

03,10

Ab initio расчеты электрон-фононного взаимодействия и характеристик больших поляронов в рутиле и анатазе

© В.П. Жуков^{1,2}, Е.В. Чулков³

¹ Институт химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург, Россия

² Международный физический центр в Доности, Сан-Себастьян, Испания

³ Томский государственный университет, Томск, Россия

E-mail: zhukov@ihim.uran.ru

(Поступила в Редакцию 23 декабря 2013 г.)

Проведены расчеты электрон-фононного взаимодействия и некоторых характеристик возбужденных электронов вблизи дна зоны проводимости диоксида титана в структуре анатаза и рутила. Вычислялись функция Элиашберга, мнимая и действительная части собственно-энергетического потенциала, а также зонная и поляронная массы и ширина фотоэмиссионной линии. Показано, что электрон-фононное взаимодействие определяется главным образом взаимодействием с оптическими фотонами. Умеренные значения поляронной массы, $< 2m_e$, соответствует большим поляронам. Расчетные значения ширины спектральной линии значительно меньше наблюдаемых в эксперименте. Приводятся аргументы в пользу того, что основной вклад в ширину спектральной линии отвечает взаимодействию электронов с потенциалом хаотически расположенных кислородных вакансий.

Поддержано фондом Spanish Ministerio de Ciencia e Innovacion (Grant N FIS2010-19609-C02-00) и Президиумом Уральского отделения Академии наук (проект № 12-У-3-001).

1. Введение

Диоксид титана является многофункциональным материалом, широко используемым в качестве фотокатализатора, в производстве керамик, пигментов, антикоррозионных покрытий, люминофоров, ячеек для получения водорода [1–4]. В последнее время развиваются приложения диоксида титана, основанные на его проводимости. В частности, делаются попытки использовать TiO_2 для производства солнечных батарей [5], фотоэлектрических ячеек [5,6], спинтронных приборов [7]. В связи с этим большой интерес представляет изучение электронных свойств диоксида титана. Было выполнено большое количество исследований такого рода. Стехиометрический диоксид титана в структуре анатаза является полупроводником с полупроводниковой щелью шириной 3.2 eV. Проводимость в анатазе появляется вследствие присутствия в нем кислородных вакансий. Верхние вакансионные состояния расположены ~ 10 meV ниже дна зоны проводимости и служат донорами электронов. Тип проводимости анатаза с такими дефектами (т.е. частично восстановленного анатаза) зависит от температуры. Этот вопрос был подробно исследован в работе [8]. Было показано, что температурная зависимость электросопротивления анатаза при температуре ниже 70 К имеет полупроводниковый характер, а при более высокой температуре является металлоподобной. Однако, при любой температуре проводимость анатаза заметно меньше, чем проводимость металлов, что в [8] объясняется поляронным характером носителей.

Недавно поляронный характер проводимости в анатазе нашел подтверждение в фотоэмиссионных экспериментах [9]. Авторы данной работы изучали дисперсию зон в непосредственной близости от уровня Ферми. Ими было показано, что в спектрах фотоэмиссии наряду с главным пиком присутствует как минимум один сателлит, отделенный от главного пика на величину энергии оптического фонона, что является проявлением электрон-фононного взаимодействия. Авторы показали, что величина коэффициента возрастания массы вследствие электрон-фононного взаимодействия близка к 1.7, а величина фрелиховского коэффициента α — к 2.5, т.е. поляроны в анатазе являются большими. Однако, данный результат существенно отличается от результатов работы [10]. В этой работе была выполнена оценка характеристик поляронов в анатазе на основе измерений проводимости в терагерцовом диапазоне с разрешением во времени. Авторы пришли к выводу, что в плоскости $k_x k_y$ коэффициент возрастания массы равен 15, а $\alpha = 6$, т.е. поляроны являются промежуточными между большими и малыми. (Здесь и ниже k_x, k_y, k_z — соответственно x -, y -, z -направления в пространстве волновых векторов.) В работе [11] была проведена оценка характеристик поляронов в рутиле. Для состояний вблизи дна зоны проводимости было получено то же значение коэффициента возрастания массы, что и в анатазе, равное 1.7. В работе [8] было отмечено также, что на проводимость в анатазе существенное влияние может оказывать взаимодействие электронов с разупорядоченным потенциалом, вноси-

мым кислородными вакансиями. Экспериментальным свидетельством является то, что при возрастании концентрации дефектов в анатазе сопротивление образцов возрастает. Вопрос о том, какой эффект, взаимодействие электронов с фононами или с потенциалом примесей, в наибольшей степени определяет проводимость, остается открытым. В связи с этим, а также с наличием ряда противоречий в результатах экспериментальных работ, мы провели первопринципное исследование характеристик больших поляронов в анатазе и рутиле. При этом мы предполагали, что свойства поляронов определяются взаимодействием электронов проводимости с фононами.

2. Теория

В общем случае эффективная масса электронов проводимости определяется электрон-электронным и электрон-фононным взаимодействием. В простых металлах доминирует электрон-электронное взаимодействие, см. теорию в [12] и примеры конкретных расчетов для пара- и ферромагнитных металлов в [13,14]. В проводящем TiO_2 концентрация электронов проводимости весьма мала, порядка 10^{-4} – 10^{-5} электрона на элементарную ячейку, что позволяет пренебречь электрон-электронным взаимодействием и обратиться только к электрон-фононному взаимодействию. Свойства больших поляронов, определяемые взаимодействием электронов с фононами, могут быть рассчитаны на первопринципном уровне на основе теории возмущений. Этот подход описан в монографии [15], поэтому мы ограничимся лишь кратким изложением тех моментов теории, которые необходимы для анализа расчетных результатов. Согласно „золотому правилу Ферми“ теории возмущений первого порядка [16] вероятность перехода электрона между состоянием $|\mathbf{k}, i\rangle$ с волновым вектором \mathbf{k} и энергией $e_{\mathbf{k},i}$ и состоянием $|\mathbf{k} + \mathbf{q}, j\rangle$ определяется уравнением

$$P_{\mathbf{k},i;\mathbf{k}+\mathbf{q},j}^{\nu}(\omega) = (2\pi/\hbar) |\langle \mathbf{k}, i | \Delta V_{\mathbf{q}\nu} | \mathbf{k} + \mathbf{q}, j \rangle|^2 \times \delta(e_{\mathbf{k}+\mathbf{q},j} - e_{\mathbf{k},i} \pm \hbar\omega). \quad (1)$$

