

МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭВОЛЮЦИИ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ МОНООКСИДА ТИТАНА В ЗАВИСИМОСТИ ОТ СТЕПЕНИ УПОРЯДОЧЕНИЯ ВАКАНСИЙ В ПРИБЛИЖЕНИИ КОГЕРЕНТНОГО ПОТЕНЦИАЛА

М. А. Коротин^{a,}, Н. А. Скориков^a, А. В. Лукоянов^{a,b},
В. И. Анисимов^{a,b}, М. Г. Костенко^c, А. А. Ремпель^{b,c}*

*^a Институт физики металлов Уральского отделения Российской академии наук
620990, Екатеринбург, Россия*

*^b Уральский федеральный университет
620002, Екатеринбург, Россия*

*^c Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук
620990, Екатеринбург, Россия*

Поступила в редакцию 11 июня 2014 г.

Сформулирована и реализована идея учета изменения электростатического взаимодействия между узлами кристаллической решетки при замещении атомов вакансиями в приближении когерентного потенциала в расчетном методе, предложенном нами ранее [3]. Изучено изменение электронной структуры фазы монооксида титана Ti_5O_5 , упорядоченной по типу моноклинной сверхструктуры, в зависимости от степени упорядочения вакансий по различным подрешеткам как титана, так и кислорода.

DOI: 10.7868/S0044451014100216

Теоретическое моделирование вакансионных систем проводится в рамках различных подходов. Наиболее распространенным подходом является использование методов теории функционала электронной плотности с различными приближениями для обменно-корреляционного потенциала с привлечением модели сверхъядерки. Сверхъядерка образуется при увеличении в несколько раз элементарной ячейки рассматриваемой системы по некоторым или по всем направлениям векторов трансляции. Моделирование вакансии происходит удалением атома из определенной кристаллографической позиции в сверхъядерке. В таком подходе вакансии оказываются упорядоченными как пространственно, что определяется векторами трансляции сверхъядерки, так и структурно, что определяется кристаллографической позицией вакансии внутри сверхъядерки. Расчеты в модели сверхъядерки неизбежно сталкиваются

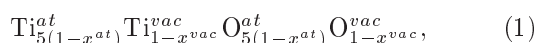
с проблемой рассмотрения большого количества конфигураций возможных взаимных расположений вакансий внутри сверхъядерки и отсутствия обоснованных соображений о парциальном вкладе каждой конфигурации в усредненное решение. Дополнительными недостатками являются дискретность рассматриваемых в такой модели концентраций вакансий, определяемая размерами сверхъядерки и, соответственно, требуемые большие вычислительные мощности.

В отсутствие возможности моделирования больших сверхъядерок (например, в случае критически малых концентраций вакансий) электронная структура может быть рассчитана в альтернативном подходе методом Монте-Карло или в рамках метода вариации кластеров, параметры межатомного взаимодействия для которых находятся теоретически [1]. Однако более широкое распространение получило приближение когерентного потенциала (ПКП; coherent potential approach, CPA) [2], применимое для описания как пространственно, так и структурно неупорядоченных систем [3].

*E-mail: michael.korotin@imp.uran.ru

Монооксид титана TiO_y характеризуется не только высоким содержанием структурных вакансий в анионной и катионной подрешетках, но и возможностью упорядочения вакансий в определенных позициях каждой подрешетки. В случае монооксида титана эквиатомного состава ($y = 1$) содержание вакансий составляет около 15 ат.%. При медленном охлаждении после отжига при температурах выше 1263 К вакансии располагаются упорядоченно [4]. Влияние дальнего порядка в расположении вакансий на электронную структуру нестехиометрических соединений до сих пор мало изучено как экспериментально, так и теоретически.

