

Krasilnik Zakharii Fischelevich

E-mail: director@ipm.sci-nnov.ru.

Phone: +78314385555.

Director.

Shengurov Vladimir Gennad'evich

Physico-Technical Research Institute of University of Nizhny Novgorod.

E-mail: Shengurov@phys.unn.runnet.ru.

23/3, Gagarin Ave., Nizhny Novgorod, 603950, Russia.

Phone: +78314656914.

Head of Solid State Electronics Laboratory.

Kolomiytsev Alexey Sergeevich

Taganrog Institute of Technology – Federal State-Owned Autonomy Educational Establishment of Higher Vocational Education “Southern Federal University”.

E-mail: alexey.kolomiytsev@gmail.com.

2, Shevchenko Street, Taganrog, 347928, Russia.

Phone: +78634371611.

The Department of Micro- and Nanoelectronics; Postgraduate Student.

УДК 539.2;537.531

**А.А. Лаврентьев, Б.В. Габрельян, П.Н. Шкумат, И.Я. Никифоров,
И.Ю. Завалий, А.В. Извеков, О.Ю. Хижун**

**ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА Ti_4Fe_2O ПО ДАННЫМ ЗОННОГО РАСЧЕТА
“ИЗ ПЕРВЫХ ПРИНЦИПОВ” И РЕНТГЕНОСПЕКТРАЛЬНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ**

Получены экспериментальные ультрамягкие рентгеновские эмиссионные $TiL\alpha$ -, $FeL\alpha$ - и $OK\alpha$ -полосы. Модифицированным методом присоединенных плоских волн рассчитаны плотности электронных состояний всех составных атомов указанного оксида. Данные расчета, а также совмещение в единой энергетической шкале РЭС-полос, свидетельствуют о том, что $O2p$ -состояния в этом оксиде локализованы преимущественно у дна валентной зоны, а основной вклад у потолка валентной зоны осуществляют $Fe3d$ - и $Ti3d$ -состояния. Основной вклад в дно зоны проводимости вносят $Fe3d^$ - и $Ti3d^*$ -состояния.*

Электронная структура; плотность электронных состояний; рентгеновские спектры эмиссии; оксиды.

**A.A. Lavrent'ev, B.V. Gabrel'yan, P.N. Shkumat, I.Ya. Nikiforov, I.Yu. Zavaliy,
A.V. Izvekov, O.Yu. Xizhun**

**THE ELECTRONIC STRUCTURE OF Ti_4Fe_2O BY THE AB INITIO BAND
CALCULATION AND X-RAY INVESTIGATIONS**

Experimental soft X-ray emission $TiL\alpha$ -, $FeL\alpha$ - and $OK\alpha$ -bands have been recorded. The modified ab initio augmented plane wave (APW) method has been used to calculate densities of states for the constituent atoms of the oxide. Data of the APW calculations of Ti_4Fe_2O , as well as a comparison on a common energy scale of the soft X-ray emission bands, reveal that the $O2p$ -like states are located mainly at the bottom, whilst the $Ti3d$ - and $Fe3d$ -like states are the main contributions at the top of the valence band. The APW data reveal that the $Fe3d^$ - and $Ti3d^*$ -like states are the principal contributions into the bottom of the conduction band.*

Electronic structure; density of the electronic states; X-ray emission spectra; oxides.

Система Ti-Fe и сплавы на ее основе привлекают к себе значительный интерес в связи с перспективностью их использования в качестве энергонакопителей, в частности, поглотителей водорода для энергетических ячеек [1–3].

Целью настоящей работы является комплексное исследование энергетического распределения электронных состояний различной симметрии составных атомов соединения Ti_4Fe_2O . С этой целью, для получения полной и парциальной плотностей состояний в этом оксиде, нами использован метод присоединенных плоских волн (ППВ) по программе WIEN2k [5], а также кластерный метод по программе FEFF82 [6]. Ультратягкая рентгеновская эмиссионная спектроскопия была также использована для экспериментального исследования энергетического распределения некоторых занятых валентных состояний составных атомов оксида Ti_4Fe_2O .

В настоящих ППВ- и FEFF82-расчетах использовали положения атомов в оксиде Ti_4Fe_2O в соответствии с кристаллографическими данными Стиуи и др. [4]. Для расчетов обменно-корреляционного потенциала использовали обобщенно-градиентное приближение [7].

