

ПРЕВРАЩЕНИЕ БЕСПОРЯДОК–ПОРЯДОК В КУБИЧЕСКОМ МОНООКСИДЕ ВАНАДИЯ С ВАКАНСИЯМИ В МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ ПОДРЕШЕТКЕ

Д. А. Давыдов, А. И. Гусев*

Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук
620041, Екатеринбург, Россия

Поступила в редакцию 22 июля 2008 г.

Методами рентгеновской дифракции и симметричного анализа изучено превращение беспорядок–порядок в кубическом монооксиде ванадия VO_y ($y = 1.29, 1.30$), имеющем базисную структуру типа $B1$ и содержащем структурные вакансии только в металлической подрешетке. Показано, что образование тетрагональной (пространственная группа $I4_1/amd$) упорядоченной фазы $V_{52}O_{64}$ кубического монооксида ванадия VO_y происходит как фазовый переход первого рода по каналу перехода беспорядок–порядок, включающему 22 неэквивалентных сверхструктурных вектора четырех звезд $\{\mathbf{k}_{10}\}$, $\{\mathbf{k}_4\}$, $\{\mathbf{k}_3\}$ и $\{\mathbf{k}_2\}$. Рассчитана функция распределения атомов ванадия в тетрагональной сверхструктуре $V_{52}O_{64}$, установлено наличие значительных атомных смещений в реальной упорядоченной фазе $V_{51.6}O_{64}$. На фазовой диаграмме системы V – O при 54–60 % кислорода определено положение границ области существования фазы $V_{52}O_{64}$.

PACS: 61.50.Ks, 61.66.Fn, 61.72.Dd, 64.70.K-, 81.30.-t, 81.30.Hd

1. ВВЕДЕНИЕ

В сильно нестехиометрических соединениях типа кубических карбидов, нитридов и оксидов MX_y ($X = C, N, O$) структурные вакансии являются аналогами неметаллических атомов внедрения и образуют с ними раствор замещения. В большинстве нестехиометрических соединений структурные вакансии в количестве до 30 ат.% имеются только в неметаллической подрешетке. Высокая концентрация неметаллических структурных вакансий обуславливает возможность перераспределения атомов и вакансий по узлам неметаллической подрешетки вплоть до образования упорядоченных структур. Однако наряду с нестехиометрическими соединениями, имеющими одну дефектную подрешетку, известны два нестехиометрических соединения, которые содержат до 10–15 ат.% структурных вакансий в двух подрешетках сразу. Это кубические монооксиды титана и ванадия [1, 2].

Упорядочение кубического монооксида титана TiO_y ($Ti_x \blacksquare_{1-x} O_z \square_{1-z}$, где $y = z/x$, \blacksquare и \square — ва-

кансии в подрешетке соответственно металла и кислорода) изучено весьма подробно [3–11]. В монооксиде TiO_y в зависимости от состава и условий термообработки образуются упорядоченные фазы с кубической, тетрагональной, ромбической и моноклинной решетками [2]. Разнообразие сверхструктур кубического монооксида титана TiO_y обусловлено наличием структурных вакансий в подрешетках титана и кислорода одновременно. Наиболее интересно упорядочение эквиатного монооксида титана $Ti_{0.85}O_{0.85}$, в котором образуется моноклинная сверхструктура Ti_5O_5 ($Ti_5 \blacksquare_1 O_5 \square_1$) [8, 9]. При образовании сверхструктуры Ti_5O_5 атомы Ti и металлические вакансии упорядочиваются в металлической гранцентрированной (ГЦК) подрешетке, тогда как атомы кислорода и неметаллические вакансии упорядочиваются на узлах неметаллической ГЦК-подрешетки. Таким образом, в эквиатном монооксиде титана реализуется упорядочение атомов двух сортов в двух разных, но однотипных решетках Изинга.

В кубическом монооксиде ванадия VO_y ($V_x \blacksquare_{1-x} O_z \square_{1-z} \equiv V_x O_z$), несмотря на кажущееся

*E-mail: gusev@ihim.uran.ru

подобие монооксиду титана TiO_y , обнаружена лишь одна упорядоченная фаза [12–15]. Она имеет тетрагональную симметрию и образуется в области $VO_{1.2}–VO_{1.3}$, т.е. в монооксиде, содержащем вакансии только в подрешетке ванадия. Структура этой фазы заметно отличается от структуры известных упорядоченных фаз монооксида титана TiO_y и других нестехиометрических соединений и до сих пор окончательно не определена.

Кубический монооксид ванадия VO_y (или $\delta-VO_y$) при температуре 1600 К имеет широкую область гомогенности $VO_{0.90}–V_{1.30}$. Впервые упорядоченную фазу обнаружили после отжига монооксида ванадия $VO_{1.27}$ при температуре 1073 К в течение 14 дней [12]. Первоначально предполагалось, что эта фаза имеет состав $V_{192}O_{256}$ (V_3O_4), но оказалось, что содержание ванадия в ней немного больше и ее состав $V_{204}O_{256}$. Элементарная ячейка такой упорядоченной фазы по объему равна 64 элементарным ячейкам неупорядоченного кубического монооксида ванадия. Авторы работы [13] получили упорядоченную фазу длительным (около 900 ч) отжигом монооксида ванадия $VO_{1.2–1.3}$ при температуре от 1063 до 873 К. Согласно данным работы [13], упорядоченная фаза является тетрагональной, имеет состав $V_{52}O_{64}$ и ее элементарная ячейка с периодами $a \approx (2\sqrt{2})a_{B1} = 1.172$ и $c = 2a_{B1} = 0.8245$ нм по объему в четыре раза меньше, чем предполагалось в работе [12].

Особенностью структуры фазы $V_{52}O_{64}$ является то, что четыре атома ванадия из 52 занимают несвойственные им позиции в тетраэдрических междуузлиях базисной кубической решетки со структурой $B1$. Действительно, в сильно нестехиометрических кубических (пространственная группа $Fm\bar{3}m$) соединениях MX_y со структурой $B1$ атомы металла M занимают позиции $4(a)$ с координатами $(0\ 0\ 0)$, а неметаллические атомы X занимают позиции $4(b)$ с координатами $(1/2\ 1/2\ 1/2)$ (рис. 1) [1, 2]. Неметаллические атомы X размещаются в октаэдрических междуузлиях металлической ГЦК-подрешетки. Тетраэдрические междуузлия, т.е. кристаллографические позиции $8(c)$ с координатами $(1/4\ 1/4\ 1/4)$, в неупорядоченных нестехиометрических соединениях со структурой $B1$ никогда не бывают заняты атомами какого-либо сорта. Более того, во всех известных сверхструктурах нестехиометрических соединений атомы и вакансии перераспределяются только по позициям $4(b)$ (или $4(a)$) базисной неупорядоченной решетки. При упорядочении нестехиометрических соединений никто не наблюдал перемещения металлических атомов на позиции $8(c)$ базисной

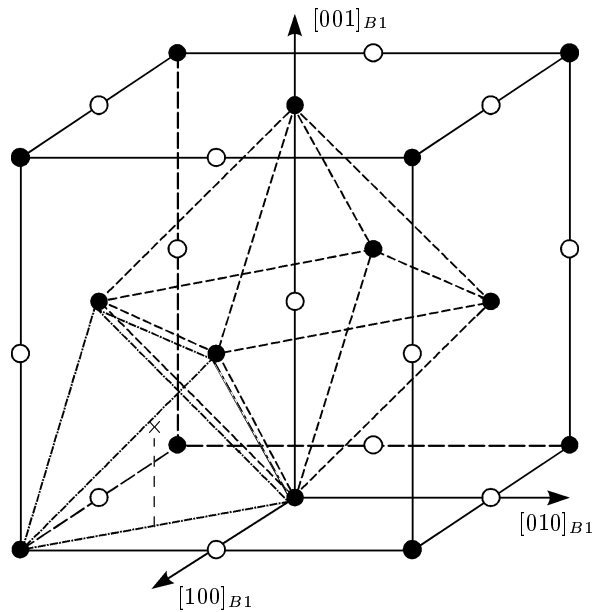


Рис. 1. Элементарная ячейка неупорядоченного кубического монооксида ванадия $VO_y \equiv V_xO_z$ ($x \leq 1.0, z \leq 1.0, y = z/x$) со структурой $B1$: \bullet — узлы $4(a)$ металлической подрешетки, статистически с вероятностью x заняты атомами ванадия; \circ — узлы $4(b)$ неметаллической подрешетки, статистически с вероятностью z заняты атомами кислорода; \times — позиция $8(c)$ — центр тетраэдрического междуузлия. Октаэдрические междуузлия (штриховая линия), образованные шестью узлами металлической подрешетки, заняты атомами кислорода. Тетраэдрические междуузлия (штрихпунктир), образованные четырьмя узлами металлической подрешетки, в неупорядоченном монооксиде ванадия со структурой $B1$ не заняты атомами какого-либо сорта

неупорядоченной решетки с последующим расщеплением этих позиций на менее симметричные позиции. Структура же фазы $V_{52}O_{64}$ такова, что при упорядочении атомы одного сорта (ванадия) распределяются по двум разным подрешеткам: по узлам базисной металлической ГЦК-подрешетки и по части узлов кубической подрешетки, образуемой тетраэдрическими междуузлиями. Это принципиально отличает упорядочение в монооксиде ванадия от упорядочения в монооксиде титана $Ti_{0.85}O_{0.85}$, в котором атомы двух сортов (Ti и O) упорядочиваются в двух однотипных базисных ГЦК-подрешетках.