Для монооксида титана, обладающего базисной структурой типа $B1$, в случае эквиатомного состава вследствие упорядочения вакансий по типу моноклинной сверхрешетки экспериментально реализуется сверхструктура Ti_5O_5 с двумя формульными единицами на элементарную ячейку ($Z=2$) [4]. Она будет содержать одну формульную единицу, если ее описать векторами трансляции $(1\ 0\ -1)$, $(0\ 1\ 0)$, $(1/2\ 1/2\ 1)$. Элементарная ячейка моноклинной сверхструктуры Ti_5O_5 содержит 12 атомных позиций, среди которых выделяются одна позиция титана и одна позиция кислорода. Эти выделенные позиции образуют так называемые вакансионные подрешетки, не содержащие атомов в предельном случае полного упорядочения вакансий. Характеристики таких узлов в дальнейшем отмечаются верхним индексом «*vac*», а остальных 10 атомных позиций — верхним индексом «*at*». Для иллюстрации химическую формулу такого соединения с учетом эквиатомности состава можно представить как



где x — концентрации вакансий.

В предельном случае полного упорядочения вакансий выделенные вакансионные подрешетки пусты. Концентрация вакансий в позициях вакансионных подрешеток титана и кислорода, $x^{vac}=1$, концентрация вакансий в оставшихся 10 атомных позициях, $x^{at}=0$, а значение параметра дальнего порядка взаимного расположения вакансий $\eta \equiv 1$. И наоборот, в предельном случае полностью неупорядоченного расположения вакансий в сверхструктуре Ti_5O_5 их концентрация во всех позициях титана и кислорода, включая вакансионные подрешетки, составляет $x^{vac}=x^{at}=1/6$, а значение параметра дальнего порядка $\eta \equiv 0$.

Во всех остальных случаях при частичном разупорядочении вакансий часть из них находится не в

Таблица. Выбранные значения параметра дальнего порядка η и соответствующие им концентрации вакансий x и количества атомов N в атомной «*at*» и в вакансионной «*vac*» подрешетках Ti или O для элементарной ячейки сверхструктуры Ti_5O_5

| η | x^{at} | x^{vac} | N^{at} | N^{vac} |
|--------|----------|-----------|----------|-----------|
| 0.00 | 0.167 | 0.167 | 4.167 | 0.833 |
| 0.10 | 0.150 | 0.250 | 4.250 | 0.750 |
| 0.25 | 0.125 | 0.375 | 4.375 | 0.625 |
| 0.40 | 0.100 | 0.500 | 4.500 | 0.500 |
| 0.55 | 0.075 | 0.625 | 4.625 | 0.375 |
| 0.70 | 0.050 | 0.750 | 4.750 | 0.250 |
| 0.85 | 0.025 | 0.875 | 4.875 | 0.125 |
| 1.00 | 0.000 | 1.000 | 5.000 | 0.000 |

вакансионных подрешетках, а случайным образом располагается в оставшихся 10 атомных позициях:

$$1/6 < x^{vac} < 1, \quad 0 < x^{at} < 1/6, \quad 0 < \eta < 1,$$

причем параметр дальнего порядка η прямо пропорционален концентрациям x^{vac} и x^{at} .

С использованием формулы (1) можно определить количество атомов в атомной N^{at} и вакансионной N^{vac} подрешетках. Эти данные, вместе с зависимостями $x(\eta)$, представлены в таблице для предельных и произвольных промежуточных значений параметра дальнего порядка η . Общее число вакансий в сверхструктуре Ti_5O_5 остается неизменным — 2 кислородные и титановые вакансии на элементарную ячейку. Общее число атомов, 10, также неизменно.

В случае полного упорядочения вакансий, соответствующего значению параметра дальнего порядка $\eta=1$, вакансии упорядочены как пространственно, так и структурно. Поэтому зонные расчеты дают точные данные об электронной структуре системы, описываемой одной элементарной ячейкой, без привлечения модели сверхъядчейки. При $\eta < 1$ структурное упорядочение вакансий пропадает.

Для моделирования разупорядочения вакансий для некоторых дискретных значений η приходится использовать не элементарные ячейки, а сверхъядчейки с большим количеством атомов в них. Например, для набора значений η , представленного в таблице (за исключением $\eta=0$), сверхъядчейки должны содержать как минимум 96 атомных позиций, т. е. $Z=8$, для того чтобы количество атомов и вакансий в сверхъядчейке принимало целочисленное значение.

