

УДК 546.302

## Калибровка ширины запрещенной зоны в оксидах переходных металлов методом гибридного DFT+U

Бетехтин Артем Андреевич<sup>1,2</sup>

aabetekhtin@itmo.ru

Новиков Александр Сергеевич<sup>1,3,4</sup>

novikov@itmo.ru

<sup>1</sup> Университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия<sup>2</sup> ИОХ РАН, Москва, Россия<sup>3</sup> Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия<sup>4</sup> Российский университет дружбы народов (РУДН), Москва, Россия

**Аннотация.** Рассмотрено систематическое сканирование доли точного обмена Хартри — Фока (0–100 %) в гибридном функционале HSE06 с учетом он-сайт коррекции Дудараева (DFT+U) для оксидов NiO и TiO<sub>2</sub>. Представлено сопоставление зависимостей  $E_g(\alpha)$  и вкладов  $U$  для слабокоррелированного TiO<sub>2</sub> и сильно коррелированного AFM-NiO. Показано, что для TiO<sub>2</sub> достаточно 2 % HF и  $U_{Ti} = 4,0$  эВ для воспроизведения  $E_g \approx 3,20$  эВ, тогда как для NiO наблюдается излом при ~15 % HF. Добавление  $U_{Ni} = 6,3$  эВ восстанавливает  $E_g \approx 4,30$  эВ. Сделаны выводы, что калибровка пары «HF + U» зависит от силы корреляции и обеспечивает точный и экономичный прогноз ширины щели в оксидах переходных металлов.

**Ключевые слова:** теория функционала плотности (DFT), гибридные функционалы, теория функционала плотности с параметром Хаббарда (DFT+U), обмен Хартри — Фока, запрещенная зона, NiO, TiO<sub>2</sub>

## Calibration of the Band Gap in Transition Metal Oxides by Hybrid DFT+U

Betekhtin Artem Andreevich<sup>1,2</sup>

aabetekhtin@itmo.ru

Novikov Alexander Sergeevich<sup>1,3,4</sup>

novikov@itmo.ru

<sup>1</sup> ITMO University, Saint-Petersburg, Russia<sup>2</sup> N.D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia<sup>3</sup> Saint Petersburg State University, Saint Petersburg, Russia<sup>4</sup> Peoples' Friendship University of Russia (RUDN University), Moscow, Russia

**Abstract.** A systematic scan of the proportion of exact Hartree — Fock exchange (0–100 %) in the HSE06 hybrid functional is considered, taking into account the online Dudaraev correction (DFT+U) for NiO and TiO<sub>2</sub> oxides. A comparison of the dependences of  $E_g(\alpha)$  and the contributions of  $U$  for weakly correlated TiO<sub>2</sub> and strongly correlated AFM-NiO is presented. It is shown that for TiO<sub>2</sub> 2 % HF and  $U_{Ti} = 4.0$  eV are sufficient to reproduce  $E_g \approx 3.20$  eV, whereas for NiO a kink is observed at ~15 % HF. Adding  $U_{Ni} = 6.3$  eV restores  $E_g \approx 4.30$  eV. It is concluded that the calibration of the HF +U pair depends on the

correlation strength and provides an accurate and economical prediction of the gap width in transition metal oxides.

**Keywords:** density functional theory; hybrid functionals (DFT), density functional theory with Hubbard parameter (DFT+U), Hartree — Fock exchange, band gap, NiO, TiO<sub>2</sub>

**Введение.** Точные расчеты ширины запрещенной зоны  $E_g$  имеют ключевое значение для проектирования оксидных материалов с заданными электронными и оптическими свойствами. Полулокальные функционалы (LDA, GGA) систематически занижают  $E_g$  и в ряде случаев ошибочно предсказывают металличность коррелированных оксидов [1, 2]. Гибридные функционалы, включающие долю точного обмена Хартри — Фока, уменьшают ошибку самовзаимодействия, однако результат чувствителен к выбранной доле обмена и степени электронной корреляции [3]. Для систем с локализованными состояниями необходима дополнительная он-сайт коррекция Дудараева (DFT+U), обеспечивающая разделение подзон Хаббарда [4]. Настоящее исследование направлено на калибровку комбинации параметров «HF-доля + U» для двух модельных оксидов — слабокоррелированного TiO<sub>2</sub> и сильно коррелированного AFM-NiO.

