

Влияние дефектности на электрокинетические и магнитные свойства неупорядоченного монооксида титана

© А.И. Гусев, А.А. Валева

Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук,
620219 Екатеринбург, Россия

E-mail: gusev@ihim.uran.ru

(Поступила в Редакцию 5 ноября 2002 г.)

Исследованы проводимость и магнитная восприимчивость неупорядоченного монооксида титана TiO_y ($0.920 \leq y \leq 1.262$) с вакансиями в подрешетках титана и кислорода. Температурные зависимости проводимости монооксидов TiO_y с $y \leq 1.069$ описываются функцией Блоха–Грюнайсена с температурой Дебая 400–480 К, а температурные зависимости восприимчивости включают вклад парамагнетизма Паули электронов проводимости. Поведение проводимости и восприимчивости монооксидов титана TiO_y с $y \geq 1.087$ характерно для узкощелевых полупроводников с невырожденными носителями заряда, подчиняющимися статистике Больцмана. Ширина энергетической щели ΔE между валентной зоной и зоной проводимости монооксидов TiO_y ($y \geq 1.087$) равна 0.06–0.17 eV.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 03-03-32033а).

Неупорядоченный нестехиометрический монооксид титана TiO_y имеет кубическую кристаллическую структуру $B1$, обладает широкой областью гомогенности от $\text{TiO}_{0.70}$ до $\text{TiO}_{1.25}$ и содержит по 10–15 at.% структурных вакансий в подрешетках титана и кислорода [1]. Представление состава монооксида титана в виде TiO_y не содержит информации о концентрации структурных вакансий в металлической и неметаллической подрешетках, поэтому более верно записать состав монооксида с учетом содержания структурных вакансий в каждой подрешетке, т.е. в виде $\text{Ti}_x\text{O}_z \equiv \text{Ti}_x \blacksquare_{1-x}\text{O}_z \square_{1-z} \equiv \text{TiO}_y$ ($y = z/x$; \blacksquare и \square — структурные вакансии в подрешетках титана и кислорода соответственно). Такая форма записи отражает как реальный состав, так и структуру монооксида. Даже монооксид $\text{TiO}_{1.00}$, который формально имеет стехиометрический состав, содержит по 16.7 at.% вакансий в подрешетках титана и кислорода, поэтому его реальный состав $\sim \text{Ti}_{0.833}\text{O}_{0.833}$.

Свойства TiO_y изучены мало. Причины этого следующие: монооксид TiO_y сложно синтезировать, так как уже при 700–800 К он имеет нестабильный состав и даже при контролируемом парциальном давлении кислорода может диспропорционировать с образованием Ti_2O ($\text{TiO}_{0.50}$) или Ti_3O_2 ($\text{TiO}_{0.67}$) и кубического оксида или же кубического оксида и Ti_2O_3 ($\text{TiO}_{1.50}$), а также других фаз гомологического ряда $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ (n — целое, от 2 до 10). Неупорядоченное состояние монооксида титана термодинамически стабильно при $T > 1500$ К, а при температуре ниже 1500 К в разных концентрационных и температурных интервалах образуются упорядоченные фазы разного типа с различной симметрией. Однако неупорядоченное состояние монооксида TiO_y легко сохраняется в результате закалки от $T > 1500$ К и может существовать при комнатной температуре сколь угодно долго как метастабильно устойчивое состояние. При температурах ~ 700 , ~ 1000 , ~ 1100 К в TiO_y проис-

ходят фазовые превращения, связанные с образованием сверхструктур. Тип и симметрия сверхструктур зависят от реального исходного состава монооксида титана. Достоверно установлено и неоднократно экспериментально подтверждено существование моноклинной (пространственная группа $C2/m$ ($A12m/1$)) сверхструктуры $\text{Ti}_5\blacksquare\text{O}_5\square$ [2–6]. Удовлетворительно описана также структура упорядоченной тетрагональной фазы $\text{Ti}_4\blacksquare\text{O}_5$, соответствующей монооксиду с номинальным составом $\text{TiO}_{1.25}$ [2,4]. Что касается других упорядоченных фаз (орторомбические $\text{TiO}_{0.7-0.9}$, $\text{TiO}_{1.19}$, $\text{Ti}_{2.5}\text{O}_3$ ($\text{Ti}_5\blacksquare\text{O}_6$) и кубическая $\text{Ti}_{22.5}\text{O}_{22.5}$ ($\text{Ti}_5\blacksquare\text{O}_5\square$)), информация о них сводится к определению симметрии на основе электронно-микроскопических и дифракционных данных и к предположениям о возможной принадлежности этих фаз к одной из трех-четырех перечисляемых пространственных групп [4,7]. Авторы [4,7] рассматривают эти фазы как переходные от неупорядоченной кубической фазы TiO_y к упорядоченной моноклинной фазе Ti_5O_5 . В работе [8] теоретически показана возможность существования упорядоченных орторомбических (пространственная группа $Immm$) фаз $\text{Ti}_3\text{O}_2\square$ и $\text{Ti}_2\blacksquare\text{O}_3$. В фазе $\text{Ti}_3\text{O}_2\square$ упорядочиваются атомы кислорода и неметаллические структурные вакансии, а в $\text{Ti}_2\blacksquare\text{O}_3$ упорядочение атомов Ti и металлических структурных вакансий происходит в подрешетке титана при статистическом распределении неметаллических вакансий.

При использовании обычных методов синтеза образцы TiO_y почти всегда двухфазны и содержат неупорядоченную и упорядоченную фазы одновременно. Для получения однофазных неупорядоченных образцов нужно применять специальную закалку. Температурные измерения кинетических и магнитных свойств TiO_y , проведенные в 60–70 гт., показали, что измерения начинали на образце одного химического и фазового состава, а после

измерения химический и фазовый состав были уже другими. Это обусловило противоречивость результатов. Например, для температурного коэффициента $d\rho/dT$ удельного сопротивления ρ неупорядоченного монооксида TiO_y с $y \approx 1$ в одних работах получено положительное значение [9–11], а в других — отрицательное [12]. В то же время все авторы экспериментальных исследований сходятся в одном: термоэдс и коэффициент Холла монооксидов TiO_y с $y > 0.85$ отрицательны [9–12].

