

СВЕРХСТРУКТУРЫ Ti_5O_5 КУБИЧЕСКОГО МОНООКСИДА ТИТАНА

A. И. Гусев*

*Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук
620990, Екатеринбург, Россия*

Поступила в редакцию 28 января 2013 г.

Предложена кубическая модель сверхструктуры Ti_5O_5 ($Ti_5\blacksquare O_5\square \equiv Ti_{90}\blacksquare_{18}O_{90}\square_{18}$) нестехиометрического монооксида титана Ti_xO_z с двойной дефектностью. Элементарная ячейка кубической сверхструктуры Ti_5O_5 имеет утроенный период по сравнению с периодом элементарной ячейки базисной неупорядоченной структуры $B1$ монооксида Ti_xO_z и по симметрии принадлежит пространственной группе (пр. гр.) $Pm\bar{3}m$. Канал перехода беспорядок–порядок Ti_xO_z (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) — Ti_5O_5 (пр. гр. $Pm\bar{3}m$) включает 75 сверхструктурных векторов семи звезд $\{\mathbf{k}_{10}\}, \{\mathbf{k}_7\}, \{\mathbf{k}_{6(1)}\}, \{\mathbf{k}_{6(2)}\}, \{\mathbf{k}_{4(1)}\}, \{\mathbf{k}_{4(2)}\}$ и $\{\mathbf{k}_1\}$. Рассчитаны функции распределения атомов Ti и O по узлам кубической сверхструктуры Ti_5O_5 . Сопоставление данных рентгеновской и электронной дифракции в упорядоченном монооксиде $TiO_{1.087}$ с результатами теоретического моделирования подтверждает существование кубической сверхструктуры Ti_5O_5 . Показано, что кубическая (пр. гр. $Pm\bar{3}m$) сверхструктура Ti_5O_5 является высокотемпературной по отношению к известной моноклинной (пр. гр. $C2/m$) сверхструктуре такого же типа.

DOI: 10.7868/S0044451013080117

1. ВВЕДЕНИЕ

Нестехиометрический монооксид титана TiO_y с базисной кубической структурой $B1$ входит в группу сильно нестехиометрических соединений [1–5] и имеет широкую область гомогенности от $TiO_{0.80}$ до $TiO_{1.25}$. Это уникальное соединение содержит большое число структурных вакансий (не занятых атомами узлов кристаллической решетки) сразу в неметаллической и в металлической подрешетках. С учетом содержания вакансий в каждой подрешетке состав монооксида титана нужно записывать в виде $Ti_xO_z \equiv TiO_y$ или $Ti_x\blacksquare_{1-x}O_z\square_{1-z} \equiv TiO_y$, где $y = z/x$, \square и \blacksquare — структурные вакансии соответственно неметаллической (кислородной) и металлической (титановой) подрешеток. При обычных условиях монооксид титана, формально имеющий эквиатомный состав TiO , содержит примерно по 16.7 ат. % вакансий в подрешетках Ti и O. Поэтому с учетом дефектности подрешеток его реальный состав примерно $Ti_{0.833}O_{0.833}$.

В зависимости от содержания кислорода и условий термообработки распределение атомов и

вакансий в кристаллической решетке монооксида TiO_y может быть неупорядоченным или упорядоченным [3–12]. Среди сверхструктур монооксида титана наиболее интересна упорядоченная фаза типа Ti_5O_5 ($Ti_5\blacksquare O_5\square$) с одинаковым количеством вакансий в подрешетках титана и кислорода. Авторы работ [6–8, 10, 11] предложили моноклинную (пр. гр. $C2/m$ ($A12/m1$) (C_{2h}^3)) модель структуры этой упорядоченной фазы, многократно подтвержденную экспериментально. Между тем в одной из первых работ [9] по монооксиду титана без какого-либо экспериментального подтверждения буквально в двух строках упоминалась кубическая упорядоченная фаза Ti_5O_5 . Согласно [9] кубическая фаза Ti_5O_5 существует в интервале температур 1250–1520 K, имеет утроенный период решетки по сравнению с периодом неупорядоченного монооксида титана и по симметрии принадлежит к одной из пространственных групп $Fm\bar{3}$, $F432$, $F\bar{4}3m$ или $Fm\bar{3}m$. Однако реально кубическая модель сверхструктуры $Ti_5\blacksquare O_5\square$ не была предложена. Основываясь на упоминании [9], авторы работы [13] на фазовой диаграмме системы Ti–O наряду с неупорядоченным кубическим монооксидом титана TiO_y (γ - TiO) и моноклинной сверхструктурой Ti_5O_5 (α - TiO) показали предполагаемую область

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

существования кубической сверхструктуры Ti_5O_5 (β - TiO).

В последние 3–5 лет в связи с перспективами применения в фотокатализе и возможностью переходов полупроводник–металл вырос интерес к диоксиду и монооксиду титана, в литературе появились расчеты их электронной структуры. Применительно к монооксиду титана теоретические исследования выполнялись для базисной кубической структуры $B1$ без учета вакансий в подрешетках титана и кислорода [14–18]. Заметим, что эквиатомный монооксид титана с пониженным (14.4 ат. % и менее) содержанием вакансий в каждой подрешетке или вообще бездефектный существует и термодинамически равновесен только при одновременном воздействии высоких давления и температуры [19, 20]. Другая группа расчетов электронной структуры выполнена для неупорядоченного монооксида TiO_y с двойной дефектностью [21–25]. Кроме того, расчеты электронной структуры выполнялись для гипотетического упорядоченного монооксида титана $Ti_{0.75}O_{0.75}$ [26] и для моноклинной сверхструктуры Ti_5O_5 [21, 27–30]. О возможном существовании сверхструктур типа Ti_5O_5 с другой (не моноклинной) симметрией авторы расчетов электронной структуры [14–18, 21–30] умалчивают, так как для этих расчетов необходимо точно знать пространственную группу сверхструктуры и распределение атомов по узлам ее элементарной ячейки. В литературе эти сведения имеются только для моноклинной (пр. гр. $C2/m$) сверхструктуры типа Ti_5O_5 .

В настоящей работе на основе симметрийного анализа получена кубическая модель сверхструктуры Ti_5O_5 ($Ti_5\blacksquare O_5\square$) нестехиометрического монооксида титана Ti_xO_z , сопоставлены результаты теоретического моделирования с имеющимися экспериментальными данными, определена последовательность возможных равновесных превращений беспорядок–порядок и порядок–порядок в монооксиде титана при понижении температуры.

2. МОДЕЛЬ КУБИЧЕСКОЙ СВЕРХСТРУКТУРЫ Ti_5O_5

Моделирование кубической сверхструктуры типа Ti_5O_5 ($Ti_5\blacksquare O_5\square$) с вакансиями \blacksquare и \square в подрешетках Ti и O удобно проводить отдельно по каждой подрешетке. В соединениях с базисной структурой $B1$ обе подрешетки гранецентрированные кубические (ГЦК), смешены одна относительно другой

на вектор $[1/2\ 1/2\ 1/2]_{B1}$ и имеют точечную группу симметрии $t\bar{3}m$.

Рассмотрим сначала сверхструктуру типа A_5B в металлической подрешетке. Пусть в неупорядоченном твердом растворе A_xB_{1-x} с базисной ГЦК-решеткой с периодом a_{fcc} образуется кубическая сверхструктура типа A_5B ($Ti_5\blacksquare$). Элементарная ячейка неупорядоченного твердого ГЦК-раствора включает $m = 4$ узла. Кубическая сверхструктура должна включать $n \times n \times n$ элементарных ячеек базисной ГЦК-решетки, где $n \geq 2$. В соответствии с этим число узлов в решетке кубической сверхструктуры A_5B будет равно $mn^3 = 4n^3$. Поскольку одна формульная единица сверхструктуры A_5B включает 6 атомов, число узлов элементарной ячейки предполагаемой сверхструктуры A_5B должно быть кратно 6 или $4n^3 = 6t$, где n и t – целые числа. Ясно, что минимальная по объему элементарная ячейка кубической сверхструктуры A_5B , для которой выполняется условие $4n^3 = 6t$, имеет размер $3 \times 3 \times 3$ ($n = 3$) и содержит 108 узлов, период элементарной ячейки этой сверхструктуры равен $a_{s-cub} = b_{s-cub} = c_{s-cub} = 3a_{fcc}$. Минимальная по объему элементарная ячейка кубической сверхструктуры Ti_5O_5 ($Ti_5\blacksquare O_5\square$) с двумя упорядоченными ГЦК-подрешетками при том же размере $3 \times 3 \times 3$ ($n = 3$) содержит 216 узлов и имеет период $a_{s-cub} = b_{s-cub} = c_{s-cub} = 3a_{B1}$. С учетом числа занятых и вакантных узлов в элементарной ячейке химическую формулу этой сверхструктуры можно также записать как $Ti_{90}O_{90}$ ($Ti_{90}\blacksquare_{18}O_{90}\square_{18}$). Начало координат этой кубической сверхструктуры $Ti_{90}O_{90}$ совместим с узлом неметаллической подрешетки, занятым атомом кислорода.

Элементарная ячейка кубической сверхструктуры A_5B имеет векторы трансляции $\mathbf{a}_{s-cub} = \langle 3\ 0\ 0 \rangle_{fcc}$, $\mathbf{b}_{s-cub} = \langle 0\ 3\ 0 \rangle_{fcc}$, $\mathbf{c}_{s-cub} = \langle 0\ 0\ 3 \rangle_{fcc}$, в соответствии с чем векторы ее обратной решетки равны $\mathbf{a}_1^* = \langle 0\ 0\ 1/3 \rangle$, $\mathbf{a}_2^* = \langle 0\ 1/3\ 0 \rangle$, $\mathbf{a}_3^* = \langle 1/3\ 0\ 0 \rangle$.

Комбинирование и трансляция найденных векторов обратной решетки дает для менее симметричных сверхструктур семь неэквивалентных сверхструктурных векторов $[0\ 0\ 1]$, $[1\ 0\ 1/3]$, $[0\ 0\ 1/3]$, $[0\ 0\ 2/3]$, $[1/3\ 1/3\ 0]$, $[2/3\ 2/3\ 0]$, $[2/3\ 1/3\ 0]$, которые находятся в первой зоне Бриллюэна базисной неупорядоченной ГЦК-решетки [31, 32]. Под действием вращательных элементов симметрии $h_1 - h_{48}$ базисной точечной группы $t\bar{3}m$ [3, 5] из неэквивалентных сверхструктурных векторов получим семь звезд волновых векторов. Среди них лифшицевская 3-лучевая звезда $\{\mathbf{k}_{10}\}$ и шесть немифшицевских звезд. Это 12-лучевая звезда $\{\mathbf{k}_7\}$ с параметром

$\mu_7 = 1/6$, две 6-лучевые звезды $\{\mathbf{k}_6\}$ с параметром $\mu_6 = 1/6$ или $\mu_6 = 1/3$ (т. е. две звезды типа $\{\mathbf{k}_6\}$, различающиеся только длиной волновых векторов), две 12-лучевые звезды $\{\mathbf{k}_4\}$ с параметром $\mu_4 = 1/6$ или $\mu_4 = 1/3$ и 24-лучевая звезда $\{\mathbf{k}_1\}$ с параметрами $\mu_1^{(1)} = 1/6$ и $\mu_1^{(2)} = 1/3$. Здесь и далее нумерация и описание звезд $\{\mathbf{k}_s\}$ волновых векторов и их лучей $\mathbf{k}_s^{(j)}$ даны в соответствии с работами [3–5, 33]. То, какие конкретно лучи этих звезд входят в канал перехода беспорядок–порядок, зависит от взаимного расположения атомов разного сорта в кристаллической решетке сверхструктуры A_5B .

Поиск кубической сверхструктуры типа A_5B возможен в тех пространственных группах, где кристаллографические позиции разного типа можно скомбинировать в две группы так, чтобы соотношение суммарных кратностей позиций этих групп было равно 5:1. В этом случае позиции одной группы могут быть заняты только атомами A, а позиции другой группы — только атомами B. Поскольку общее число узлов в решетке кубической сверхструктуры типа A_5B равно 108, суммарные кратности позиций этих групп равны 90 и 18. Количественный анализ распределения кристаллографических позиций во всех 36 кубических пространственных группах показывает, что соотношение 5:1 не может быть выполнено ни в одной из пространственных групп, описывающих ГЦК-решетки. Поэтому не удивительно, что никто не сумел создать модель кубической сверхструктуры Ti_5O_5 ($Ti_5\square O_5\square$) в пространственных ГЦК-группах, предложенных в работе [9]. Выполненный анализ показывает, что необходимое соотношение 5:1 может быть достигнуто в примитивных или объемно-центрированных кубических (ОЦК) пространственных группах. В общем случае такими являются пространственные группы №№ 197 ($I23$), 200 ($Pm\bar{3}$), 201 ($Pn\bar{3}$), 204 ($Im\bar{3}$), 207 ($P432$), 208 ($P4_232$), 211 ($I432$), 215 ($P\bar{4}3m$), 217 ($I\bar{4}3m$), 218 ($P\bar{4}3n$), 221 ($Pm\bar{3}m$), 222 ($Pn\bar{3}n$), 223 ($Pm\bar{3}n$), 224 ($Pn\bar{3}m$) и 229 ($Im\bar{3}m$). Учет явного вида координат узлов базисной структуры $B1$ и координат узлов предполагаемой сверхструктуры позволяет существенно сократить число возможных пространственных групп. Во всех перечисленных пространственных ОЦК-группах $I23$, $Im\bar{3}$, $I432$, $I\bar{4}3m$, $Im\bar{3}m$ и в примитивных кубических группах $Pn\bar{3}$, $P4_232$, $P\bar{4}3n$, $Pn\bar{3}n$, $Pm\bar{3}n$, $Pn\bar{3}m$ часть узлов подрешеток титана и кислорода оказывается в кристаллографических позициях одного типа, что невозможно. Таким образом, при упорядочении в соединениях или твердых растворах с базисной кубической струк-

турой $B1$ кубические сверхструктуры с соотношением кратностей занятых и вакантных позиций 5:1 могут возникать только в четырех пространственных группах №№ 200 ($Pm\bar{3}$), 207 ($P432$), 215 ($P\bar{4}3m$) и 221 ($Pm\bar{3}m$).