**Материалы и методы.** Расчеты выполнены в программном комплексе VASP 5.4.4 с порогом энергии 520 эВ и гауссовским уширением 0,05 эВ [5]. В качестве базового использован функционал HSE06, в котором варьировалась несэкранированная доля обмена Хартри — Фока  $\alpha$  от 0 до 100 % с шагом 1 %. Для каждого значения  $\alpha$  рассчитывались зонная структура и плотность состояний; ширина запрещенной зоны определялась как разность энергий VBM и CBM.

Он-сайт коррекция Дудараева применялась с параметрами:  $U_{\text{Ni}} = 6,3$  эВ и  $U_{\text{O}} = 1,0$  эВ для NiO,  $U_{\text{Ti}} = 4,0$  эВ для TiO<sub>2</sub>. Для NiO использовалась антиферромагнитная конфигурация AFM-II в удвоенной ячейке NaCl-типа, TiO<sub>2</sub> рассматривался в немагнитном основном состоянии.

Тестирование k-сеток ( $2 \times 2 \times 2$ – $5 \times 5 \times 5$ ) показало (см. рис. 1), что сетка  $3 \times 3 \times 3$  обеспечивает баланс точности и вычислительных затрат. Все расчеты автоматизированы с помощью Python-конвейера, включающего генерацию входных файлов, запуск, парсинг выходных данных и построение графиков зависимостей.

**Результаты. TiO<sub>2</sub>.** При увеличении доли HF ширина щели  $E_g$  возрастает почти линейно. Оптимальная комбинация  $\alpha = 2$  % и  $U_{\text{Ti}} = 4,0$  эВ дает  $E_g \approx 3,20$  эВ, что согласуется с экспериментальными данными на рис. 2 [6–8].

**NiO.** Зависимость  $E_g(\alpha)$  имеет излом при  $\alpha \approx 15$  % (см. рис. 3). Даже при  $\alpha = 100$  % расчетная щель остается заниженной. Добавление  $U_{\text{Ni}} = 6,3$  эВ при  $\alpha = 15$  % обеспечивает разделение подзон Хаббарда и воспроизводит экспериментальные значения  $E_g \approx 4,30$  эВ [7, 9–11].

**Зонная структура и плотность состояний.** Для TiO<sub>2</sub> верхняя зона формируется состояниями O 2p, нижняя зона проводимости — Ti 3d. Для NiO

отчетливо выделяются занятые подуровни  $t_{2g}$  и незанятые  $e_g$ ; введение параметра  $U$  усиливает локализацию и разделение подзон.

**Обсуждение полученных результатов.** Для  $\text{TiO}_2$  наблюдается предсказуемое квази-линейное изменение  $E_g$  при варьировании доли HF, что делает этот материал удобным эталоном для калибровки гибридных функционалов. В  $\text{NiO}$  обнаружено насыщение зависимости  $E_g(\alpha)$ , что объясняется сильной электронной корреляцией и необходимостью учета хаббардовского параметра. Таким образом, оптимальная стратегия расчетов зависит от природы системы: для слабокоррелированных оксидов достаточно небольшой доли HF, тогда как для Моттовских изоляторов требуется комбинация «HF +  $U$ ».

