Письма в ЖЭТФ, том 97, вып. 11, с. 712 – 717

Моделирование ближнего порядка в неупорядоченном кубическом монооксиде титана $TiO_{1.0}$

М. Г. Костенко[+], *А. А. Ремпель*[+*1)], *С. В. Шарф*[×], *А. В. Лукоянов*[*○]

[+]*Институт химии твердого тела УрО РАН, 620990 Екатеринбург, Россия*

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

[×]*Институт математики и механики УрО РАН, 620990 Екатеринбург, Россия*

[○]*Институт физики металлов УрО РАН, 620990 Екатеринбург, Россия*

Поступила в редакцию 12 марта 2013 г.

После переработки 19 апреля 2013 г.

Предложена модель атомной структуры с учетом ближнего порядка в расположении вакансий для неупорядоченной кубической фазы монооксида титана $TiO_{1.0}$. Методом сверхъячейки в рамках приближения DFT–GGA с использованием псевдопотенциалов исследовано влияние ближнего порядка на электронную структуру и стабильность соединения. Установлено, что появление ближнего порядка существенно снижает полную энергию. Понижение энергии сопоставимо с энергетическим выигрышем при упорядочении вакансий по типу моноклинной сверхструктуры Ti_5O_5 до параметра дальнего порядка $\eta = 0.7$. Показано, что существованием ближнего порядка можно объяснить расхождения между теоретическими и экспериментальными электронными спектрами монооксида титана.

DOI: 10.7868/S0370274X13110027

Оксиды, карбиды и нитриды переходных металлов, обладающие при высокой температуре широкой областью гомогенности вследствие высокого содержания структурных вакансий, принято выделять в отдельный класс сильно нестехиометрических соединений [1]. Важной особенностью таких соединений является атомно-вакансионное упорядочение, которое приводит к образованию новых фаз. Влияние упорядочения на свойства соединения в ряде случаев оказывается сопоставимым с влиянием нестехиометрии. Структуры упорядоченных фаз к настоящему моменту довольно подробно исследованы. Их описание можно найти в монографии [1].

Что касается неупорядоченных фаз, то особенности их структуры изучены слабо. Наиболее часто используется допущение, согласно которому в неупорядоченных фазах вакансии размещаются статистически, т.е. ближний порядок отсутствует. Однако теоретически и экспериментально это допущение не обосновано. В экспериментах по дифракции рентгеновских лучей и электронов на образцах неупорядоченных оксидов, карбидов и нитридов переходных металлов обнаружены эффекты диффузного рассеяния, свидетельствующие о существовании ближнего порядка [2–6]. Однако моделей неупорядоченных структур с ближним порядком предложено не было. Остается неизвестным, какое влияние появление ближнего порядка в расположении вакансий может оказать на свойства сильно нестехиометрических соединений.

Цель настоящей работы – смоделировать ближний порядок в расположении вакансий для неупорядоченной кубической фазы монооксида титана эквиатомного состава $TiO_{1.0}$ и исследовать влияние ближнего порядка на электронную структуру и полную энергию этого соединения.

Известно, что монооксид титана TiO_y обладает базисной структурой типа $B1$. В отличие от большинства других сильно нестехиометрических соединений он содержит вакансии как в металлической, так и в неметаллической подрешетке. В случае эквиатомного состава ($y = 1.0$) их доля составляет около 15% в каждой подрешетке [7–10]. Понизить содержание вакансий удается только путем отжига при высоких давлениях и температурах [11]. Вакансии могут размещаться по узлам базисной структуры неупорядоченно или упорядоченно. Неупорядоченное состояние термодинамически равновесно при температурах выше 1263 K. Упорядоченное состояние образуется в результате медленного отжига при температурах ниже 1263 K [8, 9]. Ранее считалось, что упорядочение вакансий в монооксиде титана стехиометрического

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

состава приводит к образованию только моноклинной упорядоченной фазы, подробно рассмотренной в работах [8–10]. В [12] был проанализирован альтернативный вариант упорядочения и предложена модель упорядоченной фазы с кубической симметрией.

