

Расчеты электронной структуры кристаллического SrZrO_3 методом функционала плотности в приближении ЛКАО

© Р.А. Эварестов, А.В. Бандура, В.Е. Александров

Санкт-Петербургский государственный университет,
198504 Санкт-Петербург, Петергоф, Россия

E-mail: evarest@hm.csa.ru

(Поступила в Редакцию 25 марта 2005 г.)

Проведены расчеты четырех известных модификаций кристалла SrZrO_3 различной симметрии: кубической ($Pm\bar{3}m$), тетрагональной ($I4/mcm$) и двух орторомбических ($Cmcm$ и $Pbnm$) методом функционала плотности (DFT) в базисе линейной комбинации атомных орбиталей (ЛКАО). Выполнен сравнительный анализ электронных свойств рассмотренных кристаллов на основе рассчитанных зонных структур и плотностей распределения электронных состояний (полных и спроектированных на атомные состояния). Полученная на основе расчетов относительная стабильность различных модификаций хорошо согласуется с экспериментальными данными по фазовым переходам в кристалле SrZrO_3 : менее симметричные низкотемпературные модификации являются более устойчивыми. На основе анализа заселенностей по Малликену и построения локализованных функций Ванье для занятых энергетических зон проведено сравнение ионности химической связи в различных модификациях кристалла SrZrO_3 .

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 05-03-32002-а).

В последнее время перовскитоподобные кристаллы с общей формулой ABO_3 ($A = \text{Ga}, \text{Ba}, \text{Cd}, \text{Sr}$; $B = \text{Ti}, \text{Sn}, \text{Zr}$) стали объектами интенсивных экспериментальных исследований в связи с возможностями практического применения этих соединений для создания на их основе топливных элементов, газовых сенсоров, устройств хранения информации и приборов, реализующих их сегнетоэлектрические свойства [1].

Теоретически наиболее исследованы титанаты $ATiO_3$ ($A = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) [2], менее изучены цирконаты. В частности, до нашей работы [3] был выполнен лишь один расчет электронной структуры кристалла SrZrO_3 в кубической модификации с пространственной группой симметрии $Pm\bar{3}m$ методом функционала плотности в базисе плоских волн [4]. В [3] нами приведены в краткой форме результаты выполненных впервые расчетов всех четырех модификаций кристалла SrZrO_3 методом функционала плотности в базисе плоских волн с оптимизацией геометрии (постоянных решетки и параметров, определяющих положение атомов в элементарной ячейке). В настоящей работе при оптимизированных значениях параметров кристаллической структуры метод функционала плотности применяется в приближении линейной комбинации атомных орбиталей (ЛКАО) для более детального исследования особенностей электронной структуры и природы химической связи в четырех различных модификациях кристалла SrZrO_3 : кубической ($Pm\bar{3}m$), тетрагональной ($I4/mcm$) и двух орторомбических ($Cmcm$ и $Pbnm$).

В разд. 1 приводятся данные о геометрической структуре рассматриваемых кристаллов, как экспериментальные [5], так и рассчитанные нами в [3]. В разд. 2 кратко рассмотрены использованная расчетная схема — метод функционала плотности (DFT) в приближении

ЛКАО — и ее возможности для оценки относительных энергий различных фаз кристалла ZrO_2 . В разд. 3 проводится сравнение для различных модификаций кристалла SrZrO_3 их относительных устойчивостей (по энергии на формульную единицу), зонных структур и плотностей электронных состояний, как полных, так и спроектированных на атомные состояния. Изучено изменение ионности химической связи при фазовых переходах в цирконате стронция. В разд. 4 это изменение анализируется на основе построения локализованных функций Ванье для валентных энергетических зон. Разд. 5 содержит выводы.

1. Кристаллографические модификации SrZrO_3

Термические структурные исследования [5] показали, что кристаллы SrZrO_3 реализуются в четырех модификациях, существующих в разных температурных диапазонах, причем при повышении температуры происходят фазовые переходы 2-го рода с повышением симметрии системы. Обнаружена следующая последовательность фазовых переходов: из орторомбической модификации $Pbnm$ в орторомбическую $Cmcm$ примерно при 970 К, затем в тетрагональную $I4/mcm$ при 1100 К и в кубическую $Pm\bar{3}m$ при 1400 К. Температура плавления кубической модификации составляет примерно 2400 К, вследствие чего именно эта фаза представляет особый интерес с точки зрения высокотемпературных применений кристаллов SrZrO_3 .

Кубическая модификация описывается пространственной группой $Pm\bar{3}m$ с простой кубической решеткой, кристаллографическая ячейка (КЯ) совпадает с прими-

Таблица 1. Экспериментальные и оптимизированные значения векторов трансляций КЯ (Å) в кристалле SrZrO₃

| Фаза | <i>Pm3m</i> | <i>I4/mcm</i> | | <i>Cmcm</i> | | | <i>Pbmm</i> | | |
|-----------------|-------------|---------------|----------|-------------|----------|----------|-------------|----------|----------|
| Параметр | <i>a</i> | <i>a</i> | <i>b</i> | <i>a</i> | <i>b</i> | <i>c</i> | <i>a</i> | <i>b</i> | <i>c</i> |
| Эксперимент [5] | 4.154 | 5.870 | 8.309 | 8.270 | 8.273 | 8.259 | 5.786 | 5.815 | 8.196 |
| Теория [3] | 4.196 | 5.935 | 8.393 | 8.266 | 8.368 | 8.318 | 5.847 | 5.911 | 8.295 |

тивной и содержит одну формульную единицу SrZrO₃. Атомы одного типа в ячейке являются кристаллохимически эквивалентными и занимают беспараметрические позиции Уайкова: *a*(0, 0, 0) — Zr, *b*(1/2, 1/2, 1/2) — Sr и *d*(1/2, 0, 0) — O. Единственным параметром, который изменяется при оптимизации структуры кристалла без понижения симметрии, является постоянная простой кубической решетки [2].

КЯ тетрагональной фазы (пространственная группа *I4/mcm*, объемноцентрированная решетка Браве) совпадает с удвоенной примитивной и содержит четыре формульные единицы SrZrO₃. Структура этой модификации описывается тремя параметрами — двумя параметрами тетрагональной решетки и одним свободным параметром для позиции Уайкова, занимаемой атомом кислорода.

