

Влияние примесей на стабильность и электронные состояния диоксида титана в форме анатаза

© В.Г. Заводинский, А.Н. Чибисов*

Институт материаловедения Дальневосточного отделения Российской академии наук, Хабаровск, Россия

* Институт геологии и природопользования Дальневосточного отделения Российской академии наук, Благовещенск, Россия

E-mail: vzavod@mail.ru, andreichibisov@yandex.ru

(Поступила в Редакцию в окончательном виде 16 июля 2008 г.)

Методом функционала электронной плотности (с учетом спиновой поляризации) изучено поведение примесей (Si, Zr, Mg, Zn) в диоксиде титана со структурой анатаза. Исследовано влияние этих примесей на формирование кислородных вакансий и деталей электронной структуры. Показано, что примеси могут как улучшать, так и ухудшать оптические характеристики диоксида титана.

Работа выполнена при поддержке Президиума ДВО РАН.

PACS: 71.15.Mb, 71.20.-b

1. Введение

Среди трех кристаллических форм диоксида титана (рутила, анатаза и брукита) анатаз привлекает внимание исследователей благодаря широкому применению в качестве катализатора, компонента солнечных батарей и красящего пигмента. Обладая высоким коэффициентом отражения, TiO_2 широко используется для защиты космических аппаратов от солнечного излучения, однако в этом случае важным моментом является стойкость покрытия по отношению к образованию центров окраски, которыми в диоксиде титана являются в основном кислородные вакансии. Исследования последних лет направлены на разработку технологий, позволяющих повысить радиационную стойкость покрытий на основе анатаза TiO_2 , и одним из перспективных направлений является введение в диоксид титана примесей металлов. В частности, показано [1], что введение Si в небольших дозах увеличивает коэффициент отражения, Mg уменьшает коэффициент отражения, а одновременное легирование Mg и Zn повышает радиационную стойкость. При этом повышение концентрации всех этих элементов (от 0.5 до 1%) уменьшает коэффициент отражения и ухудшает радиационную стойкость. Механизм влияния данных примесей на свойства диоксида титана неясен и требует всестороннего изучения, в том числе и теоретического. Именно этой задаче посвящена настоящая работа.

2. Методика расчетов

Поскольку введение примесей в образование вакансий в TiO_2 часто сопровождается спиновой поляризацией, для вычисления полной энергии и электронной структуры мы применяли пакет программ FN196spin, являющийся модификацией пакета FN196md [2], ранее успешно использованного для многих систем, в том числе и для оксидов переходных металлов [3–5].

Это пакет базируется на спин-поляризованной (spin-unrestricted) версии теории функционала электронной плотности, методе псевдопотенциала и использует базис плоских волн. В настоящей работе мы использовали псевдопотенциалы Ti и O, построенные с помощью пакета FN198PP [6], которые проверялись на отсутствие так называемых ложных локализованных состояний (ghost states), а затем с их помощью находились равновесные параметры решетки анатаза и величина его объемного упругого модуля. Данные псевдопотенциалы являются сепарабельными, трансферабельными и нормосохраняющими (separable, transferable, norm-conserving) [6]. Вычисленные величины параметров решетки отличаются от экспериментальных менее чем на 2%, модуль упругости — на 10%. Аналогичным образом подбирались псевдопотенциалы для примесных атомов. Во всех случаях (кроме титана) псевдопотенциалы вычислялись по схеме Труллера–Мартинса [7]. Для титана *s*- и *p*-компоненты находились по методике Хамана [8], а *d*-компонента — по схеме Труллера–Мартинса. Параметры использованных псевдопотенциалов приведены в табл. 1.

Во всех случаях использовалось приближение обобщенной градиентной поправки (GGA) и проводилась оптимизация атомной геометрии: учитывалась релакса-

Таблица 1. Критические радиусы *s*-, *p*- и *d*-компонент (r_s , r_p и r_d), радиусы остоковой коррекции (r_{cor}) и тип локальной части (l_{loc}) псевдопотенциалов

Элемент	r_s , Å	r_p , Å	r_d , Å	r_{cor} , Å	l_{loc}
Ti	0.91	0.91	1.41	—	<i>s</i>
O	0.72	0.92	0.72	0.74	<i>d</i>
Si	0.90	0.99	1.07	—	<i>d</i>
Zr	1.36	1.62	1.24	—	<i>p</i>
Mg	1.05	1.05	1.32	—	<i>d</i>
Zn	1.06	1.20	—	—	<i>s</i>

