

## Стабильность бездефектных структур монооксида титана при высоких давлениях<sup>1)</sup>

Н. М. Щелкачев<sup>+2)</sup>, Р. Е. Рыльцев<sup>+\*×</sup>, М. Г. Костенко<sup>+°</sup>, А. А. Ремпель<sup>\*×</sup>

<sup>+</sup>Институт теоретической физики им. Л.Д. Ландау РАН, 142432 Черноголовка, Россия

<sup>\*</sup>Институт металлургии Уральского отделения РАН, 620016 Екатеринбург, Россия

<sup>×</sup>Уральский федеральный университет, 620002 Екатеринбург, Россия

<sup>°</sup>Институт химии твердого тела Уральского отделения РАН, 620990 Екатеринбург, Россия

Поступила в редакцию 23 августа 2018 г.

После переработки 4 сентября 2018 г.

Монооксид титана с базисной кристаллической структурой  $B1$  интересен аномально высокой концентрацией вакансий и разнообразием эффектов атомно-вакансионного упорядочения. Ранее считалось, что приложение относительно невысоких давлений к подобным системам не приводит к перестройке типа кристаллической структуры, а ее уплотнение достигается уменьшением равновесной концентрации дефектов. С помощью генетического алгоритма поиска оптимальных структур и расчетов методом функционала электронной плотности показано, что фазы с производной от  $B1$  структурой должны быть метастабильны в широком диапазоне давлений от 0 до 100 ГПа. Термодинамически равновесны две бездефектные гексагональные модификации: фаза  $\epsilon$ -TiO при  $P < 28$  ГПа и фаза  $\eta$ -TiO при  $P > 28$  ГПа. Данные фазы демонстрируют ярко выраженную псевдощель на уровне Ферми и, как следствие, обладают плохой электропроводностью.

DOI: 10.1134/S0370274X18190104

Применение высоких давлений для модификации структуры и свойств материалов, поиска новых фаз и “невозможных” соединений актуально в связи с развитием экспериментальных и предсказательных методик [1–3]. Одной из фундаментальных проблем является вопрос о поведении дефектов кристаллической структуры при высоких давлениях и их роли в формировании стабильных и метастабильных модификаций. Наибольший интерес представляют некоторые соединения переходных металлов с кислородом, азотом, углеродом и серой (FeO, VC, WC, CuS, FeS, TiC, TiN, VO, UO<sub>2</sub> и др.), в кристаллической структуре которых при нормальных условиях присутствуют структурные вакансии – узлы решетки, не занятые атомами. Концентрация дефектов данного типа может на 14–16 порядков превышать концентрацию термических вакансий и практически не зависит от температуры [4, 5].

Уникальными особенностями обладает нестехиометрический монооксид титана TiO<sub>y</sub> со структурой типа  $B1$ . Соединение эквивалентного состава TiO<sub>1.0</sub> со-

держит по 15% вакансий в металлической и неметаллической подрешетках. Возможность понижения концентрации вакансий в одной из подрешеток при одновременном повышении их концентрации в другой обуславливает сильную нестехиометрию: нижняя граница области гомогенности лежит в пределах от  $y = 0.55$  до  $0.85$ , верхняя – от  $y = 1.22$  до  $1.28$  [5–9]. С учетом двойной дефектности состав соединения может быть выражен формулой Ti<sub>x</sub>O<sub>z</sub>, где  $x$  и  $z$  – доли позиций, занятых атомами, соответственно в металлической и неметаллической подрешетках. В формуле TiO<sub>y</sub>  $y = z/x$ . Помимо нестехиометрии, со структурными вакансиями связаны эффекты атомно-вакансионного упорядочения. Указанные эффекты позволяют синтезировать множество структурных модификаций, но одновременно затрудняют определение их структуры стандартными дифракционными методами. По этой причине нет достоверной информации о точном количестве упорядоченных фаз и метастабильных переходных состояний порядок–порядок и порядок–беспорядок, получаемых в экспериментах по атомно-вакансионному упорядочению. На фазовой диаграмме системы Ti–O [7] вблизи состава TiO<sub>1.0</sub> отмечена неупорядоченная фаза  $\gamma$ -TiO и две упорядоченные фазы: низкотем-

<sup>1)</sup>См. дополнительные материалы к данной статье на сайте нашего журнала [www.jetpletters.ac.ru](http://www.jetpletters.ac.ru).