Ненадежность и противоречивость экспериментальных данных обусловили появление большого числа работ по расчету электронной структуры TiO_y . Однако результаты расчетов, в том числе и *ab initio*, также противоречивы. Согласно [13–17], в электронно-энергетическом спектре кубического монооксида титана $O2p$ - и $Ti3d$ -полосы разделены широкой (несколько eV) запрещенной зоной. По мнению авторов [17], наличие вакансий приводит к появлению в $p-d$ -щели локальных пиков электронной плотности (вакансионных пиков); это согласуется с выводами расчетов [18,19] о наличии вакансионных состояний в незаполненных частях энергетического спектра TiO_y ниже уровня Ферми. Наличие щели шириной около 2 eV в гипотетическом бездефектном монооксиде $\text{TiO}_{1.0}$ подтверждают авторы [20], однако, по их расчетам, появление вакансий сопровождается возникновением вакансионных состояний только вблизи дна полосы проводимости и не уничтожает $p-d$ -щель. Согласно расчету [21], между $O2p$ - и $Ti3d$ -полосами бездефектного монооксида TiO имеется щель шириной около 1.8 eV, а в упорядоченном моноклинном монооксиде Ti_5O_5 ширина щели равна 1.2 eV. Наличие запрещенной щели подтверждают экспериментальные исследования рентгеновских фотоэмиссионных спектров [20,22], спектров тормозного излучения и ультрафиолетовых фотоэмиссионных спектров [20], оптической проводимости [23] неупорядоченного монооксида TiO_y .

По результатам другой группы расчетных работ [24–26], в электронном спектре TiO_y нет $p-d$ -щели. Теоретические выводы об отсутствии $p-d$ -щели подтверждаются экспериментальными исследованиями рентгеновских эмиссионных спектров монооксида TiO_y с разным содержанием кислорода [27], результатами изучения рентгеновских фотоэлектронных и рентгеновских эмиссионных спектров [28] моноклинного упорядоченного монооксида Ti_5O_5 и бездефектного кубического монооксида $\text{TiO}_{1.0}$, полученного при высоком давлении.

Таким образом, имеющиеся экспериментальные и теоретические данные противоречивы, и до сих пор неясно, является ли монооксид титана металлом или полупроводником.

В данной работе сообщаются экспериментальные результаты по электропроводности (сопротивлению) и магнитной восприимчивости монооксида TiO_y во всей области гомогенности кубической фазы.

Образцы нестехиометрического кубического монооксида титана TiO_y с разным содержанием кислорода ($0.920 \leq y \leq 1.262$) синтезированы твердофазным спеканием порошковых смесей металлического титана Ti и диоксида титана TiO_2 в вакууме 0.001 Па при температуре 1770 К в течение 70 h с промежуточным перетиранением продуктов спекания через каждые 20 h. Все дифракционные исследования выполнены в $\text{CuK}_{\alpha_{1,2}}$ -излучении на автодифрактометрах Siemens D-500 и STADI-P (STOE). Для достижения неупорядоченного состояния синтезированные образцы отжигали в течение 3 h при температуре 1330 К в кварцевых ампулах, вакуумированных до остаточного давления 0.0001 Па; затем ампулу с образцами сбрасывали в воду, скорость закалки составляла $\sim 200 \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$. На рентгенограммах закаленных образцов наблюдаются отражения только кубической неупорядоченной фазы TiO_y со структурой $B1$ (в образцах с $y \geq 1.112$) или отражения неупорядоченной TiO_y и моноклинной упорядоченной Ti_5O_5 [5] фаз (в образцах с $y \leq 1.087$). Содержание кислорода в закаленных образцах TiO_y оказалось больше, чем можно было предположить, исходя из состава шихты. Это означает, что в процессе синтеза и отжига происходило частичное обеднение образцов титаном и обогащение кислородом.

Удельное сопротивление ρ измеряли четырехзондовым методом в интервале 77–300 К, сопротивление $\text{TiO}_{1.262}$, $\text{TiO}_{1.087}$ и $\text{TiO}_{0.920}$ измерено также при 4.2 К. Для обеспечения надежного электрического контакта на контактные поверхности образцов наносили In-Ga пасту.

Магнитную восприимчивость χ монооксида TiO_y ($0.920 \leq y \leq 1.262$) измеряли в интервале температур от 4.0 до 400 К в полях напряженностью 8.8, 25, 30 и 50 kOe на вибромагнитометре MPMS-XL-5 Quantum Design. Восприимчивость $\text{TiO}_{0.946}$, $\text{TiO}_{1.069}$, $\text{TiO}_{1.087}$ и $\text{TiO}_{1.262}$ дополнительно измерена от 300 К температуры начала перехода беспорядок \leftrightarrow порядок (около 1000 К) методом Фарадея на маятниковых магнитных весах типа Доменикали.

Химический и фазовый состав образцов контролировали до и после измерений.

Измерения намагниченности M в полях напряженностью H до 50 kOe при температурах 4, 130 и 300 К показали, что изученные образцы монооксидов TiO_y не имеют остаточной намагниченности, так как зависимости $M(H)$, построенные для разных температур, проходят через начало координат (рис. 1). Отсутствие остаточной намагниченности означает, что образцы TiO_y не содержат каких-либо ферромагнитных примесей.

Температурные зависимости удельного электросопротивления $\rho(T)$ монооксидов титана TiO_y разного состава показаны на рис. 2. В изученном температурном интервале при переходе от $\text{TiO}_{0.920}$ к $\text{TiO}_{1.262}$ сопротивление ρ увеличивается.

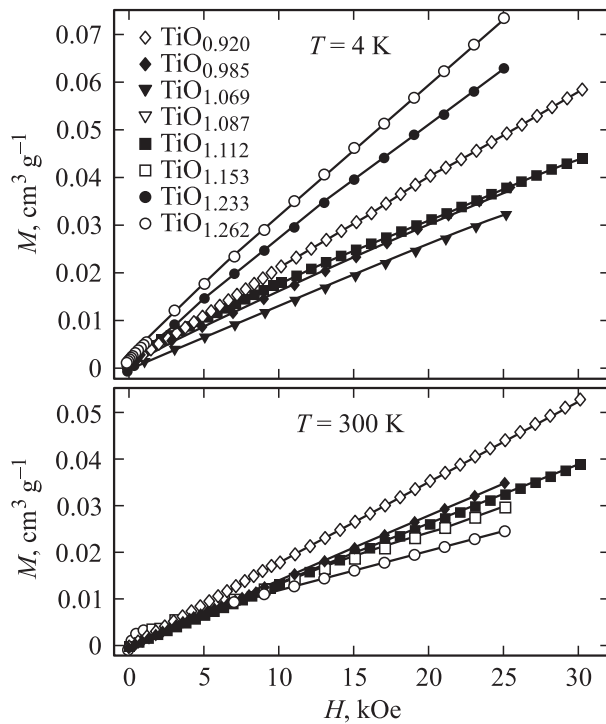


Рис. 1. Зависимость намагниченности M монооксидов титана TiO_y с различным содержанием кислорода от напряженности H магнитного поля при $t = 4$ и 300 К. Отсутствие остаточной намагниченности означает, что образцы TiO_y не содержат ферромагнитных примесей.

