

На правах рукописи

Костенко Максим Геннадьевич

**Влияние нестехиометрии, ближнего и дальнего порядка на
электронную структуру и стабильность
монооксида титана**

02.00.21 – Химия твердого тела

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Екатеринбург – 2015

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте химии твердого тела Уральского отделения РАН

Научный руководитель: **Ремпель Андрей Андреевич**,
член-корреспондент РАН,
доктор физико-математических наук,
профессор

Официальные оппоненты: **Русина Галина Геннадьевна**,
доктор физико-математических наук,
Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки Институт физики
прочности и материаловедения Сибирского
отделения Российской академии наук,
старший научный сотрудник лаборатории
физики поверхностных явлений

Коротин Дмитрий Михайлович,
кандидат физико-математических наук,
Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки Институт физики
металлов имени М. Н. Михеева Уральского
отделения Российской академии наук,
старший научный сотрудник лаборатории
оптики металлов

Ведущая организация: **Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки Физико-технический
институт Уральского отделения
Российской академии наук**

Защита состоится «19» июня 2015 г. в 12 часов на заседании диссертационного совета Д 004.004.01 на базе ФГБУН Института химии твердого тела УрО РАН по адресу : 620990, г. Екатеринбург, ул. Первомайская, 91 (актовый зал).

С диссертацией можно ознакомиться в ФГБУН Центральной научной библиотеке Уральского отделения РАН и на сайте ИХТТ УрО РАН http://mail.ihim.uran.ru/netcat_files/579/544/Dissertatsija.pdf.

Автореферат разослан « » 2015 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета

Дьячкова Татьяна Витальевна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. Работа посвящена актуальной фундаментальной проблеме изучения влияния дефектности кристаллической структуры на свойства твердых тел. В диссертации изложены результаты теоретического исследования влияния структурных вакансий, их концентрации, а также ближнего и дальнего порядка в их расположении на электронную структуру и стабильность нестехиометрического монооксида титана TiO_y . Для данного соединения характерна широкая область гомогенности ($0.75 < y < 1.30$), обусловленная высоким и существенно различным содержанием структурных вакансий в металлической и неметаллической подрешетках. В случае стехиометрического состава ($y = 1.00$) около 15 % узлов как подрешетки титана, так и подрешетки кислорода вакантно. При отклонении от стехиометрии доля вакансий в одной из подрешеток увеличивается до 30 %, а в другой – уменьшается почти до нуля. В отличие от подобных соединений с высокой дефектностью, в монооксиде титана вакансии могут находиться как в упорядоченном, так и в неупорядоченном состояниях. Типы упорядочения разнообразны. Для нестехиометрических составов известны орторомбические упорядоченные фазы Ti_2O_3 (орт.) и Ti_3O_2 (орт.), а также тетрагональная фаза Ti_4O_5 (тетр.). Для стехиометрического состава – две упорядоченные фазы: моноклинная Ti_5O_5 (мон.) и кубическая Ti_5O_5 (куб.). Все модификации соединения имеют базисную кристаллическую структуру типа $B1$, но отличаются количеством и способом размещения вакансий по узлам подрешеток титана и кислорода.

Помимо уникальных структурных характеристик, монооксид титана обладает рядом важных для практики физических свойств. Соединение сочетает металлический тип проводимости с прочностью и твердостью, характерной для ионных и ковалентных кристаллов, а при высоких температурах является лучшим термоэлектриком среди всех известных оксидных материалов. Указанные особенности делают монооксид титана перспективным для современной техники. В практическом отношении высокая дефектность соединения представляет интерес, так как дает возможность регулировать свойства материала путем а) варьирования состава, б) изменения концентрации вакансий, в) изменения расположения вакансий в структуре, формирования дальнего и ближнего порядка.

Степень разработанности темы. До настоящего времени в теоретических работах, посвященных изучению влияния вакансий на электронную структуру и энергетические характеристики монооксида титана, рассматривалась только малая часть из всего разнообразия эффектов, связанных со структурными вакансиями. Удовлетворительно исследована бездефектная модификация TiO , упорядоченная моноклинная фаза Ti_5O_5 (мон.), упорядоченная тетрагональная фаза Ti_4O_5 (тетр.), а также некоторые упорядоченные фазы, которые не реализуются в природе. Существующие данные об электронной структуре неупорядоченной кубической фазы менее

достоверны. Ближний порядок в расположении вакансий ранее никогда не принимался во внимание. Не рассматривалась возможность существования переходных модификаций с дальним порядком и одновременно с дальним и корреляционным ближним порядком.

В работе рассмотрены характерные особенности дефектной структуры, свойственные монооксиду титана. Для их учета предложено моделировать неупорядоченное расположение вакансий методом сверхъядчейки, что позволило при расчетах электронной структуры и полной энергии неупорядоченных и частично упорядоченных модификаций использовать те же методы и подходы, что и при исследовании упорядоченных фаз. В свою очередь это дало возможность сопоставить энергетические характеристики различных модификаций и сделать выводы о влиянии нестехиометрии, ближнего и дальнего порядка на стабильность соединения.

Цель и задачи. В работе поставлена цель изучить влияние нестехиометрии, ближнего и дальнего порядка на электронную структуру и стабильность монооксида титана. Цель предполагала решение следующих задач:

- квантово-химический расчет электронной структуры и полной энергии упорядоченных фаз монооксида титана стехиометрического и нестехиометрических составов;
- квантово-химический расчет электронной структуры и полной энергии неупорядоченной фазы со статистическим (случайным) расположением вакансий;
- разработку модели атомной структуры неупорядоченной кубической фазы с учетом ближнего порядка в расположении вакансий;
- квантово-химический расчет электронной структуры и полной энергии неупорядоченной фазы с учетом ближнего порядка в расположении вакансий;
- квантово-химический расчет электронной структуры и полной энергии частично упорядоченных модификаций монооксида титана с учетом и без учета корреляционного ближнего порядка;
- анализ закономерностей влияния нестехиометрии, ближнего и дальнего порядка на электронную структуру и стабильность монооксида титана, определение роли вакансий в титановой и кислородной подрешетках упорядоченных и неупорядоченных модификаций соединения.

Научная новизна работы заключается в следующем.

1. Проведено комплексное теоретическое исследование влияния вакансий и способа их размещения в базисной кристаллической структуре на электронную структуру и энергетические характеристики одного из представителей класса сильно нестехиометрических соединений. В работе учтены все характерные эффекты, связанные со структурными вакансиями: нестехиометрия, ближний и дальний порядок.
2. Применение метода сверхъядчейки и высокопроизводительных вычислений позволило впервые исследовать неупорядоченные и частично упорядоченные модификации монооксида титана в рамках тех же подходов, что использовались при изучении упорядоченных фаз.

3. Предложены модели ближнего порядка в расположении структурных вакансий для базисной структуры $B1$ сильно нестехиометрических соединений.
4. Предложен новый тип дефектной структуры сильно нестехиометрических соединений, который учитывает и дальний, и корреляционный ближний порядок в расположении структурных вакансий. Проведено моделирование структуры указанного типа на примере частично упорядоченных модификаций моноклинной фазы Ti_5O_5 (мон.) монооксида титана.
5. В расчетах электронной структуры и полной энергии неупорядоченной фазы и частично упорядоченных модификаций упорядоченной моноклинной фазы монооксида титана учтен ближний порядок в расположении структурных вакансий.

Теоретическая и практическая значимость работы. Результаты проведенного анализа влияния дефектности на электронную структуру и стабильность монооксида титана могут быть использованы при решении широкого круга задач: расчете параметров фазовых переходов, построении теоретических равновесных фазовых диаграмм с учетом упорядочения, интерпретации экспериментальных данных по рентгеновской и электронной дифракции на образцах упорядоченных и неупорядоченных фаз, разработки теорий, объясняющих связь дефектности, электронной структуры и наблюдаемых физико-химических свойств соединений. Предложенные в работе подходы будут востребованы при анализе особенностей атомной и электронной структуры множества других соединений с аномально высоким содержанием вакансий, в том числе монооксидов ванадия и ниобия.

В практическом отношении результаты, изложенные в работе, призваны обратить внимание на зависимость электронной структуры и свойств исследованного соединения от количества вакансий в металлической и неметаллической подрешетках, а также от структурного состояния этих подрешеток. Поскольку особенности дефектов можно контролировать путем изменения состава и режимов термообработки, дальнейшие теоретические и экспериментальные исследования, направленные на установление зависимости между дефектностью и свойствами могли бы внести вклад в решение проблемы синтеза материала с заданными характеристиками.

Методология и методы исследования. В работе применены следующие методы и подходы.

- теория функционала плотности в сочетании с методом псевдопотенциала в базисе плоских волн – для исследования электронной структуры и расчета полной энергии монооксида титана.

- метод сверхъядейки – для моделирования неупорядоченных и частично упорядоченных модификаций, учета нестехиометрии, ближнего и дальнего порядка при расчетах электронной структуры.

- компьютерное моделирование атомной структуры – для проверки адекватности предложенных моделей атомной структуры с учетом ближнего

порядка, расчета параметров ближнего порядка и спектров рентгеновского рассеяния методом прямого суммирования по формуле Дебая.

Положения, выносимые на защиту.

1. Кубическая сверхструктура Ti_5O_5 (куб.) энергетически выгодна по сравнению с неупорядоченной структурой, но невыгодна по сравнению с моноклинной сверхструктурой Ti_5O_5 (мон.). Для упорядоченной кубической фазы Ti_5O_5 (куб.), в отличие от всех других фаз монооксида титана, характерно отсутствие $p-d$ щели между валентной зоной и зоной проводимости.
2. Из сверхструктур нестехиометрического состава энергетически выгодными являются тетрагональная сверхструктура Ti_4O_5 (тетр.) и орторомбическая сверхструктура Ti_3O_2 (орт.). Упорядочение по типу орторомбической сверхструктуры Ti_2O_3 (орт.), а также по типам моноклинных сверхструктур Ti_5O_6 (мон.) и Ti_6O_5 (мон.), образованных путем удаления вакансий из подрешеток титана или кислорода сверхструктуры Ti_5O_5 (мон.), невыгодно.
3. Первопринципные расчеты не подтвердили существование перехода металл-полупроводник в неупорядоченной кубической фазе при повышении содержания кислорода. Увеличение количества вакансий в подрешетке кислорода приводит к углублению провала в распределении плотности состояний на уровне Ферми, но сама плотность состояний на уровне Ферми при этом растет. Наличие вакансий в двух подрешетках монооксида титана нестехиометрических составов энергетически выгодно по сравнению с тем вариантом реализации нестехиометрии, при котором вакансии присутствуют только в одной из подрешеток.
4. Предложены структурные модели неупорядоченной кубической фазы монооксида титана, учитывающие ближний порядок в расположении структурных вакансий. Показано, что ближний порядок существенно снижает полную энергию соединения. Понижение энергии при появлении ближнего порядка в неупорядоченной фазе равно понижению, вызванному упорядочением по типу наиболее энергетически выгодной сверхструктуры Ti_5O_5 (мон.) до значения параметра дальнего порядка, равного 0.7.
5. Предложена структурная модель упорядоченной моноклинной фазы Ti_5O_5 (мон.), учитывающая одновременно дальний порядок и корреляционный ближний порядок. Показано, что полная энергия частично упорядоченных модификаций при наличии в структуре корреляционного ближнего порядка ниже энергии аналогичных модификации без корреляционного ближнего порядка при любых промежуточных значениях параметра дальнего порядка.