Здесь величина $\Delta V_{\mathbf{q}\nu}$ является вариацией самосогласованного потенциала в кристалле, вызванной фононом с волновым вектором \mathbf{q} , поляризацией ν и энергией $\hbar\omega$, который эмиттируется или поглощается при электронном переходе. Величина $\langle \mathbf{k}, i | \Delta V_{\mathbf{q}\nu} | \mathbf{k} + \mathbf{q}, j \rangle$ является матричным элементом электрон-фононного взаимодействия. Первопринципные методы расчета этой величины неоднократно обсуждались в литературе [17]. Наличие δ -функции обеспечивает сохранение энергии. Энергией фонона $\hbar\omega$ здесь обычно пренебрегают, так как она мала по сравнению с энергией электронов; в этом суть так называемого квазиупругого приближения. Если просуммировать данное выражение по волновым векторам \mathbf{q} и поляризациям ν фонона, с частотой $\omega_{\mathbf{q}}^{\nu}$,

то получается вероятность потери или приобретения электроном энергии $\hbar\omega$:

$$\Phi_{\mathbf{k},i}(\omega) = (2\pi/\hbar) \sum_j \sum_{\nu} \int_{BZ} \delta(\omega_{\mathbf{q}}^{\nu} - \omega) \times |\langle \mathbf{k}, i | \Delta V_{\mathbf{q}\nu} | \mathbf{k} + \mathbf{q}, j \rangle|^2 \delta(e_{\mathbf{k}+\mathbf{q},j} - e_{\mathbf{k},i}) d^3\mathbf{q}. \quad (2)$$

Величина $\Phi_{\mathbf{k},i}(\omega)$ с точностью до константы совпадает с известной функцией Элиашберга $F_{\mathbf{k},i}(\omega)$, определяющей ряд свойств простых и сверхпроводящих металлов

$$\alpha^2 F_{\mathbf{k},i}(\omega) = \Phi_{\mathbf{k},i}(\omega) / (2\pi/\hbar). \quad (3)$$

Функция $\alpha^2 F_{\mathbf{k},i}$ в свою очередь определяет известную константу электрон-фононного взаимодействия

$$\lambda_{\mathbf{k},i} = 2 \int \frac{\alpha^2 F_{\mathbf{k},i}(\omega)}{\omega} d\omega. \quad (4)$$

Из уравнений (2), (3) может быть получена полная вероятность выхода электрона из состояния $|\mathbf{k}, i\rangle$, сопровождаемого эмиссией или абсорбцией фононов, т.е. скорость электрон-фононной релаксации. В квазиупругом приближении и с учетом температуры скорость релаксации равна

$$\Gamma_{\mathbf{k},i}(T) = (2\pi/\hbar) \int_0^{\omega_{\max}} d\omega \alpha^2 F_{\mathbf{k},i}(\omega) [1 + 2n(\hbar\omega, T) + f(e_{\mathbf{k},i} + \hbar\omega, T) - f(e_{\mathbf{k},i} - \hbar\omega, T)] \quad (5)$$

— см. детали в [15]. Она определяется распределениями Бозе для фононов $n(\hbar\omega, T)$ и Ферми для электронов $f(e_{\mathbf{k},i} \pm \hbar\omega, T)$. Данные величины легко усредняются по всем состояниям с энергией, равной $e_{\mathbf{k},i}$. В частности, ниже под величиной $F(E, \omega)$ будет подразумеваться функция Элиашберга, усредненная по всем состояниям на уровне энергии E , соответствующая переходам с эмиссией или абсорбцией фононов с энергией $\hbar\omega$

$$F(E, \omega) = [1/D(E)] \sum_i \int d^3\mathbf{k} F_{\mathbf{k},i}(\omega) \delta(e_{\mathbf{k},i} - E), \quad (6)$$

где $D(E)$ — плотность электронных состояний на уровне E .

Связь отмеченных величин со спектральными свойствами проявляется на основе многочастичной теории возмущений [15], в которой изучаются свойства квазичастицы, т.е. электрона или дырки, помещенной на зонное состояние вблизи уровня Ферми. Влияние многочастичной системы на свойства квазичастицы учитывается путем включения так называемого собственного энергетического потенциала. Выражение для его мнимой части в квазиупругом приближении имеет вид, подобный уравнению (5) (далее будем везде полагать, что $\hbar = 1$,

т. е. используем атомную систему единиц)

$$\text{Im}\Sigma(\Omega, \mathbf{k}, T) = \pi \int_0^{\omega_{\max}} d\omega \alpha^2 F(\omega, \mathbf{k}) \left\{ [1 + n(\omega, T) - f(\Omega - \omega, T)] + [n(\omega, T) + f(\Omega + \omega, T)] \right\}. \quad (7)$$

Здесь Ω — энергия состояния относительно уровня Ферми E_F , а $\alpha^2 F(\omega, \mathbf{k})$ — функция Элиашберга из уравнений (2), (3), при вычислении которой ввиду близости рассматриваемых состояний к энергии Ферми E_F полагается $e_{\mathbf{k},i} = E_F$. В многочастичной теории доказывается, что величина $\Gamma(\Omega, \mathbf{k}, T) = 2\text{Im}\Sigma(\Omega, \mathbf{k}, T)$ равна ширине фотоэмиссионной линии квазичастицы в рассматриваемом состоянии. Первый член в квадратных скобках определяет вероятность перехода электрона из состояния с энергией Ω в состояние с энергией $\Omega - \omega$, сопровождаемого эмиссией фонона. Второй член определяет вероятность перехода электрона из состояния с энергией Ω в состояние с энергией $\Omega + \omega$, сопровождаемого абсорбцией фонона.

