

ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ПЛОТНОСТИ ЭЛЕКТРОННЫХ СОСТОЯНИЙ НЕКОТОРЫХ ПЕРОВСКИТОПОДОБНЫХ СТРУКТУР НА ПРИМЕРЕ CaTiO_3

Каринэ Карленовна АБГАРЯН родилась в городе Москве. Доцент МАИ, заведующая сектором ВЦ РАН имени А.А.Дородницына (Учреждение Российской академии наук Вычислительный центр им. А. А. Дородницына РАН). Кандидат физико-математических наук. Основные научные интересы — в области математического моделирования, численных методов, моделирования кристаллических структур. Автор 23 научных работ. E-mail: kristal83@mail.ru

Karine K. Abgarian, Ph.D., was born in Moscow. She is an Associate Professor at the Moscow Aviation Institute (State University of Aerospace Technologies), the head of the section at the Dorodnitsyn Computing Center of the Russian Academy of Sciences. Her research interests are in mathematical modeling, numerical methods, modeling of crystal structures. She has published 23 technical papers. E-mail: kristal83@mail.ru

Дмитрий Игоревич БАЖАНОВ родился в 1972 г. в городе Москве. Старший преподаватель МГУ им. М.В. Ломоносова. Кандидат физико-математических наук. Основные научные интересы — в области квантовой теории твердого тела, молекулярной динамики, численных методов. Автор 42 научных работ. E-mail: dmibaz@sols347-5.phys.msu.ru

Dmitry I. Bazhanov, Ph.D., was born in Moscow in 1972. He is a senior teacher at the Faculty of Physics in the Lomonosov Moscow State University. His research interests are in quantum theory of solids, molecular dynamics, numerical methods. He has published 42 technical papers. E-mail: dmibaz@sols347-5.phys.msu.ru

Анна Андреевна ХОЛОМЕЕВА родилась в городе Москве. Инженер-исследователь ВЦ РАН (Учреждение Российской академии наук Вычислительный центр им. А. А. Дородницына РАН). Основные научные интересы — в области математического моделирования, численных методов. Автор восьми научных работ. E-mail: holomeev@ccas.ru

Anna A. Kholomeeva, was born in Moscow. She is a Research Engineer at the Dorodnitsyn Computing Center of the Russian Academy of Sciences. Her research interests are in mathematical modeling, numerical methods. She has published 8 technical papers. E-mail: holomeev@ccas.ru

В данной работе описывается алгоритм прогнозирования плотности электронных состояний произвольного кристаллического вещества и их свойств, исходя из основ квантовой теории строения вещества, а также алгоритмов построения и оценки устойчивости кристаллических структур, которые были ранее разработаны и описаны в наших работах. В статье на примере известных перовскитов показано, каким образом, используя для расчетов только стандартные справочные данные об элементах, входящих в исследуемую структуру, и предположения о типе симметрии кристаллической структуры вещества, возможно предсказать не только позиции атомов в стандартной кристаллической ячейке, но и точно определить параметры ячейки и плотность электронных состояний вещества. Данные подходы применяются при создании новых материалов для авиационной и ракетно-космической отраслей.

In the given work the algorithm of forecasting of density of electronic states of any crystalline material, proceeding from bases of the quantum theory, together with algorithms of construction and an estimation of stability of crystalline structures and their property which have been earlier developed and described in our works is described. In article by the example of well-known perovskites it is shown, how, using for calculations only the standard data about the elements entering into investigated structure, and assumptions about symmetry type of crystalline structure, possible to predict not only atoms positions in a standard crystalline cell, but also to define parameters of a cell and density of electronic conditions of substance precisely. Perovskite CaTiO_3 is studied in detail from the point of view of its electronic structure. These approaches could be applied for creation new materials for aviation and space-rocket fields.

Ключевые слова: математическое моделирование, методы оптимизации, кристаллические структуры, вычислительные алгоритмы, физика твердого тела, псевдопотенциалы, плотность состояний.

