

11,01

Электронная структура и стабильность нестехиометрического монооксида титана TiO_y со структурными вакансиями в одной из подрешеток

© М.Г. Костенко¹, А.В. Лукоянов^{2,3}, А.А. Ремпель^{1,3}

¹ Институт химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург, Россия

² Институт физики металлов УрО РАН, Екатеринбург, Россия

³ Уральский федеральный университет им. Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

E-mail: rempel@ihim.uran.ru

(Поступила в Редакцию 2 апреля 2013 г.)

Методом сверхъядейки в рамках приближения DFT-GGA с использованием псевдопотенциалов исследована электронная структура нестехиометрического монооксида титана TiO_y с различными составами y , содержащего структурные вакансии либо в металлической, либо в неметаллической подрешетке. Рассмотрены случаи упорядоченного и неупорядоченного расположения вакансий. Установлено, что полное удаление вакансий из подрешетки энергетически невыгодно, а упорядочение кислородных вакансий по типу сверхструктуры $Ti_6O_5\blacksquare_1$, так же как и титановых вакансий по типу $Ti_5\blacksquare_1O_6$, не приводит к стабилизации базисной структуры $B1$ монооксида титана.

Работа поддержана проектами УрО РАН № 12-М-23-2001 и 13-3-НП-532.

1. Введение

В большинстве бинарных соединений переходных металлов нестехиометрия реализуется благодаря замещению атомов одной из подрешеток структурными вакансиями [1]. В монооксиде титана TiO_y структурные вакансии содержатся сразу в двух подрешетках [2–4]. Если соединение имеет эквиатомный состав ($y = 1$), их количество составляет около 15 ат.% в каждой подрешетке [2–4]. При отклонении состава от стехиометрического содержание вакансий в одной из подрешеток увеличивается, а в другой уменьшается. Для того чтобы показать существование вакансий в обеих подрешетках монооксида титана, используют формулу Ti_xO_z или $Ti_x\blacksquare_{1-x}O_z\blacksquare_{1-z}$, где x и z — доли атомных позиций в подрешетках титана и кислорода соответственно, \blacksquare, \square — структурные вакансии в этих подрешетках. Состав y , который указывают в формуле TiO_y , равен z/x . Благодаря высокому содержанию структурных вакансий состав y монооксида варьируется в широких пределах: от 0.70 до 1.25 [2].

Монооксид титана обладает базисной структурой типа $B1$ ($NaCl$). Вакансии могут располагаться по узлам подрешеток без дальнего порядка или упорядоченно. Если вакансии расположены неупорядоченно, то структура сохраняет кубическую симметрию базисной структуры $B1$ [2,3,5]. Кубическая фаза с неупорядоченным расположением вакансий термодинамически равновесна при температурах выше 1263 К [2]. При медленном отжиге ниже 1263 К происходит перераспределение вакансий по узлам подрешеток базисной структуры, в результа-

те чего образуются упорядоченные фазы [2,3,5,6]. Для монооксида со стехиометрическим составом ($y = 1.0$) упорядочение приводит к образованию упорядоченной моноклинной фазы Ti_5O_5 ($Ti_5\blacksquare_1O_5\square_1$), элементарная ячейка которой представлена на рис. 1. Каждая подрешетка базисной структуры $B1$ упорядоченной фазы содержит 1/6 долю вакантных узлов.

Теоретические исследования электронной структуры, а также расчеты полной энергии и энтальпии образования монооксида титана, представленные в работах [7–12], показывают, что упорядоченная структура $Ti_5\blacksquare_1O_5\square_1$ является энергетически более выгодной по сравнению с неупорядоченной. Стабилизация базисной структуры $B1$ проявляется как в существенном изменении $3d$ -электронных состояний атомов титана, окружающих кислородную вакансию [10,12], так и в уменьшении энергии Маделунга при упорядочении вакансий [7,8,10].

Путем отжига монооксида титана при высоких давлениях и температурах удастся понизить содержание вакансий вплоть до их полного удаления из соединения [13,14]. Согласно [13], нулевая концентрация вакансий достигается в результате отжига при температуре 1650 К и давлении 77.4 kbar. Авторами работы [14] образцы безвакансионного монооксида титана получены при температуре 1938 К и давлении 80.0 kbar. Теоретическое исследование, представленное в работе [9], указывает на то, что фаза монооксида титана с полным отсутствием вакансий должна быть термодинамически равновесной только при высоких давлениях, однако известно, что она является устойчивой и при нормальных условиях [13,14]. Поэтому изменение концентрации