Вещественная часть собственно-энергетического потенциала определяет изменение энергии зонного состояния. Ее можно получить из мнимой части посредством преобразования Гильберта

$$\text{Re}\Sigma(\Omega, \mathbf{k}, T) = \frac{1}{\pi} P \int_{-\infty}^{\infty} d\omega' \frac{|\text{Im}\Sigma(\omega', \mathbf{k}, T)|}{\Omega - \omega'}. \quad (8)$$

Уравнение для энергии квазичастицы, которая получается при действии собственно-энергетического потенциала на частицу с энергией Ω (уравнение Дайсона), имеет вид [15]

$$E(T) = \Omega + \text{Re}\Sigma(E, \mathbf{k}, T). \quad (9)$$

Точный, так называемый графический метод решения данного уравнения показан в [15], гл. 5. Там же показано, что уравнение (9) имеет графическое решение при значениях Ω , меньших чем характерная частота фононного спектра. Но обычно используется другой путь решения, справедливый когда зависимость $\text{Re}\Sigma$ от E близка к линейной. В этом случае применяется подход, аналогичный приближению „on energy shell“ собственно-энергетической теории для электрон-электронного взаимодействия [13]. А именно, разложение этой зависимости около Ω с точностью до $E - \Omega$ приводит к решению

$$E(T) - \Omega = \text{Re}\Sigma(\Omega, \mathbf{k}, T) \frac{1}{1 - \left. \frac{\partial \text{Re}\Sigma(e, \mathbf{k}, T)}{\partial e} \right|_{e=\Omega}} = \text{Re}\Sigma(\Omega, \mathbf{k}, T) \times Z(\Omega, \mathbf{k}, T), \quad (10)$$

где $Z(\Omega, \mathbf{k}, T)$ — так называемый ренормализационный фактор. Этот фактор слабо зависит от температуры и его можно найти воспользовавшись его связью с константой электрон-фононного взаимодействия. А именно,

при $T \rightarrow 0$

$$\Gamma(\Omega, \mathbf{k}, T \rightarrow 0) = 2\pi \int_0^{\Omega} \alpha^2 F(\omega', \mathbf{k}) d\omega' \quad (11)$$

откуда следует, что

$$\left. \frac{d\text{Re}\Sigma(e, \mathbf{k}, 0)}{de} \right|_{e=\Omega} = -\lambda_{\mathbf{k},\Omega}, \quad (12)$$

т. е.

$$Z(\Omega, \mathbf{k}, T) \approx \frac{1}{1 + \lambda_{\mathbf{k},\Omega}}. \quad (13)$$

Ниже будет показано, что „on energy shell“ приближение дает хорошие результаты почти во всех случаях, кроме случая рутила при температуре ниже 20 К. В [15] показано, что связь между массой большого полярона m^* и зонной массой электрона m_b имеет вид

$$m^* = m_b(1 + \lambda). \quad (14)$$

Из сказанного выше следует, что величина $1/Z$ является коэффициентом возрастания массы электрона вследствие его взаимодействия с фононами

$$\frac{m^*}{m_b} = 1/Z(\omega, \mathbf{k}, T). \quad (15)$$

3. Детали расчетов

Зонная структура анатаза и рутила вблизи границ запрещенной зоны показана на рис. 1.

Состояния, возникающие в результате появления кислородных вакансий, расположены вблизи дна зоны проводимости; верхние из них находятся на расстоянии от ее дна < 0.01 eV [8]. При повышении температуры уровень Ферми смещается в глубь зоны проводимости, т. е.

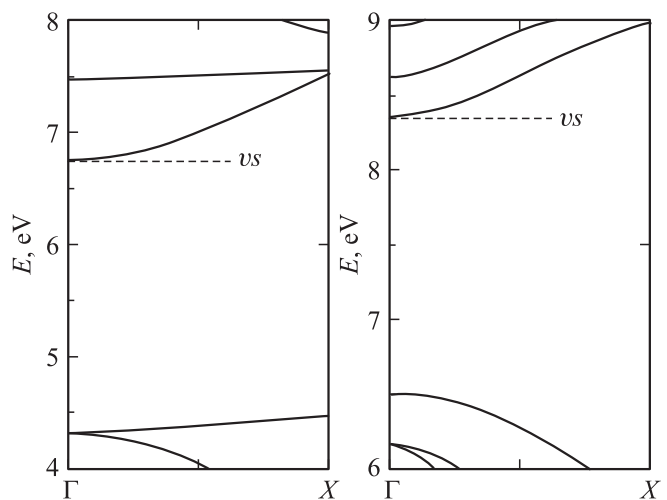


Рис. 1. Зонная структура анатаза (слева) и рутила (справа) вблизи границ запрещенной зоны. Штриховой линией (*vs*) отмечено положение верхних состояний кислородной вакансии.

