

# Электростатическая стабилизация упорядоченной фазы в монооксиде титана

© М.Г. Костенко<sup>\*,\*\*</sup>, А.А. Ремпель<sup>\*,\*\*</sup>

\* Институт химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург, Россия

\*\* Уральский государственный технический университет (УПИ), Екатеринбург, Россия

E-mail: rempel@ihim.uran.ru

(Поступила в Редакцию 14 мая 2009 г.)

Методом компьютерного моделирования исследовано влияние упорядочения атомов титана и кислорода на энергию Маделунга. Впервые получена зависимость постоянной Маделунга от размера кристалла для монооксида титана в случае упорядоченного и неупорядоченного распределения атомов и вакансий. Показано, что энергия Маделунга в упорядоченном монооксиде титана значительно меньше (на 6%), чем в неупорядоченном. Электростатическое взаимодействие между ионами титана и кислорода стабилизирует упорядоченную фазу в монооксиде титана вплоть до высоких температур и должно существенно влиять на процессы разупорядочения, происходящие в этом соединении при повышенных температурах.

Работа поддержана РФФИ (грант № 10-03-00035а), грантом МК-2922.2010.3 Президента РФ, совместным проектом № 09-С-3-1014 Уральского и Сибирского отделений РАН и междисциплинарным проектом № 09-М-23-2001 Уральского отделения РАН.

## 1. Введение

Кубический монооксид титана  $TiO_y$  обладает базисной структурой типа  $B1$  и принадлежит к группе сильно нестехиометрических соединений [1]. Широкая область гомогенности этого соединения лежит в пределах от  $y = 0.80$  до  $y = 1.25$  [2]. Нестехиометрия монооксида титана, т.е. отклонение состава от эквивалентного, реализуется за счет различного содержания структурных вакансий (узлов кристаллической решетки  $B1$ , не занятых атомами) в подрешетке титана и в подрешетке кислорода. Для стехиометрического состава монооксида  $TiO_{1.00}$  количество структурных вакансий в подрешетке титана совпадает с количеством структурных вакансий в подрешетке кислорода и составляет по результатам многочисленных экспериментов [2,3] в каждой из подрешеток около  $1/6$  от всех позиций.

Чтобы показать, что структурные вакансии имеются в обеих подрешетках монооксида титана, его состав можно записать в виде  $Ti_xO_z$  или  $Ti_x \blacksquare_{1-x} O_z \square_{1-z}$ , где  $x$  и  $z$  — доля атомных позиций в подрешетке титана и кислорода соответственно,  $\blacksquare$ ,  $\square$  — структурные вакансии в этих подрешетках [4]. Таким образом, состав  $y$ , который указывают в формуле  $TiO_y$ , равен  $y = z/x$ . Если учесть, что в монооксиде титана стехиометрического состава  $TiO_{1.0}$   $1/6$  всех позиций вакантна, это можно представить формулой  $Ti_{0.83}O_{0.83}$ .

Эксперименты показывают [5], что структурные вакансии могут располагаться в кристаллической решетке как случайным образом, так и упорядоченно. Случайное расположение вакансий характеризуется степенью заполнения узлов подрешетки или решеткой вероятностей. Каждому узлу подрешетки ставится в соответствии одно и то же число, равное вероятности нахождения в этом узле атома или, что то же самое, доле атомных

позиций в данной подрешетке. Симметрия кристаллической решетки при случайном расположении вакансий не нарушается и совпадает с симметрией кубической структуры  $B1$ . При упорядочении структурных вакансий происходит перераспределение атомов и вакансий по узлам решетки  $B1$ . Вероятности заполнения позиций в каждой из подрешеток становятся не равными друг другу, некоторые узлы кристаллической решетки перестают быть кристаллографически эквивалентными, и симметрия кристалла понижается до моноклинной.