<sup>2)</sup>e-mail: [nms@itp.ac.ru](mailto:nms@itp.ac.ru)

пературная  $\alpha$ -TiO [10, 11] и высокотемпературная  $\beta$ -TiO [12]. Для фазы  $\alpha$ -TiO предложена модель моноклинной сверхструктуры  $M_5X_5$  (пространственная группа  $A2/m$  ( $C2/m$ )). Структура  $\beta$ -TiO точно не идентифицирована. Автор [12] указал на возможные пространственные группы  $Fm\bar{3}m$ ,  $F\bar{4}3m$ ,  $F432$  или  $Fm\bar{3}$ . Альтернативные модели упорядочения предложены в работах [13, 14] (пр. гр.  $Pm\bar{3}m$ ), [15, 16] (пр. гр.  $P1m1$ ) и [17] ( $Pm\bar{3}m$  и  $P422$ ).

В течение четырех десятилетий обсуждались причины высокой дефектности монооксида титана и других бинарных соединений переходных металлов, а также роль вакансий в стабилизации и механизмах упорядочения их кристаллических структур (см., например, работы [18–22] и ссылки в них). Считается, что структуры с аномально высокой концентрацией вакансий являются термодинамически равновесными. В частности, считается, что при нулевом давлении и температуре наименьшей энергией основного состояния обладает моноклинная сверхструктура  $M_5X_5$  (фаза  $\alpha$ -TiO). Путем отжига при высоких давлениях [23–25] удавалось получить фазы с более низкой концентрацией дефектов. В работах [23, 24] сообщалось о синтезе фазы со структурой  $B1$ , полностью свободной от вакансий. С другой стороны, по данным [25] бездефектное состояние неустойчиво, а равновесная концентрация вакансий после выдержки при нормальных условиях не опускается ниже 11 ат.%. Неожиданностью стали результаты эксперимента [26], в котором без применения высоких давлений получена новая фаза  $\epsilon$ -TiO с бездефектной гексагональной структурой типа  $\epsilon$ -TaN [27]. Ранее [27, 28] сообщалась о другой бездефектной фазе, обозначенной H-TiO, однако она изначально рассматривалась как метастабильная и не обсуждалась в последующих работах.

Значительную помощь в поиске новых полиморфных модификаций при нормальных и высоких давлениях могут оказать современные методы предсказания кристаллических структур. Эффективным инструментом является программный код USPEX, в котором используются эволюционный алгоритм и набор физически обусловленных вариационных операторов [29–31]. В настоящее время актуально практическое применение уникальных свойств монооксида титана [32–34]. Кроме того, данное соединение фундаментально значимо как удобный модельный объект для изучения структурных фазовых переходов [16, 21, 35] и поведения точечных дефектов при высоких давлениях [23–25]. Исходя из этих фактов, мы применили методику [29–31] для поиска новых полиморфных модификаций соединения

TiO и определения места дефектных и бездефектных структурных состояний в равновесной последовательности его фазовых переходов.

Первопринципные расчеты энергии исследуемых структур проводились с использованием кода PWscf пакета Quantum ESPRESSO [36] с обменно-корреляционным функционалом в обобщенном градиентном приближении (GGA) версии PBE [37]. Для расчетов использовались псевдопотенциалы типа PAW. Релаксация ячейки и интегрирование по зоне Бриллюэна осуществлялись по однородной сетке  $k$ -точек (например, в случае кубической ячейки с 8 атомами использовались сетки  $16 \times 16 \times 16$  и  $24 \times 24 \times 24$  соответственно). Обрезка для плоских волн была выбрана равной 100 Ry, что обеспечивало сходимость лучше  $10^{-8}$  Ry. Для каждого соединения параметры решетки и координаты атомов уточнялись релаксацией системы при постоянном давлении. Релаксация заканчивалась, когда значение межатомных сил становилось ниже  $3 \text{ мЭВ}/\text{\AA}$ . С помощью эволюционного алгоритма, реализованного в программе USPEX, осуществлен поиск энергетически выгодных кристаллических структур. Исследовалась стабильность найденных фаз при высоких давлениях в диапазоне от 0 до 100 ГПа. Релаксация структуры при высоких давлениях проведена с учетом компенсации внешних сил, действующих на атомы.