Орторомбические модификации *Cmcm* (базоцентрированная решетка, КЯ содержит две примитивные ячейки) и *Pbmm* (простая решетка Браве, КЯ совпадает с примитивной) содержат четыре формульные единицы SrZrO₃ на примитивную ячейку. Обе структуры описываются тремя параметрами орторомбической решетки и свободными параметрами для соответствующих атомов.

В табл. 1 приводятся экспериментальные значения векторов трансляции КЯ четырех модификаций SrZrO₃ [5] и рассчитанные в [3]. Для модификаций с центрированной решеткой — тетрагональная (*I4/mcm*) и орторомбическая (*Cmcm*) — КЯ вдвое больше примитивной, причем во всех кристаллах вектора трансляций КЯ ортогональны друг другу. Как видно из табл. 1,

Таблица 2. Экспериментальные [5] и оптимизированные в [3] (указаны в скобках) значения координат симметрично неэквивалентных атомов КЯ (в долях векторов трансляций КЯ) в кристалле SrZrO₃

| Фаза | Атом | Координата | | |
|---------------|-----------------|----------------|---------------|---------------|
| | | <i>x</i> | <i>y</i> | <i>z</i> |
| <i>I4/mcm</i> | O ₂ | 0.265 (0.250) | 0.765 (0.750) | 0.000 |
| | Sr ₁ | 0.000 | 0.993 (0.989) | 0.250 |
| <i>Cmcm</i> | Sr ₂ | 0.000 | 0.490 (0.495) | 0.250 |
| | O ₁ | 0.269 (0.290) | 0.000 | 0.000 |
| | O ₂ | 0.000 | 0.230 (0.214) | 0.041 (0.048) |
| <i>Pbmm</i> | O ₃ | 0.286 (0.3000) | 0.252 (0.255) | 0.250 |
| | Sr ₁ | 0.003 (0.007) | 0.526 (0.533) | 0.250 |
| | O ₂ | 0.927 (0.923) | 0.982 (0.979) | 0.250 |
| | O ₃ | 0.217 (0.213) | 0.284 (0.287) | 0.035 (0.041) |
| | | | | |

рассчитанные значения постоянных решетки для всех модификаций превосходят экспериментальные на 3–5%. Такое завышение характерно для DFT расчетов с учетом градиентной поправки в обменно-корреляционном функционале, но не слишком существенно при сопоставлении различных кристаллических модификаций. Табл. 2 содержит координаты только тех симметрично неэквивалентных атомов КЯ, которые занимают позиции Уайкова со свободными параметрами. Координаты остальных атомов однозначно определяются заданием пространственной группы симметрии и координат занятой атомов позиции Уайкова. Сопоставление расчетных и экспериментальных значений координат атомов проведено в [3]. Отличие экспериментальных и расчетных данных не превышает 3–5%.

2. Выбор расчетной схемы DFT в приближении ЛКАО

Расчеты выполнены по программе CRYSTAL-2003 [6] методом DFT в базисе ЛКАО с использованным в [3] для оптимизации геометрии обменно-корреляционным потенциалом PBE [7] в приближении обобщенных градиентов GGA. Для атомов Sr и Zr использовались псевдопотенциалы Хэя–Уадта [8] в приближении малых остовов, что соответствует рассмотрению в качестве валентных *4s*, *4p* и *5s* состояний атома Sr в конфигурации *4s²4p⁶5s²* и *4s*, *4p*, *4d* и *5s* состояний атома Zr в конфигурации *4s²4p⁶4d²5s²*. В качестве базисных использованы атомные функции атома Sr из [9] и 8–411G* атома Zr из [10], полученные с оптимизацией внешних орбитальных *5sp*, *6sp* и *5d* для кристалла ZrO₂ при экспериментальной геометрии. Для атома кислорода использован полноэлектронный базис из [9], описывающий атом кислорода в конфигурации *1s²2s²2p⁴*.

Для оценки возможностей приближения ЛКАО при расчете относительной стабильности различных кристаллических фаз с выбранным для атомов Zr и O базисом проведены расчеты методом Хартри–Фока (HF), методом функционала плотности с учетом градиентной поправки PBE (обменно-корреляционный потенциал из [3]) и гибридным методом B3LYP [11] электронной структуры трех модификаций кристалла ZrO₂ (кубической *Fm3m*, тетрагональной *P4₂/nmc* и моноклинной *P12₁/c*) для экспериментальных значений параметров решетки и координат атомов в ячейке. В табл. 3 рассчитанные на формульную единицу относительные

Таблица 3. Ширина запрещенной зоны ΔE_γ (eV) в точке Γ для кубической $Fm\bar{3}m$ (*c*), тетрагональной $P4_2/nmc$ (*t*) и моноклинной $P12_1/c$ (*m*) фаз кристалла ZrO₂ и их относительные энергии ΔE (eV/ZrO₂)

| | HF | V3LYP | PBE | DFT-PW [12] |
|-----------------------------|-------|-------|-------|-------------|
| $\Delta E_{\gamma c}$ (4.5) | 14.0 | 5.5 | 3.7 | 3.9 |
| $\Delta E_{\gamma t}$ (5.0) | 14.2 | 5.8 | 4.0 | 4.1 |
| $\Delta E_{\gamma m}$ (5.3) | 13.8 | 5.7 | 3.9 | 4.0 |
| ΔE_t (-0.06) | +0.01 | -0.04 | -0.05 | -0.05 |
| ΔE_m (-0.12) | -0.04 | -0.10 | -0.09 | -0.11 |

Примечание. В скобках приведены экспериментальные значения, за нуль ΔE принята энергия на ячейку кубической фазы.

