Эффект высокого давления на период базисной решетки и концентрацию вакансий в монооксиде титана TiO

М. Г. Костенко[+], *А. А. Валеева*[+*], *А. А. Ремпель*[+1)]

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

[*]*Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, 620002 Екатеринбург, Россия*

Поступила в редакцию 4 августа 2017 г.

Анализ результатов эксперимента по термобарическому отжигу монооксида титана с кубической структурой типа $B1$ при температуре 2273 K показал, что увеличение исходного периода решетки от 417.6 до 418.0 пм после обработки под давлением 3 ГПа и до 418.5 пм под давлением 6 ГПа связано с заполнением атомами вакантных позиций кристаллической структуры. По результатам квантовых расчетов из первых принципов следует вывод, что равновесный период решетки должен монотонно возрастать на 2 % при понижении концентрации вакансий от 16.7 до 0 %. После выдержки образцов при нормальных условиях период решетки не превышает 421.0 пм, а концентрация вакансий не опускается ниже 11 % вследствие неустойчивости структуры при меньшей концентрации вакансий.

DOI: 10.7868/S0370274X17180023

Высокие давления в настоящее время широко используют с целью модификации структуры и свойств соединений для дизайна материалов с заданными характеристиками. Помимо возможных фазовых переходов, одним из следствий приложения давления к твердому телу является повышение его плотности при уменьшении объема. В наиболее простом случае, когда кристаллическая структура материала относится к кубической сингонии, сжатие происходит за счет уменьшения единственного параметра – периода кубической решетки. С другой стороны, множество соединений кубической сингонии содержат структурные вакансии – узлы кристаллической решетки, незанятые атомами [1], поэтому уплотнение материала может происходить не по причине уменьшения периода кристаллической решетки (см., например, [2]), а посредством понижения концентрации вакансий. В настоящей работе экспериментально и теоретически исследованы соотношения между этими двумя конкурирующими процессами на примере монооксида титана – соединения с аномально высокой концентрацией структурных вакансий.

Образцы монооксида титана с базисной кристаллической структурой типа $B1$ были синтезированы твердофазным спеканием порошков металлического титана Ti и диоксида титана TiO_2 в вакууме 10^{-3} Па при температуре 1770 K. Для предотвращения возможного упорядочения вакансий и образования сверхструктур [3–7] синтезированные образцы отжигали при температуре 1330 K в течение 3 ч, а после закаляли со скоростью ≈ 200 K/c. На рентгенограмме закаленных образцов присутствовали только рефлексы от базисной кристаллической структуры, что говорит о неупорядоченном расположении вакансий по узлам подрешеток.

Последующие измерения химического состава и плотности показали, что соединение имеет состав $TiO_{0.98}$, причем подрешетка титана содержит 13.5 %, а подрешетка кислорода – 14.2 % вакансий. Период решетки, определенный по данным рентгеновской дифракции, составил 417.6 пм. Подробно метод синтеза монооксида титана описан в работах [3, 4]. В дальнейшем образцы были подвергнуты термообработке при температуре 2273 K и давлениях 3 и 6 ГПа в течение 60 мин.

Эксперименты по "выдавливанию" структурных вакансий из монооксида титана были проведены на модифицированной установке высокого давления. Порошок монооксида титана помещали в цилиндрическую капсулу из нитрида бора BN, затем графита. Капсулу обкладывали пирофиллитом $Al_2(OH)_2(Si_2O_5)_2$, служащим средой для передачи давления в эксперименте. Сначала в течение 60 с увеличивали давление до 3 или 6 ГПа, затем повышали температуру до 2273 K в течение 60 с. Давление и температуру выдерживают постоянными в течение 60 мин, далее после выдержки быстро снижают температуру в ячейке до температуры окружающей среды со скоростью 200 K/c при приблизительно постоянном давлении, а затем в течение нескольких се-

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

кунд давление опускают. Эксперименты были повторены при тех же самых условиях, воспроизводимость результатов соблюдалась. Подробно метод термобарической обработки монооксида титана описан в [8].