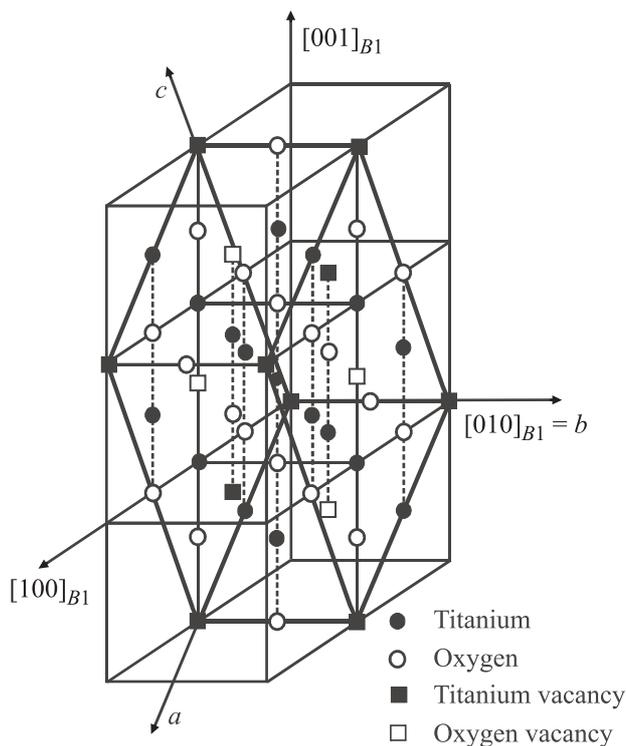


Рис. 1. Элементарная ячейка сверхструктуры $\text{Ti}_5\blacksquare_1\text{O}_5\blacksquare_1$ [1,2,5]. Показаны оси a, b, c сверхструктуры и направления базисной структуры $B1$.

вакансий наряду с изменением стехиометрии и упорядочением может быть использовано для направленного регулирования свойств соединения, что расширяет область его практического применения.

Монооксид титана без вакансий должен обладать идеальной структурой типа $B1$ и стехиометрическим составом. В то же время неупорядоченная кубическая фаза TiO_y имеет очень широкую область гомогенности. Ее нижняя граница лежит в пределах $0.7-0.9$, а верхняя — в пределах $1.25-1.33$ [2–6,15]. Область же гомогенности упорядоченной моноклинной фазы Ti_5O_5 ($\text{Ti}_5\blacksquare_1\text{O}_5\blacksquare_1$) по данным [2] лежит в пределах от 0.9 до 1.1 , а по данным [15] полностью отсутствует. При наличии нестехиометрии структурные вакансии должны присутствовать хотя бы в одной из подрешеток базисной структуры $B1$.

Известно, что эксперименты по уменьшению концентрации вакансий в монооксиде титана проводились только на образцах стехиометрического состава. Поскольку возможность варьирования содержания вакансий как в подрешетке титана, так и в подрешетке кислорода имеется для неупорядоченной фазы при нормальном давлении, можно предположить, что такая же возможность сохранится и в монооксиде титана при высоком давлении, при котором концентрация вакансий в обеих подрешетках понижена до минимально возможной.

В неупорядоченной кубической фазе при отклонении от стехиометрии концентрация вакансий в одной из

подрешеток увеличивается, а в другой уменьшается [4]. Если вакансии отсутствуют в одной из подрешеток, изменение состава монооксида титана может осуществляться только путем изменения содержания вакансий в другой подрешетке. Логично предположить, что высокотемпературный отжиг при высоких давлениях образцов нестехиометрического состава должен привести к удалению вакансий только из одной подрешетки. Такой вариант поведения структурных вакансий ранее не рассматривался. Теоретические работы, посвященные моделированию и расчету энергетических параметров возможной структуры фазы высокого давления нестехиометрических составов, также отсутствуют.

Электронная структура и стабильность неупорядоченной кубической фазы монооксида титана в зависимости от состава исследованы в работах [11,16]. В работе [11] показано, что стабильность фазы возрастает с увеличением содержания кислорода, и сделаны выводы о влиянии различных концентраций вакансий в металлической и неметаллической подрешетках базисной структуры $B1$ монооксида титана. Повышение концентрации вакансий в подрешетке кислорода и понижение концентрации вакансий в подрешетке титана приводит к локальному понижению плотности состояний на уровне Ферми вследствие перераспределения $3d$ -состояний титана, в то время как уменьшение концентрации кислородных вакансий и увеличение количества вакансий титана существенно снижают энергию Ферми. Исследование электронной структуры и полной энергии фазы высокого давления в этой связи интересно тем, что оно позволит проследить влияние вакансий только в одной подрешетке при полном их отсутствии в другой во всей области гомогенности соединения.

В настоящей работе поставлена цель установить влияние вакансий в подрешетках титана и кислорода на электронную структуру и стабильность фазы высокого давления монооксида титана достехиометрических ($y < 1.0$) и сверхстехиометрических ($y > 1.0$) составов как с упорядоченным, так и с неупорядоченным расположением вакансий.

2. Метод расчета

Теоретическое исследование электронной структуры и расчеты полной энергии выполнены в рамках теории функционала плотности (DFT) [17,18] с использованием для обменно-корреляционного потенциала приближения обобщенной градиентной поправки GGA версии PBE [19]. Все самосогласованные расчеты проведены с применением псевдопотенциального подхода на основе базиса плоских волн, реализованного в пакете QUANTUM-ESPRESSO [20]. Кинетическая энергия плоских волн не превышала 45 Ry . Помимо валентных уровней в псевдопотенциал титана включены остовные $3s3p$ -состояния. Вычисления проведены на суперкомпьютере „Уран“ ИММ УрО РАН.