Авторы работы [14] изучали структуру отожженных монооксидов $VO_{1.19}$ и $VO_{1.25}$ методом электронной дифракции и модифицировали структурную модель, предложенную в работе [13], увеличив элемен-

тарную ячейку упорядоченной фазы в пять раз — от $V_{52}O_{64}$ до $V_{244}O_{320}$. По мнению авторов работы [14], эта упорядоченная фаза включает 80 элементарных ячеек неупорядоченного кубического монооксида ванадия $\delta-V_2O_5$ имеет тетрагональную симметрию и принадлежит пространственной группе $I4_1/a$.

Упорядочение дефектов в монооксиде ванадия $VO_{1.23}$ изучалось также методом диффузного рассеяния электронов [15]. Анализ полученных результатов показал, что наблюдаемые эффекты рассеяния можно объяснить наличием в кристаллической решетке дефектных тетраэдрических кластеров, образованных четырьмя металлическими вакансиями с атомом металла в центре. Такого типа кластеры характерны только для упорядоченной тетрагональной фазы $V_{52}O_{64}$.

В работе [16] методом рентгеновской дифракции изучался монокристаллический образец $VO_{1.30}$. Образец, отожженный при температуре 1723 К в течение 24 ч в атмосфере аргона Ar, содержал неупорядоченный кубический монооксид с периодом решетки $a_{B1} = 0.41393$ нм. Авторы работы [16] упоминают также, что синтезированный неупорядоченный образец $VO_{1.30}$ мог содержать около 9 мол.% (или около 18 вес.%) оксида V_2O_3 . Затем образец отжигался при температуре 973 К в течение 30 ч. Отожженный образец содержал упорядоченную тетрагональную (пространственная группа $I4_1/amd$) фазу типа $V_{52}O_{64}$ с распределением атомов, предложенным авторами работы [13]. По данным работы [16], реальный состав исследованной ими упорядоченной фазы — $V_{51.6}O_{64}$. Поскольку реальный состав упорядоченной фазы соответствует монооксиду $VO_{1.24}$, из этого следует, что в отожженном образце $VO_{1.30}$, изученном в работе [16], по-прежнему содержался также оксид V_2O_3 .

В работе [17] образцы монооксида ванадия $VO_{1.00}-VO_{1.38}$ получались с помощью дуговой плавки с последующим низкотемпературным отжигом. Из отожженных образцов извлекали монокристаллы размером 0.2–0.4 мм, которые использовались для рентгеновского определения симметрии упорядоченной фазы. Однотипность рентгенограмм всех отожженных образцов указывает, что в этой области составов монооксида ванадия образуется единственная упорядоченная фаза. По мнению авторов работы [17], структура наблюдаемой упорядоченной фазы более сложная, чем описанная в работах [12, 13, 15, 16].

Таким образом, имеющиеся в литературе сведения по упорядочению кубического монооксида ванадия VO_y с $y \geq 1.10$ неполны и противоречивы,

а предполагаемое распределение атомов ванадия в кристаллической решетке сверхструктуры ранее не встречалось ни в одном из нестехиометрических соединений. В связи с этим в данной работе на основе экспериментальных данных впервые выполнен симметричный анализ упорядоченной фазы монооксида ванадия, определен канал структурного фазового перехода беспорядок–порядок и найдено распределение атомов O и V в решетке тетрагональной сверхструктуры $V_{52}O_{64}$.

2. ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКИ ЭКСПЕРИМЕНТА

Образцы $VO_{1.29}$ ($V_{0.775}O$) и $VO_{1.30}$ ($V_{0.77}O$), расположенные по составу вблизи верхней границы области гомогенности кубического монооксида ванадия VO_y , получены твердофазным спеканием смеси порошков гидрида $VH_{1.5}$ и оксида V_2O_3 в печи СШВ-1.2.5/25И1 в вакууме 0.0013 Па (10^{-5} мм рт. ст.) при температуре 1770 К в течение 10 ч с промежуточным перетиранием продуктов спекания через 5 ч. После прекращения нагрева синтезированные образцы остывали вместе с печью, причем температура быстро снижалась примерно до 1400–1500 К, а дальнейшее остывание происходило в течение примерно 2 ч. Таким образом, при остывании синтезированных образцов происходил их частичный отжиг. В работе [18] показано, что с учетом точных условий синтеза и последующего охлаждения равновесное структурное состояние синтезированных образцов монооксида ванадия соответствует температуре около 1620 К. Синтезированные образцы дополнительно отжигались в печи в течение 2 ч при температуре 1070 К с последующим быстрым охлаждением (закалкой) до температуры 300 К. Для достижения равновесного упорядоченного состояния синтезированные образцы $VO_{1.29}$ и $VO_{1.30}$ подвергались длительному отжигу в течение 1000 ч при температуре 970 К с последующей закалкой до 300 К; отжиг образцов проводился в кварцевых ампулах, вакуумированных до остаточного давления 10^{-5} Па. Относительное содержание кислорода в образцах определялось методом термогравиметрии по величине привеса после полного окисления образца до высшего оксида V_2O_5 . Окисление проводилось в течение 100 ч на воздухе при температуре около 820 К. Точность определения содержания кислорода в образцах VO_y составляет ± 0.2 вес.%, что соответствует ошибке ± 0.01 в определении индекса y при кислороде, т. е. $VO_{y \pm 0.01}$.

Фазовый состав образцов и параметры кристаллической решетки различных фаз определялись

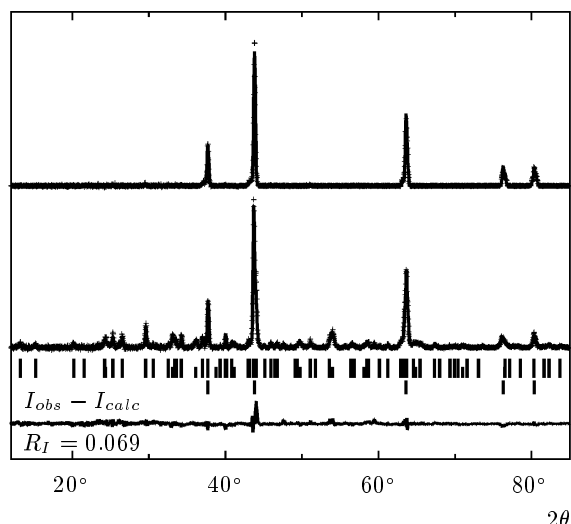


Рис. 2. Экспериментальная (крестики) и расчетная (сплошная линия) рентгенограммы образца $\text{VO}_{1.29}$ непосредственно после синтеза (вверху) и того же образца, отожженного в течение 1000 ч при $T = 970$ К (внизу). Длинные, средние и короткие штрихи соответствуют дифракционным отражениям упорядоченной тетрагональной фазы $\text{V}_{51.6}\text{O}_{64}$, неупорядоченного кубического монооксида ванадия $\text{VO}_{1.30}$ и ромбоэдрического оксида V_2O_3 . В нижней части рисунка показана разность ($I_{\text{obs}} - I_{\text{calc}}$) между экспериментальной и расчетной рентгенограммами упорядоченного образца

методом рентгеновской дифракции на автодифрактометре ДРОН-УМ1. Дифракционные измерения проводились методом Брегга–Брентано в $K_{\alpha 1,2}$ -излучении Cu в интервале углов 2θ от 10° до 140° с шагом 0.03° и временем сканирования 10 с в точке. Окончательное уточнение структуры выполнялось с помощью программных пакетов X'Pert Plus а GSAS [19]. Фон описывался полиномом Чебышева пятого порядка, для описания профиля дифракционных отражений использовалась псевдо-функция Фойгта.

