

# Электропроводность и магнитная восприимчивость монооксида титана

А. А. Валеева<sup>1)</sup>, А. А. Ремпель, А. И. Гусев

Институт химии твердого тела Уральского отд. РАН, 620219 Екатеринбург, Россия

Поступила в редакцию 7 мая 2001 г.

Исследованы проводимость и магнитная восприимчивость кубического неупорядоченного монооксида титана  $\text{TiO}_y$  ( $0.920 \leq y \leq 1.262$ ). Температурные зависимости проводимости монооксидов  $\text{TiO}_y$  с  $y \leq 1.069$  описываются функцией Блоха–Грюнауэна с температурой Дебая 400–480 К, а температурные зависимости восприимчивости включают вклад парамагнетизма Паули электронов проводимости. Поведение проводимости и восприимчивости монооксидов титана  $\text{TiO}_y$  с  $y \geq 1.087$  характерно для полупроводников с невырожденными носителями заряда, подчиняющимися статистике Больцмана. Ширина энергетической щели  $\Delta E$  между валентной зоной и зоной проводимости монооксидов  $\text{TiO}_y$  ( $y \geq 1.087$ ) равна 0.06–0.17 эВ, эффективная масса носителей заряда составляет 7–14 масс электрона.

PACS: 72.80.Ga, 75.20.-g, 77.84.Bw

Монооксид титана  $\text{TiO}_y$  с базисной кубической (типа  $B1$ ) структурой – уникальное соединение, не имеющее аналогов. Обладая широкой областью гомогенности от  $\text{TiO}_{0.70}$  до  $\text{TiO}_{1.25}$ , монооксид  $\text{TiO}_y$  содержит одновременно по 10–15 ат. % структурных вакансий в подрешетках титана и кислорода. Реальную структуру монооксида титана можно представить, если его состав записать с учетом содержания структурных вакансий в каждой подрешетке, то есть в виде  $\text{Ti}_x\text{O}_z \equiv \text{TiO}_y$  или  $\text{Ti}_x \blacksquare_{1-x}\text{O}_z \square_{1-z} \equiv \text{TiO}_y$ , где  $y = z/x$ ,  $\square$  и  $\blacksquare$  – структурные вакансии кислородной и титановой подрешеток, соответственно. Даже монооксид  $\text{TiO}_{1.00}$ , который формально имеет стехиометрический состав, содержит 16.7 ат. % вакансий в подрешетках титана и кислорода, поэтому его реальный состав  $\sim \text{Ti}_{0.833}\text{O}_{0.833}$ .

Свойства  $\text{TiO}_y$  изучены довольно слабо. Причины этого следующие. Монооксид  $\text{TiO}_y$  сложно синтезировать, так как уже при 700–800 К он имеет нестабильный состав и даже при контролируемом парциальном давлении кислорода может диспропорционировать с образованием  $\text{Ti}_2\text{O}$  ( $\text{TiO}_{0.50}$ ) или  $\text{Ti}_3\text{O}_2$  ( $\text{TiO}_{0.67}$ ) и кубического оксида или же кубического оксида и  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  ( $\text{TiO}_{1.50}$ ), а также других фаз гомологического ряда  $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$  ( $n$  – целое, от 2 до 10). При температурах  $\sim 700$ ,  $\sim 1000$ ,  $\sim 1100$  К в  $\text{TiO}_y$  происходят фазовые превращения, связанные с образованием различных сверхструктур. В литературе [1, 2] надежно описаны только четыре из них. Тип и симметрия сверхструктур зависят от реального исходного состава монооксида титана. При использовании

обычных методов синтеза образцы  $\text{TiO}_y$  почти всегда двухфазны и содержат неупорядоченную и упорядоченную фазы одновременно. Для получения однофазных неупорядоченных образцов нужно применять специальную закалку. Температурные измерения кинетических и магнитных свойств  $\text{TiO}_y$ , проведенные в 60-е–70-е годы, показали, что измерения начинали на образце одного химического и фазового состава, а после измерения химический и фазовый состав были уже другими. Это обусловило противоречивость результатов. Например, температурный коэффициент  $dp/dT$  удельного сопротивления  $\rho$  неупорядоченного монооксида  $\text{TiO}_y$  с  $y \approx 1$  в одних работах положителен [3–5], а в других отрицателен [6]. Экспериментальный результат, в котором сходятся все авторы – отрицательный знак термо-эдс и коэффициента Холла монооксидов  $\text{TiO}_y$  с  $y > 0.85$  [3–6].