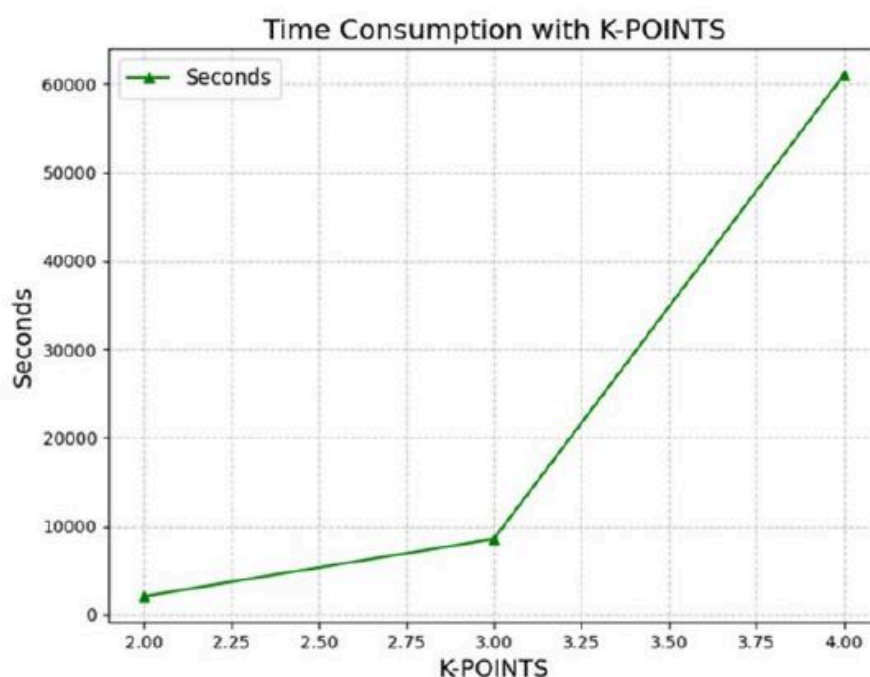


Рис. 1. Тестирование  $k$ -сеток

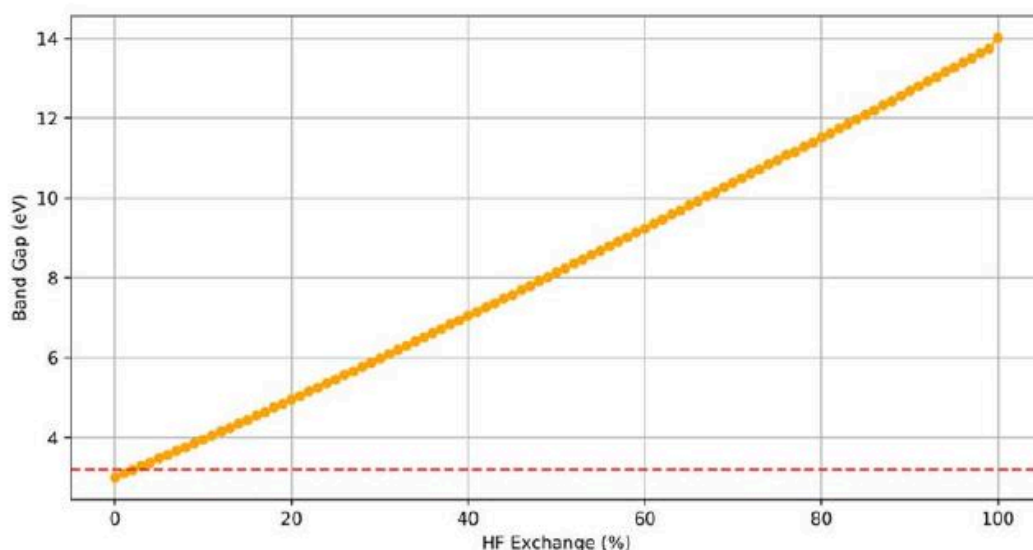


Рис. 2. График зависимости ширины запрещенной зоны от процента HF для  $\text{TiO}_2$

