

Электронная структура нестехиометрических соединений в приближении когерентного потенциала

М. А. Коротин⁺¹⁾, Н. А. Скориков⁺, В. М. Зайнуллина^{+*}, Э. З. Курмаев⁺, А. В. Лукоянов^{+°}, В. И. Анисимов^{+°}

⁺Институт физики металлов Уральского отделения РАН, 620041 Екатеринбург, Россия

^{*}Институт химии твердого тела Уральского отделения РАН, 620990 Екатеринбург, Россия

[°]Уральский федеральный университет им. Ельцина, 620002 Екатеринбург, Россия

Поступила в редакцию 17 октября 2011 г.

После переработки 8 ноября 2011 г.

Предложен и реализован метод расчета электронной структуры в приближении когерентного потенциала, который позволяет строго описывать нестехиометрические соединения с неупорядоченным расположением вакансий. По своей формулировке метод аналогичен практической реализации приближения электронной плотности в комбинации с теорией динамического среднего поля (LDA+DMFT) и поэтому легко может быть объединен с последним. Изучено изменение электронной структуры диоксида титана $\text{TiO}_{2-\delta}$ (рутил) при увеличении нестехиометрии по кислородной подрешетке. Проведено сравнение полученных результатов с экспериментальными фотоэмиссионными спектрами.

Большинство методов, используемых в физике конденсированного состояния и квантовой химии для расчетов электронной структуры (ЭС) твердых тел, основывается на теории функционала электронной плотности. Расчет ЭС твердых тел с примесями проводится с использованием двух подходов. Первый из них – метод сверхячейки. Элементарную ячейку изучаемого соединения увеличивают в несколько раз, и один из узлов (или одно из междоузлий) решетки заменяют на атом примеси. Результаты расчета содержат сверхструктуры, связанные с пространственным упорядочением примеси. Такой подход позволяет изучать лишь дискретный ряд концентраций примеси, определяемый размерами выбранной сверхячейки. Он непригоден для изучения концентрированных растворов, когда атомы примеси замещают узлы матрицы случайным образом.

Второй подход – приближение когерентного потенциала (Coherent Potential Approximation, CPA) [1], основанное на модификации электронной функции Грина: $[\epsilon - e(k)]^{-1} \rightarrow [\epsilon - e(k) - \Sigma]^{-1}$, где Σ – когерентный потенциал, зависящий в общем случае от вектора обратной решетки \mathbf{k} и энергии ϵ и описывающий самосогласованную эффективную среду, содержащую произвольно распределенную примесь. В настоящее время CPA реализовано во многих расчетных схемах, основанных на теории функционала электронной плотности [2]. Они в основном применялись для изучения ЭС сплавов переходных металлов и полупроводников типа Ga-As, где потенциалы матрицы

и примесных атомов отличаются друг от друга незначительно. Существует два класса систем, для которых метод CPA практически не применялся. Это нестехиометрические соединения как по металлической, так и по неметаллической подрешеткам и фазы внедрения. В обоих случаях компоненты твердого раствора имеют сильно отличающиеся потенциалы, так как представляют собой набор атомов и пустот. Большинству оксидов свойственна нестехиометрия по кислороду. Фазы внедрения – это прежде всего стали с уникальными свойствами. Таким образом, большинство реальных соединений, важных для материаловедения, принадлежит именно этим классам. В настоящей работе предложена новая вычислительная схема, впервые позволяющая проводить расчеты ЭС реальных соединений, и показана ее применимость для исследования ЭС нестехиометрического по кислороду диоксида титана $\text{TiO}_{2-\delta}$.

