Письма в ЖЭТФ, том 95, вып. 12, с. 728 – 732 © 2012 г. 25 июня

Электронная структура неупорядоченного монооксида титана TiO_y в зависимости от стехиометрии

М. Г. Костенко[+1)], *А. В. Лукоянов*[*°], *В. П. Жуков*[+1)], *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 2 апреля 2012 г.

Исследована электронная структура неупорядоченного нестехиометрического монооксида титана TiO_y в зависимости от содержания кислорода методом сверхячейки в рамках приближения DFT-GGA с использованием псевдопотенциалов. Увеличение концентрации кислорода в TiO_y приводит к уменьшению плотности электронных состояний вблизи уровня Ферми. Расчет энтальпии образования упорядоченной и неупорядоченной фаз показал, что неупорядоченная фаза TiO_y энергетически более выгодна, чем фаза без структурных вакансий TiO, но менее выгодна, чем упорядоченная фаза Ti_5O_5. Стабильность неупорядоченной фазы увеличивается с повышением содержания кислорода.

В настоящее время актуальна идея использования оксидов титана, в том числе и монооксида титана, в качестве компонентов фотокатализаторов [1–3], а также для получения пленок в полупроводниковой технике [4, 5]. Монооксид титана TiO_y принадлежит к группе сильно нестехиометрических соединений и обладает широкой областью гомогенности: $y = 0.7{-}1.25$ [6]. В отличие от большинства других нестехиометрических бинарных соединений переходных металлов, в которых нестехиометрия реализуется благодаря замещению атомов одной из подрешеток структурными вакансиями, в монооксиде титана вакансии содержатся сразу в двух подрешетках базисной структуры B1. В случае эквиатомного состава ($y = 1$) их количество составляет около 15 ат.% в каждой подрешетке [6, 7]. При отклонении состава от стехиометрического доли вакантных узлов в подрешетках изменяются [8]. Для того чтобы показать существование вакансий в обеих подрешетках, состав соединения можно записать в виде Ti_xO_z или $Ti_x\blacksquare_{1-x}O_z\square_{1-z}$, где x и z – доли атомных позиций в подрешетках титана и кислорода соответственно, $\blacksquare$, $\square$ – структурные вакансии в этих подрешетках. Состав, который указывают в формуле TiO_y, равен z/x.

Вакансии могут располагаться по узлам подрешеток случайным образом или упорядоченно. Если вакансии расположены неупорядоченно, монооксид титана сохраняет кубическую симметрию базисной структуры B1. Неупорядоченная фаза термодинамически стабильна при температурах выше 1263 K [6]. При медленном отжиге ниже 1263 K происходит перераспределение вакансий по узлам подрешеток базисной структуры. В результате этого перераспределения в зависимости от состава и температурного интервала образуются различные упорядоченные фазы [6, 7, 9]. Если состав соединения близок к стехиометрическому ($0.9 \leq y \leq 1.1$), то упорядочение приводит к образованию моноклинной фазы, которая обозначается формулой Ti_5O_5 или $Ti_5\blacksquare_1O_5\square_1$ [6, 7, 9].

Большинство работ, касающихся расчета электронной структуры монооксидов титана, было посвящено исследованию упорядоченных фаз, а также фазы TiO без структурных вакансий, которая термодинамически равновесна только при высоких давлениях [10]. В то же время понимание особенностей электронного строения неупорядоченной фазы важно не только с прикладной [1–5], но и с теоретической точки зрения. Интерес представляет выяснение причин существования структурных вакансий и их роли в стабилизации базисной структуры B1. В работах [11, 12] показано, что при низких давлениях энергетически выгодна упорядоченная моноклинная фаза $Ti_5\blacksquare_1O_5\square_1$, а не кубическая фаза без вакансий. Механизм стабилизации базисной структуры связан с наличием вакансионных каналов в подрешетке кислорода моноклинной фазы. Через вакантные кислородные узлы осуществляются химические связи между атомами титана с участием $3d$-электронов [11]. В неупорядоченном же монооксиде титана вакансионные каналы отсутствуют, а концентрация вакансий как в титановой, так и в кислородной подрешетке