Все перечисленные особенности делают монооксид титана среди всех прочих сильно нестехиометрических соединений наиболее интересным объектом для исследования особенностей упорядочения, моделирования ближнего и дальнего порядка, а также изучения влияния упорядочения на свойства соединения.

Высокая концентрация дефектов позволяет использовать при исследовании электронной структуры соединения с ближним порядком метод сверхъячейки. Это, в свою очередь, дает возможность применить наиболее точные и удобные подходы на основе теории функционала плотности и псевдопотенциалов.

При построении модели структуры с ближним порядком в первую очередь необходимо решить вопрос о том, какие корреляции и в каких координационных сферах возникают между дефектами. Наиболее простой вариант заключается в учете только парных корреляций на коротких расстояниях. В данном случае это взаимодействия между вакансией титана и вакансией кислорода в паре вакансия–вакансия. Расстояние между вакансиями в паре может быть различным. Концентрация дефектов в монооксиде титана настолько высока, что большинство вакансий одной из подрешеток имеет хотя бы одну соседнюю вакансию в другой подрешетке на расстоянии, соответствующем радиусу первой или третьей координационной сферы. Чтобы определить, какое расстояние энергетически более предпочтительно, были построены две сверхъячейки в форме куба, содержащие 216 узлов базисной структуры $B1$. Каждая сверхъячейка содержала одну вакансию титана и одну вакансию кислорода. В одном случае расстояние между ними было равно радиусу первой координационной сферы, а в другом – радиусу третьей координационной сферы. При трансляции сверхъячейки заданного размера реализуется кристаллическая структура, в которой пары вакансий титан–кислород достаточно удалены друг от друга.

Для построенных таким образом модельных структур были выполнены первопринципные квантовомеханические расчеты в рамках теории функционала плотности. Обменно-корреляционное взаимодействие учитывалось в приближении GGA версии PBE [13]. Для вычислений применялся код PWSCF пакета Quantum ESPRESSO [14], который предполагает использование псевдопотенциалов, построенных на базисе плоских волн.

В результате расчетов было выяснено, что полная энергия кристалла со структурой, в которой вакансии размещены на расстоянии радиуса третьей координационной сферы, меньше энергии кристалла с вакансиями на расстоянии радиуса первой координационной сферы. Таким образом, энергетически более выгодным оказывается размещение вакансий на расстоянии радиуса третьей координационной сферы в паре вакансия титана–вакансия кислорода.

В полностью неупорядоченной структуре монооксида титана должны с определенной вероятностью присутствовать вакансии, находящиеся друг от друга как на расстоянии радиуса как первой, так и третьей координационной сферы. Исключение одного из вариантов как энергетически невыгодного приводит к появлению ближнего порядка или одновременно ближнего и дальнего порядков. Наиболее простой энергетически выгодной структурой, в которой присутствует только ближний порядок, является структура, где пары вакансий титан-кислород размещены хаотично друг относительно друга и в то же время равномерно по всему объему решетки $B1$, но так, чтобы расстояние между двумя вакансиями всегда было больше радиуса первой координационной сферы. Для моделирования такой структуры удобно использовать кластерный подход [15–17]. Базисную структуру $B1$ можно представить в виде совокупности несоприкасающихся друг с другом кубических кластеров, каждый из которых представляет собой $1/8$ часть элементарной ячейки базисной структуры (рис. 1). На конце одной из четырех диагоналей кластера может размещаться вакансия. Ее появление автоматически приводит к возникновению вакансии на другом конце диагонали и запрету на вакансии во всех шести узлах первой координационной сферы обеих вакансий. Вероятность кластера с парой вакансий равна $2/3$. Она соответствует концентрации вакансий в соединении, равной $1/6$, такой же, как в идеальной структуре упорядоченных фаз [7–12]. Все четыре возможные ориентации пары вакансий в кластере равновероятны. Запрета для каждой вакансии иметь более одной соседней вакансии на расстоянии радиуса третьей координационной сферы не установлено. Поэтому в структуре с определенной вероятностью должны встречаться вакансии как с одной соседней вакансией в третьей координационной сфере, так и с двумя и более. При появлении дальнего порядка по типу моноклинной сверхструктуры Ti_5O_5 пары вакансий группируются так, что каждая вакансия имеет ровно четыре соседние