Исследование неупорядоченных соединений на основе TiO_2 имеет и самостоятельный интерес. С одной стороны, легирование TiO_2 переходными металлами (Cr, Mn, Fe, Ni, Co, Cu) привело к открытию ферромагнетизма при комнатной температуре [3] и способствовало возникновению нового семейства материалов для спинтроники – так называемых разбавленных магнитных оксидов [4]. С другой стороны, диоксид титана является основой для нового поколения энергетических материалов – полупроводниковых фотокатализаторов, используемых для расщепления воды [5]. Для повышения эффективности таких фотокатализаторов в видимой области спектра требуется уменьшение энергетической щели с 3.1–3.2 эВ

¹⁾ e-mail: michael.korotin@imp.uran.ru

в исходном TiO_2 до < 1.5 эВ в легированных соединениях. В обоих случаях для предсказания оптимальных комбинаций легированных элементов и их концентрации требуется развитие расчетных методов в рамках теории функционала плотности, способных проводить вычисления электронной структуры неупорядоченных систем “из первых принципов”.

Особый интерес представляет анализ электронной структуры дефектного по кислороду или частично восстановленного $\text{TiO}_{2-\delta}$. В работе [6] сообщалось об обнаружении ферромагнетизма в нестехиометрическом диоксиде титана и этот эффект был приписан образованию Ti^{3+} -центров. Недавно было показано, что частичное восстановление поверхности TiO_2 приводит к уменьшению энергетической щели за счет образования вакансионных состояний и тем самым к возможности использования этого материала для электрохимического расщепления воды и получения водорода [7]. В связи с этим вопрос об электронной структуре нестехиометрического TiO_2 приобретает первостепенную важность.

Нашей перспективной целью является исследование ЭС сильно коррелированных нестехиометрических оксидов переходных металлов, например оксидов железа FeO_{1-x} , $\text{Fe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$. Для этого необходимо иметь схему, объединяющую CPA с теорией динамического среднего поля (Dynamical Mean-Field Theory, DMFT) [8]. Подобные схемы уже имеются в литературе (см., например, [9]). Однако они применялись для исследования опять же только сплавов металлов ($\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x$). Непонятно, применимы ли они для исследования нестехиометрических по кислороду соединений. Мы предлагаем новый метод расчета ЭС концентрированных твердых растворов, основанный на CPA, по своей идеологии близкий к DMFT и поэтому позволяющий естественную комбинацию этих двух подходов.

Цикл нахождения самосогласованного когерентного потенциала начинается с вычисления одноузельной электронной функции Грина $\hat{G}(\epsilon)$ (ФГ), определяемой как

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

где $\hat{H}_0(k)$ – гамильтониан системы без примеси, суммирование ведется по векторам \mathbf{k} обратной решетки неприводимой части зоны Бриллюэна, $\hat{\Sigma}$ – “затравочный” когерентный потенциал. Так же как и в DMFT, полагается, что $\hat{\Sigma}$ не зависит от \mathbf{k} , что справедливо в пределе $d \rightarrow \infty$. Таким образом, все вычисляемые ФГ не зависят от волнового вектора. Условием нахождения этой одноузельной ФГ является ее сов-

падение с ФГ однопримесной модели, $\hat{G} = \hat{G}_{\text{imp}}$. Обозначим подблок ФГ, соответствующий эффективной среде (узлам, по которым равномерно распределена примесь), как \hat{G}_{eff} . Уравнение Дайсона для ФГ “резервуара” имеет вид

$$\hat{G}_0 = (\hat{G}_{\text{eff}}^{-1} + \hat{\Sigma})^{-1}. \quad (2)$$

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

$$\hat{G}_{\text{host}} = \hat{G}_0, \quad (3)$$

$$\hat{G}_{\text{imp}} = \hat{G}_0(1 - \Delta V \hat{G}_0)^{-1}, \quad (4)$$

где ΔV – разность потенциалов между “примесными” и “собственными” атомами. Уравнение (4) предполагает диагональную форму ΔV . Новую ФГ эффективной среды сконструируем как

$$\hat{G}_{\text{eff}}^{\text{new}} = (1 - x)\hat{G}_{\text{host}} + x\hat{G}_{\text{imp}}, \quad (5)$$

где x – концентрация примеси. Уравнение (5) заменяет поиск решения однопримесной модели Андерсона методом DMFT. Новый когерентный потенциал находится из уравнения (2):

$$\hat{\Sigma}^{\text{new}} = -(\hat{G}_{\text{eff}}^{\text{new}})^{-1} + (\hat{G}_0)^{-1}. \quad (6)$$

Далее новый когерентный потенциал подставляется в уравнение (1) и процедура нахождения $\hat{\Sigma}$ проводится до самосогласования.

