

УДК 621;004.21,004.94

Математическое моделирование перспективных структур оксидов металлов*

© 2019 г. П. А. Сеченых^{1,2,§}

¹ *Федеральный исследовательский центр «Информатика и управление»
Российской академии наук,
ул. Вавилова, д. 44, корп. 2, Москва, 119333, Россия*

² *Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет),
Волоколамское шоссе, д. 4, Москва, 125993, Россия*

Аннотация. Данные о структуре и свойствах материалов особенно важны при работе с объектами микро- и наноразмеров из-за высокой сложности их получения. Это делает актуальным применение компьютерного моделирования для прогнозирования требуемых характеристик материалов. Электронные, магнитные, механические и другие свойства кристаллических веществ обусловлены особенностью их строения – периодичностью решетки и симметрией элементарной ячейки. В данной статье рассмотрены оксиды металлов с общими химическими формулами MeO (металлы: Ca, Cd, Mg), MeO_2 (металлы: Hf, Ce, Zr), Me_2O_3 (металлы: Er, Nd, Sc, Mn, Ti) и Me_3O_4 (на примере Fe) и кристаллической решеткой кубического типа симметрии — структурные типы NaCl (каменная соль), Fluorite (флюорит), Bixbyite (биксбиит), Spinel (шпинель) соответственно. В работе приводится описание модели ионно-атомных радиусов, которая широко применяется при моделировании кристаллических оксидов металлов. Показано применение алгоритма имитации отжига для вычисления метрических параметров рассматриваемых соединений. Представленная в работе программная реализация алгоритма позволяет по заданным химической формуле и пространственной группе симметрии определить координаты атомов, входящих в элементарную ячейку кристаллической решетки вычислить постоянную решетки и плотность упаковки атомов в ячейке кристалла. Перечисленные структурные характеристики могут быть использованы как входные параметры при определении электронных, магнитных и других свойств. В статье приведено сравнение значений постоянных решетки, полученных в результате моделирования, с экспериментальными данными.

Ключевые слова: моделирование кристаллических структур, пространственные группы симметрии, плотная упаковка, алгоритм имитации отжига

Введение

Широкое распространение оксидов металлов в микроэлектронике определяет необходимость использовать математическое моделирование для прогнозирования их электронных свойств. В работе рассматривались оксиды металлов, реализуемые в следующих структурных типах [1]:

- NaCl (пространственная группа симметрии $Fm\bar{3}m$);
- Fluorite (пространственная группа симметрии $Fm\bar{3}m$);
- Bixbyite (пространственная группа симметрии $Ia\bar{3}$);

– Spinel (пространственная группа симметрии $Fd\bar{3}m$).

Определение метрических параметров кристаллических структур является важным этапом расчета характеристик материалов с заданной химической формулой и пространственной группой симметрии. К таким параметрам относятся: постоянная кристаллической решетки и углы элементарной ячейки, а также координаты атомов, входящих в ячейку.

Данная статья посвящена определению постоянной кристаллической решетки и координат атомов, входящих в элементарную ячейку, для оксидов металлов, реализуемых в пространственных группах с кубической симметрией.

Сеченых Полина Алексеевна^{1,2,§} — младший научный сотрудник (1), старший преподаватель (2), e-mail: p-sechenyh@mail.ru

§ Автор для переписки

* Статья подготовлена по материалам доклада, представленного на I-й международной конференции «Математическое моделирование в материаловедении электронных компонентов», Москва, 21–23 октября 2019 г.

Описание модели

Для расчета метрических параметров и плотности упаковки рассмотренных оксидов металлов была применена модель ионно-атомных радиусов, подробно изложенная в [2, 3].

Согласно данной модели, атомы химических элементов представляют собой твердые шары с заданными радиусами. Пусть (x_i, y_i, z_i) — координаты центра i -го шара, r_i — его радиус, $i \in [1, N_b]$, N_b — количество атомов в ячейке. Тогда $S = \{s_k\}$, $k \in [1, \infty]$ — множество состояний ячейки, s_k — набор координат всех атомов, входящих в ячейку, в текущий момент времени.

Плотность упаковки [4—6]

$$\rho = \frac{V_a}{V},$$

где V_a — суммарный объем атомов, входящих в ячейку; V — объем элементарной ячейки кристаллической решетки.

