

Электронная структура монооксида титана с неупорядоченным расположением вакансий

М. А. Коротин¹⁾, А. В. Ефремов, Э. З. Курмаев, А. Мувес²⁾+

Институт физики металлов УрО РАН, 620990 Екатеринбург, Россия

⁺Department of Physics and Engineering Physics, University of Saskatchewan, SK S7N 5E2 Saskatoon, Canada

Поступила в редакцию 27 марта 2012 г.

Методом когерентного потенциала рассчитана электронная структура TiO_y ($0.810 \leq y \leq 1.262$) в высокотемпературной кубической фазе с неупорядоченным расположением вакансий по подрешеткам титана и кислорода. Прослежены изменения электронного спектра в зависимости от концентрации вакансий. Проводится сопоставление полученных теоретических спектров с экспериментальными.

Монооксид титана содержит структурные вакансии одновременно по обеим подрешеткам. Обычно его химическую формулу записывают в виде TiO_y , подразумевая состав $\text{Ti}_x\text{E}_{1-x}^{\text{Ti}}\text{O}_z\text{E}_{1-z}^{\text{O}}$, где E^{Ti} и E^{O} – вакансии по подрешеткам Ti и O, $y = z/x$. Область гомогенности монооксида титана $0.8 \leq y \leq 1.25$. В неупорядоченном состоянии атомы и вакансии распределены по узлам соответствующих подрешеток случайным образом. Выше 1600 К монооксид титана имеет кубическую кристаллическую структуру типа B1 (NaCl) с неупорядоченным расположением вакансий. Неупорядоченное состояние монооксида TiO_y легко сохраняется в результате закалки и может существовать при комнатной температуре как метастабильное устойчивое состояние [1].

Большинство расчетов электронной структуры монооксидов титана TiO_y посвящено исследованию низкотемпературных фаз с упорядоченным расположением вакансий по обеим подрешеткам. Нам известна лишь одна работа [2], в которой рассчитывалась электронная структура TiO_1 с неупорядоченным расположением вакансий при $y = 1$. Целью настоящей работы является расчет электронной структуры серий монооксидов титана TiO_y с неупорядоченным расположением вакансий для обнаружения изменений электронного спектра в зависимости от концентрации вакансий. Проводится сопоставление полученных теоретических спектров с экспериментальными.

Наилучшим одноузельным методом расчета электронной структуры неупорядоченных соединений является метод когерентного потенциала (*coherent potential approximation*, CPA) [3]. Основная область применения CPA – сплавы переходных металлов, где

потенциалы матрицы и примесных атомов отличаются друг от друга незначительно. Однако для случая нестехиометрических соединений, к которым и относится TiO_y , этот метод практически не применялся. Проблема заключалась в том, что потенциал “эффективного” атома должен быть сконструирован из сильно отличающихся потенциалов “реального” атома и “пустоты” (вакансии).

Ранее нами был предложен метод расчета электронной структуры CPA, впервые позволивший строго описывать нестехиометрические соединения с неупорядоченным расположением вакансий, который был реализован для рутила TiO_2 [4]. В данной работе он применен для исследования электронной структуры монооксида TiO_y . В отличие от предыдущей работы [4], где не принималось во внимание изменение параметров решетки в зависимости от концентрации вакансий, здесь используется экспериментально определенный в [5, 6] параметр решетки, зависящий от x и z .

Первоначальным подготовительным этапом каждого из расчетов является построение гамильтониана стехиометрического TiO. Методом линейаризованных маффин-тин (MT) орбиталей в приближениях атомных сфер и сильной связи (штутгартский код *tb-lmto-asa*, v47, [7]) вычислялась электронная структура TiO в высокотемпературной структурной модификации NaCl с экспериментальным параметром решетки, соответствующим каждому y . Были использованы определенные по умолчанию значения радиусов MT-сфер. Тип обменно-корреляционного потенциала – LDA (приближение локальной плотности). В качестве базисных функций в *lmto*-расчет были включены Ti ($4s$, $4p$, $3d$)-состояния, O ($2s$, $2p$, $3d$)-состояния, ES ($1s$, $2p$)-состояния. Такой набор базисных функций обеспечивает наилучшее согласие плотностей состояний, полученных в *tb-lmto-asa*-подходе

¹⁾ e-mail: michael.korotin@imp.uran.ru

²⁾ А. Моевес.