Первоначальным подготовительным этапом расчетов, предложенным методом CPA, является построение гамильтониана $\hat{H}_0(k)$ системы без вакансий.

Методом линейаризованных маффин-тин (MT) орбиталей в приближениях атомных сфер и сильной связи (штутгартский код `tb-lmto-asa` [10], v47) была вычислена ЭС TiO_2 в структурной модификации рутила с экспериментальными параметрами решетки и координатами атомов [11]. Были использованы определенные по умолчанию значения радиусов MT-сфер: $R_{\text{Ti}} = 2.42$ а.е., $R_{\text{O}} = 1.85$ а.е. и $R_{\text{ES}} = 1.89, 1.71$ а.е (два типа пустых сфер, ES). Тип обменно-корреляционного потенциала – LDA (приближение локальной плотности). В качестве базисных функций в расчет были включены $\text{Ti } 4s$ -, $4p$ -, $3d$ -состояния, $\text{O } 2s$ -, $2p$ -, $3d$ -состояния, ES $1s$ -, $2p$ -, $3d$ -состояния. Основные вклады в полученную плотность электронных состояний (ПЭС) таковы. Дно валентной зоны (на 18–16 эВ ниже ее потолка) сформировано O $2s$ -состояниями, потолок валентной зоны

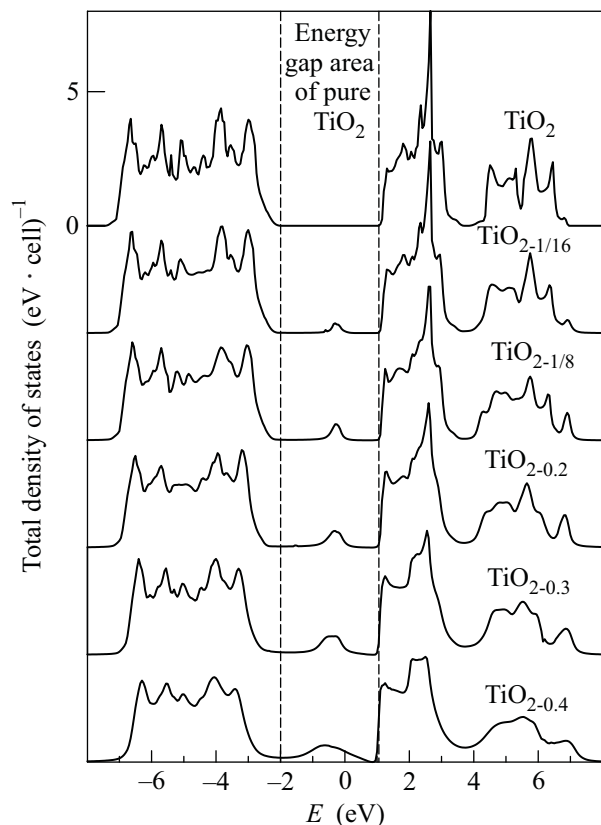


Рис. 1. Полная плотность электронных состояний безвакансионного TiO_2 и нестехиометрического $\text{TiO}_{2-\delta}$

шириной 5.5 эВ – O $2p$ -состояниями, а дно зоны проводимости – Ti $3d$ -состояниями (верхняя панель рис. 1). Остальные включенные в базис состояния, Ti $4s$, $4p$, O $3d$, ES $1s$, $2p$, $3d$, дают вклад в ПЭС в энергетическом интервале, начинающемся с 6 эВ над дном зоны проводимости. Ширина запрещенной щели оказалась меньше, чем экспериментальное значение 3.0–3.1 эВ [12]. Эта известная проблема LDA-подхода, заключающаяся в недооценке ширины запрещенной зоны в TiO_2 , была преодолена путем применения ножничного оператора [13], приводящего к сдвигу вверх незаполненных зон для обеспечения энергетической щели в 3.05 эВ.