Список лучших по энергии структур для нулевого давления и температуры приведен в табл. 1. Фазы, содержащие структурные вакансии, а также модификация с бездефектной структурой  $B1$  оказались метастабильными. Равновесной является недавно обнаруженная [26] гексагональная фаза  $\epsilon$ -TiO с бездефектной структурой типа  $\epsilon$ -TaN (пр. гр.  $P\bar{6}2m$ ). Фаза  $\alpha$ -TiO, содержащая 16.7 ат.% вакансий, упорядоченных по типу моноклинной сверхструктуры  $M_5X_5$  [10, 11], имеет более высокую энергию и занимает вторую позицию в списке. Замыкает список гексагональная фаза H-TiO ( $P\bar{6}2m$ ) [28]. Рассмотренный диапазон энергий, от одной экспериментально подтвержденной фазы [26] до другой [28], включает 27 конкурирующих структур, из которых только 11 (40%) являются производными от структуры  $B1$  и содержат от 9.1 до 16.7% структурных вакансий. Параметры примитивных ячеек, найденные кодом USPEX, а также координаты атомов в них см. в дополнительных материалах. Рассчитанные периоды решеток фаз  $\epsilon$ -TiO,  $\alpha$ -TiO и H-TiO в пересчете на элементарные ячейки, использованные соответственно в работах [26], [10, 11] и [28], составляют:  $a = 498.2$  пм,  $c = 285.5$  пм ( $\epsilon$ -TiO),  $a = 579.6$  пм,

Таблица 1. Список альтернативных полиморфных модификаций монооксида титана при нулевом давлении и температуре

# в порядке возрастания полной энергии	Кол-во формульных единиц TiO в примитивной ячейке	Пространственная группа	Наличие и конц-я вакансий ат. %	# в порядке возрастания полной энергии	Кол-во формульных единиц TiO в примитивной ячейке	Пространственная группа	Наличие и кол-во вакансий ат. %
1	3	$P\bar{6}2m$	–	15	6	$Pma2$	–
2	5	$C2/m$ ( $A2/m$ )	16.7	16	3	$Pmm2$	–
3	10	$Pmmn$	16.7	17	3	$Pmmm$	–
4	8	$P1$	–	18	10	$P\bar{1}$	9.1
5	4	$Immm$	–	19	9	$C2/m$ ( $A2/m$ )	10.0
6	9	$Pm$	–	20	4	$Pnma$	–
7	10	$Amm2$ ( $C2mm$ )	–	21	10	$Pm$	16.7
8	4	$C2/m$ ( $A2/m$ )	–	22	9	$Pm$	–
9	8	$Cmcm$	11.1	23	7	$P1$	–
10	10	$C2/m$ ( $A2/m$ )	9.1	24	7	$Amm2$ ( $C2mm$ )	12.5
11	6	$P\bar{1}$	14.3	25	7	$Cm$ ( $Am$ )	12.5
12	4	$C2/m$ ( $A2/m$ )	–	26	7	$P1$	12.5
13	4	$C2/m$ ( $A2/m$ )	–	27	1	$P\bar{6}m2$	–
14	8	$P1$	–				

$b = 925.5$  пм,  $c = 413.8$  пм,  $\gamma = 107.4^\circ$  ( $\alpha$ -TiO) и  $a = 282.4$  пм,  $c = 283.4$  пм (H-TiO). По данным экспериментов:  $a = 499.4$  пм,  $c = 287.7$  пм ( $\varepsilon$ -TiO [26]),  $a = 585.5$  пм,  $b = 934.0$  пм,  $c = 414.2$  пм,  $\gamma = 107.5^\circ$  ( $\alpha$ -TiO [10, 11]) и  $a = 303.1$  пм,  $c = 323.8$  пм (H-TiO [28]).