Более того, приходится применять определенные методики для соотнесения результатов расчетов пространственно и структурно упорядоченных сверхъячеек с электронной структурой разупорядоченной системы [5, 6].

Концепция ПКП представляет собой физически более обоснованное рассмотрение разупорядоченных систем. В ней предполагается, что вакансии находятся не разупорядоченно в произвольных узлах кристаллической решетки, а равномерно в каждом узле элементарной ($Z=1$) ячейки, но не целочисленно, а с весом x .

Наш расчетный метод [3], реализующий ПКП-концепцию, состоит в следующем. Цикл нахождения самосогласованного когерентного потенциала начинается с вычисления одноузельной электронной функции Грина (ФГ), определяемой как

$$\hat{G}(\epsilon) = \sum_k \left[\epsilon - \hat{H}_0(k) - \hat{\Sigma}(\epsilon) \right]^{-1}, \quad (2)$$

где ϵ — энергия, $\hat{H}_0(k)$ — гамильтониан системы без примеси, вычисленный в самосогласованном зонном расчете, суммирование ведется по векторам \mathbf{k} обратной решетки неприводимой части зоны Бриллюэна, $\hat{\Sigma}$ — «затравочный» когерентный потенциал. Условием нахождения этой одноузельной ФГ является ее совпадение с ФГ однопримесной модели, $\hat{G} = \hat{G}_{imp}$. Назовем подблок ФГ, соответствующий эффективной среде (узлам, по которым равномерно распределена примесь), как \hat{G}_{eff} . Уравнение Дайсона для ФГ «резервуара» имеет вид

$$\hat{G}_0 = \left(\hat{G}_{eff}^{-1} + \hat{\Sigma} \right)^{-1}. \quad (3)$$

Назовем составляющие ФГ в узлах, содержащих примесь, «собственной» (host) и «примесной» (imp). Для них ФГ будут выглядеть как

$$\hat{G}_{host} = \hat{G}_0, \quad (4)$$

$$\hat{G}_{imp} = \hat{G}_0(1 - \Delta V \hat{G}_0)^{-1}, \quad (5)$$

где ΔV — разность потенциалов между «примесными» и «собственными» атомами, вычисляемая самосогласованно в модели сверхъячейки. Новую ФГ эффективной среды сконструируем в виде

$$\hat{G}_{eff}^{new} = (1 - x)\hat{G}_{host} + x\hat{G}_{imp}, \quad (6)$$

где x — концентрация примеси. Новый когерентный потенциал находится из уравнения (3):

$$\hat{\Sigma}^{new} = -(\hat{G}_{eff}^{new})^{-1} + (\hat{G}_0)^{-1}. \quad (7)$$

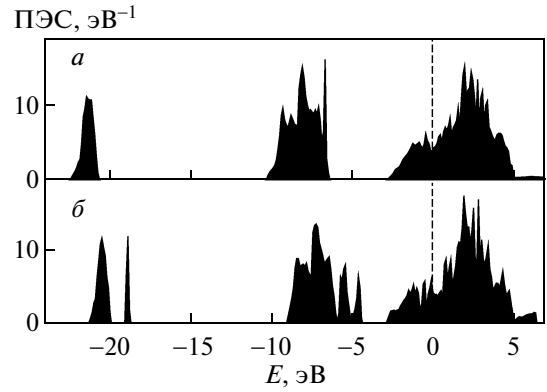


Рис.1. Полные плотности электронных состояний (ПЭС) Ti_5O_5 с параметром дальнего порядка $\eta = 1.00$, полученные в расчете немодифицированным ПКП-методом (а) и в обычном зонном расчете методом ЛМТО (б). Уровень Ферми обозначен вертикальной штриховой линией

Далее новый когерентный потенциал подставляется в уравнение (2), и процедура нахождения $\hat{\Sigma}$ проводится до самосогласования.