3. СИММЕТРИЙНЫЙ АНАЛИЗ УПОРЯДОЧЕННОЙ ФАЗЫ МОНООКСИДА ВАНАДИЯ

Рентгеновская дифракция показала, что образцы $\text{VO}_{1.29}$ и $\text{VO}_{1.30}$ непосредственно после синтеза содержали только кубический (пространственная группа $Fm\bar{3}m$) монооксид ванадия VO_y со структурой $B1$. Двухчасовой отжиг образца $\text{VO}_{1.30}$ при температуре 1070 К привел к появлению на рентгенограмме нескольких слабых сверхструктурных

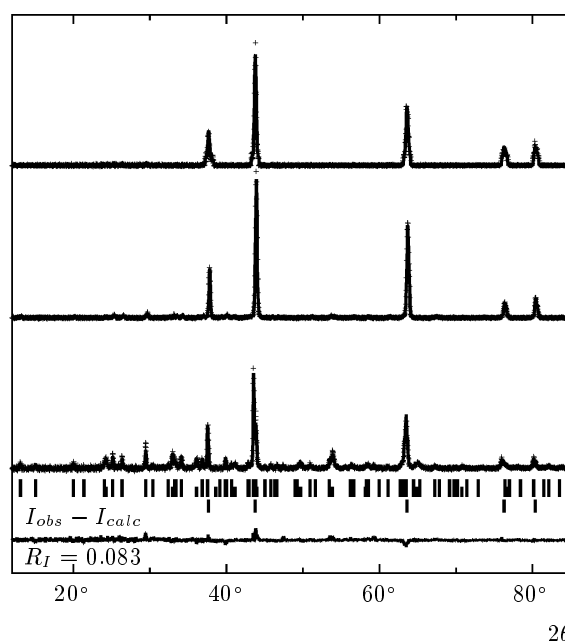


Рис. 3. Экспериментальная (крестики) и расчетная (сплошная линия) рентгенограммы образца $\text{VO}_{1.30}$ непосредственно после синтеза (вверху) и того же образца, отожженного в течение 2 ч при $T = 1070$ К (в середине) и в течение 1000 ч при $T = 970$ К (внизу). Длинные, средние и короткие штрихи соответствуют дифракционным отражениям упорядоченной тетрагональной фазы $\text{V}_{51.6}\text{O}_{64}$, неупорядоченного кубического монооксида ванадия $\text{VO}_{1.30}$ и ромбоэдрического оксида V_2O_3 . Внизу показана разность ($I_{\text{obs}} - I_{\text{calc}}$) между экспериментальной и расчетной рентгенограммами образца, отожженного в течение 1000 ч при $T = 970$ К

отражений наряду с отражениями неупорядоченного кубического монооксида с периодом решетки $a_{B1} = 0.41418$ нм и составом $\text{VO}_{1.31}$. Содержание упорядоченной фазы в этом образце составило около 19 вес.%. На рентгенограммах образцов $\text{VO}_{1.29}$ и $\text{VO}_{1.30}$, отожженных в течение 1000 ч при 970 К, присутствуют отражения упорядоченной тетрагональной фазы и ромбоэдрического оксида V_2O_3 (рис. 2, 3).

Минимизация рентгенограммы образца $\text{VO}_{1.29}$ ($\text{V}_{0.775}\text{O}$), отожженного в течение 1000 ч при 970 К (рис. 2), показала, что после длительного отжига при 970 К он содержит около 15 вес.% ромбоэдрического (пространственная группа $R\bar{3}c$) оксида V_2O_3 и около 85 вес.% тетрагональной (пространственная группа $I4_1/amd$ (D_{4h}^{19})) упорядоченной фазы типа $\text{V}_{52}\text{O}_{64}$; фактор $R_I = 0.069$. В образце $\text{VO}_{1.30}$ ($\text{V}_{0.77}\text{O}$), отожженном в течение 1000 ч при $T = 970$ К, содержание ромбоэдриче-

ского оксида V_2O_3 и тетрагональной упорядоченной фазы составило соответственно примерно 21 и 79 вес.%, фактор $R_I = 0.083$. Наличие в отожженных образцах ромбоэдрической фазы V_2O_3 наряду с упорядоченной фазой типа $V_{52}O_{64}$ означает, что в равновесных условиях при $T = 970$ К оксиды $VO_{1.29}$ и $VO_{1.30}$ находятся в двухфазной области ($V_{52}O_{64} + V_2O_3$) вблизи фазовой границы, отделяющей эту область от области существования упорядоченной фазы $V_{52}O_{64}$. Уточнение рентгенограммы отожженного образца $VO_{1.29}$ с помощью программы GSAS [19] дало следующие результаты: параметры элементарной ячейки тетрагональной фазы равны $a_t = b_t = 1.1746(1)$ нм и $c_t = 0.82527(8)$ нм. Аналогичное уточнение рентгенограммы отожженного образца $VO_{1.30}$ показало, что в нем упорядоченная тетрагональная фаза имеет элементарную ячейку с параметрами $a_t = b_t = 1.1747(1)$ нм и $c_t = 0.8253(1)$ нм, практически совпадающими с параметрами этой же фазы в образце $VO_{1.29}$. Найденные величины параметров элементарной ячейки упорядоченной тетрагональной фазы типа $V_{52}O_{64}$ хорошо согласуются с данными [13, 16].

С учетом геометрии идеальной тетрагональной фазы $V_{52}O_{64}$ (или $V_{52}\blacksquare_{12}O_{64}$, \blacksquare — структурная вакансия в металлической подрешетке), найденных параметров элементарной ячейки тетрагональной фазы и периодов кристаллической решетки a_{B1} базисных неупорядоченных кубических монооксидов $VO_{1.29}$ и $VO_{1.30}$, равных соответственно 0.41388(4) и 0.4138(1) нм, трансляционные векторы элементарной ячейки фазы $V_{52}O_{64}$ равны $\mathbf{a}_t = [2 - 2 0]_{B1}$, $\mathbf{b}_t = [2 2 0]_{B1}$ и $\mathbf{c}_t = [0 0 2]_{B1}$. В идеальной тетрагональной структуре $V_{52}O_{64}$ атомы V занимают позицию 16(h) с координатами $(0 \ 1/8 \ 1/4)$, две позиции 16(f) с координатами $(1/8 \ 0 \ 0)$ и $(5/8 \ 0 \ 0)$, позицию 4(a) с координатами $(0 \ 3/4 \ 1/8)$, атомы кислорода находятся в двух позициях 16(h) с координатами $(0 \ 1/8 \ 1/2)$ и $(0 \ 7/8 \ 0)$ и в позиции 32(i) с координатами $(1/8 \ 0 \ 1/4)$. В металлической подрешетке позиция 16(h) с координатами $(0 \ 1/8 \ 1/4)$ вакантна. Положение элементарной ячейки идеальной тетрагональной (пространственная группа $I4_1/amd$) сверхструктуры $V_{52}O_{64}$ в базисной кубической решетке показано на рис. 4.

Как было отмечено, в монооксиде ванадия VO_y ($1.2 \leq y \leq 1.35$) со структурой B1 при образовании сверхструктуры $V_{52}O_{64}$ перераспределение атомов ванадия и вакансий происходит по всем узлам, занимающим кристаллографические позиции 4(a), и по небольшой части узлов, находящихся в позициях 8(c). Это значит, что в обсуждае-

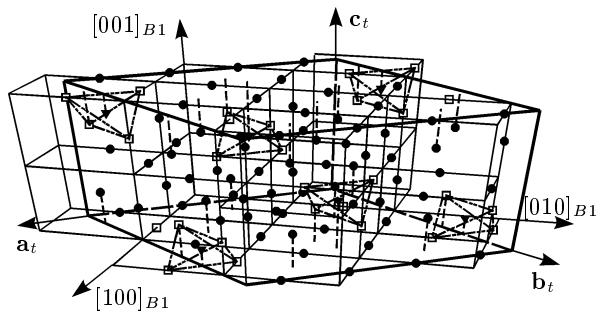


Рис. 4. Положение элементарной ячейки идеальной тетрагональной упорядоченной фазы $V_{52}O_{64}$ ($V_{52}\blacksquare_{12}O_{64}$) в базисной кубической решетке со структурой B1: \bullet — атомы ванадия в октаэдрических позициях; \blacktriangledown — атомы ванадия, занимающие тетраэдрические междоузлия базисной неупорядоченной решетки; \square — вакантные узлы металлической подрешетки. Атомы кислорода не показаны

мом случае имеются две решетки Изинга, где может происходить атомно-вакансионное упорядочение: кубическая подрешетка, образованная узлами (c), и ГЦК-подрешетка атомов ванадия, образованная узлами (a). ГЦК-подрешетка, образованная узлами 4(a), наряду с атомами ванадия содержит большое число структурных вакансий. Неметаллическая ГЦК-подрешетка, образованная узлами 4(b), полностью занята атомами кислорода.