Симметрия дефектных и бездефектных структур разнообразна и представлена триклинной, моноклинной, орторомбической и гексагональной сингониями. Несмотря на относительно большую долю структур, содержащих вакансии, среди предсказанных моделей атомно-вакансионного упорядочения нет ни одной, которая бы соответствовала предполагаемым [12–17] пространственным группам симметрии высокотемпературной фазы  $\beta$ -TiO. По всей видимости, в конкурирующих дефектных структурах при высоких температурах имеют место эффекты частичного разупорядочения, что приводит к необходимости учета вероятностного характера заполнения подрешеток и конфигурационной составляющей энтропии в соответствии с концепцией, изложенной в [16].

На локальном уровне бездефектные структуры характеризуются разнообразием атомных группировок. Набор возможных вариантов ближнего окружения в дефектных структурах задается энергетически выгодными корреляциями между вакансиями. На рисунке 1 показаны три наиболее часто встречающиеся локальные конфигурации. Они присутствуют в  $\alpha$ -фазе и в той или иной степени наследуются менее выгодными сверхструктурами, обуславливая прочность ковалентных связей металл–металл через вакантный узел неметаллической подрешетки. Согласно анализу [38, 39], повышение вероятности специфических локальных группировок [40] в неупорядоченных структурах также приводит к более низким значениям энергии. Сам по себе факт генерирования эволюционным алгоритмом разнообразных фаз, обладающих высокой концентрацией вакансий при  $T = 0$  К (в том числе, генерирование экспериментально обнаруженной  $\alpha$ -фазы), говорит о том, что механизм образования нестехиометрических соединений в системе TiO обусловлен энергетикой взаимодействия компонентов и не связан, например, с

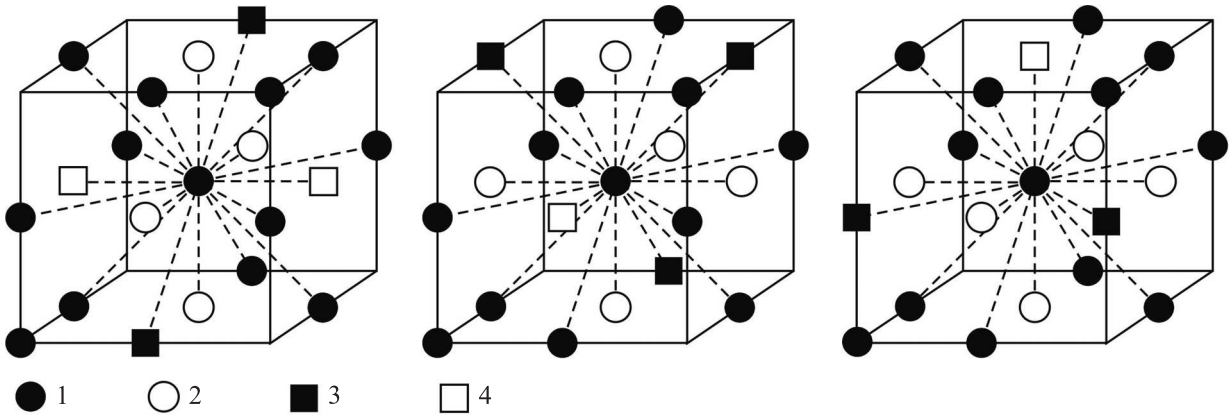


Рис. 1. Наиболее вероятные локальные группировки вакансий относительно атома металлической подрешетки  $B1$  структуры: 1 – атом металла; 2 – атом неметалла; 3 – вакансии в металлической подрешетке; 4 – вакансии в неметаллической подрешетке. Расположение вакансий относительно узла неметаллической подрешетки идентично при замене узлов металлической и неметаллической подрешеток. Показаны границы элементарной ячейки структуры  $B1$

энтропийными эффектами, проявляющимися только при высоких температурах.