Для построения гамильтониана $\hat{H}_0(k)$ рассматриваемой в данной работе задачи можно выбрать беспримесное соединение состава Ti_6O_6 , вычислить параметры ΔV для примесей (вакансий) по подрешеткам титана и кислорода ($-0.20, 28.76$ эВ соответственно для s -, d -состояний узла Ti и $27.53, 27.41$ эВ для s -, p -состояний узла O; детали приведены в работе [3]) и самосогласованно вычислить когерентные потенциалы различных по симметрии узлов титана и кислорода согласно изложенной процедуре.

Рассмотрим предельный случай упорядочения вакансий как пространственно, так и структурно (параметр порядка $\eta=1.00$) в Ti_5O_5 . Полученная ПКП-плотность состояний приведена на рис. 1а. Конфигурацию $\eta=1.00$ можно исследовать и обычными зонными методами. Это сделано в рамках метода линейаризованных маффин-тин-орбиталей (ЛМТО) в приближениях атомных сфер и сильной связи (штутгартский код `tb-lmto-asa` [7], v47). Полученная плотность состояний приведена на рис. 1б. Наблюдаются существенные различия результатов, полученных в двух подходах. Наиболее яркие различия таковы. В ПКП-расчете отсутствует расщепление низколежащей $2s$ -зоны кислорода около -20 эВ, неправильное положение $2p$ -зоны кислорода в энергетическом интервале от -10 до -4 эВ и отсутствие почти отщепленных пиков на потолке этой зоны, величина p - d -щели между

2*p*-зоной кислорода и 3*d*-зоной титана, пересекаемой уровнем Ферми, значительно больше.

Физическая причина такого различия вполне объяснима. Малая по концентрации примесь пренебрежимо мало и равномерно изменяет электростатическое взаимодействие между узлами при равномерном заполнении «собственных» узлов примесными атомами. В изложенном выше ПКП-подходе изменением этого взаимодействия пренебрегается. Получающиеся результаты вполне адекватно описывают экспериментальные данные; см., например, работу [8], где метод ПКП применялся для расчета электронной структуры и рентгеновских спектров нестехиометрического соединения TiO_y ($0.810 \leq y \leq 1.262$) в высокотемпературной кубической фазе с неупорядоченным расположением вакансий по подрешеткам титана и кислорода. Для обсуждаемой конфигурации $\eta=1.00$ концентрация вакансий по вакансионным подрешеткам достигает единицы ($x^{vac}=1$). В то же время $x^{at}=0$, т. е. все атомные позиции заполнены. Поскольку электростатические взаимодействия атом-атом и атом-вакансия существенно отличаются друг от друга и распределение вакансий по подрешеткам существенно неоднородно, необходимо явным образом учитывать изменение этого взаимодействия.

Для этого мы предлагаем следующий прием, выходящий за рамки описанного подхода. Для построения гамильтониана $\hat{H}_0(k)$ рассматриваемой задачи выбиралось беспримесное соединение состава Ti_6O_6 . Одновременно вычислялся гамильтониан соединения состава Ti_5O_5 с упорядоченным расположением вакансий. Гамильтониан задачи для каждого значения η представлял собой сумму гамильтонианов для Ti_6O_6 и Ti_5O_5 с весами слагаемых соответственно $1 - x^{vac}$ и x^{vac} . При таком взвешенном суммировании полных матриц гамильтонианов гарантируются корректные ПКП-решения для предельных случаев.

Полученные в результате расчетов в рамках модифицированной ПКП-методики полные плотности электронных состояний для Ti_5O_5 при различных значениях параметра дальнего порядка приведены на рис. 2. Различные значения η учитывались в уравнении (6) следующим образом. Переменная x — концентрация вакансии на узле — определялась как $x = x^{vac}$ для узлов вакансионной подрешетки и как $x = x^{at}$ для узлов атомной подрешетки. Вакансии моделировались как в кислородной, так и в титановой подрешетках. Учет различной концентрации вакансий в узлах разных подрешеток позволил описать в рамках единого ПКП-подхода три различных ситуации расположения вакансий в Ti_5O_5 : неупоря-