Как уже отмечалось, часть базисного набора функций, включенных в lmt0-гамильтониан, имеет высокоэнергетические собственные значения. Они не играют роли в формировании ЭС валентной зоны и дна зоны проводимости и поэтому могут быть исключены из дальнейшего рассмотрения, как это реализуется в практических применениях метода DMFT. С использованием собственных векторов и собственных значений для O $2s$ -, $2p$ - и Ti $3d$ -орбиталей, полученных в tb-lmt0-asa расчете, процедурой проектирования [14, 15] были вычислены функ-

ции Ванье. В базисе функций Ванье был построен гамильтониан $\hat{H}_0(k)$ размерности 26×26 (5 d -орбиталей Ti; 1 s - и 3 p -орбитали O на каждый из двух атомов; две формульные единицы в элементарной ячейке). Согласно процедуре проектирования $\hat{H}_0(k)$ в базисе функций Ванье имеет те же самые зоны, что и 26 зон, сформированных O $2s$, $2p$ и Ti $3d$ lmt0-орбиталами.

Вторым подготовительным этапом расчетов, предложенным методом CPA, является вычисление величины ΔV , входящей в формулу (4) и являющейся разностью потенциалов между “примесными” и “собственными” атомами. Величина ΔV должна быть вычислена для состояний кислорода, включенных в $\hat{H}_0(k)$, т.е. s - и p -симметрии.

Для нахождения ΔV проводится самосогласованный tb-lmt0-asa расчет сверхячейки TiO_2 , в которой один из атомов кислорода заменяется вакансией, в данном случае – еще одной пустой сферой в позиции кислорода ES_O с $R_{\text{ES}_O} = R_O$. Релаксации атомных позиций вокруг вакансий не проводилось. Также использовался ножничный оператор с тем же значением сдвигки, что и для стехиометрического TiO_2 . Сверхячейка должна быть достаточно большого размера, чтобы в ней нашелся атом кислорода, по крайней мере в ближайшем окружении которого вакансии не было. В случае рутила такая сверхячейка содержит 8 атомов титана.

Как показывают результаты расчета, собственные значения ES_O $1s$ -орбитали попадают в энергетическую щель безвакансионного TiO_2 , т.е. в интервал зон гамильтониана $\hat{H}_0(k)$. Поэтому для такой сверхячейки строится гамильтониан в базисе функций Ванье, в который, кроме O $2s$ -, $2p$ - и Ti $3d$ -орбиталей, включаются и ES_O $1s$ -орбитали. Величина ΔV определяется как разность центров зон вакансии и атома кислорода, наиболее далекого от вакансии, вычисленная из гамильтониана сверхячейки с вакансией в базисе функций Ванье. Для орбитали s -симметрии результат расчетов дает $\Delta V(s) = 19.54$ эВ.

В то же время результаты расчета сверхячейки с одиночной вакансией показывают, что собственные значения ES_O $2p$ -орбитали лежат высоко по энергии вне интервала зон гамильтониана $\hat{H}_0(k)$. Поэтому для нахождения $\Delta V(p)$ можно воспользоваться разностью так называемых s -параметров метода lmt0 для вакансии и атома кислорода, наиболее далекого от вакансии. Она составила $\Delta V(p) = 38.78$ эВ.

Далее проводятся собственно CPA-расчеты по предложенной схеме уравнений (1)–(6).

В данной расчетной схеме CPA полагается, что вакансия равномерно распределена по всем кислород-

ным узлам. Это означает, что симметрия решетки не изменяется. В первом приближении в узком интервале концентраций вакансии параметры решетки также можно считать неизменными. Влияние вакансии на кислородные состояния определяется величиной ΔV , причем чем больше концентрация вакансии x , тем больше это влияние. Состояния титана изменяются под влиянием вакансии за счет гибридизации соответствующих элементов гамильтониана $\hat{H}_0(k)$ с модифицированными кислородными состояниями. Величина концентрации вакансии x может принимать произвольное значение.