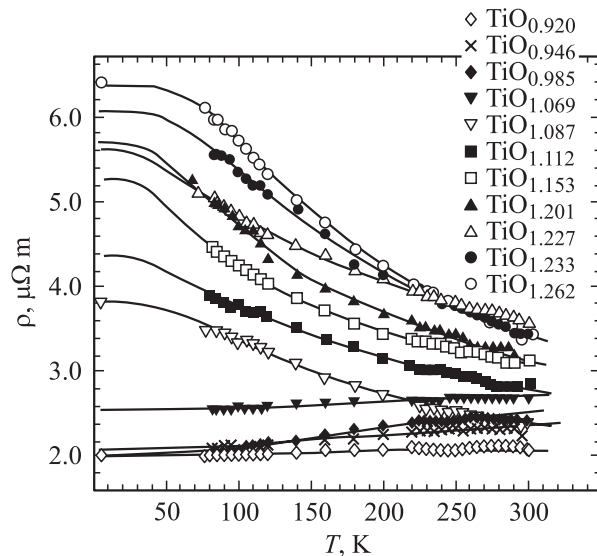


Рис. 2. Температурные зависимости удельного электросопротивления $\rho(T)$ неупорядоченных кубических монооксидов титана TiO_y с различным содержанием кислорода. Аппроксимация экспериментальных результатов функцией (3) для монооксидов TiO_y с $y \leq 1.069$ и функцией (13) для монооксидов TiO_y с $y \geq 1.087$ показана сплошными линиями.

Сопротивление оксидов $TiO_{1.069}$, $TiO_{0.985}$, $TiO_{0.946}$ и $TiO_{0.920}$ с повышением температуры растет, хотя температурный коэффициент сопротивления невелик. В веществах с электронной проводимостью в области $T < 300$ К температурная зависимость среднего времени свободного пробега $\bar{\tau}$, обусловленного рассеянием на фононах, неплохо описывается полуэмпирической функцией Блоха–Грюнайзена

$$\frac{1}{\bar{\tau}} = \frac{4\pi\lambda k_B \theta_D}{\hbar} \left(\frac{2T}{\theta_D}\right)^5 \int_0^{\theta_D/2T} \frac{x^5 dx}{\sinh^2 x}, \quad (1)$$

где λ — константа электрон-фононного взаимодействия, θ_D — характеристическая температура Дебая. В общем случае интеграл $\int_0^{\theta_D/2T} (x^5 / \sinh^2 x) dx$ вычисляется следующим образом:

$$\int_0^{\theta_D/2T} \frac{x^5 dx}{\sinh^2 x} = -x^5 \operatorname{cth} x \Big|_0^{\theta_D/2T} + 5 \int_0^{\theta_D/2T} x^4 \operatorname{cth} x dx. \quad (2)$$

Поскольку удельное сопротивление $\rho = m/ne^2\bar{\tau}$ (m и n — масса и концентрация носителей), то с учетом (2) и остаточного сопротивления $\rho(0)$ температурную зависимость сопротивления можно представить в виде

$$\begin{aligned} \rho(T) &= \rho(0) + \frac{4\pi m \lambda k_B \theta_D}{ne^2 \hbar} \left(\frac{2T}{\theta_D}\right)^5 \int_0^{\theta_D/2T} \frac{x^5 dx}{\sinh^2 x} \\ &\equiv \rho(0) + \frac{4\pi m \lambda k_B \theta_D}{ne^2 \hbar} \left(\frac{2T}{\theta_D}\right)^5 \\ &\quad \times \left[-\left(\frac{\theta_D}{2T}\right)^5 \operatorname{cth} \left(\frac{\theta_D}{2T}\right) + 5 \int_0^{\theta_D/2T} x^4 \operatorname{cth} x dx \right]. \quad (3) \end{aligned}$$

В разных интервалах температур интеграл $\int_0^{\theta_D/2T} (x^5 / \sinh^2 x) dx$ имеет различный вид. Для $T < 80$ К и $\theta_D \sim 400-500$ К величина $\theta_D/2T > 3.14$; в этом случае интеграл $\int_0^{\theta_D/2T} (x^5 / \sinh^2 x) dx$ вычисляется следующим образом:

$$\begin{aligned} \int_0^{\theta_D/2T} \frac{x^5 dx}{\sinh^2 x} &= x^5 (1 - \operatorname{cth} x) \Big|_0^{\theta_D/2T} \\ &+ 10 \int_0^{\theta_D/2T} x^4 [\exp(-2x) + \exp(-4x) + \dots \\ &+ \exp(-2nx)] dx. \quad (4) \end{aligned}$$

Таблица 1. Параметры функций (3) и (13), описывающих проводимость σ (сопротивление ρ) кубического монооксида титана $\text{TiO}_y \equiv \text{Ti}_x\text{O}_z$ ($y = z/x$) в интервале температур 4.2–300 К