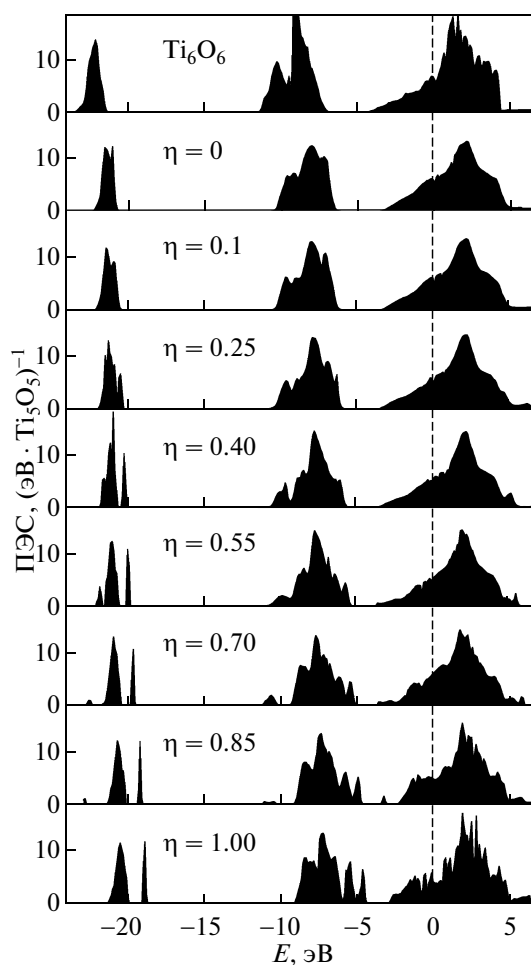


Рис. 2. Полные плотности электронных состояний Ti_6O_6 и сверхструктур Ti_5O_5 в зависимости от параметра дальнего порядка η , полученные в ПКП-расчете. Уровень Ферми обозначен вертикальной штриховой линией

доченное ($\eta = 0$), а также полностью ($\eta = 1$) или частично ($0 < \eta < 1$) упорядоченное.

Полная плотность состояний безвакансионного Ti_6O_6 приведена на рис. 2 для сравнения. В монооксиде титана Ti_6O_6 уровень Ферми проходит по интенсивной широкой 3*d*-зоне титана в энергетическом интервале от -4.2 до $+4.5$ эВ относительно уровня Ферми. Она отделена *p-d*-щелью величиной примерно 2.8 эВ от 2*p*-зоны кислорода, расположенной в интервале от -11.3 до -6.8 эВ. Низкоэнергетическая зона в интервале от -23.3 до -21.3 эВ сформирована 2*s*-состояниями кислорода. В монооксиде титана Ti_5O_5 эффекты упорядочения вакансий проявляются в уширении 3*d*-зоны титана, расщеплении кислородных зон и сужении *p-d*-щели.

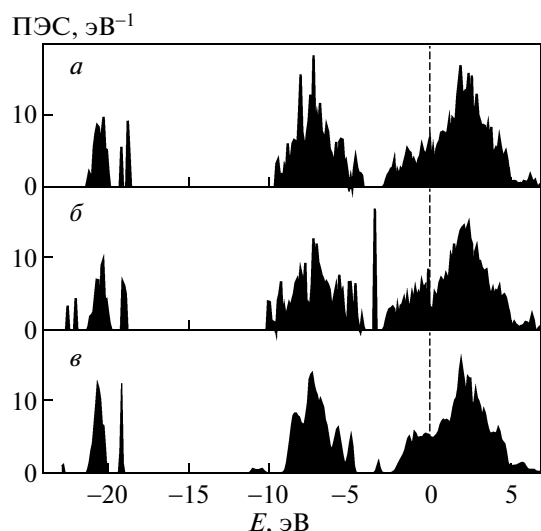


Рис. 3. Полные плотности электронных состояний Ti_5O_5 с параметром дальнего порядка $\eta = 0.85$, полученные в расчете двух различных конфигураций в модели сверхъячеек (а, б) и методом когерентного потенциала (в). Уровень Ферми обозначен вертикальной штриховой линией

Наиболее интересной, по нашему мнению, является плотность состояний для параметра порядка $\eta = 0.85$. Это первый состав после $\eta = 1.00$, в котором появляются атомы в вакансионных подрешетках. Наблюдаются зарождение плотности $2s$ -состояний кислорода около -22.8 эВ, $2p$ -состояний кислорода около -10.5 эВ, и появляется пик $3d$ -состояний титана внутри p - d -щели. Эти вклады происходят именно от малого количества «примесных» атомов, появляющихся в вакансионных подрешетках. С уменьшением степени порядка, что соответствует увеличению количества атомов в вакансионных подрешетках, эти особенности плотностей состояний сливаются с соответствующими зонами.