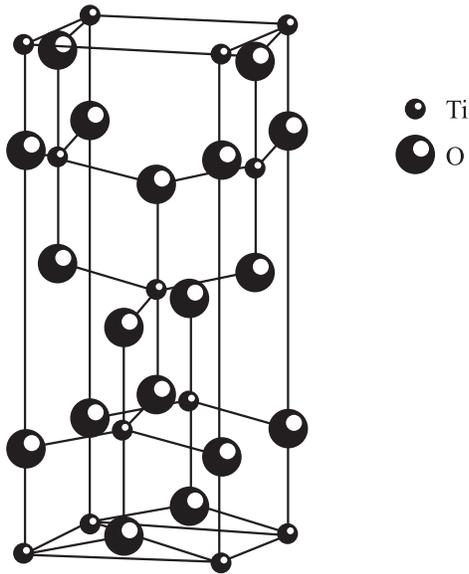


Рис. 1. Схема расположения атомов в структуре TiO_2 в форме анатаза.

ция решетки вокруг примесных атомов и вакансионных дефектов. Поскольку в используемый нами метод заложена гибкая спиновая поляризация (энергетически обусловленный переход электронов из одной спиновой подсистемы в другую), при расчетах не требовалось задания мультиплетности состояний. Она получалась автоматически, самосогласованным образом.

Структура анатаза общеизвестна (см., например, [9]). Его элементарная ячейка содержит четыре атома Ti и восемь атомов O. Симметрия соответствует пространственной группе $I4_1/amd$, символ Пирсона $t12$. Расположение атомов в ячейке представлено на рис. 1. Экспериментальные параметры ячейки равны: $a = 3.784 \text{ \AA}$, $c = 9.515 \text{ \AA}$ [10]. Наши расчетные равновесные величины несколько выше: $a = 3.842 \text{ \AA}$, $c = 9.657 \text{ \AA}$.

В настоящей работе мы использовали суперъячейку $2 \times 2 \times 1$, содержащую 16 атомов Ti и 32 атома O. Для сравнения некоторые вычисления проводились на вдвое увеличенной ячейке $2 \times 2 \times 2$. Такого размера ячейки и кластеры обычно применяются для изучения примесей и дефектов в диоксиде титана (см., например, [11], где с помощью кластеров $\text{Ti}_{16}\text{O}_{32}$ и $\text{Ti}_{32}\text{O}_{64}$ изучалось поведение кислородных вакансий и атомов фтора и хлора в рутиле и анатазе). В большинстве случаев (если это специально не оговорено в тексте) использовалась одна точка зоны Бриллюэна, а именно гамма-точка (0; 0; 0), однако для выяснения достоверности результатов некоторые расчеты тестировались с использованием пяти и восьми точек. Энергия обрезания базиса плоских волн во всех случаях равнялась 44 Ry. Самосогласованная сходимость обеспечивалась стабилизацией полной энергии с точностью 0.003 eV.

Для исследования заряженных состояний мы использовали встроенную в пакет GHI96spin методику, со-

гласно которой возможно увеличение (или уменьшение) в ячейке количества активных электронов. При этом неактивная часть зарядовой плотности равномерно распределяется по всей ячейке, обеспечивая общую электронейтральность.

3. Результаты вычислений и обсуждение

Прежде всего мы провели расчет электронной структуры чистого диоксида титана. Плотность электронных состояний, смоделированная путем размытия каждого энергетического уровня гауссовой кривой с полушириной, равной 0.2 eV, представлена на рис. 2 в сопоставлении с результатами [12], полученными полноэлектронными расчетами (рис. 3).