Обработанные образцы сохранили исходный тип базисной кристаллической структуры $B1$, но при этом период решетки увеличился с 417.6 до 418.0 пм для образцов, подвергнутых давлению 3 ГПа и до 418.5 пм для образцов, подвергнутых давлению 6 ГПа. Последующее рентгенографическое исследование не обнаружило упорядочения вакансий термобарически обработанных образцов.

На графике (рис. 1) отмечены значения периода решетки монооксида титана в зависимости от давления по данным эксперимента, выполненного в данной работе, а также экспериментов [8–12]. Результаты работ [9, 11, 12] можно удовлетворительно описать одной линейной зависимостью, в то время как значения периода решетки, полученные нами, а также значения из [9] оказались существенно ниже этой линейной зависимости.

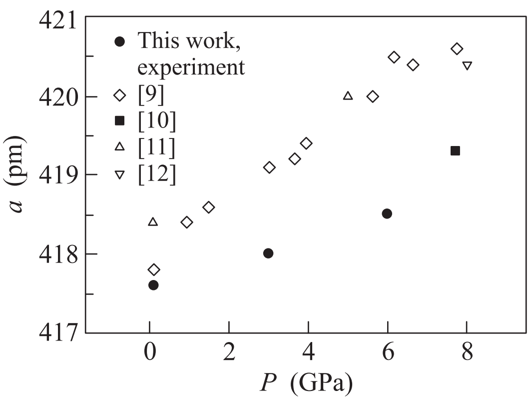

Рис. 1. Период решетки монооксида титана в зависимости от использованного в экспериментах давления. Во всех случаях состав соединения близок к стехиометрическому

Расхождение нельзя объяснить такими параметрами как температура и время отжига, а также отклонением составов образцов от стехиометрического. Действительно, температура отжига оказывает влияние на период решетки. В частности, *in situ* исследование [9] показало, что при низких температурах, недостаточных для релаксации структуры, наблюдается сжатие, а не расширение элементарной ячейки. С другой стороны, все данные, приведенные на рис. 1, получены при температурах, достаточных для структурной релаксации. Кроме того, в настоящей работе использованы более высокие температуры, чем в работах [9, 11, 12], но этого оказалось недостаточно, чтобы повысить период решетки до требуемой области значений. Время отжига во всех случаях также достаточно для завершения структурной релаксации, и его увеличение не приводит к заметным изменениям периода решетки. Влияние состава на период решетки обработанных под высоким давлением образцов исследовано в [9], и согласно представленным данным, отклонение на 0.02 от стехиометрического состава $TiO_{1.0}$ не должно вызывать заметного отклонения в периоде решетки. Изменения в химическом составе до и после эксперимента также не зафиксировано ни в одной из работ [9–12], включая настоящую.

Несмотря на упомянутые выше разногласия, результаты данной работы, а также [9–12] однозначно говорят об увеличении периода решетки после отжига при высоких давлениях. Причина этого явления заключается в том, что уменьшение плотности вещества из-за увеличения его периода решетки с лихвой компенсируется увеличением плотности за счет заполнения имеющихся вакантных позиций атомами. Таким образом, равновесным оказывается состояние с меньшей концентрацией вакансий и с увеличенным периодом решетки.

Для количественной оценки взаимосвязи между концентрацией вакансий и периодом решетки были проведены первопринципные расчеты энергии основного состояния монооксида титана с различной концентрацией вакансий и релаксацией.

Расчеты выполнены в рамках теории функционала плотности [13] в приближении GGA версии PBE [14] с использованием плоских волн и псевдопотенциалов. Для вычислений задействован код Quantum ESPRESSO [15]. В псевдопотенциал титана включены $3s3p4s3d$ состояния, в псевдопотенциал кислорода – $2s2p$ состояния. Вариации в концентрации вакансий моделировали методом сверхъячейки [16]. Оптимальная по размеру сверхъячейка для монооксида титана получена путем двукратных трансляций элементарной ячейки упорядоченной моноклинной фазы [3, 4] вдоль кристаллографических направлений a и b и содержит 96 узлов базисной кристаллической структуры $B1$ [17, 18]. Были рассмотрены сверхъячейки, в которых вакантными являются 2, 4, 6 и 8 из 48 узлов металлической и неметаллической подрешеток. Вакансии располагались случайным образом. Для каждой из модельных концентраций 0.0417 (2/48), 0.0833 (4/48), 0.125 (6/48) и 0.1667 (8/48) построено по 10 сверхъячеек, данные для которых впоследствии усреднялись.