Степень достоверности и апробация результатов. Достоверность результатов обеспечивается использованием современных методов расчета электронной структуры и физической обоснованностью сделанных приближений и допущений, отсутствием противоречий известным физическим моделям, согласием с литературными экспериментальными и теоретическими

данными. Основные результаты диссертационной работы доложены и обсуждены на 15-м и 17-м международных симпозиумах ODPO-15 (п. Лоо, Ростов-на-Дону, 7–12 сентября 2012 г.) и ODPO-17 (Туапсе, Ростов-на-Дону, 5–10 сентября 2014 г.), на 17-м международном симпозиуме ОМА-17 (Туапсе, Ростов-на-Дону, 10–15 сентября 2014 г.), а также на 19-й и 20-й Всероссийских научных конференциях студентов физиков и молодых ученых «ВНКСФ-19» (28 марта – 4 апреля 2013 г., Архангельск) и «ВНКСФ-20» (27 марта – 3 апреля 2014 г., Ижевск).

Работа выполнена в соответствии с госбюджетной темой лаборатории нестехиометрических соединений Института химии твердого тела УрО РАН № 01.2.01054461 «Синтез, структура, свойства и термодинамика фазовых равновесий наноструктурированных нестехиометрических соединений переходных и тяжелых металлов с углеродом, кислородом и серой» и № 01201364476 «Научные основы создания наноструктурированных и нестехиометрических сульфидов, карбидов и оксидов с новыми полупроводниковыми, каталитическими и механическими свойствами», а также при частичной поддержке грантов РФФИ 10-03-00035а, 14-02-00636, проектов УрО РАН 12-М-23-2001, 13-3-НП-532, 14-31-НП-100 и РЦП П20.

Личный вклад автора. Определение основных направлений исследования, постановка цели и задач выполнены автором совместно с научным руководителем. Все результаты, представленные в диссертационной работе, получены самим автором или при его непосредственном участии. Автор внес основной вклад в обработку, анализ и интерпретацию полученных данных. Обобщение результатов диссертационного исследования, формулировка выводов и защищаемых положений принадлежат лично автору.

Публикации. Материалы диссертации опубликованы в 14 печатных работах, в том числе в 8 статьях в рецензируемых научных журналах, соответствующих перечню ВАК, и 4 тезисах в сборниках трудов конференций.

Структура и объем работы. Диссертация изложена на 138 страницах машинописного текста, включая 37 рисунков и 7 таблиц. Диссертация состоит из введения, 7 глав, основных выводов, заключения и библиографии (143 наименования).

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность проведенных исследований, определены ее новизна, теоретическая и практическая ценность.

В первой главе, являющейся литературным обзором, дано общее представление о нестехиометрии и сильно нестехиометрических соединениях. Рассмотрены фазовые равновесия в системе титан-кислород и подробно изложены известные в настоящее время сведения о кристаллической структуре и физико-химических свойствах нестехиометрического монооксида титана TiO_x . Приведен обзор теоретических и экспериментальных работ, посвященных исследованию влияния структурных вакансий на свойства соединения.

По результатам анализа литературных данных сформулированы цель и задачи работы.

Во второй главе описаны методы исследования. Квантово-химические расчеты электронной структуры и полной энергии всех рассмотренных фаз и модификаций монооксида титана выполнены в рамках теории функционала плотности (DFT) с использованием для учета обменно-корреляционного взаимодействия приближения градиента электронной плотности (GGA) версии Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE). Расчеты являются самосогласованными и проведены с применением псевдопотенциального подхода на основе базиса плоских волн. Кинетическая энергия плоских волн не превышала 612 эВ. В базис состояний титана, помимо валентных $4s3d$ уровней, включены полуустовные $3s3p$ -состояния. Наличие вакансий в соединении может вызывать смещение атомов относительно их позиций в структуре $B1$, поэтому была выполнена релаксация положений атомов. Практически расчеты реализованы с помощью пакета программ Quantum ESPRESSO. Были задействованы следующие коды: PWscf – для расчета энергии основного состояния, одноэлектронных волновых функций и оптимизации положений атомов в ячейках и сверхъячейках, dos.x – для расчета плотностей электронных состояний (DOS), projwfc.x – для расчета парциальных плотностей электронных состояний, pp.x и plotrho.dat – для построения карт электронной плотности.

Для моделирования неупорядоченного состояния вакансий, ближнего порядка, различной степени дальнего порядка, а также нестехиометрии применен метод сверхъячейки, что позволило при расчете электронной структуры неупорядоченных и частично упорядоченных модификаций использовать те же подходы, что и при исследовании фаз с идеальным дальним порядком. Сверхъячейка получена путем двукратных трансляций элементарной ячейки упорядоченной моноклинной фазы Ti_5O_5 (мон.) (рисунок 1) вдоль кристаллографических направлений a и b . Сверхъячейка содержит 96 узлов базисной структуры $B1$. Если состав соединения стехиометрический, 8 узлов титановой и 8 узлов кислородной подрешетки вакантны, что соответствует концентрации вакансий, равной $1/6$. Нестехиометрия учтена варьированием соотношения вакансий в подрешетках титана и кислорода. При моделировании неупорядоченного состояния узлы сверхъячейки, в которых должны размещаться вакансии, выбирались случайным образом. Ближний порядок учитывался введением ограничений на размещение вакансий относительно друг друга в пределах первых трех координационных сфер. В частично упорядоченных структурах часть вакансий занимает позиции подрешетки вакансий сверхструктуры, а другая часть располагается в позициях подрешетки атомов. Соотношение вакансий, оставшихся в подрешетке вакансий сверхструктуры и вакансий, перешедших в подрешетку атомов, определялось в зависимости от значения параметра дальнего порядка. Для каждой структурной модели строилось по 10 сверхъячеек, результаты расчетов для которых затем усреднялись.

Возможность применения метода сверхъячейки вместо менее точного метода когерентного потенциала, наиболее часто используемого для

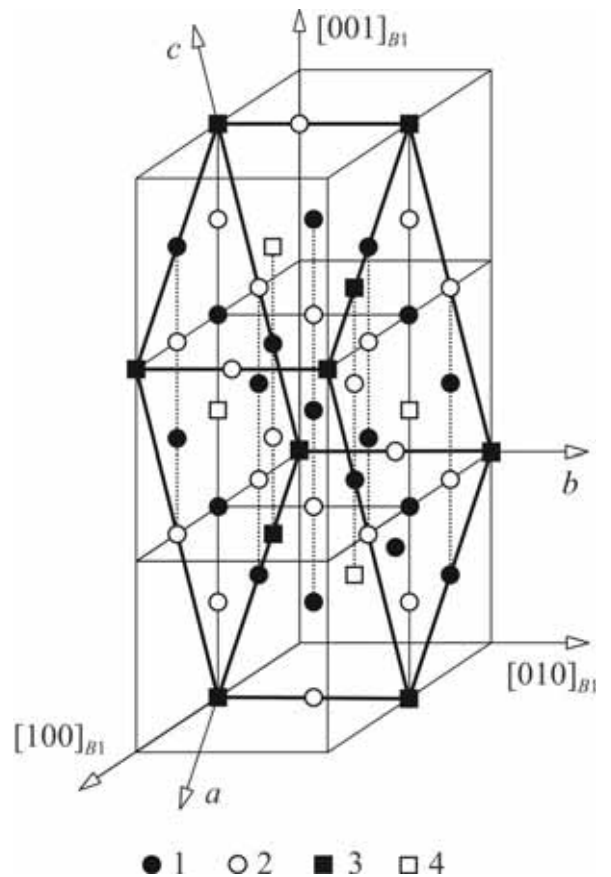
исследования электронной структуры неупорядоченных фаз, обусловлена высокой концентрацией вакансий в соединении, что позволило ограничить размер сверхъядчейки и сделать его доступными для расчета.

Стабильность различных фаз и модификаций монооксида титана оценена путем расчета энтальпии образования ΔH по формуле:

$$\Delta H = k \left(E - N_{\text{Ti}} \cdot E_{\text{Ti}} - \frac{1}{2} N_{\text{O}} \cdot E_{\text{O}_2} \right) / N, \text{ кДж/моль} \quad (1)$$

где k – коэффициент для перевода в кДж/моль, E – полная энергия монооксида титана, приходящаяся на одну ячейку или сверхъядчейку, N_{Ti} , N_{O} – количество атомов титана и кислорода в ячейке (сверхъядчейке), соответственно, E_{Ti} – полная энергия металлического титана, рассчитанная на один атом, E_{O_2} – полная энергия молекулы кислорода, N – количество структурных единиц в ячейке (сверхъядчейке). Чем меньше значение энтальпии образования, тем более выгодной энергетически является исследуемая структура при достаточно низких температурах и давлении. Модификации с более высокими по сравнению с энергетически выгодной структурой значениями энтальпии образования могут быть равновесными только при повышенных температурах и (или) давлениях.

Рис. 1. Элементарная ячейка моноклинной сверхструктуры Ti_5O_5 (мон.): 1 – атомы титана, 2 – атомы кислорода, 3 – вакансии в подрешетке титана, 4 – вакансии в подрешетке кислорода [35, 36]. Указаны направления a , b и c моноклинной сверхструктуры и направления базисной структуры $B1$.



О пригодности предложенных в работе моделей атомной структуры монооксида титана судили по результатам компьютерного моделирования кристаллов с различными модификациями структуры, для которых затем рассчитывались спектры рентгеновской дифракции методом прямого суммирования по формуле Дебая:

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

где I – интенсивность рассеяния, θ – угол дифракции, N_{Ti} , N_{O} – количества атомов титана и кислорода, соответственно, в кристалле, N – общее количество атомов в кристалле, f_i и f_j – атомные факторы рассеяния атомов с номерами i и j (f_{Ti} или f_{O}), R_{ij} – расстояние между атомами i и j , C – постоянная.