Из рис. 2, *a* видно, что даже в случае одной *k*-точки суперъячейка $\text{Ti}_{16}\text{O}_{32}$ оказывается вполне пригодной для описания основных особенностей плотности электронных состояний TiO_2 в форме анатаза. В первую очередь

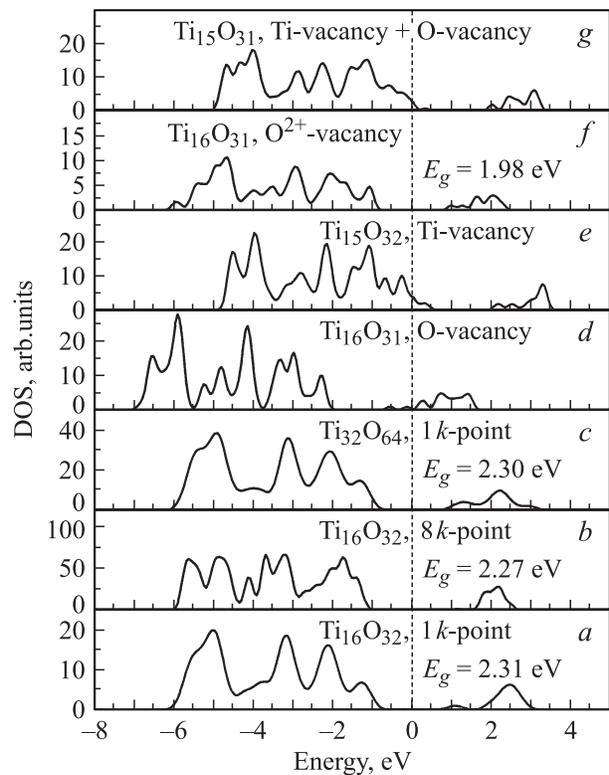


Рис. 2. Электронная структура чистого TiO_2 в форме анатаза. *a* — идеальное TiO_2 (суперъячейка $\text{Ti}_{16}\text{O}_{32}$, одна *k*-точка); *b* — идеальное TiO_2 (суперъячейка $\text{Ti}_{16}\text{O}_{32}$, восемь *k*-точек); *c* — идеальное TiO_2 (суперъячейка $\text{Ti}_{32}\text{O}_{64}$, одна *k*-точка); *d* — нейтральная O-вакансия (суперъячейка $\text{Ti}_{16}\text{O}_{32}$, одна *k*-точка); *e* — нейтральная Ti-вакансия (суперъячейка $\text{Ti}_{16}\text{O}_{32}$, одна *k*-точка); *f* — заряженная (+2) O-вакансия (суперъячейка $\text{Ti}_{16}\text{O}_{32}$, одна *k*-точка); *g* — одновременно нейтральные O- и Ti-вакансии (суперъячейка $\text{Ti}_{16}\text{O}_{32}$, одна *k*-точка). Вертикальная штриховая линия — уровень Ферми.

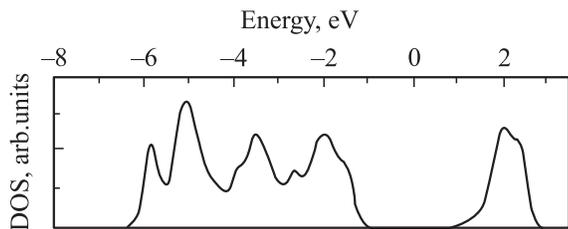


Рис. 3. Плотность состояний TiO_2 в форме анатаза по данным работы [12].

это касается ширины запрещенной зоны E_g . В гамма-точке, согласно нашему расчету, она равна 2.31 eV, что хорошо согласуется с величиной 2.32 eV [12], 2.0 eV [13] и 2.3 eV [14]. Экспериментальная величина щели равна 3.2 eV [15]. Известно, что правильное значение запрещенной зоны может быть получено теоретически только с помощью методов, учитывающих коллективные эффекты [16], например, с помощью GW-подхода, использующего функции Грина.

3.1. Формирование вакансий в чистом TiO_2 . При вычислении энергии формирования кислородной вакансии мы учитывали, что вышедшие из диоксида титана атомы кислорода связываются в молекулы O_2 . Энергия формирования вакансии E_{vac} находилась по формуле

$$E_{\text{vac}} = E(\text{vac}) - E(\text{perf}) + \frac{1}{2} E(\text{O}_2),$$

где $E(\text{perf})$ — энергия бездефектного кристалла, $E(\text{vac})$ — энергия кристалла с кислородной вакансией, $E(\text{O}_2)$ — энергия молекулы кислорода.

Для нейтральной вакансии энергия формирования оказалась равной 4.85 eV (имеющееся в литературе значение [17] равно 4.2 eV). Вакансионный уровень лежит на 0.32 eV ниже зоны проводимости (рис. 2, d), что близко к теоретическим данным [11] (0.2 eV) и экспериментальным результатам [18] (0.2–0.3 eV). Расчет, проведенный с пятью k -точками, дал величину 0.30 eV.