[1)]e-mail: rempel@ihim.uran.ru

не уменьшается по сравнению с упорядоченной фазой. Интересен и тот факт, что путем закалки удается получить неупорядоченное состояние при комнатной температуре. Это состояние является кинетически устойчивым, хотя термодинамически равновесна только моноклинная фаза $\mathrm{Ti}_5\blacksquare_1\mathrm{O}_5\square_1$ [6, 7].

Для расчета электронной структуры соединений с неупорядоченным расположением вакансий существуют два подхода: приближение когерентного потенциала (CPA) и метод сверхячейки. В первом случае используется примитивная ячейка базисной структуры, которая содержит одну формульную единицу бинарного соединения MX. При этом потенциалы реальных элементов M и X заменяются эффективными потенциалами, учитывающими долю вакантных узлов в подрешетках этих элементов. Недостатками такого подхода являются неточность в определении полной энергии электронно-ядерной системы и невозможность учета статических смещений атомов в кристаллической структуре, которые возникают вследствие появления вакансий. Следует отметить, что высокая точность в расчетах полной энергии кристалла важна для понимания причин появления вакансий в структуре, а также для корректного расчета энтальпий образования различных фаз и построения теоретических фазовых диаграмм.

Наиболее точные значения полной энергии оксидов титана удается получить путем применения псевдопотенциалов в расчетах, основанных на теории функционала плотности с учетом обменно-корреляционного потенциала (DFT+GGA) [11, 12]. Для исследования электронной структуры неупорядоченного соединения в этом случае необходимо построить сверхячейку, размер которой в определенное число раз превышает размер ячейки упорядоченной фазы, и случайным образом распределить вакансии по ее узлам. Чем больше размер сверхячейки, тем ближе сгенерированная таким образом структура к структуре полностью неупорядоченного состояния. Однако увеличение размера ячейки увеличивает затраты машинного времени, необходимого для расчетов. Это обстоятельство являлось главной причиной того, что метод сверхячейки редко применялся исследователями. Современные достижения в области программных продуктов для квантовомеханических расчетов и параллельных вычислений позволяют сократить время вычислений для сверхячеек с десятками атомов до нескольких часов и найти более точные энергетические параметры структуры. В связи с этим целью настоящей работы является исследование электронной структуры неупорядоченного монооксида титана TiO_y в зависимости от состава y методом сверхячейки.

Элементарная ячейка упорядоченного моноклинного монооксида титана содержит 24 узла базисной структуры B1, 10 из которых занято атомами титана, а 10 – атомами кислорода. Вакантными являются 2 узла в подрешетке титана и 2 узла в подрешетке кислорода [6, 7, 9]. Таким образом, концентрация вакансий составляет 1/6. Сверхячейка для исследования электронной структуры неупорядоченной фазы образована путем двукратной трансляции элементарной ячейки моноклинной фазы [6, 7, 9] вдоль кристаллографических направлений a и b. Она содержит 96 узлов базисной структуры, из которых вакантными являются 8 узлов в каждой подрешетке. Такого количества вакансий достаточно для того, чтобы смоделировать беспорядок и отклонение от стехиометрии. Нужно отметить, что хотя неупорядоченная фаза обладает кубической симметрией, форма сверхячейки не соответствует точечной группе симметрии куба. Это обстоятельство объясняется невозможностью подобрать сверхячейку в форме куба с малым количеством атомов так, чтобы выдержать концентрацию вакансий, равную 1/6, как в упорядоченной моноклинной фазе $\mathrm{Ti}_5\blacksquare_1\mathrm{O}_5\square_1$.