Ненадежность и противоречивость экспериментальных данных обусловили появление большого числа работ по расчету электронной структуры  $\text{TiO}_y$ . Однако результаты расчетов, в том числе и первопринципных, также противоречивы. Согласно [7–11], в электронно-энергетическом спектре кубического монооксида титана  $O2p$ - и  $Ti3d$ -полосы разделены широкой (несколько эВ) запрещенной зоной. По мнению авторов [11], наличие вакансий приводит к появлению в  $p$ - $d$ -щели локальных пиков электронной плотности (вакансионных пиков); это согласуется с выводами расчетов [12, 13] о наличии вакансионных состояний в незаполненных частях энергетического спектра  $\text{TiO}_y$  ниже уровня Ферми. Наличие щели шириной около 2 эВ в гипотетическом бездефектном монооксиде  $\text{TiO}_{1.0}$  подтверждают авторы [14], одна-

<sup>1)</sup>e-mail: gusev@ihim.uran.ru и/или valeeva@ihim.uran.ru

ко по их расчетам появление вакансий сопровождается возникновением вакансионных состояний только вблизи дна полосы проводимости и не уничтожает  $p-d$ -щель. Согласно расчету [15], между  $O2p$ - и  $Ti3d$ -полосами бездефектного монооксида  $TiO$  имеется щель шириной около 1.8 эВ, а в упорядоченном моноклинном монооксиде  $Ti_5O_5$  ширина щели равна 1.2 эВ. Наличие запрещенной щели подтверждают экспериментальные исследования рентгеновских фотоэмиссионных спектров [14,16], спектров тормозного излучения и ультрафиолетовых фотоэмиссионных спектров [14], оптической проводимости [17] неупорядоченного монооксида  $TiO_y$ .

По результатам другой группы расчетных работ [18–20], в электронном спектре  $TiO_y$  нет  $p-d$ -щели. Теоретические выводы об отсутствии  $p-d$ -щели подтверждаются экспериментальными исследованиями рентгеновских эмиссионных спектров монооксида  $TiO_y$  с разным содержанием кислорода [21], результатами изучения рентгеновских фотоэлектронных и рентгеновских эмиссионных спектров [22] моноклинного упорядоченного монооксида  $Ti_5O_5$  и бездефектного кубического монооксида  $TiO_{1.0}$ , полученного при высоком давлении.

Таким образом, имеющиеся экспериментальные и теоретические данные противоречивы и до сих пор неясно, является ли монооксид титана металлом или полупроводником.

В данной работе сообщаются экспериментальные результаты по электропроводности (сопротивлению) и магнитной восприимчивости монооксида  $TiO_y$  во всей области гомогенности кубической фазы.

Образцы нестехиометрического кубического монооксида титана  $TiO_y$  с разным содержанием кислорода ( $0.920 \leq y \leq 1.262$ ) были синтезированы твердофазным спеканием порошковых смесей металлического титана  $Ti$  и диоксида титана  $TiO_2$  в вакууме 0.0013 Па при температуре 1770 К в течение 70 ч с промежуточным перетирированием продуктов спекания через каждые 20 ч. Все дифракционные исследования выполняли в  $CuK\alpha_{1,2}$ -излучении на автодифрактометрах Siemens D-500 и STADI-P (STOE). Для достижения неупорядоченного состояния синтезированные образцы отжигали в течение 3 ч при температуре 1330 К в кварцевых ампулах, вакуумированных до остаточного давления 0.0001 Па; затем ампулу с образцами сбрасывали в воду; скорость закалки составляла  $\sim 200 \text{ K} \cdot \text{c}^{-1}$ . На рентгенограммах закаленных образцов наблюдаются отражения только кубической неупорядоченной фазы  $TiO_y$  со структурой  $B1$  (в образцах с  $y \geq 1.112$ ) или отражения неупорядоченной  $TiO_y$  и моноклинной упорядоченной  $Ti_5O_5$  [23] фаз (в

образцах с  $y \leq 1.087$ ). Содержание кислорода в закаленных образцах  $TiO_y$  оказалось больше, чем предполагалось, исходя из состава шихты. Это означает, что в процессе синтеза и отжига происходило частичное обеднение образцов титаном и обогащение кислородом.