В реальности при конечных температурах кислородная вакансия в TiO_2 притягивает к себе положительный заряд +2. Следовательно, из области вакансии уходит в зону проводимости два электрона, которые должны были бы связаться с отсутствующим атомом кислорода. В этом случае запрещенная зона слегка уменьшается по сравнению со случаем бездефектного материала, становясь равной 1.98 eV (рис. 2, f). Аналогичный эффект описан в работе [12], в которой отмечается, что наличие кислородных вакансий с учетом перетекания заряда не приводит к возникновению состояний внутри запрещенной зоны. Таким образом, можно считать, что кислородная вакансия в диоксиде титана является термическим поставщиком электронов проводимости, играя роль донорной примеси.

Энергию формирования титановой вакансии мы вычислили как энергию выхода одиночного атома титана из TiO_2 без учета последующей конденсации, поскольку

последний процесс весьма неоднозначен и сильно зависит от окружающих условий. Найденная таким образом энергия равна 21.40 eV. Вакансионный уровень в этом случае находится на 0.18 eV выше валентной зоны (рис. 2, e). Следовательно, титановая вакансия ведет себя как поставщик дырок.

Одновременное создание кислородной и титановой вакансий приводит к электронной структуре, мало отличающейся от случая титановой вакансии (рис. 2, g).

3.2. Влияние примесей. Мы исследовали простейший случай — замещение одного атома Ti в суперъячейке $\text{Ti}_{16}\text{O}_{32}$. Для одного атома примеси это соответствует 6.25 at.% по титану. Эта концентрация является более высокой, чем указанные в работе [1]. Для надежного количественного сравнения следовало бы увеличить число атомов в ячейке на порядок, чего, к сожалению, мы не могли сделать по техническим причинам из-за ограниченной оперативной памяти компьютера.

3.3. Введение кремния и циркония. Кремний как четырехвалентный элемент замещает титан [19,20]. При замене одного из атомов Ti атомом Si электронная структура диоксида титана изменяется незначительно

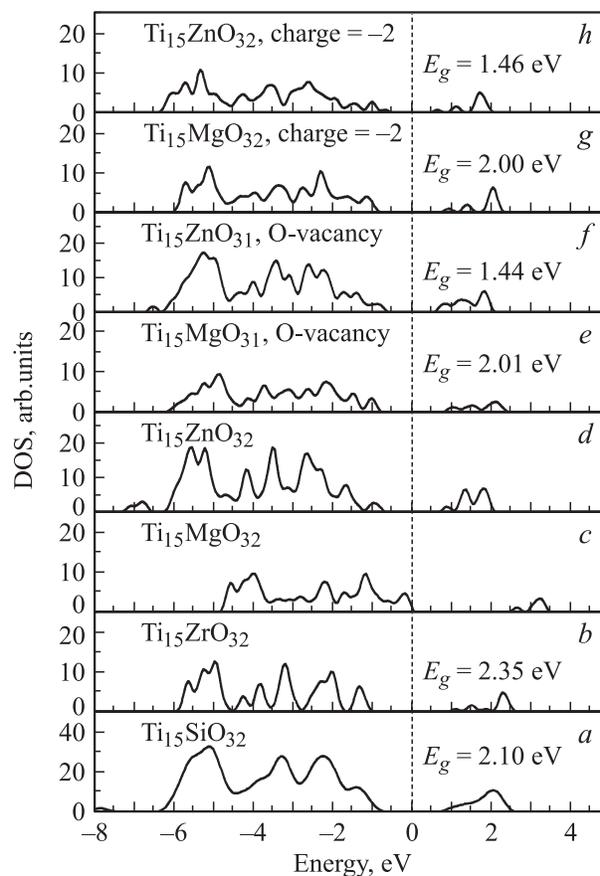


Рис. 4. Электронная структура TiO_2 в форме анатаза, легированного различными примесями. a — атом Si, b — атом Zr, c — атом Mg, d — атом Zn, e — атом Mg + O-вакансия, f — атом Zn + O-вакансия, g — атом Mg, заряд -2, h — атом Zn, заряд -2.