Расчеты были выполнены в рамках теории функционала плотности с учетом обменно-корреляционного потенциала в приближении обобщенной градиентной поправки (DFT+GGA). Для вычислений применялся код PWSCF пакета QUANTUM-ESPRESSO, который предполагает использование псевдопотенциалов [13]. Чтобы устранить влияние ограниченного размера сверхячейки, для каждого рассматриваемого состава y было смоделировано 20 сверхячеек с различным неупорядоченным расположением вакансий. Результаты расчета усреднялись. Для фаз, которые содержат структурные вакансии, была выполнена релаксация атомных позиций. Энтальпия образования $\Delta H_{\mathrm{TiO}_y}$ рассчитывалась по формуле

$$\Delta H_{\mathrm{TiO}_y} = k\left(E_{\mathrm{TiO}_y} - XE_{\mathrm{Ti}} - \frac{1}{2}YE_{\mathrm{O}_2}\right)\Big/N, \quad (1)$$

где k – коэффициент для перевода в кДж/моль, E_{TiO_y} – полная энергия монооксида титана, приходящаяся на одну сверхячейку, X, Y – количества атомов титана и кислорода в сверхячейке 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 сверхячейке. Для стехиометрических составов ($y = 1$) в качестве структурной единицы рассматривается пара Ti–O. Для случая нестехиометрических составов структурной единицей следует считать $Ti_x\blacksquare_{1-x}O_z\square_{1-z}$.

На рис. 1 показаны рассчитанные плотности электронных состояний монооксида титана без вакансий TiO, моноклинной фазы $Ti_5\blacksquare_1O_5\square_1$ и неупорядоченной кубической фазы стехиометрического состава $TiO_{1.0}$. Низкоэнергетическая часть зоны занятых состояний всех трех фаз представлена в основном $2p$-состояниями кислорода, а высокоэнергетическая – $3d$-состояниями титана. Первые две фазы имеют отчетливо выраженную p–d-щель. В случае же фазы с неупорядоченным расположением вакансий на месте этой щели присутствуют состояния с небольшой, но отличной от нуля плотностью. Фаза без вакансий имеет наибольшую плотность состояний на уровне Ферми, а моноклинная упорядоченная фаза – наименьшую вследствие наличия псевдощели. При разупорядочении вакансий глубина псевдощели существенно уменьшается, а плотность состояний на уровне Ферми увеличивается. Как видно из рис. 1, появление вакансий в базисной структуре B1 монооксида титана приводит к уменьшению ширины зоны занятых состояний и p–d-щели. Уровень Ферми

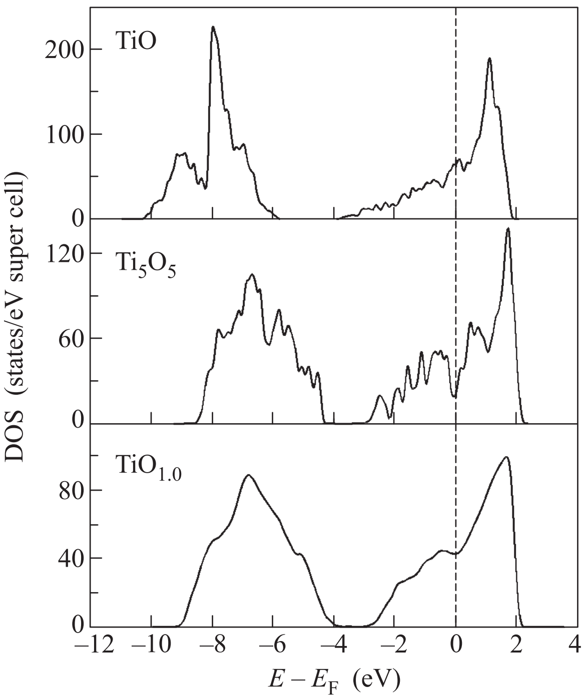

Рис. 1. Плотности электронных состояний монооксида титана без вакансий TiO, моноклинной фазы Ti_5O_5 и неупорядоченного монооксида титана стехиометрического состава $TiO_{1.0}$. Уровень Ферми E_F показан пунктиром