Максимальное значение плотности упаковки достигается при минимальном объеме ячейки

$$V = V(s^*) = \min_{s_k \in S} V(s_k).$$

Необходимо найти конфигурацию атомов элементарной ячейки, при которой будет достигнуто минимальное значение объема ячейки. При поиске следует учитывать следующие условия:

- каждый атом элементарной ячейки находится в определенной позиции Уайкова, допустимой для рассматриваемой пространственной группы симметрии [7, 8], поэтому перемещения координат центров атомов в кристаллической решетке осуществляются с учетом ограничений, накладываемых позицией Уайкова, в которой находится данный атом.

- атомы несжимаемы, поэтому их радиусы не перекрываются, т. е., $d(i, j) \geq r_i + r_j$, где r_i и r_j — радиусы атомов i и j ; $d(i, j)$ — расстояние между центрами атомов i и j , $i \in [1, N_b]$, $i \neq j$.

Если значение $\rho \in [0,47, 0,74]$, то структура считается устойчивой в рамках рассматриваемой модели [2].

Описание алгоритма

Для решения поставленной задачи в рамках данной модели был применен алгоритм имитации отжига (*Simulated Annealing*) [9].

Введем следующие обозначения: t — температура, $F(s_i)$ — функция перехода из одного состояния в другое, $F: S \rightarrow S$, $E(s_i)$ — целевая функция (в случае кубической симметрии — постоянная решетки a), $E: S \rightarrow R$, s_i — состояние ячейки на i -ой итерации, s_c — текущее состояние ячейки; S — множество состояний; R — множество действительных чисел.

Базовым параметром алгоритма является убывание температуры t . Процесс предлагается моделировать дискретным набором состояний системы атомов s_i и функцией перехода $F(s_i)$. В зависимости от изменения целевой функции ΔE либо происходит переход в новое состояние, либо анализируется

попадание величины случайной генерации r в интервал $[0, 1]$. При этом переход в новое состояние осуществляется только при условии $r \in [0, P(\Delta E)]$,

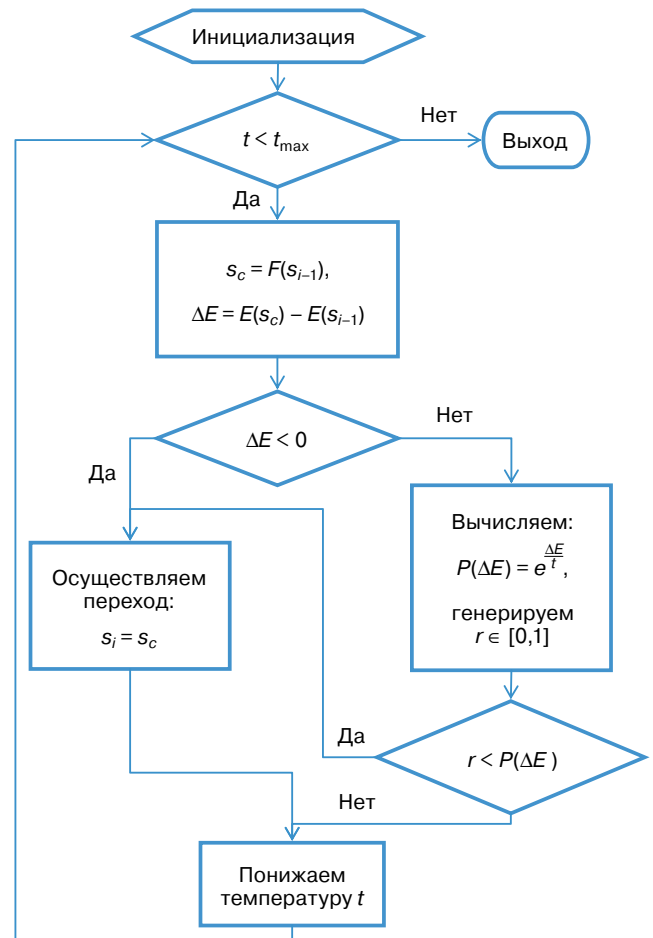
где величина $P(\Delta E) = e^{-\frac{\Delta E}{t}}$ — вероятность перехода. В результате определяется конечное состояние, которое будет соответствовать необходимой конфигурации атомов.

