

Влияние дальнего порядка в расположении вакансий на электронную структуру монооксида титана $\text{TiO}_{1.0}$

М. Г. Костенко⁺, А. В. Лукоянов^{*×}, В. П. Жуков⁺, А. А. Ремпель^{+×1)}

⁺Институт химии твердого тела УрО РАН, 620990 Екатеринбург, Россия

^{*}Институт физики металлов УрО РАН, 620990 Екатеринбург, Россия

[×]Уральский федеральный университет им. Ельцина, 620002 Екатеринбург, Россия

Поступила в редакцию 9 августа 2012 г.

Методом сверхъядейки в рамках приближения DFT-GGA с использованием псевдопотенциалов исследовано влияние дальнего порядка в расположении вакансий по типу моноклинной сверхструктуры Ti_5O_5 на электронную структуру монооксида титана TiO_y стехиометрического состава. Установлено, что несмотря на увеличение энергии Ферми, стабильность соединения повышается с ростом степени дальнего порядка η . Упорядочение структурных вакансий приводит к существенному увеличению глубины псевдощели на уровне Ферми. Показано, что влияние дальнего порядка на электронную структуру в диапазоне η от 0 до 1.0 заметно слабее влияния нестехиометрии TiO_y в диапазоне y от 0.75 до 1.33.

Нестехиометрический монооксид титана TiO_y интересен высоким содержанием структурных вакансий. Их доля в случае эквивалентного состава ($y = 1.0$) составляет около 15 ат. % [1, 2]. При этом, в отличие от большинства других бинарных нестехиометрических соединений переходных металлов [3], в монооксиде титана вакансии содержатся сразу в двух подрешетках. Высокое содержание вакансий обуславливает широкую область гомогенности соединения: от $y = 0.70$ до 1.25 [1]. Нестехиометрия реализуется благодаря повышению содержания вакансий в одной из подрешеток и снижению их содержания в другой [4, 5]. Известно, что отклонение состава соединения от стехиометрического может вызвать существенное изменение его физических свойств [3]. Например, как показано в работе [6], увеличение содержания кислорода в монооксиде титана приводит к росту удельного электрического сопротивления.

Помимо отклонения состава соединения от эквивалентного, на свойства некоторых нестехиометрических соединений может оказывать влияние степень упорядоченности структурных вакансий. В ряде случаев это влияние оказывается сопоставимым с влиянием нестехиометрии [3]. Электронная структура нестехиометрического монооксида титана в зависимости от содержания кислорода была впервые исследована в работах [7, 8]. В то же время влияние дальнего порядка в расположении вакансий на электронную структуру сильно нестехиометрических соединений ранее не исследовалось. Однако изучение этого влияния, как и влияния нестехиометрии, является

актуальной задачей в связи с широким применением монооксида титана в полупроводниковой технике [9–11] благодаря его уникальным термоэлектрическим и проводящим свойствам, а также в качестве компонента фотокатализаторов [12, 13]. В настоящей работе выполнены расчеты электронной структуры монооксида титана эквивалентного состава в зависимости от параметра дальнего порядка.

Монооксид титана обладает базисной структурой типа $B1$. Если соединение полностью неупорядочено, то вакансии располагаются по узлам подрешеток базисной структуры случайным образом. В этом случае вероятность обнаружения вакансии в любом из узлов подрешеток базисной структуры одинакова. Поэтому на рентгенограммах неупорядоченного монооксида титана присутствуют только рефлексы, характерные для структуры $B1$ (пр. гр. $Fm-3m$) [2]. При упорядочении вследствие перераспределения вакансий по узлам базисной структуры появляются сверхструктурные рефлексы. В полностью или частично упорядоченном соединении вероятность обнаружения вакансии в некотором узле решетки не является постоянной величиной и зависит от координаты узла. Подрешетка титана разбивается на подрешетки атомов титана и вакансий титана, а подрешетка кислорода – на подрешетки атомов кислорода и вакансий кислорода.