Таблица 4. Ширина запрещенной зоны ΔE_γ (eV) в точке Γ для кубической $Pm\bar{3}m$ (*c*), тетрагональной $I4_2/mcm$ (*t*) а также орторомбических $Cmcm$ (*o1*) и $Pbnm$ (*o2*) фаз кристалла SrZrO₃ и их относительные энергии ΔE (eV/SrZrO₃), за нуль принята энергия на ячейку кубической фазы

| | HF | V3LYP | PBE |
|-------------------------------|-------|-------|-------|
| $\Delta E_{\gamma c}^*$ (5.6) | 13.0 | 5.0 | 3.3 |
| $\Delta E_{\gamma t}$ | 13.0 | 5.0 | 3.3 |
| $\Delta E_{\gamma o1}$ | 13.2 | 5.2 | 3.5 |
| $\Delta E_{\gamma o2}$ | 13.5 | 5.4 | 3.6 |
| ΔE_t | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| ΔE_{o1} | -0.16 | -0.23 | -0.24 |
| ΔE_{o2} | -0.19 | -0.28 | -0.29 |

Примечание. Для кубической фазы приведена разность энергий между дном зоны проводимости в точке Γ и вершиной валентной зоны в точке X. В скобках приведено экспериментальное значение.

энергии (за нулевую принята энергия для кубической фазы) сравниваются с экспериментальными данными и результатами расчетов [12] методом функционала плотности в базисе плоских волн (PW), методом HF, методом функционала плотности с учетом градиентной поправки PBE (обменно-корреляционный потенциал из [3]) и гибридным методом V3LYP [11]. Приводятся также рассчитанные и экспериментальные значения ширины запрещенной зоны (ΔE_γ). Из табл. 3 видно, что только при учете электронной корреляции удастся правильно передать относительные энергии различных фаз, причем полученные в схемах PBE и V3LYP результаты близки. Ширина запрещенной зоны ближе к экспериментальной в гибридной схеме расчета, а в расчете по методу HF сильно завышена.

Для кубической модификации кристалла SrZrO₃ имеется 46 электронов на ячейку (23 занятые энергетические зоны, из которых три относятся к основным 1s состояниям кислорода). Для тетрагональной модификации число электронов и занятых зон удваивается, а для орторомбических возрастает в 4 раза. Суммирование по зоне Бриллюэна проводилось по специальным точкам типа Монкхорста–Пака (МП). Для кубического изотропного кристалла ($Pm\bar{3}m$) использовался набор специальных то-

чек $8 \times 8 \times 8$, что соответствует моделированию бесконечного кристалла циклическим кластером из 512 примитивных ячеек [13]. Для того чтобы обеспечить примерно одинаковую плотность точек \mathbf{k} в направлении каждого из трех векторов обратной решетки, набор специальных точек МП для некубических кристаллов сокращался обратно пропорционально вектору трансляции прямой решетки в соответствующем направлении. Все расчеты проводились для оптимизированной в [3] геометрии. Точность суммирования в прямой решетке выбрана 10^{-6} для всех интегралов на атомных функциях, кроме обменных, для которых эта точность взята равной 10^{-12} . Самосогласование по матрице плотности проводилось до достижения величины 10^{-7} а.е. для разности в полной энергии на ячейку двух последовательных итераций.

В табл. 4 приводится ширина энергетической щели и относительная энергия, полученные для каждой из рассмотренных кристаллических модификаций теми же методами, которые были использованы для расчетов ZrO₂. Для кубического кристалла проведено сопоставление экспериментального значения энергетической щели [14] с теоретическими значениями, полученными как в базисе плоских волн [4], так и в базисе ЛКАО [3]. Данные табл. 4 подтверждают выводы, сделанные на примере модификаций кристалла ZrO₂.

В обсуждаемых далее расчетах кристалла SrZrO₃, как и в [3], использован метод функционала плотности (вариант PBE).

3. Электронное строение различных модификаций SrZrO₃

На рис. 1–4 приводятся рассчитанные зонные структуры (*a*) и плотности распределения электронных состояний по энергиям (*b*) для четырех модификаций кристалла SrZrO₃. Из сопоставления полученных результатов видно, что электронные структуры кубической и тетрагональной фаз в целом имеют сходный характер, это имеет место и для двух орторомбических фаз. Существенное изменение в электронной структуре происходит при переходе от тетрагональной модификации к орторомбической.

Из приведенных на рис. 1 и 2 полных и частичных плотностей распределения электронных состояний для кубического и тетрагонального кристаллов следует, что суммарная плотность состояний верхней валентной зоны в основном содержит 2*p*-состояния кислорода. Видно также, что 4*d*-состояния циркония вносят наибольший вклад в дно зоны проводимости. Эти особенности электронной структуры сохраняются и для орторомбических фаз.

В табл. 5 сравниваются заряды на атомах для всех четырех фаз, полученные в результате анализа заселенностей по Малликену. Заряды приводятся для всех кристаллохимически неэквивалентных атомов КЯ. Из