Шестикратные позиции f и g пространственной группы $Pm\bar{3}$, имеющие в кубической сверхструктуре A_5B начальные координаты соответственно $(1/3\ 0\ 1/2)$ и $(1/3\ 1/2\ 0)$, в трех других возможных пространственных группах объединены в двенадцатикратные позиции h . Из предварительного расчета функции распределения следует, что вероятности заполнения позиций f и g кубической (пр. гр. $Pm\bar{3}$) сверхструктуры A_5B одинаковы, т. е. они действительно вырождаются в двенадцатикратную позицию. Отсюда ясно, что группу $Pm\bar{3}$ из дальнейшего рассмотрения нужно исключить.

В группах $P432$ и $Pm\bar{3}m$ однотипные кристаллографические позиции a , b , c , d , e , f , g , h , i и j , на которых могут находиться атомы Ti, O и вакансии \square , \blacksquare , имеют одинаковые координаты. Разные по типу 24-кратные позиции групп $P432$ и $Pm\bar{3}m$ тоже имеют одинаковые координаты. При полном совпадении атомных координат из двух групп нужно выбрать более симметричную группу № 221 ($Pm\bar{3}m$), а группу $P432$ из рассмотрения следует исключить.

Наконец, в пространственной группе $P\bar{4}3m$ нет 8-кратных позиций, они расщепляются на позиции $4e$. Но в кубической сверхструктуре Ti_5O_5 позиции $4e_1$ и $4e_2$ либо заняты атомами одного сорта, либо вакантны. Физически эти позиции вырождаются и объединяются в 8-кратные позиции. Поэтому группу $P\bar{4}3m$ из рассмотрения тоже можно исключить.

В итоге, единственной возможной пространственной группой модельной кубической сверхструктуры $Ti_5\square O_5\square$ является группа $Pm\bar{3}m$. Обсудим размещение атомов и вакансий в решетке кубической сверхструктуры $Ti_5\square O_5\square$ с пространственной группой $Pm\bar{3}m$.

Структуру упорядоченных фаз описывают с помощью функции распределения $n(\mathbf{r})$, которая является вероятностью обнаружения атома данного сорта на узле $\mathbf{r} = (x_1, y_1, z_1)$ упорядочивающейся решетки Изинга. В обсуждаемом случае решеткой Изинга является ГЦК-решетка, для которой $\mathbf{r} = x_1\mathbf{a}_1 + y_1\mathbf{a}_2 + z_1\mathbf{a}_3$, где \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 , \mathbf{a}_3 — основные трансляции ГЦК-решетки в направлениях $[100]_{fcc}$, $[010]_{fcc}$ и $[001]_{fcc}$; $x_1 = x/a_{B1} \equiv 3(x/a_{s-cub})$, $y_1 = y/a_{B1} \equiv 3(y/b_{s-cub})$, и $z_1 = z/a_{B1} \equiv 3(z/c_{s-cub})$ — координаты узлов ГЦК-решетки, являющиеся целыми и полуцелыми числами. Отклонение вероятности $n(\mathbf{r})$ от ее значения при неупорядоченном (статисти-

ческом) распределении можно представить как суперпозицию нескольких плоских концентрационных волн [34]. Волновыми векторами этих волн являются сверхструктурные векторы, образующие канал перехода беспорядок–порядок [3–5]. В методе статических концентрационных волн [3–5, 34] функция распределения $n(\mathbf{r})$ имеет вид

$$\begin{aligned} n(\mathbf{r}) = & x + \frac{1}{2} \sum_s \sum_{j \in s} \eta_s \gamma_s \left[\exp\left(i\varphi_s^{(j)}\right) \exp\left(i\mathbf{k}_s^{(j)} \cdot \mathbf{r}\right) + \right. \\ & \left. + \exp\left(-i\varphi_s^{(j)}\right) \exp\left(-i\mathbf{k}_s^{(j)} \cdot \mathbf{r}\right) \right] \equiv x + \frac{1}{2} \times \\ & \times \sum_s \eta_s \sum_{j \in s} \left[\gamma\left(\mathbf{k}_s^{(j)}\right) \exp\left(i\mathbf{k}_s^{(j)} \cdot \mathbf{r}\right) + \gamma^*\left(\mathbf{k}_s^{(j)}\right) \times \right. \\ & \times \left. \exp\left(-i\mathbf{k}_s^{(j)} \cdot \mathbf{r}\right) \right] \equiv x + \frac{1}{2} \sum_s \eta_s \gamma_s \times \\ & \times \sum_{j \in s} \left[a_s^{(j)} \cos\left(\mathbf{k}_s^{(j)} \cdot \mathbf{r}\right) + b_s^{(j)} \sin\left(\mathbf{k}_s^{(j)} \cdot \mathbf{r}\right) \right], \quad (1) \end{aligned}$$

где x — доля узлов, занятых атомами данного сорта в упорядочивающейся подрешетке; величина

$$\begin{aligned} & \frac{1}{2} \eta_s \gamma_s \left[\exp\left(i\varphi_s^{(j)}\right) \exp\left(i\mathbf{k}_s^{(j)} \cdot \mathbf{r}\right) + \right. \\ & \left. + \exp\left(-i\varphi_s^{(j)}\right) \exp\left(-i\mathbf{k}_s^{(j)} \cdot \mathbf{r}\right) \right] \equiv \Delta(\mathbf{k}_s^{(j)}, \mathbf{r}) \end{aligned}$$

есть стоячая плоская статическая концентрационная волна, порождаемая сверхструктурным вектором $\mathbf{k}_s^{(j)}$ звезды $\{\mathbf{k}_s\}$; η_s — параметр дальнего порядка, соответствующий звезде $\{\mathbf{k}_s\}$; $\eta_s \gamma_s$ и $\varphi_s^{(j)}$ — соответственно амплитуда и фазовый сдвиг концентрационной волны. Коэффициенты γ_s и $\gamma(\mathbf{k}_s^{(j)}) = \gamma_s(i\varphi_s^{(j)})$ учитывают симметрию кристалла и выбираются так, чтобы полностью упорядоченному кристаллу стехиометрического состава соответствовали параметры дальнего порядка, равные единице. Суммирование в формуле (1) ведется только по неэквивалентным сверхструктурным векторам первой зоны Бриллюэна.

На эквивалентных узлах \mathbf{r}_{eq} , принадлежащих одной кристаллографической позиции i , функция $n(\mathbf{r})$ принимает одно и то же значение, поэтому для эквивалентных узлов сумма

$$\begin{aligned} & \sum_{j \in s} \left[a_s^{(j)} \cos\left(\mathbf{k}_s^{(j)} \cdot \mathbf{r}_{eq(i)}\right) + \right. \\ & \left. + b_s^{(j)} \sin\left(\mathbf{k}_s^{(j)} \cdot \mathbf{r}_{eq(i)}\right) \right] = c_{eq(i)} \quad (2) \end{aligned}$$

является некоторой постоянной величиной. Для всех p эквивалентных узлов с известными координатами $\mathbf{r}_{eq(i)}$ с учетом всех лучей $\mathbf{k}_s^{(j)}$ данной звезды

$\{\mathbf{k}_s\}$ можно записать систему из p уравнений вида (2) и ее решением найти численные значения коэффициентов $a_s^{(j)}$ и $b_s^{(j)}$. Если коэффициенты $a_s^{(j)}$ и $b_s^{(j)}$ для некоторого луча $\mathbf{k}_s^{(j)}$ равны нулю, то этот луч не входит в канал перехода. Так мы определяем, какие именно лучи звезды $\{\mathbf{k}_s\}$ входят в канал перехода беспорядок–порядок, а какие не входят. Эта задача решается для каждой из звезд, чьи лучи входят в канал перехода. Для расчета величин

$$\sum_{j \in s} a_s^{(j)} \cos\left(\mathbf{k}_s^{(j)} \cdot \mathbf{r}\right), \quad \sum_{j \in s} b_s^{(j)} \sin\left(\mathbf{k}_s^{(j)} \cdot \mathbf{r}\right)$$

не нужно знать, атомами какого сорта заняты рассматриваемые узлы. Это очень важно в случае моделирования сверхструктуры, когда известны только звезды сверхструктурных волновых векторов и координаты кристаллографических позиций, но не распределение атомов разного сорта или атомов и вакансий по ним.

Решение систем уравнений вида (2) показало, что $a_s^{(j)} = 1$ и $b_s^{(j)} = 0$ для всех лучей звезд $\{\mathbf{k}_{10}\}$, $\{\mathbf{k}_7\}$, $\{\mathbf{k}_{6(1)}\}$, $\{\mathbf{k}_{6(2)}\}$, $\{\mathbf{k}_{4(1)}\}$, $\{\mathbf{k}_{4(2)}\}$ и $\{\mathbf{k}_1\}$. В табл. 1 для каждой звезды $\{\mathbf{k}_s\}$ приведены численные значения величин $\sum_{j \in s} a_s^{(j)} \cos\left(\mathbf{k}_s^{(j)} \cdot \mathbf{r}\right)$ на позициях кубической сверхструктуры Ti₅O₅. Величины $\sum_{j \in s} b_s^{(j)} \sin\left(\mathbf{k}_s^{(j)} \cdot \mathbf{r}\right) = 0$ на всех позициях, так как все $b_s^{(j)} = 0$. Таким образом, по результатам расчета в канал перехода беспорядок–порядок, связанный с образованием кубической (пр. гр. *Pm* $\bar{3}m$) сверхструктуры Ti₅O₅, входят все лучи семи звезд $\{\mathbf{k}_{10}\}$, $\{\mathbf{k}_7\}$, $\{\mathbf{k}_{6(1)}\}$, $\{\mathbf{k}_{6(2)}\}$, $\{\mathbf{k}_{4(1)}\}$, $\{\mathbf{k}_{4(2)}\}$ и $\{\mathbf{k}_1\}$ — всего 75 сверхструктурных векторов (табл. 2).

В пространственной группе *Pm* $\bar{3}m$ все узлы подрешетки титана в элементарной ячейке сверхструктуры Ti₅O₅ с учетом их координат можно распределить по позициям $1b$, $3d$, $6e$, $6f$, $8g$, $12h$, двум 12-кратным позициям j и позициям $24k$ и $24m$. Комбинирование этих позиций в две группы дает 8 вариантов распределения атомов Ti и вакансий ■, обеспечивающих соотношение суммарных кратностей позиций этих групп 5:1. Это варианты, при которых 18 вакантных узлов подрешетки титана находятся в следующих кристаллографических позициях:

1. $1b$, $3d$, $6e$, $8g$; 2. $1b$, $3d$, $6f$, $8g$; 3. $6e$, $12h$; 4. $6e$, $12j_1$; 5. $6e$, $12j_2$; 6. $6f$, $12h$; 7. $6f$, $12j_1$; 8. $6f$, $12j_2$. Но физически реализуются только те распределения, при которых функция $n_{Ti}(\mathbf{r})$ равна нулю на всех вакантных позициях и единице на позициях, занятых атомами Ti. Полностью упорядоченному кристаллу стехиометрического состава Ti₅O₅ соответствуют параметры дальнего порядка, равные

Таблица 1. Численные значения величин $\sum_{j \in s} a_s^{(j)} \cos(\mathbf{k}_s^{(j)} \cdot \mathbf{r})$, соответствующие каждой из семи звезд $\{\mathbf{k}_s\}$, на кристаллографических позициях кубической (пр. гр. $Pm\bar{3}m$) сверхструктуре Ti_5O_5