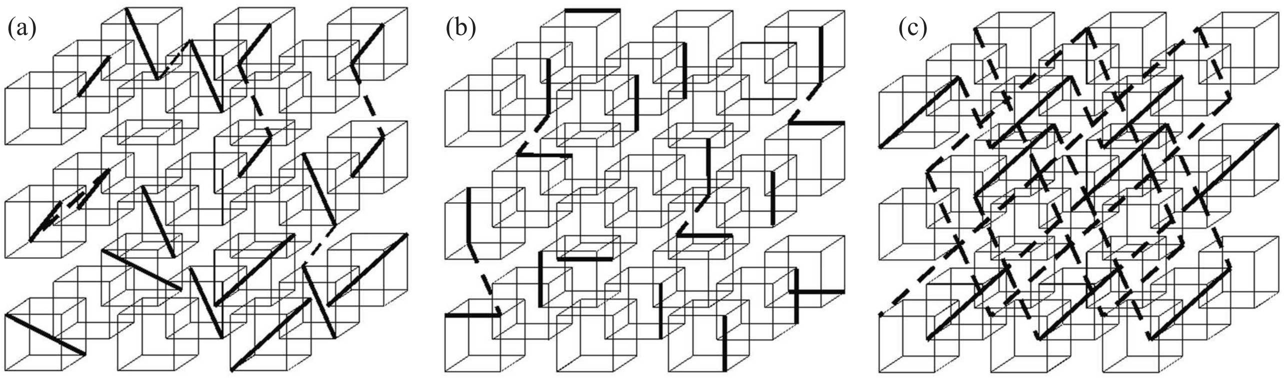

Рис. 1. Модели структуры неупорядоченной кубической фазы с ближним порядком (a), (b) и упорядоченной моноклинной фазы (c). Сплошные жирные линии – пары вакансий титан–кислород в отдельных кластерах. Штриховые жирные линии – пары вакансий, располагающихся между кластерами. В упорядоченной структуре (c) каждая вакансия имеет четыре соседние вакансии в третьей координационной сфере. В структурах (a) и (c) вакансии удалены друг от друга на расстояние больше радиуса первой координационной сферы. В структуре (b) каждая вакансия имеет только одну соседнюю вакансию в первой координационной сфере

вакансии на расстоянии радиуса третьей координационной сферы (рис. 1c). При этом вакантные узлы располагаются только в каждой третьей плоскости (101) подрешеток базисной структуры [10]. Таким образом, суть предлагаемой модели заключается в том, что в процессе разупорядочения при повышении температуры вакансии стремятся расположиться в базисной структуре $B1$ неупорядоченно и гомогенно, но с сохранением парных корреляций между ними, которые имелись в упорядоченной фазе. Назовем эту модель структуры моделью 1.

На рис. 1b представлена заведомо энергетически невыгодная модель ближнего порядка (модель 2). Она построена по аналогии с моделью 1 (рис. 1a), но здесь вакансии в паре располагаются на расстоянии радиуса первой координационной сферы друг от друга, т.е. не по диагоналям, а по ребрам кластеров.

Для того чтобы убедиться в том, что предлагаемый ближний порядок не влечет за собой автоматического появления дальнего порядка, для кристаллов с описанными выше модельными структурами были произведены расчеты спектров рентгеновского рассеяния по формуле Дебая:

$$I(\theta) = N_{\mathrm{Ti}} f_{\mathrm{Ti}}^2(\theta) + N_{\mathrm{O}} f_{\mathrm{O}}^2(\theta) + \\ + 2\sum_{j=0}^{N-1}\sum_{i>j}^{N-1} f_j(\theta) f_i(\theta) \frac{\sin(C\sin\theta\cdot R_{ij})}{C\sin\theta\cdot R_{ij}}, \qquad (1)$$