С учетом векторов трансляции $\mathbf{a}_t = [2 - 2 0]_{B1}$, $\mathbf{b}_t = [2 2 0]_{B1}$ и $\mathbf{c}_t = [0 0 2]_{B1}$ элементарной ячейки идеальной тетрагональной упорядоченной фазы $V_{52}O_{64}$ (рис. 4) векторы обратной решетки этой фазы равны $\mathbf{a}_1^* = (1/4 - 1/4 0)$, $\mathbf{a}_2^* = (1/4 1/4 0)$ и $\mathbf{a}_3^* = (0 0 1/2)$. Комбинирование и трансляция векторов обратной решетки показали, что в первой зоне Бриллюэна базисной неупорядоченной металлической ГЦК-подрешетки монооксида ванадия VO_y находятся 22 неэквивалентных сверхструктурных вектора, принадлежащие нелифшицевским звездам $\{\mathbf{k}_4\}$, $\{\mathbf{k}_3\}$ и $\{\mathbf{k}_2\}$ и лифшицевской звезде $\{\mathbf{k}_{10}\}$ (рис. 5). Среди них четыре луча 12-лучевой звезды $\{\mathbf{k}_4\}$ с параметром $\mu_4 = 1/4$:

$$\mathbf{k}_4^{(1)} = 2\mathbf{a}_2^* = \left(\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0\right) = \mu_4(\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2 + 2\mathbf{b}_3),$$

$$\mathbf{k}_4^{(2)} = -\mathbf{k}_4^{(1)},$$

$$\mathbf{k}_4^{(3)} = 2\mathbf{a}_1^* = \left(\frac{1}{2} - \frac{1}{2} 0\right) = \mu_4(\mathbf{b}_2 - \mathbf{b}_1),$$

$$\mathbf{k}_4^{(4)} = -\mathbf{k}_4^{(3)};$$

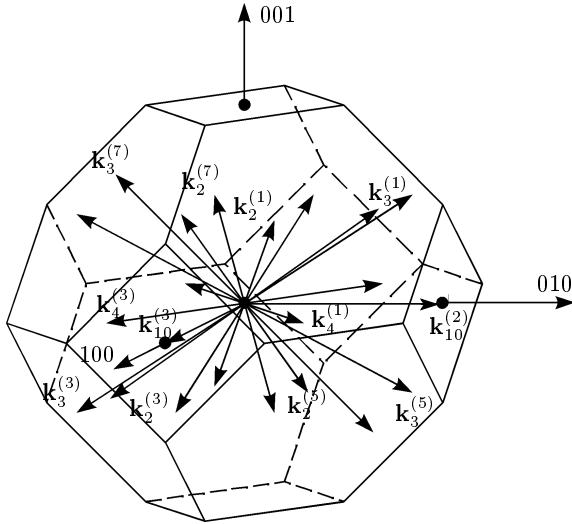


Рис. 5. Сверхструктурные векторы обратной решетки тетрагональной упорядоченной фазы $V_{52}O_{64}$, входящие в канал фазового перехода беспорядок–порядок $VO_y \rightarrow V_{52}O_{64}$, и их положение в первой зоне Бриллюэна базисной ГЦК-решетки. Обозначения указаны только для нечетных лучей звезд $\{\mathbf{k}_s\}$, входящих в канал перехода; четные лучи противоположны нечетным

восемь лучей 24-лучевой звезды $\{\mathbf{k}_3\}$ с текущим параметром $\mu_3 = 1/8$:

$$\begin{aligned} \mathbf{k}_3^{(1)} &= 2\mathbf{a}_2^* - \mathbf{a}_1^* + \mathbf{a}_3^* = \left(\frac{1}{4} \frac{3}{4} \frac{1}{2} \right) = \\ &= \frac{\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2 + \mathbf{b}_3}{2} + \mu_3(\mathbf{b}_1 - \mathbf{b}_2), \quad \mathbf{k}_3^{(2)} = -\mathbf{k}_3^{(1)}, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \mathbf{k}_3^{(3)} &= 2\mathbf{a}_1^* - \mathbf{a}_2^* - \mathbf{a}_3^* = \left(\frac{1}{4} - \frac{3}{4} - \frac{1}{2} \right) = \\ &= -\frac{\mathbf{b}_1}{2} - \mu_3(\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2 + 2\mathbf{b}_3), \quad \mathbf{k}_3^{(4)} = -\mathbf{k}_3^{(3)}, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \mathbf{k}_3^{(5)} &= \mathbf{a}_2^* - 2\mathbf{a}_1^* - \mathbf{a}_3^* = \left(-\frac{1}{4} \frac{3}{4} - \frac{1}{2} \right) = \\ &= -\frac{\mathbf{b}_2}{2} + \mu_3(\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2 + 2\mathbf{b}_3), \quad \mathbf{k}_3^{(6)} = -\mathbf{k}_3^{(5)}, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \mathbf{k}_3^{(7)} &= \mathbf{a}_1^* - 2\mathbf{a}_2^* + \mathbf{a}_3^* = \left(-\frac{1}{4} - \frac{3}{4} \frac{1}{2} \right) = \\ &= -\frac{\mathbf{b}_3}{2} + \mu_3(\mathbf{b}_2 - 2\mathbf{b}_1), \quad \mathbf{k}_3^{(8)} = -\mathbf{k}_3^{(7)}. \end{aligned}$$

Кроме того, в первую зону Бриллюэна входят восемь лучей 24-лучевой звезды $\{\mathbf{k}_2\}$ с параметрами $\mu_2 = 1/4$ и $\mu_1 = 3/8$:

$$\begin{aligned} \mathbf{k}_2^{(1)} &= \mathbf{a}_2^* + \mathbf{a}_3^* = \left(\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{2} \right) = \\ &= \mu_1(\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2) + \mu_2\mathbf{b}_3, \quad \mathbf{k}_2^{(2)} = -\mathbf{k}_2^{(1)}, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \mathbf{k}_2^{(3)} &= \mathbf{a}_1^* - \mathbf{a}_3^* = \left(\frac{1}{4} - \frac{1}{4} - \frac{1}{2} \right) = \\ &= -\mu_1(\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2) + \mu_2\mathbf{b}_2, \quad \mathbf{k}_2^{(4)} = -\mathbf{k}_2^{(3)}, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \mathbf{k}_2^{(5)} &= -\mathbf{a}_1^* - \mathbf{a}_3^* = \left(-\frac{1}{4} \frac{1}{4} - \frac{1}{2} \right) = \\ &= \mu_1(\mathbf{b}_2 + \mathbf{b}_3) + \mu_2\mathbf{b}_1, \quad \mathbf{k}_2^{(6)} = -\mathbf{k}_2^{(5)}, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \mathbf{k}_2^{(7)} &= -\mathbf{a}_2^* + \mathbf{a}_3^* = \left(-\frac{1}{4} - \frac{1}{4} \frac{1}{2} \right) = \\ &= \mu_1(\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2) - \mu_2(\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2 + \mathbf{b}_3), \quad \mathbf{k}_2^{(8)} = -\mathbf{k}_2^{(7)}. \end{aligned}$$

Наконец, в зоне Бриллюэна находятся два луча

$$\mathbf{k}_{10}^{(2)} = 2(\mathbf{a}_2^* - \mathbf{a}_1^*) = (0\ 1\ 0) = \frac{\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_3}{2},$$

$$\mathbf{k}_{10}^{(3)} = 2(\mathbf{a}_1^* + \mathbf{a}_2^*) = (1\ 0\ 0) = \frac{\mathbf{b}_2 + \mathbf{b}_3}{2}$$

лифшицевской 3-лучевой звезды $\{\mathbf{k}_{10}\}$. Здесь и далее нумерация и описание звезд $\{\mathbf{k}_s\}$ волновых векторов и их лучей $\mathbf{k}_s^{(j)}$ даны в соответствии с работами [1, 2, 20, 21]. Перечисленные 22 сверхструктурных вектора образуют канал перехода беспорядок–порядок $VO_y (V_xO_z) \rightarrow V_{52}O_{64}$. На рис. 5 показаны все сверхструктурные векторы, но обозначения даны только для нечетных лучей $\mathbf{k}_s^{(j)}$ звезд $\{\mathbf{k}_s\}$.

При переходе беспорядок–порядок однородное распределение атомов по узлам кристаллической решетки неупорядоченного соединения испытывает пространственно-периодическую модуляцию, в результате чего образуется упорядоченная фаза. Эту модуляцию, т. е. отклонение вероятности $n(\mathbf{r})$ от ее значения в случае неупорядоченного (статистического) распределения можно представить как суперпозицию нескольких плоских концентрационных волн. Волновыми векторами концентрационных волн являются сверхструктурные векторы, образующие канал фазового перехода беспорядок–порядок [1, 2]. В методе статических концентрационных волн [22] функция распределения для каждой решетки Изинга выражается через долю узлов x , занятых атомами данного сорта в упорядочивающейся решетке Изинга, и модуляцию (суперпозицию статических концентрационных волн) в виде

$$n(\mathbf{r}) = x + \sum_s \sum_{j \in s} \Delta(\mathbf{k}_s^{(j)}, \mathbf{r}), \quad (1)$$

где

$$\Delta(\mathbf{k}_s^{(j)}, \mathbf{r}) = \frac{1}{2} \eta_s \gamma_s \left[\exp(i\varphi_s^{(j)}) \exp(i\mathbf{k}_s^{(j)} \cdot \mathbf{r}) + \exp(-i\varphi_s^{(j)}) \exp(-i\mathbf{k}_s^{(j)} \cdot \mathbf{r}) \right] \quad (2)$$

— стоячая плоская статическая концентрационная волна, порождаемая сверхструктурным вектором $\mathbf{k}_s^{(j)}$ звезды $\{\mathbf{k}_s\}$; $\mathbf{r} = (x_I, y_I, z_I)$ — узел решетки Изинга (упорядочивающейся базисной подрешетки). В выражении (2) величины $\eta_s \gamma_s$ и $\varphi_s^{(j)}$ — соответственно амплитуда и фазовый сдвиг концентрационной волны. Каждой звезде волнового вектора $\{\mathbf{k}_s\}$ соответствует параметр дальнего порядка η_s . На узлах \mathbf{r} , расположенных в кристаллографически эквивалентных позициях, функция распределения $n(\mathbf{r})$ принимает одно и то же значение. Если в неупорядоченном соединении часть узлов решетки Изинга занята упорядочивающимися атомами, т. е. $x \neq 0$, то общее число значений, принимаемых функцией распределения, на единицу больше числа параметров дальнего порядка. Если же в неупорядоченном соединении все узлы решетки Изинга вакантны, т. е. $x = 0$, то число значений, принимаемых соответствующей функцией распределения на узлах этой решетки, совпадает с числом параметров дальнего порядка, описывающих данную решетку. Как показано в работах [1, 2], суммирование в формуле (1) следует вести по всем сверхструктурным векторам, входящим в канал фазового перехода беспорядок–порядок.