Для моделирования дефектной структуры и расчета соответствующих рентгенограмм была написана компьютерная программа, которая строила виртуальный кристалл с базисной структурой $B1$ в форме шара заданного размера. Затем по узлам подрешеток распределялись вакансии согласно предложенным моделям дефектной структуры. Далее выполнялся расчет интенсивности рассеяния по формуле (2) для углов θ от 1 до 35 град. с шагом 0.02 град. По данным расчета строилась зависимость $I(2\theta)$. Существование ближнего и дальнего порядка в структуре кристаллов определялось по наличию сверхструктурных рефлексов и вариаций диффузного фона в рассчитанных спектрах. Если по результатам компьютерного моделирования модель оказывалась пригодной, то далее особенности расположения вакансий воспроизводились в сверхъячейке и выполнялись квантово-механические расчеты электронной структуры и полной энергии. По значениям полной энергии выбиралась наиболее выгодная структура из всех предложенных. Помимо этого, эффекты нестехиометрии, ближнего и дальнего порядка исследовались на диаграммах распределения плотностей электронных состояний (DOS).

Все вычислительные работы проведены на суперкомпьютере «Уран» Института математики и механики УрО РАН.

В третьей главе изложены результаты расчета электронной структуры и полной энергии, выполненные для известных из литературных источников структурных моделей монооксида титана. К ним относятся: модель статистического (без учета ближнего порядка) размещения вакансий в неупорядоченной кубической фазе состава $\text{TiO}_{1.0}$, моноклинная сверхструктура Ti_5O_5 (мон.), кубическая сверхструктура Ti_5O_5 (куб.), тетрагональная сверхструктура Ti_4O_5 (тетр.), а также орторомбические сверхструктуры Ti_3O_2 (орт.) и Ti_2O_3 (орт.). Помимо вышеперечисленных модификаций со структурными вакансиями, рассмотрена фаза без структурных вакансий TiO , которую удавалось получить экспериментально путем отжига при высоких давлениях и температурах.

Распределение плотностей электронных состояний для фаз стехиометрического состава приведено на рисунке 2. Во всех случаях кислородные $2p$ состояния в основном расположены в валентной зоне, их примесь в зоне проводимости незначительна. Титановые $3d$ состояния находятся и в валентной зоне, и в зоне проводимости, причем в валентной зоне сосредоточено около трети, а в зоне проводимости – две трети от их общего числа. В бездефектном TiO валентная зона отделена от зоны проводимости так называемой $p-d$ щелью шириной около 2 эВ. В упорядоченной моноклинной фазе Ti_5O_5 (мон.) щель сужается до 1.2 эВ, а в упорядоченной кубической фазе Ti_5O_5 (куб.) исчезает, так что края валентной зоны и зоны проводимости соприкасаются. Расстояние между зонами в неупорядоченной кубической фазе

несущественно отличается от ширины p - d щели в Ti_5O_5 (мон.), но в области самой щели наблюдается незначительная, но отличная от нуля плотность электронных состояний.

Рис. 2. Плотности электронных состояний, рассчитанные для монооксида титана без вакансий TiO (а), упорядоченной моноклинной фазы Ti_5O_5 (мон.) (b), упорядоченной кубической фазы Ti_5O_5 (куб.) (с) и неупорядоченной кубической фазы стехиометрического состава $\text{TiO}_{1.0}$. Значения плотности для TiO , Ti_5O_5 (мон.) и $\text{TiO}_{1.0}$ нормированы на сверхъячейку (96 узлов структуры $B1$), а для Ti_5O_5 (куб.) – на ее элементарную ячейку (256 узлов структуры $B1$).

Для упорядоченной моноклинной фазы Ti_5O_5 (мон.) характерна псевдощель на уровне Ферми, связанная с возникновением химической связи между атомами титана через вакантный кислородный узел при особом упорядоченном расположении вакансий как в подрешетке титана, так и в подрешетке кислорода. Как следствие, в вакантной кислородной позиции сосредотачивается отрицательный заряд, в то время как для вакансий титановой подрешетки характерна нулевая зарядовая плотность (рисунок 3). Изменение типа упорядочений вакансий с моноклинной сверхструктуры Ti_5O_5 (мон.) на кубическую сверхструктуру Ti_5O_5 (куб.) приводит к уменьшению глубины псевдощели. При разупорядочении псевдощель исчезает, но остается провал в распределении плотности состояний вблизи уровня Ферми.

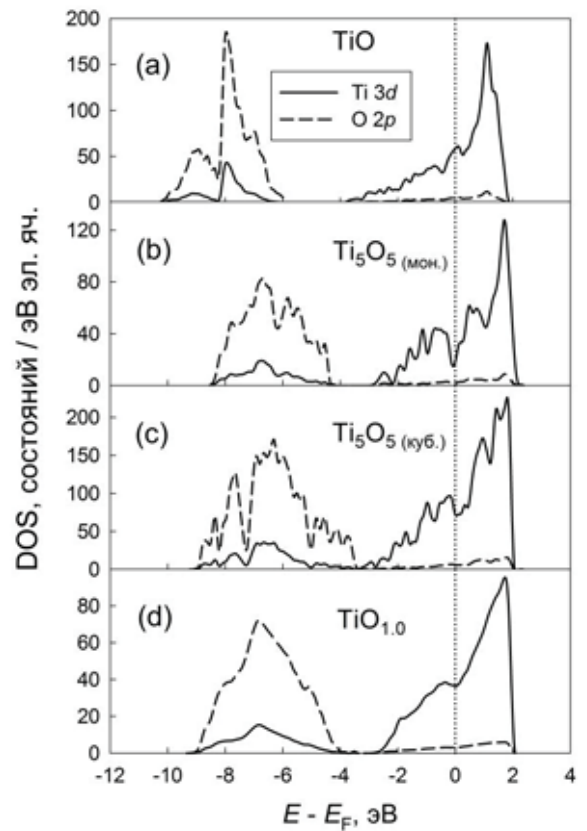
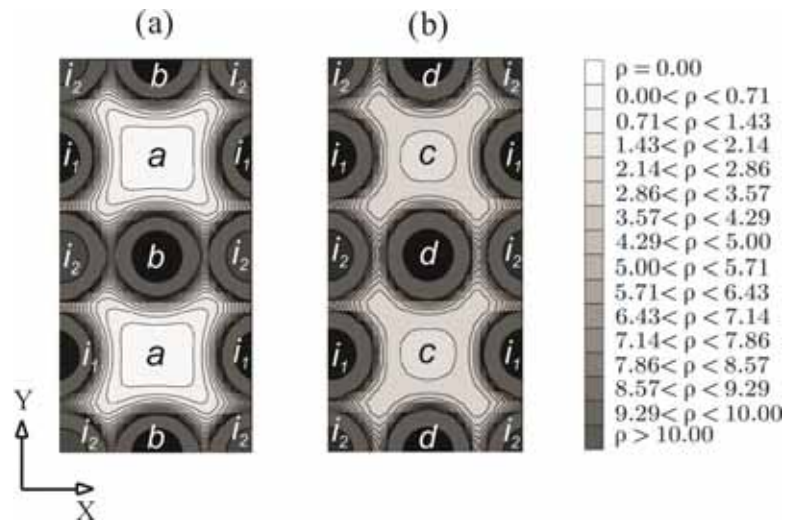


Рис. 3. Карты электронной плотности вакансий титановой (а) и кислородной (b) подрешеток в сечении $(001)_{B1}$ сверхструктуры Ti_5O_5 (мон.). Значения зарядовой плотности приведены в единицах $1.08 \cdot 10^{10}$ Кл/м³. Указаны кристаллографические позиции узлов сверхструктуры.



В таблице 1 приведены рассчитанные значения энтальпии образования. Наиболее выгодной энергетически из всех фаз, характерных для стехиометрического состава, оказалась упорядоченная моноклинная фаза, наименее выгодной – фаза без структурных вакансий. Энтальпия образования неупорядоченной фазы ниже по сравнению с упорядоченными фазами. Понижение полной энергии при появлении вакансий сопровождается существенным понижением зонной энергии, которое компенсирует повышение энергии кулоновского ион-ионного взаимодействия и энергии Хартри. При упорядочении вакансий зонная энергия повышается, а энергетический выигрыш в этом случае достигается за счет снижения энергии ион-ионного взаимодействия и энергии Хартри.

Расчеты, проведенные для сверхструктур нестехиометрических составов, показали, что упорядочение по типам сверхструктур Ti_3O_2 (орт.) и Ti_4O_5 (тетр.) выгодно, в то время как упорядочение по типу сверхструктуры Ti_2O_3 (орт.) не дает выгоды по сравнению с неупорядоченным расположением вакансий. Особенности распределения зарядовой плотности по вакансиям титановой и кислородной подрешеток аналогичны упорядоченным фазам стехиометрического состава: вакансии в подрешетке титана обладают нулевой зарядовой плотностью, а в вакансиях кислородной подрешетки сосредоточена некоторая электронная плотность.

Таблица 1

Энтальпия образования бездефектного TiO , упорядоченных фаз Ti_5O_5 (мон.), Ti_5O_5 (куб.) и неупорядоченной фазы $TiO_{1.0}$

Фаза	Энтальпия образования ΔH , кДж/моль
TiO	-498.0
Ti_5O_5 (мон.)	-547.6
Ti_5O_5 (куб.)	-540.6
Неупорядоченная фаза состава $TiO_{1.0}$	-521.8

В четвертой главе рассмотрено влияние нестехиометрии на электронную структуру и стабильность неупорядоченной фазы TiO_y . Нестехиометрия моделировалась удалением атомов титана и кислорода из узлов сверхъчейки. Соотношение удаленных атомов титана и кислорода выбиралось так, чтобы достичь соответствия экспериментальным зависимостям концентрации вакансий в подрешетках от состава y . Было рассмотрено 7 различных составов из диапазона от $y = 0.75$ до $y = 1.33$, при этом в $TiO_{0.75}$ присутствовали только кислородные, а в $TiO_{1.33}$ – только титановые вакансии. Распределение плотности титановых $3d$ и кислородных $2p$ электронных состояний показано на рисунке 4, а на рисунке 5 приведены зависимости энтальпии образования от состава.

С повышением содержания кислорода понижается концентрация вакансий в подрешетке кислорода и растет концентрация вакансий в подрешетке титана. Как следствие, на диаграммах плотностей электронных состояний число титановых состояний уменьшается, а число кислородных состояний увеличивается (рисунок 4). Плотность $3d$ состояний титана на уровне Ферми уменьшается, что согласуется с экспериментально наблюдаемым падением проводимости у образцов сверхстехиометрического состава.