Для учета неупорядоченности в расположении вакансий в расчетах электронной структуры применен метод сверхъядчейки. Сверхъядчейка построена путем двукратных трансляций элементарной ячейки упорядоченной моноклинной фазы Ti_5O_5 вдоль кристаллографических направлений a и b . Она содержит 96 узлов базисной структуры $B1$. Моделирование упорядоченного состояния осуществлялось путем размещения вакансий только по тем узлам, которые соответствуют узлам подрешеток вакансий упорядоченной моноклинной фазы. Очевидно, что полное упорядочение возможно только для составов $y = 5/6$ и $6/5$. Этот случай соответствует гипотетическим сверхструктурам $Ti_6O_5\square_1$ и $Ti_5\square_1O_6$, которые были рассмотрены и в работе [9]. При увеличении y от $5/6$ до 1 количество вакансий кислорода в $Ti_6O_5\square_1$ уменьшается до нуля. Аналогично титановая подрешетка в $Ti_5\square_1O_6$ на 100% заполняется атомами при уменьшении y с $6/5$ до 1. Предполагается, что атомы, которые появляются в подрешетках вакансий при $5/6 < y < 1$ и $1 < y < 6/5$, располагаются в соответствующих подрешетках хаотично, т.е. подрешетки вакансий становятся неупорядоченными. Поэтому при исследовании сверхструктур $Ti_6O_5\square_1$ и $Ti_5\square_1O_6$ также был применен метод сверхъядчейки. Для каждого выбранного состава y было построено по десять сверхъядчек со случайным расположением вакансий либо в подрешетке титана или кислорода базисной структуры $B1$, либо только в подрешетках вакансий титана или вакансий кислорода сверхструктуры $Ti_5\square_1O_5\square_1$ в случае $Ti_6O_5\square_1$ и $Ti_5\square_1O_6$. Результаты расчетов для десяти сверхъядчек усреднялись. Поскольку появление вакансий может вызвать смещение атомов относительно узлов базисной структуры, во всех случаях была выполнена релаксация атомных позиций.

Энтальпия образования рассчитывалась по формуле

$$\Delta H_{TiO_y} = k \left(E_{TiO_y} - N_{Ti}E_{Ti} - \frac{1}{2}N_OE_{O_2} \right) / N \text{ [kJ/mol]}, \quad (1)$$

где k — коэффициент для перевода в kJ/mol , E_{TiO_2} — полная энергия монооксида титана, приходящаяся на одну ячейку (или сверхъядчейку для TiO_y), 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 с учетом эффекта спин-поляризации, N — количество структурных единиц в ячейке (сверхъядчейке). Если требуется сравнить энтальпии образования фаз стехиометрических составов, в качестве структурной единицы следует рассматривать пару $Ti-O$, и тогда $N = 40$. При исследовании влияния состава одной из фаз следует использовать структурную единицу $Ti_x\square_{1-x}O_z\square_{1-z}$ или TiO_y . В этом случае соответственно N всегда равно 48 или количеству атомов титана в сверхъядчейке. Разные фазы одного и того же состава y могут содержать разное количество вакансий в подрешетках. Поэтому, если требуется сравнить стабильность разных фаз одного и того же состава y , в

качестве структурной единицы следует рассматривать только TiO_y , а N будет равно количеству атомов титана в сверхъядчейке.

3. Зависимость периода решетки и доли атомных позиций в подрешетках от состава

Изменения концентрации вакансий в подрешетках титана и кислорода влияют на период базисной решетки $B1$. В случае неупорядоченной кубической фазы он составляет 418.2 pm , для упорядоченной моноклинной фазы — 414.2 pm [5]. Зависимость периода решетки от состава экспериментально исследована только для неупорядоченной кубической фазы [21,22]. Данные работы [22] аппроксимируются линейной зависимостью

$$a = 424.5 - 6.4y \text{ [pm]}. \quad (2)$$

Предполагается, что зависимость периода решетки от состава для упорядоченной моноклинной фазы можно описать уравнением прямой с таким же наклоном. При этом во всей области гомогенности разница в периодах базисной решетки $B1$ для упорядоченной моноклинной и неупорядоченной кубической фаз составит 4 pm . Обе зависимости показаны линиями 1 и 2 на рис. 2.

Концентрации вакансий в подрешетках в зависимости от состава экспериментально исследованы в работах [4,21,22]. На основании этих данных в работе [8] предложено использовать приблизительные линейные

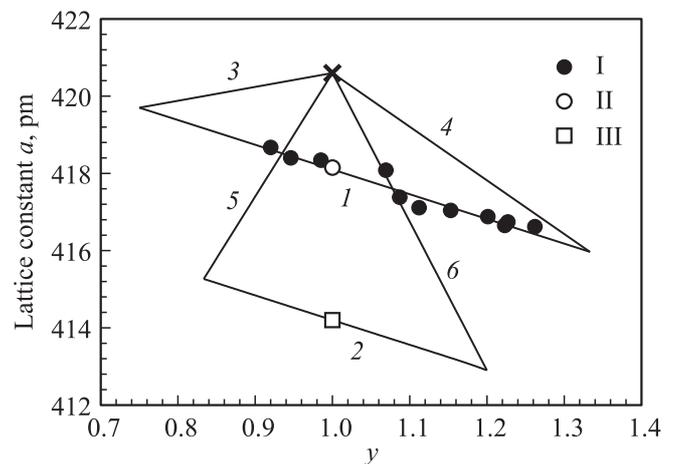


Рис. 2. Зависимость периода решетки от состава монооксида титана TiO_y . I — экспериментальные данные для неупорядоченной фазы [22]. Эти данные аппроксимированы уравнением прямой 1. II — период решетки неупорядоченной фазы, III — период базисной решетки упорядоченной фазы (параметр b моноклинной ячейки на рис. 1) стехиометрического состава согласно [2]. 2 — предлагаемая зависимость для упорядоченной моноклинной фазы $Ti_5\square_1O_5\square_1$, 3, 4 — предлагаемые зависимости для фазы высокого давления с неупорядоченным расположением вакансий, 5, 6 — аналогичные зависимости для сверхструктур $Ti_6O_5\square_1$ и $Ti_5\square_1O_6$ соответственно.