(рис. 4, *a*). Происходит небольшое сужение запрещенной зоны: от 2.31 до 2.10 eV. Энергия формирования нейтральной кислородной вакансии возрастает до 5.0 eV, что на 0.15 eV больше, чем у чистого TiO₂; вакансионный уровень лежит на 0.27 eV ниже зоны проводимости. Заряженная вакансия (+2), как и в случае чистого материала, обеспечивает наличие запрещенной зоны примерно с той же шириной (2.07 eV). Для обобщения результата мы провели аналогичные расчеты для другого четырехвалентного элемента (циркония) и обнаружили (рис. 4, *b*), что замещение одного атома Ti на атом Zr дает ту же ширину запрещенной зоны (2.35 eV), энергия формирования нейтральной кислородной вакансии равна 6.00 eV, а запрещенная зона заряженной вакансии оказывается равной 2.12 eV. Таким образом, в этом случае наблюдается еще большее увеличение стойкости диоксида циркония по отношению к формированию кислородных вакансий. Данные результаты согласуются с экспериментами работы [21], в которой указано, что введение примеси циркония приводит к уширению запрещенной зоны.

Утверждение [1] о том, что введение кремния ухудшает радиационную стабильность диоксида титана, нельзя считать строго доказанным, поскольку экспериментальная методика, использованная в работе [1], не позволяет в полной мере отделить влияние кремния от действия других факторов (например, от влияния атомов фтора). Кроме того, в работе [19] указывалось, что кремний повышает стабильность TiO₂ в форме анатаза.

3.4. Введение магния. При замещении двухвалентными атомами магния атомов Ti диоксид титана испытывает локальную нехватку электронов для насыщения связей кислорода. В нейтральном состоянии это приводит к появлению электронного уровня вблизи валентной зоны (рис. 4, *c*). В заряженном состоянии (-2) формируется запрещенная зона шириной 2.00 eV (рис. 4, *g*). Запрещенная зона примерно такой же ширины (2.01 eV) формируется также при образовании кислородной вакансии в легированном магнием незаряженном диоксиде титана (рис. 4, *e*). Энергия образования такой вакансии очень низка и составляет 1.10 eV. Следовательно, наличие магния способствует формированию нейтральных кислородных вакансий, однако запрещенная зона при этом сравнительно велика (2 eV), и существенного ухудшения оптических свойств не происходит. Заметное изменение электронной структуры (исчезновение щели) наблюдается лишь при образовании вблизи атома магния второй кислородной вакансии (энергия формирования равна 4.65 eV, что на 0.2 eV меньше, чем у чистого материала); таким образом, стойкость по отношению к образованию оптически активных дефектов уменьшается. В работе [22] экспериментально показано увеличение поглощения и смещение края собственного поглощения в длинноволновую область при увеличении количества Mg, а следовательно, уменьшение ширины запрещенной зоны у TiO₂, что подтверждает наши результаты.

3.5. Введение цинка. Цинк, который, как и магний, является двухвалентным элементом, проявляет себя в диоксиде титана несколько иначе. В нейтральном состоянии, даже в отсутствие кислородных вакансий он формирует запрещенную зону. Ее ширина оказывается равной 1.76 eV (рис. 4, *d*); в заряженном состоянии запрещенная зона сужается до 1.46 eV (рис. 4, *h*). Энергия формирования нейтральной кислородной вакансии равна 3.41 eV; соответствующая ей запрещенная зона имеет ширину 1.44 eV (рис. 4, *f*). Вторая кислородная вакансия образуется с энергией 5.44 eV, что почти на 0.6 eV превышает энергию формирования кислородной вакансии в чистом материале. Таким образом, введение в диоксид титана цинка уменьшает вероятность формирования кислородных вакансий, что повышает радиационную стойкость материала. Однако оптические свойства матрицы при этом ухудшаются вследствие заметного уменьшения ширины запрещенной зоны.

3.6. Одновременное легирование магнием и цинком. В работе [1] отмечается, что одновременное введение в диоксид титана магния и цинка приводит к повышению радиационной стойкости при одновременном улучшении оптических свойств (повышении коэффициента отражения).