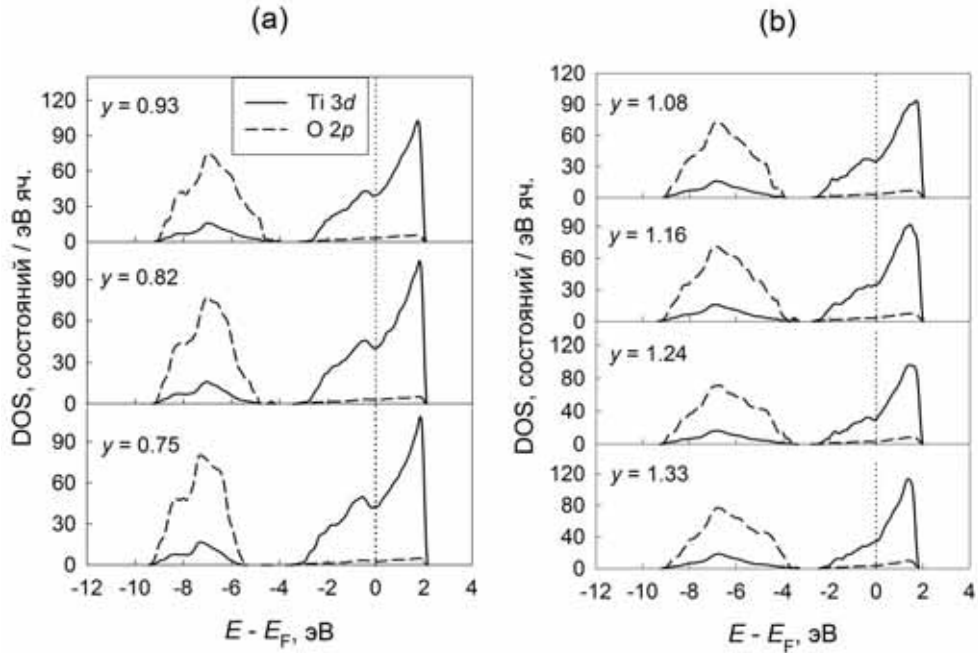
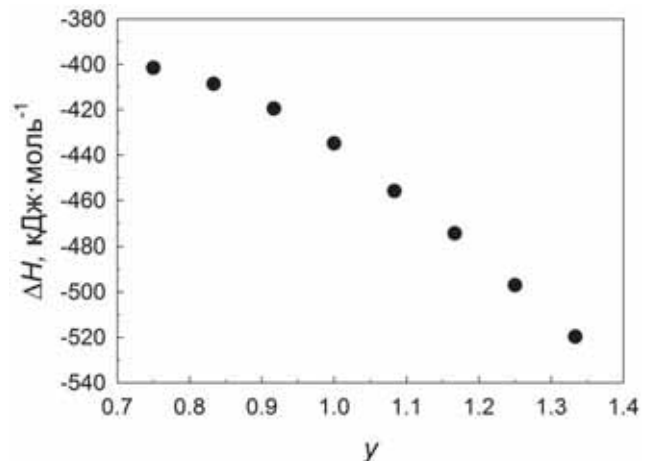


Рис. 4. Плотности электронных состояний, рассчитанные для неупорядоченной кубической фазы TiO_y достехиометрических (а) и сверхстехиометрических (б) составов.

Рис. 5. Зависимости энтальпии образования ΔH от состава неупорядоченной кубической фазы TiO_y .



Появление вакансий в кислородной подрешетке приводит к образованию провала в распределении плотности $3d$ состояний титана на уровне Ферми, глубина которого постепенно увеличивается с понижением содержания кислорода, но не изменяет закономерность снижения плотности титановых $3d$ состояний. Уменьшение ширины области $p-d$ щели с ростом y происходит в основном за счет уширения валентной зоны, в то время как ширина зоны проводимости и суммарная ширина обеих зон существенно не меняются. В области $p-d$ щели во всех

случаях присутствует ненулевая плотность состояний, однако, даже при $u = 1.33$ основная часть состояний валентной зоны и зоны проводимости существенно удалены друг от друга, а интервал между ними не исчезает, в противоположность упорядоченной кубической фазе.

Стабильность соединения монотонно увеличивается с повышением содержания кислорода (рисунок 5), что согласуется с известными экспериментальными данными. Понижение полной энергии с ростом u происходит за счет снижения зонной энергии, но сопровождается повышением энергии кулоновского ион-ионного взаимодействия, а также энергии Хартри. При этом наиболее резкое изменение различных составляющих полной энергии наблюдается в области достехиометрических составов, когда количество вакансий в подрешетке кислорода превышает количество вакансий в подрешетке титана. В области сверхстехиометрических составов, когда количество вакансий в подрешетке титана превышает количество вакансий в подрешетке кислорода, компоненты полной энергии изменяются незначительно. Зонная энергия, рассчитанная для состава $TiO_{0.75}$, на 20 % ниже зонной энергии, рассчитанной для стехиометрического состава, в то время как понижение зонной энергии при росте u с 1.00 до 1.33 составляет только 3 %. Повышение энергии ион-ионного взаимодействия в тех же случаях составляет 23 и 4 %, соответственно, а энергии Хартри – 11 и 2 %, соответственно.

В неупорядоченной кубической фазе всегда, за исключением составов на границах области гомогенности, присутствуют и титановые, и кислородные вакансии. Но реализовать нестехиометрию можно, вводя вакансии только в одну из подрешеток. Такой вариант заполнения подрешеток, как предполагается, мог бы иметь место, если неупорядоченную кубическую фазу подвергнуть отжигу при высоких давлениях и температурах. Расчеты, выполненные для модельной неупорядоченной фазы высокого давления, показали, что неупорядоченная кубическая фаза энергетически выгодна по сравнению с последней, т. е. для большей стабилизации неупорядоченной структуры необходимы вакансии в обеих подрешетках. Тип упорядочения в предполагаемой фазе высокого давления должен отличаться от типа упорядочения, происходящем при наличии вакансий обоих сортов. Удаление вакансий из одной из подрешеток упорядоченной моноклинной фазы приводит к резкому повышению ее полной энергии, что делает сверхструктуры Ti_5O_6 (мон.) и Ti_6O_5 (мон.) невыгодными даже по сравнению с фазой высоко давления. В то же время образование других сверхструктур с вакансиями в одной подрешетке – Ti_3O_2 (орт.) и Ti_4O_5 (тетр.) – как показано в третьей главе, энергетически выгодно.

В пятой главе исследовано, как изменяется электронная структура упорядоченной моноклинной фазы Ti_5O_5 (мон.) при постепенном разупорядочении вакансий. Распределение точечных дефектов в базисной кристаллической структуре описывается функциями распределения:

$$n_{Ti} = f(x, x_I, y_I, z_I, \eta^{Ti}), \quad (3)$$

$$n_O = f(z, x_I, y_I, z_I, \eta^O), \quad (4)$$

где n_{Ti} и n_O – вероятности обнаружить атом титана или кислорода, соответственно, в узле базисной структуры $B1$ с координатами (x_I, y_I, z_I) , x и z – концентрации вакансий в подрешетках титана и кислорода, соответственно, η^{Ti} и η^O – параметры дальнего порядка для подрешеток титана и кислорода, соответственно. В полностью упорядоченной структуре $n_{Ti} = 1$ для подрешетки атомов титана и $n_{Ti} = 0$ для подрешетки вакансий титана. Аналогично $n_O = 1$ для подрешетки атомов кислорода и $n_O = 0$ для подрешетки вакансий кислорода. Вид функций (3) и (4) для четырех подрешеток сверхструктуры Ti_5O_5 (мон.) представлен в таблице 2

Таблица 2

Вид функций распределения для подрешеток моноклинной сверхструктуры Ti_5O_5 (мон.).

Подрешетка	Вид функции распределения
Титана	$n_{Ti} = x + \eta^{Ti}/6$
Вакансий титана	$n_{Ti} = x - 5\eta^{Ti}/6$
Кислорода	$n_O = z + \eta^O/6$
Вакансий кислорода	$n_O = z - 5\eta^O/6$

Параметры дальнего порядка могут принимать значения от нуля до максимально возможного значения η_{max} , причем $\eta_{max} \leq 1$. Величины η_{max} определяются нормировкой функций (3) и (4) на состав соединения: при заданном составе у значения функции распределения не должны быть меньше нуля или больше единицы. В работе рассмотрен случай эквиатомного состава ($y = 1$, $x = z = 1/6$), когда параметры дальнего порядка могут принимать значения от 0 до 1. Из соображений симметрии, а также из результатов экспериментальных исследований следует, что в равновесной упорядоченной фазе Ti_5O_5 (мон.) стехиометрического состава параметры дальнего порядка для подрешеток титана и кислорода равны друг другу: $\eta^{Ti} = \eta^O = \eta$. Поэтому остается единственная переменная η , характеризующая порядок в расположении вакансий.

Если параметр дальнего порядка меньше единицы, часть вакансий, находящихся в подрешетках вакансий сверхструктуры Ti_5O_5 (мон.), перейдет в подрешетки атомов, а часть атомов из подрешеток атомов – в подрешетки вакансий. Перешедшие в чужую подрешетку атомы и вакансии распределяются в ней случайным образом. Вероятность обнаружить атом в подрешетках атомов составит $5/6 + \eta/6$, а в подрешетках вакансий $5/6 - 5\eta/6$.

Моделирование частично упорядоченных структур осуществлялось путем последовательного перемещения вакансий в сверхъячейке из подрешеток вакансий в подрешетки атомов. Если m атомов переходят в подрешетку вакансий титановой (кислородной) подрешетки базисной структуры, параметр дальнего порядка η для титановой (кислородной) подрешетки составит $6(5/6 - m/8)/5$. Доля атомов в подрешетках вакансий не может превышать их долю в неупорядоченном соединении, т.е. $5/6$. Тогда, т. к. в титановой и кислородной

подрешетках сверхъячейки содержится по 8 вакансий, m не может превышать 6. Таким образом, размер сверхъячейки позволяет построить шесть структур с промежуточными значениями параметров дальнего порядка.

Результаты расчетов плотностей электронных состояний представлены на рисунке 6, график зависимости энтальпии образования от параметра дальнего порядка приведен на рисунке 7. В результате разупорядочения вакансий уменьшается глубина псевдощели на уровне Ферми, спектр плотностей электронных состояний размывается. Эффекты разупорядочения наиболее резко проявляются при уменьшении параметра дальнего порядка от 1.00 до 0.85, что соответствует перемещению только одной вакансии из подрешетки атомов в подрешетку вакансий. Так, при $\eta = 0.85$ плотность электронных состояний на уровне Ферми на 95 % выше, чем плотность при $\eta = 1.00$, а дальнейшее уменьшение η до нуля приводит к увеличению плотности только на 19 %. Таким образом, чтобы механизмы стабилизации проявились в полной мере, необходима идеальная симметрия в расположении вакансий. Это иллюстрирует и рисунок 7: наиболее резкое падение энтальпии образования происходит при увеличении η от 0.85 до 1.00.