Количество атомов и вакансий в сверхъячейке

у	Количество атомов в подрешетке титана	Количество вакансий в подрешетке титана	Количество атомов в подрешетке кислорода	Количество вакансий в подрешетке кислорода
36/48	48	0	36	12
38/48	48	0	38	10
40/48	48	0	40	8
42/28	48	0	42	6
44/48	48	0	44	4
46/48	48	0	46	2
48/48	48	0	48	0
48/46	46	2	48	0
48/44	44	4	48	0
48/42	42	6	48	0
48/40	40	8	48	0
48/38	38	10	48	0
48/36	36	12	48	0

зависимости (линии 1, 2 и 3, 4 на рис. 3). Область гомогенности, принятая для расчетов в [8,11], лежит в пределах от 0.75 до 1.33. Концентрация вакансий на границах области гомогенности в одной из подрешеток должна составлять 25%, а в другой равняться нулю. Отличие фазы высокого давления от неупорядоченной кубической фазы состоит в том, что при отклонении от стехиометрического состава концентрация вакансий в одной из подрешеток меняться не будет (линии 5, 6 и 7, 8 на рис. 3). На подрешетку вакансий титана структуры $Ti_5\blacksquare_1O_6$, как и на подрешетку вакансий кислорода структуры $Ti_6O_5\blacksquare_1$, приходится не более 1/6 (16.7%) доли узлов одной из подрешеток базисной структуры $B1$, а вакансии в другой подрешетке отсутствуют. Поэтому область гомогенности $Ti_6O_5\blacksquare_1$ и $Ti_5\blacksquare_1O_6$ является

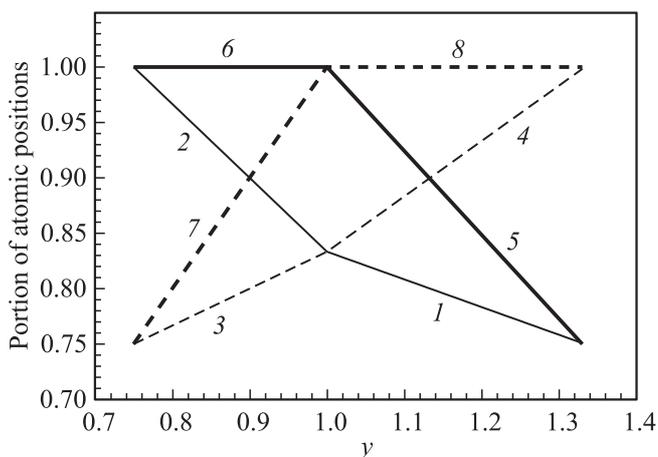


Рис. 3. Зависимость доли атомных позиций в подрешетках от состава монооксида титана TiO_y . 1–4 — приближенные линейные зависимости для неупорядоченной кубической фазы, 5–8 — предполагаемые зависимости для фазы высокого давления. Сплошные линии соответствуют подрешетке титана, штриховые — подрешетке кислорода.

более узкой по сравнению с областью гомогенности неупорядоченной кубической фазы (рис. 3).

На границах области гомогенности неупорядоченная кубическая фаза по содержанию вакансий идентична фазе высокого давления (рис. 3), поэтому обе фазы должны иметь одинаковый период решетки. Экспериментально определенное значение периода решетки фазы высокого давления стехиометрического состава, при котором отсутствуют вакансии в обеих подрешетках, составляет 420.6 pm. Для нестехиометрических составов при отсутствии экспериментальных данных следует принять линейную зависимость периода решетки в одной из подрешеток от состава (линии 3 и 4 на рис. 2). Аналогичное допущение следует сделать и в случае упорядоченного расположения вакансий (линии 5 и 6 на рис. 2). Таким образом, все расчеты проведены на основе модельных зависимостей периода решетки и концентрации вакансий от состава, представленных на рис. 2 и 3.

Количество атомов и вакансий, размещенных в сверхъячейке, в зависимости от состава представлено в таблице. В случае неупорядоченного расположения вакансий расчеты проведены для всех составов, а в случае сверхструктур $Ti_6O_5\blacksquare_1$ и $Ti_5\blacksquare_1O_6$ только для диапазона составов от $y = 40/48$ до $48/40$.