При объяснении влияния одновременного введения магния и цинка естественно предположить, что наблюдаемый эффект обусловлен образованием пар (сближением) атомов Mg и Zn. Однако, поскольку эти атомы двухвалентны, можно себе представить такое их сближение („буквальное спаривание“), при котором два атома (Mg + Zn) замещают один четырехвалентный атом Ti. Мы исследовали этот вариант и убедились, что он невыгоден энергетически. Проигрыш энергии составил 7.0 eV. Невыгодны также оказались пары Mg + Mg и Zn + Zn. Потеря энергии для них составила 3.1 и 8.7 eV соответственно.

В то же время простое сближение примесных атомов, замещающих поодиночке атомы титана, оказалось выгодным. Мы не исследовали детально зависимость полной энергии от расстояния между атомами примесей, но помещение их в позиции соседей второго порядка по Ti дает выигрыш в 1.0 eV для пары Mg + Zn, 1.5 eV для Mg + Mg и 3.3 eV для Zn + Zn. При этом сближение атомов Mg + Mg приводит к энергетической щели в 1.7 eV (без кислородных вакансий), пара Zn + Zn дает $E_g = 1.3$ eV, а пара Mg + Mg не формирует диэлектрическую щель, как и одиночный атом Mg. Энергия формирования кислородных вакансий и ширины энергетических щелей для всех этих случаев приведены в табл. 2.

Очевидно, что сближение однотипных атомов наиболее вероятно при их высоких концентрациях. Из табл. 2 следует, что увеличение концентрации магния ведет к улучшению оптических свойств и к повышению радиационной стойкости. Повышение концентрации цинка ухудшает как оптические свойства, так и стойкость диоксида титана к образованию радиационных дефектов.

Таблица 2. Энергетические характеристики (в eV): ширина запрещенной зоны E_g , энергия формирования кислородных вакансий $E_{\text{vac(O)}}$, выигрыш энергии ΔE при замещении в суперячейке $\text{Ti}_{16}\text{O}_{32}$ двух атомов Ti одиночными примесными атомами по сравнению с нахождением этих атомов в разных ячейках

Примесь	О-вакансия	E_g	$E_{\text{vac(O)}}$	ΔE
Mg	Нет	*	—	—
	Первая вакансия	2.01	1.00	—
	Вторая вакансия	*	4.45	—
Zn	Нет	1.76	—	—
	Первая вакансия	1.46	3.41	—
	Вторая вакансия	1.44	5.44	—
Mg + Mg	Нет	*	—	1.50
	Первая вакансия	2.02	0.20	—
	Вторая вакансия	2.03	0.30	—
	Третья вакансия	*	5.45	—
Zn + Zn	Нет	1.30	—	3.30
	Первая вакансия	1.45	1.29	—
	Вторая вакансия	1.41	3.02	—
	Третья вакансия	*	5.19	—
Mg + Zn	Нет	1.70	—	1.00
	Первая вакансия	2.30	0.80	—
	Вторая вакансия	2.21	2.23	—
	Третья вакансия	1.00	5.31	—

* Запрещенная зона отсутствует.

Из таблицы видно, что в случае легирования магнием сближение примесных атомов практически не изменяет оптических свойств диоксида титана. В случае цинка, который и без того ухудшает оптические свойства, сближение атомов ведет к еще большему сужению запрещенной зоны. Случай пар Mg + Zn представляется наиболее предпочтительным. После выхода из материала избыточного кислорода (первая и вторая кислородные вакансии) он обеспечивает практически такие же оптические свойства, как у чистого диоксида титана. Что касается радиационной стойкости, то она повышается во всех случаях.

3.7. Спиновая поляризация и релаксация атомной структуры. Спиновая поляризация (в тех случаях, когда она происходит) и релаксация атомной структуры вокруг примесей и вакансий безусловно оказывают влияние на энергетику и электронную структуру. Выше мы не обсуждали эти эффекты, уделяя внимание лишь итоговому результату, а именно энергетике и электронной структуре. Такой подход представляется нам вполне оправданным, поскольку мы не обсуждаем магнитных свойств изучаемых систем и экспериментов, в которых исследуется детальное расположение атомов. Однако для более полного описания влияния дефектов на свойства диоксида циркония, а также имея в виду возможные последующие приложения наших расчетов, мы проанализировали величины спиновой поляризации

и смещения атомов в ячейке (максимальные Δ_{max} и минимальные Δ_{min}). Результаты приведены в табл. 3. Под спиновой поляризацией p подразумевается разница количества электронов в разных спиновых подсистемах ($p = n^{\uparrow} - n^{\downarrow}$). Максимальные смещения наблюдаются у атомов, являющихся соседями первого (1.96 \AA) и второго порядка (3.07 \AA) по отношению к дефектным узлам решетки. Минимальные смещения соответствуют атомам, находящимся на периферии ячейки. В зависимости от типа дефектов (одиночные или составные) соответствующие удаления лежат в диапазоне $3.5\text{--}5 \text{ \AA}$.