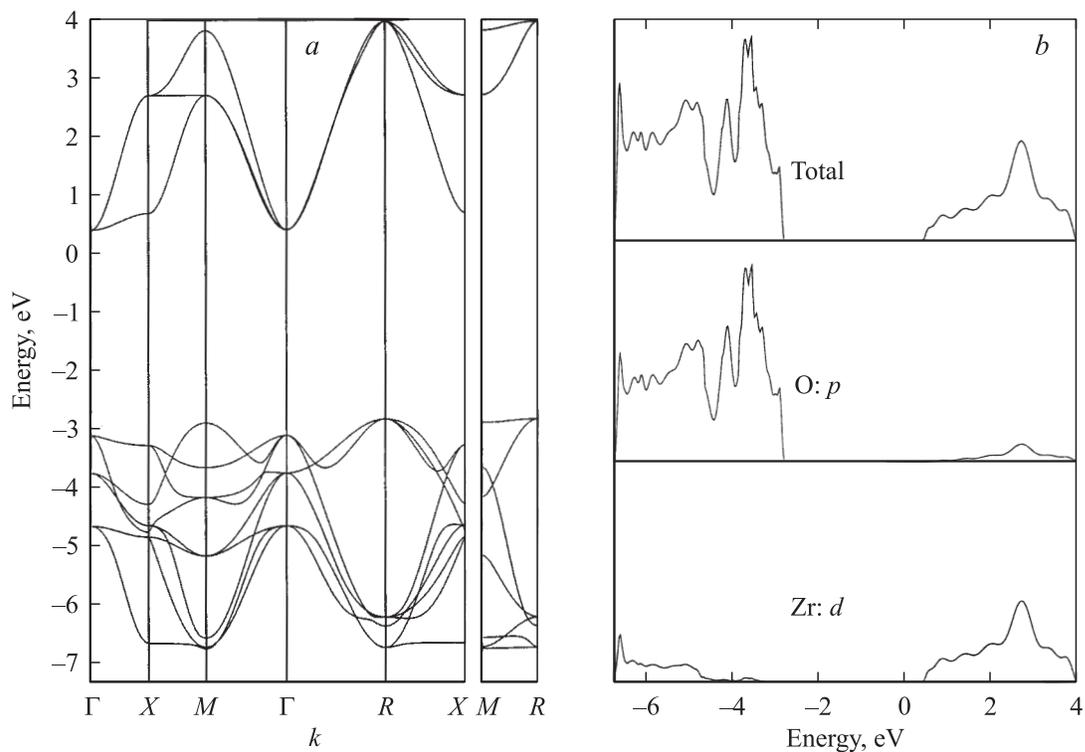


Рис. 1. Зонная структура и плотность электронных состояний для кубической модификации кристалла SrZrO_3 (группа симметрии $Pm\bar{3}m$).

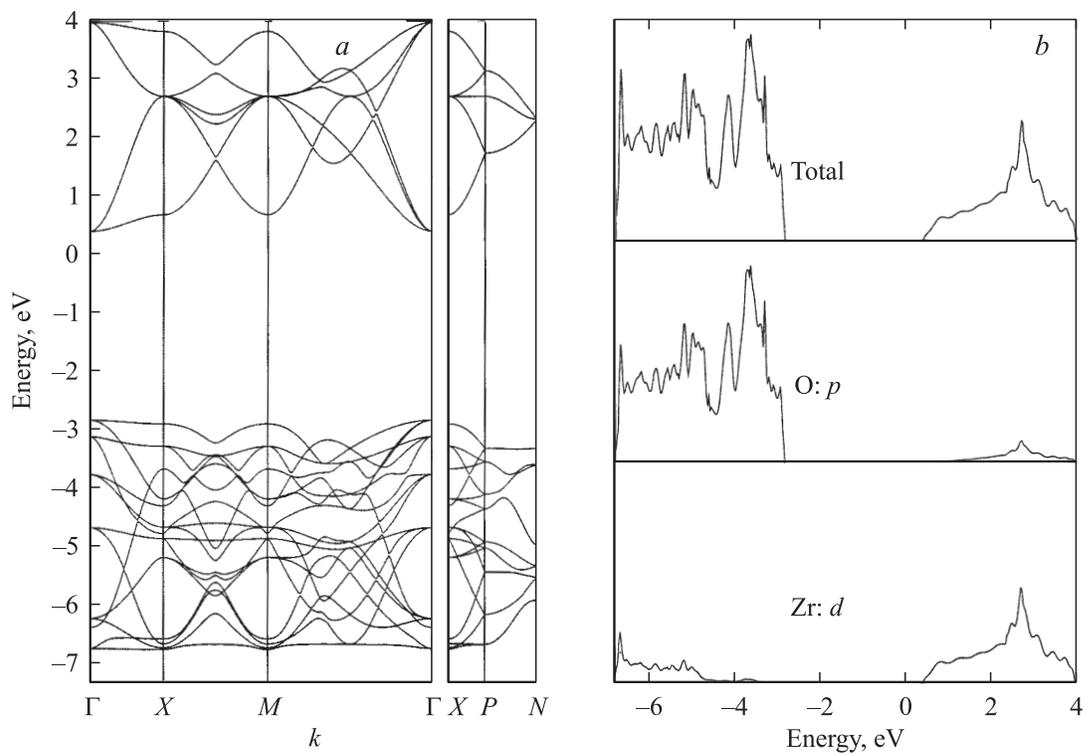


Рис. 2. Зонная структура и плотность электронных состояний для тетрагональной модификации кристалла SrZrO_3 (группа симметрии $I4/m\bar{c}m$).

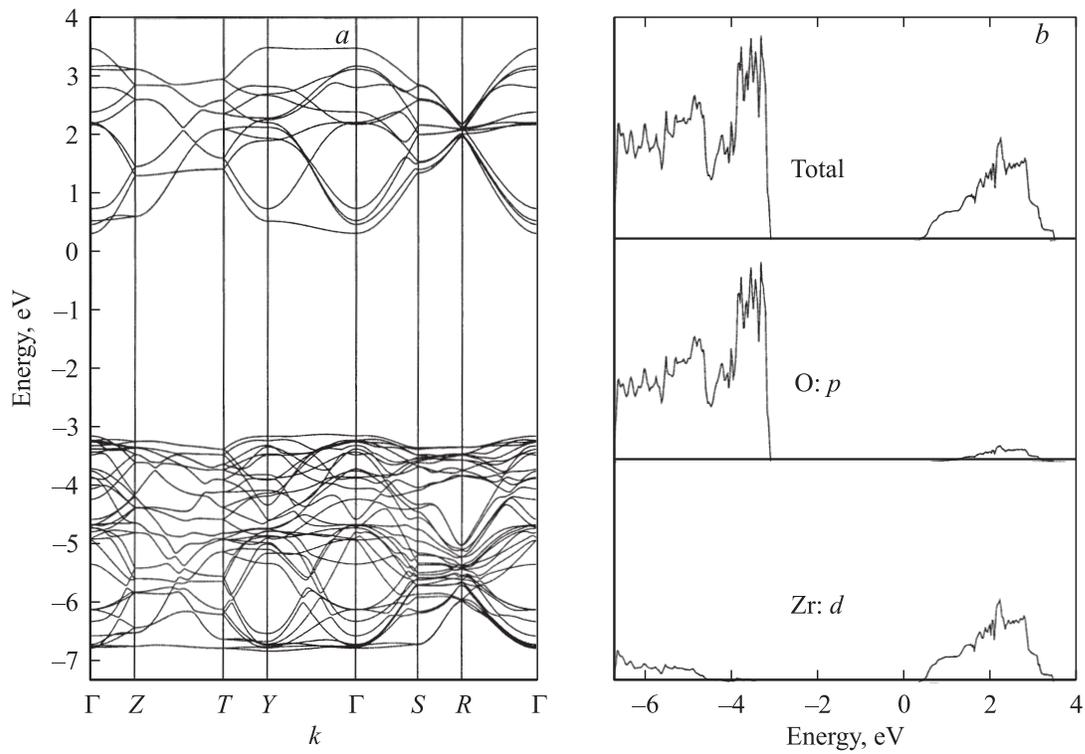


Рис. 3. Зонная структура и плотность электронных состояний для орторомбической модификации кристалла SrZrO_3 (группа симметрии $Cmcm$).