На текущем этапе разработки метода, когда он представляет собой CPA без объединения с DMFT, вычисления могут проводиться как на реальной энергетической оси, так и на мнимой – мацубаровских частотах. Практика показала, что в то время как на реальной оси сходимость практически не достигается, на мнимой оси она является быстрой. Это связано со скачкообразным поведением $\text{Re}(\Sigma)$ на реальной оси и гладкой формой как $\text{Re}(\Sigma)$, так и $\text{Im}(\Sigma)$ на мнимой оси. Поэтому в проведенных расчетах формула (1) использовалась в том же виде, в каком она используется и в DMFT:

$$\hat{G}(i\omega_n) = \sum_k [\mu + i\omega_n - \hat{H}_0(k) - \hat{\Sigma}(i\omega_n)]^{-1}, \quad (7)$$

где $\omega_n = (2n + 1)\pi T$, $n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ – нечетные мацубаровские частоты, μ – химический потенциал, T – температура. Параметр $\beta = T^{-1}$ был выбран равным 40 эВ^{-1} , что соответствует комнатной температуре. Обрезание частот проводилось при 500 эВ . Влияние используемого в расчете параметра β на получающийся спектр отражается лишь в его температурном размытии. Для построения ПЭС самосогласованный когерентный потенциал $\Sigma(i\omega_n)$ аналитически продолжался на реальную энергетическую ось аппроксимантом Паде [16].

Результаты расчетов ПЭС $\text{TiO}_{2-\delta}$ предложенным методом CPA приведены на рис. 1.

С увеличением нестехиометрии по кислородной подрешетке δ в области энергетической щели безвакансионного TiO_2 появляется, растет по абсолютной величине и уширяется вакансионный пик ПЭС. Несмотря на то что он имеет s -симметрию, в этой области имеются вклады также p -состояний кислорода и d -состояний титана. Заполнение валентной полосы, сформированной в основном p -состояниями кислорода, уменьшается, сама полоса сужается за счет уменьшения гибридизации оставшейся доли кислородных состояний с $\text{Ti } 3d$ -состояниями, происходит размытие острых пиков ПЭС. Дно полосы проводи-

мости, сформированное d -состояниями титана t_{2g} -симметрии, изменяется слабо. В основном наблюдается размытие пиков ПЭС. Высокоэнергетическая часть ПЭС при энергиях $> 4 \text{ эВ}$, сформированная d -состояниями титана e_g -симметрии и сильно гибридованная с p -состояниями кислорода, модифицируется заметно. Так, появляется пик при $\sim 7 \text{ эВ}$, который растет с увеличением концентрации вакансий, в конце концов сливаясь с e_g -состояниями титана в широкую зону, центрированную при $\sim 6 \text{ эВ}$.

Каждая кислородная вакансия добавляет два электрона в систему, поскольку ион кислорода в состоянии O^{2-} заменяется незаряженной вакансией. Соответственно, нестехиометрия по кислородной подрешетке δ приводит к электронному легированию с концентрацией 2δ на формульную единицу $\text{TiO}_{2-\delta}$. Эти избыточные электроны при всех исследованных концентрациях δ полностью заполняют вакансионный пик ПЭС, появляющийся в области энергетической щели безвакансионного TiO_2 . Таким образом, уровень Ферми находится в энергетической щели, т.е. между потолком вакансионного пика и дном зоны проводимости, расположенным при энергии $\sim 1 \text{ эВ}$. Величина энергетической щели с увеличением δ уменьшается с 0.95 эВ при $\delta = 1/16$ до 0.25 эВ при $\delta = 0.4$.

Эксперименты по инфракрасному поглощению [17] свидетельствуют о том, что в $\text{TiO}_{2-\delta}$ заполненные вакансионные состояния формируют пик на 1.18 эВ ниже дна зоны проводимости безвакансионного TiO_2 . Разнообразные эксперименты, выполненные в работе [18], идентифицируют соответствующий пик при 1.17 эВ . Ультрафиолетовые эмиссионные спектры [19] поверхностей $\text{TiO}_{2-\delta}$ дают положение этого пика при 1.2 эВ . Согласно нашим расчетам расстояние от максимума примесного пика до первого ненулевого значения ПЭС зоны проводимости в $\text{TiO}_{2-1/16}$ составляет 1.15 эВ .