Подрешетка	Позиция и кратность	Координаты узла \mathbf{r} в базисной неупорядоченной структуре $B1$			$\sum_{j \in s} a_s^{(j)} \cos(\mathbf{k}_s^{(j)} \cdot \mathbf{r})$ для звезды $\{\mathbf{k}_s\}$						
		$x_1 =$ $= x/a_{B1}$	$y_1 =$ $= y/a_{B1}$	$z_1 =$ $= z/a_{B1}$	$\{\mathbf{k}_{10}\}$	$\{\mathbf{k}_7\}$	$\{\mathbf{k}_{6(1)}\}$	$\{\mathbf{k}_{6(2)}\}$	$\{\mathbf{k}_{4(1)}\}$	$\{\mathbf{k}_{4(2)}\}$	$\{\mathbf{k}_1\}$
Ti	1b	3/2	3/2	3/2	-3	6	-3	3	6	6	-12
	3d	3/2	0	0	1	-2	1	3	-2	6	4
	6e	1/2	0	0	1	1	2.5	1.5	4	0	4
	6f	1/2	3/2	3/2	-3	3	-1.5	1.5	0	0	0
	8g	1/2	1/2	1/2	-3	-3	1.5	-1.5	1.5	1.5	-3
	12h	1	3/2	0	1	-2	-0.5	1.5	-2	0	-2
	12j ₁	3/2	1/2	1/2	-3	0	0	0	-1.5	-1.5	3
	12j ₂	3/2	1	1	1	-2	-2	0	2.5	-1.5	1
	24k	0	1/2	1	1	1	1	0	-0.5	-1.5	-2
	24m	1	1	1/2	1	1	-0.5	-1.5	-0.5	1.5	1
O	1a	0	0	0	3	6	3	3	6	6	12
	3c	0	3/2	3/2	-1	-2	-1	3	-2	6	-4
	6e	1	0	0	3	3	1.5	1.5	0	0	0
	6f	1	3/2	3/2	-1	1	-2.5	1.5	4	0	-4
	8g	1	1	1	3	-3	-1.5	-1.5	1.5	1.5	3
	12h	1/2	3/2	0	-1	-2	0.5	1.5	-2	0	2
	12i ₁	0	1	1	3	0	0	0	-1.5	-1.5	-3
	12i ₂	0	1/2	1/2	-1	-2	2	0	2.5	-1.5	-1
	24l	3/2	1	1/2	-1	1	-1	0	-0.5	-1.5	2
	24m	1/2	1/2	1	-1	1	0.5	-1.5	-0.5	1.5	-1

единице, а доля x узлов, занятых атомами Ti в металлической подрешетке, равна $x = 5/6$. Подставляя в (1) уравнение (2) и учитывая, что $x = 5/6$ и $\sum_{j \in s} b_s^{(j)} \sin(\mathbf{k}_s^{(j)} \cdot \mathbf{r}) = 0$ на всех позициях обсуждаемой сверхструктуры, получим функцию распределения атомов титана на эквивалентных узлах \mathbf{r}_{eq} , принадлежащих одной кристаллографической позиции i ,

$$n_{Ti}(\mathbf{r}_{eq(i)}) = \frac{5}{6} + \sum_s \frac{\gamma_s}{2} \sum_{j \in s} a_s^{(j)} \cos(\mathbf{k}_s^{(j)} \cdot \mathbf{r}_{eq(i)}), \quad (3)$$

где $n_{Ti}(\mathbf{r})$ равна нулю на всех вакантных позициях и единице на позициях, занятых атомами Ti. По существу уравнение (3) есть условие нормировки, содержащее семь неизвестных коэффициентов ($\gamma_s/2$), соответствующих семи звездам $\{\mathbf{k}_s\}$. Такие уравнения можно записать для каждой из десяти кристалло-

графических позиций кубической сверхструктуры Ti_5O_5 . Значения $\sum_{j \in s} a_s^{(j)} \cos(\mathbf{k}_s^{(j)} \cdot \mathbf{r})$, найденные на первом этапе анализа, приведены в табл. 1. Численное решение системы из десяти уравнений вида (3) для каждого из восьми вариантов распределения атомов титана и вакансий позволяет определить все коэффициенты γ_s . Но число уравнений избыточно относительно числа неизвестных, поэтому для некоторых вариантов распределения атомов Ti и вакансий система уравнений не имеет однозначного решения или, что то же самое, на части кристаллографических позиций значения функции распределения должны отличаться от нуля или единицы, что исключено для идеальной сверхструктуры Ti_5O_5 .

В итоге, как показал расчет, возможны только три распределения, при которых функция $n_{Ti}(\mathbf{r})$ равна нулю на всех вакантных позициях и равна

Таблица 2. Канал фазового перехода беспорядок–порядок Ti_xO_z – Ti_5O_5 с образованием кубической (пр. гр. $Pm\bar{3}m$) сверхструктуры Ti_5O_5

Звезда $\{\mathbf{k}_s\}$ волнового вектора	Лучи $\{\mathbf{k}_s^{(j)}\}$ звезд $\{\mathbf{k}_s\}$, входящие в канал перехода	$\mu^{(s)}$
$\{\mathbf{k}_{10}\}$	$\mathbf{k}_{10}^{(1)} = (\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2)/2 = 3\mathbf{a}_1^* = [0\ 0\ 1], \mathbf{k}_{10}^{(2)}, \mathbf{k}_{10}^{(3)}$	
$\{\mathbf{k}_7\}$	$\mathbf{k}_7^{(1)} = (\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_3)/2 + \mu_7(\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2) = 3\mathbf{a}_2^* + \mathbf{a}_1^* = [0\ 1\ 1/3],$ $\mathbf{k}_7^{(2)} = -\mathbf{k}_7^{(1)}, \mathbf{k}_7^{(3)}, \mathbf{k}_7^{(4)} = -\mathbf{k}_7^{(3)}, \mathbf{k}_7^{(5)}, \mathbf{k}_7^{(6)} = -\mathbf{k}_7^{(5)},$ $\mathbf{k}_7^{(7)}, \mathbf{k}_7^{(8)} = -\mathbf{k}_7^{(7)}, \mathbf{k}_7^{(9)}, \mathbf{k}_7^{(10)} = -\mathbf{k}_7^{(9)}, \mathbf{k}_7^{(11)}, \mathbf{k}_7^{(12)} = -\mathbf{k}_7^{(11)}$	$\mu_7 = 1/6$
$\{\mathbf{k}_{6(1)}\}$	$\mathbf{k}_{6(1)}^{(1)} = \mu_{6(1)}(\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2) = \mathbf{a}_1^* = [0\ 0\ 1/3], \mathbf{k}_{6(1)}^{(2)} = -\mathbf{k}_{6(1)}^{(1)},$ $\mathbf{k}_{6(1)}^{(3)}, \mathbf{k}_{6(1)}^{(4)} = -\mathbf{k}_{6(1)}^{(3)}, \mathbf{k}_{6(1)}^{(5)}, \mathbf{k}_{6(1)}^{(6)} = -\mathbf{k}_{6(1)}^{(5)}$	$\mu_{6(1)} = 1/6$
$\{\mathbf{k}_{6(2)}\}$	$\mathbf{k}_{6(2)}^{(2)} = \mu_{6(2)}(\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2) = 2\mathbf{a}_1^* = [0\ 0\ 2/3], \mathbf{k}_{6(2)}^{(2)} = -\mathbf{k}_{6(2)}^{(1)},$ $\mathbf{k}_{6(2)}^{(3)}, \mathbf{k}_{6(2)}^{(4)} = -\mathbf{k}_{6(2)}^{(3)}, \mathbf{k}_{6(2)}^{(5)}, \mathbf{k}_{6(2)}^{(6)} = -\mathbf{k}_{6(2)}^{(5)}$	$\mu_{6(2)} = 1/3$
$\{\mathbf{k}_{4(1)}\}$	$\mathbf{k}_{4(1)}^{(1)} = \mu_{4(1)}(\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2 + 2\mathbf{b}_2) = \mathbf{a}_2^* + \mathbf{a}_3^* = [1/3\ 1/3\ 0],$ $\mathbf{k}_{4(1)}^{(2)} = -\mathbf{k}_{4(1)}^{(1)}, \mathbf{k}_{4(1)}^{(3)}, \mathbf{k}_{4(1)}^{(4)} = -\mathbf{k}_{4(1)}^{(3)}, \mathbf{k}_{4(1)}^{(5)}, \mathbf{k}_{4(1)}^{(6)} = -\mathbf{k}_{4(1)}^{(5)}, \mathbf{k}_{4(1)}^{(7)},$ $\mathbf{k}_{4(1)}^{(8)} = -\mathbf{k}_{4(1)}^{(7)}, \mathbf{k}_{4(1)}^{(9)}, \mathbf{k}_{4(1)}^{(10)} = -\mathbf{k}_{4(1)}^{(9)}, \mathbf{k}_{4(1)}^{(11)}, \mathbf{k}_{4(1)}^{(12)} = -\mathbf{k}_{4(1)}^{(11)}$	$\mu_{4(1)} = 1/6$
$\{\mathbf{k}_{4(2)}\}$	$\mathbf{k}_{4(2)}^{(1)} = \mu_{4(2)}(\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2 + 2\mathbf{b}_2) = 2\mathbf{a}_2^* + 2\mathbf{a}_3^* = [2/3\ 2/3\ 0],$ $\mathbf{k}_{4(2)}^{(2)} = -\mathbf{k}_{4(2)}^{(1)}, \mathbf{k}_{4(2)}^{(3)}, \mathbf{k}_{4(2)}^{(4)} = -\mathbf{k}_{4(2)}^{(3)}, \mathbf{k}_{4(2)}^{(5)}, \mathbf{k}_{4(2)}^{(6)} = -\mathbf{k}_{4(2)}^{(5)}, \mathbf{k}_{4(2)}^{(7)},$ $\mathbf{k}_{4(2)}^{(8)} = -\mathbf{k}_{4(2)}^{(7)}, \mathbf{k}_{4(2)}^{(9)}, \mathbf{k}_{4(2)}^{(10)} = -\mathbf{k}_{4(2)}^{(9)}, \mathbf{k}_{4(2)}^{(11)}, \mathbf{k}_{4(2)}^{(12)} = -\mathbf{k}_{4(2)}^{(11)}$	$\mu_{4(2)} = 1/3$
$\{\mathbf{k}_1\}$	$\mathbf{k}_1^{(1)} = \mu_1^{(1)}(\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_3) + \mu_2^{(1)}(\mathbf{b}_2 + \mathbf{b}_3) = [2\mu_1^{(2)}\ 2\mu_1^{(1)}\ 0] = [2/3\ 1/3\ 0],$ $\mathbf{k}_1^{(2)} = -\mathbf{k}_1^{(1)}, \mathbf{k}_1^{(3)}, \mathbf{k}_1^{(4)} = -\mathbf{k}_1^{(3)}, \mathbf{k}_1^{(5)}, \mathbf{k}_1^{(6)} = -\mathbf{k}_1^{(5)}, \mathbf{k}_1^{(7)},$ $\mathbf{k}_1^{(8)} = -\mathbf{k}_1^{(7)}, \mathbf{k}_1^{(9)}, \mathbf{k}_1^{(10)} = -\mathbf{k}_1^{(9)}, \mathbf{k}_1^{(11)}, \mathbf{k}_1^{(12)} = -\mathbf{k}_1^{(11)}, \mathbf{k}_1^{(13)},$ $\mathbf{k}_1^{(14)} = -\mathbf{k}_1^{(13)}, \mathbf{k}_1^{(15)}, \mathbf{k}_1^{(16)} = -\mathbf{k}_1^{(15)}, \mathbf{k}_1^{(17)}, \mathbf{k}_1^{(18)} = -\mathbf{k}_1^{(17)}, \mathbf{k}_1^{(19)},$ $\mathbf{k}_1^{(20)} = -\mathbf{k}_1^{(19)}, \mathbf{k}_1^{(21)}, \mathbf{k}_1^{(22)} = -\mathbf{k}_1^{(21)}, \mathbf{k}_1^{(23)}, \mathbf{k}_1^{(24)} = -\mathbf{k}_1^{(23)}$	$\mu_1^{(1)} = 1/6,$ $\mu_1^{(2)} = 1/3$

Примечание. *Базисные векторы обратной решетки, соответствующие прямой ГЦК-решетке, равны $\mathbf{b}_1 = \langle \bar{1}\bar{1}1 \rangle$, $\mathbf{b}_2 = \langle 1\bar{1}\bar{1} \rangle$ и $\mathbf{b}_3 = \langle 11\bar{1} \rangle$ в единицах $2\pi/a_{fcc}$ ($2\pi/a_{B1}$)

единице на позициях, занятых атомами Ti. Это распределения, при которых в подрешетке титана вакантны позиции 1. $1b$, $3d$, $6e$, $8g$; 2. $6e$, $12j_2$; 3. $6f$, $12j_1$. В варианте распределения 1 часть вакансий ■ находится на минимальном расстоянии $(\sqrt{2}/2)a_{B1}$ друг от друга, в результате чего в структуре возникают тетраэдрические и кубические кластеры из четырех и четырнадцати соседних титановых вакансий ■ (рис. 1a). В варианте 2 (рис. 1б) вакантные узлы ■ объединяются в октаэдрические и кубооктаэдрические кластеры соответственно из шести или двенадцати вакансий ■. Хотя кристаллографически такие варианты распределения вакансий возможны, но физически наличие вакансационных кластеров будет снижать устойчивость подобных кристалличес-

ких структур.