Химический состав TiO_y	Состав с учетом дефектности подрешеток Ti_xO_z	Период решетки a_{B1} , nm	Функция	Параметры функций			
				$\rho(0)$, $\mu\Omega\text{m}$	$\sigma(0)$, $\mu\Omega^{-1}\text{m}^{-1}$	ΔE , eV	θ_D , К
$\text{TiO}_{0.920}$	$\text{Ti}_{0.887}\text{O}_{0.816}$	0.41867	3	2.01	0.4969	—	471
$\text{TiO}_{0.946}$	$\text{Ti}_{0.877}\text{O}_{0.829}$	0.41840	3	2.10	0.4773	—	470
$\text{TiO}_{0.985}$	$\text{Ti}_{0.868}\text{O}_{0.855}$	0.41834	3	2.02	0.4952	—	400
$\text{TiO}_{1.069}$	$\text{Ti}_{0.837}\text{O}_{0.895}$	0.41808	3	2.56	0.3911	—	481
$\text{TiO}_{1.087}$	$\text{Ti}_{0.833}\text{O}_{0.906}$	0.41738	13	3.81	0.2626	0.028	—
$\text{TiO}_{1.112}$	$\text{Ti}_{0.816}\text{O}_{0.907}$	0.41711	13	4.17	0.2397	0.025	—
$\text{TiO}_{1.153}$	$\text{Ti}_{0.804}\text{O}_{0.927}$	0.41704	13	6.16	0.1623	0.006	—
$\text{TiO}_{1.201}$	$\text{Ti}_{0.792}\text{O}_{0.952}$	0.41688	13	7.99	0.1251	0.006	—
$\text{TiO}_{1.227}$	$\text{Ti}_{0.787}\text{O}_{0.965}$	0.41674	13	5.47	0.1828	0.021	—
$\text{TiO}_{1.233}$	$\text{Ti}_{0.780}\text{O}_{0.961}$	0.41665	13	5.99	0.1668	0.034	—
$\text{TiO}_{1.262}$	$\text{Ti}_{0.771}\text{O}_{0.973}$	0.41662	13	6.54	0.1528	0.032	—

После преобразований выражение (4) с учетом пределов интегрирования приобретает вид

$$\int_0^{\theta_D/2T} \frac{x^5 dx}{\sinh^2 x} = x^5(1 - \text{cth} x) + 10 \left\{ \frac{3}{4} + \frac{3}{128} + \frac{1}{324} + \frac{3}{4096} + \dots + \frac{24}{a^5} - \exp(-2x) \left[\frac{x^4}{2} + x^3 + \frac{3x^2}{2} + \frac{3x}{2} + \frac{3}{4} \right] - \exp(-4x) \left[\frac{x^4}{4} + \frac{x^3}{4} + \frac{3x^2}{16} + \frac{3x}{32} + \frac{3}{128} \right] - \exp(-6x) \left[\frac{x^4}{6} + \frac{x^3}{9} + \frac{x^2}{18} + \frac{x}{54} + \frac{1}{324} \right] - \exp(-8x) \left[\frac{x^4}{8} + \frac{x^3}{16} + \frac{3x^2}{128} + \frac{3x}{512} + \frac{3}{4096} \right] - \dots - \exp(-2nx) \left[\frac{x^4}{2n} + \frac{4x^3}{(2n)^2} + \frac{12x^2}{(2n)^3} + \frac{24x}{(2n)^4} + \frac{24}{(2n)^5} \right] \right\}, \quad (5)$$

где $x = \theta_D/2T$, причем $\theta_D/2T > 3.14$.

При $T > 80$ К и $\theta_D \sim 400\text{--}500$ К величина $\theta_D/2T < 3.14$, поэтому интеграл $\int_0^{\theta_D/2T} x^4 \text{cth} x dx$ находят как ряд $\int_0^{\theta_D/2T} x^4 \text{cth} x dx = \sum_{k=0}^{\infty} 2^{2k} B_{2k} x^{4+2k} / [(4+2k)(2k)!]$, где B_{2k} — числа Бернулли. С учетом этого получаем

$$\int_0^x x^4 \text{cth} x dx = \frac{x^4}{4} + \frac{x^6}{18} - \frac{x^8}{360} + \frac{x^{10}}{4725} - \frac{x^{12}}{56700} + \frac{x^{14}}{654885} - \dots \quad (6)$$

Подставляя (6) в (2), получим

$$\int_0^x \frac{x^5 dx}{\sinh^2 x} = -x^5 \text{cth} x + 5 \left(\frac{x^4}{4} + \frac{x^6}{18} - \frac{x^8}{360} + \frac{x^{10}}{4725} - \frac{x^{12}}{56700} + \frac{x^{14}}{654885} - \dots \right), \quad (7)$$

где $x = \theta_D/2T$, причем $\theta_D/2T < 3.14$. После подстановки (7) в (3) и простых преобразований получим разложение в ряд формулы Блоха–Грюнайзена для случая, когда $\theta_D/2T < 3.14$

$$\rho(T) = \rho(0) + \frac{4\pi m \lambda k_B \theta_D}{n e^2 \hbar} \left[-\text{cth} x + 5 \left(\frac{1}{4x} + \frac{x}{18} - \frac{x^3}{360} + \frac{x^5}{4725} - \frac{x^7}{56700} + \frac{x^9}{654885} - \dots \right) \right]_{x=\theta_D/2T}. \quad (8)$$

При аппроксимации температурной зависимости сопротивления монооксидов $\text{TiO}_{1.069}$, $\text{TiO}_{0.985}$, $\text{TiO}_{0.946}$ и $\text{TiO}_{0.920}$ формулами (3) и (5), когда $\theta_D/2T > 3.14$, разложение (5) ограничивали слагаемым с экспоненциальным множителем $\exp(-8x)$. В случае $\theta_D/2T < 3.14$ при аппроксимации сопротивления этих же монооксидов в разложении (8) учитывали слагаемые с множителем до x^{13} .

Экспериментальные зависимости $\rho(T)$ оксидов $\text{TiO}_{1.069}$, $\text{TiO}_{0.985}$, $\text{TiO}_{0.946}$ и $\text{TiO}_{0.920}$ (рис. 2) хорошо аппроксимируются функцией (3); найденные параметры $\rho(0)$ и θ_D приведены в табл. 1. Величина θ_D для изученных оксидов TiO_y ($0.920 \leq y \leq 1.069$) равна 400–480 К, что хорошо согласуется с литературными данными. Согласно [10], θ_D равна от 350 до 410 К для эквИАТОМНОГО монооксида $\text{TiO}_{1.00}$ и увеличивается при уменьшении температуры отжига. Для упорядоченного моноклинного монооксида Ti_5O_5 $\theta_D = 500$ К [21].

Сопротивление монооксидов TiO_y с $y \geq 1.087$ с ростом температуры от 4.2 до 300 К быстро уменьшается. Малая величина удельного сопротивления ($\sim 10^{-6} \Omega \cdot \text{m}$) всех монооксидов титана характерна для металлов, однако отрицательный температурный коэффициент сопротивления $d\rho/dT$ монооксидов TiO_y с $y \geq 1.087$ является одним из основных признаков диэлектрического поведения. В интервале 4.2–300 К изменение сопротивления $\Delta\rho$ вследствие этого эффекта составляет 20–50%, что не позволяет рассматривать $\Delta\rho$ как малую поправку в приближении времени релаксации.