и полнопотенциальном расчете методом линейаризованных присоединенных плоских волн (FP-LAPW). Гамильтониан, используемый в CPA-расчетах, включает Ti ($4s$, $4p$, $3d$)-, O ($2s$, $2p$)- и ES ($1s$)-состояния, вычисленные в базисе МТ-орбиталей и затем спроектированные в ортогональный базис функций Ванье [8].

Вторым подготовительным этапом расчетов является вычисление разности потенциалов ΔV (формула (4) из [4]) между “примесными” и “собственными” атомами. Для нахождения ΔV проводятся самосогласованные tb - $lmto$ - asa -расчеты сверхячеек TiO , в которых один из “собственных” атомов (титана или кислорода) заменяется вакансией с тем же радиусом и соответствующим базисным набором. Релаксации атомных позиций вокруг вакансий не проводилось, поскольку согласно эксперименту при наличии вакансий кубическая симметрия монооксида титана сохраняется. Сверхячейка должна быть достаточно большого размера, чтобы в ней нашелся “собственный” атом, в ближайшем окружении которого вакансии отсутствуют. Использовались сверхячейки, содержавшие 16 формульных единиц TiO . Использование большей, 64-кратной сверхячейки приводит к изменению параметров во втором знаке после запятой и не оказывает влияния на форму плотностей состояний. Это позволяет ограничиться 16-кратной сверхячейкой для определения ΔV .

Один из результатов расчета электронных структур TiO с параметром решетки, соответствующем $y = 0.810$, и 16-кратных сверхячеек монооксида титана, в которых один из атомов каждой из подрешеток заменяется вакансией, приведен на рис. 1.

Полная плотность состояний TiO в окрестности уровня Ферми имеет две зоны, разделенные энергетической щелью ~ 2 эВ. Низкоэнергетическая зона, лежащая в области $(-10.5, -6)$ эВ ниже уровня Ферми, сформирована в основном p -состояниями кислорода. Зона, пересекаемая уровнем Ферми, формируется в основном d -состояниями титана.

Для описания влияния вакансий на электронную структуру в подавляющем большинстве случаев ограничиваются методом сверхячейки. Сверхячейка подразумевает наличие упорядоченного расположения вакансий. Порядок определяется векторами трансляции сверхячейки. Размер сверхячейки определяет концентрацию вакансий. В рассмотренном случае концентрация вакансий составляет $1/16$. Рисунок 1 демонстрирует, что упорядоченное расположение вакансий в подрешетке титана в основном приводит к уширению низкоэнергетической зоны за счет появления вакансионных состояний на потолке

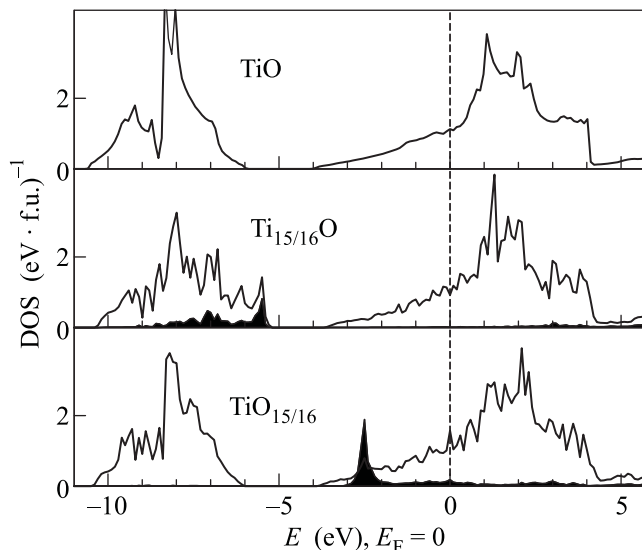


Рис. 1. Полные плотности состояний TiO и 16-кратных сверхячеек, в которых либо один из атомов титана ($Ti_{15/16}O$), либо один из атомов кислорода ($TiO_{15/16}$) заменен вакансией. Рисунки совмещены по уровню Ферми. Темные области – парциальные плотности состояний вакансий, увеличенные в 16 раз для наглядности