Все рассмотренные модификации соединения  $TiO$  являются металлами. В распределении плотности электронных состояний у большинства модификаций присутствует псевдощель на уровне Ферми (см. рис. 2), при этом ее параметры не коррелируют с наличием дефектов, их количеством, или полной энергией фазы. Наименьшей плотностью состояний обладает фаза  $H-TiO$  (структура на рис. 2c). Следует отметить, что плотность состояний в структуре на рис. 2c на уровне Ферми, несмотря на глубокий провал, все же не равна нулю, так что структура рис. 2c является “плохим” металлом, как и остальные фазы. Расчеты при давлениях до 100 ГПа, выполненные для фаз  $\epsilon-TiO$ ,  $\alpha-TiO$  и  $H-TiO$ , показывают слабое изменение поведения DOS вблизи  $E_F$ .

По данным наших расчетов, фаза  $\epsilon-TiO$  с бездефектной структурой типа  $\epsilon-TaN$  остается равновесной вплоть до 28 ГПа, а при дальнейшем повышении давления уступает место фазе  $H-TiO$  с наиболее плотной структурой. Ни одна из фаз с дефектной структурой не имеет собственной области стабильности. Бездефектная структура  $B1$ , получаемая в экспериментах [23, 24], также остается метастабильной во всем рассмотренном диапазоне давлений от 0 до 100 ГПа (рис. 3). Отметим, что обе равновесные фазы,  $\epsilon-TiO$  и  $H-TiO$ , были синтезированы путем химических реакций в расплавах при нормальном давлении [26, 28] и не были обнаружены ни в одном из экспериментов по “задавливанию” вакансий в  $B1$  производных структурах.

Таким образом, в области низких давлений энергетически выгодна гексагональная фаза  $\epsilon-TiO$  с без-

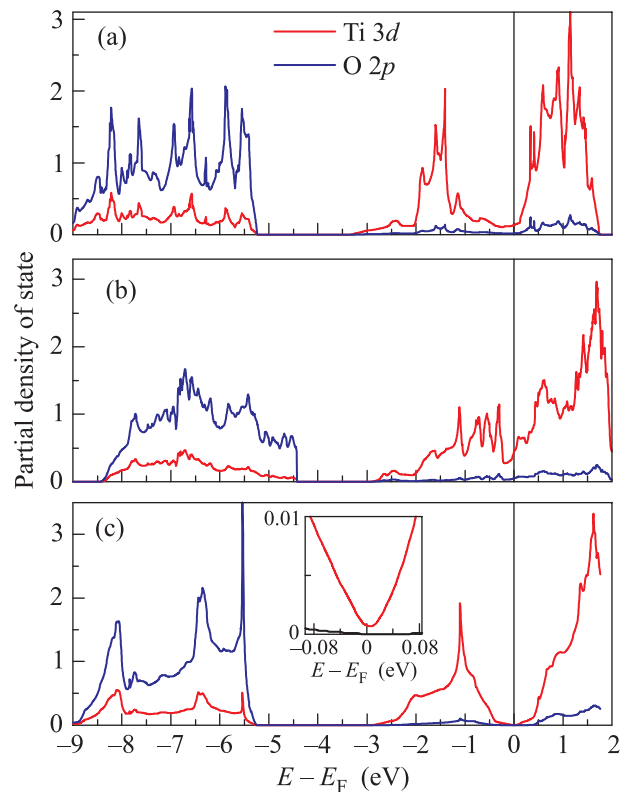


Рис. 2. (Цветной онлайн) Распределение плотности электронных состояний по энергии, рассчитанные для бездефектной модификации со структурой  $\epsilon-TiO$  (a), фазы  $\alpha-TiO$  (b) и  $H-TiO$  (c)

дефектной структурой типа  $\epsilon-TaN$ . Другая бездефектная гексагональная фаза  $H-TiO$  становится равновесной при высоких давлениях. Фаза  $\alpha-TiO$ , содержащая структурные вакансии, не отвечает основному состоянию соединения. Оставшиеся 24 конкурирующие модификации, а также бездефектная фаза