Неупорядоченное состояние монооксида титана термодинамически стабильно при температуре выше температуры фазового превращения порядок–беспорядок, которая составляет для стехиометрического состава около  $1600\text{ K}$  [5,6]. При понижении температуры в зависимости от содержания кислорода и температурного интервала образуется несколько упорядоченных фаз [5]. Как показывают эксперименты [4], неупорядоченное состояние при комнатной температуре можно сохранить с помощью закалки от температур выше температуры фазового перехода порядок–беспорядок.

Прямой фазовый переход порядок–беспорядок, который происходит в монооксиде титана при повышении температуры системы, является равновесным, а значит реверсивным, т.е. при понижении температуры происходит обратный фазовый переход беспорядок–порядок. Причиной как прямого фазового перехода (порядок–беспорядок), так и обратного фазового перехода (беспорядок–порядок) является стремление системы иметь наименьшую свободную энергию при данной температуре. Выражение для свободной энергии имеет вид

$$F = E - TS, \quad (1)$$

где  $E$  — внутренняя энергия системы,  $S$  — энтропия. При низких температурах вклад энтропии невелик, по-

сколькo энтропийный член пропорционален температуре, и достижение минимума свободной энергии осуществляется в основном за счет уменьшения внутренней энергии  $E$ . При достаточно высоких температурах вклад энтропии становится существенным, и система может пожертвовать малостью внутренней энергии в пользу увеличения энтропии. Как известно, энтропия определяется выражением

$$S = k_B \ln \Omega, \quad (2)$$

где  $k_B$  — постоянная Больцмана,  $\Omega$  — вес состояния (число микросостояний термодинамической системы, с помощью которых достигается данное макросостояние). Очевидно, что при упорядочении структурных вакансий энтропия понижается, так как вакансии могут располагаться только в строго определенных позициях кристаллических подрешеток, и вес состояния становится малым. Следовательно, при упорядочении внутренняя энергия кристалла должна уменьшаться, причем это уменьшение должно компенсировать увеличение отрицательного слагаемого ( $-TS$ ) в выражении для свободной энергии.

В монооксиде титана значительную долю составляет ионный тип связи [7,8], поэтому при анализе изменения внутренней энергии этого соединения при упорядочении прежде всего необходимо учитывать энергию электростатического взаимодействия в системе, состоящей из ионов титана и кислорода. Полная энергия  $U_{\text{tot}}$  кристалла, составленного из ионов двух сортов с зарядами  $+q$  и  $-q$ , выражается формулой [9]

$$U_{\text{tot}} = Nz\lambda e^{-R/\rho} - Naq^2/R. \quad (3)$$

Здесь  $N$  — число ионов одного знака,  $z$  — число ближайших соседей какого-либо иона,  $R$  — расстояние между двумя ближайшими ионами,  $\lambda$  и  $\rho$  — константы, характеризующие силы отталкивания между двумя ближайшими ионами,  $\alpha$  — постоянная Маделунга. Как показано в [9], член  $Nz\lambda e^{-R/\rho}$  мал и энергию связи в ионном кристалле можно с большой степенью точности представить в виде энергии кулоновского взаимодействия ионов (энергией Маделунга), т.е. величиной  $-Naq^2/R$ .

Постоянная Маделунга  $\alpha$  учитывает только взаимное расположение ионов в пространстве по отношению друг к другу, т.е. тип кристаллической структуры, и определяется формулой

$$\alpha = \sum_j \frac{(\pm)}{\rho_{i,j}}, \quad (4)$$

где  $\rho_{i,j} = r_{i,j}/R$  — расстояние между ионами  $i$  и  $j$ , выраженное в единицах  $R$ . Знак „минус“ берется, если заряды ионов  $i$  и  $j$  одинакового знака, „плюс“ — если заряды противоположных знаков.

