УДК 539.2

ДЕФЕКТНО-ПРИМЕСНЫЕ КОМПЛЕКСЫ В МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПЕРОВСКИТНЫХ ТИТАНАТАХ

Хорошко Л.С.[1,2], Баглов А.В.[1,2]

[1]Белорусский государственный университет, Минск, Республика Беларусь, khoroshko@bsu.by

[2]Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, Минск, Республика Беларусь

Аннотация: методами теории функционала плотности исследованы дефектно-примесные комплексы в титанатах $SrTiO_3$ и $BaTiO_3$, содержащие лантаноиды, углеродные кластеры и вакансии решётки. Для выбранных конфигураций проведены геометрическая оптимизация, сравнение энергетической устойчивости и анализ электронной структуры. Показано, что относительное расположение углеродного кластера и вакансии кислорода влияет на локальную релаксацию и распределение электронных состояний. В рассмотренных моделях ассоциация углеродных включений с вакансиями оказывается энергетически предпочтительнее ряда альтернативных конфигураций того же состава.

Ключевые слова: перовскиты; титанаты; лантаноиды; вакансии; углеродные кластеры.

I. ВВЕДЕНИЕ

Перовскитные титанаты стронция и бария представляют собой перспективные кристаллические матрицы, функциональные свойства которых существенно зависят от состава, локального координационного окружения и дефектного состояния. Одновременное внедрение лантаноидов и углеродных включений, сопровождающееся образованием собственных вакансий, приводит к формированию множества возможных локальных конфигураций даже при фиксированном химическом составе матрицы. Поскольку энергетическая устойчивость и электронная структура таких систем не могут быть однозначно предсказаны исходя только из перечня легирующих компонентов, необходим детальный анализ конкретных атомных конфигураций. Целью настоящей работы являлось сопоставление структурных, энергетических и электронных характеристик дефектно-примесных комплексов в $SrTiO_3$ и $BaTiO_3$ с учётом взаимного пространственного расположения лантаноидной примеси, углеродного кластера и вакансий решётки с использованием моделирования объёмных сверхъячеек; экспериментальная верификация рассмотренных конфигураций в рамках данной работы не проводилась.

II. РАСЧЁТНЫЕ МОДЕЛИ И МЕТОДИКА

Атомно-кристаллические модели, построенные на базе сверхъячеек $SrTiO_3$ и $BaTiO_3$, включали замещение катионов лантаноидами, внедрение углеродных кластеров (включая C_3) и образование вакансий кислорода (V_O) или титана (V_{Ti}). Пространственная конфигурация комплекса варьировалась для оценки влияния взаимного расположения компонентов, при этом тип вакансии задавал уникальную дефектную структуру, неразрывно связанную с позицией и зарядовым состоянием примеси. Первопринципные расчёты проводились в рамках теории функционала плотности (density functional theory, DFT) с использованием программных комплексов CASTEP [1] и OpenMX [2]; для учёта корреляционных эффектов в Ti-3d- и Ln-4f-оболочках использовался подход DFT+U [3] с параметрами U = 4,5 эВ (Ti) и 6,0–7,0 эВ (Ln). После геометрической оптимизации рассчитывались электронные характеристики и относительная устойчивость конфигураций при неизменном составе.

III. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Геометрическая оптимизация выявила существенную локальную перестройку перовскитной решётки в области дефектно-примесных комплексов. Изменения длин связей и координационного окружения затрагивают ближайшие TiO_6-октаэдры, причём характер искажений определяется не только составом комплекса, но и взаимным пространственным расположением его компонентов. Это подтверждает необходимость полной геометрической релаксации сверхъячейки для корректного сопоставления различных дефектных конфигураций.