Для описания особенностей упорядочения в монооксиде титана предложены функции распределения [2]

$$n_{\text{Ti}}(x_I, y_I, z_I) = f(x, x_I, y_I, z_I, \eta^{\text{Ti}}), \quad (1)$$

$$n_{\text{O}}(x_I, y_I, z_I) = f(z, x_I, y_I, z_I, \eta^{\text{O}}). \quad (2)$$

¹⁾ e-mail: rempel@ihim.uran.ru

Здесь n_{Ti} (n_O) – вероятности обнаружения атома титана (кислорода) в узле базисной структуры $B1$ с координатами (x_I, y_I, z_I) , η^{Ti} и η^O – параметры дальнего порядка для подрешеток титана и кислорода соответственно. Параметры дальнего порядка характеризуют степень отклонения упорядочивающейся структуры от полностью неупорядоченного состояния. Они могут принимать значения от нуля до η_{max} , причем $\eta_{max} \leq 1$. Величины η_{max} определяются нормировкой функций (1) и (2) на состав соединения, т.е. при заданном составе y значения функции распределения не должны быть меньше нуля или больше единицы. В случае эквиатомного состава $\eta_{max} = 1$ [2].

Если параметр дальнего порядка для какой-либо подрешетки базисной структуры $B1$ равен нулю, то функция распределения принимает значение, равное доле атомных позиций в этой подрешетке:

$$n_{Ti}(\eta^{Ti} = 0) = x, \quad (3)$$

$$n_O(\eta^O = 0) = z. \quad (4)$$

В этом случае рассматриваемая подрешетка оказывается полностью неупорядоченной. Если оба параметра дальнего порядка равны единице, то образуется полностью упорядоченная структура Ti_5O_5 , которая обладает моноклинной симметрией (пр. гр. $C2/m$). В элементарной ячейке такой структуры находятся 10 атомов титана, 2 вакансии титана, 10 атомов кислорода и 2 вакансии кислорода (рис. 1) [1, 2, 5].

Неупорядоченная фаза термодинамически равновесна только при температурах выше температуры фазового перехода порядок–беспорядок, которая составляет 1263 К [1]. С помощью закалки удается получить неупорядоченное состояние, которое сохраняется при комнатной температуре в течение длительного времени, но является метастабильным. Максимально упорядоченное состояние образуется при медленном охлаждении от температуры синтеза до комнатной температуры [1, 2, 5]. Несмотря на то что известны только фазы с нулевыми и максимальными значениями параметров дальнего порядка, нет оснований отвергать возможность существования структур с промежуточными их значениями, которые могли бы быть получены при особых режимах закалки и отжига. Наиболее простая термодинамическая модель упорядочения структурных вакансий, предложенная в работе [14], предсказывает, что с повышением температуры сначала параметр дальнего порядка плавно понижается от единицы до некоторого критического значения, а лишь затем происходит фазовый переход первого рода и параметр дальнего порядка скачкообразно понижается до нуля. При этом в случае стехиометрического состава равновесны только

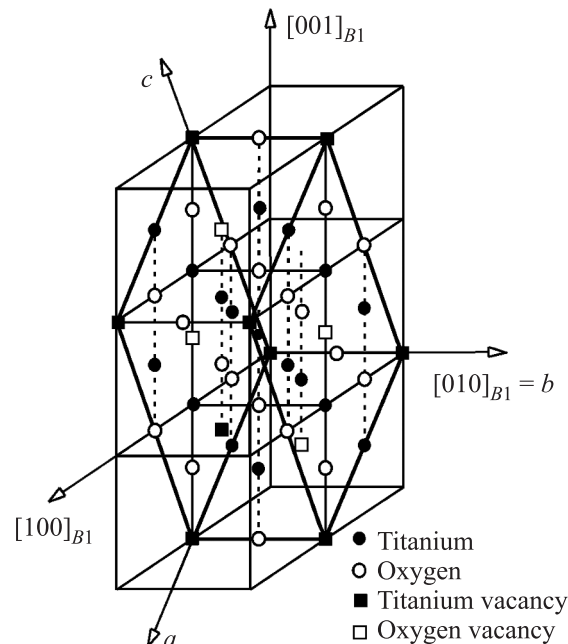


Рис. 1. Элементарная ячейка сверхструктуры Ti_5O_5 [1, 2, 5]. Показаны оси a , b , c сверхструктуры и направления базисной структуры $B1$

те структуры, для которых параметры дальнего порядка подрешеток титана и кислорода равны. Поэтому будем считать, что $\eta^{Ti} = \eta^O = \eta$.