Удельное сопротивление  $\rho$  измеряли 4-зондовым методом в интервале 77–300 К, сопротивление  $TiO_{1.262}$ ,  $TiO_{1.087}$  и  $TiO_{0.920}$  измерено также при 4.2 К. Для обеспечения надежного электрического контакта на контактные поверхности образцов наносили In-Ga пасту.

Магнитную восприимчивость  $\chi$  монооксида  $TiO_y$  ( $0.920 \leq y \leq 1.262$ ) измеряли в интервале температур от 4 до 400 К в полях напряженностью 8.8, 25, 30 и 50 кЭ на вибромагнитометре MPMS-XL-5 Quantum Design. Восприимчивость  $TiO_{0.946}$ ,  $TiO_{1.069}$ ,  $TiO_{1.087}$  и  $TiO_{1.262}$  дополнительно измерена от 300 до температуры начала перехода беспорядок  $\leftrightarrow$  порядок (около 1000 К) методом Фарадея на маятниковых магнитных весах типа Доменикали.

Химический и фазовый состав образцов контролировали до и после измерений.

Измерения намагниченности  $TiO_y$  в полях напряженностью до 50 кЭ при температурах 4, 130 и 300 К показали, что изученные образцы монооксида титана не имеют остаточной намагниченности и не содержат каких-либо ферромагнитных примесей.

Температурные зависимости удельного электропроводности  $\rho(T)$  монооксидов титана  $TiO_y$  разного состава показаны на рис.1. В изученном температурном интервале при переходе от  $TiO_{0.920}$  к  $TiO_{1.262}$  сопротивление  $\rho$  увеличивается.

Сопротивление оксидов  $TiO_{1.069}$ ,  $TiO_{0.985}$ ,  $TiO_{0.946}$  и  $TiO_{0.920}$  с повышением температуры растет, хотя температурный коэффициент сопротивления невелик. В веществах с электронной проводимостью в области  $T < 300 \text{ K}$  температурная зависимость среднего времени свободного пробега  $\bar{\tau}$ , обусловленного рассеянием на фонах, неплохо описывается полуэмпирической функцией Блоха–Грюнайзена

$$\frac{1}{\bar{\tau}} = \frac{4\pi\lambda k_B \theta_D}{\hbar} \left( \frac{2T}{\theta_D} \right)^5 \int_0^{\theta_D/2T} \frac{x^5 dx}{\sinh^2 x}, \quad (1)$$

где  $\lambda$  – константа электрон-фононного взаимодействия,  $\theta_D$  – характеристическая температура Дебая. Поскольку удельное сопротивление  $\rho = m/ne^2\bar{\tau}$ , то с учетом остаточного сопротивления  $\rho(0)$  температур-

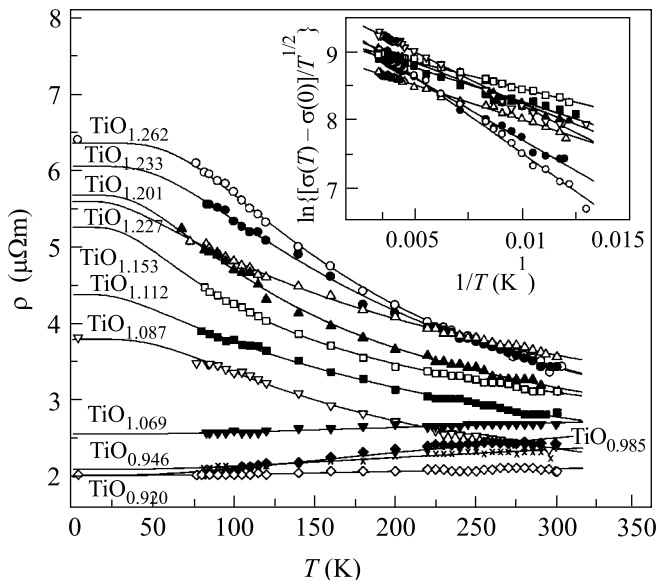


Рис.1. Температурные зависимости удельного электросопротивления  $\rho$  неупорядоченных кубических монооксидов титана  $\text{TiO}_y$  с различным содержанием кислорода. Аппроксимация экспериментальных результатов функцией (2) для монооксидов  $\text{TiO}_y$  с  $y \leq 1.069$  и функцией (7) для монооксидов  $\text{TiO}_y$  с  $y \geq 1.087$  показана сплошными кривыми. На вставке – температурная зависимость проводимости монооксидов титана  $\text{TiO}_{1.262} - \text{TiO}_{1.087}$  в координатах  $\ln\{[\sigma(T) - \sigma(0)]/T^{1/2}\} - 1/T$