Наиболее вероятен вариант распределения 3, в котором соседние вакансы ■ находятся на наибольших расстояниях a_{B1} и $(\sqrt{2})a_{B1}$ друг от друга. Функция распределения атомов Ti в базисной ГЦК-решетке, рассчитанная для этого варианта распределения, имеет вид

$$n_{Ti}(x_1, y_1, z_1) = x + \frac{\eta_{10}}{6} \sum_{j \in \mathbf{k}_{10}} \cos(\mathbf{k}_{10}^{(j)} \cdot \mathbf{r}) - \\ - \frac{\eta_7}{18} \sum_{j \in \mathbf{k}_7} \cos(\mathbf{k}_7^{(j)} \cdot \mathbf{r}) + \frac{\eta_{6(1)}}{18} \sum_{j \in \mathbf{k}_{6(1)}} \cos(\mathbf{k}_{6(1)}^{(j)} \cdot \mathbf{r}) -$$

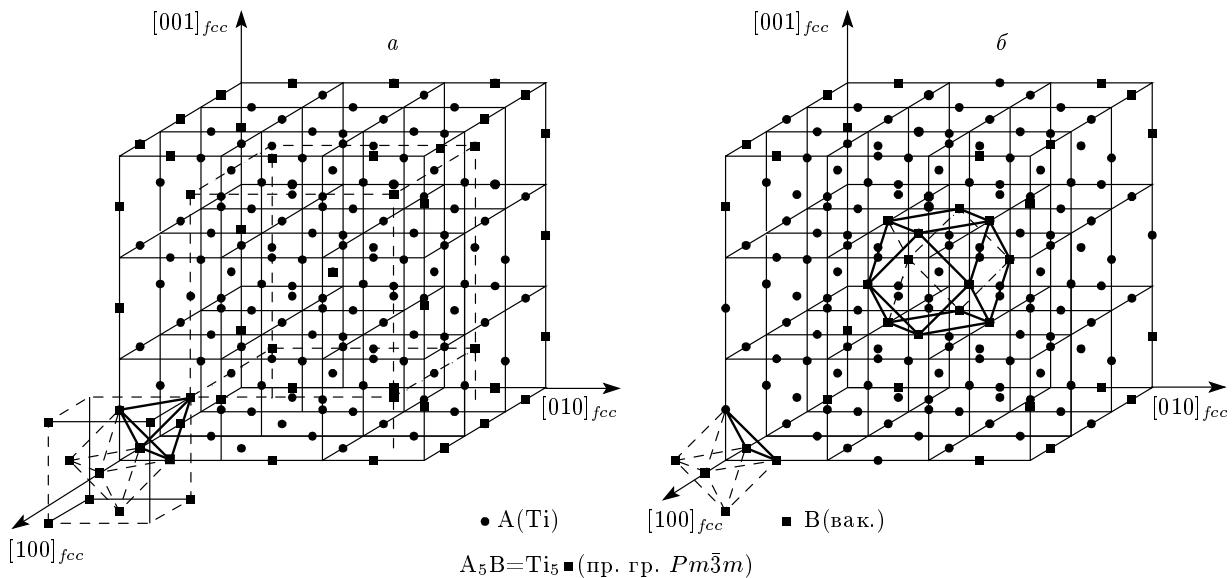


Рис. 1. Возможные кристаллографические варианты распределения вакансий ■ в подрешетке титана кубической (пр. гр. $Pm\bar{3}m$) сверхструктуры $\text{Ti}_5\blacksquare\text{O}_5\square$: а — если в подрешетке Ti вакантны позиции $1b$, $3d$, $6e$, $8g$, то вакантные узлы, расположенные на расстоянии $(\sqrt{2}/2)a_{\text{B}}$ друг от друга, объединяются в тетраэдры, которые, в свою очередь, образуют вакансационные ГЦК-кластеры из 14 вакансий ■; б — если в подрешетке Ti вакантны позиции $6e$, $12j_2$, то возникают октаэдрические и кубооктаэдрические вакансационные кластеры из 6 или 12 соседних вакансий ■

$$\begin{aligned}
 & -\frac{\eta_{6(2)}}{18} \sum_{j \in \mathbf{k}_{6(2)}} \cos(\mathbf{k}_{6(2)}^{(j)} \cdot \mathbf{r}) + \\
 & + \frac{\eta_{4(1)}}{18} \sum_{j \in \mathbf{k}_{4(1)}} \cos(\mathbf{k}_{4(1)}^{(j)} \cdot \mathbf{r}) + \\
 & + \frac{\eta_{4(2)}}{18} \sum_{j \in \mathbf{k}_{4(2)}} \cos(\mathbf{k}_{4(2)}^{(j)} \cdot \mathbf{r}) - \\
 & - \frac{\eta_1}{18} \sum_{j \in \mathbf{k}_1} \cos(\mathbf{k}_1^{(j)} \cdot \mathbf{r}). \quad (4)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & -\frac{\eta_{6(2)}}{18} \sum_{j \in \mathbf{k}_{6(2)}} \cos(\mathbf{k}_{6(2)}^{(j)} \cdot \mathbf{r}) + \\
 & + \frac{\eta_{4(1)}}{18} \sum_{j \in \mathbf{k}_{4(1)}} \cos(\mathbf{k}_{4(1)}^{(j)} \cdot \mathbf{r}) + \\
 & + \frac{\eta_{4(2)}}{18} \sum_{j \in \mathbf{k}_{4(2)}} \cos(\mathbf{k}_{4(2)}^{(j)} \cdot \mathbf{r}) + \\
 & + \frac{\eta_1}{18} \sum_{j \in \mathbf{k}_1} \cos(\mathbf{k}_1^{(j)} \cdot \mathbf{r}). \quad (5)
 \end{aligned}$$

Согласно аналогичному расчету, в подрешетке кислорода кубической (пр. гр. $Pm\bar{3}m$) сверхструктуры Ti_5O_5 возможны следующие три распределения с вакансиями □ в позициях: 1. $1a$, $3c$, $6f$, $8g$; 2. $6e$, $12i_1$; 3. $6f$, $12i_2$. Более равномерное размещение кислородных вакансий □ достигается, когда вакантны узлы $6e$ и $12i_1$. Функция распределения атомов кислорода на узлах базисной кислородной ГЦК-подрешетки с этими вакантными узлами имеет вид

$$\begin{aligned}
 n_{\text{O}}(x_1, y_1, z_1) = z - \frac{\eta_{10}}{6} \sum_{j \in \mathbf{k}_{10}} \cos(\mathbf{k}_{10}^{(j)} \cdot \mathbf{r}) - \\
 - \frac{\eta_7}{18} \sum_{j \in \mathbf{k}_7} \cos(\mathbf{k}_7^{(j)} \cdot \mathbf{r}) - \frac{\eta_{6(1)}}{18} \sum_{j \in \mathbf{k}_{6(1)}} \cos(\mathbf{k}_{6(1)}^{(j)} \cdot \mathbf{r}) -
 \end{aligned}$$

Для всех звезд $\{\mathbf{k}_s\}$ явный вид величин $\sum_{j \in s} \cos(\mathbf{k}_s^{(j)} \cdot \mathbf{r})$ в формулах (4) и (5) дан в Приложении.

Формальное сочетание трех возможных вариантов распределения атомов Ti и вакансий ■ с тремя возможными вариантами распределения атомов кислорода и кислородных вакансий □ дает девять вариантов взаимного размещения Ti, O, ■ и □ в элементарной кубической ячейке (пр. гр. $Pm\bar{3}m$) сверхструктуры Ti_5O_5 ($\text{Ti}_{90}\blacksquare_{18}\text{O}_{90}\square_{18}$) (табл. 3). Наиболее равномерное взаимное размещение вакансий ■ и □ достигается в 9-м варианте, когда в подрешетке титана вакантны позиции $6f$ и $12j_1$, а в подрешетке кислорода вакантны позиции $6e$ и $12i_1$.

Кубическая (пр. гр. $Pm\bar{3}m$) сверхструктура $\text{Ti}_5\blacksquare\text{O}_5\square$ ($\text{Ti}_{90}\blacksquare_{18}\text{O}_{90}\square_{18}$), построенная с учетом

Таблица 3. Возможное размещение вакантных позиций титановой и кислородной подрешеток в кубической (пр. гр. $Pm\bar{3}m$) сверхструктуре Ti_5O_5 ($Ti_5\square O_5\square$)

№	Подрешетка титана Ti		Подрешетка кислорода O	
	вакантные позиции \blacksquare подрешетки Ti	минимальное расстояние между титановыми вакансиями	вакантные позиции \square подрешетки O	минимальное расстояние между кислородными вакансиями
1	$1b, 3d, 6e, 8g$	$(\sqrt{2}/2)a_{B1}$	$1a, 3c, 6f, 8g$	$(\sqrt{2}/2)a_{B1}$
2	$1b, 3d, 6e, 8g$	$(\sqrt{2}/2)a_{B1}$	$6f, 12i_2$	$(\sqrt{2}/2)a_{B1}$
3	$1b, 3d, 6e, 8g$	$(\sqrt{2}/2)a_{B1}$	$6e, 12i_1$	a_{B1}
4	$6e, 12j_2$	$(\sqrt{2}/2)a_{B1}$	$1a, 3c, 6f, 8g$	$(\sqrt{2}/2)a_{B1}$
5	$6e, 12j_2$	$(\sqrt{2}/2)a_{B1}$	$6f, 12i_2$	$(\sqrt{2}/2)a_{B1}$
6	$6e, 12j_2$	$(\sqrt{2}/2)a_{B1}$	$6e, 12i_1$	a_{B1}
7	$6f, 12j_1$	a_{B1}	$1a, 3c, 6f, 8g$	$(\sqrt{2}/2)a_{B1}$
8	$6f, 12j_1$	a_{B1}	$6f, 12i_2$	$(\sqrt{2}/2)a_{B1}$
9*	$6f, 12j_1$	a_{B1}	$6e, 12i_1$	a_{B1}

Примечание. *Наиболее вероятный вариант размещения вакантных позиций в подрешетках титана и кислорода кубической (пр. гр. $Pm\bar{3}m$) сверхструктуры Ti_5O_5 .

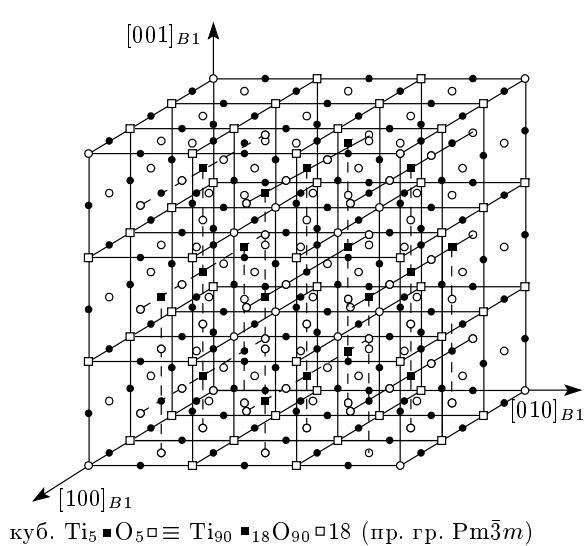


Рис. 2. Положение кубической (пр. гр. $Pm\bar{3}m$) элементарной ячейки сверхструктуры $Ti_5\square O_5\square$ ($Ti_{90}\square_{18}O_{90}\square_{18}$) в базисной решетке со структурой $B1$ ($NaCl$). Вакантные узлы подрешетки титана находятся в позициях $6f$ и $12j_1$, вакантные узлы подрешетки кислорода — в позициях $6e$ и $12i_1$: • — атом титана Ti, ○ — атом кислорода O, ■ — вакансиya в подрешетке титана, □ — вакансиya в подрешетке кислорода

найденных функций распределения атомов титана (4) и кислорода (5), показана на рис. 2. Она является комбинацией наиболее вероятных распределений атомов титана и кислорода по своим подрешеткам и содержит вакантные узлы в позициях $6f$ и $12j_1$ подрешетки титана и в позициях $6e$ и $12i_1$ подрешетки кислорода. Положение атомов и вакансий в кубической сверхструктуре $Ti_5\square O_5\square$ ($Ti_{90}\square_{18}O_{90}\square_{18}$), а также значения функций (4) и (5) на различных кристаллографических позициях этой сверхструктуры приведены в табл. 4. В соответствии с рис. 2 переход от базисной системы координат структуры $B1$ к координатам кубической (пр. гр. $Pm\bar{3}m$) сверхструктуры Ti_5O_5 описывается соотношениями $x_{s-cub} = x_{B1}/3$, $y_{s-cub} = y_{B1}/3$ и $z_{s-cub} = z_{B1}/3$.

Ближайшее окружение вакантных узлов ■, находящихся в кристаллографических позициях f и j_1 кубической сверхструктуры Ti_5O_5 , показано на рис. 3. Для сравнения на этом же рисунке показано ближайшее окружение титановых вакансий ■ в моноклинной сверхструктуре Ti_5O_5 .