p -зоны. Как следствие энергетическая щель между p - и d -зонами уменьшается. Влияние упорядоченных вакансий в узле кислорода на изменение электронной структуры минимально: на дне d -зоны появляется пик вакансионной плотности состояний. Величина этого пика мала (на рис. 1 он увеличен в 16 раз). Заметная структуризация формы плотностей состояний является артефактом, связанным с понижением симметрии сверхячеек в присутствии упорядоченных вакансий.

Целью настоящей работы является описание электронной структуры TiO_y не с упорядоченным, как в методе сверхячейки, а с неупорядоченным расположением вакансий. Неупорядоченное расположение вакансий означает, что в элементарной ячейке вместо узлов титана и кислорода имеются эффективные узлы $Ti_x E_{1-x}^{Ti}$ и $O_z E_{1-z}^O$. Гамильтониан задачи несет информацию о титане и кислороде в этих эффективных узлах, а функция Σ (когерентный потенциал) – о вакансиях. Принципиальным моментом CPA-расчетов является рассмотрение экспериментальной элементарной ячейки, в настоящем случае содержащей одну формульную единицу. Используя развитую нами схему CPA с вычисленными гамильтонианами в базисе функций Ванье и параметрами ΔV для каждого значения y , мы провели самосогласованный расчет электронной структуры TiO_y

при $0.810 \leq y \leq 1.262$. Расчеты проводились при параметре $\beta = 40$ эВ, что соответствует комнатной температуре. Обрезание матцубаровских частот проводилось при 1500 эВ. Для построения плотности состояний потенциал Σ , самосогласованный на мнимой энергетической оси, аналитически продолжался на действительную энергетическую ось аппроксимантом Паде [9].

Результаты расчета в СРА полных плотностей состояний для TiO_y с неупорядоченным расположением вакансий приведены на рис. 2. На верхней его панели приведен результат для состава с максимальным содержанием вакансий в кислородных узлах, а на нижней – в узлах титана. Сверху вниз увеличивается концентрация вакансий титана и уменьшается концентрация вакансий кислорода.

Рассмотрим общие отличия результатов, получаемых в методах сверхячейки (рис. 1) и СРА (рис. 2). В первом методе плотности состояний имеют множество мелких пиков, тогда как во втором эта структуризация плотностей состояний отсутствует. Это связано с двумя факторами. Во-первых, в методе СРА нет неэквивалентных узлов по каждой подрешетке. Во-вторых, СРА плотность состояний содержит температурное размытие. Что касается высокоэнергетической зоны, пересекаемой уровнем Ферми, то зависимость ее ширины и формы от концентрации вакансий по обеим подрешеткам минимальна. Такая неизменность коррелирует с выводами расчета методом сверхячеек: на эту зону в минимальной степени влияют вакансии по кислородной подрешетке. Лишь при высоких концентрациях вакансий по узлам титана (нижние панели) становится заметным появление плеча при ~ 4 эВ. Состояния, формирующие это плечо, будут описаны ниже.

Низкоэнергетическая зона с изменением концентрации вакансий меняется более заметным образом. Пока концентрация вакансий по подрешетке титана мала (верхние панели рис. 2), эта зона напоминает соответствующую зону стехиометрического TiO . Затем она видоизменяется, уширяется, а потолок этой зоны подымается по энергии за счет большого количества E^{Ti} , как это предсказано расчетами сверхячейки $\text{Ti}_{15/16}\text{O}$. Тем не менее существует принципиальная разница в интерпретации результатов расчетов методами сверхячейки и СРА. Если в первом методе можно рассчитать парциальную плотность вакансионных состояний, то во втором этого сделать нельзя, поскольку в методе СРА вакансий как таковых не существует, а имеются эффективные узлы $\text{Ti}_x\text{E}_{1-x}^{\text{Ti}}$ и $\text{O}_z\text{E}_{1-z}^{\text{O}}$. Информацию о вкладе вакансий в плотность состояний эффектив-