где I – интенсивность рассеяния, θ – угол дифракции, N_{Ti}, N_{O} – количества атомов титана и кислорода в кристалле соответственно, N – общее количество атомов в кристалле, f_i и f_j – атомные факторы рассеяния [18] атомов с номерами i и j (f_{Ti} или f_{O}), R_{ij} – расстояние между атомами i и j, C – постоянная. Кристаллы имели форму шара и содержали около $4\cdot10^6$ узлов базисной структуры $B1$. Было смоделировано пять типов структур: без вакансий, с полным беспорядком в расположении вакансий, с ближним порядком по модели 1, с ближним порядком по модели 2 и с дальним порядком по типу моноклинной сверхструктуры $\mathrm{Ti_5O_5}$ с параметром дальнего порядка $\eta = 0.1$. Рассчитанные спектры представлены на рис. 2. Во всех случаях в спектре присутствуют рефлексы от базисной структуры $B1$. Появление вакансий приводит к возникновению фона Лауэ (рис. 2b–e). Ближний порядок дает вариации этого фона. По типу вариации, или, другими словами, форме спектра, одну неупорядоченную структуру можно отличить от другой (рис. 2c, d). В спектре, соответствующем модели 1, возникают максимум при $2\theta = 29.6°$ и минимум при $2\theta = 17.6°$, а в спектре, соответствующем модели 2, – только максимум при $2\theta = 20.4°$. Дальний порядок приводит к появлению сверхструктурных рефлексов (рис. 2e). В спектрах, соответствующих моделям 1 и 2, никаких сверхструктурных рефлексов не обнаружено. Этот факт свидетельствует о том, что предложенные модельные структуры действительно, обладают только ближним порядком.

Изучению влияния вакансий на электронную структуру монооксида титана посвящено множество работ. Наиболее поздние и полные исследования представлены в [19–21]. Однако ни в одной из работ не уделялось должного внимания неупорядоченным фазам. Тем более в них не учитывалось существование ближнего порядка. Для исследования влияния ближнего порядка на электронную структуру и рас-

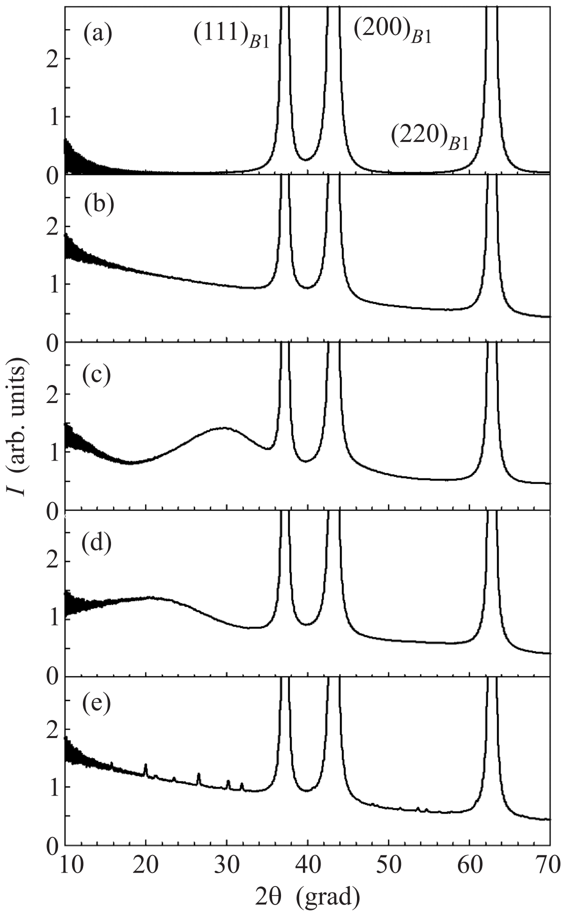

Рис. 2. Теоретические спектры рентгеновской дифракции монооксида титана без вакансий (a), с неупорядоченно расположенными вакансиями (b), с ближним порядком по модели 1 (c) и по модели 2 (d) и с частично упорядоченными по типу моноклинной сверхструктуры Ti_5O_5 до параметра дальнего порядка $\eta = 0.1$ вакансиями (e)