В работе [11] подробно описана моноклинная (пр. гр. $C2/m$) фаза $Ti_5\square O_5\square$ (рис. 4). В соответствии с рис. 4 переход от системы координат структуры $B1$ к моноклинным координатам этой фазы описывается соотношениями $x_{mon} = x_{B1} - z_{B1}/3$, $y_{mon} = y_{B1}$ и $z_{mon} = z_{B1}/3$. В моноклинной фазе $Ti_5\square O_5\square$ все ти-

Таблица 4. Идеальная кубическая (пр. гр. № 221 — $Pm\bar{3}m$ ($P4/m\bar{3}2/m$) (O_h^1)) упорядоченная фаза $Ti_5\blacksquare O_5\square$ монооксида титана Ti_xO_z : $\mathbf{a}_{s-cub} = \langle 3\ 0\ 0 \rangle_{B1}$, $\mathbf{b}_{s-cub} = \langle 0\ 3\ 0 \rangle_{B1}$, $\mathbf{c}_{s-cub} = \langle 0\ 0\ 3 \rangle_{B1}$

Атом	Позиция и кратность	Атомные координаты в базисной неупорядоченной структуре $B1$			Атомные координаты в идеальной упорядоченной структуре			Значения функций распределения
		$x_I = x/a_{B1}$	$y_I = y/a_{B1}$	$z_I = z/a_{B1}$	x/a_{s-cub}	y/a_{s-cub}	z/c_{s-cub}	
Ti 1	1 b	3/2	3/2	3/2	1/2	1/2	1/2	n_{Ti1}
Ti 2	3 d	3/2	0	0	1/2	0	0	n_{Ti2}
Ti 3	6 e	1/2	0	0	1/6	0	0	n_{Ti3}
Ti 4 (вак. \blacksquare)	6 f	1/2	3/2	3/2	1/6	1/2	1/2	n_{Ti4}
Ti 5	8 g	1/2	1/2	1/2	1/6	1/6	1/6	n_{Ti5}
Ti 6	12 h	1	3/2	0	1/3	1/2	0	n_{Ti6}
Ti 7 (вак. \blacksquare)	12 j_1	3/2	1/2	1/2	1/2	1/6	1/6	n_{Ti7}
Ti 8	12 j_2	3/2	1	1	1/2	1/3	1/3	n_{Ti8}
Ti 9	24 k	0	1/2	1	0	1/6	1/3	n_{Ti9}
Ti 10	24 m	1	1	1/2	1/3	1/3	1/6	n_{Ti10}
O 1	1 a	0	0	0	0	0	0	n_{O1}
O 2	3 c	0	3/2	3/2	0	1/2	1/2	n_{O2}
O 3 (вак. \square)	6 e	1	0	0	1/3	0	0	n_{O3}
O 4	6 f	1	3/2	3/2	1/3	1/2	1/2	n_{O4}
O 5	8 g	1	1	1	1/3	1/3	1/3	n_{O5}
O 6	12 h	1/2	3/2	0	1/6	1/2	0	n_{O6}
O 7 (вак. \square)	12 i_1	0	1	1	0	1/3	1/3	n_{O7}
O 8	12 i_2	0	1/2	1/2	0	1/6	1/6	n_{O8}
O 9	24 l	3/2	1	1/2	1/2	1/3	1/6	n_{O9}
O 10	24 m	1/2	1/2	1	1/6	1/6	1/3	n_{O10}

Примечание. Конкретные значения функций распределения $n_{Ti}(x_I, y_I, z_I)$ и $n_O(x_I, y_I, z_I)$ даны ниже:

$$\begin{aligned}
 n_{Ti1} &= x - \eta_{10}/2 - \eta_7/3 - \eta_{6(1)}/6 - \eta_{6(2)}/6 + \eta_{4(1)}/3 + \eta_{4(2)}/3 + 2\eta_1/3, \\
 n_{Ti2} &= x + \eta_{10}/6 + \eta_7/9 + \eta_{6(1)}/18 - \eta_{6(2)}/6 - \eta_{4(1)}/9 + \eta_{4(2)}/3 - 2\eta_1/9, \\
 n_{Ti3} &= x + \eta_{10}/6 - \eta_7/18 + 5\eta_{6(1)}/36 - \eta_{6(2)}/12 + 2\eta_{4(1)}/9 - 2\eta_1/9, \\
 n_{Ti4} &= x - \eta_{10}/2 - \eta_7/6 - \eta_{6(1)}/12 - \eta_{6(2)}/12, n_{Ti5} = x - \eta_{10}/2 + \eta_7/6 + \eta_{6(1)}/12 + \eta_{6(2)}/12 + \eta_{4(1)}/12 + \eta_{4(2)}/12 + \eta_1/6, \\
 n_{Ti6} &= x + \eta_{10}/6 + \eta_7/9 - \eta_{6(1)}/36 - \eta_{6(2)}/12 - \eta_{4(1)}/9 + \eta_1/9, \\
 n_{Ti7} &= x - \eta_{10}/2 - \eta_{4(1)}/12 - \eta_{4(2)}/12 - \eta_1/6, n_{Ti8} = x + \eta_{10}/6 + \eta_7/9 - \eta_{6(1)}/9 + 5\eta_{4(1)}/36 - \eta_{4(2)}/12 - \eta_1/18, \\
 n_{Ti9} &= x + \eta_{10}/6 - \eta_7/18 + \eta_{6(1)}/18 - \eta_{4(1)}/36 - \eta_{4(2)}/12 + \eta_1/9, \\
 n_{Ti10} &= x + \eta_{10}/6 - \eta_7/18 - \eta_{6(1)}/36 + \eta_{6(2)}/12 - \eta_{4(1)}/36 + \eta_{4(2)}/12 - \eta_1/18, \\
 n_{O1} &= z - \eta_{10}/2 - \eta_7/3 - \eta_{6(1)}/6 - \eta_{6(2)}/6 + \eta_{4(1)}/3 + \eta_{4(2)}/3 + 2\eta_1/3, \\
 n_{O2} &= z + \eta_{10}/6 + \eta_7/9 + \eta_{6(1)}/18 - \eta_{6(2)}/6 - \eta_{4(1)}/9 + \eta_{4(2)}/3 - 2\eta_1/9, \\
 n_{O3} &= z - \eta_{10}/2 - \eta_7/6 - \eta_{6(1)}/12 - \eta_{6(2)}/12, n_{O4} = z + \eta_{10}/6 - \eta_7/18 + 5\eta_{6(1)}/36 - \eta_{6(2)}/12 + \eta_{4(1)}/9 - \eta_1/9, \\
 n_{O5} &= z - \eta_{10}/2 + \eta_7/6 + \eta_{6(1)}/12 + \eta_{6(2)}/12 + \eta_{4(1)}/12 + \eta_{4(2)}/12 + \eta_1/6, \\
 n_{O6} &= z + \eta_{10}/6 + \eta_7/9 - \eta_{6(1)}/36 - \eta_{6(2)}/12 - \eta_{4(1)}/9 + \eta_1/9, \\
 n_{O7} &= z - \eta_{10}/2 - \eta_{4(1)}/12 - \eta_{4(2)}/12 - \eta_1/6, n_{O8} = z + \eta_{10}/6 + \eta_7/9 - \eta_{6(1)}/9 + 5\eta_{4(1)}/36 - \eta_{4(2)}/12 - \eta_1/18, \\
 n_{O9} &= z + \eta_{10}/6 - \eta_7/18 + \eta_{6(1)}/18 - \eta_{4(1)}/36 - \eta_{4(2)}/12 + \eta_1/9, \\
 n_{O10} &= z + \eta_{10}/6 - \eta_7/18 - \eta_{6(1)}/36 + \eta_{6(2)}/12 - \eta_{4(1)}/36 + \eta_{4(2)}/12 - \eta_1/18.
 \end{aligned}$$

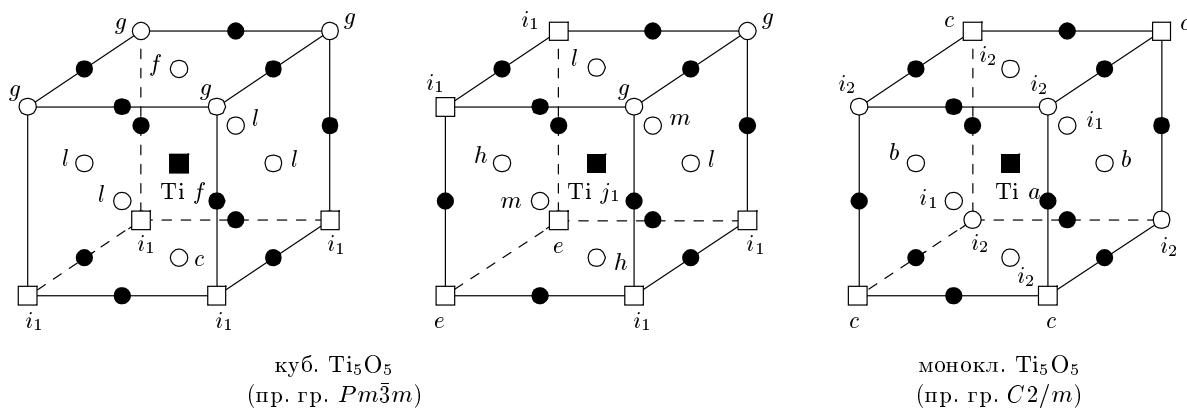


Рис. 3. Ближайшее окружение титановых вакансий в идеальных кубической (пр. гр. $Pm\bar{3}m$) и моноклинной (пр. гр. $C2/m$) сверхструктурах типа Ti_5O_5 . В обеих сверхструктурах все вакантные узлы подрешетки титана в первой и второй координационных сферах окружены соответственно атомами только кислорода и титана. В кубической сверхструктуре одна треть всех титановых вакансий ■ находится в кристаллографических позициях f и в третьей координационной сфере содержит четыре кислородные вакансии в позициях i_1 , две трети всех титановых вакансий ■ находятся в позициях j_1 и в третьей координационной сфере содержат две кислородные вакансии □ в позициях e и четыре кислородные вакансии □ в позициях i_2 . В моноклинной сверхструктуре Ti_5O_5 все титановые вакансии ■ в третьей координационной сфере содержат четыре кислородные вакансии в позициях c

тановые вакансии ■ в первой и второй координационных сферах имеют такое же окружение, как титановые вакансии ■ кубической (пр. гр. $Pm\bar{3}m$) сверхструктуры Ti_5O_5 (см. рис. 3). В третьей координационной сфере окружение вакантных узлов подрешетки титана в моноклинной и кубической сверхструктурах различно.

3. ДИФРАКЦИЯ В КУБИЧЕСКОЙ СВЕРХСТРУКТУРЕ Ti_5O_5

На рис. 5 показаны рассчитанные рентгенограммы идеальных упорядоченных моноклинной (пр. гр. $C2/m$) и кубической (пр. гр. $Pm\bar{3}m$) фаз Ti_5O_5 ($Ti_5■O_5□$). Для расчета период базисной решетки со структурой $B1$ неупорядоченного монооксида TiO ($Ti_{0.833}O_{0.833}$) взят равным $a_{B1} = 0.4182$ нм; в соответствии с этим элементарная ячейка моноклинной сверхструктуры имеет параметры $a_m = \sqrt{2}a_{B1} = 0.59142$ нм, $b_m = a_{B1} = 0.41820$ нм, $c_m = \sqrt{5}a_{B1} = 0.93512$ нм, $\beta = 108.43^\circ$, период решетки кубической сверхструктуры равен $a_{cub} = 3a_{B1} = 1.2546$ нм. Кубическая фаза имеет заметно больше сверхструктурных отражений, чем моноклинная фаза, при этом все отражения моноклинной фазы совпадают с частью отражений кубической фазы. Рентгенограммы наиболее различаются в области малых углов $2\theta < 15^\circ$.

Для экспериментального уточнения структуры

упорядоченного монооксида титана использовался закаленный неупорядоченный образец $TiO_{1.087}$ с плотностью $4.968 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$ и периодом решетки 0.4174 нм [11]. Содержание Ti и O было определено по привесу после окисления до высшего оксида TiO_2 . С учетом дефектности металлической подрешетки образец имеет состав $Ti_{0.833}O_{0.906}$. Для создания упорядоченного состояния неупорядоченный образец отжигался в вакуумированной кварцевой ампуле в течение 3 ч при температуре 1330 К и затем медленно охлаждался от 1330 К до 300 К со скоростью 10 К в час.

Кристаллическая структура и фазовый состав отожженного монооксида титана $TiO_{1.087}$ определялись методом рентгеновской дифракции на дифрактометрах Philips X'Pert и Stadi P (STOE) методом Брегга–Брентано в интервале углов 2θ от 12° до 140° с шаговым сканированием $\Delta(2\theta) = 0.02^\circ$ и временем экспозиции 400 с в точке в $K\alpha_{1,2}$ -излучении Си. Рентгенограммы анализировали с помощью программного пакета X'Pert Plus [35].