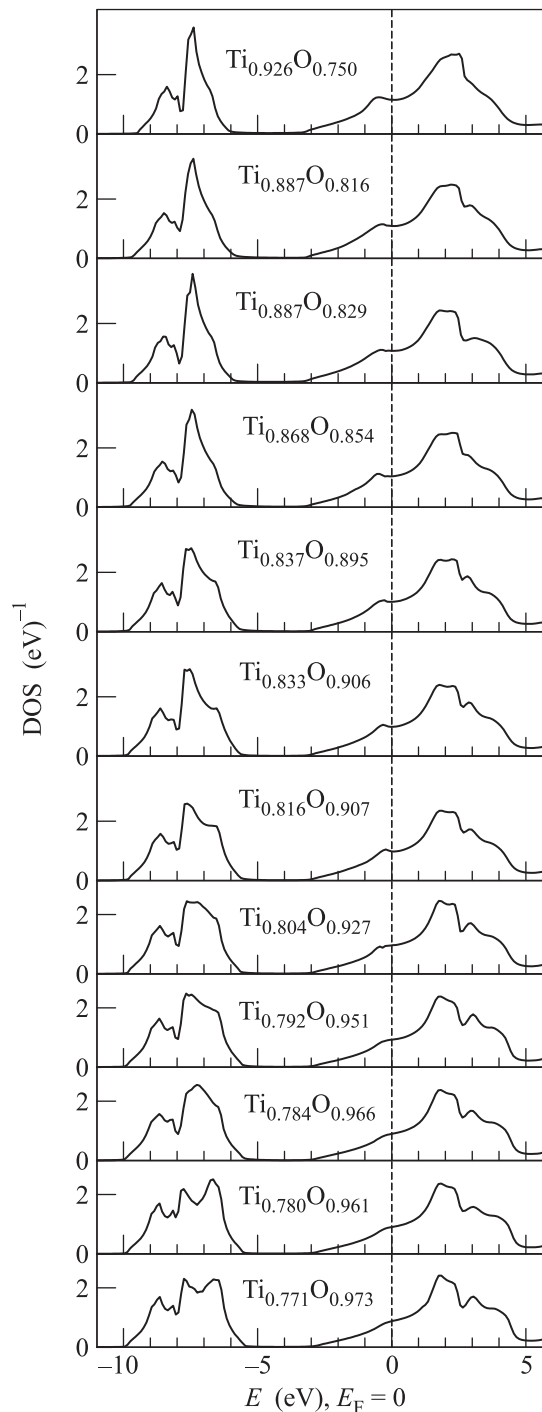


Рис. 2. Полные плотности состояний TiO_y с неупорядоченным расположением вакансий, вычисленные в СРА. Рисунки совмещены по уровню Ферми

ных узлов можно извлечь из когерентного потенциала Σ .

Чтобы объяснить влияние когерентного потенциала на изменение электронной структуры TiO_y с изменением концентрации вакансий, рассмотрим деталь-