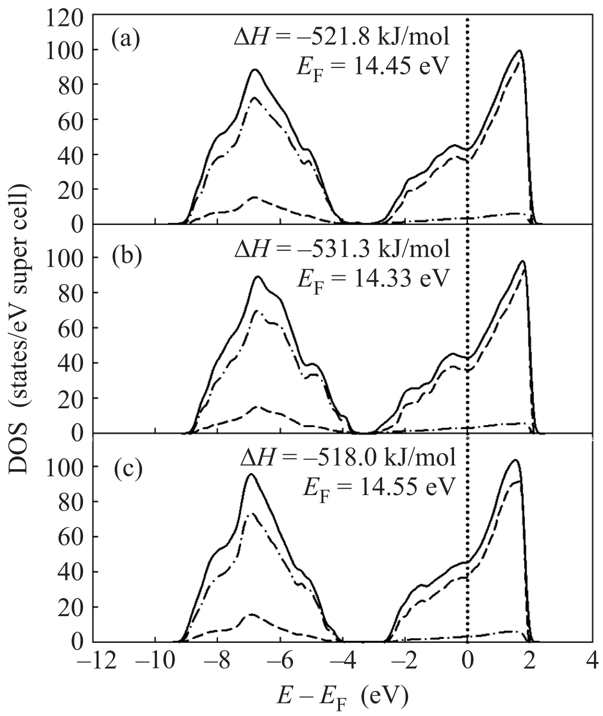

Рис. 3. Плотности электронных состояний монооксида титана с неупорядоченно расположенными вакансиями (a), с вакансиями, расположенными по модели 1 (b) и по модели 2 (c). Сплошной линией показана полная плотность состояний, штриховой – парциальная плотность $3d$-состояний титана, штрихпунктирной – парциальная плотность $2p$-состояний кислорода. Указаны значения энтальпии образования ΔH и энергии Ферми E_{F}, найденные в результате усреднения по 20 сверхъячейкам. Среднее квадратичное отклонение σ при расчете энтальпии образования для полностью неупорядоченной структуры составило 3.5 кДж/моль, для структур с ближним порядком – 2.2 (модель 1) и 2.3 кДж/моль (модель 2). При расчете энергии Ферми σ не превысило 0.06 эВ

чета полной энергии удобно моделировать структуру соединения с помощью сверхъячеек, которые получаются при двукратных трансляциях элементарной ячейки упорядоченной моноклинной фазы [10] вдоль кристаллографических направлений a и b. Они содержат 96 узлов базисной структуры $B1$. Такие же сверхъячейки использовались в работах [22, 23] для изучения влияния нестехиометрии и дальнего порядка. В данном случае вакансии титана и кислорода в сверхъячейках располагались так, чтобы при трансляции образовалась структура, соответствующая требованиям моделей 1 и 2. Для всех сверхъячеек была выполнена релаксация атомных позиций.

На рис. 3 представлены построенные по результатам расчетов электронные спектры неупорядоченной кубической фазы с полным беспорядком в расположении вакансий (a), а также с ближним порядком по модели 1 (b) и по модели 2 (c). Указаны вычисленные энтальпии образования и значения энергии Ферми. Для сравнения на рис. 4 приведены электронные спектры монооксида титана без вакансий (a), с дальним порядком в расположении вакансий по типу моноклинной сверхструктуры Ti_5O_5 (b) и с дальним порядком по типу недавно предложенной [12] кубической сверхструктуры Ti_5O_5. Во всех случаях низкоэнергетическая область зоны занятых состояний представлена в основном $2p$-состояниями кислорода, а высокоэнергетическая – $3d$-состояниями титана. При этом в спектрах фазы без вакансий, упорядоченной моноклинной фазы и неупорядоченной кубической фазы с ближним порядком по модели 2