Измерения ультрафиолетовой (UPS) и рентгеновской (XPS) фотоэмиссии дефектного по кислороду диоксида титана были выполнены в работах [20]. В целом наблюдается их удивительное согласие. Дефектное состояние в большинстве работ достигалось путем облучения поверхности стехиометрического TiO_2 ионами аргона. Во всех перечисленных выше статьях нестехиометрия по кислороду в $\text{TiO}_{2-\delta}$ приводила к появлению дополнительного пика в запрещенной щели при энергии связи $\sim 0.8\text{--}1.1 \text{ эВ}$ от уровня Ферми. Сопоставление экспериментальных фотоэмиссионных спектров стехиометрического и частично восстановленного TiO_2 [21] с рассчитанной в настоящей работе полной плотностью состояний для

TiO₂ и TiO_{2-1/8} приведено на рис. 2. Как следует из этого рисунка, эксперимент полностью подтвержда-

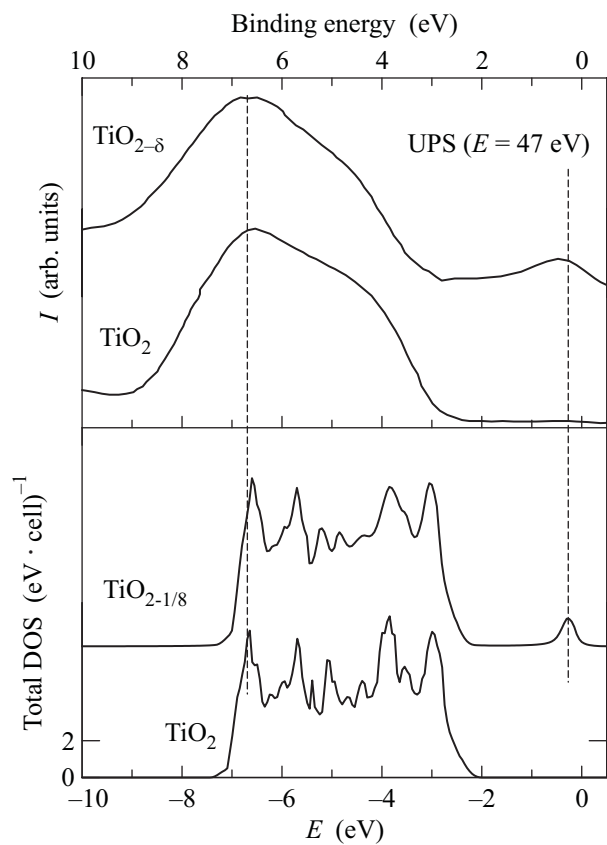


Рис. 2. Сопоставление ультрафиолетовых фотоэмиссионных спектров [21] с рассчитанной плотностью электронных состояний для стехиометрического и дефектного диоксида титана

ет появление дополнительного пика в области энергетической щели, вызванное кислородными вакансиями.

В настоящей работе предложен новый метод расчета электронной структуры неупорядоченных систем, базирующийся на приближении когерентного потенциала. Метод представляет собой развитие приближения LDA+DMFT в применении к неупорядоченным системам. Он может быть использован для проведения зонных расчетов неупорядоченных материалов при различных температурах, в том числе, в перспективе, для описания перехода металл-изолятор при легировании оксидов переходных металлов. Апробация метода выполнена на примере расчета электронной структуры нестехиометрического TiO_{2-δ}. Показано, что появление кислородных вакансий сопровождается формированием высокоэнергетического вакансионного пика в энергетической щели, что согласуется с экспериментальными фотоэ-

миссионными спектрами частично восстановленного диоксида титана.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант # 09-02-00203.