Блок-схема алгоритма представлена на рисунке.

На языке С# [10] был реализован вычислительный модуль, входными данными для которого служат:

- химическая формула соединения;
- пространственная группа симметрии;
- радиусы атомов химических элементов;
- справочная кристаллографическая информация — пространственные группы симметрии, позиции Уайкова и т. д. [11, 12]

Выходными данными являются метрические параметры элементарной ячейки — постоянные решетки, координаты атомов, а также плотность упаковки атомов.



Алгоритм имитации отжига
Simulated annealing algorithm

Структурные характеристики оксидов металлов [Structural characteristics of metal oxides]

Формула	Группа симметрии	Плотность упаковки ρ	Постоянная решетки a (выч.), нм	Постоянная решетки a (эксп.), нм [17, 18]	Относительная погрешность
CaO	$Fm\bar{3}m$	0,53	0,48	0,481	0,0021
CdO		0,53	0,47	0,4695	0,0011
MgO		0,58	0,424	0,4212	0,0066
HfO ₂		0,60	0,504	0,511	0,0137
CeO ₂		0,54	0,556	0,5411	0,0275
ZrO ₂		0,61	0,504	0,517	0,0251
Er ₂ O ₃	$Ia\bar{3}$	0,46	1,061	1,055	0,0057
Nd ₂ O ₃		0,45	1,098	1,114	0,0144
Sc ₂ O ₃		0,52	0,982	0,9844	0,0017
Mn ₂ O ₃		0,56	0,944	0,9411	0,0031
Tl ₂ O ₃		0,47	1,066	1,057	0,0085
Fe ₃ O ₄	$Fd\bar{3}m$	0,54	0,8252	0,8394	0,0169

Результаты расчетов

Для хранения и подготовки входных данных вычислительного модуля (справочная кристаллографическая информация) использовалась реляционная модель данных, ранее описанная в [13–15]. Радиусы атомов химических элементов были взяты из [16].

Результаты расчетов приведены в таблице.

Приведенные в таблице данные показывают, что результаты расчета с помощью разработанного вычислительного модуля структурных характеристик рассмотренных оксидов близки к экспериментальным данным [17, 18].

Заключение

Полученные характеристики могут служить входными данными при проведении квантовомеханических расчетов на базе теории функционала электронной плотности [19, 20], с помощью которых можно рассчитать полную энергию системы атомов, уточнить ее структуру, электронные, магнитные, механические и другие свойства оксидов металлов.

Библиографический список

- Crystal Lattice Structures. URL: <https://homepage.univie.ac.at/michael.leitner/lattice/prototype.html> (дата обращения: 02.11.2019).
- Абгарян К. К. Многомасштабное моделирование в задачах структурного материаловедения. М.: МАКС Пресс, 2017. 284 с.
- Абгарян К. К. Вычислительные алгоритмы в задачах математического моделирования устойчивых структур кристаллических материалов. М.: МАКС Пресс, 2017. 100 с.
- Шаскольская М. П. Кристаллография: учебник для вузов. М.: Высшая школа, 1976. 390 с.
- Загальская Ю. Г., Литвинская Г. П., Егоров–Тисменко Ю. К. Геометрическая кристаллография. М.: Изд-во МГУ, 1986. 168 с.