Оксид Ti_4Fe_2O был синтезирован из чистых порошков металлов (Ti 99.7 %, Fe 99.9 %) и химически-чистого TiO_2 с помощью дуговой плавки в атмосфере очищенного аргона по методике, детально изложенной в [8]. Рентгеноструктурный анализ, проведенный с помощью дифрактометра ДРОН-3.0 (использовали монохроматизированное $CuK\alpha$ -излучение), подтвердил однофазность полученного оксида Ti_4Fe_2O [8].

Ультратягкие рентгеновские $OK\alpha$ (переход $K \rightarrow L_{II,III}$) и $Ti(Fe)L\alpha$ (переход $L_{III} \rightarrow M_{IV,V}$) полосы, отображающие энергетическое распределение $O2p$ - и преимущественно $Ti(Fe)3d$ -состояний, соответственно, в оксиде Ti_4Fe_2O исследовали с помощью рентгеновского спектрометра РСМ-500. Никаких изменений формы рентгеновских эмиссионных полос во время многократных экспериментов не наблюдали. Энергетическое разрешение спектрометра в области длин волн, соответствующих положению $OK\alpha$ -, $TiL\alpha$ - и $FeL\alpha$ -полос, составляло 0,3–0,4 эВ.

На рис. 1 представлен результат совмещения в единой энергетической шкале рентгеновских эмиссионных $TiL\alpha$ -, $FeL\alpha$ - и $OK\alpha$ -полос оксида Ti_4Fe_2O , а также кривые полной и соответствующих парциальных ($Ti3d$, $Fe3d$ и $O2p$) плотностей состояний, полученные для данного соединения на основании настоящего ППВ-расчета. Следует отметить, что данные ППВ-расчета свидетельствуют о том, что вклад валентных Tip -, Tis -, Fep -, Fes - и Os -состояний в энергетической области, соответствующей положению валентной зоны и зоны проводимости оксида Ti_4Fe_2O , значительно меньше вкладов $Ti3d$ -, $Fe3d$ - и $O2p$ -состояний.

Из кривой полной плотности электронных состояний видно (рис. 1), что в соединении Ti_4Fe_2O валентная полоса, находящаяся в энергетическом интервале от –8,1 до 0 эВ, состоит из двух подполос: прифермиевской подполосы *A* (в энергетическом интервале от 0 до –4,4 эВ) и подполосы *B* у дна валентной зоны (в энергетическом интервале от –6,4 до –8,1 эВ). Наибольший вклад в низкоэнергетическую подполосу *A* (с максимумом ~7,25 эВ ниже уровня Ферми) вносят $O2p$ -состояния (с меньшей долей вкладов $Ti(1)d$ -состояний). Верхняя часть подполосы *B* отделена некоторым энергетическим интервалом от нижней части прифермиевской подполосы *A*. Нижняя часть подполосы *A* формируется за счет вкладов Fed - и Tid -состояний, в то время как потолок указанной подполосы соединения Ti_4Fe_2O образуется преимущественно за счет вкладов Fed -состояний. Из рис. 1 видно, что d -состояния атомов Fe и Ti(1) в некоторой степени гибридизированы в энергетической области, соответствующей положению подполосы *A* валентной зоны оксида Ti_4Fe_2O .

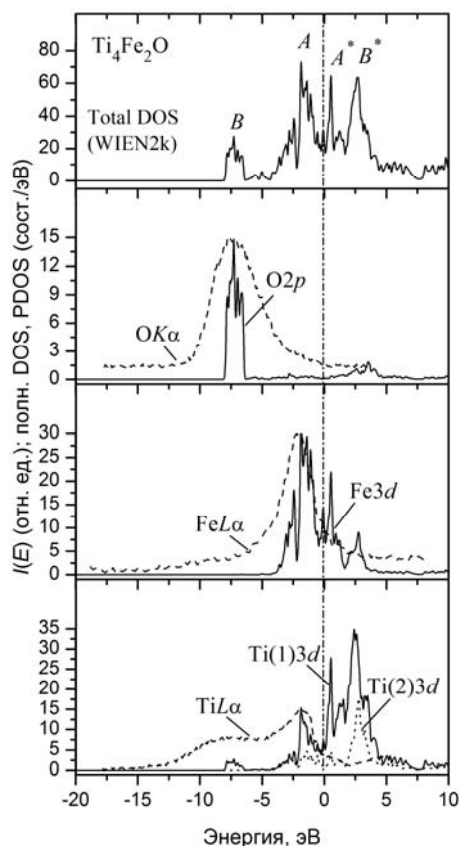


Рис. 1. Совмещение в единой энергетической шкале кривых полной и парциальных $Ti3d$ -, $Fe3d$ - и $O2p$ -плотностей состояний (по данным зонного ППВ-расчета), а также рентгеновских эмиссионных $TiL\alpha$ -, $FeL\alpha$ - и $OK\alpha$ -полос оксида Ti_4Fe_2O

