позволяет эффективно описать ее в рамках приближения жесткой зоны.

Тема работы:

Кислородная нестехиометрия в перовските $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ по данным машинного обучения на основе расчетов в теории функционала плотности

Состав коллектива

Зильберберг Игорь Леонидович, ИХТТМ СО РАН, г.н.с., д.х.н.
zilberberg@solid.nsc.ru, научный руководитель

Зеленый Роман Владимирович, студент каф. химического материаловедения ФЕН НГУ, ИХТТМ СО РАН, r.zelenyj@g.nsu.ru

Информация о гранте:

РНФ № 25-23-00735 «Ключевые факторы кислородной проводимости в перовскитах $(\text{Sr}, \text{La}, \text{Ba})(\text{Fe}, \text{Co})\text{O}_{3-\delta}$: теоретические модели», рук. И. Л. Зильберберг, 2025-2026

Научное содержание работы:

Постановка задачи:

С помощью методов машинного обучения (ML) и теории функционала плотности (DFT) проводилось исследование термодинамических свойств перовскита $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ и их зависимости от кислородного состава материала. В рамках работы генерировались конфигурации кислородных вакансий в суперячейке $3 \times 3 \times 3$ перовскита $\text{SrFeO}_{3-\delta}$. С помощью обученных моделей силового поля отбирались наиболее энергетически выгодные конфигурации вакансий. Для отобранных конфигураций проводился расчет с помощью DFT для определения энергии образования вакансии. Была проведена проверка применимости приближения жесткой зоны для описания рассчитанной зависимости энергии образования вакансии от нестехиометрии.

Современное состояние проблемы:

Перовскитные оксиды ABO_3 и, в частности, $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ известны как материалы со смешанной ионно-электронной проводимостью. Благодаря этому их используют при создании газовых сенсоров, кислород-проницаемых мембран и электродных материалов топливных элементов. Кислородная проводимость перовскитов определяется концентрацией кислородных вакансий, присутствующих в $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ даже при низких температурах, и их подвижностью. Подвижность определяется энергией миграции анионов

кислорода в соседние вакантные позиции, а концентрация вакансий определяется энергией их образования. В рамках приближения идеального раствора невзаимодействующих вакансий можно считать энергию образования вакансии независимой от кислородного содержания в материале. Однако, экспериментально демонстрируется отклонение от идеальной модели[1].

Одним из способов описания изменения термодинамических свойств перовскитного оксида при изменении содержания кислорода является приближение жесткой зоны. В рамках этого приближения предполагается, что при образовании кислородной вакансии форма плотности электронных состояний существенно не меняется, а изменение количества электронов приводит к соответствующему смещению уровня Ферми. Изначально такое описание наиболее естественно для металлов, где имеются доступные электронные состояния вблизи уровня Ферми.

Несмотря на металлоподобный характер $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ возможность применения приближения жесткой зоны для него неоднозначна. С одной стороны стехиометрический перовскит не обладает запрещенной зоной, что может указывать на металлический характер проводимости.[2] С другой стороны для данного материала наблюдается поляронный (прыжковый с наличием энергии активации) тип проводимости[3]. Поэтому применимость приближения жесткой зоны к $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ требует дополнительного рассмотрения, в том числе с применением расчетных методов.

Подобное DFT исследование уже проводилось[2]. Главным заключением работы стал вывод о том, что энергия образования вакансии возрастает при увеличении нестехиометрии. Однако использованное в этой работе приближение имеет ограничение. Дело в том, что вакансии размещались по одной в ячейках разного размера. Такой подход сильно экономит время расчетов, но может приводить к упорядочению вакансий, поскольку для большой нестехиометрии нужно разместить вакансию в ячейке меньшего размера. Более физически реалистичным выглядит подход, основанный на размещении различного числа вакансий в большой ячейке фиксированного размера, что позволяет рассматривать различные конфигурации вакансий при одной нестехиометрии и отбирать наиболее энергетически выгодные.