вакансии служат донорами электронов. Появляющаяся при этом поверхность Ферми является эллипсоидом, вытянутым в направлении k_z и круговым в плоскости $k_x k_y$ [9]. Мы изучали свойства поляронных состояний для ряда значений энергии Ферми относительно дна зоны проводимости от 0.01 eV до 0.31 eV, т.е. от минимума нижней дисперсионной кривой зоны проводимости до точки $(\Gamma - X)/2$. Ниже значения энергии Ферми указываются относительно дна зоны проводимости E_b , т.е. в виде $E = E_F - E_b$, и именуется избыточной энергией. Как для рутила, так и для анатаза зависимость зонной энергии от волнового вектора аппроксимируется полиномом второй степени с высокой точностью. Для анатаза мы получили $e = 0.247 + 0.052k + 0.654k^2$, для рутила $e = 0.307 - 0.001k + 0.433k^2$. Отсюда зонная масса, $m_b = 1/(d^2e/dk^2)$, для анатаза равна $0.76m_e$, а для рутила $1.15m_e$; она одинакова для всех участков дисперсионной кривой. Расчеты зонных состояний и электрон-фононного взаимодействия выполнялись посредством программного комплекса Quantum Espresso [18]. Их детали в основном соответствуют опубликованным в работе [19].

Существенную роль в обеспечении корректности расчетов играет правильный выбор параметра уширения σ гауссовской функции, симулирующей δ -функцию в уравнениях (1), (2), (6). Методика подбора параметра уширения, исключающая хаотические изменения усредненной константы электрон-фононного взаимодействия в зависимости от значения этого параметра, была предложена в работе [19]. В соответствии с ней мы выбрали для анатаза значение $\sigma = 0.15 \text{ Ry}$, а для рутила — 0.2 Ry . Первый изученный нами уровень, 0.01 eV над дном зоны проводимости, соответствует концентрации электронов проводимости равной $5.9 \cdot 10^{18} \text{ 1/cm}^3$, что близко к концентрации электронов проводимости в экспериментах, описанных в работах [8,9].

4. Результаты и обсуждение

Упомянем некоторые результаты, подтверждающие правильность выполненных нами расчетов. В теории электрон-фононного взаимодействия имеется ряд точных соотношений, которые должны выполняться и для результатов численных расчетов.

1) Из уравнения (13) следует, что ренормализационный коэффициент, получаемый численным дифференцированием $\text{Re}\Sigma$, вычисленный с помощью преобразования Гильберта, Z_{num} , должен удовлетворять соотношению $Z_{num} \approx Z = 1/(1 + \lambda)$. Это выполняется с высокой точностью. Например, для уровней в анатазе с избыточной энергией 0.01 и 0.16 eV $Z_{num} = 0.920, 0.844$, а $Z = 0.908, 0.834$; аналогично для рутила.

2) Поскольку максимум функции Элиашберга приходится на энергию около 100 meV, см. рис. 2, а при более низких фононных энергиях электрон-фононное взаимодействие слабое (см. ниже), то, как следует из

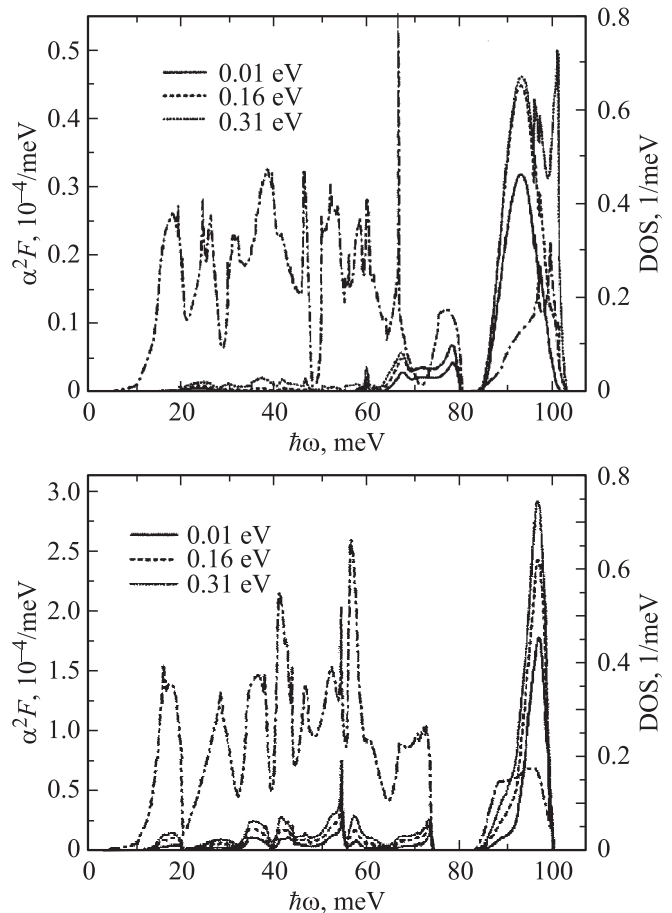


Рис. 2. Функция Элиашберга для анатаза (верхняя панель) и рутила (нижняя панель). Указаны энергии рассматриваемых уровней относительно дна зоны проводимости. Штрихпунктирной линией показана полная плотность фононных состояний.

модели Эйнштейна, при $\omega = 0 \text{ Re}\Sigma$ должна быть равна нулю, что и имеет место.

3) При температуре, удовлетворяющей соотношению $k_B T \gg \hbar\omega_{max}$, зависимость Γ от T линейная [15]

$$\Gamma(0, T) = \pi \lambda k_B T. \quad (16)$$

Это соотношение также выполняется, но, поскольку $k_B T \sim 100 \text{ meV}$, при температурах гораздо выше комнатной.