Из рис. 1 видно хорошее согласие результатов теоретического ППВ-расчета и данных экспериментального исследования электронного строения соединения Ti_4Fe_2O . Энергетическое положение максимума $OK\alpha$ -полосы хорошо совпадает с положением подполосы B на кривой полной плотности состояний оксида Ti_4Fe_2O (рис. 1). Как уже было указано выше, подполоса B образуется преимущественно вкладами $O2p$ -состояний, принимающих участие в образовании связей $Ti(1)-O$. Положение максимума $OK\alpha$ -полосы в Ti_4Fe_2O в единой энергетической шкале совпадает с положением низкоэнергетической подполосы рентгеновского эмиссионного $TiL\alpha$ -спектра. Указанная низкоэнергетическая подполоса $TiL\alpha$ -полосы (в соответствии с результатами настоящего ППВ-расчета и рентгеноспектральными данными) образуется за счет вклада $Ti3d$ -состояний, принимающих участие в формировании $Ti(1)3d-O2p$ -связей в Ti_4Fe_2O .

Две подполосы, обозначенные как A^* и B^* на кривой полной плотности состояний (рис. 1), наблюдаются у дна зоны проводимости оксида Ti_4Fe_2O . Как видно из рис. 1, дно зоны проводимости (подполоса A^*) образуется, главным образом, вкладами незаполненных d -состояний атомов Fe и $Ti(1)$, с меньшей долей вкладов аналогичных состояний атомов $Ti(2)$. Далее, наибольший вклад в подполосу B^* зоны проводимости соединения Ti_4Fe_2O вносят $Ti(1)d^*$ -состояния, с меньшей долей вкладов $Ti(2)d^*$ - и $Fe d^*$ -состояний.

Вышеуказанные результаты зонного ППВ-расчета оксида $\text{Ti}_4\text{Fe}_2\text{O}$ подтверждаются также данными кластерного расчета указанного соединения, выполненного по программе FEFF82 [6]. Как ППВ-данные, результаты настоящего кластерного расчета свидетельствуют о том, что вклад валентных $\text{Ti}p$ -, $\text{Ti}s$ -, $\text{Fe}p$ -, $\text{Fe}s$ - и $\text{O}s$ -состояний в валентную зону и зону проводимости соединения $\text{Ti}_4\text{Fe}_2\text{O}$ существенно меньше вкладов $\text{Ti}3d$ -, $\text{Fe}3d$ - и $\text{O}2p$ -состояний. Поэтому, с целью упрощения рис. 2, на нем представлены только кривые парциальных $\text{Ti}3d$ -, $\text{Fe}3d$ - и $\text{O}2p$ -плотностей состояний в $\text{Ti}_4\text{Fe}_2\text{O}$. Из рис. 2 видно, что FEFF82-расчет также указывает на двухполосную структуру валентной зоны $\text{Ti}_4\text{Fe}_2\text{O}$: низкоэнергетическая подполоса формируется преимущественно $\text{O}2p$ -состояниями, с меньшей долей вкладов d -состояний атомов $\text{Ti}(1)$. Данные кластерного FEFF82-расчета свидетельствуют о том, что прифермиевская подполоса валентной зоны $\text{Ti}_4\text{Fe}_2\text{O}$ формируется за счет вкладов $\text{Fe}d$ - и $\text{Ti}d$ -состояний, причем потолок валентной зоны оксида $\text{Ti}_4\text{Fe}_2\text{O}$ образуется преимущественно вкладами $\text{Fe}d$ -состояний. Далее, как и ППВ-расчет (рис. 1), FEFF82-данные тоже указывают на то, что дно зоны проводимости оксида $\text{Ti}_4\text{Fe}_2\text{O}$ формируется преимущественно за счет вкладов $\text{Ti}3d^*$ - и $\text{Fe}3d^*$ -состояний (рис. 2). Единственное существенное различие настоящих зонного и кластерного расчетов состоит в том, что ППВ-расчет свидетельствует об однополосной структуре низкоэнергетической подполосы $\text{O}2p$ -типа у дна валентной зоны $\text{Ti}_4\text{Fe}_2\text{O}$ (рис. 1), в то время как FEFF82-данные указывают на двухполосную структуру указанной подполосы в этом соединении (рис. 2).