- Белов Н. В. Структура ионных кристаллов и металлических фаз. М.: Изд-во Академии Наук СССР, 1947. 237 с.
- De Graef M., McHenry M. Structure of materials. Cambridge University Press, 2012. 767 p.
- Солодовников С. Ф. Основные термины и понятия структурной кристаллографии и кристаллохимии (словарь-пособие). Новосибирск: ИНХ СО РАН, 2005. 113 с.
- Metropolis N., Ulam S. The Monte Carlo method // J. American Statistical Association. 1949. V. 44, N 247. P. 335–341. DOI: 10.2307/2280232
- Документация по C#. URL: <https://docs.microsoft.com/ru-ru/dotnet/csharp/> (дата обращения: 02.11.2019).
- Hahn Th. International Tables for Crystallography. Vol. A: Space-group symmetry. Berlin; New York: Springer-Verlag, 2002. 938 p. DOI: 10.1107/97809553602060000100
- Space Group Diagrams and Tables. URL: <http://img.chem.ucl.ac.uk/sgp/large/sgp.htm> (дата обращения: 02.11.2019).
- Абгарян К. К., Сеченых П. А., Гаврилов Е. С. Объектно-реляционный подход к разработке системы компьютерного моделирования многомасштабной схемы расчета многослойных полупроводниковых наноструктур // Программная инженерия. 2015. № 8. С. 9–17.
- Сеченых П. А., Абгарян К. К. Реляционная модель хранения данных информационной поддержки задач структурного материаловедения // Труды Второй молодежной научной конференции «Задачи современной информатики». М.: ФИЦ ИУ РАН, 2015. С. 181–186.
- Абгарян К. К., Бажанов Д. И., Сеченых П. А. Компьютерное моделирование кристаллической структуры и электронных свойств GaAs, GaP, GaAs_{0.75}N_{0.25}, GaAs_{0.25}P_{0.75} (F43m) // Сб. тезисов докладов Первого Российского кристаллографического конгресса (РКК'2016). СПб.: ООО «НП-ПРИНТ», 2016. С. 52.
- Хьюи Дж. Неорганическая химия. Строение вещества и реакционная способность // Под ред. Б. Д. Степина, Р. А. Лидина. М.: Химия, 1987. 696 с.
- ChemSpider. URL: <https://www.chemspider.com/> (дата обращения: 20.09.2019).
- Crystallography Open Database. URL: <http://www.crystallography.net/cod/> (дата обращения: 20.09.2019).
- Hohenberg P., Kohn W. Inhomogeneous electron gas // Phys. Rev. B. 1964. V. 136, Iss. 3. P. 864–871. DOI: 10.1103/PhysRev.136.B864
- Kohn W., Sham L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects // Phys. Rev. A. 1965. V. 140, Iss. 4. P. 1133–1138. DOI: 10.1103/PhysRev.140.A1133

Статья поступила в редакцию
26 декабря 2019 г.

Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronics Engineering. 2019, vol. 22, no. 4, pp. 268—271.
DOI: 10.17073/1609-3577-2019-4-268-271

Mathematical modeling of perspective structures of metal oxides

P. A. Sechenykh^{1,2,§}

¹ *Federal Research Centre “Information and Control” of the Russian Academy of Sciences,
44 Vavilov Str., Moscow 119333, Russia*

² *Moscow Aviation Institute (National Research University),
4 Volokolamskoe shosse, 4, Moscow 125993, Russia*

Abstract. Information about the structure and properties of materials is especially important when working with micro- and nanoscale objects due to the high complexity of their obtaining. This makes it relevant to use computer modeling to predict the required characteristics of materials. Electronic, magnetic, mechanical, and other properties of crystalline substances are determined by their structure—the periodicity of the lattice and the symmetry of the unit cell. This article discusses metal oxides with the general chemical formulas MeO (metals: Ca, Cd, Mg), MeO₂ (metals: Hf, Ce, Zr), Me₂O₃ (metals: Er, Nd, Sc, Mn, Ti) and Me₃O₄ (using Fe as an example) and a cubic symmetry type crystal lattice — structural types NaCl (rock salt), Fluorite, Bixbyite, Spinel accordingly. The paper describes the model of ion-atomic radii, which is widely used in the modeling of crystalline metal oxides. The application of the annealing simulation algorithm for calculating the metric parameters of the compounds under consideration is shown. The software implementation of the algorithm presented in this paper allows us to determine the coordinates of the atoms that are included in the elementary cell of the crystal lattice, calculate the lattice constant and the density of the packing of atoms in the crystal cell using the specified chemical formula and the space group symmetry. These structural characteristics can be used as input parameters for determining electronic, magnetic, and other properties. The article compares the values of lattice constants obtained as a result of modeling with experimental data.