ную зависимость сопротивления можно представить как

$$\begin{aligned} \rho(T) &= \rho(0) + \frac{4\pi m \lambda k_B \theta_D}{ne^2 \hbar} \left(\frac{2T}{\theta_D}\right)^5 \int_0^{\theta_D/2T} \frac{x^5 dx}{\sinh^2 x} \equiv \\ &\equiv \rho(0) + \frac{4\pi m \lambda k_B \theta_D}{ne^2 \hbar} \left(\frac{2T}{\theta_D}\right)^5 \times \\ &\times \left[ -\left(\frac{\theta_D}{2T}\right)^5 \operatorname{cth}\left(\frac{\theta_D}{2T}\right) + 5 \int_0^{\theta_D/2T} x^4 \operatorname{cth} x dx \right]. \quad (2) \end{aligned}$$

В разных интервалах температур интеграл в (2) имеет разный вид. Для  $T < 80$  К и  $\theta_D \sim 400-500$  К величина  $\theta_D/2T > 3.14$ ; в этом случае интеграл  $\int_0^{\theta_D/2T} (x^5/\sinh^2 x) dx$  вычисляется как

$$\begin{aligned} \int_0^{\theta_D/2T} \frac{x^5 dx}{\sinh^2 x} &= x^5(1 - \operatorname{cth} x) \Big|_0^{\theta_D/2T} + \\ &+ 10 \int_0^{\theta_D/2T} x^4 [\exp(-2x) + \exp(-4x) + \dots + \exp(-2nx)] dx. \end{aligned}$$

При  $T > 80$  К и  $\theta_D \sim 400-500$  К величина  $\theta_D/2T < 3.14$ , поэтому интеграл  $\int_0^{\theta_D/2T} x^4 \operatorname{cth} x dx$  находят как ряд

$$\int_0^{\theta_D/2T} x^4 \operatorname{cth} x dx = \sum_{k=0}^{\infty} 2^{2k} B_{2k} x^{4+2k} / [(4+2k)(2k)!],$$

где  $B_{2k}$  – числа Бернулли.

Экспериментальные зависимости  $\rho(T)$  оксидов  $\text{TiO}_{1.069}$ ,  $\text{TiO}_{0.985}$ ,  $\text{TiO}_{0.946}$  и  $\text{TiO}_{0.920}$  (рис. 1) хорошо аппроксимируются функцией (2), величина  $\theta_D$  равна 480, 400, 470 и 470 К, соответственно. По данным [4],  $\theta_D$  равна от 350 до 410 К для эквиатомного монооксида  $\text{TiO}_{1.00}$  и увеличивается при уменьшении температуры отжига. Для упорядоченного моноклинного монооксида  $\text{Ti}_5\text{O}_5$   $\theta_D = 500$  К [15].

Сопротивление монооксидов  $\text{TiO}_y$  с  $y \geq 1.087$  с ростом температуры от 4.2 до 300 К быстро уменьшается. Малая величина удельного сопротивления ( $\sim 10^{-6}$  Ом·м) всех монооксидов титана характерна для металлов, однако отрицательный температурный коэффициент сопротивления  $d\rho/dT$  монооксидов  $\text{TiO}_y$  с  $y \geq 1.087$  является одним из основных признаков диэлектрического поведения. В интервале 4.2–300 К изменение сопротивления  $\Delta\rho$  вследствие этого эффекта составляет 20–50%, что не позволяет рассматривать  $\Delta\rho$  как малую поправку в приближении времени релаксации.