На рис. 2 приведены функции Элиашберга (ФЭ) для анатаза и рутила. Они показывают, во-первых, значительное отличие ФЭ от плотности фононных состояний, и во-вторых, то, что электроны в основном взаимодействуют с оптическими фононами. Т.е. из „классических“ моделей Дебая и Эйнштейна более подходящей является вторая. Отсюда следует, в частности, что предложенная в работе [9] интерпретация температурной зависимости ширины фотоэмиссионной линии анатаза, соответствующей концентрации электронов проводимости равной $\sim 10^{18} \text{ 1/cm}^3$, является некорректной. Причина заключается в том, что для описания этой зависимости авто-

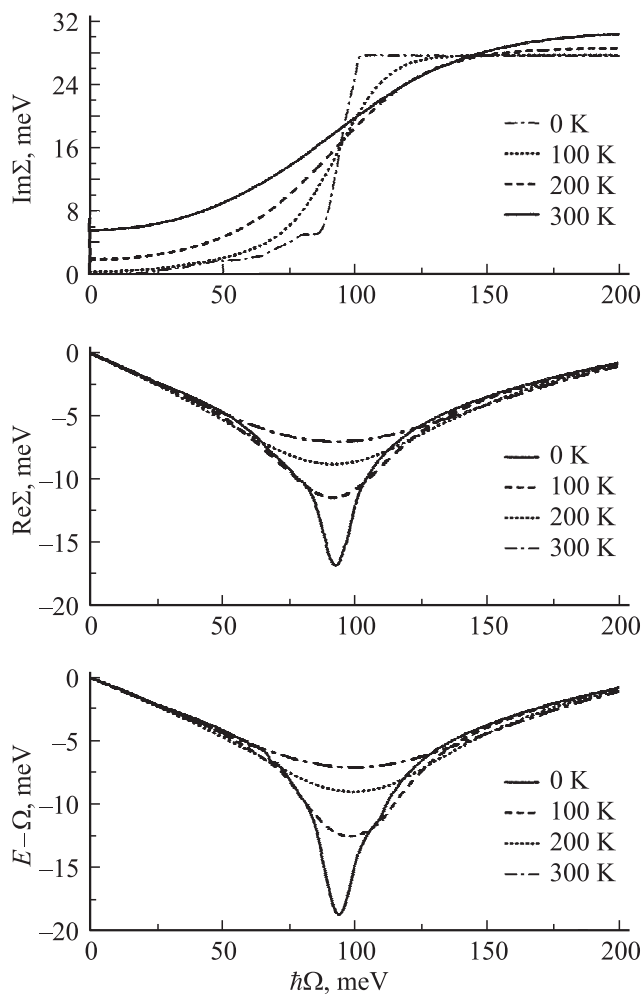


Рис. 3. Значения мнимой (верхняя панель) и действительной (средняя панель) частей собственной энергии для состояний вблизи первого рассматриваемого уровня в анатазе ($E = 0.01$ eV). Значения собственно-энергетической поправки к энергии электрона показаны на нижней панели.

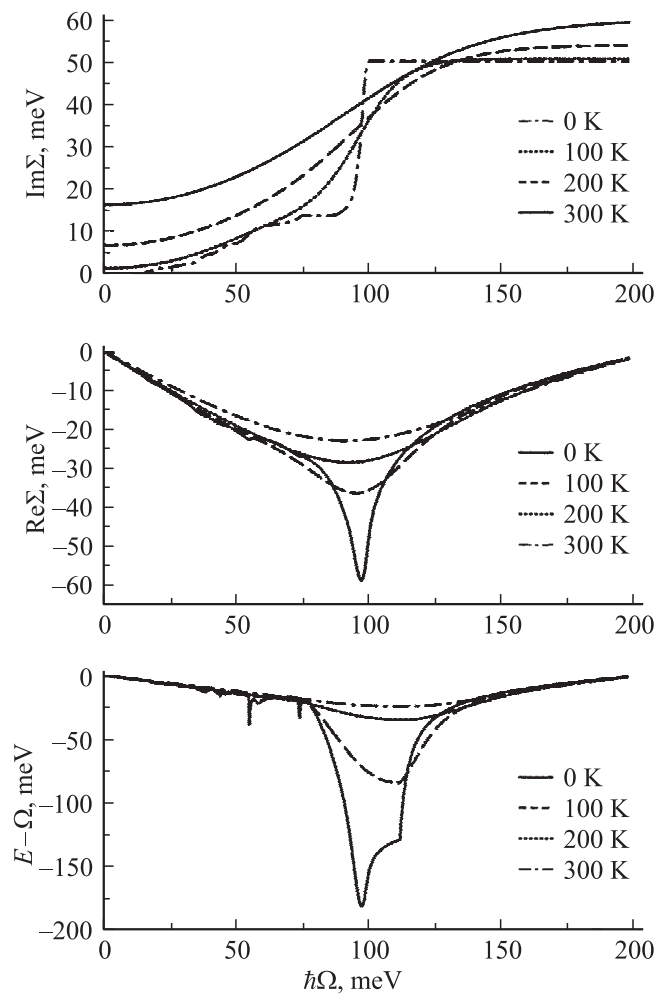


Рис. 4. Значения мнимой (верхняя панель) и действительной (средняя панель) частей собственной энергии для состояний вблизи первого рассматриваемого уровня в рутиле ($E = 0.01$ eV). Значения собственно-энергетической поправки к энергии электрона показаны на нижней панели.

рами [9] была использована теория Блоха–Грюнайсена, основанная из модели Дебая. Заметим также, что вид ФЭ соответствует нашим предыдущим расчетам, которые показали, что средняя энергия эмиттируемого фотона для анатаза и рутила близка к 70 meV [19].

На рис. 3, 4 в качестве примера показаны расчетные значения собственной энергии для анатаза и рутила и соответствующей поправки к зонной энергии, вычисленные для первого рассматриваемого нами уровня, с избыточной энергией $E = 0.01$ eV. Эти данные позволяют вычислить изменения массы электронов под влиянием электрон-фононного взаимодействия.

На рис. 5 приведены также зависимости ширины некоторых состояний Γ вблизи дна зоны проводимости от температуры.