Из табл. 3 видно, что спиновая поляризация возникает лишь в случае образования одиночных вакансий Ti и O в чистом диоксиде титана (системы $\text{Ti}_{16}\text{O}_{31}$ и $\text{Ti}_{15}\text{O}_{32}$) и двух кислородных вакансий в диоксиде титана, допированном магнием и цинком (системы $\text{Ti}_{15}\text{Mg}_1\text{O}_{30}$ и $\text{Ti}_{15}\text{Zn}_1\text{O}_{30}$). Максимальные смещения атомов вблизи одиночных дефектов, как правило, не превышают величин 0.3 \AA и быстро убывают при удалении от них. Исключение составляет случай допирования цинком, при котором наблюдаются смещения атомов кислорода, равные 0.9 \AA . Возможно, это косвенно связано с тем, что среди рассмотренных примесей цинк имеет наименьший атомный радиус. Отметим, что, как и следовало ожидать, разупорядочение решетки при введении четырехвалентных примесей (Si и Zr) оказывается меньше, чем в случае двухвалентных примесей (Mg и Zn).

В случае комплексных дефектов, содержащих как примесные атомы, так и кислородные вакансии, максимальные смещения возрастают (кроме систем с цинком).

Таблица 3. Спиновая поляризация p и смещения атомов Δ (в \AA) в диоксиде титана

Система	p	Δ_{maxO}	Δ_{minO}	Δ_{maxTi}	Δ_{minTi}
Одиночные дефекты					
$\text{Ti}_{16}\text{O}_{31}$	2.0	0.05	0.01	0.10	< 0.01
$\text{Ti}_{15}\text{O}_{32}$	3.8	0.11	0.02	0.07	< 0.01
$\text{Ti}_{15}\text{Si}_1\text{O}_{32}$	0	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01
$\text{Ti}_{15}\text{Zr}_1\text{O}_{32}$	0	0.21	0.02	0.11	< 0.01
$\text{Ti}_{15}\text{Mg}_1\text{O}_{32}$	0	0.28	0.03	0.09	0.01
$\text{Ti}_{15}\text{Zn}_1\text{O}_{32}$	0	0.90	0.03	0.27	< 0.01
Комплексные дефекты					
$\text{Ti}_{15}\text{Mg}_1\text{O}_{31}$	0	0.28	0.02	0.09	0.01
$\text{Ti}_{15}\text{Mg}_1\text{O}_{30}$	2.0	0.20	0.03	0.20	0.10
$\text{Ti}_{15}\text{Zn}_1\text{O}_{31}$	0	0.53	0.24	0.10	0.08
$\text{Ti}_{15}\text{Zn}_1\text{O}_{30}$	2.0	0.20	0.10	0.20	0.10
$\text{Ti}_{14}\text{Mg}_2\text{O}_{32}$	0	0.30	0.01	0.15	0.05
$\text{Ti}_{14}\text{Mg}_2\text{O}_{30}$	0	0.20	0.02	0.10	0.05
$\text{Ti}_{14}\text{Mg}_2\text{O}_{29}$	0	0.33	0.05	0.12	0.02
$\text{Ti}_{14}\text{Zn}_2\text{O}_{32}$	0	0.40	0.10	0.12	0.05
$\text{Ti}_{14}\text{Zn}_2\text{O}_{30}$	0	0.38	0.05	0.11	0.04
$\text{Ti}_{14}\text{Zn}_2\text{O}_{29}$	0	0.42	0.07	0.14	0.03
$\text{Ti}_{14}\text{Mg}_1\text{Zn}_1\text{O}_{32}$	0	0.39	0.06	0.10	0.04
$\text{Ti}_{14}\text{Mg}_1\text{Zn}_1\text{O}_{30}$	0	0.31	0.02	0.10	0.05
$\text{Ti}_{14}\text{Mg}_1\text{Zn}_1\text{O}_{29}$	0	0.42	0.05	0.13	0.03

Минимальные смещения также растут, но не превышают 0.1 \AA (кроме систем с цинком, где $\Delta_{\min O} = 0.24 \text{ \AA}$). Данное обстоятельство указывает на то, что релаксация искажения решетки вокруг дефектов происходит достаточно быстро, и размеры используемой нами суперъядейки вполне достаточны для изучения поставленной в работе задачи, за исключением, возможно, систем, содержащих цинк.