Удельная электропроводность  $\sigma$  пропорциональна произведению концентрации носителей  $n$  на их подвижность  $u$ , то есть

$$\sigma(T) = en_{e,h}(u_e + u_h). \quad (3)$$

Если носители подчиняются статистике Больцмана, а энергетические зоны параболичны, что практически всегда справедливо вблизи краев зон [24], то концентрация носителей

$$n_e = 2(m^*)^{3/2} (k_B T / 2\pi \hbar^2)^{3/2} \exp(-\Delta E / 2k_B T), \quad (4)$$

где  $m^*$  – эффективная масса носителей заряда;  $\Delta E$  – энергетический параметр, который имеет смысл энергии активации и в случае собственной проводимости равен ширине энергетической щели  $E_g$  между валентной зоной и зоной проводимости. Для бальцовского распределения подвижность носителей обратно пропорциональна температуре:

$$u \sim AT^{-p}. \quad (5)$$

Поскольку все образцы монооксида титана имеют не равное нулю остаточное сопротивление, то с учетом

(4) и (5) проводимость оксидов  $\text{TiO}_y$  ( $y \geq 1.087$ ) можно представить как

$$\sigma(T) = \sigma(0) + 2(k_B T / 2\pi\hbar^2)^{3/2} T^{(3/2-p)} \exp(-\Delta E / 2k_B T). \quad (6)$$

Постоянная составляющая  $\sigma(0)$  имеет смысл "несобственной" проводимости системы и означает, что проводимость не обращается в нуль при  $T = 0$ .

Численный анализ экспериментальных зависимостей  $\sigma(T)$  показал, что они хорошо описываются функцией (6) с  $p \approx 1$ , то есть

$$\sigma(T) = \sigma(0) + BT^{1/2} \exp(-\Delta E / 2k_B T). \quad (7)$$

Параметр  $p = 1$  характерен для многоатомных полупроводников, в которых рассеяние происходит не только на акустических, но и на оптических фононах.

Представление температурно-зависимой части проводимости (7) монооксидов  $\text{TiO}_y$  ( $y \geq 1.087$ ) в координатах  $\ln\{[\sigma(T) - \sigma(0)]/T^{1/2}\} - 1/T$  (рис.1, вставка) показывает, что линейная зависимость наблюдается во всем изученном интервале температур. Энергия активации  $\Delta E$  для монооксидов от  $\text{TiO}_{1.087}$  до  $\text{TiO}_{1.233}$  мала и составляет 0.015–0.030 эВ и лишь для  $\text{TiO}_{1.262}$  равна 0.043 эВ. Если собственная проводимость появляется около 300 К и выше, то нельзя определенно сказать, является ли найденная величина  $\Delta E$  шириной запрещенной зоны собственного полупроводника или же это энергия активации примесного уровня. Выяснить это позволяет анализ магнитной восприимчивости.

Измерения магнитной восприимчивости  $\chi$  показали, что на температурных зависимостях  $\chi(T)$  всех образцов  $\text{TiO}_y$  (рис.2, 3) можно выделить два участка с противоположным изменением  $\chi$  как функции температуры. Убывание восприимчивости на низкотемпературном участке (при  $T < 150$ –200 К) характерно для парамагнитной составляющей, описываемой модифицированным законом Кюри  $\chi(T) = \chi(0) + C/(T + \Delta)$  с температурно-независимым парамагнитным вкладом  $\chi(0)$  и с  $\Delta > 0$ . При температуре выше 150–200 К восприимчивость  $\chi(T)$  включает наряду с вкладом  $\chi(0) + C/(T + \Delta)$  также квадратичную или более сложную функцию температуры.

Парамагнетизм Кюри единицы объема вещества равен  $\chi_V = Nn\mu_{\text{eff}}^2 / 3k_B T$ , где  $N$  – число атомов в единице объема,  $n$  – относительная концентрация атомов, имеющих магнитный момент,  $\mu_{\text{eff}} = p\mu_B$  – эффективный магнитный момент и  $\mu_B$  – магнетон Бора. Поскольку  $N = N_A d / M$  ( $N_A$  – число Авогадро,  $d$  – плотность,  $M$  – молекулярная масса), то измеренная магнитная восприимчивость единицы массы рав-

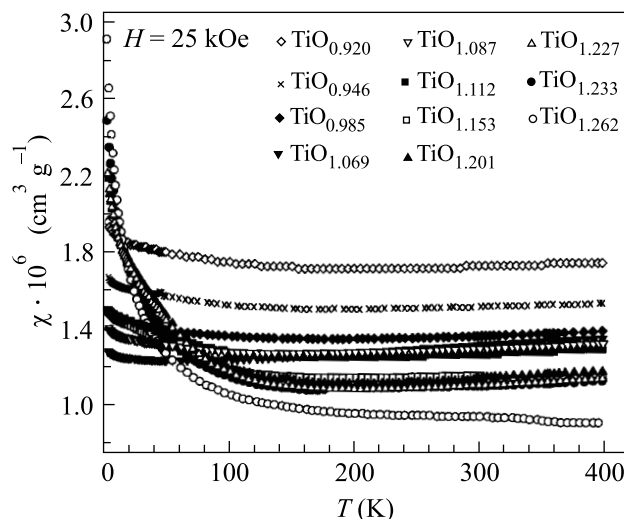


Рис.2. Магнитная восприимчивость  $\chi$  неупорядоченных кубических монооксидов титана  $\text{TiO}_y$  с различным содержанием кислорода в интервале температур от 4.2 до 400 К (измерения выполнены в поле напряженностью  $H = 25$  кЭ)