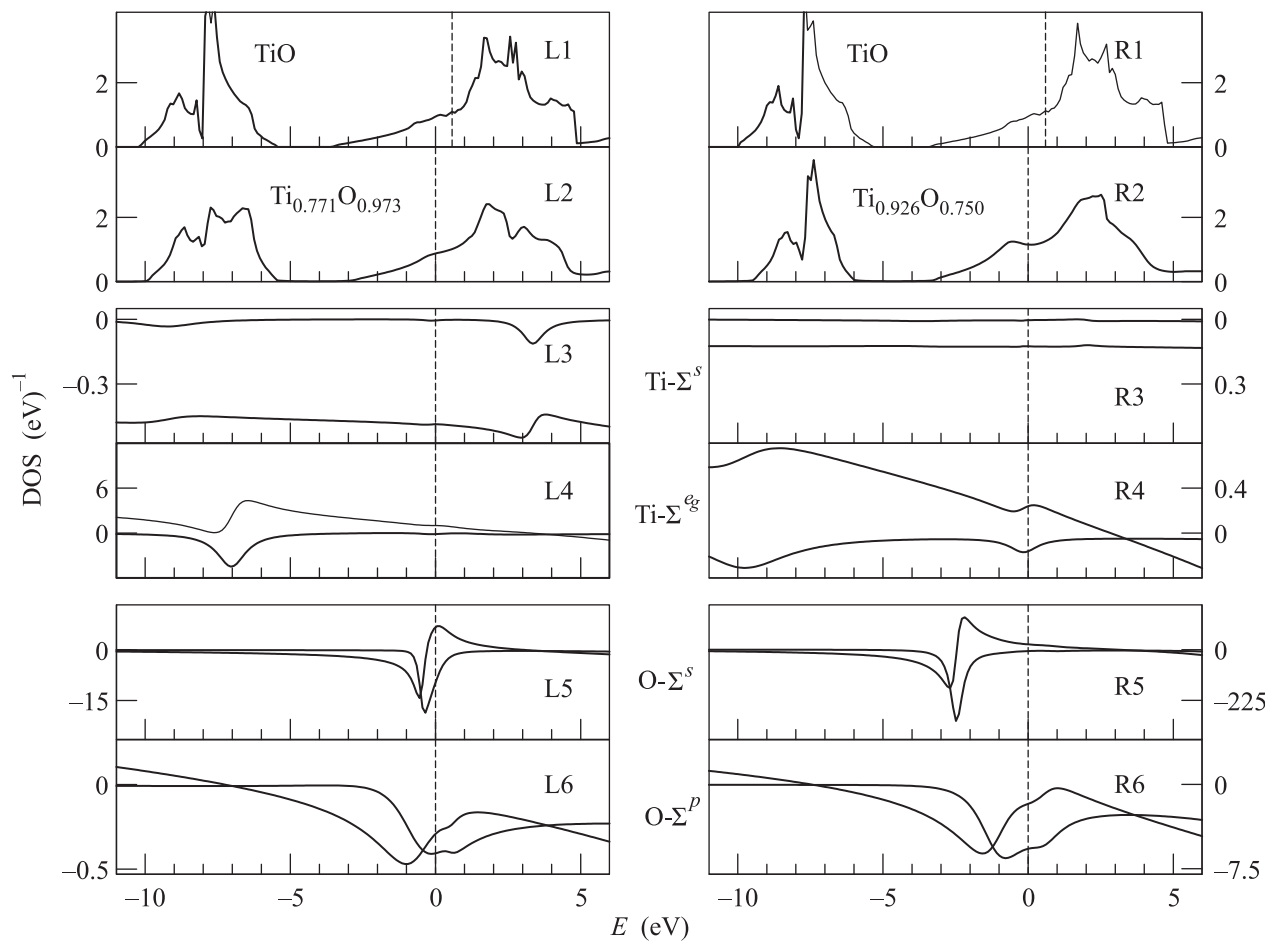


Рис. 3. Строка 1 – полные плотности состояний стехиометрического TiO с параметрами решетки, соответствующими составам $Ti_{0.771}O_{0.973}$ (столбец L) и $Ti_{0.926}O_{0.750}$ (столбец R). Строка 2 – полные плотности состояний нестехиометрического TiO_x , полученные в CPA-расчетах. Строки 3, 4 – вычисленный когерентный потенциал на реальной оси (эВ) для эффективного узла титана. Строки 5, 6 – то же для эффективного узла кислорода. Величины $Re[\Sigma(\epsilon)]$ изображены жирными линиями, $Im[\Sigma(\epsilon)]$ – линиями обычной толщины. В строках 4, 6 – шкалы ординат столбцов L и R отличаются в 15 раз. Уровень Ферми отмечен вертикальными штриховыми линиями

но электронную структуру составов с максимальным содержанием вакансий по подрешетке титана ($Ti_{0.771}O_{0.973}$) и кислорода ($Ti_{0.926}O_{0.750}$); рис. 3. Рисунки в строках 1 и 2 приведены в абсолютной шкале абсцисс, что позволяет проследить смещение уровня Ферми в низкоэнергетическую область в нестехиометрических составах за счет уменьшения числа валентных электронов.