Симметричный анализ показал, что тетрагональная упорядоченная фаза $V_{52}O_{64}$ образуется по каналу перехода беспорядок–порядок, включающему 22 луча четырех звезд $\{\mathbf{k}_{10}\}$, $\{\mathbf{k}_4\}$, $\{\mathbf{k}_3\}$ и $\{\mathbf{k}_2\}$, при этом перераспределение атомов ванадия происходит по двум решеткам Изинга. Найдем сначала функцию распределения $n_V^{(1)}$ атомов ванадия в решетке Изинга, образованной четырьмя из 128 тетраэдрических узлов (c) базисной кубической структуры $B1$: в тетрагональной сверхструктуре $V_{52}O_{64}$ это четыре узла, находящихся в позиции (a) (см. рис. 4). Распределение атомов ванадия в этой решетке связано с лучами $\mathbf{k}_{10}^{(2)}$ и $\mathbf{k}_{10}^{(3)}$ звезды $\{\mathbf{k}_{10}\}$. В неупорядоченном состоянии доля тетраэдрических узлов, занятых атомами ванадия, равна нулю, т. е. $x = 0$. В соответствии с этим и выполненным расчетом функция распределения атомов ванадия в решетке Изинга, образованной четырьмя тетраэдрическими узлами базисной структуры $B1$, равна

$$n_{V(1)}(x_I, y_I, z_I) = -\frac{\eta_{10}}{2} (\sin 2\pi x_I + \sin 2\pi y_I) \quad (3)$$

и на узлах $4(a)$ сверхструктуры $V_{52}O_{64}$ принимает одно значение $n_{1(V(1))} = \eta_{10}$.

Распределение атомов ванадия во второй решетке Изинга, образованной октаэдрическими узлами (a) базисной кубической структуры $B1$, связано с лучами трех звезд $\{\mathbf{k}_4\}$, $\{\mathbf{k}_3\}$ и $\{\mathbf{k}_2\}$, так как слабое вида $\eta_{10} \gamma_{10} (\sin 2\pi x_I + \sin 2\pi y_I)$, связанное со звездой $\{\mathbf{k}_{10}\}$, тождественно равно нулю на всех узлах этой решетки. Тем не менее параметр дальнего порядка η_{10} присутствует в функции, описывающей распределение атомов ванадия во второй решетке Изинга. К этой решетке тетрагональной сверхструктуры $V_{52}O_{64}$ относятся 64 узла, находящихся в четырех шестнадцатикратных позициях (f) и (h) (см. рис. 4). При образовании в оксиде V_xO_z (VO_y) сверхструктуры $V_{52}O_{64}$ часть атомов ванадия переходит из второй решетки Изинга в первую. В результате с учетом числа узлов обеих подрешеток в первой решетке оказывается $4\eta_{10}$ атомов ванадия, а во второй решетке число атомов ванадия уменьшается от $64x$ до $(64x - 4\eta_{10})$. Относительная доля узлов второй решетки, занятых атомами ванадия, уменьшается от x до $(x - \eta_{10}/16)$. В соответствии с этим и проведенным расчетом функция распределения атомов ванадия $n_{V(2)}(\mathbf{r})$ во второй решетке Изинга имеет вид

$$\begin{aligned} n_{V(2)}(x_I, y_I, z_I) = & \left(x - \frac{\eta_{10}}{16} \right) + \\ & + \frac{\eta_4}{4} \{ \sin[\pi(x_I + y_I)] - \cos[\pi(x_I - y_I)] \} - \\ & - \frac{\eta_3}{8} \left\{ \sqrt{2} \sin \left[\frac{\pi(x_I + 3y_I + 2z_I)}{2} \right] + \right. \\ & + \cos \left[\frac{\pi(x_I - 3y_I - 2z_I)}{2} \right] - \\ & - \sin \left[\frac{\pi(x_I - 3y_I - 2z_I)}{2} \right] - \\ & - \cos \left[\frac{\pi(-x_I + 3y_I - 2z_I)}{2} \right] - \\ & - \sin \left[\frac{\pi(-x_I + 3y_I - 2z_I)}{2} \right] - \\ & \left. - \sqrt{2} \sin \left[\frac{\pi(-x_I - 3y_I + 2z_I)}{2} \right] \right\} - \\ & - \frac{\eta_2}{8} \left\{ \cos \left[\frac{\pi(x_I + y_I + 2z_I)}{2} \right] + \right. \\ & + \sin \left[\frac{\pi(x_I + y_I + 2z_I)}{2} \right] - \\ & \left. - \sqrt{2} \cos \left[\frac{\pi(x_I - y_I - 2z_I)}{2} \right] - \right. \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& -\sqrt{2} \cos \left[\frac{\pi(-x_I + y_I - 2z_I)}{2} \right] - \\
& -\cos \left[\frac{\pi(-x_I - y_I + 2z_I)}{2} \right] + \\
& + \sin \left[\frac{\pi(-x_I - y_I + 2z_I)}{2} \right] \} \quad (4)
\end{aligned}$$

и зависит от четырех параметра дальнего порядка η_{10} , η_4 , η_3 и η_2 . Как следует из расчета, для идеальной упорядоченной фазы с параметрами порядка $\eta_4 = \eta_3 = \eta_2 = 1$ величина $(x - \eta_{10}/16) = 3/4$, поэтому при $\eta_{10} = 1$ относительная доля атомов ванадия в двух упорядочивающихся подрешетках равна $x = 13/16$. Иначе говоря, в полностью упорядоченной тетрагональной фазе относительная стехиометрическая концентрация атомов ванадия есть $x_{st} = 13/16$.

Найденная функция распределения (4) атомов ванадия на узлах упорядоченной металлической подрешетки тетрагональной сверхструктуры $V_{52}O_{64}$ с произвольной степенью порядка принимает четыре различных значения $n_{1(V(2))}$, $n_{2(V(2))}$, $n_{3(V(2))}$ и $n_{4(V(2))}$ (табл. 1). Заметим, что эти значения функции распределения (4) на позициях $16(h)$ и $16(f)$ металлической подрешетки зависят от всех четырех параметров дальнего порядка η_{10} , η_4 , η_3 и η_2 , тогда как на тетраэдрических позициях $4(a)$ значение $n_{1(V(1))}$ функции распределения (3) зависит только от параметра дальнего порядка η_{10} (см. табл. 1).

Искажение симметрии по нескольким неприводимым представлениям означает, что обсуждаемый фазовый переход $VO_y \rightarrow V_{52}O_{64}$ не удовлетворяет теоретико-групповому критерию Ландау для фазовых переходов второго рода и реализуется по механизму перехода первого рода. Действительно, рассматриваемое фазовое превращение фактически не может быть переходом второго рода, поскольку в этом случае требуется обращение в нуль в одной точке фазовой диаграммы $\eta-T$ сразу четырех коэффициентов разложения свободной энергии. Наличие в канале перехода лучей нелифшицевских звезд дополнительно указывает на первый род перехода $VO_y \rightarrow V_{52}O_{64}$. Экспериментальным подтверждением первого рода фазового перехода является существование двухфазных образцов, содержащих упорядоченную и неупорядоченную фазы.

Точечная группа симметрии $4/mmm$ (D_{4h}) тетрагональной сверхструктуры $V_{52}O_{64}$ включает 16 элементов симметрии $h_1 - h_4$, $h_{13} - h_{16}$, $h_{25} - h_{28}$, $h_{37} - h_{40}$, а в точечную группу $m\bar{3}m$ (O_h) базисной кубической неупорядоченной фазы VO_y входят

48 элементов $h_1 - h_{48}$ [1, 2, 20, 21], поэтому поворотное снижение симметрии равно трем. Понижение трансляционной симметрии равно отношению объемов элементарных ячеек упорядоченной и неупорядоченной фаз и в данном случае равно 16. Общее понижение симметрии N есть произведение поворотного понижения симметрии на понижение трансляционной симметрии. С учетом этого при переходе из неупорядоченного кубического монооксида VO_y в упорядоченную тетрагональную фазу $V_{52}O_{64}$ общее понижение симметрии $N = 48$.