на  $\chi = \chi_V / d = (nN_A / M)(p\mu_B)^2 / 3k_B T \equiv C / T$ , откуда  $p^2 = (CM/n)(3k_B / N_A \mu_B^2)$  или, с учетом значений  $N_A$ ,  $\mu_B$  и  $k_B$ ,  $p \approx \sqrt{8CM/n}$ , где константа Кюри  $C$  имеет размерность  $\text{см}^3 \cdot \text{К} \cdot \text{г}^{-1}$ . Если концентрация  $n$  атомов, обладающих магнитным моментом, неизвестна, то усредненный по всем атомам магнитный момент определяется как  $p_{\text{aver}} \approx \sqrt{8CM}$ .

Расчет с использованием найденных величин константы  $C$  показал, что величина усредненного по всем атомам эффективного магнитного момента  $\mu_{\text{eff}}$  составляет 0.015–0.225 магнетона Бора. Малая величина  $\mu_{\text{eff}}$  указывает на то, что вклад Кюри в восприимчивость является, скорее всего, примесным. По-видимому, в монооксиде  $\text{TiO}_y$  большинство ионов  $\text{Ti}^{2+}$  имеет спаренные электроны или существует обменное катион-катионное взаимодействие. Определить методом ЭПР наличие в монооксиде  $\text{TiO}_y$  каких-либо ионов с нескомпенсированным магнитным моментом не удалось из-за высокой концентрации делокализованных электронов. Поскольку ферромагнитные примеси в образцах  $\text{TiO}_y$  отсутствуют, то наличие малого эффективного магнитного момента может быть обусловлено ионами  $\text{Ti}^{2+}$  и  $\text{Ti}^{3+}$ , имеющими примесную природу. Содержание таких примесных ионов составляет, судя по величине  $p$ , от 2 до 8 ат.%. Наиболее отчетливо парамагнетизм Кюри наблюдается для монооксидов титана  $\text{TiO}_y$  с относительно большим содержанием кислорода  $y > 1.2$  (рис.3).