Показательной является панель R, которая демонстрирует сужение низкоэнергетической зоны плотности состояний, сформированной в основном p -состояниями, при большой нестехиометрии по кислородной подрешетке. Это происходит за счет мнимой части $Ti-\Sigma^{eg}$, имеющей ненулевые значения в области энергий ~ -9.5 эВ (панель R4). Та же $Ti-\Sigma^{eg}$ понижает плотность состояний и на уровне Ферми. Несмотря на то что реальные части Σ^s (панель R5) и

Σ^p (панель R6) кислородных узлов имеют резкие особенности в области дна высокоэнергетической зоны, мнимые части Σ^s и Σ^p имеют большие значения по абсолютной величине и практически полностью закрывают эти особенности в плотности состояний. При этом $Ti-\Sigma^s$, $Ti-\Sigma^p$ и $Ti-\Sigma^{t2g}$ (последние две на рисунке не приведены) особенностей не имеют и поэтому не влияют на форму плотности состояний. Таким образом, наличие кислородных вакансий уменьшает ширину низкоэнергетической зоны и понижает плотность состояний на уровне Ферми в основном за счет особенностей $Ti-\Sigma^{eg}$ когерентного потенциала.

Легирование TiO вакансиями по подрешетке титана (столбец L) смещает влияние $Ti-\Sigma^{eg}$ когерентного потенциала (панель L4) в область потолка низкоэнергетической зоны, приводя к появлению плеча плотности состояний при ~ -6.5 эВ. Вместе с тем $Ti-$

Σ^e перестает действовать на дно низкоэнергетической зоны и на плотность состояний на уровне Ферми. Дополнительно проявляется влияние Ti- Σ^s когерентного потенциала (панель L3) на потолке высокоэнергетической зоны при энергии ~ 4 эВ. Как и при нестехиометрии по кислородной подрешетке, реальные части Σ^s (панель L5) и Σ^p (панель L6) кислородных узлов имеют резкие особенности в области дна высокоэнергетической зоны вблизи уровня Ферми. Однако из-за больших абсолютных величин мнимых частей O- Σ^s и O- Σ^p эти особенности также практически не проявляются в плотности состояний.

При промежуточных значениях y в TiO_y описанные особенности поведения когерентного потенциала мигрируют по реальной энергетической шкале в оговоренных пределах.

Флуоресцентные рентгеновские K -эмиссионные спектры кислорода (O $K\alpha$ XES, $2p \rightarrow 1s$ -переход) были получены на источнике синхротронного излучения 3-го поколения (Beamline 8.0.1, Advanced Light Source, Berkeley) на флуоресцентной станции со спектрометром с дифракционной решеткой и фокусировкой по Роуланду [10]. Измерения спектров проводились на образце $\text{TiO}_{0.946}$, близком к стехиометрическому составу.

На рис. 4 приведено сопоставление рентгеновского фотоэлектронного спектра валентной полосы (XPS

VB) монооксида титана [11] и рентгеновского O $K\alpha$ XES эмиссионного спектра, измеренного в настоящей работе. Спектр XPS VB дает информацию о распределении полной плотности состояний (с точностью до разницы в сечениях фотоионизации состояний титана и кислорода), а спектр XES пропорционален распределению парциальной O $2p$ -плотности состояний в соответствии с дипольными правилами отбора. Из этого сопоставления в полном соответствии с результатами расчета следует, что O $2p$ -состояния сосредоточены у дна валентной зоны, тогда как Ti $3d$ -состояния находятся у вершины валентной зоны в непосредственной близости к уровню Ферми.