Key words: mathematical modeling, optimization methods, crystalline structures, computational algorithms, solid state physics, pseudo-potentials, density of states.

Введение

Одним из важнейших направлений программы фундаментальных исследований является получение новых материалов и структур с заданными свойствами. Наряду с промышленными способами их получения разработано большое количество эвристических алгоритмов, позволивших успешно моделировать структуры кристаллических веществ разного типа. В данной работе показана возможность прогнозировать плотности электронных состояний произвольных кристаллических материалов и их свойств, исходя из основ квантовой теории строения вещества и алгоритмов построения и оценки устойчивости кристаллических структур, которые были ранее разработаны и описаны в наших работах [1, 2]. Данные подходы применяются при создании новых материалов для авиационной и ракетно-космической отраслей. На примере известных перовскитов мы покажем, каким образом, используя для расчетов только стандартные справочные данные об элементах, входящих в исследуемую структуру, и предположения о типе симметрии кристаллической структуры вещества, возможно предсказать не только позиции атомов в стандартной кристаллической ячейке, но и точно определить параметры ячейки и плотность электронных состояний вещества. Следует отметить, что рассмотренный в данной работе перовскит CaTiO_3 в настоящее время не изучен достаточно хорошо с точки зрения его электронной структуры, возможно, потому, что это вещество не имеет широкого применения на практике в отличие от структурно родственных ему PbTiO_3 , SrTiO_3 и BaTiO_3 .

Исходное моделирование кристаллической структуры

В настоящей работе исследуются перовскиты CaTiO_3 и PbTiO_3 . Как и в прошлых наших работах, мы предполагаем, что исследуемая структура имеет кубическую группу симметрии $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$. Дополнительно полагая все атомы одного элемента неразличимыми, выберем одну из возможных структурных кристаллографических формул, на которых наиболее адекватна реализация исследуемого вещества: AaBbCc , где заглавные латинские буквы означают различные виды атомов в химической формуле, а строчные латинские буквы — позиции Вайкоффа Федоровской группы $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$.

Опираясь на модель твердых шаров, мы можем вычислить коэффициент упаковки данной кристаллической структуры. Модель твердых шаров, описанная в работе [3], может использовать как атомные радиусы, так и ионные. Поскольку в данном случае кристалл строится на ионно-ковалентных

связях, предпочтительней будет использование именно системы ионных радиусов, так как она учитывает зависимость радиуса не только от химического элемента, но и от валентности иона и от его координационного числа в данной кристаллической структуре. Точная математическая постановка задачи отыскания оптимальной структуры в рамках модели твердых шаров, а также ее аналитическое решение можно найти в работе [2]. Используя описанный алгоритм и результат, полученный в указанной статье, мы находим координаты набора атомов, определяющего вместе с симметрией $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$ всю решетку:

$$A: (0,0,0), \quad B: \frac{a}{2}(1,1,1), \quad C: \frac{a}{2}(1,0,0).$$

Таким образом, исходя из кратности позиций Вайкоффа и операций симметрии, определяющих группу $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$, мы можем найти координаты всех атомов структуры перовскитов CaTiO_3 и PbTiO_3 в элементарной единичной ячейке (рис. 1):

$$\text{Ca / Pb}: (0,0,0), \quad \text{Ti}: \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right),$$

$$\text{O}: \left(\frac{1}{2}, 0, 0\right), \quad \text{O}: \left(0, \frac{1}{2}, 0\right), \quad \text{O}: \left(0, 0, \frac{1}{2}\right),$$

а также параметр решетки $a = 4,02$; $a = 7,28$ соответственно.