На рис. 2 представлены результаты расчета в сравнении с экспериментальными данными [9, 11, 12]. Различие между теоретическим и эксперименталь-

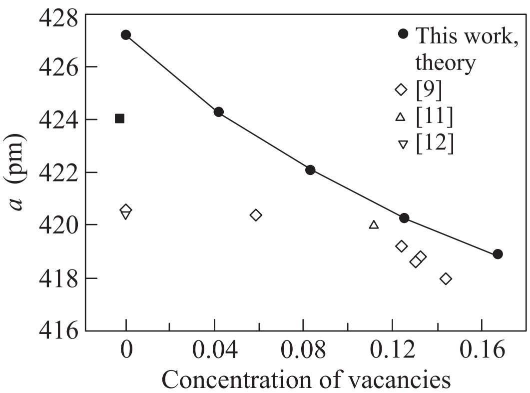

Рис. 2. Период решетки монооксида титана в зависимости от концентрации вакансий. Во всех случаях состав соединения стехиометрический или близкий к стехиометрическому. Среднее квадратическое отклонение для периодов решетки, рассчитанных для 10 сверхъячеек с различным расположением вакансий, не превышает 0.2 пм

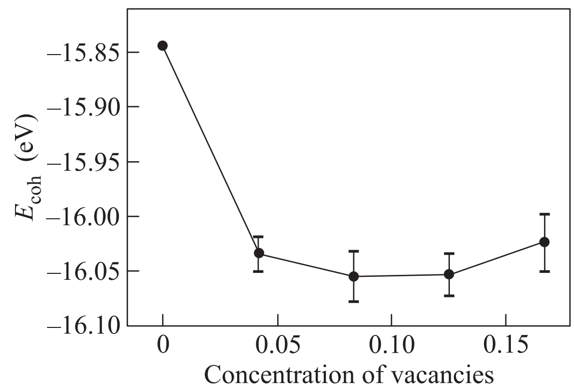

Рис. 3. Рассчитанная энергия когезии монооксида титана в зависимости от концентрации вакансий. Показано среднее квадратическое отклонение для 10 сверхъячеек с различным неупорядоченным расположением вакансий

ным значением периода решетки известно и допустимо [19]. В данном случае обращает на себя внимание тот факт, что это различие начинает аномально расти при понижении концентрации до 11 % и более. При этом если теоретическое значение равновесного периода решетки монотонно возрастает с понижением концентрации вакансий, то значения периода решетки, измеренные в эксперименте, перестают увеличиваться при достижении концентрации 11 %. По-видимому, наиболее правдоподобное объяснение заключается в том, что структура с меньшей концентрацией при нормальных условиях неустойчива, и даже несмотря на низкие температуры, релаксирует до концентрации вакансий не менее 11 %. В итоге период решетки, измеренный спустя некоторое время после отжига при высоких давлениях, не превысит 421 пм (рис. 2). В пользу данного предположения свидетельствуют результаты расчета энергии дефектной структуры при различных концентрациях вакансий (рис. 3): равновесная концентрация для неупорядоченной структуры лежит как раз в районе 11 %.