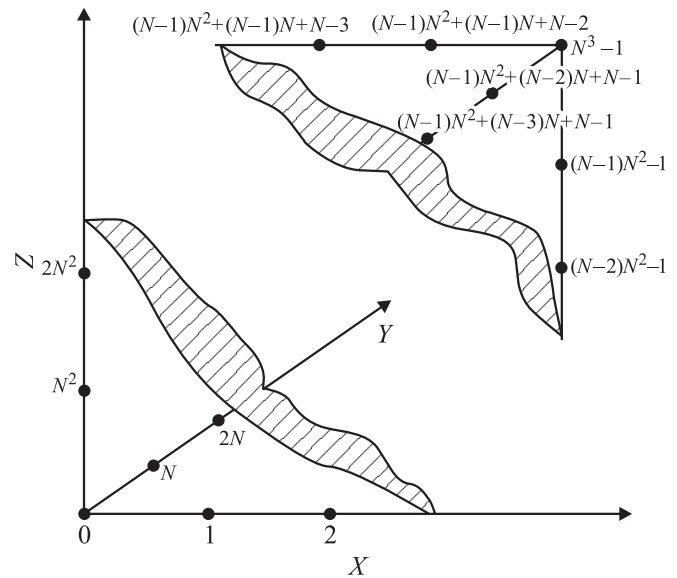
В связи с важностью энергии Маделунга для процесса упорядочения, в настоящей работе поставлена задача рассчитать энергию Маделунга для упорядоченной и неупорядоченной структур монооксида титана и выявить ее влияние на стабильность упорядоченной фазы, а также на возможность фазовых переходов порядок—беспорядок при повышении температуры.

## 2. Метод исследования

В качестве объекта исследования в настоящей работе выбран монооксид титана стехиометрического состава. В этом случае из соображений электронейтральности и отсутствия переноса заряда на вакансии следует, что заряд иона титана равен по абсолютной величине заряду иона кислорода  $q_{\text{Ti}} = q_{\text{O}}$ , а заряд вакансий в обеих подрешетках равен нулю.

Прецизионные рентгено-дифракционные исследования [2,4,10] показали, что расстояние между ближайшими атомами  $R = 0.418$  nm, входящее в выражение (3), при упорядочении изменяется незначительно, не более чем на 0.3%. Такое изменение расстояния слабо влияет на энергию Маделунга, поэтому изменением межатомного расстояния при упорядочении в дальнейшем пренебрегаем.

Таким образом, единственной величиной, определяющей изменение энергии электростатического взаимодействия при упорядочении кристалла, остается постоянная Маделунга  $\alpha$ . Найти сумму (4) для трехмерной решетки довольно сложно. Эффективные методы расчета для упорядоченных кристаллических структур были предложены Эвальдом [11] и Эвьеном [12]. Например, найденное значение  $\alpha$  для идеальной структуры B1 оказалось равным 1.748. Поскольку использовать эти методы для расчета  $\alpha$  в случае разупорядоченного кристалла невозможно, в настоящей работе использован метод компьютерного моделирования.



**Рис. 1.** Непрерывная нумерация узлов кубической решетки. Изображен куб размером  $N \times N \times N$  с разрывом по всем осям. Показаны только узлы, находящиеся на ребрах куба, номера узлов меняются от 0 до  $(N-1)$  по оси  $X$ , от 0 до  $(N^2-1)$  в плоскости  $XY$ , от 0 до  $(N^3-1)$  в выбранном кубе. Номера каждого узла поставлены в соответствие координаты  $(X_i, Y_j, Z_k)$ . В зависимости от содержания вакансий и параметров порядка в узле могут размещаться атом титана, атом кислорода или вакансия. Поверхности разрыва заштрихованы.