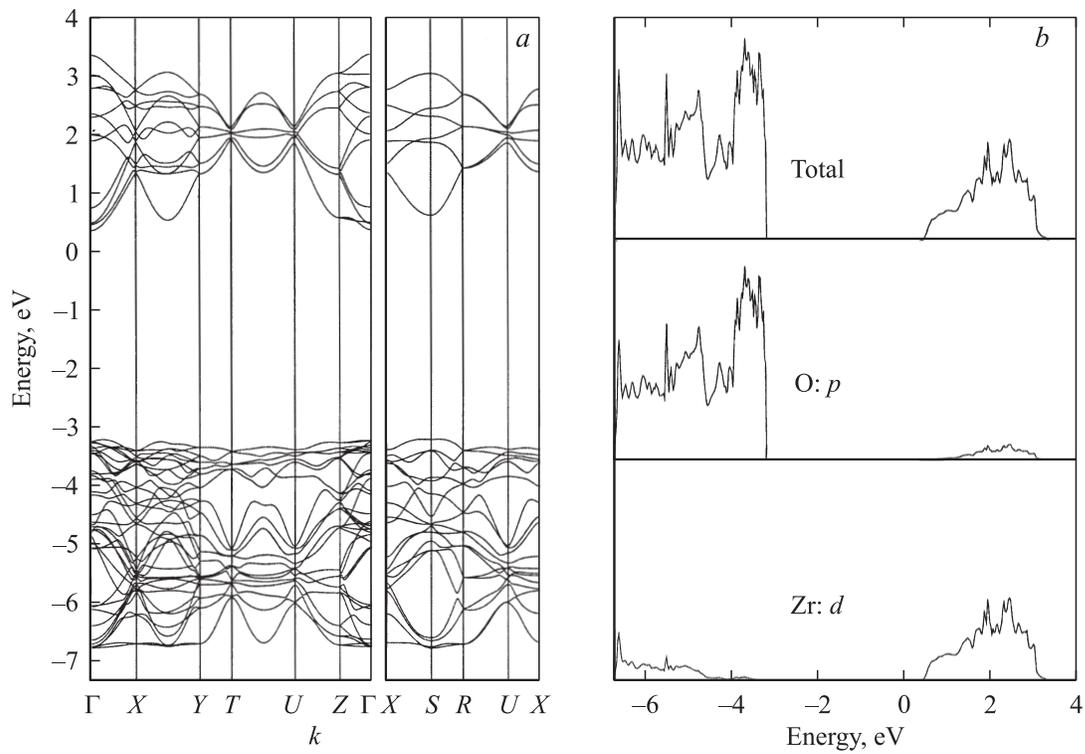


Рис. 4. Зонная структура и плотность электронных состояний для орторомбической модификации кристалла SrZrO_3 (группа симметрии $Pbnm$).

Таблица 5. Маллиkenовские заряды (e) на атомах в кристалле SrZrO_3

| Атом | Фаза | | | |
|---------------|--------------|----------|--------|--------|
| | $Pm\bar{3}m$ | $I4/mcm$ | $Cmcm$ | $Pbnm$ |
| Sr_1 | +1.855 | +1.855 | +1.828 | +1.834 |
| Sr_2 | | | +1.845 | |
| Zr | +2.035 | +2.035 | +2.085 | +2.091 |
| O_1 | -1.297 | -1.297 | -1.308 | -1.307 |
| O_2 | | -1.297 | -1.303 | -1.309 |
| O_3 | | | -1.311 | |

табл. 5 видно, что при переходе от кубической модификации к тетрагональной заряды на атомах практически не изменяются. Несильно отличаются между собой заряды на атомах и в двух орторомбических системах, в то время как при переходе от тетрагональной фазы к орторомбическим происходит заметное изменение атомных зарядов. Такой характер распределения зарядов на атомах также свидетельствует о заметном отличии электронной структуры кубической и тетрагональной модификаций от электронной структуры двух орторомбических фаз SrZrO_3 .

Сравнительное изучение характера химической связи в различных модификациях кристалла SrZrO_3 проведено также с использованием локализованных функций Ваннье и рассмотрено в следующем разделе.

4. Локализованные функции Ваннье и химическая связь в кристалле SrZrO_3

Локализованные функции Ваннье (ЛФВ) $W_n(\mathbf{r} - \mathbf{g})$ ($n = 1, \dots, N$ — число ЛФВ на примитивную ячейку, \mathbf{g} — вектор трансляции прямой решетки) определяются через блоховские функции (БФ) $\psi_t(\mathbf{k}_j)$ для N энергетических зон соотношением

$$W_n(\mathbf{r} - \mathbf{g}) = L^{-1/2} \sum_{t=1}^N \sum_{j=1}^L U_{nt}(\mathbf{k}_j) \psi_{t\mathbf{k}_j}(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{k}_j \mathbf{g}}. \quad (1)$$

Здесь L — число примитивных ячеек в циклической системе (области изменения векторов \mathbf{g}), а точки \mathbf{k}_j ($j = 1, 2, 3, \dots$) в зоне Бриллюэна удовлетворяют соотношению $\exp(-i\mathbf{k}_j \mathbf{T}) = 1$ для векторов трансляции \mathbf{T} циклической системы как целого [15].