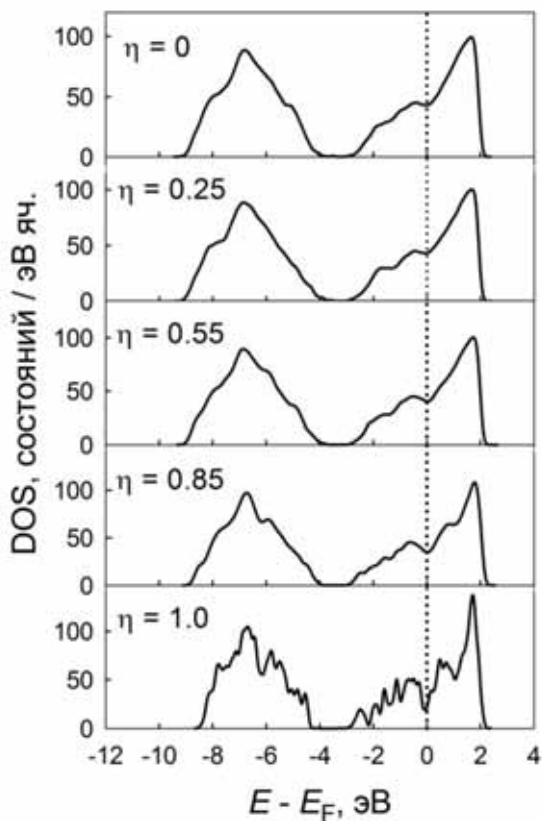
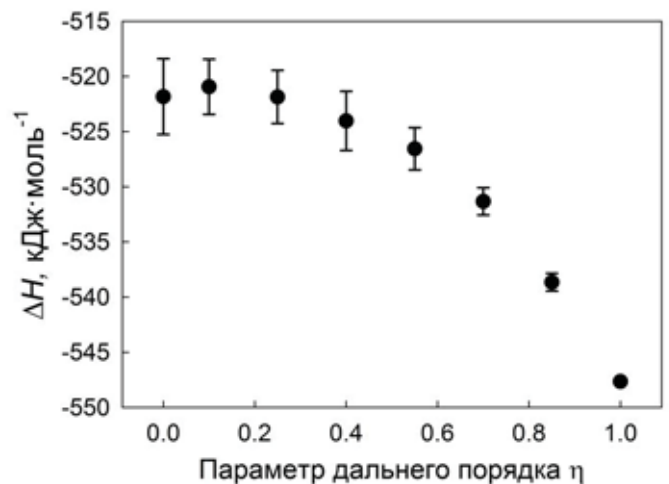


Рис. 7. Зависимость энтальпии образования от параметра дальнего порядка при упорядочении по типу моноклинной сверхструктуры Ti_5O_5 (мон.).

Рис. 6. Плотности электронных состояний, рассчитанные для монооксида титана $\text{TiO}_{1.0}$ в зависимости от параметра дальнего порядка при упорядочении по типу моноклинной сверхструктуры Ti_5O_5 (мон.).

Уменьшение полной энергии системы с ростом параметра дальнего порядка сопровождается повышением зонной энергии, а стабилизация структуры при упорядочении происходит за счет снижения энергии ион-ионного взаимодействия, а также энергии Хартри.



В шестой главе предложены модели ближнего порядка в расположении вакансий для неупорядоченной кубической фазы $TiO_{1.0}$ и исследовано влияние ближнего порядка на ее электронную структуру. До настоящего времени при исследовании электронной структуры неупорядоченной кубической фазы принималось, что вакансии расположены статистически во всех узлах базисной структуры. Это допущение не подтверждается экспериментальными данными по электронной дифракции, свидетельствующими о существовании ближнего порядка. Расчеты энтальпии образования неупорядоченной фазы с размещением вакансий, близким к статистическому, и упорядоченных фаз говорят о том, что появление дальнего порядка энергетически выгодно. В свою очередь анализ электронной структуры упорядоченных фаз показал, что существенный вклад в стабилизацию упорядоченных структур вносят близкодействующие взаимодействия между атомами титана, усиливающиеся при особом расположении вакансий подрешеток титана и кислорода в ближайших координационных сферах. Поэтому ближний порядок, так же как и дальний порядок, должен понижать энергию дефектной структуры $B1$ монооксида титана.

В неупорядоченной структуре со статистическим размещением дефектов присутствуют пары вакансий титан-кислород, в которых вакансии удалены друг от друга как на расстояние первой, так и на расстояние третьей координационной сферы. В структуре упорядоченных фаз расстояние между двумя соседними вакансиями всегда больше радиуса первой координационной сферы. На этом основании было выдвинуто предположение, что существование вакансий, удаленных на расстояние первой координационной сферы друг от друга, энергетически невыгодно.

Структуру неупорядоченной кубической фазы предложено моделировать из пар вакансий (дивакансий) титан-кислород. Расстояние между вакансиями в паре равно радиусу третьей координационной сферы. Для организации гомогенного размещения дивакансий, а также для наглядности структурной модели был задействован кластерный подход к описанию кристаллической структуры. Базисная структура $B1$ монооксида титана была представлена в виде совокупности несовпадающих друг с другом кубических кластеров (рисунок 7). Каждый кластер представляет собой $1/8$ часть элементарной ячейки. Расстояние между соседними кластерами вдоль направлений $[100]_{B1}$, $[010]_{B1}$ и $[001]_{B1}$ равно длине ребра кластера. В каждом кластере может помещаться одна пара вакансий титан-кислород. Так как полагается, что расстояние между вакансиями в паре титан-кислород равно радиусу третьей координационной сферы, то, во-первых, пары вакансий должны располагаться только по диагоналям кластера, а во-вторых, в смежных кластерах не может быть вакансии в тех узлах, которые граничат с узлами соседних кластеров, уже занятыми вакансиями. Модель структуры, построенная таким способом (модель 1), представлена на рисунке 8a, а на рисунке 8b изображена альтернативная модель (модель 2), в которой вакансии в паре расположены на расстоянии, равном радиусу первой координационной сферы, т. е. по ребрам, а

не по диагоналям кластеров. Запрет на существование рядом расположенных вакансий между соседними кластерами и в этом случае сохранен.

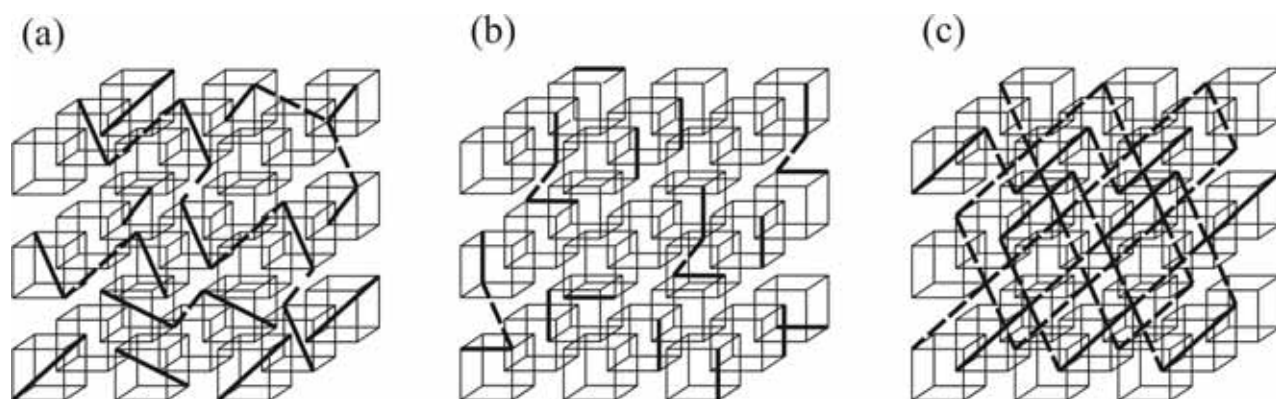


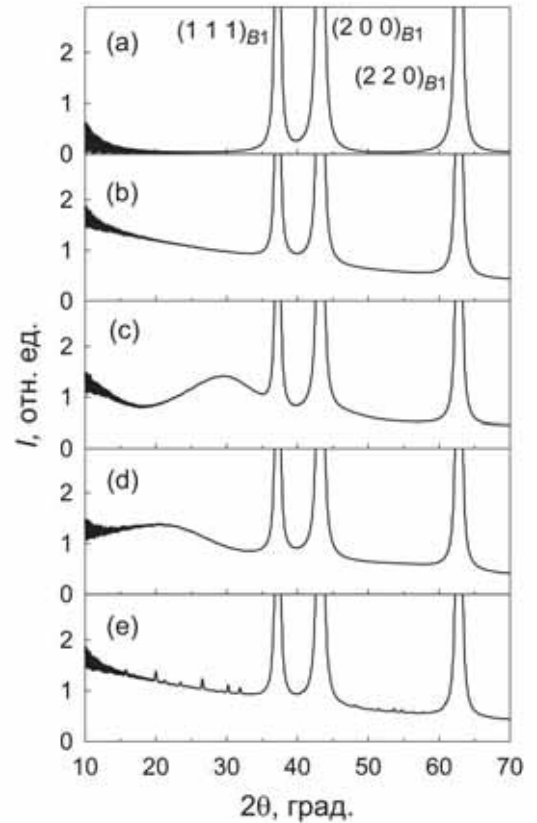
Рис. 8. Распределение пар вакансий титан-кислород в базисной структуре $B1$ неупорядоченной фазы с ближним порядком по модели 1 (a), по модели 2 (b) и упорядоченной сверхструктуры Ti_5O_5 (мон.) (c). Базисная структура изображена в виде несоприкасающихся друг с другом кубических кластеров, каждый из которых представляет собой $1/8$ элементарной ячейки. Жирными линиями обозначены пары вакансий, располагающиеся внутри кластеров, штриховыми – между кластерами.

Чтобы достигнуть концентрации вакансий в подрешетках, равной $1/6$, вакансии должны присутствовать в двух из трех кластеров. Те кластеры, в которых помещены вакансии, выбраны случайным образом. Присутствие вакансий в смежных кластерах приводит к тому, что дивакансии могут размещаться не на любой из четырех диагоналей. Ограничения на ориентацию пар вакансий в кластере могут привести к возникновению дальнего порядка и нарушить кубическую симметрию неупорядоченной фазы. Чтобы проверить, предполагают ли указанные запреты наличие дальнего порядка, было выполнено компьютерное моделирование структуры кристаллов монооксида титана с ближним порядком по моделям 1 и 2, а также кристаллов с частично упорядоченными вакансиями по типу моноклинной сверхструктуры Ti_5O_5 (мон.), со статистически расположенными вакансиями и кристалла с бездефектной структурой $B1$. Построенные виртуальные кристаллы имели форму шара и содержали $4 \cdot 10^6$ узлов базисной структуры. Для них выполнен расчет спектров рентгеновской дифракции по формуле (2).