Удельная электропроводность σ пропорциональна произведению концентрации носителей n на их подвижность u , т.е.

$$\sigma(T) = en_{e,h}(u_e + u_h). \quad (9)$$

Если носители подчиняются статистике Больцмана, а энергетические зоны параболичны, что практически всегда справедливо вблизи краев зон [29], то концентрацию носителей можно представить в виде

$$n_e = 2(m^*)^{3/2} (k_B T / 2\pi\hbar^2)^{3/2} \exp(-\Delta E / 2k_B T), \quad (10)$$

где m^* — эффективная масса носителей заряда; ΔE — энергетический параметр, который имеет смысл энергии активации и в случае собственной проводимости равен ширине энергетической щели E_g между валентной зоной и зоной проводимости. Для больцмановского распределения подвижность носителей обратно пропорциональна температуре

$$u \sim AT^{-q}. \quad (11)$$

Поскольку все образцы монооксида титана имеют не равное нулю остаточное сопротивление, с учетом (10) и (11) проводимость оксидов TiO_y ($y \geq 1.087$) можно представить в виде

$$\sigma(T) = \sigma(0) + 2(k_B m^* / 2\pi\hbar^2)^{3/2} T^{(3/2-q)} \times \exp(-\Delta E / 2k_B T). \quad (12)$$

Постоянная составляющая $\sigma(0)$ имеет смысл „несобственной“ проводимости системы и означает, что проводимость не обращается в нуль при $T = 0$ К.

Экспериментальные зависимости $\sigma(T)$ монооксидов титана TiO_y ($y \geq 1.087$) описывались функцией (12) и функцией $\sigma(T) = \sigma(0) + B \exp(T^{-1/4})$, характерной для моттовских полупроводников при низкой температуре [30]. Численная аппроксимация показала, что зависимости $\sigma(T)$ значительно лучше описываются функцией (12), причем величина q лежит в интервале от 0.9 до 1.1; с учетом ошибок измерений можно принять, что $q \approx 1$, т.е.

$$\sigma(T) = \sigma(0) + BT^{1/2} \exp(-\Delta E / 2k_B T). \quad (13)$$

Параметр $q = 1$ характерен для многоатомных полупроводников, в которых рассеяние происходит не только на акустических, но и на оптических фононах. Численные значения параметров функции (13), использованной

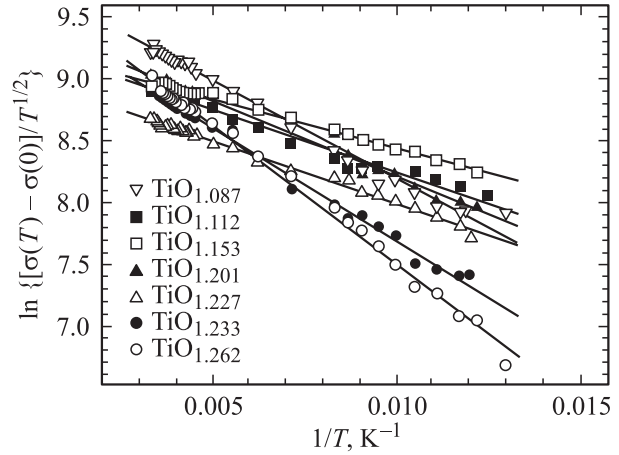


Рис. 3. Температурная зависимость проводимости $\sigma(T)$ монооксидов титана TiO_y в координатах $\ln\{[\sigma(T) - \sigma(0)]/T^{1/2}\} - 1/T$.

для описания зависимостей $\sigma(T)$ монооксидов TiO_y ($y \geq 1.087$), приведены в табл. 1.

Представление температурно-зависимой части проводимости (13) монооксидов TiO_y ($y \geq 1.087$) в координатах „ $\ln\{[\sigma(T) - \sigma(0)]/T^{1/2}\} - 1/T$ “ (рис. 3) показывает, что линейная зависимость наблюдается во всем изученном интервале температур. Энергия активации ΔE для монооксидов от $\text{TiO}_{1.087}$ до $\text{TiO}_{1.227}$ мала и составляет ~ 0.01 – 0.03 eV, и лишь для $\text{TiO}_{1.233}$ и $\text{TiO}_{1.262}$ немного больше 0.03 eV (расчет по более точной формуле (12) дает для $\text{TiO}_{1.262}$ величину $\Delta E = 0.043$ eV). Если собственная проводимость появляется около 300 К и выше, то нельзя определенно сказать, является ли найденная величина ΔE шириной запрещенной зоны собственного полупроводника или же это энергия активации примесного уровня. Выяснить это позволяет анализ магнитной восприимчивости.

Измерения магнитной восприимчивости χ показали, что на температурных зависимостях $\chi(T)$ всех образцов TiO_y (рис. 4, 5) можно выделить два участка с противоположным изменением χ как функции температуры. Убывание восприимчивости на низкотемпературном участке (при $T < 150$ – 200 К) характерно для парамагнитной составляющей описываемой модифицированным законом Кюри $\chi(T) = \chi(0) + C/(T + \Delta)$ с температурно-независимым парамагнитным вкладом $\chi(0)$ и с $\Delta > 0$. При температуре выше 150–200 К восприимчивость $\chi(T)$ включает наряду с вкладом $\chi(0) + C/(T + \Delta)$ также линейную, квадратичную или более сложную функцию температуры.

Парамагнетизм Кюри единицы объема вещества равен $\chi_V = Nn_m\mu_{\text{eff}}^2/3k_B T$, где N — число атомов в единице объема, n_m — относительная концентрация атомов, имеющих магнитный момент, $\mu_{\text{eff}} = p\mu_B$ — эффективный магнитный момент и μ_B — магнетон Бора. Поскольку $N = N_A d / M$ (N_A — число Авогадро, d — плотность, M — молекулярная масса), измерен-

Таблица 2. Параметры функций (14) и (16), описывающих магнитную восприимчивость χ , и некоторые магнитные характеристики кубического монооксида титана TiO_y