Рентгеновское исследование отожженного монооксида $TiO_{1.087}$ обнаружило наряду с отражениями базисной кубической фазы со структурой $B1$ набор дополнительных отражений, интенсивность которых составляет менее 5 % от интенсивности структурных отражений (рис. 6). Появление отражений с малой интенсивностью свидетельствует о формировании сверхструктуры в отожженном нестехиомет-

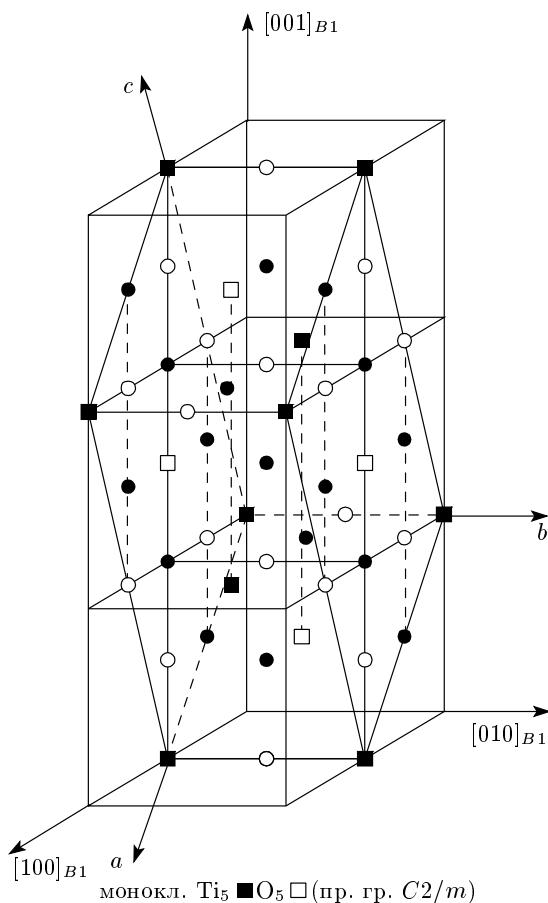


Рис. 4. Положение моноклинной (пр. гр. $C2/m$) элементарной ячейки сверхструктуры $Ti_5\square O_5\square$ ($Ti_{10}\square_2 O_{10}\square_2$) в базисной решетке со структурой $B1$ ($NaCl$). Вакантные узлы подрешетки титана находятся в позициях $2a$, вакантные узлы подрешетки кислорода — в позициях $2c$: ● — атом титана, ○ — атом кислорода, ■ — вакансия в подрешетке титана, □ — вакансия в подрешетке кислорода

рическом монооксиде титана.

Анализ рентгенограммы отожженного монооксида $TiO_{1.087}$ показал, что на ней присутствуют дифракционные отражения кубической упорядоченной фазы Ti_5O_5 , а также три отражения в области $2\theta = 19.0\text{--}19.1^\circ, 25.2\text{--}25.5^\circ, 26.3\text{--}26.5^\circ$, которые идентифицировать не удалось. Количественная минимизация рентгенограммы показала, что отожженный монооксид $TiO_{1.087}$ ($Ti_{0.833}O_{0.906}$) содержит около 52 вес. % кубической (пр. гр. $Pm\bar{3}m$) упорядоченной фазы Ti_5O_5 с периодом решетки $a_{cub} = 1.25123$ нм и около 48 вес. % неупорядоченного монооксида титана со структурой $B1$ и периодом решетки $a_{B1} = 0.41494$ нм. Достигнутый фактор сходимости R_I (R_{Bragg}) = 0.11 достаточно велик, что

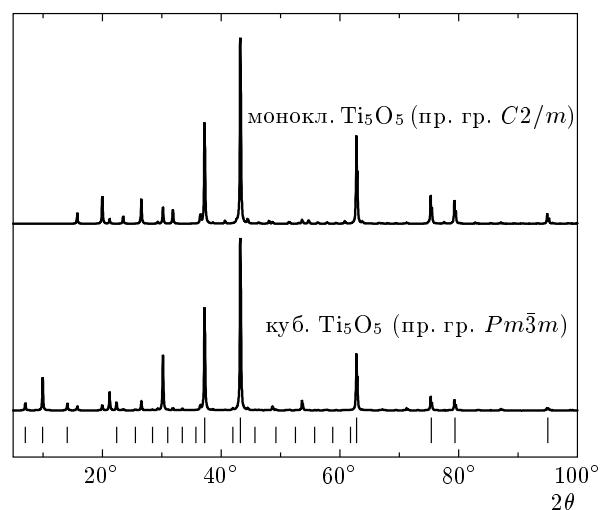


Рис. 5. Рассчитанные рентгенограммы ($K\alpha_{1,2}$ -излучение Cu) идеальных моноклинной (пр. гр. $C2/m$) и кубической (пр. гр. $Pm\bar{3}m$) упорядоченных фаз Ti_5O_5 с периодом базисной решетки $ab_1 = 0.4182$ нм. Положение структурных отражений базисной решетки со структурой $B1$ отмечено длинными штрихами, сверхструктурные отражения кубической (пр. гр. $Pm\bar{3}m$) фазы Ti_5O_5 , не совпадающие со сверхструктурными отражениями моноклинной фазы, отмечены короткими штрихами

указывает на малую точность минимизации.

Кроме того, структура упорядоченного монооксида титана $TiO_{1.087}$ исследовалась методом электронной дифракции на электронном микроскопе Philips CM-200 с шириной пучка 70 нм и длиной волны $\lambda = 0.00251$ нм, что соответствует энергии облучающих электронов $E = hc/\lambda \approx 500$ кэВ. Подготовка образцов и эксперимент описаны в работе [36].

На дифракционной картине упорядоченного монооксида титана $TiO_{1.087}$ (рис. 7a) наряду с 26 структурными отражениями обнаружены 99 дополнительных отражений. Подробный анализ результатов электронной дифракции, выполненный в работах [37, 38], показал, что только 59 из 99 дополнительных отражений можно сопоставить с моноклинной (пр. гр. $C2/m$) упорядоченной фазой. Еще 26 дополнительных отражений авторы [37, 38] определили как двойниковые отражения моноклинной фазы, а остальные 14 отражений идентифицировать не смогли и предположили, что они принадлежат другой (не моноклинной) упорядоченной фазе. В данной работе экспериментальные результаты по электронной дифракции, полученные на отожженном упорядоченном монооксиде $TiO_{1.087}$ ($Ti_{0.833}O_{0.906}$),

Число отсчетов

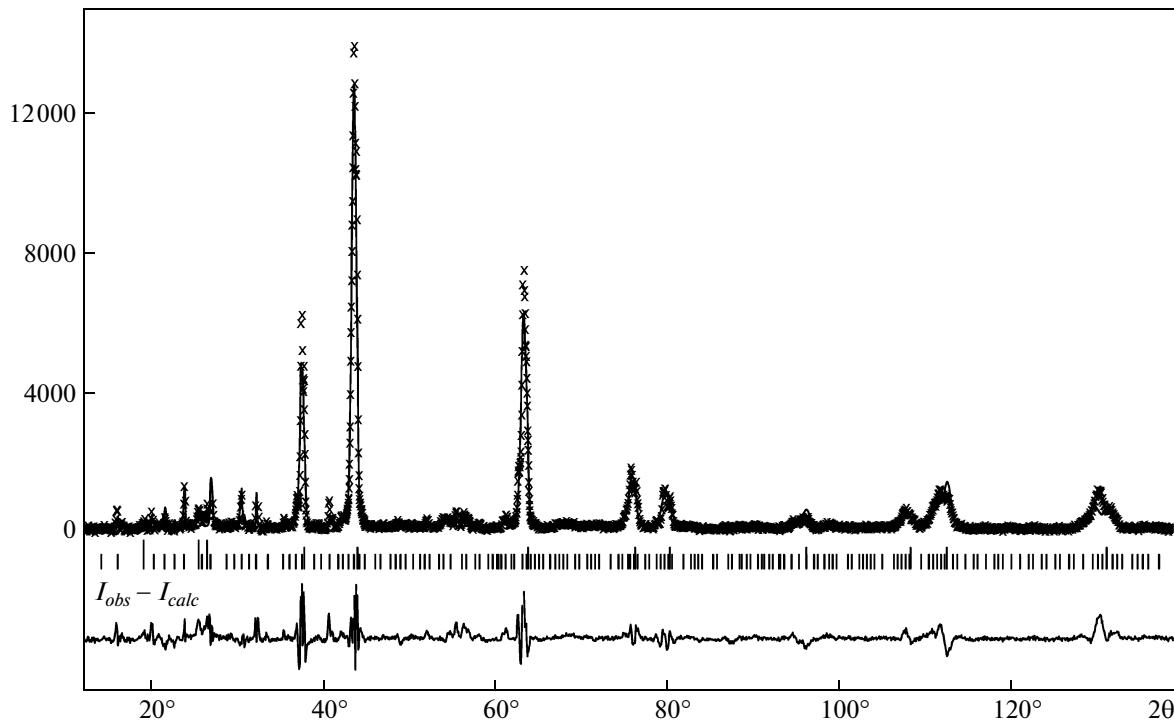


Рис. 6. Рентгенограмма ($K\alpha_{1,2}$ -излучение Си) отожженного монооксида титана $TiO_{1.087}$. Положение структурных отражений неупорядоченного монооксида титана и сверхструктурных отражений кубической (пр. гр. $Pm\bar{3}m$) фазы Ti_5O_5 отмечено соответственно длинными и короткими штрихами. Самыми длинными штрихами отмечены три отражения в области углов $2\theta = 19.0^\circ - 19.1^\circ$, $25.3^\circ - 25.6^\circ$, $26.3^\circ - 26.5^\circ$, которые идентифицировать не удалось

сопоставлены с предложенной кубической моделью сверхструктуры Ti_5O_5 ($Ti_5\blacksquare O_5\square \equiv Ti_{90}\blacksquare_{18}O_{90}\square_{18}$) нестехиометрического монооксида титана Ti_xO_z с двойной дефектностью.

Расчет положения сверхструктурных отражений кубической (пр. гр. $Pm\bar{3}m$) сверхструктуры $Ti_{90}\blacksquare_{18}O_{90}\square_{18}$ в сечении $(112)_{B1}^*$ обратной решетки базисной неупорядоченной фазы показал, что на картине электронной дифракции все 99 наблюдаемых дополнительных отражений (рис. 7б) однозначно принадлежат именно кубической упорядоченной фазе [31]. Все отражения, которые в [36–38] определяли как отражения моноклинной (пр. гр. $A2/m$) фазы Ti_5O_5 или двойниковые отражения, на самом деле принадлежат кубической (пр. гр. $Pm\bar{3}m$) фазе Ti_5O_5 . В обратной решетке соотношения между индексами отражений кубической и моноклинной сверхструктур Ti_5O_5 и индексами отражений базисной структуры $B1$ имеют вид $h_{cub}^* = 2h_{mon}^* + l_{mon}^* = 3h_{B1}^*$, $k_{cub}^* = 3k_{mon}^* = 3k_{B1}^*$ и $l_{cub}^* = -h_{mon}^* + l_{mon}^* = 3l_{B1}^*$.

Ранее авторы работ [6, 7, 39] изучали отожжен-

ный монооксид титана $TiO_{0.9}$ – $TiO_{1.1}$ методом дифракции электронов и предложили моноклинную (пр. гр. $C2/m$ ($A2/m$)) модель структуры упорядоченной фазы Ti_5O_5 . Позднее эта же моноклинная модель сверхструктуры Ti_5O_5 была использована в работе [40] для объяснения экспериментальных результатов по электронной дифракции в упорядоченном монооксиде титана. В работах [7, 39] приведены картины электронной дифракции отожженного монооксида TiO в сечениях $(100)_{B1}^*$, $(010)_{B1}^*$ и $(001)_{B1}^*$ обратной решетки базисной неупорядоченной фазы. Эти сечения соответственно эквивалентны сечениям $(201)_{A2/m}^*$, $(010)_{A2/m}^*$ и $(-101)_{A2/m}^*$ обратной решетки упорядоченной моноклинной фазы. Обратим внимание, что в данной работе положение элементарной ячейки моноклинной сверхструктуры Ti_5O_5 в базисной решетке со структурой $B1$ взято в соответствии с работами [3–5, 10, 11], поэтому направления векторов трансляции отличаются от направлений, использованных авторами [7, 39]. Выполненный нами анализ экспериментальных данных [7, 39] по электронной дифракции подтвердил, что наблю-