Вычисление поляронных масс требует, чтобы расчет $\text{Re}\Sigma$ и решение уравнения Дайсона (9) были выполнены вблизи $\Omega = 0$ с достаточно высокой точностью. Одна-

ко, из приведенных рисунков видно, что при низких температурах могут иметь место резкие изменения $\text{Re}\Sigma$, в зависимости от Ω , что вызывает сомнения в применимости приближения „on energy shell“. Эти сомнения подтверждаются расчетами ренормализационного Z -фактора, который может резко изменяться — см. рис. 6.

Поэтому мы выполнили для ряда температур от 0 до 20 K решение уравнения Дайсона точным графическим методом, см. [15], а также в „on energy shell“ приближении. Два таких решения для рутила при $T < 20$ K приведены на рис. 7.

Видно, что заметные расхождения результатов „графических“ расчетов и расчетов в „on energy shell“ приближении имеют место при температуре ниже 20 K, но при более высоких температурах „on energy shell“ приближение дает хорошие результаты. Во всех других случаях соответствие точного и приближенного решения лучше,

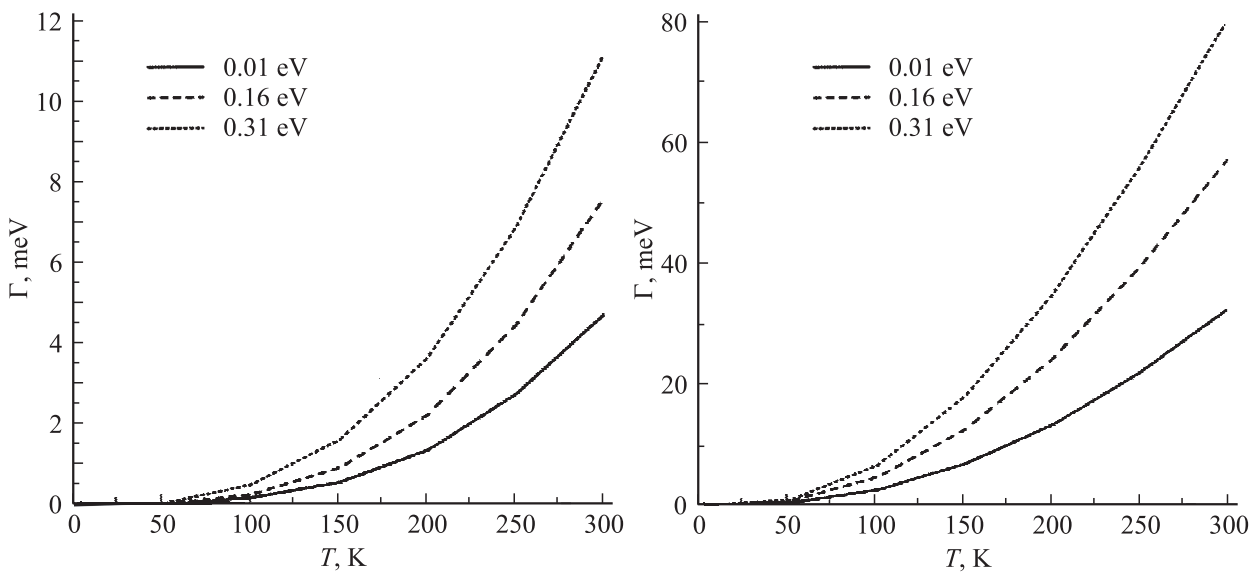


Рис. 5. Зависимости ширины некоторых состояний от температуры. Левая панель — результаты для анатаза, правая — для рутила.

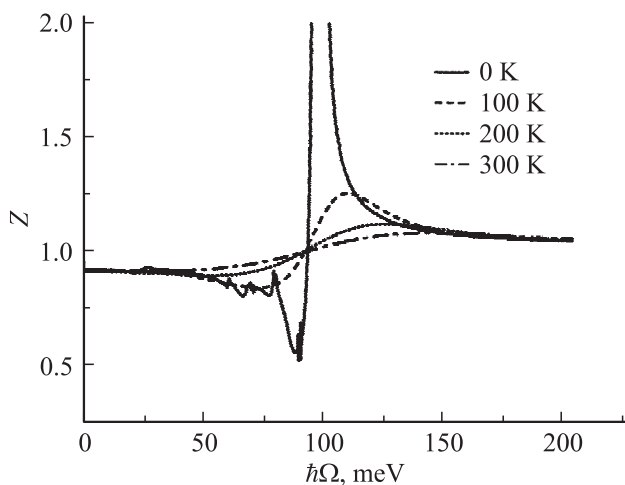


Рис. 6. Значения ренормализационного фактора Z для состояний вблизи первого уровня в анатазе в зависимости от температуры.

чем для рутила при 20 К. Поэтому приведенные выше формулы для расчета коэффициента возрастания массы в „on energy shell“ приближении вполне приемлемы. Вычисленные в этом приближении значения коэффициента возрастания массы и массы полярона приведены в зависимости от температуры на рис. 8.

Для рутила наши значения поляронных масс находятся в разумном соответствии с результатами работы [11], $1.59m_e$ и $2.52m_e$ для двух низших состояний в зоне проводимости. В работе Мозера и др. [9] на основе фотоэмиссионных измерений было получено значение поляронной массы анатаза, равное $0.7m_e$, что также хорошо соответствует нашим оценкам. Особняком стоит

работа Хендерсона и др. [10], в которой было получено значение эффективной массы полярона, равной $15m_e$. Однако, данный результат является сомнительным, так как при оценке эффективной массы из экспериментальных значений скорости рассеяния носителей было проигнорировано то обстоятельство, что проводимость является двухдиапазонной, полупроводниковой при температуре до ~ 70 К и металлической при более высокой температуре.