4. РЕАЛЬНАЯ СТРУКТУРА ТЕТРАГОНАЛЬНОЙ УПОРЯДОЧЕННОЙ ФАЗЫ ТИПА $V_{52}O_{64}$

Выполненное уточнение кристаллической структуры показало, что в тетрагональной сверхструктуре типа $V_{52}O_{64}$, наблюдаемой в отожженных образцах $VO_{1.29}$ и $VO_{1.30}$, вакантны не только все узлы $16(h)$ с координатами $(0 \ 5/8 \ 1/4)$ металлической подрешетки. Вакантна также часть узлов $16(f)$ с координатами $(5/8 \ 0 \ 0)$ металлической подрешетки: степень заполнения этих позиций в тетрагональной фазе отожженных образцов $VO_{1.29}$ и $VO_{1.30}$ равна 0.975 (табл. 2). В идеальной сверхструктуре $V_{52}O_{64}$ эти узлы полностью заняты атомами ванадия. В соответствии с уточнением структуры и заполнением кристаллографических позиций упорядоченная тетрагональная фаза в отожженных образцах $VO_{1.29}$ и $VO_{1.30}$ имеет реальный состав $V_{51.6}O_{64}$.

В реальной структуре тетрагональной упорядоченной фазы типа $V_{52}O_{64}$ имеются заметные атомные смещения. На рис. 6 показаны направления атомных смещений атомов ванадия и кислорода в плоскости $(0 \ 0 \ 1/2)$ сверхструктуры $V_{52}O_{64}$. Длина векторов, показывающих направления смещений, пропорциональна величине смещений и увеличена в двадцать раз. Взаимное расположение атомных смещений в плоскостях $(0 \ 0 \ z)$, где $z = 0, 1/4, 3/4$, выглядит так же, как в плоскости $(0 \ 0 \ 1/2)$. Единственное отличие в том, что для плоскостей $(0 \ 0 \ 1/4)$ и $(0 \ 0 \ 3/4)$ рис. 6 нужно повернуть на 90° .

Как видно, атомы ванадия V2, занимающие в идеальной структуре $V_{52}O_{64}$ позиции $16(h)$ с координатами $(0 \ y \ z)$, где $y = 1/8$ и $z = 1/4$, в реальной упорядоченной фазе смещаются в плоскостях $(0 \ 0 \ z)$ друг от друга к ближайшей к ним ванадиевой вакансии. Расстояние V2-V2 увеличивается от 0.29365 нм в идеальной структуре до 0.29647 нм в реальной структуре. Атомы ванадия V4, занимающие

Таблица 1. Идеальная тетрагональная упорядоченная фаза $V_{52}O_{64}$ ($V_{52}\blacksquare_{12}O_{64}$): $\mathbf{a}_t = \langle 2 - 2 0 \rangle_{B1}$, $\mathbf{b}_t = \langle 2 2 0 \rangle_{B1}$, $\mathbf{c}_t = \langle 0 0 2 \rangle_{B1}$

Атом	Позиция и кратность	Атомные координаты в базисной неупорядоченной структуре (по рис. 4)			Атомные координаты в идеальной упорядоченной структуре			Значения функций распределения атомов ванадия $n_{V(1)}(x_I, y_I, z_I)$ и $n_{V(2)}(x_I, y_I, z_I)$
		$\frac{x}{a_{B1}}$	$\frac{y}{a_{B1}}$	$\frac{z}{a_{B1}}$	$\frac{x}{a_t}$	$\frac{y}{b_t}$	$\frac{z}{c_t}$	
V1 (вакансия \blacksquare)	16(h)	$\frac{1}{2}$	$\frac{5}{2}$	$\frac{1}{2}$	0	$\frac{5}{8}$	$\frac{1}{4}$	$n_{1(V(2))} = x - \frac{\eta_{10}}{16} - \frac{\eta_4}{4} - \frac{\eta_3}{4} - \frac{\eta_2}{4}$
V2	16(h)	$-\frac{1}{2}$	$\frac{3}{2}$	$\frac{1}{2}$	0	$\frac{1}{8}$	$\frac{1}{4}$	$n_{2(V(2))} = x - \frac{\eta_{10}}{16} - \frac{\eta_4}{4} + \frac{\eta_3}{4} + \frac{\eta_2}{4}$
V3	16(f)	$-\frac{1}{2}$	1	0	$\frac{1}{8}$	0	0	$n_{3(V(2))} = x - \frac{\eta_{10}}{16} + \frac{\eta_4}{4} + \frac{\eta_3}{4} - \frac{\eta_2}{4}$
V4	16(f)	$\frac{1}{2}$	0	0	$\frac{5}{8}$	0	0	$n_{4(V(2))} = x - \frac{\eta_{10}}{16} + \frac{\eta_4}{4} - \frac{\eta_3}{4} + \frac{\eta_2}{4}$
V5	4(a)*	$\frac{3}{4}$	$\frac{11}{4}$	$\frac{1}{4}$	0	$\frac{3}{4}$	$\frac{1}{8}$	$n_{1(V(1))} = \eta_{10}$
O1	16(h)	$-\frac{1}{2}$	$\frac{3}{2}$	1	0	$\frac{1}{8}$	$\frac{1}{2}$	
O2	16(h)	1	3	0	0	$\frac{7}{8}$	0	
O3	32(i)	$-\frac{1}{2}$	1	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{8}$	0	$\frac{1}{4}$	

Примечание. * Тетраэдрическое междоузлие — позиция 8(c) базисной неупорядоченной структуры B1.

Таблица 2. Реальная структура тетрагональной упорядоченной фазы $V_{51.6}O_{64}$ с учетом смещений атомов ванадия и кислорода: $a_t = b_t = 1.1746(1)$ нм, $c_t = 0.82527(8)$ нм

Атом	Позиция и кратность	Атомные координаты в упорядоченной структуре			Степень заполнения
		x/a_t	y/b_t	z/c_t	
V1 (вакансия \blacksquare)	16(h)	0	0.625	0.25	0
V2	16(h)	0	0.1238	0.25	1
V3	16(f)	0.125	0	0	1
V4	16(f)	0.6225	0	0	0.975
V5	4(a)	0	0.75	0.125	1
O1	16(h)	0	0.1289	0.5	1
O2	16(h)	0	0.8818	0	1
O3	32(i)	0.1298	0.0033	0.25	1

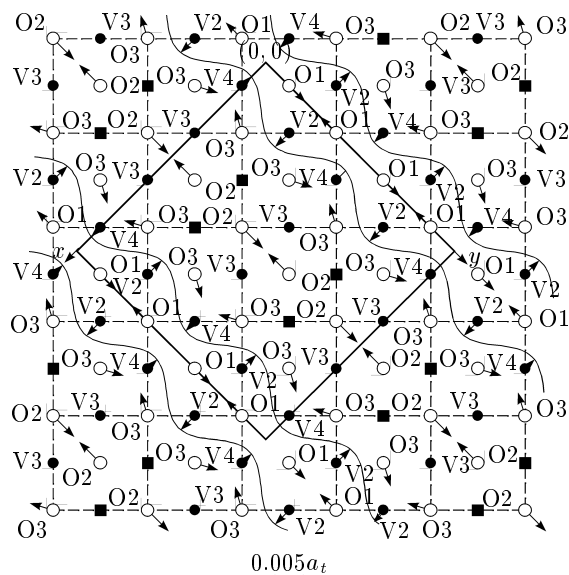


Рис. 6. Направления атомных смещений атомов ванадия (●) и кислорода (○) в плоскости $(001/2)$ сверхструктуры $V_{52}O_{64}$ ($V_{52}\blacksquare_{12}O_{64}$, где \blacksquare — структурная вакансия в подрешетке атомов ванадия). Направления смещений указаны стрелками, длина векторов пропорциональна величине смещений и увеличена в 20 раз (шкала смещений в единицах $0.005a_t$ показана внизу, a_t — параметр элементарной ячейки тетрагональной сверхструктуры $V_{52}O_{64}$). Контур элементарной ячейки сверхструктуры $V_{52}O_{64}$ показан сплошной линией, штрихи — базисная кубическая решетка со структурой $B1$. Показаны волны смещений атомов ванадия $V2$ и $V4$

позиции $16(f)$ с координатами $(x\ 0\ 0)$, где $x = 5/8$, в реальной упорядоченной фазе смещаются в плоскостях $(00z)$ по направлению друг к другу, т.е. к ближайшему атому ванадия, находящемуся в той же позиции. Расстояние $V4-V4$ между ними уменьшается до 0.28778 нм в реальной структуре. В результате в металлической подрешетке реальной упорядоченной фазы типа $V_{52}O_{64}$ возникают волны атомных смещений атомов $V2$ и $V4$. Атомы ванадия $V3$, занимающие позиции $16(f)$ с координатами $(x\ 0\ 0)$, где $x = 1/8$, по нашим данным не смещаются. Атомы ванадия $V5$, расположенные выше и ниже плоскости $(0\ 0\ 1/2)$, занимают фиксированные позиции $4(a)$.