Подробное описание работы, включая используемые алгоритмы:

Квантово-химические расчеты проводились с использованием программного пакета VASP[4–7]. Взаимодействие валентных электронов с ионными остовами описывалось методом проекционно-присоединенных волн (PAW). Обменно-корреляционная энергия рассчитывалась в приближении градиента электронной плотности (GGA) с использованием функционала PBE. В качестве атомных потенциалов использовались PAW-потенциалы из стандартной библиотеки VASP: Sr_sv, O, Fe. Для учета локальных корреляционных эффектов 3d-состояний железа применялся DFT+U подход в формализме Дударева. Значение эффективного параметра Хаббарда было выбрано равным 4 эВ, в соответствии с работой Alaydrus и соавт.[8]

Расчеты выполнялись для суперячейки кубической SrFeO_3 размером $3 \times 3 \times 3$, что соответствует составу $\text{Sr}_{27}\text{Fe}_{27}\text{O}_{81}$. Магнитное упорядочение задавалось антиферромагнитным. Кислородные вакансии создавались удалением кислорода из исходной структуры. Все рассматриваемые ячейки оставались электронейтральными.

Для базиса плоских волн использовалась энергия отсечения 600 эВ. Интегрирование по первой зоне Бриллюэна проводилось на Γ -центрированной сетке k-точек. Для релаксации атомных положений использовалась сетка $2 \times 2 \times 2$, что соответствует плотности сетки $\approx 0.27 \text{ \AA}^{-1}$. После оптимизации структуры для вычисления полной энергии и построения плотности состояний (DOS) выполнялся статический расчет на более плотной

сетке $5 \times 5 \times 5$, что соответствует плотности сетки $\approx 0.11 \text{ \AA}^{-1}$. Для частичного заполнения электронных состояний применялось размытие Гаусса с шириной $\sigma = 0.05 \text{ эВ}$. Критерий сходимости электронной оптимизации по энергии был задан равным 10^{-6} эВ . Релаксация атомных положений проводилась до достижения сходимости по силам $10^{-2} \text{ эВ/\AA}$.

Для предварительного отбора энергетически выгодных конфигураций вакансий было обучено две модели силового поля. Обучение происходило в процессе квантового молекулярно-динамического моделирования. В ходе симуляции количество частиц, объем суперъячейки и температура оставались постоянными. Таким образом фиксировалась кубическая ячейка для исключения возможного начала фазового перехода. Температура во время симуляции задавалась равной 600 K . Для моделирования температурной флуктуации атомов был выбран термостат Ланжевена. Наличие случайного вклада в силы, действующие на атомы, а также повышенная температура способствовали увеличению обучающего набора моделей.

Модели обучались в несколько этапов. Первым этапом для обеих моделей было обучение на идеальной кубической ячейке SrFeO_3 $2 \times 2 \times 2$ во время квантовой молекулярно-динамической симуляции. Параметры DFT расчетов в ходе симуляции задавались такими же, как и для ячейки $3 \times 3 \times 3$, сетка k-точек задавалась с плотностью $\approx 0.27 \text{ \AA}^{-1}$, что соответствует сетке $3 \times 3 \times 3$ для ячейки $2 \times 2 \times 2$. Далее создавались дефектные ячейки $2 \times 2 \times 2$ с различной концентрацией кислородных вакансий. Модели дополнительно обучались на дефектных ячейках, с сохранением параметров, полученных после обучения на предыдущем этапе. На каждом этапе симуляция длилась 10000 шагов по 2 фс . Различие двух моделей заключается в составе обучающего набора.

Обучающий набор первой модели включал кубические структуры $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ размером $2 \times 2 \times 2$, содержащие от 0 до 4 вакансий, что соответствует диапазону нестехиометрии $0-0.5$. Для структур, содержащих больше двух вакансий в ячейке, в обучающих набор включались конфигурации вакансий, соответствующие наиболее близкому расположению вакансий друг к другу, т.е. в первой координационной сфере одного атома железа, и конфигурации с максимально удаленными друг от друга вакансиями в ячейке. Таким образом в обучающий набор первой модели входили структуры, покрывающие весь диапазон достижимой нестехиометрии исследуемой системы. Обучающий набор первой модели состоял в общей сложности из 771 структуры, полученных из 7 стартовых структур во время квантовой молекулярно-динамической симуляции.