Исходя из полученных значений коэффициента возрастания массы можно получить известный параметр α теории Фрелиха. Его значения для рассмотренных нами

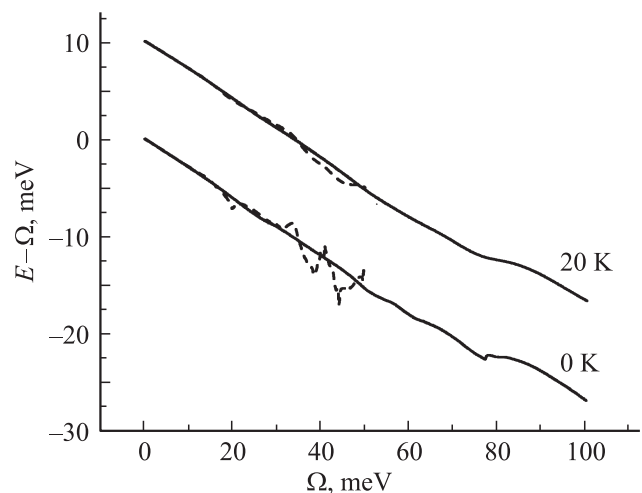


Рис. 7. Собственно-энергетическая поправка для состояний вблизи первого уровня в рутите ($E = 0.01$ eV). Сплошной линией отмечены точные результаты, штриховой — результаты в „on energy shell“ приближении. Для наглядности результаты для 20 К сдвинуты на 10 meV вверх.

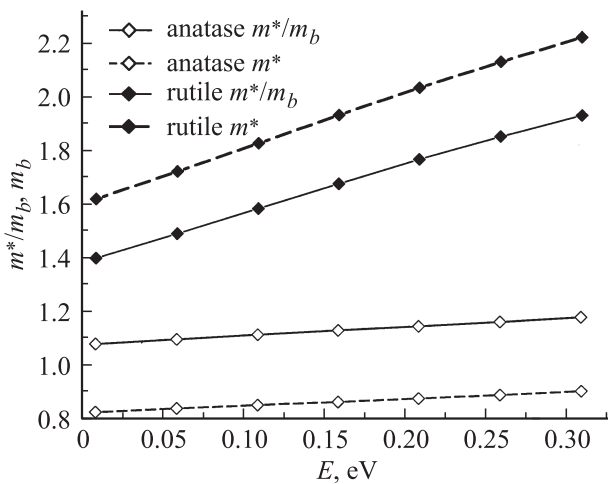


Рис. 8. Вычисленные значения коэффициента возрастания массы m^*/m_b и полярной массы m^* для рутила и анатаза в зависимости от избыточной энергии электрона $E = E_F - E_b$ (E_b — энергия дна зоны проводимости).

уровней равны для анатаза 0.48, 0.71, 0.93, а для рутила 1.72, 2.41, 2.88. Как и следовало ожидать, полученные значения меньше критического значения $\alpha = 6$, отделяющего большие полярны от малых.

Основное противоречие между нашими расчетными данными и экспериментальными данными относится к изменению ширины фотоэмиссионной спектральной линии при возрастании температуры. Результаты соответствующих экспериментальных работ [8] и [9] несколько противоречивы. Согласно работе [9], в рассмотренном нами температурном диапазоне ширина эмиссионной линии возрастает в три раза, от 50 до 150 meV. В работе [8] при той же концентрации носителей, $n \sim 10^{18} \text{ 1/cm}^3$, отмечено возрастание сопротивления ρ в этом температурном диапазоне в 16 раз. Мы использовали классическое соотношение между шириной спектральной линии и сопротивлением ρ [15]

$$\Gamma = \hbar \frac{e^2 \rho}{m} \quad (17)$$

(m — масса носителей) для оценки ширины линии исходя из сопротивления, измеренного в работе [8]. Полагая, что $m = 2m_e$, получаем, что значение Γ согласно работе [8] возрастает в восемь раз, от 4.5 meV при 50 К до 80 meV при 300 К. Однако, наши расчетные данные для уровня с избыточной энергией 0.01 eV значительно ниже, чем данные обеих работ [8,9]; для анатаза, по данным нашего расчета, значение Γ возрастает от 0 до 11 meV.

Таким образом, учтенное в наших расчетах электрон-фононное взаимодействие недостаточно для объяснения ширины фотоэмиссионной спектральной линии электронов в зоне проводимости и ее температурного изменения. Вполне надежным результатом наших расчетов является весьма малое значение ширины линии при низких

температурах. Оно непосредственно следует из анализа функции Элиашберга. Из вида этой функции легко заключить, что основной вклад в электрон-фононное взаимодействие обеспечивается взаимодействием электронов с оптическими фононами, которое становится существенным при высоких температурах. Между тем, данные работы [9] показывают наличие „остаточной“ ширины спектральной линии при 0 К, $\sim 50 \text{ meV}$. Наиболее вероятным кандидатом на роль механизма „остаточного“ уширения является взаимодействие электронов в зоне проводимости с нерегулярным потенциалом, генерируемым хаотически расположенными кислородными вакансиями, который может давать вклад в уширение линии и при 0 К. Дополнительным экспериментальным подтверждением существенной роли взаимодействия с вакансионным потенциалом является отмеченное в работе [8] повышение электросопротивления при возрастании концентрации кислородных вакансий.