Если параметр дальнего порядка оказывается меньше единицы, то часть вакансий, находящихся в подрешетке вакансий структуры Ti_5O_5 , переходит в подрешетку атомов, а часть атомов из атомной подрешетки – в подрешетку вакансий. Перешедшие в чужую подрешетку атомы и вакансии распределяются в ней случайным образом. Вероятность обнаружения атома в подрешетке атомов составляет $5/6 + \eta/6$, а в подрешетке вакансий – $5/6 - 5\eta/6$ [2]. Для учета частичного заполнения подрешеток при расчетах электронной структуры следует применять метод сверхъячейки. В настоящей работе использовалась сверхъячейка, полученная путем двукратной трансляции элементарной ячейки упорядоченной фазы Ti_5O_5 вдоль кристаллографических направлений a и b . Такая сверхъячейка содержит 96 узлов базисной структуры, 8 из которых заняты вакансиями титана, а 8 – вакансиями кислорода. Если n атомов переходит в подрешетку вакансий, то параметр дальнего порядка η становится равным $6(5/6 - n/8)/5$. Очевидно, что доля атомов в подрешетке вакансий не может превышать их доли в полностью неупорядоченном соединении, т.е. $5/6$. Тогда n не может превышать 6. Последовательно перемещая от 1 до 6 атомов

из подрешетки атомов в подрешетку вакансий, можно смоделировать структуру с параметрами дальнего порядка 17/20, 7/10, 11/20, 2/5, 1/4 и 1/10. Чтобы учесть случайный характер распределения перемещенных атомов и вакансий, для каждого значения параметра порядка было построено 10 сверхъячеек с различным расположением перемещенных атомов в подрешетке вакансий и перемещенных вакансий в подрешетке атомов сверхструктуры Ti_5O_5 . Результаты вычислений для 10 сверхъячеек усреднялись.

Расчеты выполнялись в рамках теории функционала плотности [15,16] с использованием для обменно-корреляционного потенциала приближения обобщенной градиентной поправки GGA версии PBE [17]. Для вычислений применялся псевдопотенциальный подход на основе базиса плоских волн, реализованный в пакете QUANTUM-ESPRESSO [18]. Кинетическая энергия плоских волн не превышала 45 Ry. Помимо валентных $4s3d$ -состояний, в псевдопотенциал титана были включены остовные $3s3p$ -состояния. Появление вакансий в структуре приводит к статическим смещениям атомов. Поэтому для каждой сверхъячейки выполнялась релаксация атомных позиций. Энтальпия образования ΔH_{TiO_y} рассчитывалась по формуле

$$\Delta H_{TiO_y} = k \left(E_{TiO_y} - X E_{Ti} - \frac{1}{2} Y E_{O_2} \right) / N, \quad (5)$$

где k – коэффициент для перевода в кДж/моль, E_{TiO_y} – полная энергия монооксида титана, приходящаяся на одну сверхъячейку, X и Y – количество атомов титана и кислорода в сверхъячейке соответственно, E_{Ti} – полная энергия металлического титана, рассчитанная на один атом, E_{O_2} – полная энергия молекулы кислорода с учетом эффекта спин-поляризации, N – количество структурных единиц в сверхъячейке ($N = 40$).

На рис. 2 показаны рассчитанные плотности электронных состояний монооксида титана в зависимости от параметра дальнего порядка. Низкоэнергетическая часть зоны занятых состояний всех рассмотренных структур представлена в основном $2p$ -состояниями кислорода, а высокоэнергетическая – $3d$ -состояниями титана. Полностью упорядоченная фаза имеет отчетливо выраженную p - d -щель. При разупорядочении на месте щели появляются состояния с незначительной плотностью. Для полностью упорядоченной структуры характерно наличие псевдощели на уровне Ферми. В результате разупорядочения структурных вакансий глубина псевдощели постепенно уменьшается. Когда параметр дальнего порядка становится равен нулю, псевдощель почти

