

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ, СВОЙСТВ И ТОЧЕЧНЫХ ДЕФЕКТОВ РУТИЛА И КАССИТЕРИТА

Е. В. Леоненко, Н. Н. Еремин, В. С. Урусов

Московский государственный университет, г. Москва, egorleo@mail.ru

Методом атомистических парных потенциалов проведено компьютерное моделирование структур, упругих и термодинамических свойств рутила TiO_2 и касситерита SnO_2 при помощи программного комплекса GULP [Gale, Rohl, 2003], в основе которого лежит поиск минимума структурной энергии. Моделирование проводилось в рамках ионной и ионно-ковалентной моделей. Параметры потенциалов оптимизированы путем расчетов параметров a и c и объема элементарной ячейки V , упругих констант C_{ij} и модуля упругости K , и энтропии S_T чистых компонентов TiO_2 и SnO_2 .

Структурная энергия кристалла находилась суммированием кулоновского взаимодействия и потенциала Букингема. Для учета поляризации ионов была использована оболочечная модель атома. Согласно проведенным расчетам, ионная модель хорошо описывает структурные и термодинамические свойства рутила и касситерита, но упругие свойства оказываются сильно завышенными.

Выбор степени ионности f рутила TiO_2 и касситерита SnO_2 в рамках ионно-ковалентной модели основывался на литературных данных по расчету зарядов ионов Ti и Sn, было выбрано значение $f = 0.7$. Для учета ковалентного связывания был использован потенциал Морзе. Ионно-ковалентная модель хорошо описывает как структурные и термодинамические, так и упругие свойства рутила и касситерита.

В таблице сравниваются структурные и упругие свойства TiO_2 и SnO_2 , полученные экспериментально и вычисленные в данной работе в рамках ионно-ковалентной модели.

	TiO_2		SnO_2	
	эксперимент	расчет	эксперимент	расчет
$a, \text{Å}$	4.5943	4.5993	4.737	4.7623
$c, \text{Å}$	2.9586	2.9857	3.187	3.1591
$u_{\text{остова}}$	0.305	0.3048	0.306	0.3036
$u_{\text{оболочки}}$	–	0.3084	–	0.3059
$V, \text{Å}^3$	62.449	63.158	71.559	71.645
$C_{11}, \text{ГПа}$	26.9	32.0	26.3	31.7
$C_{12}, \text{ГПа}$	17.7	10.8	17.8	16.6
$C_{13}, \text{ГПа}$	14.8	18.6	15.6	14.4
$C_{33}, \text{ГПа}$	48.2	56.4	45.0	49.2
$C_{44}, \text{ГПа}$	12.4	13.7	10.3	13.5
$C_{66}, \text{ГПа}$	19.3	15.9	20.8	17.6
$K, \text{ГПа}$	218.6	226.6	217.7	223.2
$E_{\text{стр}}, \text{кДж/моль}$	–	–60.770	–	–58.058

Моделирование точечных дефектов в рутиле и касситерите было проведено в рамках модели Мотта-Литтлтона как по ионной, так и по ионно-ковалентной моделям. Вычислены энергии образования вакансий и интерстиций анионов и катионов, примесного дефекта Ti в SnO_2 и Sn в TiO_2 , тройных дефектов Шоттки и катионных и анионных дефектов Френкеля. Расчет по ионно-ковалентной модели лучше согласуется с экспериментальными данными, чем расчеты по ионной модели и «из первых принципов».

Литература

Gale J. D., Rohl A. L. The General Utility Lattice Program // Mol. Simul., 2003. V. 29. № 5. P. 291–341.