Матрицы $U(\mathbf{k}_j)$ унитарного преобразования (1) от БФ к ЛФВ находят на основе того или иного критерия локализации функций Ваннье. В [16,17] выбран критерий Бойса — требование минимума дисперсии ЛФВ относительно центра локализации \mathbf{q} в прямой решетке

$$\min I_n = \min \int (\mathbf{r} - \mathbf{q})^2 |W_n(\mathbf{r})|^2 d\tau, \quad \mathbf{q} = \int |W_n(\mathbf{r})|^2 \mathbf{r} d\tau. \quad (2)$$

Для анализа химической связи в кристалле суммирование в (1) осуществляется по занятым энергетическим зонам [17] или группам занятых зон [16], что и определяет симметрию построенных ЛФВ как базисов неприводимых представлений локальной группы симметрии центроида \mathbf{q} [18]. Построенные ЛФВ описывают как двухатомные связи $A-B$ атомов A и B в кристалле (\mathbf{q} находится на линии связи или вблизи нее), так и неподеленные пары электронов на атомах или ионы (\mathbf{q} находится вблизи соответствующего атомного ядра). Для получения БФ может быть использован как расчет в базисе плоских волн [16], так и в приближении ЛКАО [17]. В последнем случае ЛФВ можно выразить через функции исходного атомного базиса

$$W_n(\mathbf{r}) = \sum_{\mu=1}^M \sum_{\mathbf{g}} C_{\mu n}^{\mathbf{g}} \varphi_{\mu}(\mathbf{r} - \mathbf{g}), \quad (3)$$

где коэффициенты $C_{\mu n}^{\mathbf{g}}$ относятся к атомной функции φ_{μ} в ячейке \mathbf{g} и связаны с аналогичными коэффициентами $a_{\mu t}^{\mathbf{k}}$ в БФ $\psi_{t\mathbf{k}_j}$ соотношением

$$C_{\mu n}^{\mathbf{g}} = L^{-1} \sum_{t=1}^N \sum_{j=1}^L U_{nt}(\mathbf{k}_j) E^{i\mathbf{k}_j \mathbf{g}} a_{\mu t}^{\mathbf{k}_j}. \quad (4)$$

Вклад атома A из ячейки \mathbf{g} в заселенность n -й ЛФВ (полная заселенность ЛФВ равна 2) определяется соотношением

$$q_{An}^{\mathbf{g}} = 2 \sum_A \sum_{\mu \in A} \sum_v \sum_{\mathbf{g}'} C_{\mu n}^{\mathbf{g}} C_{v n}^{\mathbf{g}+\mathbf{g}'} S_{\mu v}^{0\mathbf{g}'}, \quad (5)$$

причем $\sum_A \sum_{\mathbf{g}} q_{An}^{\mathbf{g}}$ равна 12 для любого $n = 1, 2, \dots, N$ (суммирование проводится по всем атомам и ячейкам выбранной циклической системы) и $S_{\mu v}^{0\mathbf{g}'}$ — интегралы перекрытия базисных атомных функций. Очевидно, суммарное число электронов на примитивную ячейку $n_e = 2N$. В силу унитарности преобразования (1) атомные заселенности по Малликену удовлетворяют соотношению

$$q_A = 2 \sum_A \sum_{ng} q_{An}^{bfg} = 2 \sum_{t=1}^N \sum_{\mu \in A} \sum_{v\mathbf{g}'} \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} a_{\mu t}^{\mathbf{k}} a_{v t}^{\mathbf{k}'} S_{\mu v}^{0\mathbf{g}'}, \quad (6)$$

т.е. соответствуют результатам традиционного анализа заселенностей на исходном атомном базисе.

Отметим, что процедура анализа заселенностей может быть проведена и на базисе функций Ваннье атомного типа (ФВАТ), соответствующих минимальному базису и введенных в [19]. Однако в этом случае для построения ЛФВ необходимо использовать БФ не только занятых, но и вакантных состояний определяемых из требований симметрии [18]. Результаты анализа заселенностей в

Таблица 6. Характеристики локализованных функций Ваннье в кристалле SrZrO₃

| Фаза, атом | λ_s | p_n | q_{O_n} | q_s | q_{px} | q_{py} | q_{pz} |
|------------------------------|-------------|-------|-----------|-------|----------|----------|----------|
| <i>Pm3m</i> | 1.183 | 0.999 | 0.918 | 0.136 | 0.005 | 0.778 | 0 |
| | 1.183 | 0.999 | 0.918 | 0.136 | 0.778 | 0.005 | 0 |
| | 1.302 | 0.610 | 0.870 | 0.343 | 0.064 | 0.064 | 0.403 |
| | 1.300 | 0.610 | 0.870 | 0.341 | 0.066 | 0.066 | 0.400 |
| <i>Pbnm</i> , O ₁ | 1.158 | 1.050 | 0.928 | 0.193 | 0.694 | 0.043 | 0 |
| | 1.175 | 1.011 | 0.921 | 0.147 | 0.001 | 0.775 | 0 |
| | 1.296 | 0.599 | 0.872 | 0.308 | 0.107 | 0.047 | 0.414 |
| | 1.296 | 0.599 | 0.872 | 0.308 | 0.107 | 0.047 | 0.414 |
| <i>Pbnm</i> , O ₂ | 1.182 | 0.994 | 0.919 | 0.138 | 0.179 | 0.164 | 0.439 |
| | 1.153 | 1.041 | 0.930 | 0.196 | 0.263 | 0.289 | 0.184 |
| | 1.293 | 0.605 | 0.873 | 0.308 | 0.267 | 0.146 | 0.155 |
| | 1.293 | 0.601 | 0.873 | 0.316 | 0.161 | 0.269 | 0.131 |

базисе ФВАТ отличаются от таковых в исходном атомном базисе и в большинстве случаев более правильно описывают химическую связь в кристалле по сравнению с традиционным анализом заселенностей. Для анализа атомных заселенностей в кристалле используют также технику проектирования [20], не связанную с построением ЛФВ.

Для характеристики степени локализации ЛФВ вводят [17] индекс

$$\lambda_n = \left[\sum_A \sum_g (q_{An}^g)^2 \right]^{-1}, \quad (7)$$

равный 1, если ЛФВ практически локализована в окрестности отдельного атома, и больший 1 в остальных случаях (для ЛФВ в центре связи этот индекс равен 2).