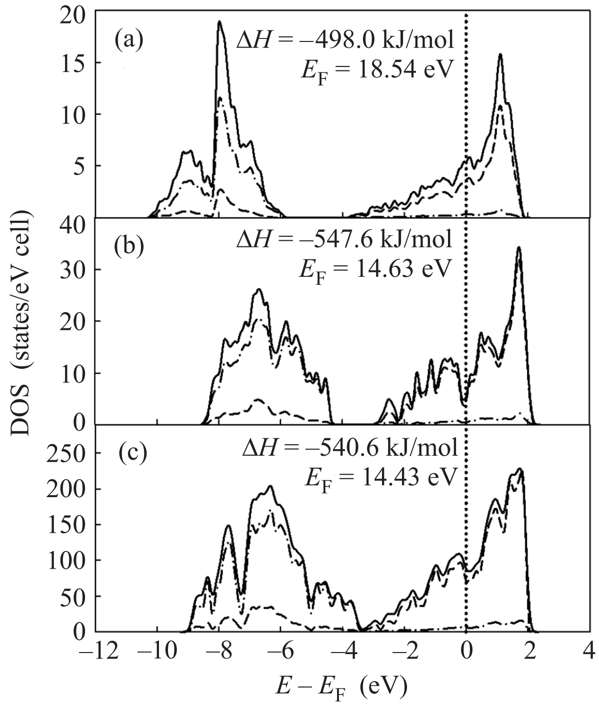

Рис. 4. Плотности электронных состояний монооксида титана без вакансий (a) и с вакансиями, расположенными по типу моноклинной сверхструктуры Ti_5O_5 (b) и по типу кубической сверхструктуры Ti_5O_5 (c). Сплошной линией показана полная плотность состояний, штриховой – парциальная плотность $3d$-состояний титана, штрихпунктирной – парциальная плотность $2p$-состояний кислорода. Указаны значения энтальпии образования ΔH и энергии Ферми E_F

имеется отчетливо выраженная $p{-}d$-щель. У фазы с полным беспорядком границы щели размываются, а на ее месте появляются состояния с незначительной плотностью. Появление ближнего порядка по модели 1 приводит к почти полному исчезновению $p{-}d$-щели за счет понижения энергии у части $3d$-электронов титана. Следует отметить, что результаты расчета электронного спектра упорядоченной моноклинной фазы (рис. 3b) согласуются с результатами [19–21].

Существование $p{-}d$-щели являлось главным разногласием между результатами теоретических [19–21] и экспериментальных [24, 25] исследований электронной структуры различных фаз монооксида титана. Расчеты электронных спектров упорядоченных [19–21] и неупорядоченной [21, 24] фаз однозначно говорят о ее существовании. Вместе с тем в экспериментальных спектрах монооксида титана без вакансий [25], упорядоченной моноклинной [25] и неупорядоченной кубической [24] фаз $p{-}d$-щели не обнаружено. Результаты настоящей работы наглядно демонстрируют, что в случае неупорядоченной кубической фазы это разногласие может быть объяснено существованием ближнего порядка, который ранее в теоретических исследованиях электронной структуры не учитывался. Разрешение несоответствия можно предложить и для других фаз. В работе [21] обосновано утверждение, что образцы безвакансионного монооксида титана, использованные для эксперимента [25], все-таки содержали ощутимую долю остаточных вакансий. Возникновение парных корреляций между ними и могло привести к исчезновению $p{-}d$-щели. Что касается упорядоченной фазы, то здесь могло иметь место неверное понимание ее структуры. В работе [25] она отнесена к моноклинной фазе Ti_5O_5 по результатам рентгеновского дифракционного анализа. Однако, как показано в [26], по спектру рентгеновского рассеяния весьма затруднительно отличить эту структуру от кубической упорядоченной фазы Ti_5O_5 [12]. Из рис. 4 видно, что последняя никакой $p{-}d$-щели не имеет.

Обратимся теперь к результатам расчета энергетических параметров различных кристаллических модификаций. Энтальпия образования монооксида титана с ближним порядком по модели 2 оказалась несколько выше энтальпии образования монооксида титана с полностью неупорядоченной структурой, а энтальпия образования соединения с ближним порядком по модели 1 – значительно ниже нее (рис. 3). Таким образом, ближний порядок по модели 1 действительно энергетически выгоден. Сравнив результаты настоящей работы с результатами работы [23], в которой изучалось влияние дальнего порядка на стабильность монооксида титана, можно сказать, что понижение энергии базисной решетки $B1$ при появлении ближнего порядка оказывается весьма существенным. Оно соответствует выигрышу в энергии при упорядочении вакансий по типу наиболее стабильной моноклинной сверхструктуры Ti_5O_5 до параметра дальнего порядка $\eta = 0.7$.