Рассчитанные рентгенограммы представлены на рисунке 9. Во всех спектрах присутствуют рефлекс от базисной структуры $B1$. О вакансиях в структуре свидетельствует наличие диффузного фона (рисунок 9b–9e), форма которого изменяется при возникновении ближнего порядка (рисунок 9c–9d). Сравнение спектров на рисунках 9c и 9d позволяет отличить один тип неупорядоченной структуры от другого. В спектре, соответствующем модели 1 (рисунок 6.3c), наблюдается максимум фона при $2\theta = 29.6$ град. и минимум при $2\theta = 17.6$ град., а в спектре, соответствующем модели 2 (рисунок 9d), – только максимум при $2\theta = 20.4$ град. Дальний порядок приводит к появлению

сверхструктурных рефлексов (рисунок 9е). В спектрах, соответствующих моделям 1 и 2, сверхструктурных рефлексов не обнаружено, т. е. ограничения на взаимное расположение вакансий в предложенных модельных структурах не привели к появлению дальнего порядка. Тот факт, что сами кластеры, в которых размещаются пары, расположены упорядоченно, не оказал влияния, поскольку каждый кластер привязан к одной элементарной ячейке базисной структуры.

Рис. 9. Рассчитанные спектры рентгеновского рассеяния монооксида титана без вакансий (а), с неупорядоченно расположенными вакансиями (б), с ближним порядком по модели 1 (с), с ближним порядком по модели 2 (д) и с вакансиями, частично упорядоченными по типу моноклинной сверхструктуры Ti_5O_5 (мон.) до параметра дальнего порядка $\eta = 0.1$ (е).



Для исследования влияния ближнего порядка на электронную структуру и стабильность монооксида титана вакансии в сверхъячейках располагались так, чтобы при трансляции образовалась структура, соответствующая требованиям моделей 1 и 2. На рисунке 10 изображены построенные по результатам расчетов полные и парциальные плотности электронных состояний неупорядоченной кубической фазы с полным беспорядком в расположении вакансий (а), с ближним порядком по модели 1 (б) и по модели 2 (с). Как и во всех рассмотренных выше случаях, $2p$ состояния кислорода лежат преимущественно в низкоэнергетической области зоны занятых состояний, $3d$ состояний титана распределены между низкоэнергетической и высокоэнергетической областью в соотношении приблизительно один к трем. Отличия в диаграммах плотностей состояний, рассчитанных для разных структурных модификаций, проявились вблизи уровня Ферми и в области $p-d$ щели. У модификации с полным беспорядком, а также у модификации с ближним порядком по модели 1 имеется провал в плотности $3d$ состояний титана вблизи уровня Ферми. Расположение вакансий в соответствии с требованиями модели 2 не дает аналогичного провала. Это свидетельствует о том, что механизмы стабилизации, которые обуславливают энергетическую выгоду при упорядочении вакансий, для указанного типа структуры не действуют. Энтальпия образования модификации с полностью неупорядоченным расположением вакансий равна -521.8 , модификации с вакансиями, расположенными по модели 1, -531.3 , а модификации с

распределением вакансий по модели 2 -518.0 кДж/моль. Таким образом, ближний порядок, реализованный согласно модели 1, энергетически выгоден.

Для модели 1 характерна более узкая область $p-d$ щели по сравнению с неупорядоченной структурой со статистическим расположением вакансий. В этом смысле диаграмма плотности электронных состояний, рассчитанная для структуры с энергетически выгодной моделью ближнего порядка, в большей степени соответствует экспериментальному электронному спектру неупорядоченной кубической фазы. Таким образом, показано, что предложенная структурная модель, учитывающая ближний порядок, более реалистична по сравнению с моделью статистического размещения вакансий.

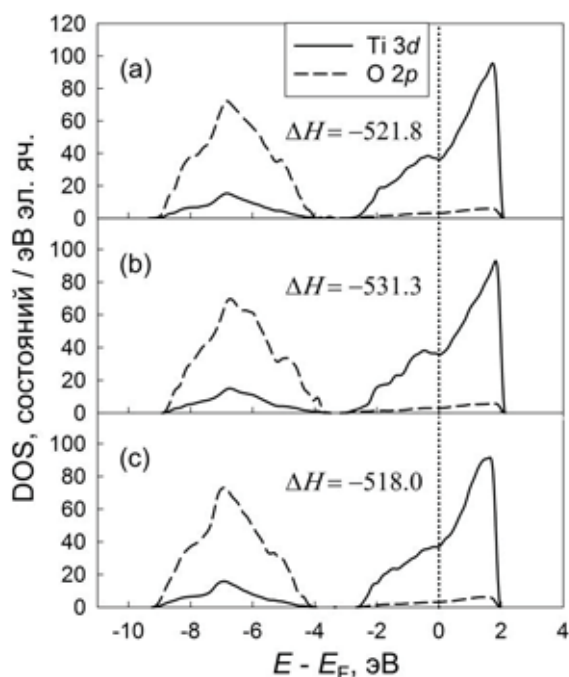


Рис. 10. Плотности электронных состояний, рассчитанные для монооксида титана со статистически расположенными вакансиями (а) и с вакансиями, расположенными в соответствии с моделью 1 (б) и моделью 2 (с). Указаны значения энтальпии образования ΔH в кДж/моль.

В седьмой главе исследовано влияние корреляционного ближнего порядка на электронную структуру и стабильность упорядоченной моноклинной фазы Ti_5O_5 (мон.) при постепенном уменьшении параметра дальнего порядка. В любой

упорядоченной структуре всегда присутствует сверхструктурный ближний порядок, а его параметры находятся аналитически по известным значениям параметров дальнего порядка. Корреляционный ближний порядок, в отличие от сверхструктурного, не определяется дальним порядком и может быть разным при одном и том же типе упорядочения и фиксированных значениях параметров дальнего порядка. Корреляционный ближний порядок ранее не принимался во внимание при анализе упорядочения вакансий, а его учет позволит говорить о новом, не исследованном ранее, типе дефектных структур, характеризующихся одновременно и дальним, и ближним порядком.

Расчеты энтальпии образования неупорядоченной фазы ($\eta = 0.0$) с ближним порядком, выполненные в главе 6, показали, что энергетическая выгода достигается в том случае, если в структуре отсутствуют вакансии титана и кислорода, расстояние между которыми равно радиусу первой координационной сферы. Минимальное расстояние между вакансиями титановой и кислородной подрешеток должно быть равно радиусу третьей координационной сферы. Так как подобное ограничение справедливо и для полностью упорядоченной моноклинной сверхструктуры ($\eta = 1.0$), его можно ввести для модификаций, характеризующихся промежуточными значениями

параметра дальнего порядка ($0.0 < \eta < 1.0$). Таким образом, будет учтен ближний порядок, отличный от сверхструктурного.

При уменьшении параметра дальнего порядка некоторая часть вакансий переходит в подрешетки атомов, а атомы, на место которых перешли вакансии, – в подрешетки вакансий. Причем вакансии, перешедшие в подрешетку атомов, располагаются относительно не перешедших и перешедших вакансий так, что ближайшее расстояние между любой вакансией титана и любой вакансией кислорода не меньше радиуса третьей координационной сферы. Примеры сверхъячеек, воспроизводящих особенности предлагаемой структурной модели, изображены на рисунке 11.

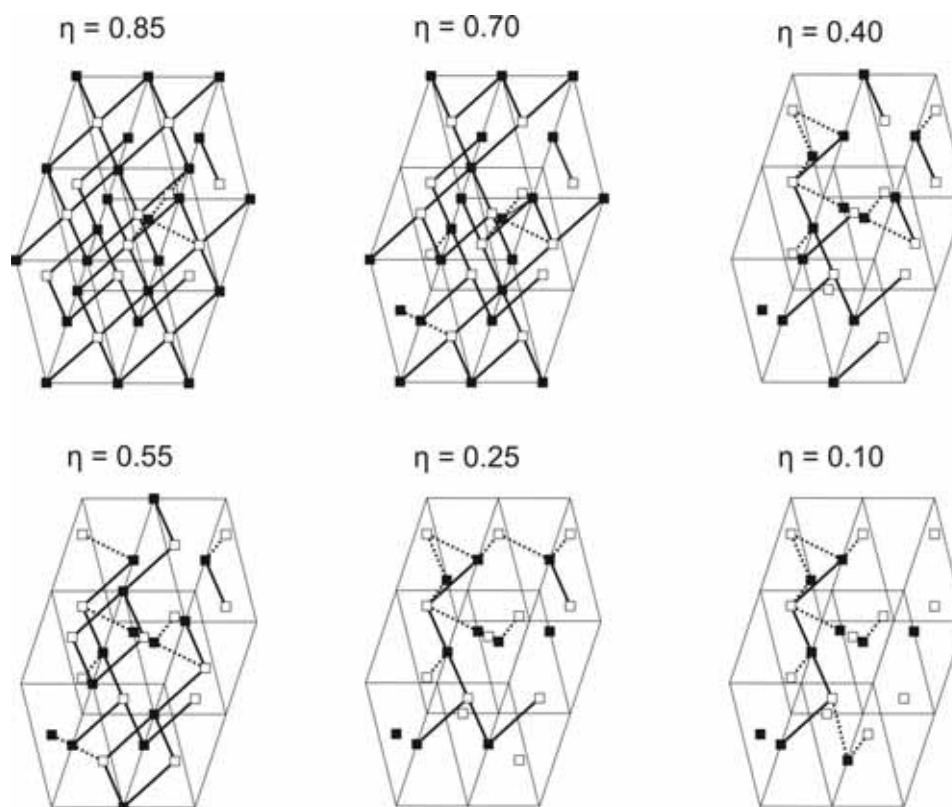


Рис. 11. Примеры сверхъячеек, использованных для моделирования переходной структуры с учетом ближнего порядка при различных параметрах дальнего порядка η . Вакансии титановой и кислородной подрешеток базисной структуры, оставшиеся в узлах подрешеток вакансий моноклинной сверхструктуры, соединены сплошными отрезками. Пунктирные отрезки соединяют оставшуюся и перешедшую вакансию, а также две перешедшие вакансии. Длины как сплошных, так и пунктирных отрезков равны радиусу третьей координационной сферы. Корреляционный ближний порядок проявляется в том, что в сверхъячейках отсутствуют соседние вакансии, расположенные на расстоянии первой координационной сферы друг от друга. При разупорядочении (понижении η) происходит уменьшение доли связей, обозначенных сплошными отрезками, и увеличение доли связей, обозначенных пунктирными отрезками.

Для проверки возможности построения структуры по предложенному правилу было выполнено компьютерное моделирование кристаллов монооксида титана при различных параметрах дальнего порядка и рассчитаны рентгенограммы по формуле (2). Алгоритм моделирования структуры был следующий. Сначала в базисной структуре $B1$ монооксида титана размещались вакансии по типу моноклинной сверхструктуры Ti_5O_5 (мон.) согласно функциям распределения (3) и (4) при параметре дальнего порядка $\eta = 1.0$. Затем, в зависимости от желаемого значения параметра дальнего порядка, определялось количество вакансий, которое необходимо переместить из подрешеток вакансий в подрешетки атомов. Сначала перемещалась одна вакансия из подрешетки атомов титана в то положение, где для нее не находилось соседней вакантной кислородной позиции, либо же находилась только одна еще не перемещенная вакансия подрешетки кислорода. Затем, если на расстоянии первой координационной сферы от перемещенной титановой вакансии не было кислородной вакансии, то перемещалась случайно выбранная кислородная вакансия из подрешетки вакансий кислорода по тому же правилу, что и перемещенная ранее титановая вакансия. Если же титановая вакансия попала в узел, смежный с кислородной вакансией, то перемещалась именно эта соседняя кислородная вакансия.