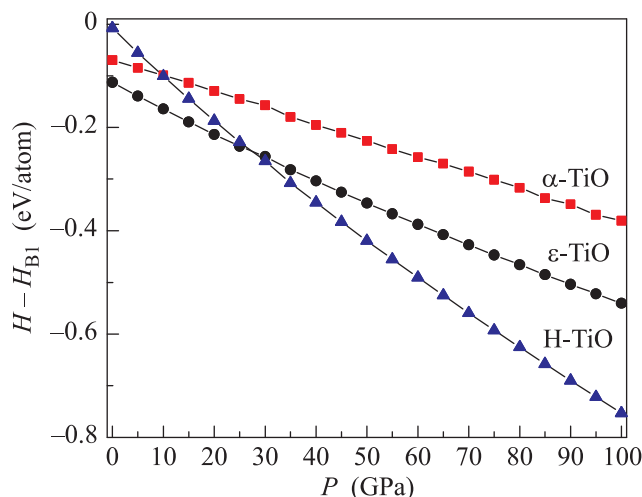


Рис. 3. (Цветной онлайн) Энтальпии фаз монооксида титана по сравнению с энтальпией бездефектной структуры  $B1$  в зависимости от давления

с  $B1$  структурой, метастабильны, что, тем не менее, не исключает возможности их экспериментального синтеза. Учитывая высокую предсказательную значимость методики [29–31], отметим, что на данный момент экспериментально подтверждено существование только 3 (11%) из рассмотренных полиморфных модификаций. Мы ожидаем, что, как и в  $\text{TiO}$ , такие фазы тоже могут иметь место в близких по свойствам системах с аномальной концентрацией вакансий ( $\text{VO}$ ,  $\text{VC}$ ,  $\text{NbC}$ ,  $\text{TiC}$ ), в которых пока не обнаружено аналогичных бездефектных фаз. Детальное изучение этого вопроса открывает перспективу для дальнейших исследований. Вывод о стабильности фазы  $\text{H-TiO}$  при высоких давлениях и ее плохой электронной проводимости является основным предсказательным результатом работы, допускающим экспериментальную проверку.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (грант РНФ # 18-12-00438) с использованием оборудования центра коллективного пользования “Комплекс моделирования и обработки данных исследовательских установок мегакласса” НИЦ “Курчатовский институт”, <http://ckp.nrcki.ru/> и Межведомственного суперкомпьютерного центра РАН.

1. A. R. Oganov and S. Ono, *Nature* **430**, 445 (2004).
2. Y. Ma, M. Eremets, A. R. Oganov, Y. Xie, I. Trojan, S. Medvedev, A. O. Lyakhov, M. Valle, and V. Prakapenka, *Nature* **458**, 182 (2009).
3. W. Zhang, A. R. Oganov, A. F. Goncharov, Q. Zhu, Salah Eddine Bouffelfel, A. O. Lyakhov, E. Stavrou,