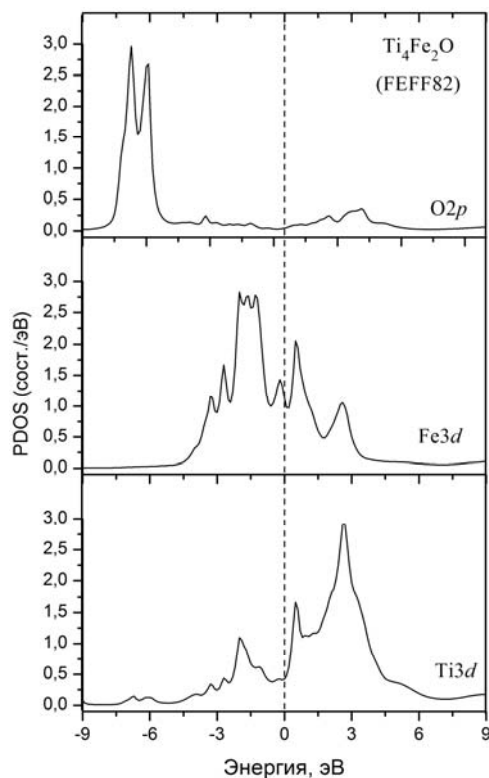


Рис. 2. Кривые парциальных $\text{Ti}3d$ -, $\text{Fe}3d$ - и $\text{O}2p$ -плотностей состояний (по данным кластерного FEFF82-расчета) оксида $\text{Ti}_4\text{Fe}_2\text{O}$

Результаты измерений энергий связи ($E_{\text{св}}$) остовных электронов методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии дают следующие значения для оксида $\text{Ti}_4\text{Fe}_2\text{O}$: $E_{\text{св}}(\text{Ti}2p_{3/2}) = 458,4 \pm 0,1$ эВ, $E_{\text{св}}(\text{Fe}2p_{3/2}) = 707,4 \pm 0,1$ эВ и $E_{\text{св}}(\text{FeO}1s) = 530,0 \pm 0,1$ эВ. Эти данные свидетельствуют о том, что в оксиде $\text{Ti}_4\text{Fe}_2\text{O}$ энергия связи остовных $\text{Ti}2p_{3/2}$ -электронов немного больше по сравнению с таковой чистого металлического титана ($E_{\text{св}}(\text{Ti}2p_{3/2}) \approx 454,0$ эВ [9]), но меньше, чем в TiO и TiO_2 (около 459,0 эВ [9]), хотя энергия связи остовных $\text{Fe}2p_{3/2}$ -электронов в $\text{Ti}_4\text{Fe}_2\text{O}$ соответствует таковой в чистом металлическом железе ($E_{\text{св}}(\text{Fe}2p_{3/2}) \approx 707,3$ эВ [9]). Вышеуказанные данные свидетельствуют о том, что в оксиде $\text{Ti}_4\text{Fe}_2\text{O}$ небольшой перенос заряда осуществляется в направлении $\text{Ti} \rightarrow \text{O}$, и никакого переноса заряда не наблюдается от(к) атома(у) железа в этом соединении.

Данные настоящего зонного ППВ-расчета «из первых принципов», выполненные с помощью программы WIEN2k, а также совмещение в единой энергетической шкале ультрамягких рентгеновских эмиссионных $\text{TiL}\alpha$ -, $\text{FeL}\alpha$ - и $\text{OK}\alpha$ -полос, свидетельствуют о том, что $\text{O}2p$ -состояния локализованы преимущественно у дна валентной зоны соединения $\text{Ti}_4\text{Fe}_2\text{O}$, в то время как основной вклад $\text{Fe}3d$ - и $\text{Ti}3d$ -состояний находится у потолка валентной зоны. Эти данные подтверждают также кластерным (по программе FEFF82) расчетом электронной структуры указанного оксида. Как зонный ППВ-, так и кластерный FEFF82-расчеты свидетельствуют о том, что основной вклад в дно зоны проводимости $\text{Ti}_4\text{Fe}_2\text{O}$ вносят незаполненные $\text{Fe}3d$ - и $\text{Ti}3d$ -состояния. Измерения энергий связи остовных электронов в оксиде $\text{Ti}_4\text{Fe}_2\text{O}$ указывают на то, что небольшой перенос заряда наблюдается в направлении $\text{Ti} \rightarrow \text{O}$ и никакого переноса заряда не наблюдается от(к) атома(у) железа в этом соединении.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Reilly J.J., Wiswall R.H. // Inorg. Chem. – 1974. – 13. – P. 218.
2. Schober T. // Scr. Metall. – 1979. – 13. – P. 107.
3. Schlappbach L., Riesterer T. // Appl. Phys. A. – 1983. – 32. – P. 169.
4. Stiovi C., Fruchart D., Rouault A. et al. // Mater. Res. Bull. – 1981. – 16. – P. 869.
5. Blaha P., Schwarz K., Madsen G.K.H. et al. WIEN2k, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties. – Austria, Wien: Karlheinz Schwarz, Technical Universität Wien, 2001.
6. Ankudinov A.L., Ravel B., Rehr J.J., Conradson S.D. // Phys. Rev. B. – 1998. – № 58. – P. 7565.
7. Perdew J.P., Burke S., Ernzerhof M. // Phys. Rev. Lett. – 1996. – 77. – P. 3865.
8. Хижун О.Ю. Электронная структура нестехиометрических фаз внедрения, диселенидов и многокомпонентных гидридообразующих сплавов на основе переходных металлов: Дис. ... докт. физ.-мат. наук. – Киев: Ин-т проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины, 2005.
9. Нефедов В.И. Рентгеноэлектронная спектроскопия химических соединений: Справочник. – М.: Химия, 1984.