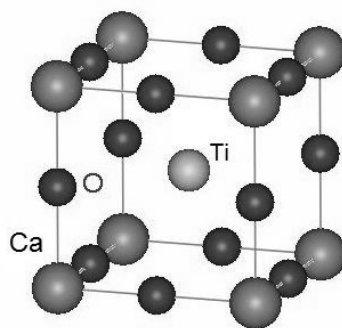


Рис. 1. Структура перовскита

Проведение квантовых расчетов и результаты

В наших расчетах мы используем метод функционала плотности совместно с формализацией Кона—Шема, в рамках которого трудноразрешимая задача об описании нескольких взаимодействующих электронов в статическом внешнем поле сводится к более простой задаче о независимых электронах, движущихся в некотором эффективном потенциале, который состоит из статического потенциала атомных ядер, учитывает кулоновские эффекты,

в частности объемное взаимодействие и корреляцию. Не останавливаясь подробно на обосновании физической концепции метода, будем далее указывать только используемые приближения и входные данные, необходимые для расчетов.

Расчеты проводились с использованием открытого программного пакета PWSCF (www.pwscf.org), построенного на базе теории функционала электронной плотности (DFT) [4, 5] и методе псевдопотенциала (PAW-метод). Данный пакет представляет собой мощный инструмент для проведения энергетических расчетов многоэлектронных систем.

Для начала проводится самосогласованный расчет для изучаемого вещества [6]. Для этого мы помещаем все атомы ячейки перовскита в кубические позиции с равновесной постоянной решетки, затем самосогласованно вычисляется полная энергия. В качестве входных данных нам требуются данные о кристаллической структуре исследуемого материала (это тип кристаллической решетки, число атомов каждого типа в элементарной ячейке Браве, а также позиции атомов внутри элементарной ячейки и параметр решетки). Для нахождения волновой функции вещества мы используем метод ортогонализированных плоских волн [7]. Этот метод был предложен Херрингом, он состоит в использовании приема ортогонализации Шмидта, который заключается в том, что волновая функция строится путем вычитания из плоской волны линейной комбинации атомных волновых функций, на которые наложено условие периодичности с периодом решетки, т.е. если $u(r)$ — набор атомных волновых функций и функции нормированы:

$$\int u_i^*(r)u_j(r)d^3r = \delta_{ij},$$

то, используя их, можно построить новые функции, удовлетворяющие требованию периодичности. Как известно, хорошими периодическими функциями являются функции Блоха, поэтому естественно построить новые функции по образцу блоховских в виде

$$\varphi_{ki}(r) = N^{-1/2} \sum_R e^{ik \cdot R} u_i(r - R),$$

где N — число узлов решетки. Мы указываем в явном виде энергию обрыва для плоских волн, участвующих в разложении электронного состояния, тем самым накладывая ограничение на число плоских волн в базисе. В данном случае энергия обреза бралась равной 40 Ry. Кроме того, поскольку каждое заполненное электронное состояние в системе является дельта-функцией, мы «размываем» их, используя функцию Гаусса. Помимо этого,

мы используем метод псевдопотенциала [8]. В расчетах электронной структуры чрезвычайно важным является представление о том, в поле какого эффективного атомного потенциала движется валентный электрон. При этом реальный атомный потенциал весьма велик и образует узлы волновой функции вблизи иона (коротковолновый электрон). В то же время псевдопотенциал, соответствующий гладкой волновой функции, очень мал и не способен образовать узлы этой функции. Псевдопотенциалы вводятся в результате строгого математического преобразования реального уравнения Шредингера. Волновая функция с новым гамильтонианом

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U_{ps} \quad (\text{где } U_{ps} \text{ — псевдопотенциал, равный}$$

сумме атомного потенциала и потенциала отталкивания) является псевдоволновой функцией, гладкой и внутри ионных островов. Следовательно, функции ψ_k можно представить сравнительно небольшим набором плоских волн. Если U_{ps} мал, то для расчета энергии состояния применима простая теория возмущений. Для наших расчетов мы используем так называемые модельные псевдопотенциалы, зависящие от конкретных параметров, «подгоняемых» для конкретного вещества по его известным характеристикам.