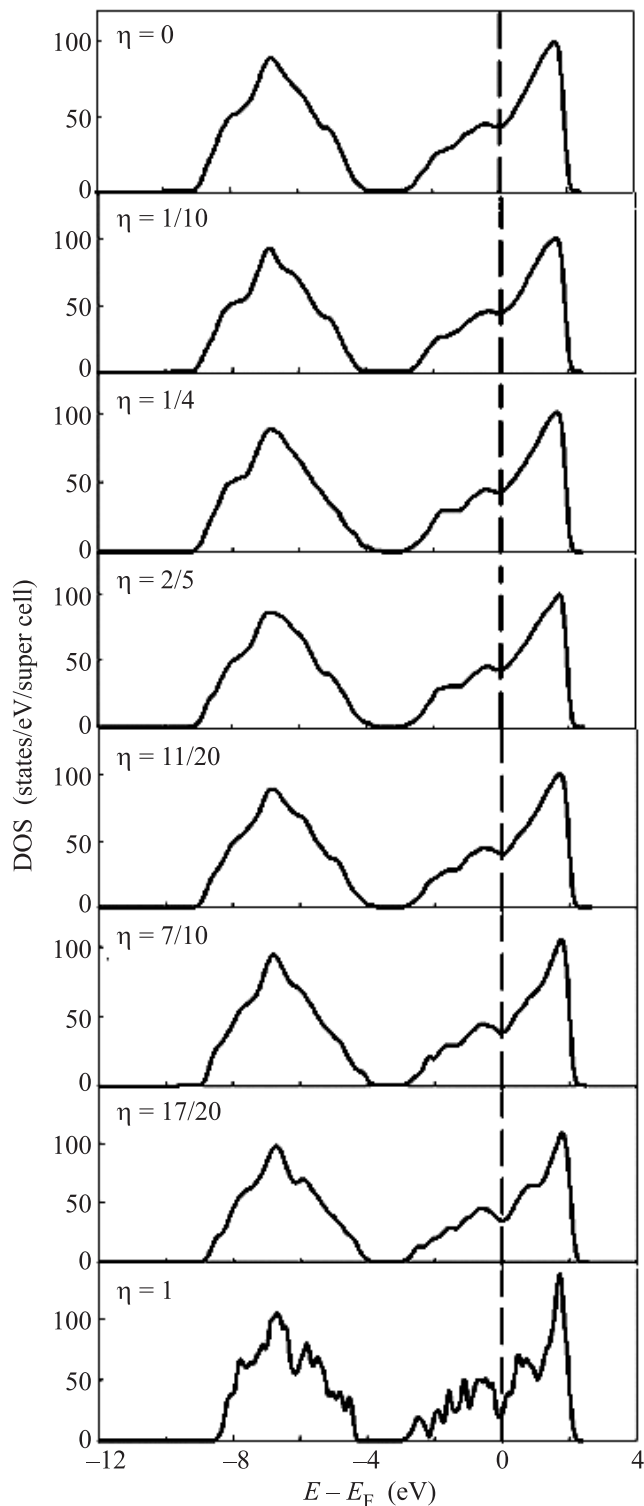


Рис. 2. Плотности электронных состояний монооксида титана $TiO_{1.0}$ в зависимости от параметра дальнего порядка. Значение уровня Ферми E_F принято за нуль

исчезает. Плотность состояний на уровне Ферми увеличивается с 21.37 эВ^{-1} на сверхъячейку в случае

полностью упорядоченной структуры до 43.00 эВ^{-1} на сверхъячейку в случае полностью неупорядоченной структуры. Следует отметить, что перемещение даже одного атома в сверхъячейку из подрешетки атомов в подрешетку вакансий ($\eta = 17/20$) вызывает существенное размытие электронного спектра (см. рис. 2).

Рассчитанные значения энергии Ферми, а также энтальпии образования монооксида титана при различных параметрах дальнего порядка представлены на рис. 3. При упорядочении структуры эн-

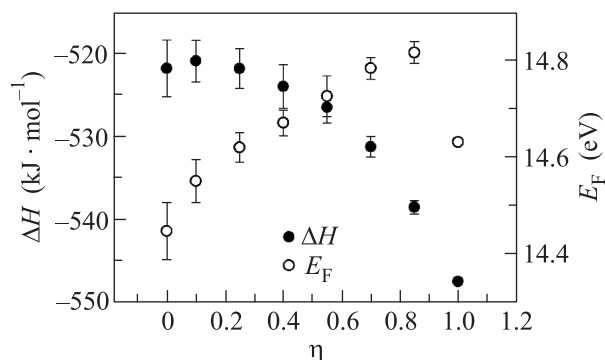


Рис. 3. Зависимость энтальпии образования и энергии Ферми монооксида титана $\text{TiO}_{1.0}$ от параметра дальнего порядка. Для каждой точки, кроме $\eta = 1$, указано среднеквадратичное отклонение $\pm \sigma$

тальпия образования понижается, т.е. упорядочение энергетически выгодно. Энергия Ферми в этом случае повышается, хотя при исследовании электронной структуры неупорядоченного монооксида титана в зависимости от содержания кислорода [7] обнаружено, что снижение энергии Ферми происходит одновременно с уменьшением энтальпии образования. Это может свидетельствовать о том, что механизмы стабилизации структуры при изменении стехиометрии и изменении дальнего порядка различны. Следует отметить, что увеличение параметра дальнего порядка с $17/20$ до 1 вызывает резкое снижение энергии Ферми и точка $\eta = 1$ не вписывается в общую закономерность (см. рис. 3). Среднее квадратичное отклонение рассчитанных величин от среднего значения уменьшается с увеличением степени упорядоченности структуры.