1. P. Soven, Phys. Rev. **156**, 809 (1967).
2. A. Bansil, Phys. Rev. B **20**, 4025 (1979); J. S. Faulkner and G. M. Stocks, Phys. Rev. B **21**, 3222 (1980); A. J. Pindor, W. M. Temmerman, and B. L. Györfy, J. Phys. F: Met. Phys. **13**, 1627 (1983); Z. Szotek, B. L. Györfy, G. M. Stocks, and W. M. Temmerman, J. Phys. F: Met. Phys. **14**, 2571 (1984); A. Gonis and A. J. Freeman, Phys. Rev. B **29**, 4277 (1984); D. D. Johnson, D. M. Nicholson, F. J. Pinski et al., Phys. Rev. Lett. **56**, 2088 (1986); H. Akai and P. H. Dederichs, Phys. Rev. B **47**, 8739 (1993); I. A. Abrikosov and H. L. Skriver, Phys. Rev. B **47**, 16532 (1993); I. A. Abrikosov, A. M. N. Niklasson, S. I. Simak et al., Phys. Rev. Lett. **76**, 4203 (1996); I. A. Abrikosov and B. Johansson, Phys. Rev. B **57**, 14164 (1998); L. Vitos, I. A. Abrikosov, and B. Johansson, Phys. Rev. Lett. **87**, 156401 (2001); H. Zhang, B. Johansson, and L. Vitos, Phys. Rev. B **79**, 224201 (2009); H. Ebert, D. Ködderitzsch, and J. Minár, Rep. Prog. Phys. **74**, 096501 (2011).
3. Y. Matsumoto, M. Murakami, T. Shono et al., Science **291**, 854 (2001); L. Sangaletti, M. C. Mozzati, P. Galinetto et al., J. Phys.: Condens. Matter **18**, 7643 (2006).
4. T. Dietl, Nature Materials **9**, 965 (2010).
5. K. Maeda and K. Domen, J. Phys. Chem. Lett. **7**, 2655 (2010).
6. N. H. Hong, J. Sakai, N. Poirot, and V. Brizé, Phys. Rev. B **73**, 132404 (2006).
7. U. Diebold, Nature Chemistry **3**, 271 (2011).
8. W. Metzner and D. Vollhardt, Phys. Rev. Lett. **62**, 324 (1989).
9. J. Minár, L. Chioncel, A. Perlov et al., Phys. Rev. B **72**, 045125 (2005).
10. O. K. Andersen and O. Jepsen, Phys. Rev. Lett. **53**, 2571 (1984).
11. S. C. Abrahams and J. L. Bernstein, J. Chem. Phys. **55**, 3206 (1971).
12. D. C. Cronemeyer, Phys. Rev. **87**, 876 (1952).
13. Z. H. Levine and D. C. Allan, Phys. Rev. Lett. **63**, 1719 (1989).
14. N. Marzari and D. Vanderbilt, Phys. Rev. B **56**, 12847 (1997).
15. V. I. Anisimov, D. E. Kondakov, A. V. Kozhevnikov et al., Phys. Rev. B **71**, 125119 (2005).
16. H. J. Vidberg and J. W. Serene, J. Low Temp. Phys. **29**, 179 (1977).

17. D. C. Cronemeyer, Phys. Rev. **113**, 1222 (1959).
18. A. K. Ghosh, F. G. Wakim, and R. R. Addiss Jr., Phys. Rev. **184**, 979 (1969).
19. V. E. Henrich and R. L. Kurtz, Phys. Rev. B **23**, 6280 (1981).
20. T. Caruso, C. Lenardi, T. Mazza et al., Surf. Sci. **601**, 2688 (2007); L. Fleming, C. C. Fulton, G. Lucovsky et al., J. Appl. Phys. **102**, 033707 (2007); A. G. Thomas, W. R. Flavell, A. K. Mallick et al., Phys. Rev. B **75**, 035105 (2007); M. Nolan, S. D. Elliott, J. S. Mulley et al., Phys. Rev. B **77**, 235424 (2008); S. Wendt, P. T. Sprunger, E. Lira et al., Science **320**, 1755 (2008).
21. A. K. See and R. A. Bartynski, J. Vac. Sci. Technol. A **10**, 2591 (1992).