Энергетический анализ структур с одинаковым набором атомов показал, что предпочтительными являются конфигурации, в которых углеродные включения ассоциированы с собственными дефектами решётки. В частности, расположение кластера C_3 вблизи кислородной вакансии V_O изменяет его координационное окружение и снижает полную энергию системы по сравнению с альтернативными вариантами размещения. Данное заключение справедливо для исследованного подмножества

конфигураций; его обобщение на произвольные формы углеродных включений в титанатной матрице требует дополнительного учёта термодинамических условий и более полного структурного поиска. Аналогично, варианты с различным размещением лантаноида и вакансий демонстрируют заметные различия в энергии после релаксации, что свидетельствует о невозможности определения наиболее выгодной конфигурации и электронного спектра исключительно по номинальному составу. При интерпретации результатов важно разделять сравнение изоморфных конфигураций одного состава и сопоставление различных дефектных состояний, последнее из которых требует задания химических потенциалов атомных резервуаров и, при наличии заряженных дефектов, согласованного учёта положения уровня Ферми.

Анализ полной и парциальных плотностей электронных состояний показал, что формирование дефектно-примесных комплексов существенно модифицирует электронный спектр. Край валентной зоны и зона проводимости формируются преимущественно O-2p- и Ti-3d-состояниями, тогда как Ln-4f- и C-2p-состояния дают дополнительные вклады, энергетическое положение которых чувствительно к локальной геометрии и составу дефектного окружения. Для надёжной идентификации локализованных состояний необходим совместный анализ парциальных плотностей и пространственного распределения электронной плотности. Сопоставление результатов, полученных в двух базисных представлениях, служит дополнительной верификацией качественных выводов о характере релаксации и природе дефектных уровней. При этом количественные расхождения между расчётами не следует относить только к физическим эффектам, поскольку они могут быть обусловлены различиями в псевдопотенциалах, базисных наборах, обменно-корреляционных функционалах и параметрах DFT+U. Это показывает, что энергетическое ранжирование конфигураций должно проводиться строго в рамках единой согласованной вычислительной схемы.

III. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Первопринципное моделирование выявило определяющую роль пространственной конфигурации дефектно-примесных комплексов в локальной релаксации и электронной структуре титанатов $SrTiO_3$ и $BaTiO_3$. Показано, что энергетически предпочтительна ассоциация углеродных включений с вакансиями кислорода, сопровождающаяся перестройкой локализованных состояний примесей. Сформированные структурно-энергетические критерии позволяют обоснованно отбирать конфигурации для дальнейшего расчёта функциональных свойств материалов.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена в рамках НИР «Низкотемпературный синтез и свойства наноструктурированных композитов на основе перовскитных соединений с кластерами редкоземельных элементов и углерода для конвертеров оптического излучения и фотовольтаики» подпрограммы «Наноструктуры, наноматериалы и технологии» ГПНИ «Современное материаловедение, перспективные материалы и новые технологии».

ЛИТЕРАТУРА

[1] First principles methods using CASTEP / S. J. Clark [et al.] // Zeitschrift für Kristallographie. 2005. Vol. 220, No. 5–6. P. 567–570. https://doi.org/10.1524/zkri.220.5.567.65075.
[2] Ozaki T. Variationally optimized atomic orbitals for large-scale electronic structures // Physical Review B. 2003. Vol. 67. Art. 155108. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.67.155108.
[3] Electron-energy-loss spectra and the structural stability of nickel oxide: An LSDA+U study / S. L. Dudarev [et al.] // Physical Review B. 1998. Vol. 57. P. 1505–1509. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.57.1505.

DEFECT-IMPURITY COMPLEXES IN MODIFIED PEROVSKITE TITANATES

L. Khoroshko[1,2], A. Baglov[1,2]

[1]Belarusian State University, Minsk, Republic of Belarus, baglov@bsu.by

[2]Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics, Minsk, Republic of Belarus

Abstract: density-functional calculations were used to study defect–impurity complexes in $SrTiO_3$ and $BaTiO_3$ containing lanthanides, carbon clusters and lattice vacancies. Selected configurations were geometrically optimized and compared in terms of energetic stability and electronic structure. The relative position of a carbon cluster and an oxygen vacancy affects local relaxation and the distribution of electronic states. Within the models considered, vacancy-associated carbon configurations are energetically favored over some alternative arrangements of the same composition.

Keywords: perovskites; titanates; lanthanides; vacancies; carbon clusters.