4. Электронная структура

На рис. 4 изображены плотности электронных состояний для монооксида титана без вакансий (а) упорядоченной моноклинной фазы (b) и неупорядоченной кубической фазы (c) согласно данным работы [11]. На рис. 5 представлены рассчитанные в настоящей работе плотности электронных состояний фазы высокого давления достехиометрических (a) и сверхстехиометрических (b) составов, а на рис. 6 — плотности электронных состояний гипотетических сверхструктур

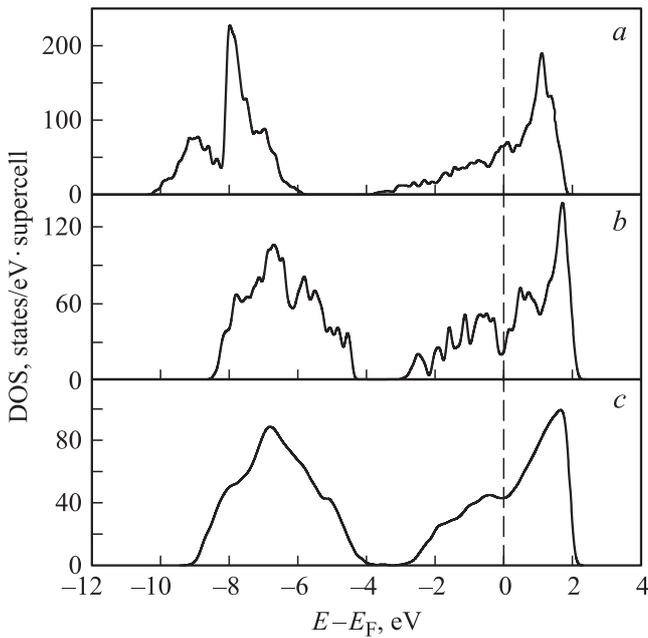


Рис. 4. Плотности электронных состояний монооксида титана без вакансий (a), упорядоченной моноклинной фазы $Ti_5Ti_1O_5O_1$ (b) и неупорядоченной кубической фазы стехиометрического состава (c) [11]. Уровень Ферми E_F отмечен штриховой линией.

$Ti_6O_5O_1$ (a) и $Ti_5Ti_1O_6$ (b) разной стехиометрии. Состав $y = 40/48$ (40 атомов кислорода и 48 атомов титана в сверхъячейке) соответствует полностью упорядоченной сверхструктуре $Ti_6O_5O_1$, а состав $y = 48/40$ (48 атомов кислорода и 40 атомов титана в сверхъячейке) — полностью упорядоченной сверхструктуре $Ti_5Ti_1O_6$.

Во всех рассмотренных случаях низкоэнергетическая часть зоны занятых состояний представлена в основном $2p$ -состояниями кислорода, высокоэнергетическая — $3d$ -состояниями титана. Фаза высокого давления стехиометрического состава (вакансии полностью отсутствуют) имеет наибольшую плотность состояний на уровне Ферми, а упорядоченная моноклинная фаза $Ti_5Ti_1O_5O_1$ — наименьшую вследствие наличия псевдощели. При разупорядочении вакансий эта псевдощель существенно уменьшается, и плотность состояний на уровне Ферми увеличивается. При повышении содержания вакансий в подрешетке кислорода фазы высокого давления (рис. 5, a) глубина псевдощели увеличивается. С другой стороны, увеличение доли вакансий в подрешетке титана при их отсутствии в подрешетке кислорода не приводит к появлению аналогичного провала в плотности состояний вблизи уровня Ферми (рис. 5, b). Согласно данным [11], он возникает для неупорядоченной кубической фазы тех же составов, когда в подрешетке кислорода остается некоторая доля вакансий.

Появление псевдощели на уровне Ферми свидетельствует о перераспределении $3d$ -электронных состояний титана вследствие упрочнения ковалентных связей меж-

ду атомами титана вблизи кислородной вакансии. Подробно этот механизм рассмотрен в работе [10] для упорядоченной моноклинной фазы $Ti_5Ti_1O_5O_1$. Результаты настоящей работы показывают, что появление провала на уровне Ферми возможно и при отсутствии вакансий в подрешетке титана, но он не преобразуется в полноценную псевдощель, такую как у $Ti_5Ti_1O_5O_1$. Следует