Спектр рентгеновского рассеяния, рассчитанный для модельных частично упорядоченных структур с учетом описанного выше правила учета корреляционного ближнего порядка, представлен на рисунке 12а. На рисунке 12б для сравнения приведены спектры частично упорядоченных модификаций без корреляционного ближнего порядка. Как и в случае неупорядоченной фазы, эффект ближнего порядка проявился в вариациях диффузного фона, которые имеют место при всех значениях параметра дальнего порядка, меньших единицы. Дальний порядок виден по сверхструктурным рефлексам. Соотношения интенсивностей одних и тех же сверхструктурных рефлексов на рисунках 12а и 12б при равных значениях параметра дальнего порядка различаются. Это связано с разбиением дальнего порядка на компоненты при попытке учесть ближний порядок. Функции распределения атомов титана и кислорода для моноклинной сверхструктуры с учетом всех компонент параметров дальнего порядка имеют вид:

$$n_{Ti}(x_I, y_I, z_I) = x - \frac{\eta_{10}^{Ti}}{6} \cos 2\pi z_I - \frac{\eta_4^{Ti}}{3} \cos \left[\frac{4\pi(x_I + z_I)}{3} \right] - \frac{\eta_1^{Ti}}{3} \cos \left[\frac{2\pi(2x_I - z_I)}{3} \right], \quad (5)$$

$$n_O(x_I, y_I, z_I) = z + \frac{\eta_{10}^O}{6} \cos 2\pi z_I - \frac{\eta_4^O}{3} \cos \left[\frac{4\pi(x_I + z_I)}{3} \right] + \frac{\eta_1^O}{3} \cos \left[\frac{2\pi(2x_I - z_I)}{3} \right], \quad (6)$$

где η_{10}^{Ti} , η_4^{Ti} , η_1^{Ti} и η_{10}^O , η_4^O , η_1^O – компоненты параметров дальнего порядка η^{Ti} и η^O . Если $\eta_{10}^{Ti} = \eta_4^{Ti} = \eta_1^{Ti} = \eta_{10}^O = \eta_4^O = \eta_1^O = \eta$, степени заполнения всех узлов подрешетки атомов титана и всех узлов подрешетки атомов кислорода моноклинной сверхструктуры неразличимы между собой. Но в предложенной структурной модели данное условие не может быть выполнено, так как учет

ограничений на ближний порядок приводит к тому, что в одни кристаллографические позиции перемещается меньшее количество вакансий, а в другие – большее. Например, на начальном этапе моделирования титановую вакансию нельзя было переместить в кристаллографическую позицию d , так как она граничит с двумя вакансионными позициями с кислородной подрешетки (рисунок 3). Попасть в позицию d титановая вакансия могла только после того, как кислородная вакансия перемещена хотя бы из одной соседней позиции c . В результате вероятности обнаружить вакансию в различных кристаллографических позициях исходной сверхструктуры не пропорциональны вероятностям этих позиций. При отсутствии ограничений на корреляции между вакансиями вероятности обнаружить вакансию в различных кристаллографических позициях равны произведению доли перемещаемых вакансий на вероятности рассматриваемых позиций в сверхструктуре.

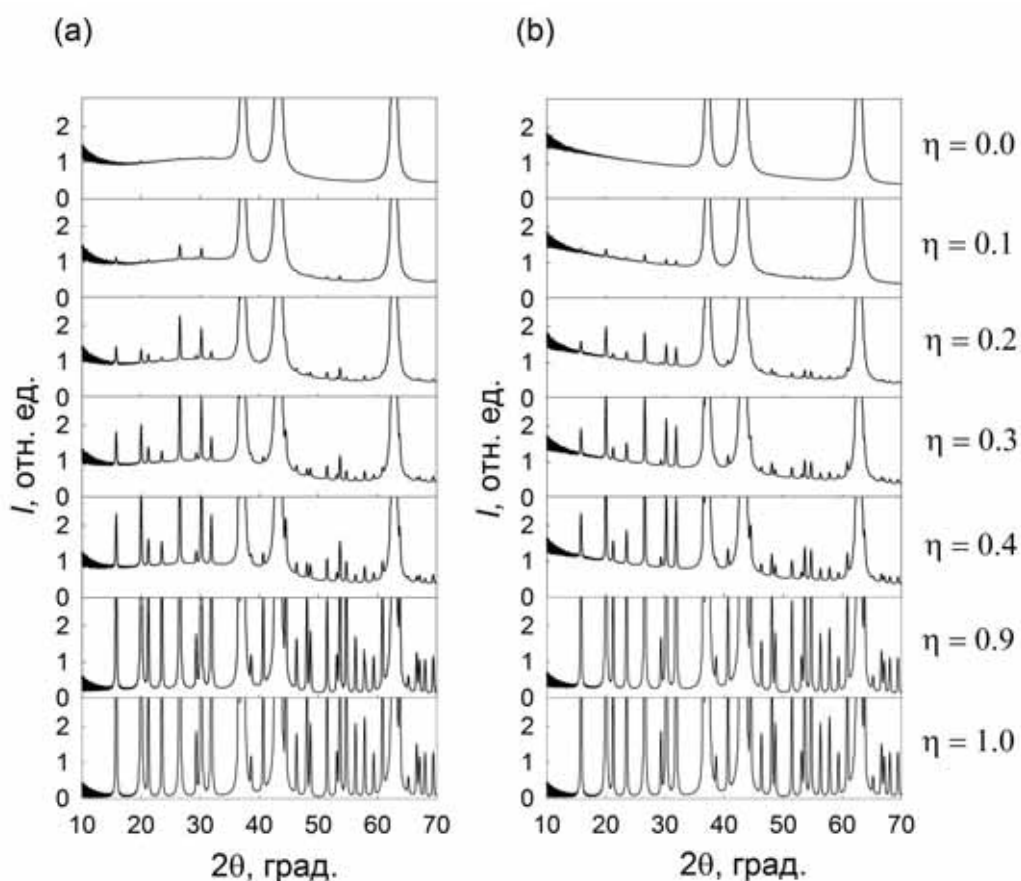


Рис. 12. Рассчитанные спектры рентгеновского рассеяния частично упорядоченных модификаций с учетом корреляционного ближнего порядка (а) и без учета корреляционного ближнего порядка (б) при различных значениях параметра дальнего порядка η .

Разбиение дальнего порядка на компоненты привело и к тому, что при $\eta = 0$ в спектре, рассчитанном для структуры с корреляционным ближним порядком, остались небольшие сверхструктурные рефлексы. Хотя в среднем по подрешеткам атомов параметр дальнего порядка равен нулю, так как

перемещено ровно $5/6$ вакансий из подрешеток вакансий, позиции в подрешетках атомов остались различными между собой. В отсутствие корреляционного ближнего порядка все сверхструктурные рефлексy исчезли, когда параметр дальнего порядка принял нулевое значение (рисунок 12b).

На рисунке 13 изображены графики зависимости параметров ближнего порядка в пределах первых трех координационных сфер от параметра дальнего порядка, рассчитанные для упорядочивающегося соединения с корреляционным ближним порядком и без корреляционного ближнего порядка. Параметры ближнего порядка α_{V-A}^{cs} определялись согласно формуле

$$\alpha_{V-A}^{cs} = 1 - \frac{P_{V-A}^{cs}}{C_V C_A}, \quad (7)$$

где V, A – сорт вакансии и атома, соответственно, C_A, C_V – концентрация атомов и вакансий, соответственно, P_{V-A}^{cs} – вероятность образования пары $V-A$ в координационной сфере с номером cs . Значения параметра $\alpha_{Ti-V_O}^{III}$, рассчитанные для обеих структур, близки друг к другу при всех значениях параметра дальнего порядка. Наиболее существенное различие между двумя рассмотренными структурными моделями демонстрирует параметр $\alpha_{Ti-V_O}^I$, характеризующий корреляции между атомами и вакансиями в первой координационной сфере.

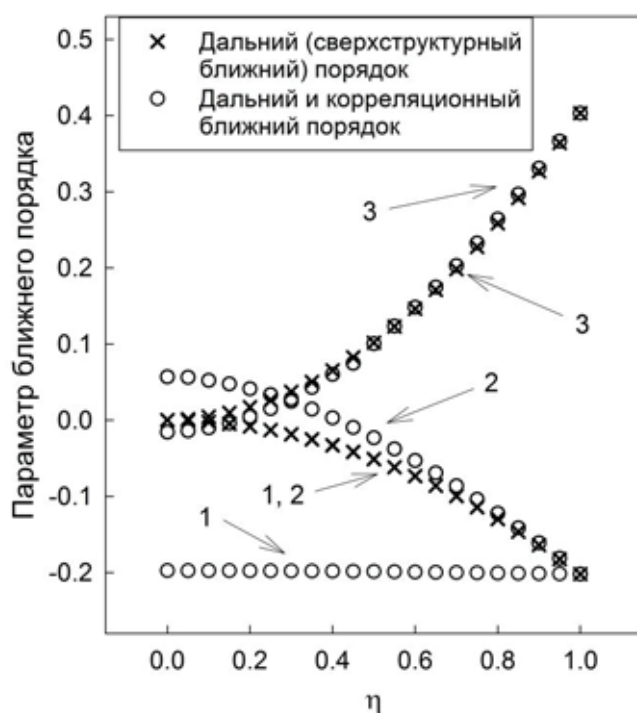
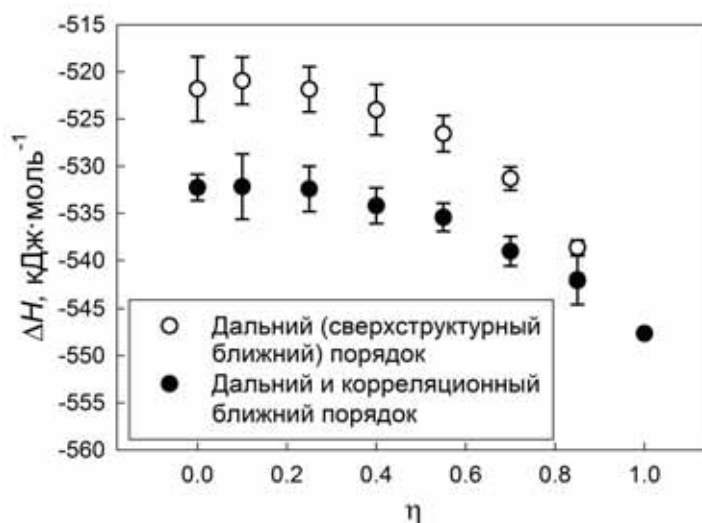


Рис. 13. Параметры ближнего порядка в пределах первых трех координационных сфер в зависимости от параметра дальнего порядка η , рассчитанные для структурных модификаций без корреляционного ближнего порядка и модификаций, в которых присутствуют одновременно дальний порядок и корреляционный ближний порядок. Цифрой «1» обозначены значения параметра $\alpha_{Ti-V_O}^I$, цифрой «2» – параметра $\alpha_{Ti-V_{Ti}}^{II}$, цифрой «3» – параметра $\alpha_{Ti-V_O}^{III}$.