- M. Somayazulu, V. B. Prakapenka, and Z. Konopková, *Science* **342**, 1502 (2013).
4. A. I. Gusev, A. A. Rempel, and A. J. Magerl, *Disorder and Order in Strongly Nonstoichiometric Compounds. Transition Metal Carbides, Nitrides and Oxides*, Springer, Berlin, Heidelberg, N.Y., Barcelona, Hong Kong, London, Milan, Paris, Singapore, Tokyo (2001), 607 p.
5. А. И. Гусев, *Нестехиометрия, беспорядок, ближний и дальний порядок в твердом теле*, Физматлит, М. (2007), 856 с.
6. M. D. Banus, M. D. Reed, and A. J. Strauss, *Phys. Rev. B* **5**, 2775 (1972).
7. J. L. Murray and H. A. Wriedt, *Bull. Alloy Phase Diagr.* **8**, 148 (1987).
8. A. A. Valeeva, A. A. Rempel, W. Sprengel, and H.-E. Shafer, *Phys. Rev. B* **75**, 094107 (2007).
9. H. Okamoto, *J. Phase Equil. Diffus.* **32**, 473 (2011).
10. D. Watanabe, J. R. Castles, A. Jostsons, and A. S. Marlin, *Nature* **210**, 934 (1966).
11. D. Watanabe, J. R. Castles, A. Jostsons, and A. S. Marlin, *Acta Cryst.* **23**, 307 (1967).
12. E. Hilti, *Naturwissenschaften* **55**, 130 (1968).
13. А. И. Гусев, А. А. Валеева, *Письма в ЖЭТФ* **96**, 400 (2012).
14. A. I. Gusev, *J. Sol. State Chem.* **199**, 181 (2013).
15. М. Г. Костенко, А. А. Ремпель, *Письма в ЖЭТФ* **106**, 151 (2017).
16. M. G. Kostenko and A. A. Rempel, *J. Sol. State Chem.* **253**, 139 (2017).
17. А. И. Гусев, *ЖЭТФ* **147**, 984 (2015).
18. J. B. Goodenough, *Phys. Rev. B* **5**, 2764 (1972).
19. L. M. Huisman, A. E. Carlsson, C. D. Gelatt, Jr, and H. Ehrenreich, *Phys. Rev. B* **22**, 991 (1980).
20. D. A. Andersson, P. A. Korzhavyj, and B. Johansson, *Phys. Rev. B* **71**, 144101 (2005).
21. J. Graciani, A. Márques, and J. Fdez. Sanz, *Phys. Rev. B* **72**, 054117 (2005).
22. M. G. Kostenko, A. V. Lukoyanov, V. P. Zhukov, and A. A. Rempel, *J. Sol. State Chem.* **204**, 146 (2013).
23. 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.
24. S. Bartkowski, M. Neumann, E. Z. Kurmaev, V. V. Fedorenko, S. N. Shamin, V. M. Cherkashenko, S. N. Nemnonov, A. Winiarski, and D. C. Rubie, *Phys. Rev. B* **56**, 10656 (1997).
25. М. Г. Костенко, А. А. Валеева, А. А. Ремпель, *Письма в ЖЭТФ* **106**, 329 (2017).
26. S. Amano, D. Bogdanovski, H. Yamane, M. Terauchi, and R. Dronskowski, *Angew. Chem. Int. Ed.* **55**, 1652 (2016).

27. A. N. Christensen and B. Lebeck, *Acta Cryst. B* **34**, 261 (1978).
28. S. Möhr and Hk. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allgem. Chemie* **620**, 1175 (1994).
29. A. R. Oganov and C. W. Glass, *J. Chem. Phys.* **124**, 244704 (2006).
30. A. O. Lyakhov, A. R. Oganov, H. T. Stokes, and Q. Zhu, *Comp. Phys. Comm.* **184**, 1172 (2013).
31. A. R. Oganov, A. O. Lyakhov, and M. Valle, *Acc. Chem. Res.* **44**, 227 (2011).
32. W.-Ch. Peng, Y.-Ch. Chen, J.-L. He, S.-L. Ou, R.-H. Horng, and D.-S. Wu, *Sci. Rep.* **8**, 9255 (2018).
33. C. Ou, J. Hou, T. R. Wei, B. Jiang, S. Jiao, J. F. Li, and H. Zhu, *NPG Asia Mat.* **7**, e182 (2015).
34. G. Zhou, Sh. Duan, P. Li et al. (Collaboration), *Adv. Electr. Mater.* **4**, 1700567 (2018).
35. A. A. Rempel, W. van Renterghem, A. A. Valeeva, M. Verwerft, and S. van den Berghe, *Sci. Rep.* **7**, 10769 (2017).
36. P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini et al. (Collaboration), *J. Phys.: Condens. Matter* **21**, 395502 (2009).
37. J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
38. М. Г. Костенко, А. А. Ремпель, С. В. Шарф, А. В. Лукоянов, *Письма в ЖЭТФ* **97**, 712 (2013).
39. М. Г. Костенко, А. А. Ремпель, С. В. Шарф, А. В. Лукоянов, *Письма в ЖЭТФ* **102**, 94 (2015).
40. М. Г. Костенко, А. А. Ремпель, *ЖЭТФ* **142**, 1142 (2012).