Кристаллическая решетка была представлена в виде массива из координат узлов, которые заданы так, как показано на рис. 1. Каждому узлу решетки поставлена в соответствие либо атомная позиция (ион титана или кислорода), либо вакантная. Для всех узлов с координатами  $(X_i, Y_j, Z_k)$  организовано суммирование с помощью компьютерной программы. Из-за ограниченного объема памяти и конечной скорости счета компьютера, используя описанный метод, можно рассчитать постоянную Маделунга лишь для кристалла с размерами в несколько нанометров. В связи с этим в работе рассмотрены наночастицы монооксида титана кубической формы, содержащие  $N^3$  узлов решетки  $B1$ , где  $N$  — число узлов в ребре куба — не превышало 32. Такой кристалл имеет размеры около 15 nm.

### 3. Зависимость постоянной Маделунга от размера частицы

Кристаллы конечных размеров имеют существенный дефект, это их поверхности. Действительно, сумма  $\sum_{i=0}^{N^3-2} \frac{(\pm)}{\rho_i}$ , рассчитанная для какого-либо иона, находящегося в центре кристалла, будет отличаться от этой суммы, рассчитанной для атома на поверхности. Поэтому постоянную Маделунга следует искать по более общему выражению

$$\alpha = \frac{\sum_{j=0}^{N^3-1} \sum_{\substack{i=0, \\ i \neq j}}^{N^3-1} \frac{(\pm)}{\rho_{ij}}}{N^3}, \quad (5)$$

которое учитывает окружение каждого конкретного иона в частице вещества.

Логично предположить, что при увеличении размера кристалла сокращается доля узлов на поверхности, и значение постоянной Маделунга, возрастая, непрерывно и монотонно стремится к значению для бесконечного кристалла. Это предположение подтверждено расчетами, проведенными в работе методом компьютерного моделирования. Результаты расчетов постоянной Маделунга в зависимости от размера кристалла для структуры  $B1$ , не содержащей вакансий, показаны на рис. 2. Аппроксимация рассчитанной зависимости показывает, что в пределах ошибки расчета зависимость удовлетворительно описывается функцией, асимптота которой с необходимой точностью совпадает с истинным значением постоянной Маделунга для бесконечной идеальной структуры  $B1$

$$\alpha = 1.748 - \frac{0.403}{N} - \frac{0.144}{N^2} - \frac{-0.571}{N^3}. \quad (6)$$

Результаты расчетов представлены на рис. 2.

Многочлен типа (6) использовался в настоящей работе и для нахождения постоянной Маделунга для бесконечного кристалла с упорядоченной структурой  $Ti_5O_5$ . Результаты расчета для кристаллов различного размера

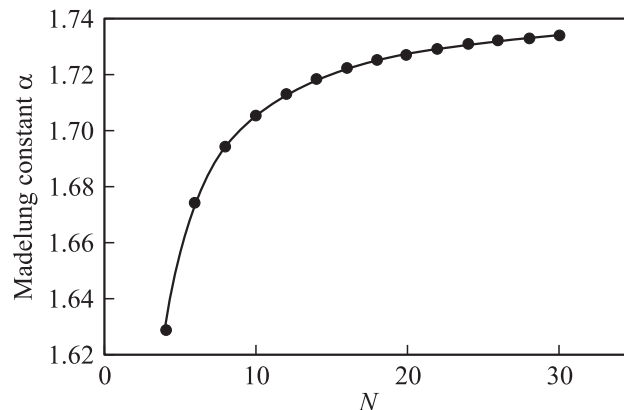


Рис. 2. Зависимость постоянной Маделунга от размера кристалла  $TiO_{1.0}$  с неупорядоченной структурой  $B1$ .

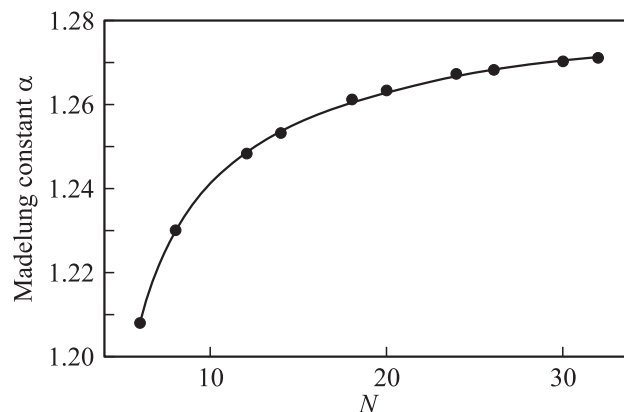


Рис. 3. Зависимость постоянной Маделунга от размера кристалла  $TiO_{1.0}$  с упорядоченной структурой  $Ti_5O_5$ .