фазы без вакансий составляет 18.54 эВ, моноклинной фазы – 14.63 эВ, а неупорядоченной кубической фазы – 14.45 эВ. Таким образом, вакансии в структуре снижают энергию электронов, причем этот эффект несколько выше в случае неупорядоченного расположения вакансий. В работе [14] показано, что при упорядочении вакансий уменьшается энергия Маделунга. Если упорядоченная фаза является равновесной, то это уменьшение должно компенсировать повышение энергии электронов.

Предположение о том, что появление вакансий в структуре B1 энергетически выгодно, подтверждается прецизионными расчетами полной энергии, выполненными в настоящей работе. Полная энергия, приходящаяся на одну атомную пару Ti–O, максимальна в случае фазы без вакансий и минимальна в случае упорядоченной моноклинной фазы. Энтальпия образования монооксида титана без вакансий −498.0 кДж/моль, неупорядоченной фазы −521.8 кДж/моль, а моноклинной фазы −547.6 кДж/моль. Значения энтальпии образования моноклинной фазы и фазы без вакансий согласуются с результатами расчетов, выполненных ранее [11, 12], а значение энтальпии образования неупорядоченного

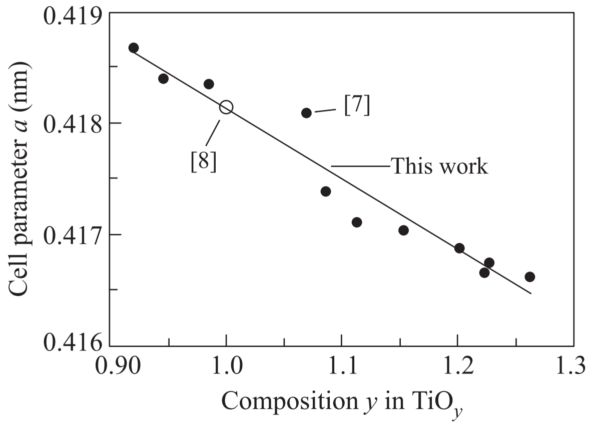

Рис. 2. Зависимость периода решетки неупорядоченного монооксида титана TiO_y от состава

монооксида титана – с экспериментальным значением, которое составляет −518.4 кДж/моль [15]. Таким образом, при достаточно низких давлениях и температурах термодинамически равновесной является моноклинная фаза $Ti_5\blacksquare_1O_5\square_1$ с упорядоченным расположением вакансий, что соответствует экспериментальным данным [6, 7, 9]. С повышением температуры увеличивается вклад энтропии в свободную энергию соединения. Поэтому, если неупорядоченная фаза термодинамически равновесна