Для оценки ионности химической связи между атомами *A* (с координатой \mathbf{r}_A) и *B* (с координатой \mathbf{r}_B), описываемой центрированной в точке \mathbf{q}_n функцией Ваннье с номером *n* вводят индекс

$$p_n = 2 \frac{(\mathbf{q}_n - \mathbf{r}_B)(\mathbf{r}_A - \mathbf{r}_B)}{|\mathbf{r}_A - \mathbf{r}_B|^2} - 1. \quad (8)$$

Предполагается, что для атомов *A* и *B* вклад заселенностей в данную функцию Ваннье является наибольшим по сравнению с другими атомами. Для чисто ионной связи индекс (8) равен 1, для чисто ковалентной — нулю, промежуточные значения индекса можно связать со степенью ионности химической связи.

Для изучения химической связи с кристалле SrZrO₃ нами с помощью программы CRYSTAL [5] вычислены ЛФВ для занятых энергетических зон и рассчитаны характеристики локализации для двух верхних валентных зон (состоящих из 15 ветвей для кубической модификации, 30 и 60 ветвей для тетрагональной и орторомбической модификации соответственно). Нижняя из указанных зон — гибридная (образована 2*s*-состояниями

атомов кислорода и 4*p*-состояниями атома Sr), верхняя валентная зона, как видно из рис. 1–4, является кислородной 2*p*-зоной. В соответствии с определениями (7), (8) и (5) в табл. 6 приведены (для кубической и орторомбической модификаций) численные значения индекса делокализации, степень ионности химической связи Zr–O и вклад в заселенность атома кислорода (без учета спина) для симметрично-неэквивалентных функций Ваннье верхней валентной зоны. В последних четырех столбцах даны заселенности *s* и *p* функций атома кислорода, вблизи которого центрирована соответствующая функция Ваннье.

В кубической модификации все три атома кислорода в примитивной ячейке симметрично-эквивалентны и вблизи каждого из них центрировано по четыре функции Ваннье. Пусть атом кислорода и два ближайших к нему атома Zr расположены по оси *z*. Как видно из табл. 6, две из четырех функций Ваннье (рис. 5, *a* и *b*) направлены перпендикулярно линии связи вдоль осей *x* и *y* соответственно (это подтверждает и анализ соответствующих вкладов в заселенность), ионность связи Zr–O, описываемой ими, близка к 1, т.е. это практически кислородные *p_x* и *p_y* орбитали в кристалле. Две другие локализованные орбитали (рис. 5, *c* и *d*) эквивалентны, направлены почти точно вдоль оси *z* и, как видно из заселенностей, приблизительно соответствуют гибридным *sp_z* орбиталиям кислорода. Для этих орбиталей индекс ионности связи (0.61) заметно отличается от 1, что подтверждает существенную степень ковалентности связи Zr–O, проявляющуюся и в значениях зарядов на атомах (табл. 5). Центр локализации *q* для первых двух функций Ваннье отстоит от атома кислорода на 0.25 Å, для двух оставшихся — на 0.44 Å, соответствующие расстояния от линии связи Zr–O равны 0.24 и 0.16 Å. Эти величины коррелируют с приведенной выше интерпретацией локализованных орбиталей.

В тетрагональной модификации характеризующие химические связи индексы локализованных на атомах кислорода функций Ваннье мало изменяются по сравнению с кубической модификацией и близки также для симметрично неэквивалентных атомов кислорода. Это коррелирует и с практически одинаковыми зарядами на атомах для кубической и тетрагональной модификацией (табл. 5).

В орторомбической модификации, как видно из табл. 5, локализованные на симметрично неэквивалентных атомах кислорода и направленные вдоль связей Zr–O функции Ваннье (рис. 5, *g* и *h*) также мало изменяются по сравнению с кубической модификацией, хотя чистая *sp_z* гибридизация им уже не соответствует ($\angle \text{ZrOZr} = 155^\circ$, и в силу понижения симметрии более заметным оказывается вклад орбиталей *p_x* и *p_y* в заселенности функций Ваннье). Что касается двух других пар локализованных орбиталей (рис. 5, *e* и *f*), то их ориентация отличается от ориентации соответствующей пары в кубическом кристалле, а суммарный вклад *p*-орбиталей в эти функции несколько меньше,