Физически понятный генезис формирования новых зон для степени порядка $\eta = 0.85$ в отличие от $\eta = 1.00$ по сравнению с Ti_6O_6 все же требует проверки. Были проведены дополнительные расчеты двух (из большого количества) возможных конфигураций взаимного расположения атомов и вакансий с соответствующими концентрациями в модели сверхъячейки. Из рис. 3 хорошо видно появление новых зон при соответствующих энергиях. Можно сделать вывод о том, что предложенная и реализованная идея учета изменения электростатического взаимодействия между узлами кристаллической решетки при замещении атомов вакансиями приводит

к корректному описанию электронного спектра системы при произвольных концентрациях вакансий.

Следует отметить, что полученные результаты коррелируют с результатами расчетов больших сверхъячеек Ti_5O_5 из 96 узлов с соответствующими значениями параметра дальнего порядка, представленными в работе [5]. Вместе с тем вычислительное время, затраченное на проведенные расчеты в рамках нашей ПКП-методики, существенно меньше.

Таким образом, в работе предложена новая методика учета изменения электростатического взаимодействия между узлами кристаллической решетки в приближении когерентного потенциала. Учет изменения электростатического взаимодействия принципиально необходим в случае неравномерного распределения примесных атомов, в данном случае вакансий, по различным подрешеткам исследуемого соединения. Модифицированный метод когерентного потенциала использовался для исследования электронной структуры монооксида титана фазы Ti_5O_5 в зависимости от параметра дальнего порядка. В отличие от модели сверхъячеек, где для каждого химического состава и значения параметра дальнего порядка необходимо проведение большого количества расчетов для сверхъячеек, в несколько раз превышающих размеры элементарной ячейки, использование предложенного метода когерентного потенциала делает достаточным проведение расчета только для элементарной ячейки соединения. Полученные плотности электронных состояний согласуются с вычисленными в модели сверхъячеек.

Следует отметить, что подход по своей формулировке не ограничен конкретной формулировкой ПКП-уравнений, в дальнейшем он может быть модифицирован для учета динамических электронных корреляций в рамках теории динамического среднего поля.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке программы фундаментальных исследований УрО РАН (проекты №№ 12-М-23-2001, 12-П-2-1021), РФФИ (гранты №№ 14-02-00636-а, 13-02-00050-а) и фонда «Династия». При проведении расчетов был использован суперкомпьютер «Уран» УрО РАН.

ЛИТЕРАТУРА

1. S. Takizawa, K. Terakura, and T. Mohri, Phys. Rev. B **39**, 5792 (1989).
2. P. Soven, Phys. Rev. **156**, 809 (1967).

3. М. А. Коротин, Н. А. Скориков, В. М. Зайнуллина и др., Письма в ЖЭТФ **94**, 884 (2011).
4. А. И. Гусев, А. А. Ремпель, *Нестехиометрия, беспорядок и порядок в твердом теле*, УрО РАН, Екатеринбург (2001).
5. М. Г. Костенко, А. В. Лукоянов, В. П. Жуков, А. А. Ремпель, Письма в ЖЭТФ **96**, 557 (2012).
6. M. G. Kostenko, A. V. Lukoyanov, V. P. Zhukov, and A. A. Rempel, J. Sol. St. Chem. **204**, 146 (2013).
7. O. K. Andersen and O. Jepsen, Phys. Rev. Lett. **53**, 2571 (1984).
8. М. А. Коротин, А. В. Ефремов, Э. З. Курмаев, А. Мувес, Письма в ЖЭТФ **95**, 722 (2012).