представлены на рис. 3. Аппроксимация методом наименьших квадратов показала, что в случае упорядоченной структуры зависимость постоянной Маделунга от числа узлов в работе  $N$  модельной наночастицы имеет вид

$$\alpha = 1.286 - \frac{0.516}{N} + \frac{1.162}{N^2} - \frac{5.310}{N^3}. \quad (7)$$

Необходимо отметить, что для кристалла с 27 000 узлами отклонение рассчитанного значения  $\alpha = 1.270$  от полученного значения  $\alpha$  для бесконечного кристалла с той же структурой  $Ti_5O_5$  составляет всего лишь 1.2%. Будем считать это отклонение приемлемым и вести расчеты для кристалла, содержащего структурные вакансии при числе узлов 27 000, т.е. при  $N = 30$ , предполагая, что отклонение не сильно изменяется при изменении других переменных, например параметра дальнего порядка.

### 4. Зависимость постоянной Маделунга от параметра дальнего порядка

Расположение вакансий в моноклинном монооксиде титана  $Ti_5O_5$  определяется с помощью функции рас-

пределения атомов [4]. С учетом системы координат, использованной в расчетах, эта функция для подрешеток титана и кислорода будет иметь вид

$$n_{\text{Ti}}(x_1, y_1, z_1) = x - (\eta^{\text{Ti}}/6) \cos \pi z_1 - (\eta^{\text{Ti}}/3) \cos[2\pi(x_1 + z_1)/3] - (\eta^{\text{Ti}}/3) \cos[2\pi(x_1 + z_1/2)/3], \quad (8)$$

$$n_{\text{O}}(x_1, y_1, z_1) = z + (\eta^{\text{O}}/6) \cos \pi z_1 - (\eta^{\text{O}}/3) \cos[2\pi(x_1 + z_1)/3] - (\eta^{\text{O}}/3) \cos[2\pi(x_1 + z_1/2)/3]. \quad (9)$$

Здесь  $n_{\text{O}}$  и  $n_{\text{Ti}}$  — вероятности обнаружения атома кислорода или титана соответственно в узле с координатами  $(x_1, y_1, z_1)$ ,  $x$  и  $z$  — доли атомных позиций в подрешетках,  $\eta_{\text{Ti}}$  и  $\eta_{\text{O}}$  — параметры дальнего порядка для подрешеток титана и кислорода. В расчетах использовано условие, что  $\eta_{\text{Ti}} = \eta_{\text{O}} = \eta$ .

Параметры дальнего порядка, равные нулю, отвечают полностью разупорядоченной структуре. В этом случае при  $x = z = 5/6$  получим, что  $n_{\text{Ti}} = 5/6$  и  $n_{\text{O}} = 5/6$  для любых координат  $(x_1, y_1, z_1)$ . Рассчитать постоянную Маделунга в этом случае можно следующим образом:

$$\alpha = 1.748 \left(\frac{5}{6}\right)^2 = 1.214.$$

Если параметры дальнего порядка отличаются от нуля, то образуется моноклинная сверхструктура  $\text{Ti}_5\text{O}_5$ . Значение  $\alpha$  для полностью упорядоченной сверхструктуры, как следует из формулы (7), составляет 1.286, что на 6% выше, чем для неупорядоченного состояния. Неупорядоченная и упорядоченная структуры монооксида титана представлены на рис. 4 и 5.