TiO_y	Функция	Интервал температур, К	Параметры функций						
			$\chi(0) \cdot 10^6, \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$	$C \cdot 10^6, \text{cm}^3 \text{K g}^{-1}$	Δ, K	$b \cdot 10^{12}, \text{cm}^3 \text{K}^{-2} \text{g}^{-1}$	$a \cdot 10^9, \text{cm}^3 \text{K g}^{-1}$	$\Delta E, \text{eV}$	p_{aver}, μ_B
$\text{TiO}_{0.920}$	14	4.0–400	1.629	17.9	55.0	0.501	—	—	0.089
$\text{TiO}_{0.946}$	14	4.0–1000	1.410	22.9	88.6	0.493	—	—	0.100
$\text{TiO}_{0.985}$	14	4.0–400	1.290	10.7	55.4	0.469	—	—	0.069
$\text{TiO}_{1.069}$	14	4.0–1000	1.237	0.54	8.5	0.659	—	—	0.015
$\text{TiO}_{1.087}$	16	4.0–1000	1.196	14.9	71.8	—	—	0.061	0.081
$\text{TiO}_{1.112}$	17	4.0–400	1.059	44.9	96.0	—	0.889	—	0.225
$\text{TiO}_{1.153}$	17	4.0–400	0.909	56.4	89.7	—	0.898	—	0.224
$\text{TiO}_{1.201}$	17	4.0–400	0.798	58.3	39.5	—	1.243	—	0.195
$\text{TiO}_{1.227}$	17	4.0–400	0.806	51.7	34.6	—	1.025	—	0.178
$\text{TiO}_{1.233}$	17	4.0–400	0.917	28.1	14.5	—	0.578	—	0.118
$\text{TiO}_{1.262}$	16	4.0–1000	0.847	24.1	7.8	—	—	0.173	0.101

ная магнитная восприимчивость единицы массы равна $\chi = \chi_V/d = (n_m N_A/M)(p\mu_B)^2/(3k_B T) \equiv C/T$. Отсюда $p^2 = (CM/n_m)(3k_B/N_A\mu_B^2)$ или с учетом значений N_A, μ_B и k_B $p \approx \sqrt{8CM/n_m}$, где константа Кюри C имеет размерность $\text{cm}^3 \text{K g}^{-1}$. Если концентрация n_m атомов, обладающих магнитным моментом, неизвестна, то усредненный по всем атомам магнитный момент определяется как $p_{\text{aver}} \approx \sqrt{8CM}$. Заметим, что для правильной оценки величин p или p_{aver} нужно использовать молекулярную массу M , которая соответствует реальному составу монооксида титана с учетом содержания вакансий в каждой подрешетке, т.е. Ti_xO_z .

Расчет с использованием найденных величин константы C показал, что усредненный по всем атомам эффективный магнитный момент μ_{eff} составляет

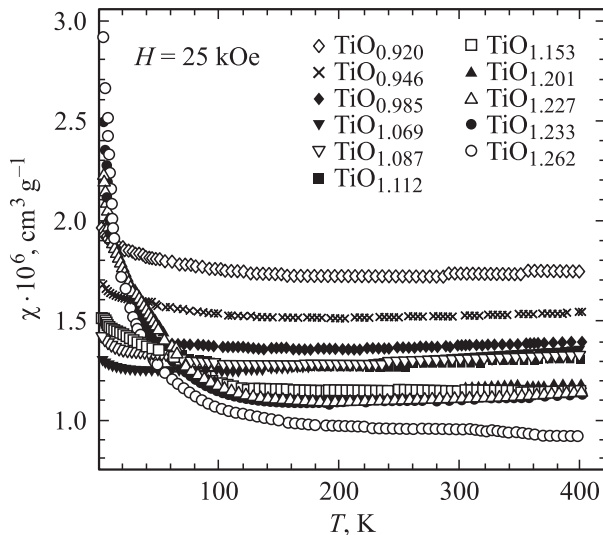


Рис. 4. Магнитная восприимчивость χ неупорядоченных кубических монооксидов титана TiO_y с различным содержанием кислорода в интервале температур от 4.0 до 400 К (измерения выполнены в поле напряженностью $H = 25 \text{ kOe}$).

0.015–0.225 магнетона Бора (табл. 2). Малая величина μ_{eff} указывает на то, что вклад Кюри в восприимчивость является, скорее всего, примесным.

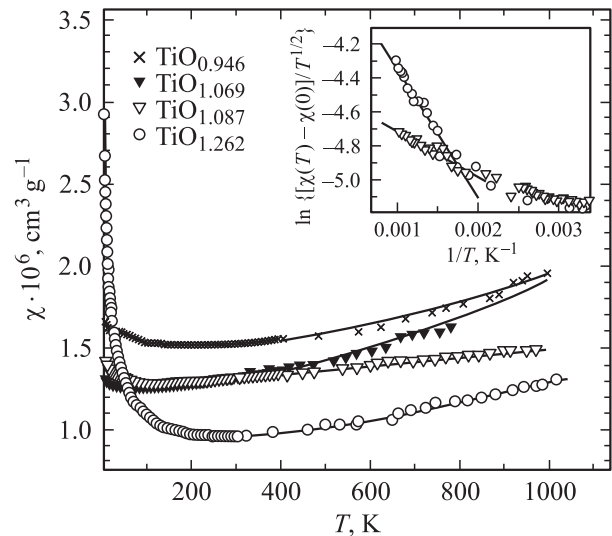


Рис. 5. Магнитная восприимчивость монооксидов TiO_y в интервале от 4.0 К до температуры начала перехода беспорядок \leftrightarrow порядок (около 1000 К). На вставке высокотемпературная восприимчивость монооксидов $\text{TiO}_{1.087}$ и $\text{TiO}_{1.262}$ показана в координатах $\ln\{[\chi(T) - \chi(0)]/T^{1/2}\} - 1/T$.

По-видимому, в монооксиде TiO_y большинство ионов Ti^{2+} имеет спаренные электроны или существует обменное катион-катионное взаимодействие. Определить методом ЭПР наличие в монооксиде TiO_y каких-либо ионов с нескомпенсированным магнитным моментом не удалось из-за высокой концентрации делокализованных электронов. Поскольку ферромагнитные примеси в образцах TiO_y отсутствуют, наличие малого эффективного магнитного момента может быть обусловлено ионами Ti^{2+}

и Ti^{3+} , имеющими примесную природу. Содержание таких примесных ионов составляет, судя по величине p , от 2 до 8 at.%. Наиболее отчетливо парамагнетизм Кюри наблюдается для монооксидов титана TiO_y с относительно большим содержанием кислорода, $y > 1.2$ (рис. 5).