В процессе расчетов для упрощения вычислений первая зона Бриллюэна исследуемого вещества разбивалась сеткой из k точек [9], построенной по методу Монкхорста—Пака. Это позволяет, например, облегчить интегрирование по первой зоне Бриллюэна, ограничившись лишь вычислениями значений в каждой из k точек. Нами использовались стандартные алгоритмы генерации пространственной сетки k точек с весами. Несмотря на ограниченные вычислительные ресурсы, нам удалось проводить вычисления для достаточно большого количества k точек ($6 \times 6 \times 6$), получая при этом достаточную степень точности расчетов.

Используемый нами комбинированный подход к анализу структуры вещества (с точки зрения структурной кристаллографии и с точки зрения квантовых основ строения вещества) позволяет не только изучать заданное соединение более полно и разносторонне, но и проверять результаты, полученные на разных этапах. Так, на этапе проведения самосогласованных расчетов мы можем проверить точность определения параметра решетки, полученного методом плотной упаковки в модели твердых шаров. Для этого мы проводим так называемую геометрическую релаксацию, которая заключается в проведении последовательных самосогласованных

расчетов для разных параметров решетки Браве. При достижении порогового значения для отыскания минимума свободной энергии мы получим такой объем элементарной ячейки, при котором все силы, действующие на атомы, будут уравновешены и таким образом будет достигнут минимум полной энергии системы.

Проведенная по такому алгоритму оптимизация геометрии для соединения CaTiO_3 позволила нам уточнить значение параметра элементарной ячейки (таблица) с величины 4,02 до 3,92. Это значение, в свою очередь, достаточно близко к известному экспериментальному 3,893 [10]. Приближение примерно того же порядка удалось получить для структуры PbTiO_3 (с 7,28 до 7,369), аналогичный расчет был проведен для BaTiO_3 , обладающего родственной структурой. Таким образом, мы еще раз показываем, что модель твердых шаров, несмотря на свою некоторую грубость, позволяет получать достаточно адекватные результаты.

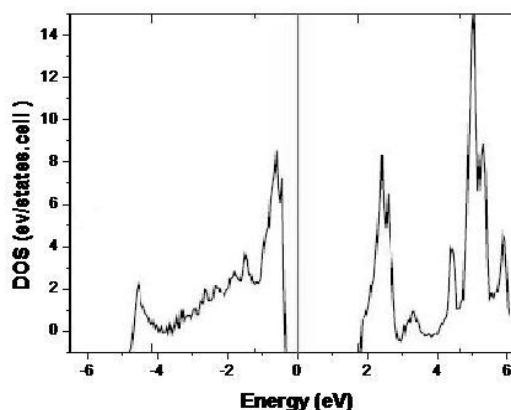
Химическая формула	a , Å вычисленное	a , Å равновесное	ΔE , eV
CaTiO_3	4,02	3,92	1,95
PbTiO_3	7,28	7,369	1,41
BaTiO_3	7,56	7,45	—

Далее мы переходим к проведению несамосогласованных расчетов. На этом этапе предпочтительнее использование для размытия электронных состояний не метода Гаусса, а метода тетраэдров [11]. При анализе результатов самосогласованных расчетов мы можем определить минимальную и максимальную энергии электронной системы, а также энергию Ферми. Мы можем построить график полной плотности электронных состояний, однако, наиболее важной для дальнейшей интерпретации расчетов является зона вблизи уровня Ферми.