Как следует из результатов выполненных нами СПА-расчетов, отклонение от стехиометрии и образование кислородных вакансий в TiO_y приводят к существенному увеличению интегральной плотности занятых электронных состояний. Так, интегральная плотность занятых Ti $3d$ -состояний в интервале $(-4, 0)$ эВ изменяется в ~ 1.8 раз при переходе от состава $y = 0.810$ к составу $y = 1.262$. Еще более разительные изменения наблюдаются в интегральной плотности занятых Ti $4p$ -состояний в том же интервале энергий – в 7.8 раз! Это является результатом усиления Ti–Ti взаимодействий при увеличении числа кислородных вакансий. Результаты изменений интегральной плотности занятых Ti $4p$ -состояний в интервале $(-4, 0)$ эВ в области гомогенности TiO_y (рис. 5) оказались в полном согласии с результатами

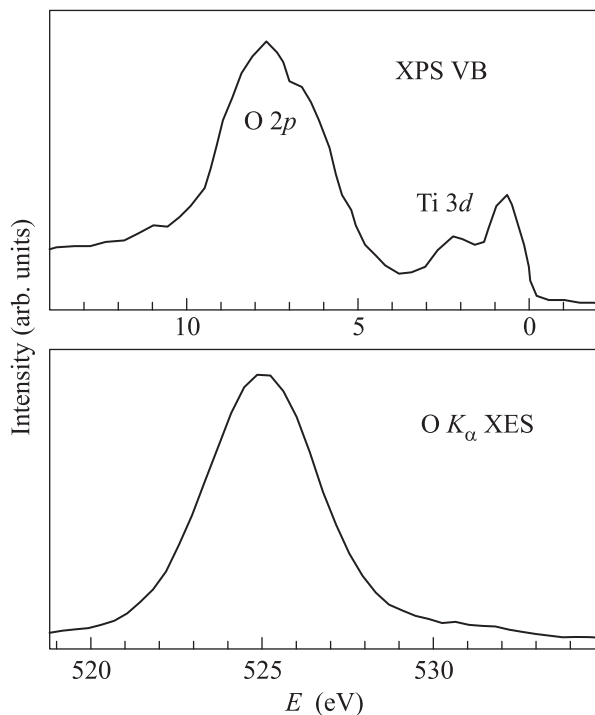


Рис. 4. Сопоставление спектров XPS VB для $\text{TiO}_{1.0}$ [11] и O $K\alpha$ XES (данная работа) для $\text{TiO}_{0.946}$

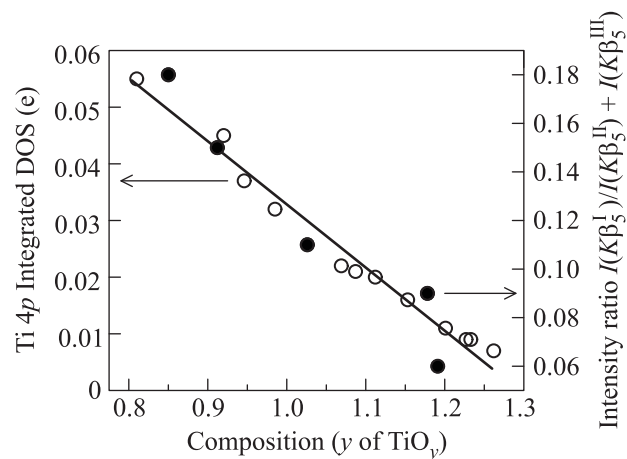


Рис. 5. Сопоставление вычисленной интегральной плотности Ti $4p$ -состояний и относительной интенсивности $I(K\beta_5^I)/[I(K\beta_5^{II}) + I(K\beta_5^{III})]$, измеренной в [12], в области гомогенности TiO_y . Наклонная жирная линия проведена для визуализации соответствия результатов

измерений Ti $K\beta_5$ ($4p \rightarrow 1s$ -переход) рентгеновских эмиссионных спектров [12], приведенными на этом

же рисунке. При этом $Ti K\beta_5^I$ соответствует интегральной плотности занятых $Ti 4p(3d)$ -состояний в этом же интервале энергий, но поскольку изменения интенсивности в [12] не были абсолютными, мы нормировали их на суммарные интегральные интенсивности $Ti K\beta_5^{II} + Ti K\beta_5^{III}$, которые соответствуют интегральной плотности занятых $Ti 4p(0 2p)$ -состояний.