Если параметры дальнего порядка меньше единицы, то вероятность обнаружения атомов и вакансий нарушается. Рассчитанная в работе зависимость постоянной Маделунга от параметра дальнего порядка  $\eta_{\text{Ti}}$  для кристалла с 27000 узлами решетки  $B1$  представлена на графике (рис. 6).

Расчет постоянной Маделунга для кристалла конечных размеров с параметром дальнего порядка, отличным от единицы, сильно затруднен, так как рассчитываемая величина зависит от конкретного расположения вакансий, задаваемого программой случайным образом. Необходимо брать среднее значение  $\alpha$  в серии вычислительных экспериментов, проведенной для каждого значения  $\eta$ . Аппроксимация по методу наименьших квадратов показала, что расчетные данные удовлетворительно описываются параболой

$$\alpha = 0.056\eta^2 + 1.206. \quad (10)$$

Для того чтобы оценить температуру, до которой электростатическое взаимодействие будет удерживать

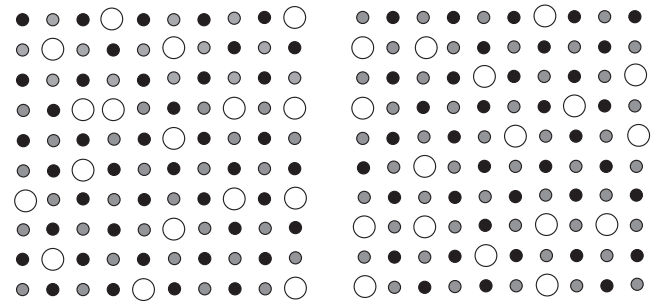


Рис. 4. Две соседние атомные плоскости неупорядоченного кубического монооксида титана, перпендикулярные направлению  $[010]_{B1}$ . Черными кружками обозначены атомы титана, серыми — атомы кислорода, белыми — вакансии.

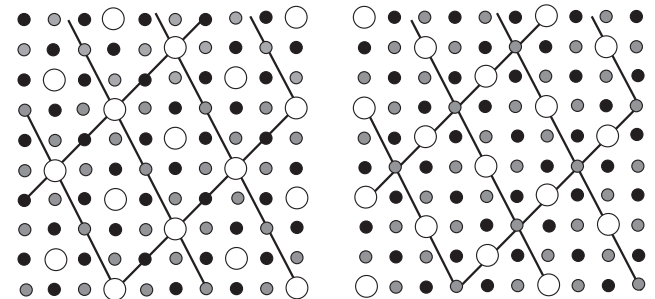


Рис. 5. Две соседние атомные плоскости структуры  $\text{Ti}_5\text{O}_5$ , перпендикулярные направлению  $[010]_{B1}$ . Показаны границы элементарных ячеек. Обозначения те же, что на рис. 4.

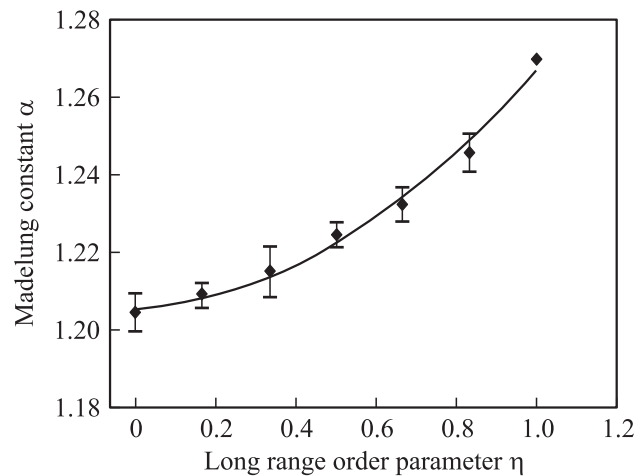


Рис. 6. Зависимость постоянной Маделунга стехиометрического монооксида титана с концентрацией вакансий в титановой и кислородной подрешетках, равной  $1/6$ , от параметра дальнего порядка упорядоченной фазы  $\text{Ti}_5\text{O}_5$ . Для каждой точки проведено десять вычислительных экспериментов. Показаны интервалы, в которые попадает истинное значение рассчитываемой величины с вероятностью 0.95. Параметру дальнего порядка, равному единице, соответствует единственное возможное расположение вакансий в кристалле, поэтому значение константы Маделунга известно точно и интервал ошибок отсутствует.