Keywords: modeling of crystal structures, space group symmetry, close packing, annealing simulation algorithm

References

1. Crystal Lattice Structures. URL: <https://homepage.univie.ac.at/michael.leitner/lattice/prototype.html> (accessed: 02.11.2019).
2. Abgaryan K. K. *Mnogomasshtabnoe modelirovanie v zadachakh strukturnogo materialovedeniya* [Multiscale modeling in problems of structural materials science]. Moscow: MAKSPress, 2017, 284 p. (In Russ.)
3. Abgaryan K. K. *Vychislitel'nye algoritmy v zadachakh matematicheskogo modelirovaniya ustoychivyykh struktur kristallicheskikh materialov* [Computational algorithms in problems of mathematical modeling of stable structures of crystalline materials]. Moscow: MAKSPress, 2017, 100 p. (In Russ.)
4. Shaskolskaya M. P. *Kristallografiya* [Crystallography]. Moscow: Vysshaya shkola, 1976, 390 p. (In Russ.)
5. Zagalskaya Yu. G., Litvinskaya G. P., Egorov-Tismenko Yu. K. *Geometricheskaya kristallografiya* [Geometric crystallography]. Moscow: Izd-vo MGU, 1986, 168 p. (In Russ.)
6. Belov N. V. *Struktura ionnykh kristallov i metallicheskih faz* [Structure of ionic crystals and metallic phases]. Moscow: Izd-vo Akademii Nauk SSSR, 1947, 237 p. (In Russ.)
7. De Graef M., McHenry M. *Structure of materials*. Cambridge University Press, 2012, 767 p.
8. Solodovnikov S. F. *Osnovnye terminy i ponyatiya strukturnoi kristallografii i kristallokhimii* [Basic terms and concepts of structural crystallography and crystal chemistry]. Novosibirsk: INKh SO RAN, 2005, 113 p. (In Russ.)
9. Metropolis N., Ulam S. The Monte Carlo method. *J. American Statistical Association*, 1949, vol. 44, no. 247, pp. 335—341. DOI: 10.2307/2280232
10. Documentation on C#. URL: <https://docs.microsoft.com/ru-ru/dotnet/csharp/> (access: 02.11.2019).
11. Hahn Th. *International Tables for Crystallography. Vol. A: Space-group symmetry*. Berlin; New York: Springer-Verlag, 2002, 938 p. DOI: 10.1107/97809553602060000100
12. Space Group Diagrams and Tables. URL: <http://img.chem.ucl.ac.uk/sgp/large/sgp.htm> (accessed: 02.11.2019).
13. Abgaryan K. K., Sechenykh P. A., Gavrilov E. S. The object-relational approach to the development of a system of computer simulation of multiscale computational scheme of multilayer semiconductor nanostructures. *Programmnaya inzheneriya*, 2015, no. 8, pp. 9—17. (In Russ.)
14. Sechenykh P. A., Abgaryan K. K. Relational data storage model for information support of structural materials science problems. In: *Proceedings of the Second Youth Scientific Conference “Problems of Modern Informatics”*. Moscow: FITs IU RAN, 2015, pp. 181—186. (In Russ.)
15. Abgaryan K. K., Bazhanov D. I., Sechenykh P. A. Computer modeling of the crystal structure and electronic properties of GaAs, GaP, GaAs_{0.75}N_{0.25}, GaAs_{0.25}P_{0.75} (F43m). In: *Proceedings of the First Russian Crystallographic Congress (RKK'2016)*. Saint Petersburg: NP-PRINT LLC, 2016, p. 52. (In Russ.)
16. Huheey J. E. *Neorganicheskaya khimiya. Stroenie veshchestva i reaktivnaya sposobnost'* [Inorganic chemistry. The structure of matter and reactivity]. Ed. by B. D. Stepina, R. A. Lidina. Moscow: Khimiya, 1987, 696 p. (In Russ.)
17. ChemSpider. URL: <https://www.chemspider.com/> (accessed: 20.09.2019).
18. Crystallography Open Database. URL: <http://www.crystallography.net/cod/> (accessed: 20.09.2019).
19. Hohenberg P., Kohn W. Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev. B*, 1964, vol. 136, no. 3, pp. 864—871. DOI: 10.1103/PhysRev.136.B864
20. Kohn W., Sham L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev. A*, 1965, vol. 140, no. 4, pp. 1133—1138. DOI: 10.1103/PhysRev.140.A1133

Received December 26, 2019

Information about authors:

Polina A. Sechenykh^{1,2,§}: Junior Researcher (1), Senior Lecturer (2) (p-sechenykh@mail.ru)

§ Corresponding author