Почему же нестехиометрия по кислородной подрешетке в рутиле $TiO_{2-\delta}$ приводит к появлению новой физической особенности в плотности состояний – вакансионного пика в энергетической щели безвакансионного TiO_2 [4], а в TiO_y подобных эффектов не наблюдается? Ответ кроется в величинах ΔV . В $TiO_{2-\delta}$ величина ΔV для s -состояний составляет порядка расстояния от $2s$ -зоны кислорода до уровня Ферми. Поэтому вакансионные состояния оказываются в основном в энергетической щели безвакансионного TiO_2 . Величины ΔV для s -состояний кислорода в TiO_y (32.60–32.77 эВ) существенно больше расстояния от $2s$ -зоны кислорода до уровня Ферми. Поэтому в рассматриваемом энергетическом интервале, (–11, +6) эВ вокруг уровня Ферми, влияние вакансии на плотность состояний TiO_y минимально.

Вместе с тем в обоих соединениях, рутиле ($TiO_{2-\delta}$) и монооксиде титана (TiO_y), наблюдается подобное изменение занятых $3d$ -состояний Ti . В случае стехиометрического TiO_2 титан имеет степень окисления 4+ (Ti^{4+}). Его валентная $3d$ -полоса пуста, так как все d -электроны идут на заполнение $O 2p$ -полосы. При отклонении от стехиометрии появляются трехвалентные ионы титана (Ti^{3+}) и, как результат, возникает некоторая заселенность $Ti 3d$ -состояний. Для стехиометрического TiO титан двухвалентен (Ti^{2+}). С ростом числа кислородных вакансий степень окисления понижается и появляются вклады Ti^0 , что опять-таки приводит к увеличению заселенности валентной $Ti 3d$ -зоны. Таким образом, в обоих случаях при отклонении от стехиометрии увеличивается заселенность d -состояний Ti .

В настоящей работе новый метод когерентного потенциала применен для исследования электронной структуры TiO_y ($0.810 \leq y \leq 1.262$) в кубической фазе. Рассчитаны изменения электронного спектра в зависимости от концентрации вакансий по подрешеткам титана и кислорода. Выявлена симметрия когерентного потенциала, ответственная за эти изменения. Проведено сопоставление результатов численных расчетов с экспериментальными рентгеновскими фотоэлектронными и эмиссионными спектрами TiO_y .

Авторы благодарят Н.А. Скорикова за выполнение FP-LAPW-расчетов стехиометрического TiO , А.А. Ремпель и А.А. Валееву за полезные обсуждения. Работа выполнена в рамках проектов фундаментальных исследований УрО РАН # 12-М-23-2001, 12-П-2-1021, 12-И-2-2040.

1. А. И. Гусев, *Нестехиометрия, беспорядок, ближний и дальний порядок в твердом теле*, М.: Физматлит, 2007.
2. D. A. Andersson, P. A. Korzhavyi, and B. Johansson, *Phys. Rev. B* **71**, 144101 (2005).
3. P. Soven, *Phys. Rev.* **156**, 809 (1967).
4. М. А. Коротин, Н. А. Скориков, В. М. Зайнуллина и др., *Письма в ЖЭТФ* **94**, 884 (2011).
5. А. А. Валеева, А. А. Ремпель, А. И. Гусев, *Неорг. матер.* **37**, 716 (2001).
6. А. А. Валеева, Дис. ... канд. хим. наук, ИХТТ УрО РАН, Екатеринбург (2001).
7. O. K. Andersen and O. Jepsen, *Phys. Rev. Lett.* **53**, 2571 (1984).
8. V. I. Anisimov, D. E. Kondakov, A. V. Kozhevnikov et al., *Phys. Rev. B* **71**, 125119 (2005).
9. H. J. Vidberg and J. W. Serene, *J. Low. Temp. Phys.* **29**, 179 (1977).
10. J. Jia, T. Callcott, J. Yurkas et al., *Rev. Sci. Instrum.* **66**, 1394 (1995).
11. S. Bartkowski, M. Neumann, E. Z. Kurmaev et al., *Phys. Rev. B* **56**, 10656 (1997).
12. В. И. Чирков, Э. Е. Вайнштейн, *ДАН СССР* **165**, 1354 (1965).