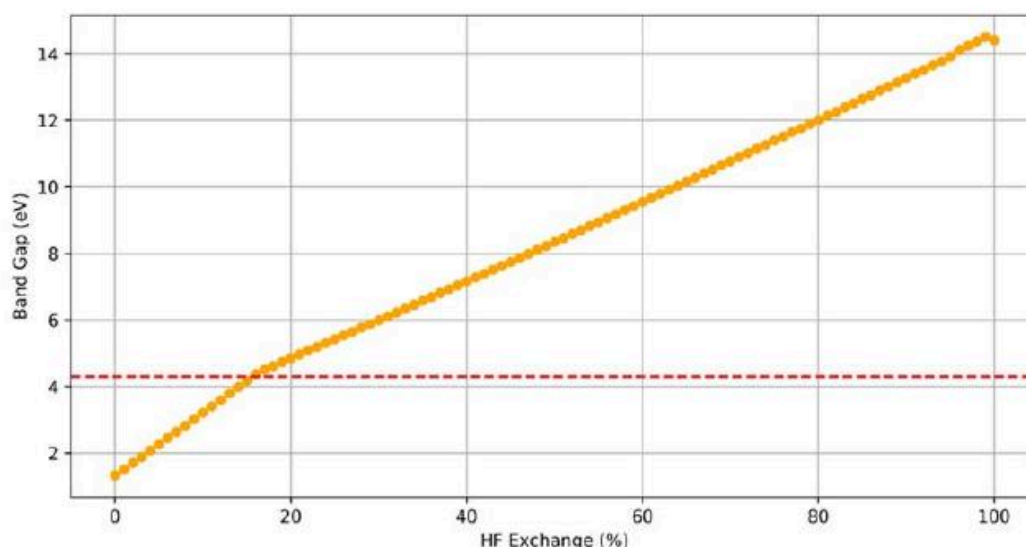


Рис. 3. График зависимости ширины запрещенной зоны от процента HF для NiO

**Заключение.** Цель работы — разработка универсального протокола калибровки гибридного функционала с учетом коррекции Дудараева для точного предсказания ширины запрещенной зоны в оксидах переходных металлов — достигнута. Для  $\text{TiO}_2$  оптимальными оказались параметры  $\alpha = 2\%$ ,  $U_{\text{Ti}} = 4,0$  эВ; для  $\text{NiO}$  —  $\alpha = 15\%$ ,  $U_{\text{Ni}} = 6,3$  эВ. Результаты подтверждают различие механизмов формирования щели в слабокоррелированных и сильно коррелированных оксидах. Полученная методология может быть использована для прогнозирования свойств фотокаталитически и спинтронно-активных материалов.

#### СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

- [1] Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.*, 1996, vol. 77 (18), art. no. 3865. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>
- [2] Sun J., Ruzsinszky A., Perdew J.P. Strongly Constrained and Appropriately Normed Semilocal Density Functional. *Phys. Rev. Lett.*, 2015, vol. 115, art. no. 036402. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.115.036402>
- [3] Krukau A.V., Vydrov O.A., Izmaylov A.F., Scuseria G.E. Influence of the Exchange Screening Parameter on Screened Hybrid Functionals. *J. Chem. Phys.*, 2006, vol. 125 (22), art. no. 224106. <https://doi.org/10.1063/1.2404663>
- [4] Dudarev S.L., Botton G.A., Savrasov S.Y. et al. Electron-Energy-Loss Spectra and Structural Stability of NiO: An LSDA+U Study. *Phys. Rev. B*, 1998, vol. 57 (3), art. no. 1505. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.57.1505>
- [5] Kresse G., Furthmüller J. Efficient Iterative Schemes for ab initio Total-Energy Calculations Using a Plane-Wave Basis Set. *Phys. Rev. B*, 1996, vol. 54 (16), art. no. 11169. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.54.11169>
- [6] Curnan M.T., Kitchin J.R. Energetic Ordering of  $\text{TiO}_2$  Polymorphs Using DFT+U and Hybrids. *J. Phys. Chem. C*, 2015, vol. 119 (36), pp. 21060–21071. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b06382>
- [7] Borlido P., Aull T., Huran A.W. et al. Large-Scale Benchmark of XC-Functionals for Band Gaps of Solids. *J. Chem. Theory Comput.*, 2019, vol. 15 (9), pp. 5069–5079. <https://doi.org/10.1021/acs.jctc.9b00322>

- 
- [8] Tang H., Lévy F., Berger H., Schmid P. Urbach Tail of Anatase TiO<sub>2</sub>. Phys. Rev. B, 1995, vol. 52 (11), art. no. 7771. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.52.7771>
  - [9] Sawatzky G.A., Allen J.W. Magnitude and Origin of the Band Gap in NiO. Phys. Rev. Lett., 1984, vol. 53 (24), art. no. 2339. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.53.2339>
  - [10] Rohrbach A., Hafner J., Kresse G. Molecular Adsorption on Strongly Correlated Oxides: CO/NiO(100). Phys. Rev. B, 2004, vol. 69, art. no. 075413. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.69.075413>
  - [11] Moreira dPR, Illas F., Martin R.L. Effect of Fock Exchange on Electronic Structure and Magnetic Coupling in NiO. Phys. Rev. B, 2002, vol. 65 (15), art. no. 155102. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.65.155102>