В отличие от первой модели, в обучающий набор второй модели вошли кубические структуры $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ размером $2 \times 2 \times 2$, содержащие от 0 до 2 вакансий, что соответствует диапазону нестехиометрии $0-0.25$. Для структур, содержащих 2 вакансии в обучающий набор, включались все возможные конфигурации вакансий. Такой состав обучающего набора был выбран для описания возможных локальных окружений атомов, на которых обучается модель. Обучающий набор второй модели состоял в общей сложности из 887 структур, полученных из 7 стартовых структур во время квантовой молекулярно-динамической симуляции.

С помощью обученных моделей силового поля проводился отбор конфигураций кислородных вакансий с минимальной полной энергией. Для структур с минимальной энергией проводился DFT расчет для оптимизации положения атомов. Для оптимизированных структур проводился статический расчет на более плотной сетке k-точек для определения полных энергий структур. На основе полных энергий структур рассчитывалась энергия образования вакансии:

$$E_{vf}^{DFT} = E_{nV}^{DFT} - E_{(n-1)V}^{DFT} + \frac{1}{2} E_{O_2}^{DFT}$$

где E_{nV}^{DFT} – полная энергия структуры с n количеством кислородных вакансий, $E_{(n-1)V}^{DFT}$ – полная энергия структуры с $n - 1$ количеством кислородных вакансий, $E_{O_2}^{DFT}$ – полная энергия молекулы кислород в газовой фазе.

Полученная зависимость энергии образования вакансии от нестехиометрии была описана в рамках приближения жесткой зоны. В рамках этого приближения при удалении кислорода из структуры в структуре остаются 2 электрона. Эти электроны заселяют состояния в зоне проводимости. При этом предполагается, что при увеличении количества кислородных вакансий форма плотности состояний (DOS) практически не изменяется. Если это выполняется, то изменение химического потенциала электронов, и, как следствие, энергии образования вакансии должно описываться линейной функцией:

$$E_{vf} = C + \frac{4}{g(\varepsilon_F)} \delta$$

где C – некоторая константа, включающая химпотенциал кислорода в газе, δ – нестехиометрия, $g(\varepsilon_F) \approx const$ – плотность электронных состояний вблизи уровня Ферми.

Для рассчитанных конфигураций вакансий были построены плотности состояний (DOS). Целью такого анализа было проследить изменение электронной структуры при увеличении концентрации кислородных вакансий и сопоставить его с зависимостью энергии образования вакансии от нестехиометрии.

Полученные результаты:

С помощью обученных моделей силового поля был проведен предварительный отбор конфигураций кислородных вакансий в суперячейке $3 \times 3 \times 3$ перовскита $SrFeO_{3-\delta}$. Для наиболее энергетически выгодных конфигураций были проведены DFT расчеты. Было показано, что в перовските $SrFeO_{3-\delta}$ кислородные вакансии не являются независимыми дефектами и образуют определенные конфигурации. Для каждого значения нестехиометрии δ разница полных энергий различных конфигураций кислородных вакансий в расширенной ячейке $3 \times 3 \times 3$ может достигать нескольких эВ. Это указывает на существенное влияние взаимного расположения вакансий на устойчивость структуры материала. (рис. 1)

Для наиболее энергетически выгодных конфигураций была рассчитана DFT энергия образования вакансии $E_{vf}(\delta)$. Полученная зависимость показывает, что энергия образования вакансии растет с ростом δ . Рассчитанный прирост энергии составляет 1.4 эВ в рассмотренном диапазоне $\delta = 0.02-0.39$. (рис. 2)

Дополнительно были проанализированы плотности электронных состояний. Анализ показал, что при увеличении концентрации вакансий, несмотря на падение общего числа электронов в системе, уровень Ферми смещается вверх. Это можно объяснить неизменной энергией (но уменьшающейся интенсивностью) зон с вкладами кислородных 2s- и 2p- состояний ниже уровня Ферми, а также заполнением зоны проводимости, сформированной делокализованными (металлическими) состояниями eg(O-Fe), электронами, остающимися в системе при удалении атома кислорода. (рис 3)

Полученная зависимость $E_{vf}(\delta)$ была описана в рамках приближения жесткой зоны. Линейная аппроксимация показала, что рассчитанная зависимость близка к линейной. Таким образом, модель жесткой зоны позволяет эффективно описать рост E_{vf} при увеличении δ , несмотря на неметаллический тип проводимости материала. Это указывает на возможную причину роста E_{vf} : электронам, появляющимся в системе при удалении кислорода необходимо заселять все более высоколежащие энергетические уровни. (рис. 4)