4. Заключение

Расчеты, основанные на теории функционала электронной плотности, показывают, что введение четырехвалентных примесей (Si, Zr) в диоксид титана в структуре анатаза позволяет улучшить его оптические характеристики и радиационную стабильность. Что касается использования двухвалентных металлов (Mg, Zn), то раздельное легирование этими металлами ухудшает оптические характеристики диоксида титана, однако их одновременное введение позволяет получить увеличение радиационной стойкости без потери оптического качества.

Список литературы

- [1] М.М. Михайлов, П.С. Гордиенко, И.В. Сенько, Е.В. Пашнина, Н.Г. Бакеева, Н.А. Диденко, Т.И. Усольцева. Изв. вузов. Физика **45**, 11, 92 (2002).
- [2] M. Bockstedte, A. Kley, J. Neugebauer, M. Scheffler. *Comp. Phys. Commun.* **107**, 187 (1997).
- [3] J. Dabrowski, V.G. Zavodinsky, H.-J. Mussig, R. Baierle, M.J. Caldas. *Phys. Rev. B* **65**, 245 305 (2002).
- [4] В.Г. Заводинский. ФТТ **46**, 3, 441 (2004).
- [5] V.G. Zavodinsky, A.N. Chibisov. *J. Phys.: Conf. Ser.* **29**, 173 (2006).
- [6] M. Fuchs, M. Scheffler. *Comp. Phys. Commun.* **119**, 67 (1999).
- [7] N. Troullier, J.L. Martins. *Phys. Rev. B* **43**, 1993 (1991).
- [8] D.R. Hamann. *Phys. Rev. B* **40**, 2980 (1989).
- [9] M. Horn, C.F. Schwerdtfeger, E.P. Meagher, Z. Kristallogr. **136**, 273 (1972).
- [10] D.T. Cromer, K. Herrington. *J. Am. Chem. Soc.* **77**, 4708 (1955).
- [11] A. Stashans, S. Lunell, R.W. Grimes. *J. Phys. Chem. Solids* **57**, 1293 (1996).
- [12] Sutassana Na-Phattalung, M.F. Smith, Kwisson Kim, Mao-Hua Du, Se-Huai Wie, S.B. Zhang, Sukit Limpijumnong. *Phys. Rev. B* **73**, 125 205-1-6 (2006).
- [13] R. Asahi, Y. Taga, W. Mannstadt, A.J. Freeman. *Phys. Rev. B* **61**, 7459 (2000).
- [14] T. Umebayashi, T. Yamaki, H. Itoh, K. Asai. *Appl. Phys. Lett.* **81**, 454 (2002).
- [15] H. Tang, H. Berger, F. Gozzo, P.E. Schmidt, F. Levy, G. Burri. *Solid State Commun.* **23**, 161 (1977).
- [16] B. Kr'alik, E.K. Chang, S.G. Louie. *Phys. Rev. B* **57**, 7027 (1998).
- [17] C. Di Valentin, G. Pacchioni, A. Selloni. *Chem. Mater.* **17**, 6656 (2005).
- [18] R.G. Breckenridge, W.R. Hosler. *Phys. Rev.* **91**, 793 (1953).
- [19] Sh. Iwamoto, S. Iwamoto, M. Inone, H. Yoshida, T. Tanako, K. Kagawa. *Chem. Mater.* **17**, 650 (2005).
- [20] M. Hirano, K. Ota, M. Inagaki, H. Iwata. *J. Ceram. Soc. Jpn.* **112**, 143 (2004).
- [21] M. Hirano, Ch. Nakahara, K. Ota, O. Tanaike, M. Inagaki. *J. Solid State Chem.* **170**, 39 (2003).
- [22] K.T. Ranjit, B. Viswanathan. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **86**, 185 (1995).