Зависимость $\chi(T)$ монооксидов титана TiO_y с $y \leq 1.069$ (рис. 4, 5) во всем изученном температурном интервале (4.2–400 или 4.2–1000 К) хорошо описывается функцией

$$\chi(T) = \chi(0) + C/(T + \Delta) + bT^2. \quad (14)$$

Наличие квадратичного члена bT^2 характерно для парамагнетизма Паули электронов проводимости. Это согласуется с металлическим типом проводимости этих монооксидов.

Температурные зависимости восприимчивости монооксидов TiO_y с $y \geq 1.087$ более сложные — это особенно заметно в высокотемпературной области (рис. 5). Если концентрация носителей заряда в TiO_y с $y \geq 1.087$ при $T > 300$ К описывается формулой (10), то в этом случае в соответствии с формулой Кюри $\chi_p(T) = n_e(\mu_B)^2/k_B T$ часть магнитной восприимчивости, зависящая от температуры, будет иметь парамагнитную составляющую

$$\begin{aligned} \chi_p(T) &= 2(m^*/2\pi\hbar^2)^{3/2}(k_B)^{1/2}(\mu_B)^2 T^{1/2} \exp(-\Delta E/2k_B T) \\ &\equiv AT^2 \exp(-\Delta E/2k_B T), \end{aligned} \quad (15)$$

где $A = 2(m_0/2\pi\hbar^2)^{3/2}(k_B)^{1/2}(\mu_B)^2(m^*/m_0)^{3/2} = 3.008 \cdot 10^{-9}(m^*/m_0)^{3/2} [K^{-1/2}]$; m_0 — масса электрона. Заметим, что формула (15) описывает безразмерную восприимчивость единицы объема. Учитывая отмеченные ранее особенности зависимостей $\chi(T)$ и $A_m = A/d$, измеренную массовую восприимчивость монооксидов TiO_y с $y \geq 1.087$ в температурном интервале от 4.2 до 1000 К можно аппроксимировать функцией

$$\chi(T) = \chi(0) + A_m T^{1/2} \exp(-\Delta E/2k_B T) + C/(T + \Delta), \quad (16)$$

учитывающей температурно-независимый вклад $\chi(0)$, парамагнитный вклад Паули для электронной системы с энергетической щелью и парамагнитный вклад Кюри. При $T < 400$ К второе слагаемое в (16) можно заменить линейным по температуре членом aT , поэтому восприимчивость монооксидов TiO_y с $y \geq 1.087$ в интервале 4.0–400 К описывалась как

$$\chi(T) = \chi(0) + C/(T + \Delta) = aT. \quad (17)$$

Численные значения параметров функций (14), (16) и (17), которыми аппроксимировали зависимости $\chi(T)$ изученных монооксидов титана TiO_y , приведены в табл. 2.

Коэффициенты A_m зависимости (16) для монооксидов $TiO_{1.087}$ и $TiO_{1.262}$ составляют $0.012 \cdot 10^{-6}$ и $0.034 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1} \text{ K}^{-1/2}$, плотности $TiO_{1.087}$ и $TiO_{1.262}$ равны 4.97 и 4.82 g cm^{-3} . Эффективная масса носителей, выраженная через m_0 , равна $m^* = 4.799 \cdot 10^5 (A_m d)^{2/3} m_0$. С учетом этого эффективная масса носителей в $TiO_{1.087}$ и $TiO_{1.262}$ составляет $\sim 7m_0$ и $\sim 14m_0$. Достаточно большая эффективная масса подтверждает правомерность применения распределения Больцмана для описания концентрации носителей в монооксидах TiO_y с $y \geq 1.087$.

Найденные из зависимостей $\chi(T)$ (16) монооксидов $TiO_{1.087}$ и $TiO_{1.262}$ величины ΔE равны 0.061 и 0.173 eV. Значения ΔE , определенные для этих же монооксидов из температурных зависимостей проводимости, равны 0.028 и 0.032 eV. Можно полагать, что значения ΔE , найденные из низкотемпературных зависимостей проводимости, соответствуют энергии активации примесных уровней, тогда как значения ΔE , полученные для более широкого интервала температур из магнитной восприимчивости, определяют ширину запрещенной зоны в случае собственной проводимости. Малая величина запрещенной зоны позволяет рассматривать монооксид титана TiO_y с $y \geq 1.087$ как узкощелевой полупроводник.

Таким образом, совокупность полученных кинетических и магнитных данных позволяет считать, что при увеличении содержания кислорода в электронной структуре неупорядоченного кубического монооксида титана TiO_y появляется узкая щель между валентной зоной и зоной проводимости. В соответствии с этим в зависимости от содержания кислорода монооксид TiO_y может вести себя как d -металл или как полупроводник. Это означает, что при увеличении содержания кислорода в неупорядоченном монооксиде TiO_y , т.е. при уменьшении концентрации кислородных вакансий и одновременном росте концентрации титановых вакансий, экспериментально наблюдается переход металл–полупроводник. Возникает вопрос, не является ли этот концентрационный переход моттовским переходом. Действительно, согласно [30–32], сильно легированные полупроводники (с концентрацией примесных атомов до десятых долей процента) являются неупорядоченными структурами, и в них при температуре 0 К наблюдается концентрационный переход металл–изолятор, а при $T > 0$ К происходит обусловленный корреляциями переход металл–полупроводник. Такими полупроводниками являются, например, оксиды переходных металлов типа NiO [30]. Измерение электропроводности при переходе металл–изолятор является функцией некоторого внешнего параметра, приводящего к изменению периода (объема) решетки. Таким параметром может быть состав, давление, магнитное поле. При меньшем периоде решетки вещество может обладать электронной проводимостью, а при большем — становится изолятором [29,33,34]. В случае монооксида титана TiO_y рост периода решетки a_{B1} , происходящий при увеличении содержания кислорода, сопровождается изменением

проводимости от металлической к полупроводниковой. Однако для моттовских полупроводников в области низких температур проводимость имеет следующую температурную зависимость: $\sigma(T) \sim \exp(T^{-1/4})$ [30]; тогда как в данной работе для TiO_y при $y > 1$ численный анализ температурных зависимостей проводимости показал, что $\sigma(T) \sim T^{1/2} \exp(T^{-1})$. Кроме того, концентрация структурных вакансий в монооксиде титана на несколько порядков (в тысячи и даже десятки тысяч раз) выше, чем концентрация неупорядоченно распределенных примесных атомов в моттовских полупроводниках. С учетом этого можно полагать, что концентрационный переход металл–полупроводник в неупорядоченном монооксиде титана TiO_y не является моттовским переходом.