Иллюстрации, визуализация результатов:

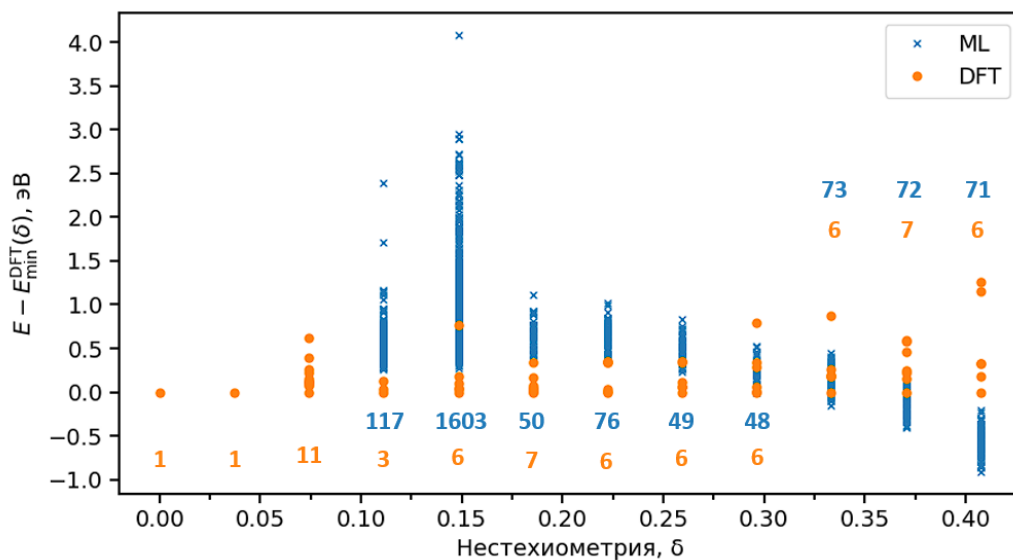


Рисунок 1. Относительная энергия конфигураций вакансий. Числами обозначено количество рассчитанных конфигураций.

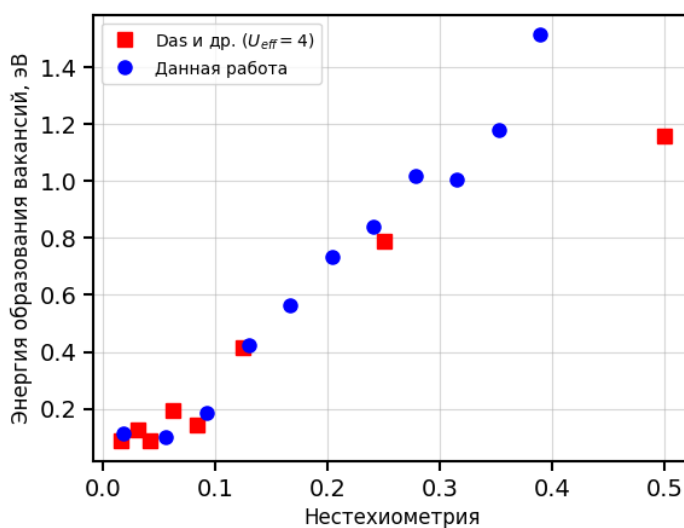


Рисунок 2. Рассчитанная зависимость энергии образования вакансии от нестехиометрии в сравнении с данными, полученными в работе Das и соавт[2].