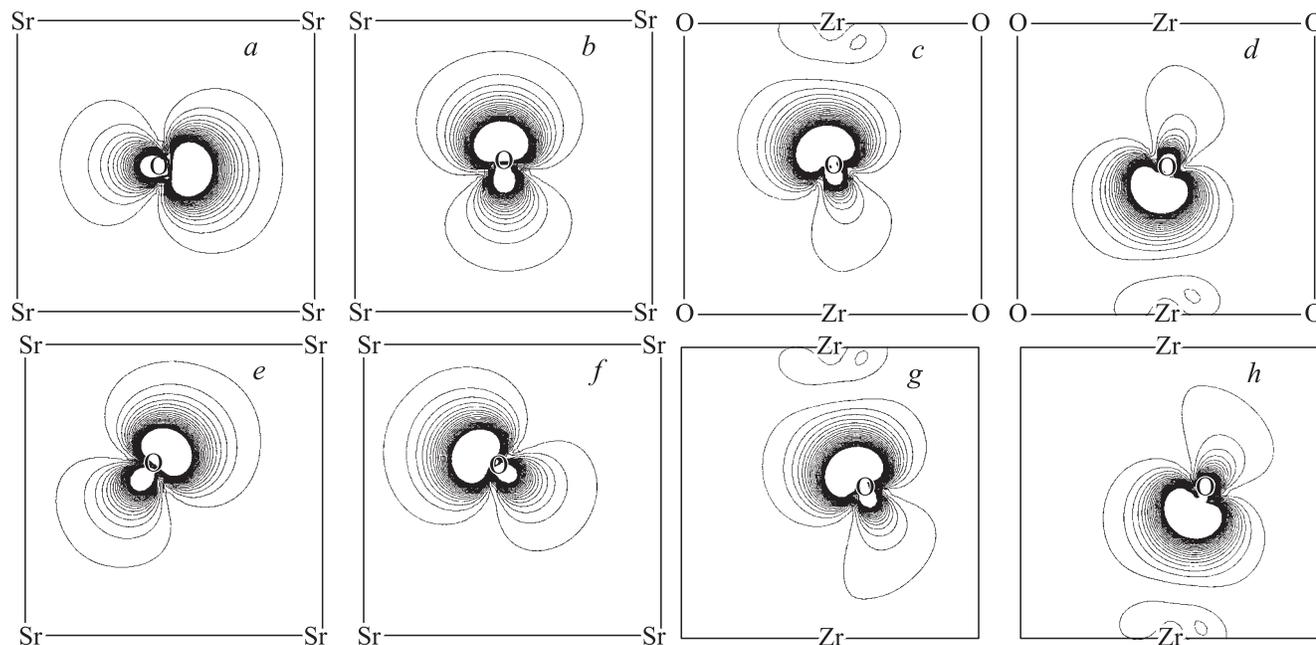


Рис. 5. ЛФВ для атомов кислорода кубической (*a, b, c, d*) и орторомбической (*e, f, g, h*) модификаций кристалла SrZrO_3 . Распределение электронной плотности представлено: *a, b, e* и *f* — в плоскости, образованной ближайшими к кислороду атомами Sr; *c* и *d* — в плоскости σ_x ; *g* и *h* — в плоскости, проходящей через связанные атомы Zr–O–Zr. Символы элементов обозначают положение атомов в рассмотренных плоскостях.

чем в случае кубической фазы. Заметной разницы между локализованными орбиталями атомов O_1 и O_2 не наблюдается.

При попытке ограничиться только верхней валентной зоной среди построенных локализованных орбиталей не удается выделить такие, которые соответствовали бы направленным Zr–O связям. Таким образом, *s*-зона кислорода вносит существенный вклад в распределение плотности валентных электронов. Вместе с тем при анализе энергетического спектра и связанной с ним плотности энергетических состояний *p*- и *s*-зоны кислорода можно рассматривать как относительно независимые. Например, как отмечалось в разд. 3, полная плотность состояний в области энергий для верхней валентной зоны практически совпадает с парциальной плотностью *p*-состояний кислорода.

Проведенное выше рассмотрение показывает, что использование при анализе химической связи в кристалле локализованных функций Ванье существенно дополняет и детализирует информацию, получаемую при анализе заселенностей.

5. Выводы

В настоящей работе рассчитана электронная структура (зонный энергетический спектр, плотности электронных состояний и функции Ванье) четырех кристаллических модификаций кристалла SrZrO_3 методом функционала плотности в приближении ЛКАО при оп-

тимизированной ранее в базисе плоских волн атомной структуре. Основные результаты работы заключаются в следующем.

1) В согласии с экспериментальными данными энергетическая стабильность меньше для высокотемпературных (тетрагональной и кубической) модификаций по сравнению с низкотемпературными орторомбическими модификациями.

2) Рассчитанная ширина запрещенной зоны выше для низкотемпературных модификаций, что согласуется с полученной на основе анализа заселенностей по Малликену большей ионностью химической связи для низкотемпературных модификаций.

3) Рассчитаны и проанализированы ЛФВ для двух верхних валентных энергетических зон. Полученные в расчете характеристики функций Ванье (положения центра локализации, индекс ионности, атомные вклады в заселенности локализованных орбиталей) позволили количественно описать ковалентную составляющую химической связи в рассмотренных кристаллах.

Список литературы

- [1] T. Matsuda, S. Yamanaka, K. Kurosaki, S. Kobayashi. *J. Alloys and Compounds* **351**, 43 (2003).
- [2] E. Heifets, R.I. Eglitis, E.A. Kotomin, J. Maier, G. Borstel. *Phys. Rev. B* **64**, 235 417 (2001).
- [3] R.A. Evarestov, A.V. Bandura, V.E. Alexandrov, E.A. Kotomin. *Phys. Stam. Sol. (b)* **242**, 2, R11–R13 (2005).

- [4] E. Mete, R. Shaltaf, S. Ellialtioglu. *Phys. Rev. B* **68**, 035 119 (2003).
- [5] B.J. Kennedy, C.J. Howard, B.C. Chakoumakos. *Phys. Rev. B* **59**, 4023 (1999).
- [6] V.R. Saunders, R. Dovesi, C. Roetti, R. Orlando, C.M. Zicovich-Wilson, N.M. Harrison, K. Doll, B. Civalleri, T. Bush, Ph. D'Arco, M. Llunell. *CRYSTAL-2003, User's Manual*. Torino University, Torino (2003).
- [7] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof. *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- [8] P.J. Hay, W.R. Wadt. *J. Chem. Phys.* **82**, 270 (1984).
- [9] S. Piskunov, E. Heifets, R.I. Eglitis, G. Borstel. *Comp. Mater. Sci.* **29**, 165 (2004).
- [10] S. Gennard, F. Cora, C.R.A. Catlow. *J. Phys. Chem. B* **103**, 10 158 (1999).
- [11] A.D. Becke. *J. Chem. Phys.* **98**, 5648 (1993).
- [12] A.D. Dash, N. Vast, P. Baranek, M. Cleynet, L. Reining. *Phys. Rev. B* **70**, 245 116 (2004).
- [13] R.A. Evarestov, V.P. Smirnov. *Phys. Rev. B* **70**, 233 101 (2004).
- [14] Y.S. Lee, J.S. Lee, T.W. Noh, D.Y. Byum, K.S. Yoo, K. Yamaura, E. Takayama-Muromachi. *Phys. Rev. B* **67**, 113 101 (2003).
- [15] Р.А. Эварестов, И.И. Тупицын. *ФТТ* **44**, 1582 (2002).
- [16] N. Marzari, D. Vanderbilt. *Phys. Rev. B* **56**, 12 847 (1997).
- [17] C.M. Zicovich-Wilson, R. Dovesi, V.R. Saunders. *J. Chem. Phys.* **115**, 9708 (2001).
- [18] Р.А. Эварестов, Д.Е. Усвят, В.П. Смирнов. *ФТТ* **45**, 1972 (2003).
- [19] V.P. Smirnov, R.A. Evarestov, D.E. Usvyat. *Int. J. Quantum. Chem.* **88**, 642 (2002).
- [20] И.И. Тупицын, Р.А. Эварестов, В.П. Смирнов. *ФТТ* **47**, 10, 1768 (2005).