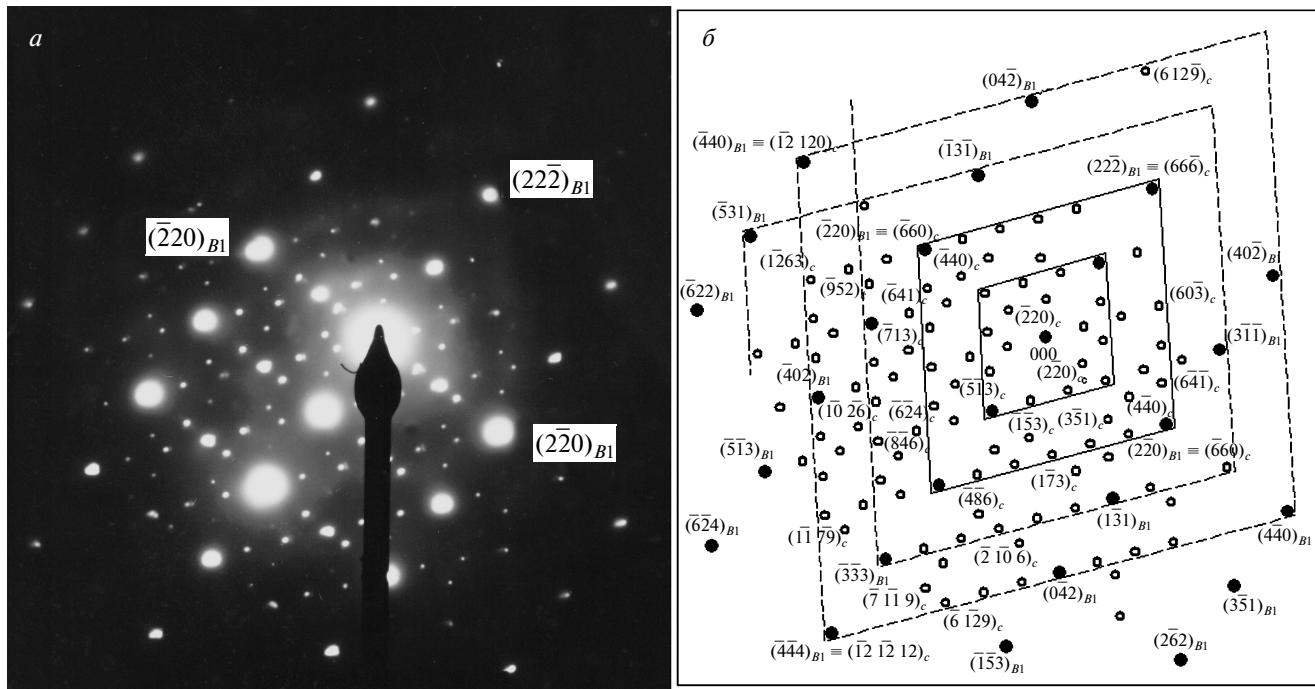


Рис. 7. Дифракция электронов в упорядоченном монооксиде титана $\text{TiO}_{1.087}$ ($\text{Ti}_{0.833}\text{O}_{0.906}$) в сечении $(112)_B^*$ обратной решетки базисной кубической фазы: *а* — экспериментальная дифракционная картина; *б* — схема дифракционной картины в модели кубической (пр. гр. $Pm\bar{3}m$) сверхструктуры Ti_5O_5 : • — структурные отражения неупорядоченного монооксида титана с базисной структурой $B1$, о — сверхструктурные отражения кубической (пр. гр. $Pm\bar{3}m$) упорядоченной фазы Ti_5O_5 ($\text{Ti}_{90}\blacksquare_{18}\text{O}_{90}\square_{18}$). Диффузные полосы, параллельные направлениям $[02\bar{1}]$ и $[20\bar{1}]$ и обусловленные близким порядком смещения, показаны на схеме сплошной линией (слабо видимые полосы показаны штриховыми линиями). Ось зоны матрицы $[112]_B^*$. Для ориентации на схеме указаны индексы структурных и некоторых сверхструктурных отражений, отмеченные соответственно индексами $B1$ и c

даемые дифракционные картины действительно соответствуют моноклинной (пр. гр. $C2/m$ ($A2/m$)) сверхструктуре Ti_5O_5 и не содержат каких-либо неидентифицируемых отражений (рис. 8). Для сравнения на рис. 9 показана модельная схема электронной дифракции в сечении $(001)_B^* \equiv (001)_{Pm\bar{3}m}^*$ обратной решетки упорядоченной кубической фазы $\text{Ti}_5\text{O}_5 \equiv \text{Ti}_{90}\blacksquare_{18}\text{O}_{90}\square_{18}$). Хорошо видно, что дифракционные картины моноклинной и кубической сверхструктур типа Ti_5O_5 весьма различны.

Таким образом, экспериментально в отожженном монооксиде титана в области составов $\text{TiO}_{0.9}$ – $\text{TiO}_{1.1}$ наблюдается сверхструктура Ti_5O_5 с моноклинной и кубической симметрией. С чем может быть связана разная симметрия сверхструктуры Ti_5O_5 , найденная в работах [6, 7, 39], с одной стороны, и в данном исследовании, с другой стороны?

Основной причиной различий могут быть разные условия термообработки синтезированного образца.

В работах [6, 7, 39] неупорядоченный монооксид титана отжигался при температуре 1220 К в течение 50 ч, а в работе [37] и данном исследовании изучали образцы монооксида титана, отожженные при более высокой температуре, $T = 1330$ К. В результате авторы работ [6, 7, 39] получили низкотемпературную моноклинную упорядоченную фазу Ti_5O_5 , устойчивую при температуре ниже 1200 К, а в работе [37] и в данной работе получена более высокотемпературная кубическая упорядоченная фаза такого же типа.

4. СООТНОШЕНИЕ МЕЖДУ МОНОКЛИННОЙ И КУБИЧЕСКОЙ СВЕРХСТРУКТУРАМИ Ti_5O_5

Проведенный анализ показал, что в неупорядоченном нестехиометрическом монооксиде титана $\text{TiO}_{1.0}$ ($\text{Ti}_{0.83}\text{O}_{0.83}$) с одинаковым количеством вакансий в подрешетках титана и кислорода наряду с известной моноклинной (пр. гр. $C2/m$) упорядочен-

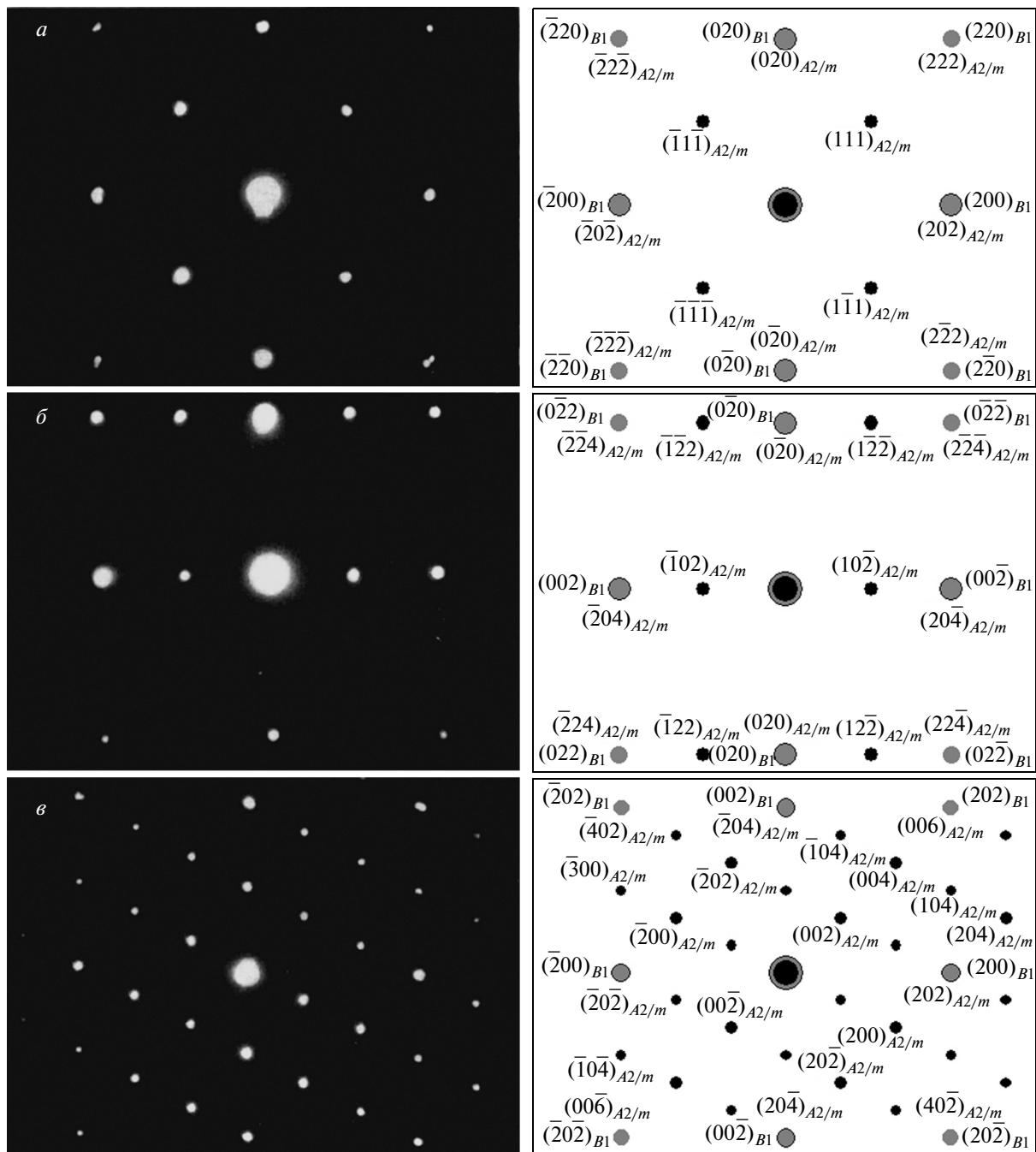


Рис. 8. Дифракция электронов в сечениях $(001)_{B1}^* \equiv (-101)_{A2/m}^* - a$, $(100)_{B1}^* \equiv (201)_{A2/m}^* - \beta$ и $(010)_{B1}^* \equiv (010)_{A2/m}^*$ — в упорядоченного монооксида титана TiO по данным работ [7, 39] и схемы дифракционных картин, рассчитанные в настоящей работе в модели моноклинной (пр. гр. $C2/m$ ($A2/m$)) сверхструктуры Ti_5O_5 . Экспериментальные дифракционные картины [7, 39] соответствуют моноклинной (пр. гр. $C2/m$ ($A2/m$)) сверхструктуре Ti_5O_5 и не содержат каких-либо неидентифицируемых отражений. В настоящей работе положение элементарной ячейки моноклинной сверхструктуры Ti_5O_5 в базисной решетке со структурой $B1$ взято в соответствии с данными работ [3–5, 11] (см. рис. 4), поэтому направления векторов трансляции отличаются от направлений, использованных авторами [7, 39].

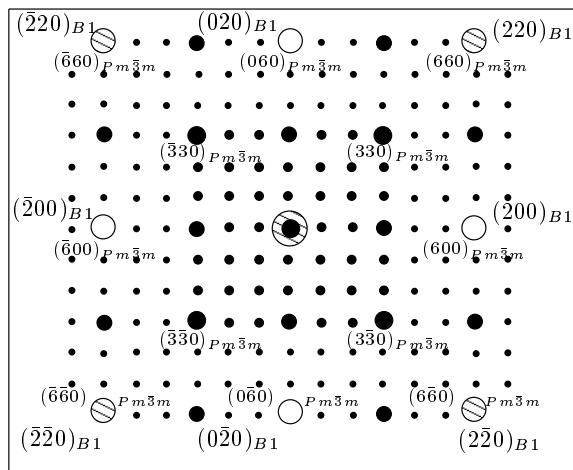


Рис. 9. Схема дифракционной картины в сечении $(001)_{B1}^* \equiv (001)_{P\bar{m}\bar{3}m}^*$ кубической (пр. гр. $P\bar{m}\bar{3}m$) сверхструктуры Ti_5O_5

ной фазой $Ti_5\square O_5\square$ может образовываться кубическая (пр. гр. $P\bar{m}\bar{3}m$) упорядоченная фаза такого же состава. Возникает вопрос, являются ли эти упорядоченные фазы альтернативными или же между ними возможен переход порядок–порядок? Если такой переход возможен, то в какой последовательности образуются эти фазы?

Превращения беспорядок–порядок или порядок–порядок, происходящие при понижении температуры, являются переходами из состояния с большей свободной энергией в состояние с меньшей энергией. Состояние вещества при упорядочении можно характеризовать термодинамическим потенциалом Ландау, который в этом случае является функционалом вероятностей обнаружения атомов в узлах решетки, координат узлов и температуры. В свою очередь, вероятности — это функции параметров дальнего порядка. Потенциал Ландау имеет несколько минимумов, соответствующих высокосимметричной неупорядоченной и низкосимметричным упорядоченным фазам. При снижении температуры переход от неупорядоченной фазы к какой-либо упорядоченной фазе или от одной упорядоченной фазы к другой происходит с понижением симметрии. Действительно, часть преобразований симметрии высокосимметричной фазы, совмещающих друг с другом заполненные и незаполненные узлы нестехиометрического соединения, не входит в группу элементов симметрии упорядоченного низкосимметричного кристалла, так как эти узлы становятся кристаллографически неэквивалентными. Количественное определение снижения симметрии при образовании той или

иной сверхструктуры позволяет найти, в какой физически допустимой последовательности эти сверхструктуры могут возникать при понижении температуры.

Неупорядоченная кубическая (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) фаза монооксида титана TiO_y (Ti_xO_z) имеет точечную группу $m\bar{3}m$, которая включает все 48 элементов симметрии $h_1 - h_{48}$ группы полной симметрии куба. Точечные группы симметрии моноклинной (пр. гр. $C2/m$) и кубической (пр. гр. $P\bar{m}\bar{3}m$) сверхструктур Ti_5O_5 включают четыре (h_1, h_4, h_{25}, h_{28}) и двадцать четыре ($h_1 - h_{12}, h_{25} - h_{36}$) элемента симметрии [3, 5, 33] и являются подгруппами точечной группы базисной неупорядоченной кубической (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) фазы TiO_y (Ti_xO_z). Поэтому переход от неупорядоченного монооксида к любой из этих сверхструктур является превращением беспорядок–порядок. Согласно работам [10, 11], образование моноклинной (пр. гр. $C2/m$) сверхструктуры Ti_5O_5 происходит по каналу перехода, включающему лучи лифшицевской звезды $\{\mathbf{k}_{10}\}$ и двух нелифшицевских звезд $\{\mathbf{k}_4\}$ и $\{\mathbf{k}_1\}$, которым соответствуют три параметра дальнего порядка. Образование кубической (пр. гр. $P\bar{m}\bar{3}m$) сверхструктуры Ti_5O_5 происходит по каналу перехода, включающему лучи лифшицевской звезды $\{\mathbf{k}_{10}\}$ и шести нелифшицевских звезд $\{\mathbf{k}_7\}$, $\{\mathbf{k}_{6(1)}\}$, $\{\mathbf{k}_{6(2)}\}$, $\{\mathbf{k}_{4(1)}\}$, $\{\mathbf{k}_{4(2)}\}$ и $\{\mathbf{k}_1\}$ (см. табл. 2). При искажении симметрии по нескольким звездам для оценки рода фазового превращения нужно рассматривать только критические параметры порядка, соответствующие нелифшицевским звездам. Для моноклинной и кубической сверхструктур Ti_5O_5 число критических параметров порядка больше единицы, поэтому фазовые переходы $Ti_xO_z \rightarrow Ti_5O_5$ не удовлетворяют теоретико-групповому критерию Ландау для фазовых переходов второго рода и реализуются по механизму перехода первого рода. Экспериментально первый род перехода беспорядок–порядок для моноклинной (пр. гр. $C2/m$) сверхструктуры Ti_5O_5 подтверждается изменением периода a_{B1} базисной кристаллической решетки монооксида титана при упорядочении [10].