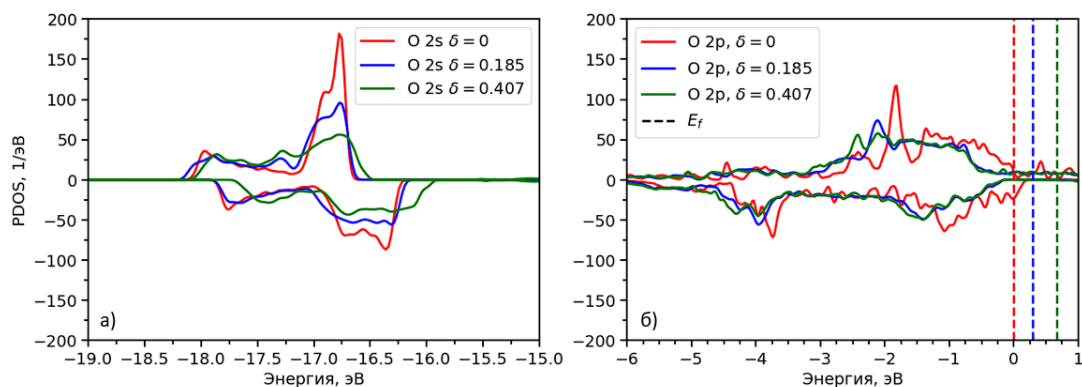


Рисунок 3. Парциальные плотности состояний, соответствующие а) 2s, б) 2p состояниям кислорода для значений нестехиометрии $\delta = 0, 0.185, 0.407$.

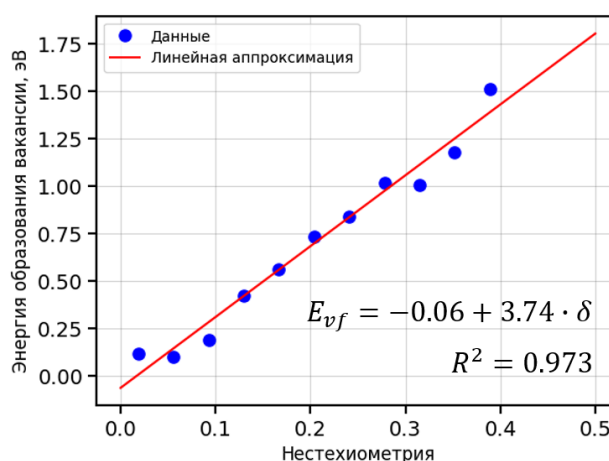


Рисунок 4. Линейная аппроксимация рассчитанной зависимости энергии образования вакансии от нестехиометрии.

Эффект от использования кластера в достижении целей работы

Проведение DFT+U расчетов всех возможных конфигураций вакансий в суперячейке 3x3x3 перовскита $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ было бы невозможной задачей из-за большого числа структур и высокой вычислительной стоимости DFT расчетов. Использование кластера позволило выполнить наиболее ресурсоемкие этапы работы: обучение моделей для отбора наиболее выгодных структур среди более чем 2000 рассмотренных кандидатов, DFT оптимизацию отобранных структур и статические расчеты полной энергии и плотности состояний. Таким образом, использование оборудования ИВЦ НГУ было необходимым условием выполнения работы.

Литература:

1. Bakken E. и др. Redox energetics of $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ - A coulometric titration study // Solid State Ion. 2004. Т. 167, № 3–4. С. 367–377.
2. Das T., Nicholas J. D., Qi Y. Long-range charge transfer and oxygen vacancy interactions in strontium ferrite // J. Mater. Chem. A Mater. Royal Society of Chemistry, 2017. Т. 5, № 9. С. 4493–4506.
3. Patrakeev M. V. и др. Ion–electron transport in strontium ferrites: relationships with structural features and stability // Solid State Sci. 2004. Т. 6, № 9. С. 907–913.
4. Kresse G., Furthmüller J. Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set // Comput. Mater. Sci. 1996. Т. 6, № 1. С. 15–50.
5. Kresse G., Joubert D. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method // Phys. Rev. B. 1999. Т. 59, № 3. С. 1758–1775.
6. Kresse G., Furthmüller J. Efficient iterative schemes for *ab initio* total-energy calculations using a plane-wave basis set // Phys. Rev. B. 1996. Т. 54, № 16. С. 11169–11186.
7. Kresse G., Hafner J. *Ab initio* molecular dynamics for liquid metals // Phys. Rev. B. 1993. Т. 47, № 1. С. 558–561.
8. Alaydrus M., Hamada I., Morikawa Y. Mechanistic insight into oxygen vacancy migration in $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ from DFT+ *U* simulations // Physical Chemistry Chemical Physics. Royal Society of Chemistry, 2021. Т. 23, № 34. С. 18628–18639.