Различие в концентрациях вакансий после релаксации структуры (около 11 %), и концентрации, получаемой при синтезе неупорядоченной кубической фазы (около 14 %), вероятно, обусловлено локальным атомно-вакансионным упорядочением. Известно, что после отжига при нормальном давлении в образцах неупорядоченной кубической фазы присутствует ближний порядок [7]. Понижение энергии структуры, вызываемой ближним порядком в неупорядоченной фазе, сопоставимо с понижением, обусловленным дальним порядком в энергетически выгодной упорядоченной фазе Ti_5O_5 (α-TiO) [20]. С другой стороны, в работе [10] обнаружено, что высокое давление подавляет упорядочение вакансий. Если предположить, что это в равной степени касается как дальнего, так и ближнего порядка, то структура образцов до и после эксперимента на локальном уровне должна быть различна. Чтобы восстановить исходную структуру ближнего порядка и соответственно исходный период решетки, требуется повторный отжиг при атмосферном давлении. В противном случае период решетки не превысит 11 %, что соответствует расчетной равновесной концентрации для структуры без ближнего порядка (рис. 3), а также выводу, сделанному при анализе экспериментальных данных [9, 11, 12] (см. рис. 2). Дальний порядок приводит к дальнейшему повышению равновесной концентрации вакансий, в частности упорядочение по типу сверхструктур M_5X_5 (фазы α-TiO и β-TiO) предполагают, что вакантными являются уже 1/6 (16.7 %) вакансий в металлической и неметаллической подрешетках [3–7].

На рис. 4 приведены рассчитанные плотности электронных состояний монооксида титана с различной концентрацией неупорядоченно расположенных вакансий в сравнении с данными рентгеновской эмиссионной спектроскопии [12] для соединения с заявленной нулевой концентрацией и упорядоченной фазы, концентрация вакансий в которой должна составлять 16.67 %. По данным расчета, распределение плотности электронных состояний соединения с нулевой концентрацией и концентрацией 16.7 % различно по форме и ширине энергетических полос, в то время как эксперимент не обнаружил очевидных отличий. С другой стороны, если сравнивать электронную структуру соединения с модельной концен-