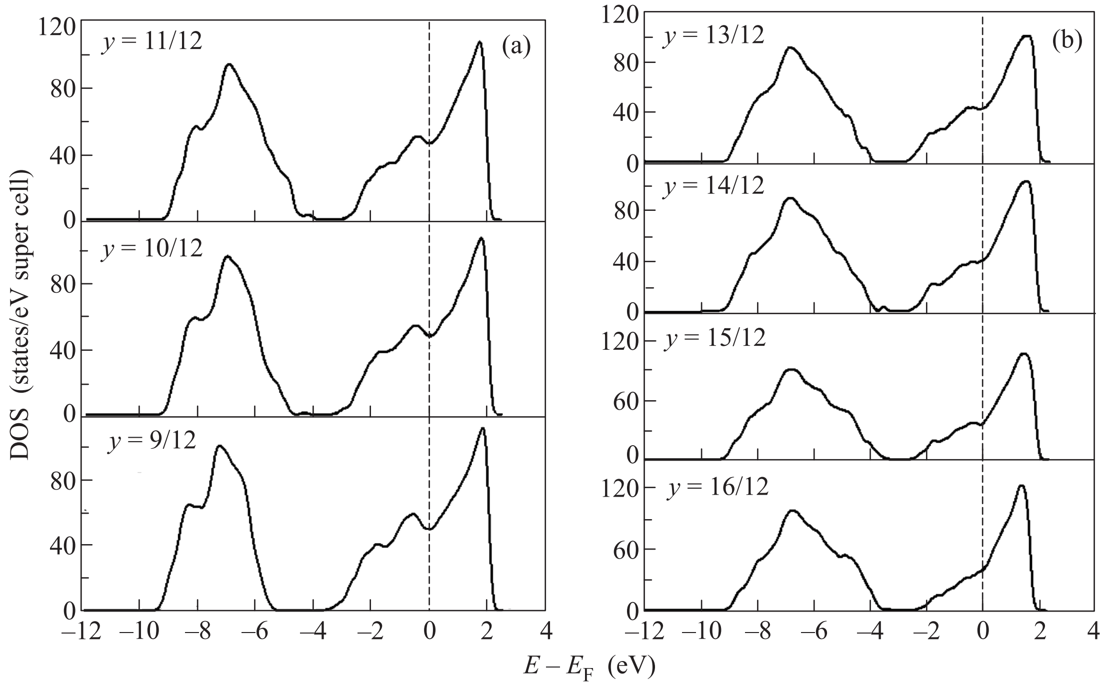

Рис. 3. Плотности электронных состояний неупорядоченного монооксида титана TiO_y при $y < 0$ (a) и $y > 0$ (b), рассчитанные с шагом 1/12 по составу y. Уровень Ферми E_F показан пунктиром

только при температурах выше 1263 K, ее энтропия должна быть выше энтропии упорядоченной фазы.

Для расчета свойств неупорядоченного монооксида титана при $y \neq 1$ необходимо учитывать зависимость периода решетки и доли атомных позиций в подрешетках титана и кислорода от состава. Экспериментально измеренные в работе [7] значения периода решетки a в зависимости от состава изображены на рис. 2. Для удобства расчетов данные эксперимента аппроксимированы прямой:

$$a = 0.4245 - 0.0064y. \tag{2}$$

Экспериментальные зависимости долей атомных позиций x и y в подрешетках титана и кислорода от состава y представлены в работе [8]. В работе [14] для теоретических расчетов предложено использование зависимостей

$$\begin{cases} x = -\dfrac{1}{4}y + \dfrac{13}{12}, & 1 \le y \le 1.33, \\ x = -\dfrac{2}{3}y + \dfrac{3}{2}, & 0.75 \le y < 1, \end{cases} \tag{3}$$

$$\begin{cases} z = -\dfrac{1}{2}y + \dfrac{1}{3}, & 1 \le y \le 1.33, \\ z = -\dfrac{1}{3}y + \dfrac{1}{2}, & 0.75 \le y < 1. \end{cases} \tag{4}$$

Уравнения (3), (4) показывают, что с увеличением y концентрация вакансий в подрешетке титана увеличивается, а в подрешетке кислорода уменьшается.

Рассчитанные с учетом выражений (2)–(4) плотности электронных состояний неупорядоченного монооксида титана достехиометрических ($y < 1$) и сверхстехиометрических ($y > 1$) составов представлены на рис. 3a и b соответственно. Псевдощель на уровне Ферми проявляется наиболее отчетливо в случае достехиометрических составов и полностью отсутствует, когда подрешетка кислорода целиком заполнена атомами ($y = 1.33$). Тем не менее плотность состояний на уровне Ферми достехиометрических составов выше, чем сверхстехиометрических. Поэтому электрическая проводимость должна уменьшаться с увеличением содержания кислорода. Анализ парциальных плотностей электронных состояний показал, что возникновение псевдощели обусловлено появлением связей Ti–Ti при наличии вакансий в подрешетке кислорода.