Итак, в настоящей работе впервые предложена модель атомной структуры с учетом ближнего порядка в расположении вакансий для неупорядоченной фазы монооксида титана – одного из представителей класса сильно нестехиометрических соединений с вакансиями как в металлической, так и в неметаллической подрешетке. Применение метода сверхъячейки дало возможность учесть ближний порядок при исследовании электронной структуры и расчете полной энергии. Результаты работы показали важность учета ближнего порядка как в теоретических исследованиях структуры и свойств подобных соединений, так и для корректной интерпретации экспериментальных данных.

Исследование поддержано проектами УрО РАН РЦП П20, 12-М-23-2001 и 13-3-НП-532. Все вычисления проведены на суперкомпьютере Уран ИММ УрО РАН.

---

1. А.И. Гусев, А. А. Ремпель, *Нестехиометрия, беспорядок и порядок в твердом теле*, Екатеринбург: УрО РАН, 2001, 580 с.
2. Y. Murata and N. Yukawa, J. Less-Common Met. **141**, 235 (1988).
3. P. Li and J. M. Howe, Acta Mater. **51**, 1261 (2003).
4. E. V. Shalaeva, B. V. Mitrofanov, and G. P. Shveikin, Phys. Status Solidi A **154**, 505 (1996).
5. P. S. Bell and M. H. Lewis, Phys. Status Solidi A **7**, 431 (1971).
6. J. R. Castles, J. M. Cowley, and A. E. C. Spargo, Acta Crystallogr. A **27**, 376 (1971).
7. M. D. Banus, T. B. Reed, and A. J. Strauss, Phys Rev. B **5**(8), 2775 (1972).
8. D. Watanabe, J. R. Castles, A. Jostsons, and A. S. Marlin, Acta Cryst. **23**, 307 (1967).
9. 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.
10. А. А. Валеева, А. А. Ремпель, А. И. Гусев, Неорган. мат. **37**(6), 603 (2001).
11. A. Taylor and N. J. Doyle, in *The Chemistry of Extended Defects in Non-Metallic Solids* (ed, by L. Eyring and M. O'Keefe), North-Holland, Amsterdam, 1970, p. 523.
12. А. И. Гусев, А. А. Валеева, Письма в ЖЭТФ **96**(6), 400 (2012).
13. J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. **77**, 3865 (1996).
14. P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini et al., J. Phys. Condens. Matter **21**, 395502 (2009).
15. А. А. Валеева, А.А. Ремпель, Письма в ЖЭТФ **88**(3), 203 (2008).
16. M. G. Kostenko, A. A. Valeeva, and A. A. Rempel, Mendeleev Commun. **22**, 245 (2012).
17. М. Г. Костенко, А. А. Ремпель, ЖЭТФ **142**(6), 1142 (2012).
18. *International Tables for X-ray Crystallography*, v. 4 (ed. by J. A. Ibers and W. C. Hamilton), Kynoch Press, Birmingham, 1973, p. 71.
19. C. Leung, M. Weinert, P. B. Allen, and R. M. Wentzcovitch, Phys. Rev. B **54**(11), 7857 (1996).
20. J. Graciani, A. Marquez, and J. F. Sang, Phys. Rev. B **72**, 054117 (2005).
21. D. A. Andersson, P. A. Korzhavyi, and B. Johansson, Phys. Rev. B **71**, 144101-1 (2005).
22. М. Г. Костенко, А. В. Лукоянов, В. П. Жуков, А. А. Ремпель, Письма в ЖЭТФ **95**(12), 728 (2012).
23. М. Г. Костенко, А. В. Лукоянов, В. П. Жуков, А. А. Ремпель, Письма в ЖЭТФ **96**(8), 557 (2012).
24. М. А. Коротин, А. В. Ефремов, Э. З. Курмаев, А. Мувес, Письма в ЖЭТФ **95**(12), 722 (2012).
25. S. Bartkowski, M. Neumann, E. Z. Kurmaev et al., Phys. Rev. B **56**, 10656 (1997).
26. A. I. Gusev, J. Solid State Chem. **199**, 181 (2013).