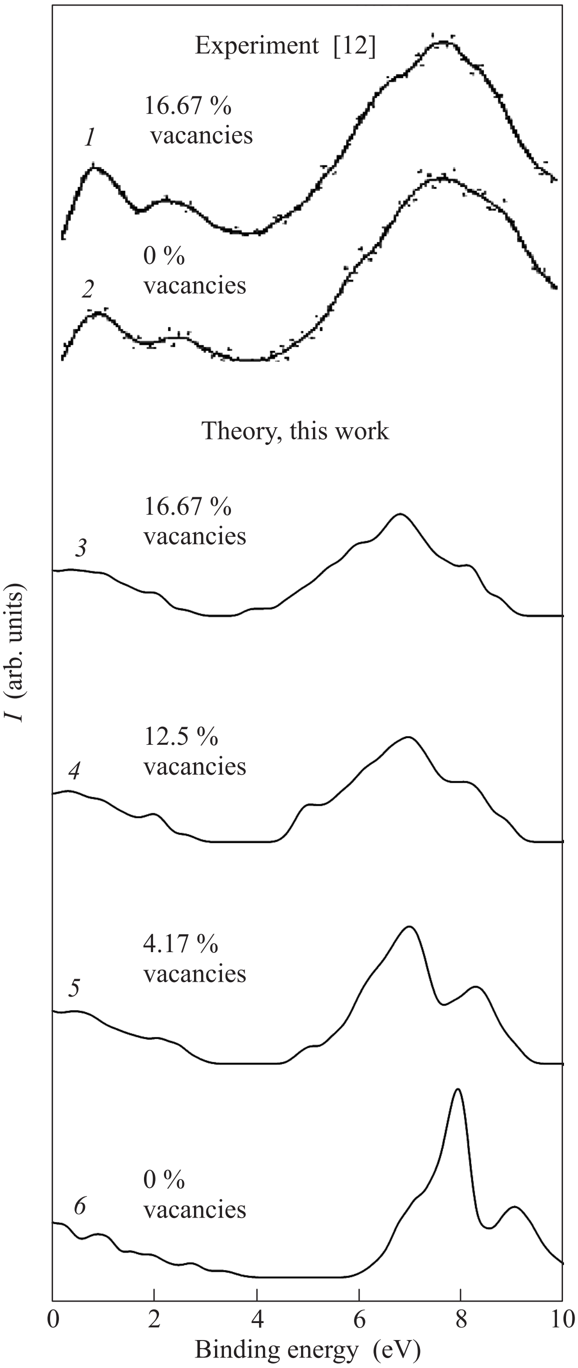

Рис. 4. Экспериментальные данные по рентгеновской эмиссионной спектроскопии [12] для монооксида титана с концентрацией вакансий 16.67 % (*1*) и нулевой концентрацией (*2*) в сравнении с расчетными плотностями электронных состояний для различных концентраций (*3–6*)

трацией 12.5 % (близка к предполагаемой равновесной концентрации 11 %) и концентрацией 16.7 %, то заметных отличий не наблюдается, так же как в эксперименте.

Нестабильность неупорядоченной фазы с концентрацией вакансий менее 11 % при нормальных условиях не позволяет в полной мере использовать фактор вариации концентрации дефектов для направленного регулирования свойств материала. В то же время вывод о связи равновесной концентрации и структурного состояния дефектов, сделанный в данной работе при анализе экспериментальных и расчетных данных, обосновывает необходимость применения высоких давлений для создания структуры, близкой к идеально неупорядоченной, без локальных корреляций, которые всегда присутствуют в образцах неупорядоченной фазы, синтезируемых при атмосферном давлении.

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта РФФИ # 15-03-00453).

1. A. A. Valeeva, A. A. Rempel, W. Sprengel, and H.-E. Schaefer, Phys. Rev. B **75**, 0941071 (2007).
2. M. Güler and E. Güler, Crystals **7**, 164 (2017).
3. А. А. Валеева, А. А. Ремпель, А. И. Гусев, Письма в ЖЭТФ **71**, 675 (2000).
4. А. И. Гусев, А. А. Валеева, Письма в ЖЭТФ **96**, 400 (2012).
5. D. Watanabe, J. R. Castles, A. Jostsons, and A. S. Marlin, Nature **210**, 934 (1966).
6. D. Watanabe, O. Terasaki, A. Jostsons, and J. R. Castles, J. Phys. Soc. Japan **25**, 292 (1968).
7. E. Hilti, Naturwissenschaften **55**, 130 (1968).
8. A. A. Valeeva, A. A. Rempel, and A. Pfitzner, J. Monatshefte für Chemie – Chemical Monthly **146**, 1205 (2015).
9. A. Taylor and N. G. 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.
10. T. Fujimara, V. Iwasaki, T. Kikegawa, Y. Tsuchida, O. Terasaki, and O. Shimomura, High. Press. Res. **1**, 213 (1989).
11. M. D. Banus, Mat. Res. Bull. **3**, 723 (1968).
12. S. Bartkowski, M. Neumann, E. Z. Kurmaev, V. V. Fedorenko, S. N. Shamin, V. M. Cherkashenko, S. N. Nemnonov, A. Winarski, and D. C. Rubie, Phys. Rev. B **56**, 10656 (1997).
13. W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. **140**, A1133 (1965).
14. J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. **77**, 3865 (1996).
15. P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini et al. (Collaboration), J. Phys. Condens. Matter **21**, 395502 (2009).
16. M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan, T. A. Arias, and J. D. Joannopoulos, Rev. Mod. Phys. **64**, 1045 (1992).

17. М. Г. Костенко, А. В. Лукоянов, В. П. Жуков, А. А. Ремпель, Письма в ЖЭТФ **96**, 728 (2012).
18. М. Г. Костенко, А. А. Ремпель, А. В. Лукоянов, ЖЭТФ **143**, 1097 (2013).
19. R. Ahuja, O. Eriksson, J. M. Wills, and B. Johansson, Phys. Rev. B **53**, 3072 (1996).
20. М. Г. Костенко, А. А. Ремпель, С. В. Шарф, А. В. Лукоянов, Письма в ЖЭТФ **97**, 712 (2013).