систему в упорядоченном состоянии, необходимо сравнить энтропию в упорядоченном и неупорядоченном состояниях. В случае полного упорядочения конфигурационная энтропия кристалла равна нулю. Оценим энтропию неупорядоченной фазы. Все состояния кристалла из  $N^3$  узлов, в котором 1/6 часть узлов занята структурными вакансиями, составит

$$\Omega = \left( \frac{(N^3/2)!}{(1/6N^3/2)!(5/6N^3/2)!} \right)^2. \quad (11)$$

Используя определение (2) и формулу Стирлинга, получим, что энтропия равна  $S = k_B \ln \Omega = 0.451k_B N^3$ . Таким образом, изменение энтропии  $\Delta S$  при переходе от полностью неупорядоченного к полностью упорядоченному состоянию составит  $\Delta S = -3.893 \cdot 10^{-5} N^3$  eV/K. С другой стороны, изменение энергии Маделунга составит  $\Delta E = -0.827 N^3$  eV. Разница в энергии Маделунга упорядоченного и неупорядоченного состояний значительно превышает по абсолютной величине разницу в энтропийном слагаемом. В связи с этим при комнатной температуре упорядочение может быть выгодно именно за счет минимизации энергии электростатического взаимодействия. Используя уравнение (1), можно оценить максимальную температуру фазового перехода. Она составляет  $T_p = \Delta E / \Delta S = 21236$  К, что свидетельствует об очень сильной стабилизации упорядоченной фазы за счет электростатического взаимодействия в монооксиде титана. Однако, согласно эксперименту, фазовый переход порядок–беспорядок в монооксиде титана происходит уже при температуре около 1600 К [1]. Такая большая разница между температурой фазового перехода, рассчитанной в настоящей работе при учете только электростатического взаимодействия в монооксиде титана, и экспериментально измеренной температурой перехода свидетельствует о том, что на фазовый переход влияют и другие взаимодействия.

В заключение необходимо отметить, что электростатическое взаимодействие существенно стабилизирует упорядоченную фазу  $Ti_5O_5$ . Его влияние сохраняется вплоть до температуры плавления монооксида титана.

## 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] S. Anderson, B. Collen, U. Kuylenstierna, A. Magneli. Acta Chem. Scand. **11**, 10, 1641 (1957).
- [3] S.P. Denker. J. Phys. Chem. Solids **25**, 1397 (1964).
- [4] А.А. Валеева, А.А. Ремпель, А.И. Гусев. Неорган. материалы **37**, 6, 716 (2001).
- [5] А.И. Гусев, А.А. Ремпель. Нестехиометрия, беспорядок и порядок в твердом виде. УрО РАН, Екатеринбург (2001). 580 с.
- [6] Б.В. Хаенко, Э.Т. Качковская. Порошковая металлургия **6**, 52 (1986).
- [7] А.Х. Брегер. ЖФХ **15**, 7–8, 927 (1941).

- [8] А.В. Губанов, А.Л. Ивановский, М.В. Рыжков. Квантовая химия в материаловедении. Наука, М. (1987). 336 с.
- [9] C. Kittel. Introduction to solid state physics. 7th ed. Wiley & Sons, N.Y. (1996). 673 p.
- [10] M.D. Banus, T.B. Reed. Phys. Rev. B **5**, 8, 2775 (1972).
- [11] P.P. Ewald. Ann. Phys. **64**, 253 (1921).
- [12] H.M. Evjen. Phys. Rev. **39**, 675 (1932).