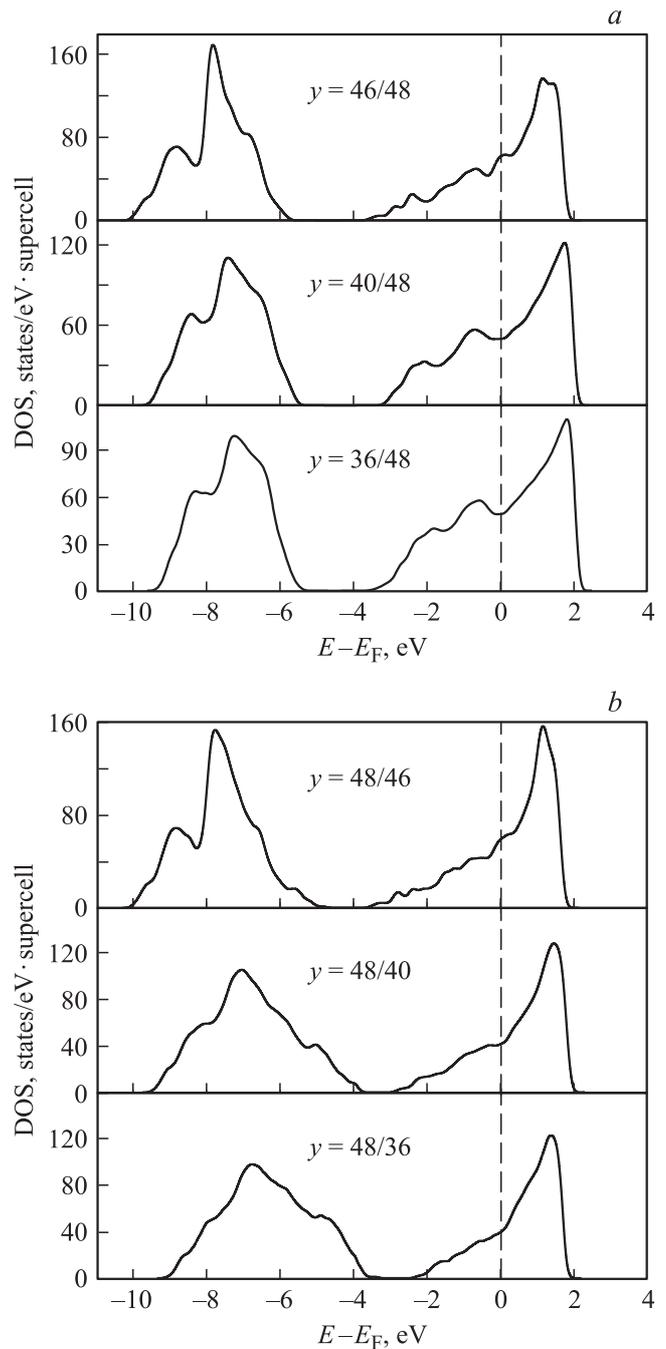


Рис. 5. Плотности электронных состояний в зависимости от состава, рассчитанные для фазы высокого давления с неупорядоченным расположением структурных вакансий в случае достехиометрических (a) и сверхстехиометрических (b) составов. Уровень Ферми E_F отмечен штриховой линией.

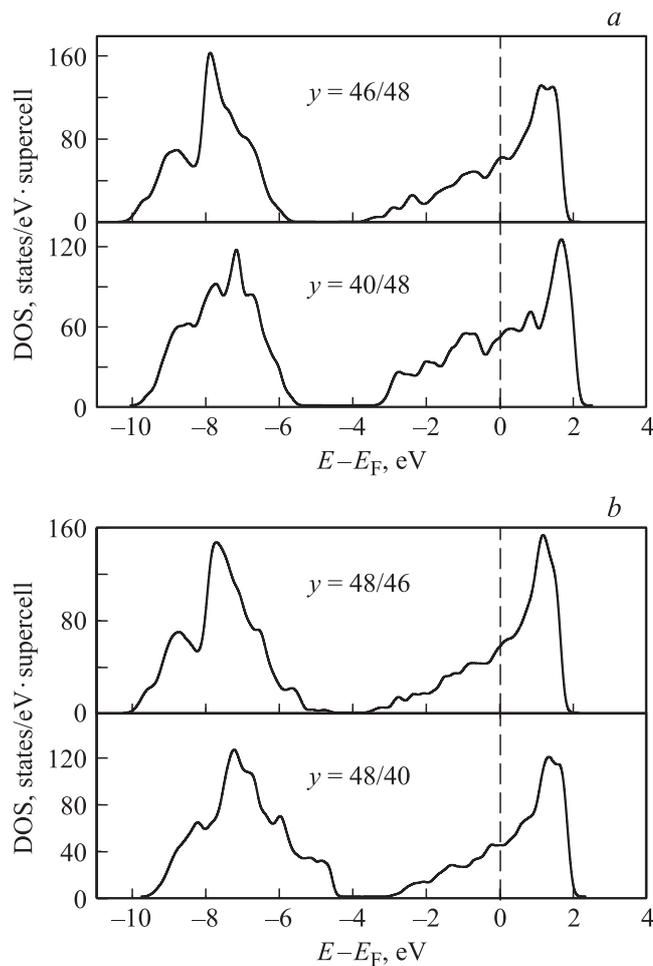


Рис. 6. Плотности электронных состояний в зависимости от состава, рассчитанные для сверхструктур $\text{Ti}_6\text{O}_5\text{□}_1$ (a) и $\text{Ti}_5\text{□}_1\text{O}_6$ (b). Уровень Ферми E_F отмечен штриховой линией.

заметить, что рассматриваемый эффект обнаружен только для неупорядоченной фазы, а упорядочение вакансий кислорода по типу сверхструктуры $\text{Ti}_5\text{O}_5\text{□}_1$ (рис. 6, a) в этом случае не приводит к понижению плотности состояний непосредственно на уровне Ферми. Этот факт свидетельствует о том, что эффект от упорядочения кислородных вакансий по типу $\text{O}_5\text{□}_1$, рассмотренный в [10], будет иметь место только тогда, когда одновременно происходит упорядочение и титановых вакансий по типу $\text{Ti}_5\text{□}_1$, т. е. образуется моноклинная фаза $\text{Ti}_5\text{□}_1\text{O}_5\text{□}_1$.