Статью рекомендовал к опубликованию д.ф.-м.н., профессор М.Ф. Куприянов.

Лаврентьев Анатолий Александрович

Донской государственный технический университет.

E-mail: alavrentyev@dstu.edu.ru.

344010, г. Ростов-на-Дону, пл. Гагарина, 1.

Тел.: 88632712367; +79286014539.

Кафедра электротехники и электроники; заведующий кафедрой; д.ф.-м.н.; профессор.

Габрельян Борис Витальевич

Тел.: 88632404321.

Кафедра программного обеспечения вычислительной техники и автоматизированных систем; к.ф.-м.н.; доцент.

Шкумат Петр Николаевич

Тел.: +79081992702.

Кафедра электротехники и электроники; ассистент.

Никифоров Игорь Яковлевич

E-mail: iyanikiforov@mail.ru.

Тел.: 88632925813.

Кафедра физики; д.ф.-м.н.; профессор.

Завалий Игорь Юлианович

Институт проблем материаловедения НАН Украины.

E-mail: khyzhun@ipms.kiev.ua

252142, Украина, г. Киев, ул. Кржижановского, 3.

Тел.: 810380443901123.

Ведущий научный сотрудник лаборатории электронной структуры твердого тела и поверхности; д.х.н.

Извеков Андрей Викторович

Младший научный сотрудник лаборатории электронной структуры твердого тела и поверхности.

Хижун Олег Юлианович

E-mail: khyzhun@ipms.kiev.ua.

Ведущий научный сотрудник лаборатории электронной структуры твердого тела и поверхности; д.ф.-м.н.

Lavrentyev Anatoly Aleksandrovich

Don State Technical University.

E-mail: alavrentyev@dstu.edu.ru.

1, Gagarin sq., Rostov-on-Don, 344010, Russia.

Phone: +78632712367; +79286014539.

The Department of Electrical Engineering and Electronics; Head of the Department; Dr. of Phis.-Math. Sc.; Professor.

Gabrelyan Boris Vitalievich

Phone: +78632404321.

The Department of Computational Technique and Automated System Software; Cand. of Phis.-Math. Sc.; Associate Professor.

Shkumat Petr Nikolaevich

Phone: +79081992702.

The Department of Electrical Engineering and Electronics; Assistant.

Nikiforov Igor Yakovlevich

E-mail: iyanikiforov@mail.ru.

Phone: +78632925813.

The Department of Physics; Dr. of Phis.-Math. Sc.; Professor.

Zavaliy Igor Yulianovich

Institute for Problems of Materials Science.

E-mail: khyzhun@ipms.kiev.ua

3, Krzhizhanovskogo Street, Kiev, 252142, Ukraine.

Phone: 810380443901123.

Leading Researcher of Solid and Surface Electronic Structure Laboratory of Frantsevich; Dr. of Ch. Sc.

Izvekov Andrey Viktorovich

Junior Researcher of Solid and Surface Electronic Structure Laboratory of Frantsevich.

Khyzhun Oleg Yulianovich

E-mail: khyzhun@ipms.kiev.ua.

Leading Researcher of Solid and Surface Electronic Structure Laboratory of Frantsevich; Dr. of Phis.-Math. Sc.