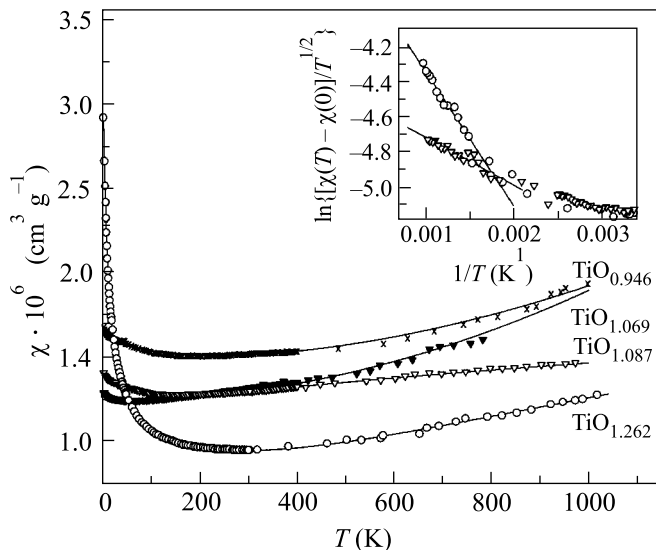


Рис.3. Магнитная восприимчивость монооксидов  $\text{TiO}_{0.946}$ ,  $\text{TiO}_{1.069}$ ,  $\text{TiO}_{1.087}$  и  $\text{TiO}_{1.262}$  в интервале от 4.2 К до температуры начала перехода беспорядок  $\leftrightarrow$  порядок (около 1000 К). Зависимости  $\chi(T)$  описываются следующими функциями:  $\text{TiO}_{0.946} - \chi(T) \cdot 10^6 = 1.410 + 22.9/(T + 88.6) + 4.930 \cdot 10^{-7}T^2$ ;  $\text{TiO}_{1.069} - \chi(T) \cdot 10^6 = 1.237 + 0.54/(T + 8.5) + 6.591 \cdot 10^{-7}T^2$ ;  $\text{TiO}_{1.087} - \chi(T) \times 10^6 = 1.196 + 0.012T^{1/2} \exp(-353/T) + 14.9/(T + 71.8)$ ,  $\Delta E = 0.061$  эВ;  $\text{TiO}_{1.262} - \chi(T) \cdot 10^6 = 0.847 + 0.034T^{1/2} \exp(-1004/T) + 24.1/(T + 7.8)$ ,  $\Delta E = 0.173$  эВ. На вставке высокотемпературная восприимчивость монооксидов  $\text{TiO}_{1.087}$  и  $\text{TiO}_{1.262}$  показана в координатах  $\ln\{\chi(T) - \chi(0)\}/T^{1/2}\} - 1/T$

Зависимость  $\chi(T)$  монооксидов титана  $\text{TiO}_y$  с  $y \leq 1.069$  (рис.3) во всем изученном температурном интервале хорошо описывается функцией  $\chi(T) = \chi(0) + C/(T + \Delta) + bT^2$ . Наличие квадратичного члена  $bT^2$  характерно для парамагнетизма Паули электронов проводимости. Это хорошо согласуется с металлическим типом проводимости этих монооксидов.

Температурные зависимости восприимчивости монооксидов  $\text{TiO}_y$  с  $y \geq 1.087$  более сложные – это особенно заметно в высокотемпературной области (рис.3). Если концентрация носителей заряда в  $\text{TiO}_y$  с  $y \geq 1.087$  при  $T > 300$  К описывается формулой (4), то в этом случае в соответствии с формулой Кюри  $\chi_p(T) = n_e(\mu_B)^2/k_B T$  часть магнитной восприимчивости, зависящая от температуры, будет иметь парамагнитную составляющую

$$\chi_p(T) = 2(m^*/2\pi\hbar^2)^{3/2}(k_B)^{1/2}(\mu_B)^2 T^{1/2} \times \exp(-\Delta E/2k_B T) \equiv AT^{1/2} \exp(-\Delta E/2k_B T), \quad (8)$$

где  $A = 2(m_0/2\pi\hbar^2)^{3/2}(k_B)^{1/2}(\mu_B)^2 q^{3/2} = 3.008 \times 10^{-9} q^{3/2} [\text{K}^{-1/2}]$ ;  $q = m^*/m_0$ ;  $m_0$  – масса электрона. Заметим, что формула (8) описывает безразмерную восприимчивость единицы объема. Учитывая отмеченные ранее особенности зависимостей  $\chi(T)$  и  $A_m = A/d$ , измеренную массовую восприимчивость монооксидов  $\text{TiO}_y$  с  $y \geq 1.087$  во всем исследованном температурном интервале можно аппроксимировать функцией

$$\chi(T) = \chi(0) + A_m T^{1/2} \exp(-\Delta E/2k_B T) + C/(T + \Delta), \quad (9)$$

учитывающей температурно-независимый вклад  $\chi(0)$ , парамагнитный вклад Паули для электронной системы с энергетической щелью и парамагнитный вклад Кюри.

Коэффициенты  $A_m$  зависимости (9) для монооксидов титана  $\text{TiO}_{1.087}$  и  $\text{TiO}_{1.262}$  равны  $0.012 \cdot 10^{-6}$  и  $0.034 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{К}^{-1/2}$ , плотности  $\text{TiO}_{1.087}$  и  $\text{TiO}_{1.262}$  составляют 4.97 и 4.82 г · см<sup>3</sup>. Эффективная масса носителей, выраженная через  $m_0$ , равна  $m^* = 4.799 \cdot 10^5 (A_m d)^{2/3} m_0$ . С учетом этого эффективная масса носителей в  $\text{TiO}_{1.087}$  и  $\text{TiO}_{1.262}$  составляет  $\sim 7m_0$  и  $\sim 14m_0$ . Достаточно большая эффективная масса подтверждает правомерность применения распределения Больцмана для описания концентрации носителей в монооксидах  $\text{TiO}_y$  с  $y \geq 1.087$ .