5. Энтальпия образования

На рис. 7 приведены зависимости энтальпии образования и энергии Ферми от состава фазы высокого давления с неупорядоченным расположением вакансий, на рис. 8 — аналогичные зависимости для сверхструктур $\text{Ti}_6\text{O}_5\text{□}_1$ и $\text{Ti}_5\text{□}_1\text{O}_6$. В обоих случаях стабильность монооксида титана увеличивается с повышением содержания кислорода. Для сравнения на рис. 7 приведены данные

работы [11] для неупорядоченной кубической фазы. На протяжении всей области гомогенности монооксида титана неупорядоченная кубическая фаза при достаточно низких температурах и давлениях энергетически более выгодна, чем фаза высокого давления. Наибольшая разница в энтальпиях образования наблюдается в случае стехиометрических составов. Она равна 23.7 kJ/mol и составляет 4.8% от величины энтальпии, рассчитанной для безвакансионного TiO (фаза высокого давления стехиометрического состава). При удалении от точки $y = 1.0$ эта разница уменьшается до нуля. В принятой в настоящей работе модели фаза высокого давления при $y = 0.75$ и 1.33 эквивалентна неупорядоченной

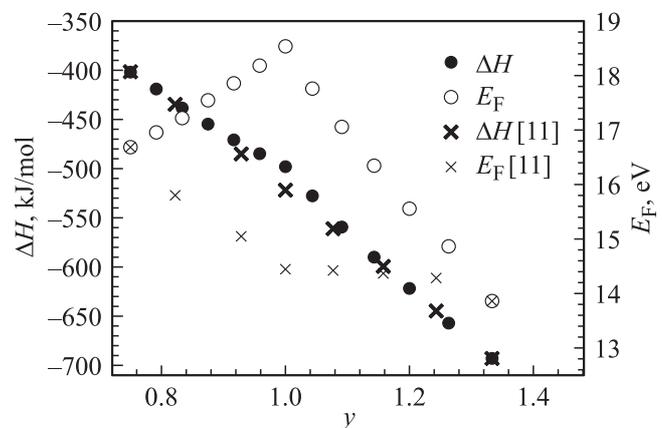


Рис. 7. Зависимость от состава y энтальпии образования и уровня Ферми фазы высокого давления с неупорядоченным расположением вакансий. Для сравнения приведены аналогичные зависимости для неупорядоченной кубической фазы согласно данным работы [11]. В качестве структурной единицы для расчета энтальпии образования принята TiO_y . Среднеквадратичное отклонение всех данных не превышает 3 kJ/mol для энтальпии и 0.05 eV для энергии Ферми.

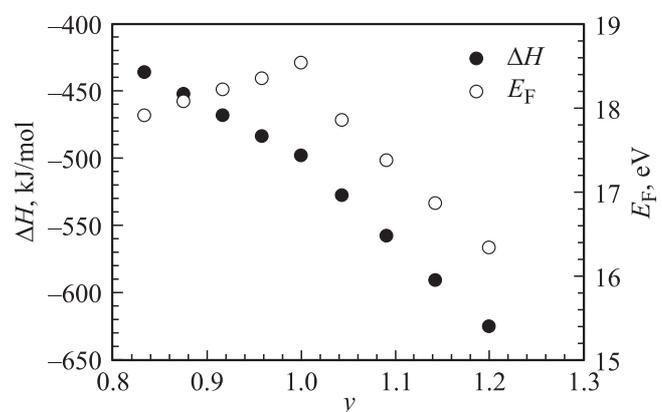


Рис. 8. Зависимость от состава y энтальпии образования и энергии Ферми фазы высокого давления с упорядоченным расположением вакансий. В качестве структурной единицы для расчета энтальпии образования принята TiO_y . Среднеквадратичное отклонение всех данных не превышает 3 kJ/mol для энтальпии и 0.05 eV для энергии Ферми.

кубической фазе тех же составов, поэтому на границах области гомогенности значения энтальпии образования обеих фаз совпадают.

В работах [9–12] показано, что моноклинная упорядоченная фаза энергетически более выгодна по сравнению с неупорядоченной кубической фазой. Тем не менее энтальпия образования гипотетических упорядоченных фаз, которые получаются из моноклинной фазы путем полного удаления вакансий в одной из подрешеток, оказалась даже несколько выше энтальпии образования фазы высокого давления, хотя разница в энтальпиях в этом случае лежит в пределах среднего квадратичного отклонения и колеблется от 0 до 3.5 kJ/mol (0–0.7%). Варьирование периода решетки базисной структуры также не привело к существенному понижению энергии упорядоченного состояния по сравнению с неупорядоченным. Поэтому следует заключить, что упорядочение по типам сверхструктур $Ti_6O_5\Box_1$ и $Ti_5\blacksquare_1O_6$ энергетически невыгодно. Существенное понижение полной энергии системы при упорядочении происходит, если вакансии присутствуют в обеих подрешетках базисной структуры $B1$, т. е. образуется моноклинная сверхструктура $Ti_5\blacksquare_1O_5\Box_1$. Разница в энтальпиях образования фаз $Ti_5\blacksquare_1O_5\Box_1$ и безвакансионного TiO составляет, согласно данным работы [11], 49.6 kJ/mol (9.7%).

Анализ зависимостей уровня Ферми от состава подтверждает выводы [11] о том, что вакансии в подрешетке титана снижают энергию Ферми гораздо существеннее, чем вакансии в подрешетке кислорода, причем это справедливо для всей области гомогенности, а не только для ее границ.