5. Заключение

Мы выполнили первопринципные расчеты характеристик электрон-фононного взаимодействия для некоторых состояний вблизи дна зоны проводимости в анатазе и рутиле: функции Элиашберга, мнимой и вещественной частей собственно-энергетического потенциала, коэффициента возрастания массы, зонной и полярной масс и ширины фотоэмиссионной линии. Мы показали, что приближенный „on energy shell“ метод решения уравнения Дайсона для энергии квазичастиц дает результаты весьма близкие к результатам расчета точным „графическим“ методом, кроме расчета для рутила при температуре ниже 20 К. Выполненные расчеты коэффициента возрастания массы указывают на умеренное, менее чем двукратное повышение массы из-за электрон-фононного взаимодействия. Вычисленные значения полярных масс разумно согласуются с данными работ [11,9].

Однако, расчеты приводят к значениям ширины фотоэмиссионной спектральной линии значительно меньшим, чем в экспериментальных работах. Наиболее вероятной причиной различий является не учтенный в расчетах эффект взаимодействия электронов проводимости с потенциалом кислородных вакансий.

Заметим, что проведенные расчеты говорят о невозможности сопоставить электронам проводимости в рутиле и анатазе какую-либо упрощенную классическую модель электрон-фононных взаимодействий в металлах. Так, частотная и температурная зависимости мнимой части собственной энергии похожи на аналогичные зависимости для свинца, см. гл. 5 в [15], или алюминия [20]. Однако, рассчитанная функция Элиашберга близка к модели Эйнштейна, а не к модели Дебая, которая часто используется для обсуждения свойств металлов. Существенное отличие электрон-фононного взаимодействия в TiO_2 от взаимодействия в металлах проявляется и в

том, что частотная зависимость функции Элиашберга для TiO_2 значительно отличается от частотной зависимости плотности фононных состояний, см. рис. 2, тогда как для металлов между этими зависимостями имеется несомненное сходство [21,22]. Таким образом, проводящий TiO_2 является весьма специфическим объектом, достойным дальнейших исследований.

С точки зрения теории фотокатализа, важный результат выполненных расчетов заключается в том, что зонная и поляронные массы для рутила значительно больше, чем для анатаза. Поэтому можно ожидать, что анатаз должен быть более эффективным материалом в восстановительных реакциях, поскольку для него вероятность переноса возбужденного электрона из объема к поверхности, а затем в реакционную среду должна быть больше. Данный результат вполне соответствует многочисленным данным, свидетельствующим о том, что анатаз является более эффективным фотокатализатором, чем рутил [2].

Расчеты выполнялись на вычислительном кластере УМТ Института математики и механики УрО РАН.

Список литературы

- [1] M.R. Hoffmann, S. Martin, W. Choi, D. Bahnemann. *Chem. Rev.* **95**, 69 (1995).
- [2] M. Henderson. *Surf. Sci. Rep.* **66**, 185 (2011).
- [3] S.M. Gupta, M. Tripathi. *Chin. Sci. Bull.* **56**, 1639 (2011).
- [4] S.G. Kumar, L.G. Devi. *J. Phys. Chem. A* **115**, 13 211 (2011).
- [5] O.K. Varghese, M. Paulose, C.A. Grimes. *Nature Nanotechnol.* **4**, 592 (2009).
- [6] D. Kuang, J. Brillet, P. Chen, M. Takata, H. Miura, K. Sumioka, S.M. Zakeeruddin, M. Gratzel. *ACS Nano* **2**, 1113 (2008).
- [7] H. Toyosaki, T. Fukumura, Y. Yamada, K. Nakajima, T. Chikyow, T. Hasegawa, H. Koinuma, M. Kawasaki. *Nature Mater.* **3**, 221 (2004).
- [8] J. Jacimovic, C. Vaju, A. Magrez, H. Berger, L. Forro, R. Gaal, V. Cerovski, R. Zikic. *EPL* **99**, 57 005 (2012).
- [9] S. Moser, L. Moreschini, J. Jacimovic, O.S. Barisyc, H. Berger, A. Magrez, Y.J. Chang, K.S. Kim, A. Bostwick, E. Rotenberg, L. Forro, M. Grioni. *Phys. Rev. Lett.* **100**, 196 403 (2013).
- [10] E. Hendry, F. Wang, J. Shan, T.F. Heinz, M. Bonn. *Phys. Rev. B* **69**, 081 101 (2004).
- [11] C. Persson, A da Silva. *Appl. Phys. Lett.* **86**, 321 912 (2005).
- [12] G. Mahan, *Many-particle physics*. Plenum Press. NY (1990). 1932 p.
- [13] V.P. Zhukov, E. Chulkov, P. Echenique. *Phys. Rev. B* **65**, 115 116 (2002).
- [14] V.P. Zhukov, E. Chulkov, P. Echenique. *Phys. Rev. Lett.* **93**, 096 401 (2004).
- [15] G. Grimvall. *The Electron-Phionon Interactions in Metals*. North-Holland, Amsterdam (1981). 304 p.
- [16] Л.Д. Ландау, Е.М. Лившиц. *Квантовая механика. Нерелятивистская теория*. Наука, М. (1969). 767 с.
- [17] S. Baroni, S. de Gironcoli, A.D. Corso. *Rev. Mod. Phys.* **73**, 515 (2001).
- [18] <http://www.quantum-espresso.org>, <http://www.pwscf.org>
- [19] V. Zhukov, E. Chulkov. *J. Phys.: Cond. Matter* **22**, 435 802 (2010).
- [20] A. Eiguren, B. Hellsing, E. Chulkov, P.M. Echenique. *Phys. Rev. B* **67**, 235 423 (2003).
- [21] I. Sklyadneva, E.V. Chulkov, W.-D. Schone, V. Silkin, R. Keyling, P. Echenique. *Phys. Rev. B* **71**, 174 302 (2005).
- [22] Ch. Brun, I.-P. Hong, F. Parrhey, I. Sklyadneva, R. Hied, P.M. Echenique, K. Bohnen, E.V. Chulkov, W.-D. Schneider. *Phys. Rev. Lett.* **102**, 207 002 (2009).