Найденные из зависимостей  $\chi(T)$  (9) монооксидов  $\text{TiO}_{1.087}$  и  $\text{TiO}_{1.262}$  величины  $\Delta E$  равны 0.061 и 0.173 эВ. Значения  $\Delta E$ , определенные для этих же монооксидов из температурных зависимостей проводимости, равны 0.029 и 0.043 эВ. Можно полагать, что значения  $\Delta E$ , найденные из низкотемпературных зависимостей проводимости, соответствуют энергии активации примесных уровней, тогда как значения  $\Delta E$ , полученные для более широкого интервала температур из магнитной восприимчивости, определяют ширину запрещенной зоны в случае собственной проводимости. Малая величина запрещенной зоны позволяет рассматривать монооксид титана  $\text{TiO}_y$  с  $y \geq 1.087$  как узкощелевой полупроводник.

Таким образом, совокупность полученных кинетических и магнитных данных позволяет предположить, что при увеличении содержания кислорода в электронной структуре неупорядоченного кубического монооксида титана  $\text{TiO}_y$  появляется узкая щель между валентной зоной и зоной проводимости. В соответствие с этим в зависимости от содержания кислорода монооксид  $\text{TiO}_y$  может вести себя как d-металл или как полупроводник.

Авторы благодарят Н. А. Кирсанова, А. В. Королева и Р. Хенеса (R. Henes) за помощь в проведении эксперимента.

1. А. И. Гусев, А. А. Ремпель, *Структурные фазовые переходы в нестехиометрических соединениях*, М.: Наука, 1988.
2. А. И. Гусев, А. А. Ремпель, *Нестехиометрия, беспорядок и порядок в твердом теле*, Екатеринбург: УрО РАН, 2001.
3. A. D. Pearson, J. Phys. Chem. Solids **4**, 316 (1958).
4. S. P. Denker, J. Appl. Phys. **37**, 142 (1966).
5. М. И. Айвазов, И. А. Домашнев, А. Г. Саркисян, Т. В. Резчикова, Изв. АН СССР, неорганические материалы **6**, 745 (1970).
6. M. D. Banus, T. B. Reed, and A. J. Strauss, Phys. Rev. **B5**, 2775 (1972).
7. M. Schoen and S. P. Denker, Phys. Rev. **184**, 864 (1969).
8. L. F. Mattheis, Phys. Rev. **B5**, 290 (1972).
9. A. Neckel, P. Rastl, R. Eibler et al., J. Phys. C: Solid State Phys. **9**, 579 (1976).
10. A. Neckel, Intern. J. Quant. Chem. **23**, 1317 (1983).
11. L. M. Huisman, A. E. Carlsson, C. D. Gellat, and H. Ehrenreich, Phys. Rev. **B22**, 991 (1980).
12. V. A. Gubanov, A. L. Ivanovsky, G. P. Shvelkin, and D. E. Ellis, J. Phys. Chem. Solids **45**, 719 (1984).
13. A. L. Ivanovsky, V. I. Anisimov, D. L. Novikov et al., J. Phys. Chem. Solids **49**, 465 (1988).
14. S. R. Barman and D. D. Sarma, Phys. Rev. **B49**, 16141 (1994).
15. C. Leung, M. Weinert, P. B. Allen, and R. M. Wentzcovitch, Phys. Rev. **B54**, 7857 (1996).
16. G. K. Wertheim and D. N. E. Buchanan, Phys. Rev. **B17**, 2780 (1978).
17. S. Gokhale, S. R. Barman, and D. D. Sarma, Phys. Rev. **B52**, 14526 (1995).
18. D. R. Jennison and A. B. Kunz, Phys. Rev. Lett. **39**, 418 (1977).
19. J. K. Burdett and T. Hughbanks, J. Amer. Chem. Soc. **106**, 3101 (1984).
20. G. Hobiger, P. Herzig, R. Eibler et al., J. Phys.: Condens. Matter **2**, 4595 (1990).
21. K. Tsutsumi, O. Aita, and K. Ichikawa, Phys. Rev. **B15**, 4638 (1977).
22. S. Bartkowski, M. Neumann, E. Z. Kurmaev et al., Phys. Rev. **B56**, 10656 (1997).
23. А. А. Валеева, А. А. Ремпель, А. И. Гусев, Письма в ЖЭТФ **71**, 675 (2000).
24. И. М. Пидильковский, *Бесщелевые полупроводники – новый класс веществ*, М.: Наука, 1986.