Атомы кислорода $O1$, занимающие позиции $16(h)$ с координатами $(0\ y\ z)$, где $y = 1/8$ и $z = 1/2$, смещаются в плоскостях $(00z)$ по направлению друг к другу, приближаясь к атомам ванадия $V2$, занимающим позиции $16(h)$ с координатами $(0\ y - \Delta z)$, где $y = 1/8$, и удаляясь от атомов ванадия $V4$, занимающих позиции $16(f)$ с коорди-

натами $(x - \Delta\ 0\ 0)$, где $x = 5/8$. Атомы кислорода $O2$, занимающие позиции $16(h)$ с координатами $(0\ y\ 0)$, где $y = 7/8$, смещаются в плоскостях $(00z)$ по направлению друг к другу, удаляясь от ванадиевых вакансий и приближаясь к атомам $V3$. Расстояния $O1-O1$ и $O2-O2$ между ближайшими атомами уменьшаются соответственно до 0.28449 и 0.27768 нм. Атомы кислорода $O3$, занимающие позиции $32(i)$, в реальной упорядоченной фазе смещаются в плоскостях $(00z)$ друг к другу, приближаясь к ближайшему атому $V4$ и удаляясь от ближайшей ванадиевой вакансии (см. рис. 6).

Найденные направления смещений атомов ванадия и кислорода в основном совпадают с направлением смещений, установленным в работе [16]. Однако в отличие от результатов [16], по нашим данным, атомные смещения вдоль оси z практически отсутствуют.

Наличие отмеченных атомных смещений должно приводить к формированию ближнего порядка. Это согласуется с экспериментальными результатами работы [15], в которой ближний порядок в упорядоченном монооксиде ванадия $VO_{1.23}$ был обнаружен методом диффузного рассеяния электронов.

5. ОБЛАСТЬ ДОПУСТИМЫХ ЗНАЧЕНИЙ ПАРАМЕТРОВ ДАЛЬНЕГО ПОРЯДКА

Анализ рассчитанной функции распределения, выполненный в приближении равенства параметров дальнего порядка $\eta_{10} = \eta_4 = \eta_3 = \eta_2 = \eta$, позволил найти зависимость максимального значения параметра дальнего порядка η от состава монооксида ванадия VO_y при образовании в нем тетрагональной сверхструктуры $V_{52}O_{64}$ ($VO_{16/13}$). Идеальная тетрагональная сверхструктура стехиометрического состава $V_{52}O_{64}$ ($V_{52}\blacksquare_{12}O_{64}$) содержит вакансии только в металлической подрешетке и образуется в монооксиде $VO_y \equiv V_xO_{1.0}$ ($x = 1/y$). Состав этой сверхструктуры можно представить в виде $V_{8t-12}O_{8t}$ ($V_{8t-12}\blacksquare_{12}O_{8t}$), где $t = 8$. Относительное содержание ванадия в тетрагональной сверхструктуре стехиометрического состава $V_{52}O_{64}$ ($V_{52}\blacksquare_{12}O_{64}$) равно $x_{st} = 13/16$.

Для идеальной тетрагональной упорядоченной фазы $V_{52}O_{64}$ и соответствующих ей функций распределения (3) и (4) зависимость максимальной величины параметра дальнего порядка от состава нестехиометрического монооксида ванадия $VO_y \equiv V_xO$ ($x = 1/y$) имеет следующий вид:

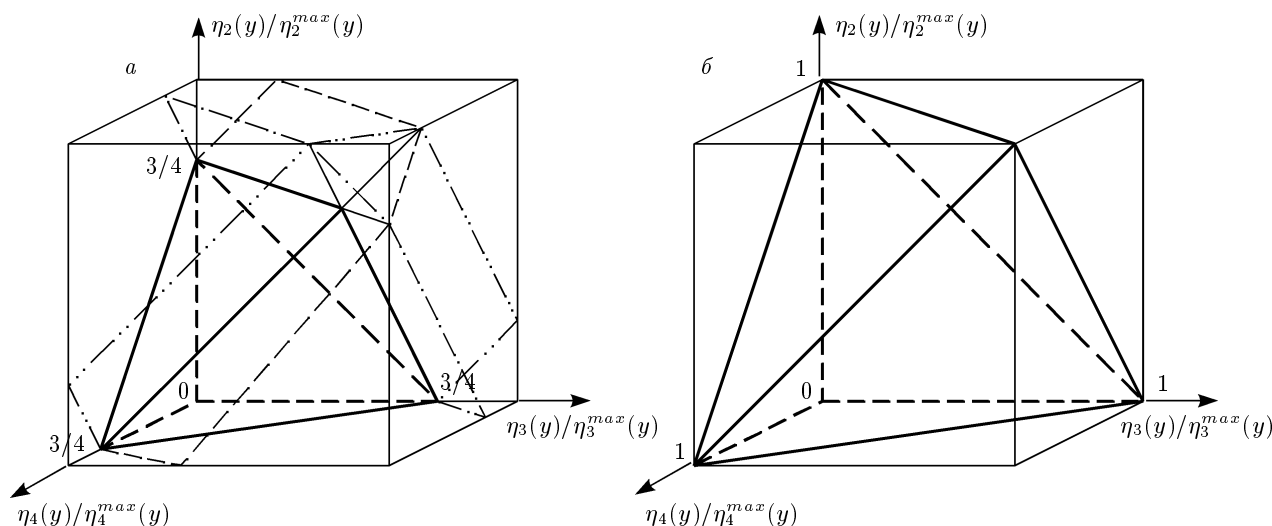


Рис. 7. Трехмерные сечения четырехмерной области допустимых значений параметров дальнего порядка для тетрагональной упорядоченной фазы $V_{52}O_{64}$: $a - \eta_{10} = 0$, $b - \eta_{10} = \eta_{10}^{max}(y)$

$$\eta^{max}(y) \equiv \eta^{max}(x) = \begin{cases} \frac{2t(1-x)}{3} \equiv \frac{2t(y-1)}{3y}, \\ \text{если } x \geq \frac{2t-3}{2t} = \frac{13}{16} \quad \left(y \leq \frac{16}{13}\right), \\ \frac{2tx}{2t-3} \equiv \frac{2t}{(2t-3)y}, \\ \text{если } x < \frac{2t-3}{2t} = \frac{13}{16} \quad \left(y > \frac{16}{13}\right). \end{cases} \quad (5)$$

Зависимость максимального значения любого параметра дальнего порядка от состава монооксида ванадия $VO_y \equiv V_xO$, упорядочивающегося по типу $V_{52}O_{64}$, определяется уравнением (5), а минимальная величина параметров порядка равна нулю. Поэтому для любого параметра порядка, описывающего эту сверхструктуру, когда другие параметры дальнего порядка равны нулю, выполняется условие

$$0 \leq \eta_s \leq m^*, \quad (6)$$

где

$$m^* = \begin{cases} \frac{2t(1-x)}{3} \equiv \frac{2t(y-1)}{3y}, \\ \text{если } x \geq \frac{13}{16} \quad \left(y \leq \frac{16}{13}\right), \\ \frac{2tx}{2t-3} \equiv \frac{2t}{(2t-3)y}, \\ \text{если } x < \frac{13}{16} \quad \left(y > \frac{16}{13}\right). \end{cases}$$

Однако условие (6) не учитывает физических ограничений, накладываемых на значения функции распределения (4), зависящей от четырех параметров дальнего порядка $\eta_{10}, \eta_4, \eta_3$ и η_2 . Поэтому нужно дополнительно учитывать, что значения функции распределения всегда лежат между нулем и единицей. С учетом значений функций распределения (3) и (4) и отмеченных ограничений можно показать, что область допустимых значений параметров дальнего порядка $\eta_{10}(y), \eta_4(y), \eta_3(y)$ и $\eta_2(y)$ для тетрагональной сверхструктуры $V_{52}O_{64}$ определяется четырьмя неравенствами:

$$\begin{aligned} 0 &\leq \eta_{10} \leq m^*, \\ -5m^* &\leq -\eta_{10} - 4\eta_4 + 4\eta_3 + 4\eta_2 \leq 3m^*, \\ -5m^* &\leq -\eta_{10} + 4\eta_4 + 4\eta_3 - 4\eta_2 \leq 3m^*, \\ -5m^* &\leq -\eta_{10} + 4\eta_4 - 4\eta_3 + 4\eta_2 \leq 3m^*. \end{aligned} \quad (7)$$

На рис. 7 показаны трехмерные сечения четырехмерного многогранника допустимых значений параметров η_s , построенного для некоторых постоянных значений параметра дальнего порядка η_{10} . При фиксированной величине η_{10} область допустимых значений параметров η_4, η_3 и η_2 ограничена тремя координатными плоскостями и тремя плоскостями

$$\begin{aligned} -\frac{\eta_4}{4} + \frac{\eta_3}{4} + \frac{\eta_2}{4} &\leq 3m^* + \eta_{10}, & \frac{\eta_4}{4} + \frac{\eta_3}{4} - \frac{\eta_2}{4} &\leq 3m^* + \eta_{10}, \\ \frac{\eta_4}{4} - \frac{\eta_3}{4} + \frac{\eta_2}{4} &\leq 3m^* + \eta_{10}. \end{aligned}$$

Пересечение этих плоскостей дает трехмерные сечения четырехмерного многогранника допустимых значений параметров дальнего порядка η_s для тетра-

гональной сверхструктуры $V_{52}O_{64}$. Как видно, увеличение параметра η_{10} от нуля до максимальной величины $\eta_{10}^{max}(y)$ сопровождается расширением области допустимых значений параметров η_4 , η_3 и η_2 .