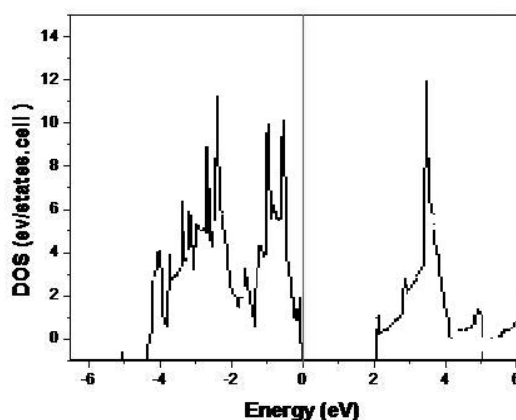
Как известно, наличие или отсутствие энергетической щели между зоной проводимости и зоной валентных электронов является показателем того, относится ли вещество к классу диэлектриков или проводников соответственно, и позволяет оценить проводящие свойства вещества. В результате расчетов была выявлена запрещенная зона (энергетическая щель) на уровне Ферми. На рис. 2 приводятся графики распределения электронной плотности вблизи уровня Ферми, ниже приведены данные о равновесных параметрах решетки для изученных соединений, экспериментальных данных и величине энергетической щели, полученной в результате расчетов.

Выводы

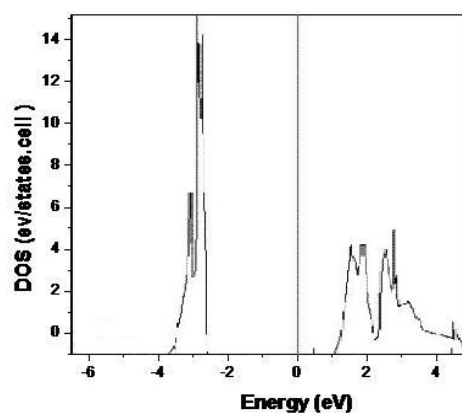
Таким образом, на примере двух веществ показано, как, используя данные о кристаллическом строении вещества и табличные данные об атомах (атомные и ионные радиусы, валентности и так далее), входящих в его состав, можно определить метрические параметры кристаллической решетки вещества и координаты атомов внутри этой решетки.



a)



б)



в)

Рис. 2. Графики плотности электронных состояний вблизи уровня Ферми:
а — CaTiO_3 ; б — PbTiO_3 ; в — BaTiO_3

ки. Далее по полученным данным можно вычислить для данного вещества плотность электронных состояний и другие свойства. Использование комбинированного подхода к анализу структуры вещества (с точки зрения структурной кристаллографии и с точки зрения квантовых основ строения вещества) дает возможность уточнить метрические параметры его решетки и в итоге получить значения, близкие к экспериментальным данным. Проведенные с использованием таких подходов исследования представляют не только чисто теоретический интерес, но также могут быть использованы на практике для создания новых материалов с заранее заданными свойствами для авиационной и ракетно-космической отрасли.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 09-01-13541-ОФИ_Ц)

Библиографический список

1. Галиулин Р.В., Хачатуров В.Р. Алгоритм определения кристаллических структур по заданной химической формуле // Математическое моделирование композиционных объектов. Вып.1. — М.: ВЦ РАН, 1994. С. 32-89.

2. Абгарян К.К., Хачатуров В.Р. Компьютерное моделирование устойчивых структур кристаллических материалов // Ж. вычисл.матем. и матем. физ. 2009. Т. 49. № 8. С. 1517-1530.

3. Вайнштейн Б.К. Современная кристаллография. Т.2. Структура кристаллов. — М.: Наука, 1979.

4. Hohenberg P., Kohn W. Phys. Rev., B 864 (1964).

5. Kohn W., Sham L.J. Phys. Rev., A 1133 (1965).

6. Lundqvist S., March N.H. Theory of the inhomogeneous electron gas. Plenum Press. 1983.

7. Ашкрофт Н., Мермин Н. Физика твердого тела. Т.1. — М.: Мир, 1979.

8. Кацнельсон А., Ястребов Л. Псевдопотенциальная теория кристаллических структур. — М.: МГУ, 1981.

9. Monkhorst H.J., Pack J.D. Phys. Rev. B 13 (1976).

10. Kennedy B.J., J. Phys.: Condens. Matter 11 (1999).

11. Bloch B.J., Jepsen O., Andersen O.K. Phys. Rev. B 13 (1976).

Московский авиационный институт

Статья поступила в редакцию 15.11.2009