При исследовании электронной структуры упорядочивающегося монооксида титана обнаружено сближение краев валентной зоны и зоны проводимости, увеличение плотности электронных состояний в области $p-d$ щели, а также менее существенное уменьшение глубины псевдощели с ростом параметра дальнего порядка по сравнению со структурной модификацией без

корреляционного ближнего порядка, рассмотренной в главе 5. Расчеты энтальпии образования свидетельствуют о том, что ближний порядок энергетически выгоден при любых промежуточных значениях параметра дальнего порядка (рисунок 14).

Рис. 14. Зависимость энтальпии образования монооксида титана от параметра дальнего порядка η при упорядочении по типу моноклинной сверхструктуры Ti_5O_5 (мон.).



Существенное понижение энергии, связанное с корреляционным ближним порядком, говорит о необходимости его учета в термодинамических моделях упорядочения структурных вакансий, а также при расчетах электронной структуры и свойств неупорядоченных и частично упорядоченных модификаций. Подход, предложенный в данной работе для учета корреляционного ближнего порядка и реализованный на примере сверхструктуры Ti_5O_5 (мон.), является универсальным и пригоден для построения структурных моделей любых соединений, в которых обнаружено упорядочение точечных дефектов.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Кубическая сверхструктура Ti_5O_5 (куб.) энергетически выгодна по сравнению с неупорядоченной структурой, но невыгодна по сравнению с моноклинной сверхструктурой Ti_5O_5 (мон.). Для упорядоченной кубической фазы Ti_5O_5 (куб.), в отличие от всех других фаз монооксида титана, характерно отсутствие p - d щели между валентной зоной и зоной проводимости.
2. Из сверхструктур нестехиометрического состава энергетически выгодными являются тетрагональная сверхструктура Ti_4O_5 (тетр.) и орторомбическая сверхструктура Ti_3O_2 (орт.). Упорядочение по типу орторомбической сверхструктуры Ti_2O_3 (орт.), а также по типам моноклинных сверхструктур Ti_5O_6 (мон.) и Ti_6O_5 (мон.), образованных путем удаления вакансий из подрешеток титана или кислорода сверхструктуры Ti_5O_5 (мон.), энергетически невыгодно.
3. Первопринципные расчеты не подтвердили существование перехода металл-полупроводник в неупорядоченной кубической фазе при повышении содержания кислорода. Увеличение количества вакансий в подрешетке кислорода приводит к углублению провала в распределении

- плотности состояний на уровне Ферми, но сама плотность состояний на уровне Ферми при этом растет.
4. Наличие вакансий в двух подрешетках монооксида титана нестехиометрических составов энергетически выгодно по сравнению с тем вариантом реализации нестехиометрии, при котором вакансии присутствуют только в одной из подрешеток.
 5. Для энергетически выгодных модификаций, содержащих вакансии в подрешетке кислорода, характерно наличие провала в плотности распределения титановых $3d$ состояний на уровне Ферми. Глубина провала тем больше, чем меньше полная энергия соединения.
 6. Предложены структурные модели неупорядоченной кубической фазы монооксида титана, учитывающие ближний порядок в расположении структурных вакансий. Показано, что ближний порядок существенно снижает полную энергию соединения. Понижение энергии при появлении ближнего порядка в неупорядоченной фазе равно понижению, вызванному упорядочением по типу наиболее энергетически выгодной сверхструктуры Ti_5O_5 (мон.) до значения параметра дальнего порядка, равного 0.7.
 7. Предложена структурная модель упорядоченной моноклинной фазы Ti_5O_5 (мон.), учитывающая одновременно дальний порядок и корреляционный ближний порядок. Показано, что полная энергия частично упорядоченных модификаций при наличии в структуре корреляционного ближнего порядка ниже энергии аналогичных модификации без корреляционного ближнего порядка при любых промежуточных значениях параметра дальнего порядка.

СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ

1. Электронная структура неупорядоченного монооксида титана TiO_y в зависимости от стехиометрии / М. Г. Костенко, А. В. Лукоянов, В. П. Жуков, А. А. Ремпель // Письма в ЖЭТФ. – 2012. – Т. 95, № 12. – С. 728–732.
2. Влияние дальнего порядка в расположении вакансий на электронную структуру монооксида титана $TiO_{1.0}$ / М. Г. Костенко, А. В. Лукоянов, В. П. Жуков, А. А. Ремпель // Письма в ЖЭТФ. – 2012. – Т. 96, № 8. – С. 557–561.
3. Роль структурных вакансий в стабилизации базисной структуры $B1$ в нестехиометрическом монооксиде титана TiO_y / М. Г. Костенко, А. В. Лукоянов, В. П. Жуков [и др.] // Известия РАН. Серия физическая. – 2013. – Т. 77, № 3. – С. 343–346.
4. Моделирование ближнего порядка в неупорядоченном кубическом монооксиде титана $TiO_{1.0}$ / М. Г. Костенко, А. А. Ремпель, С. В. Шарф, А. В. Лукоянов // Письма в ЖЭТФ. – 2013. – Т. 97, № 11. – С. 712–717.

5. Костенко, М. Г. Внутренняя энергия и параметры фазового перехода порядок-беспорядок в монооксида титана TiO_y / М. Г. Костенко, А. А. Ремпель, А. В. Лукоянов // Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 2013. – Т. 143, № 6. – С. 1097–1104.
6. Vacancies in ordered and disordered titanium monoxide: Mechanism of *B1* structure stabilization / M. G. Kostenko, A. V. Lukoyanov, V. P. Zhukov, A. A. Rempel // Journal of Solid State Chemistry. – 2013. – Vol. 204. – P. 146–152.
7. Костенко, М. Г. Электронная структура и стабильность монооксида титана TiO_y со структурными вакансиями в одной из подрешеток / М. Г. Костенко, А. В. Лукоянов, А. А. Ремпель // Физика твердого тела. – 2013. – Т. 55, № 10. – С. 1993–1999.
8. Cubic ordered modification of titanium monoxide with structural vacancies on metal and nonmetal sublattices: electronic structure and stability / M. G. Kostenko, A. V. Lukoyanov, V. P. Zhukov, A. A. Rempel // Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics. – 2014. – V. 5. – P. 540–545.
9. Костенко, М. Г. Роль структурных вакансий в стабилизации базисной структуры *B1* в монооксиде титана TiO_y / М. Г. Костенко, А. В. Лукоянов, А. А. Ремпель // 15-й международный симпозиум «Порядок, беспорядок и свойства оксидов» ОДРО-15 (7–12 сентября 2012 г., г. Ростов-на-Дону – пос. Лоо). Труды симпозиума. – Ростов н/Д: изд-во СКНЦ ВШ ЮФУ АПСН, 2012. – С. 163–166.
10. Модели ближнего порядка в расположении структурных вакансий для неупорядоченной кубической фазы монооксида титана $TiO_{1.0}$ / М. Г. Костенко, А. А. Ремпель, С. В. Шарф, А. В. Лукоянов // 16-й международный симпозиум «Порядок, беспорядок и свойства оксидов» ОДРО-16 (7–12 сентября 2012 г., г. Ростов-на-Дону – пос. Южный). Труды симпозиума. Т. 1 – Ростов н/Д: изд-во СКНЦ ВШ ЮФУ АПСН, 2013. – С. 209–212.
11. Костенко, М. Г. Применение метода сверхъядейки для расчетов электронной структуры нестехиометрического монооксида титана TiO_y / М. Г. Костенко, А. В. Лукоянов, А. А. Ремпель // ВНКСФ-19. Девятнадцатая Всероссийская научная конференция студентов-физиков и молодых ученых (28 марта – 4 апреля 2013 г., г. Архангельск). Сборник тезисов, материалы конференции. – Екатеринбург – Архангельск: изд-во АСФ России, 2013. – С. 463–464.
12. Ближний порядок в переходной модификации монооксида титана $TiO_{1.0}$ / М. Г. Костенко, А. В. Лукоянов, С. В. Шарф, А. А. Ремпель // ВНКСФ-20. Двадцатая Всероссийская научная конференция студентов-физиков и молодых ученых (27 марта – 3 апреля 2014 г., г. Ижевск). Сборник тезисов, материалы конференции. – Екатеринбург – Ижевск: изд-во АСФ России, 2014. – С. 127–128.
13. Костенко, М. Г. Компьютерное моделирование ближнего порядка в расположении вакансий в структуре *B1* / М. Г. Костенко, А. А. Ремпель, С. В. Шарф // 17-й международный симпозиум «Порядок, беспорядок и

свойства оксидов» ОДРО-17 (5–10 сентября 2014 г., г. Ростов-на-Дону – пос. Южный). Труды симпозиума. – Ростов н/Д: изд-во Фонд науки и образования, 2014. – С. 167–168.

14. Компьютерное моделирование ближнего порядка в расположении вакансий в структуре $B1$ / М. Г. Костенко, А. А. Ремпель, С. В. Шарф, А. В. Лукоянов // 17-й международный симпозиум «Упорядочение в минералах и сплавах» ОМА-17 (11–15 сентября 2014 г., г. Ростов-на-Дону – пос. Южный). Труды симпозиума. – Ростов н/Д: изд-во Фонд науки и образования, 2014. – С. 159–163.

Автор глубоко признателен своему научному руководителю член-корр. РАН, проф., д. ф.-м. н. А. А. Ремпелю. Отдельную благодарность автор выражает д. ф.-м. н. В. П. Жукову (лаборатория квантовой химии и спектроскопии Институту химии твердого тела УрО РАН) и к. ф.-м. н. А. В. Лукоянову (лаборатория оптики металлов Института физики металлов УрО РАН) за советы и рекомендации по проведению квантово-механических расчетов, С. В. Шарфу (отдел системного обеспечения Института математики и механики УрО РАН) за оптимизацию программ для компьютерного моделирования атомной структуры и расчета рентгенограмм на суперкомпьютере «Уран», проф., д. ф.-м. н. А. И. Гусеву (лаборатория нестехиометрических соединений Института химии твердого тела УрО РАН) за предложенную им модель кристаллической структуры упорядоченной кубической фазы монооксида титана, доц., к. х. н. А. А. Валеевой (лаборатория нестехиометрических соединений Института химии твердого тела УрО РАН) за консультации по теме исследования.