6. УТОЧНЕНИЕ ФАЗОВОЙ ДИАГРАММЫ СИСТЕМЫ V–O ВБЛИЗИ ОБЛАСТИ СУЩЕСТВОВАНИЯ ФАЗЫ $V_{52}O_{64}$

На основе результатов определения фазового состава синтезированных образцов $VO_{1.29}$ и $VO_{1.30}$ и тех же образцов, отожженных при $T = 1070$ К и $T = 970$ К и содержащих упорядоченную тетрагональную фазу типа $V_{52}O_{64}$, можно установить границы области существования тетрагональной фазы $V_{52}O_{64}$. Имеющиеся в литературе сведения по положению фазовых границ на диаграмме системы V–O при содержании кислорода от 54 до 57 ат. % и далее весьма ограничены и противоречивы.

Как уже было отмечено, структурное состояние и фазовый состав синтезированных образцов $VO_{1.29}$ и $VO_{1.30}$ соответствуют температуре около 1620 К. Синтезированные образцы $VO_{1.29}$ и $VO_{1.30}$ содержат только одну фазу — кубический (со структурой типа B1) монооксид ванадия VO_y . После отжига в течение двух часов образца $VO_{1.30}$ при температуре 1070 К в нем, наряду с неупорядоченным кубическим монооксидом VO_y , появилась упорядоченная тетрагональная фаза $V_{51.6}O_{64}$ в количестве до 19 вес. %. Образцы $VO_{1.29}$ и $VO_{1.30}$ после отжига в течение 1000 ч при $T = 970$ К оказались двухфазными: они содержали упорядоченную тетрагональную фазу, имеющую состав $V_{51.6}O_{64}$, и оксид V_2O_3 . Из полученных результатов следует, что температура эвтектоидного распада $VO_y \rightarrow V_{52}O_{64} + V_2O_3$ лежит между $T = 970$ К и $T = 1070$ К и составляет около 1020 К.

Из результатов проведенного структурного рентгенографического исследования и имеющихся литературных данных следует, что упорядоченная тетрагональная фаза $V_{52}O_{64}$ имеет очень узкую область гомогенности: при температуре 970 К фаза $V_{52}O_{64}$ существует в интервале $VO_{1.22}$ – $VO_{1.24}$. При большем содержании кислорода образцы уже являются двухфазными и содержат не только упорядоченную фазу $V_{52}O_{64}$, но и оксид V_2O_3 , а при меньшем содержании кислорода должны содержать упорядоченную фазу $V_{52}O_{64}$ и неупорядоченный монооксид VO_y .

С учетом полученных данных на рис. 8 в области от 53 до 57 вес. % кислорода показано положение границ области гомогенности упорядоченной тетрагональной фазы $V_{52}O_{64}$. Положение фазовых границ

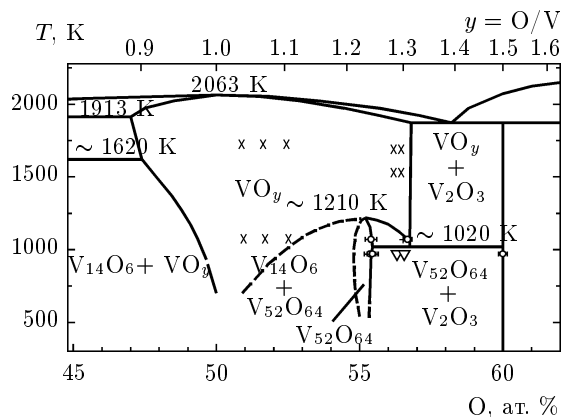


Рис. 8. Участок фазовой диаграммы системы V–O в области 45–62 ат. % кислорода: × — однофазные образцы с кубической δ -фазой VO_y ; + — двухфазные ($VO_y + V_{52}O_{64}$) образцы; ∇ — двухфазные ($V_{52}O_{64} + V_2O_3$) образцы; o — положение правой границы области гомогенности тетрагональной упорядоченной фазы $V_{52}O_{64}$ с указанием ошибки определения. Фазовые границы в области 53–60 вес. % кислорода показаны в соответствии с экспериментальными результатами настоящей работы, положение фазовых границ за пределами указанного интервала показано в соответствии с работой [18]

за пределами указанного интервала представлено в соответствии с ранее установленными экспериментальными результатами [18]. Совокупность результатов, полученных в данной работе и в предшествующих исследованиях, позволяет предположить, что при температуре ниже 600 К должен происходить эвтектоидный распад кубического монооксида ванадия VO_y на моноклинную субоксидную фазу $V_{14}O_6$ и тетрагональную фазу $V_{52}O_{64}$.

7. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Экспериментальное и теоретическое исследование упорядоченной фазы $V_{52}O_{64}$ кубического монооксида ванадия показало, что эта фаза имеет тетрагональную структуру (пространственная группа $I4_1/amd$) и узкую область гомогенности (от $VO_{1.22}$ до $VO_{1.24}$ при температуре 970 К). Превращение беспорядок–порядок происходит по каналу, включающему 22 неэквивалентных сверхструктурных вектора, принадлежащих одной лифшицевской $\{k_{10}\}$ и трем нелифшицевским $\{k_4\}$, $\{k_3\}$ и $\{k_2\}$ звездам, и является фазовым переходом первого рода. В реальной сверхструктуре типа $V_{52}O_{64}$ существуют заметные смещения атомов ванадия и кислорода в атомных плоскостях $(00z)$, что должно приводить к появлению ближнего порядка.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 09-03-00010а).

ЛИТЕРАТУРА

1. A. I. Gusev, A. A. Rempel, and A. J. Magerl, *Disorder and Order in Strongly Nonstoichiometric Compounds: Transition Metal Carbides, Nitrides, and Oxides*, Berlin–Heidelberg–New York–London, Springer (2001).
2. А. И. Гусев, *Нестехиометрия, беспорядок, ближний и дальний порядок в твердом теле*, Физматлит, Москва (2007).
3. S. Andersson, B. Collen, U. Kuylenstierna, and A. Magneli, *Acta Chem. Scand.* **11**, 1641 (1957).
4. D. Watanabe, J. R. Castles, A. Jostons, and A. S. Malin, *Nature* **210**, 934 (1966).
5. E. Hilti, *Naturwissenschaften* **55**, 130 (1968).
6. E. Hilti and F. Laves, *Naturwissenschaften* **55**, 131 (1968).
7. H. Terauchi, J. V. Cohen, and T. V. Reed, *Acta Crystallogr. A* **34**, 556 (1978).
8. А. А. Валеева, А. А. Ремпель, А. И. Гусев, *Письма в ЖЭТФ* **71**, 675 (2000).
9. А. А. Валеева, А. А. Ремпель, А. И. Гусев, *Неорган. матер.* **37**, 716 (2001).
10. А. И. Гусев, *Письма в ЖЭТФ* **74**, 96 (2001).
11. А. А. Валеева, Г. Танг, А. И. Гусев, А. А. Ремпель, *Письма в ЖЭТФ* **77**, 28 (2003).
12. S. Westman and C. Nordmark, *Acta Chem. Scand.* **14**, 465 (1960).
13. B. Andersson and J. Gjønnes, *Acta Chem. Scand.* **24**, 2250 (1970).
14. P. S. Bell and M. H. Lewis, *Phys. Stat. Sol.* **7**, 431 (1971).
15. B. Andersson, J. Gjønnes, and J. Taftø, *Acta Crystallogr. A* **30**, 216 (1974).
16. M. Morinaga and J. V. Cohen, *Acta Crystallogr. A* **35**, 745 (1979).
17. М. П. Арбузов, Н. Т. Бугайчук, Б. В. Хаенко, *Изв. АН СССР. Неорган. матер.* **17**, 448 (1981).
18. Д. А. Давыдов, А. А. Ремпель, *Неорган. матер.* **45**, (2009).
19. A. C. Larson and R. B. von Dreele, *General Structure Analysis System (GSAS)*, Los Alamos National Laboratory Report LAUR 86-748. Los Alamos Nat. Lab., Los Alamos (2004).
20. О. В. Ковалев, *Неприводимые представления пространственных групп*, Наукова думка, Киев (1961).
21. О. В. Ковалев, *Неприводимые и индуцированные представления и копредставления федоровских групп*, Наука, Москва (1986).
22. А. Г. Хачатурян, *Теория фазовых превращений и структура твердых растворов*, Наука, Москва (1974).