6. Заключение

В настоящей работе методом сверхъядерки в рамках подхода DFT-GGA с использованием псевдопотенциалов исследованы электронная структура и стабильность неупорядоченной и упорядоченных фаз монооксида титана TiO_y с вакансиями только в одной из подрешеток. Расчеты энтальпии образования показали, что во всей области гомогенности, за исключением ее границ, исследованные фазы энергетически невыгодны по сравнению с неупорядоченной кубической фазой, в которой вакансии содержатся одновременно в двух подрешетках. Удаление вакансий в одной из подрешеток монооксида титана повышает энергию соединения. Упорядочение вакансий, оставшихся в другой подрешетке, по типам сверхструктур $Ti_6O_5\Box_1$ и $Ti_5\blacksquare_1O_6$ не дает никакой энергетической выгоды по сравнению с их неупорядоченным состоянием. Энергия кристалла существенно понижается при упорядочении по типу $Ti_5\blacksquare_1O_5\Box_1$, когда вакансии присутствуют сразу в обеих подрешетках.

В случае неупорядоченного расположения вакансий в подрешетке кислорода как при отсутствии, так и при наличии вакансий в подрешетке титана возникает

незначительный провал в плотности электронных состояний на уровне Ферми, связанный с перераспределением $3d$ -состояний титана. Этот провал при упорядочении по типу сверхструктуры $Ti_5\blacksquare_1O_5\Box_1$ увеличивается и дает псевдощель на уровне Ферми. Упорядочение по типам $Ti_6O_5\Box_1$ и $Ti_5\blacksquare_1O_6$ не приводит к аналогичному перераспределению электронных состояний.

Список литературы

- [1] A.I. Gusev, A.A. Rempel, A. Magerl. Disorder and order in strongly non-stoichiometric compounds. Transition metal carbides, nitrides and oxides. Springer, Berlin (2001). 607 p.
- [2] D. Watanabe, O. Terasaki, A. Jostsons, J. R. Castles. In: The chemistry of extended defects in non-metallic solids / Eds L. Eyring, M. O'Keefe. North-Holland, Amsterdam (1970). P. 238.
- [3] А.А. Валеева, А.А. Ремпель, А.И. Гусев. Неорганический материал **37**, 6, 716 (2001).
- [4] A.A. Valeeva, A.A. Rempel, W. Sprengel, H.-E. Schaefer. Phys. Rev. B **75**, 094 107 (2007).
- [5] D. Watanabe, J.R. Castles, A. Jostsons, A.S. Marlin. Acta Cryst. **23**, 307 (1967).
- [6] D. Watanabe, O. Terasaki, A. Jostsons, J.R. Castles. J. Phys. Soc. Jpn. **25**, 292 (1968).
- [7] М.Г. Костенко, А.А. Ремпель. ФТТ **52**, 4, 723 (2010).
- [8] М.Г. Костенко, А.А. Ремпель. ФТТ **53**, 9, 1808 (2011).
- [9] D.A. Andersson, P.A. Korzhavyi, B. Johansson. Phys. Rev. B **71**, 144 101 (2005).
- [10] J. Graciani, A. Marquez, J. F. Sang. Phys. Rev. B **72**, 054 117 (2005).
- [11] М.Г. Костенко, А.В. Лукоянов, В.П. Жуков, А.А. Ремпель. Письма в ЖЭТФ **95**, 12, 728 (2012).
- [12] М.Г. Костенко, А.В. Лукоянов, В.П. Жуков, А.А. Ремпель. Письма в ЖЭТФ **96**, 8, 557 (2012).
- [13] A. Taylor, N.J. Doyle. In: The chemistry of extended defects in non-metallic solids / Eds L. Eyring, M. O'Keefe. North-Holland, Amsterdam (1970). P. 523.
- [14] S. Bartkowsky, M. Neumann, E.Z. Kurmaev, V.V. Fedorenko, S.N. Shamin, V.M. Cherkashenko, S.N. Nemnonov, A. Winiarski, D.C. Rubie. Phys. Rev. B **56**, 10 656 (1997).
- [15] J.L. Murray, H.A. Wriedt. Bull. Alloy Phase Diagrams **8**, 2, 148 (1987).
- [16] М.А. Коротин, А.В. Ефремов, Э.З. Курмаев, А. Мувес. Письма в ЖЭТФ **95**, 12, 722 (2012).
- [17] W. Kohn, L.J. Sham. Phys. Rev. **140**, A1133 (1965).
- [18] R.O. Jones, O. Gunnarsson. Rev. Mod. Phys. **61**, 689 (1989).
- [19] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof. Phys. Rev. Lett. **77**, 3865 (1996).
- [20] P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, G.L. Chiarotti, M. Cococcioni, I. Dabo, A.D. Corso, S. de Gironcoli, S. Fabris, G. Fratesi, R. Gebauer, U. Gerstmann, C. Gougoussis, A. Kokalj, M. Lazzeri, L. Martin-Samov, N. Marzari, F. Mauri, R. Mazzarello, S. Paolini, A. Pasquarello, L. Paulatto, C. Sbraccia, S. Scandolo, G. Sclauzero, A.P. Seitsonen, A. Smogunov, P. Umari, R.M. Wentzcovitch. J. Phys.: Cond. Matter **21**, 395 502 (2009).
- [21] M.D. Banus, T.B. Reed, A.J. Strauss. Phys. Rev. B **5**, 8, 2775 (1972).
- [22] А.И. Гусев, А.А. Валеева. ФТТ **45**, 7, 1185 (2003).