Сопоставление результатов настоящей работы с результатами работы [7], в которой исследовалась электронная структура неупорядоченной фазы в зависимости от стехиометрии, позволяет сравнить влияние упорядочения и изменения состава монооксида титана на его электронную структуру. Разница в значениях энергии Ферми, рассчитанных для не-

упорядоченной фазы с составами, соответствующими нижней и верхней границе области гомогенности, составляет 2.82 эВ [7], а разница в энтальпии образования фаз этих составов – 118.17 кДж/моль [7]. Эти же различия между упорядоченной и неупорядоченной фазами стехиометрического состава составляют 0.18 эВ и 25.82 кДж/моль соответственно. Однако при упорядочении плотность состояний на уровне Ферми изменяется на 21.63 эВ^{-1} на сверхъячейку, а при переходе от нижней границы области гомогенности к верхней – только на 9.28 эВ^{-1} на сверхъячейку [7].

Таким образом, в настоящей работе впервые исследована электронная структура монооксида титана в зависимости от дальнего порядка в расположении вакансий. Показано, что упорядочение вакансий снижает внутреннюю энергию соединения, но увеличивает энергию Ферми. Даже незначительное отклонение параметра дальнего порядка от единицы вызывает увеличение плотности состояний на уровне Ферми и уменьшение глубины псевдощели, характерной для упорядоченной фазы. Влияние дальнего порядка на энтальпию образования и энергию электронов не столь существенно, как влияние нестехиометрии.

Исследование поддержано проектами РФФИ # 10-03-00035а и 10-02-00546а, УрО РАН # 12-М-23-2001, МК-3376.2011.2 и АВЦП “Развитие научного потенциала высшей школы”.

1. D. Watanabe, O. Terasaki, A. Jostsons, and J. R. Castles, in *The Chemistry of Extended Defects in Non-Metallic Solids* (ed. by L. Eyring and M. O’Keefe), North-Holland, Amsterdam, 1970, p. 238.
2. А. А. Валева, А. А. Ремпель, А. И. Гусев, Неорг. мат. **37**(6), 603 (2001).
3. А.И. Гусев, А. А. Ремпель, *Нестехиометрия, беспорядок и порядок в твердом теле*, Екатеринбург: УрО РАН, 2001, 580 с.
4. А. А. Valeeva, А. А. Rempel, W. Sprengel, and H.-E. Schaefer, *Phys. Rev. B* **75**, 094107-1 (2007).
5. D. Watanabe, J. R. Castles, A. Jostsons, and A. S. Marlin, *Acta Cryst.* **23**, 307 (1967).
6. А. А. Валева, А. А. Ремпель, А. И. Гусев, *Письма в ЖЭТФ* **73**(11), 702 (2001).
7. М. Г. Костенко, А. В. Лукоянов, В. П. Жуков, А. А. Ремпель, *Письма в ЖЭТФ* **95**(12), 728 (2012).
8. М. А. Коротин, А. В. Ефремов, Э. З. Курмаев, А. Мувес, *Письма в ЖЭТФ* **95**(12), 722 (2012).
9. I. N. Martev, *Vacuum* **58**, 327 (2000).
10. O. Banakh, P. E. Schmid, R. Sanjines, and F. Levy, *Surf. Coat. Technol.* **151–152**, 272 (2002).

11. N. Okinaka and T. Akiyama, *ISIJ International* **50**(9), 1296 (2010).
12. P. Simon, B. Pignon, B. Miao et al., *Chem. Mater.* **22**, 3704 (2010).
13. C. Huang, J. Bow, Y. Zheng et al., *Nanoscale Res. Lett.* **5**, 972 (2010).
14. М.Г. Костенко, А.А. Ремпель, *ФТТ* **53**(9), 1808 (2011).
15. W. Kohn and L. J. Sham, *Phys. Rev.* **140**, A1133 (1965).
16. R. O. Jones and O. Gunnarsson, *Rev. Mod. Phys.* **61**, 689 (1989).
17. J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
18. P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini et al., *J. Phys. Condens. Matter* **21**, 395502 (2009).