Высокая концентрация структурных вакансий в подрешетках титана и кислорода монооксида TiO_y является предпосылкой к упорядочению. В [35] экспериментально и теоретически показано, что в моноклинной сверхструктуре типа Ti_5O_5 в определенных кристаллографических направлениях существуют непрерывные вакансионные каналы (структура Ti_5O_5 подробно описана и проанализирована в монографии [36]). В связи с этим в дальнейшем представляет значительный интерес изучение электрокинетических и магнитных свойств упорядоченного нестехиометрического монооксида титана.

Авторы благодарят R. Henes'a за помощь в измерении сопротивления монооксидов $\text{TiO}_{1.262}$, $\text{TiO}_{1.087}$ и $\text{TiO}_{0.920}$ при 4.2 К.

Список литературы

- [1] А.И. Гусев, А.А. Ремпель. Нестехиометрия, беспорядок и порядок в твердом теле. УрО РАН, Екатеринбург (2001). 580 с.
- [2] D. Watanabe, J.R. Castles, A. Jostons, A.S. Malin. *Nature* **210**, 5039, 934 (1966); *Acta Crystallogr.* **23**, 2, 307 (1967).
- [3] E. Hilti, F. Laves. *Naturwissenschaften* **55**, 3, 131 (1968).
- [4] D. Watanabe, O. Terasaki, A. Jostons, J.R. Castles. In: *The Chemistry of Extended Defects in Non-Metallic Solids* / Ed. by L. Eyring, M.O. Keeffe. North-Holland Publ., Amsterdam–London (1970). P. 238.
- [5] А.А. Валеева, А.А. Ремпель, А.И. Гусев. *Письма в ЖЭТФ* **71**, 11, 675 (2000).
- [6] А.А. Валеева, А.А. Ремпель, А.И. Гусев. *Неорган. материалы* **37**, 6, 716 (2001).
- [7] E. Hilti. *Naturwissenschaften* **55**, 3, 130 (1968).
- [8] А.И. Гусев. *Письма в ЖЭТФ* **74**, 2, 96 (2001).
- [9] A.D. Pearson. *J. Phys. Chem. Solids* **5**, 4, 316 (1958).
- [10] S.P. Denker. *J. Appl. Phys.* **37**, 1, 142 (1966).
- [11] М.И. Айвазов, И.А. Домашнев, А.Г. Саркисян, Т.В. Резникова. *Изв. АН СССР. Неорган. материалы* **6**, 4, 745 (1970).
- [12] M.D. Banus, T.V. Reed, A.J. Strauss. *Phys. Rev. B* **5**, 8, 2775 (1972).
- [13] M. Schoen, S.P. Denker. *Phys. Rev.* **184**, 3, 864 (1969).
- [14] L.F. Mattheis. *Phys. Rev. B* **5**, 2, 290 (1972).
- [15] A. Neckel, P. Rastl, R. Eibler, P. Weinberger, K. Schwarz. *J. Phys. C: Solid State Phys.* **9**, 4, 579 (1976).
- [16] A. Neckel. *Intern. J. Quant. Chem.* **23**, 4, 1317 (1983).

- [17] L.M. Huisman, A.E. Carlsson, C.D. Gellat, H. Ehrenreich. *Phys. Rev. B* **22**, 2, 991 (1980).
- [18] V.A. Gubanov, A.L. Ivanovsky, G.P. Shvelkin, D.E. Ellis. *J. Phys. Chem. Solids* **45**, 7, 719 (1984).
- [19] A.L. Ivanovsky, V.I. Anisimov, D.L. Novikov, A.I. Lichnetstein, V.A. Gubanov. *J. Phys. Chem. Solids* **49**, 5, 465 (1988).
- [20] S.R. Barman, D.D. Sarma. *Phys. Rev. B* **49**, 23, 16 141 (1994).
- [21] C. Leung, M. Weinert, P.B. Allen, R.M. Wentzcovitch. *Phys. Rev. B* **54**, 11, 7857 (1996).
- [22] G.K. Wertheim, D.N.E. Buchanan. *Phys. Rev. B* **17**, 6, 2780 (1978).
- [23] S. Gokhale, S.R. Barman, D.D. Sarma. *Phys. Rev. B* **52**, 20, 14 526 (1995).
- [24] D.R. Jennison, A.B. Kunz. *Phys. Rev. Lett.* **39**, 7, 418 (1977).
- [25] J.K. Burdett, T. Hughbanks. *J. Amer. Chem. Soc.* **106**, 11, 3101 (1984).
- [26] G. Hobiger, P. Herzig, F. Schlapansky, A. Neckel. *J. Phys.: Condens. Matter* **2**, 20, 4595 (1990).
- [27] K. Tsutsumi, O. Aita, K. Ichikawa. *Phys. Rev. B* **15**, 10, 4638 (1977).
- [28] S. Bartkowski, M. Neumann, E.Z. Kurmaev, V.V. Fedorenko, S.N. Shamin, V.M. Cherkashenko, S.N. Nemnonov, A. Winarski, D.C. Rubie. *Phys. Rev. B* **56**, 16, 10 656 (1977).
- [29] И.М. Цидильковский. *Бесчелевые полупроводники — новый класс веществ*. Наука, М. (1986). 238 с.
- [30] N.F. Mott, E.A. Davis. *Electronic Processes in Non-Crystalline Materials*. Clarendon Press, Oxford (1971). 451 p.
- [31] Н. Мотт. *Электроны в неупорядоченных структурах*. Мир, М. (1969). 172 с.
- [32] N.F. Mott. *Metal-Insulator Transitions*. Taylor & Francis, London (1974). 294 p.
- [33] C. Kittel. *Introduction to Solid State Physics*. 7th ed. Wiley & Sons, N. Y. (1996). P. 284.
- [34] И.М. Цидильковский. *Электронный спектр бесчелевых полупроводников*. УрО АН СССР, Свердловск (1991). 224 с.
- [35] А.А. Валеева, Г. Танг, А.И. Гусев, А.А. Ремпель. *ФТТ* **45**, 1, 84 (2003).
- [36] A.I. Gusev, A.A. Rempel, A.A. Magerl. *Disorder and Order in Strongly Nonstoichiometric Compounds. Transition metal carbides, nitrides and oxides*. Springer, Berlin–Heidelberg–N. Y. (2001). 607 p.