На рис. 4 представлены значения энергии Ферми и энтальпии образования неупорядоченной фазы в зависимости от состава. С увеличением содержания кислорода стабильность соединения повышается. Зависимость энергии Ферми от состава коррелирует с изменением доли атомных позиций в подрешетке титана, описываемым системой уравнений (3). Роль

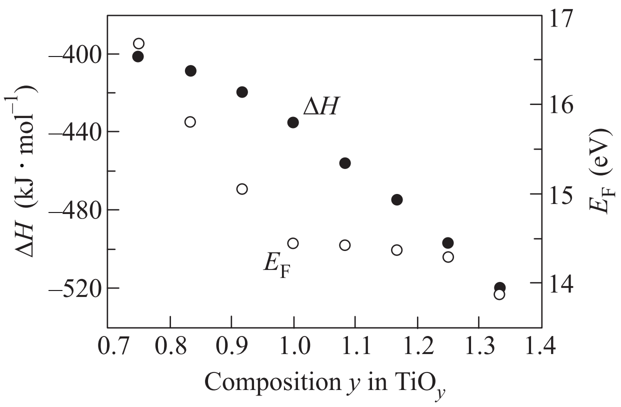

Рис. 4. Зависимости энтальпии образования и энергии Ферми неупорядоченного монооксида титана TiO_y от состава y. В качестве структурной единицы для расчета энтальпии образования принят $Ti_x\blacksquare_{1-x}O_z\square_{1-z}$

вакансий в подрешетке титана заключается в уменьшении энергии электронов.

В настоящей работе показано, что неупорядоченная фаза монооксида титана является энергетически менее выгодной, чем упорядоченная, но более выгодной, чем фаза без вакансий. Изучение зависимостей электронной структуры, энергии Ферми и полной энергии от состава неупорядоченного монооксида титана позволило выявить роль вакансий в подрешетках в стабилизации базисной структуры B1. Вакансии в подрешетке кислорода необходимы для образования связей Ti–Ti, вакансии в подрешетке титана существенно снижают энергию Ферми.

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

---

1. P. Simon, B. Pignon, B. Miao et al., Chem. Mater. **22**, 3704 (2010).
2. C. Huang, J. Bow, Y. Zheng et al., Nanoscale Res. Lett. **5**, 972 (2010).
3. Н. С. Кожевникова, Е. А. Козлова, А. А. Валеева и др., ДАН **440**, 635 (2011).
4. I. N. Martev, Vacuum **58**, 327 (2000).
5. O. Banakh, P. E. Shmid, R. Sanjines, and F. Levy, Surf. Coat. Technol. **151–152**, 272 (2002).
6. 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.
7. А. А. Валеева, А. А. Ремпель, А. И. Гусев, Неорг. мат. **37**(6), 603 (2001).
8. A. A. Valeeva, A. A. Rempel, W. Sprengel, and H.-E. Schaefer, Phys. Rev. B **75**, 094107-1 (2007).
9. D. Watanabe, J. R. Castles, A. Jostsons, and A. S. Marlin, Acta Cryst. **23**, 307 (1967).
10. A. Taylor and N. J. Doyle, High Temp. – High Press. **1**, 679 (1969).
11. J. Graciani, A. Marques, and J. F. Sang, Phys. Rev. B **72**, 054117-1 (2005).
12. D. A. Andersson, P. A. Korzhavyi, and B. Johansson, Phys. Rev. B **71**, 144101-1 (2005).
13. P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini et al., J. Phys. Condens. Matter **21**, 395502 (2009).
14. М. Г. Костенко, А. А. Ремпель, ФТТ **53**, 1808 (2011).
15. G. L. Humprey, J. Am. Chem. Soc. **73**, 1587 (1951).