Что касается переходов между сверхструктурами Ti_5O_5 , то из соотношения элементов h_i ясно, что моноклинная (пр. гр. $C2/m$) сверхструктура по симметрии является подгруппой кубической (пр. гр. $P\bar{m}\bar{3}m$) сверхструктуры, так как ее точечная группа является подгруппой точечной группы кубической сверхструктуры Ti_5O_5 . Об этом же свидетельствует изменение канала перехода, который для кубической сверхструктуры Ti_5O_5 включает лучи семи

звезд $\{k_{10}\}$, $\{k_7\}$, $\{k_{6(1)}\}$, $\{k_{6(2)}\}$, $\{k_{4(1)}\}$, $\{k_{4(2)}\}$ и $\{k_1\}$, а для моноклинной сверхструктуры — лучи только трех звезд $\{k_{10}\}$, $\{k_{4(2)}\}$ и $\{k_1\}$. Следовательно, переход между кубической и моноклинной фазами Ti_5O_5 является превращением порядок–порядок «кубическая (пр. гр. $Pm\bar{3}m$) фаза $Ti_5O_5 \rightarrow$ моноклинная (пр. гр. $C2/m$) фаза $Ti_5O_5»$, которое сопровождается понижением поворотной симметрии в 6 раз. Кубическая (пр. гр. $Pm\bar{3}m$) фаза Ti_5O_5 является высокотемпературной фазой по отношению к моноклинной сверхструктуре.

С учетом полученных результатов можно полагать, что в области гомогенности нестехиометрического кубического монооксида титана при понижении температуры последовательно реализуются превращения беспорядок–порядок и порядок–порядок: «кубический (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) неупорядоченный монооксид $TiO_y (Ti_xO_z) \rightarrow$ кубическая (пр. гр. $Pm\bar{3}m$) сверхструктура $Ti_5O_5 \rightarrow$ моноклинная (пр. гр. $C2/m$) сверхструктура $Ti_5O_5»$.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На примере кубической упорядоченной фазы Ti_5O_5 предложен алгоритм моделирования физически возможных сверхструктур. Моделирование кубической сверхструктуры Ti_5O_5 монооксида титана и анализ экспериментальных данных по рентгеновской и электронной дифракции отожженных образцов TiO_y показали, что в области температур около 1200–1300 К существует кубическая (пр. гр. $Pm\bar{3}m$) упорядоченная фаза Ti_5O_5 . Период элементарной ячейки кубической сверхструктуры Ti_5O_5 равен утроенному периоду решетки базисной неупорядоченной фазы TiO_y со структурой $B1$. Канал перехода беспорядок–порядок «неупорядоченный монооксид $TiO_y \rightarrow$ кубическая (пр. гр. $Pm\bar{3}m$) сверхструктура $Ti_5O_5»$ включает 75 сверхструктурных векторов семи звезд $\{k_{10}\}$, $\{k_7\}$, $\{k_{6(1)}\}$, $\{k_{6(2)}\}$, $\{k_{4(1)}\}$, $\{k_{4(2)}\}$ и $\{k_1\}$, а образование кубической сверхструктуры происходит по механизму фазового перехода первого рода. Кубическая (пр. гр. $Pm\bar{3}m$) упорядоченная фаза Ti_5O_5 является высокотемпературной по отношению к описанной в литературе моноклинной (пр. гр. $C2/m$ ($A2/m$)) упорядоченной фазе такого же типа. Переход между кубической и моноклинной упорядоченными фазами Ti_5O_5 является превращением порядок–порядок, происходящим с понижением симметрии.

Предложенный алгоритм можно использовать для моделирования любых сверхструктур с произ-

вольной симметрией, образующихся в решетках с любой симметрией.

Для экспериментального определения атомных смещений и параметров элементарной ячейки кубической (пр. гр. $Pm\bar{3}m$) упорядоченной фазы Ti_5O_5 нужно провести дифракционное исследование отожженного монооксида титана TiO_y в синхротронном излучении.

Автор благодарен А. А. Валеевой за данные по рентгеновской дифракции отожженного монооксида титана $TiO_{1.087}$. Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 13-03-00077а) и Уральского отделения РАН (межрегиональный проект № 12-С-3-1002).

ПРИЛОЖЕНИЕ

Функции распределения $n(\mathbf{r})$ атомов титана (4) и кислорода (5) на узлах $\mathbf{r} = (x_I, y_I, z_I)$ кубической (пр. гр. $Pm\bar{3}m$) сверхструктуры $Ti_5O_5 (Ti_{90}\square_{18}O_{90}\square_{18})$ представляют собой суперпозиции концентрационных волн, порожденных всеми сверхструктурными векторами $\mathbf{k}_s^{(j)}$ звезд $\{k_{10}\}$, $\{k_7\}$, $\{k_{6(1)}\}$, $\{k_{6(2)}\}$, $\{k_{4(1)}\}$, $\{k_{4(2)}\}$ и $\{k_1\}$. С учетом конкретного вида сверхструктурных векторов $\mathbf{k}_s^{(j)}$ (см. табл. 2) суммы $\sum_{j \in \mathbf{k}_s} \cos(\mathbf{k}_s^{(j)} \cdot \mathbf{r})$ в функциях распределения (5) и (6) имеют следующую форму:

$$\sum_{j \in \mathbf{k}_{10}} \cos(\mathbf{k}_{10}^{(j)} \cdot \mathbf{r}) = \cos(2\pi x_I) + \cos(2\pi y_I) + \cos(2\pi z_I), \quad (A.1)$$

$$\begin{aligned} \sum_{j \in \mathbf{k}_7} \cos(\mathbf{k}_7^{(j)} \cdot \mathbf{r}) &= \cos \frac{2\pi}{3}(3y_I + z_I) + \\ &+ \cos \frac{2\pi}{3}(3x_I + y_I) + \cos \frac{2\pi}{3}(x_I + 3z_I) + \\ &+ \cos \frac{2\pi}{3}(3x_I + z_I) + \cos \frac{2\pi}{3}(y_I + 3z_I) + \\ &+ \cos \frac{2\pi}{3}(x_I + 3y_I), \end{aligned} \quad (A.2)$$

$$\begin{aligned} \sum_{j \in \mathbf{k}_{6(1)}} \cos(\mathbf{k}_{6(1)}^{(j)} \cdot \mathbf{r}) &= \cos \frac{2\pi}{3} x_I + \\ &+ \cos \frac{2\pi}{3} y_I + \cos \frac{2\pi}{3} z_I, \end{aligned} \quad (A.3)$$

$$\sum_{j \in \mathbf{k}_{6(2)}} \cos(\mathbf{k}_{6(2)}^{(j)} \cdot \mathbf{r}) = \cos \frac{4\pi}{3} x_I + \\ + \cos \frac{4\pi}{3} y_I + \cos \frac{4\pi}{3} z_I, \quad (\text{A.4})$$

$$\sum_{j \in \mathbf{k}_{4(1)}} \cos(\mathbf{k}_{4(1)}^{(j)} \cdot \mathbf{r}) = \cos \frac{2\pi}{3} (x_I + y_I) + \\ + \cos \frac{2\pi}{3} (x_I - y_I) + \cos \frac{2\pi}{3} (x_I + z_I) + \\ + \cos \frac{2\pi}{3} (x_I - z_I) + \cos \frac{2\pi}{3} (y_I + z_I) + \\ + \cos \frac{2\pi}{3} (y_I - z_I), \quad (\text{A.5})$$

$$\sum_{j \in \mathbf{k}_{4(2)}} \cos(\mathbf{k}_{4(2)}^{(j)} \cdot \mathbf{r}) = \cos \frac{4\pi}{3} (x_I + y_I) + \\ + \cos \frac{4\pi}{3} (x_I - y_I) + \cos \frac{4\pi}{3} (x_I + z_I) + \\ + \cos \frac{4\pi}{3} (x_I - z_I) + \cos \frac{4\pi}{3} (y_I + z_I) + \\ + \cos \frac{4\pi}{3} (y_I - z_I), \quad (\text{A.6})$$

$$\sum_{j \in \mathbf{k}_1} \cos(\mathbf{k}_1^{(j)} \cdot \mathbf{r}) = \cos \frac{2\pi}{3} (2x_I + y_I) + \\ + \cos \frac{2\pi}{3} (2x_I - y_I) + \cos \frac{2\pi}{3} (2x_I + z_I) + \\ + \cos \frac{2\pi}{3} (2x_I - z_I) + \cos \frac{2\pi}{3} (x_I + 2y_I) + \cos \frac{2\pi}{3} (x_I - 2y_I) + \\ + \cos \frac{2\pi}{3} (x_I + 2z_I) + \cos \frac{2\pi}{3} (x_I - 2z_I) + \cos \frac{2\pi}{3} (2y_I + z_I) + \\ + \cos \frac{2\pi}{3} (2y_I - z_I) + \cos \frac{2\pi}{3} (y_I + 2z_I) + \\ + \cos \frac{2\pi}{3} (y_I - 2z_I). \quad (\text{A.7})$$

В формулы (A.1)–(A.7) при расчете функции распределения атомов Ti следует подставлять координаты узлов $\mathbf{r} = (x_I, y_I, z_I)$ базисной ГЦК-подрешетки титана, а при расчете функции распределения атомов кислорода — координаты узлов базисной ГЦК-подрешетки кислорода. Заметим также, что неэквивалентные векторы $\mathbf{k}^{(j)}$ и $-\mathbf{k}^{(j)}$ дают одинаковые концентрационные волны, поэтому в формулах (A.1)–(A.7) соответствующие им слагаемые объединяются [2–4].

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Ремпель, УФН **166**, 33 (1996).

2. А. И. Гусев, УФН **170**, 3 (2000).
3. A. I. Gusev, A. A. Rempel, and A. J. Magerl, *Disorder and Order in Strongly Nonstoichiometric Compounds: Transition Metal Carbides, Nitrides and Oxides*, Springer, Berlin–Heidelberg–New York–London (2001).
4. А. И. Гусев, А. А. Ремпель, *Нестехиометрия, беспорядок и порядок в твердом теле*, УрО РАН, Екатеринбург (2001).
5. А. И. Гусев, *Нестехиометрия, беспорядок, близкий и дальний порядок в твердом теле*, Наука, Москва (2007).
6. D. Watanabe, J. R. Castles, A. Jostsons, and A. S. Malin, Nature **210**, 934 (1966).
7. D. Watanabe, J. R. Castles, A. Jostsons, and A. S. Malin, Acta Crystallogr. **23**, 307 (1967).
8. E. Hilti and F. Laves, Naturwissenschaften **55**, 131 (1968).
9. E. Hilti, Naturwissenschaften **55**, 130 (1968).
10. А. А. Валеева, А. А. Ремпель, А. И. Гусев, Письма в ЖЭТФ **71**, 675 (2000).
11. А. А. Валеева, А. А. Ремпель, А. И. Гусев, Неопр. материалы **37**, 716 (2001).
12. А. И. Гусев, Письма в ЖЭТФ **74**, 96 (2001).
13. J. L. Murray and H. A. Wriedt, Bull. Alloy Phase Diagrams **8**, 148 (1987).
14. A. Neckel, P. Rastl, R. Eibler, P. Weinberger, and K. Schwarz, J. Phys. C **9**, 579 (1976).
15. A. Neckel, Intern. J. Quant. Chem. **23**, 1317 (1983).
16. L. M. Huisman, A. E. Carlsson, C. D. Gellat, and H. Ehrenreich, Phys. Rev. B **22**, 991 (1980).
17. D. R. Jennison and A. B. Kunz, Phys. Rev. Lett. **39**, 418 (1977).
18. C. Leung, M. Weinert, P. B. Allen, and R. M. Wentzcovitch, Phys. Rev. B **54**, 7857 (1996).
19. A. Taylor and N. J. Doyle, High Temp. – High Press. **1**, 679 (1969).
20. A. Taylor and N. J. Doyle, In: *The Chemistry of Extended Defects in Non-Metallic Solids*, ed. by L. Eyring and M. O. Keefe, North-Holland Publ., Amsterdam–London (1970), p. 523.
21. S. R. Barman and D. D. Sarma, Phys. Rev. B **49**, 16141 (1994).

- 22.** M. Schoen and S. P. Denker, Phys. Rev. **184**, 864 (1969).
- 23.** V. A. Gubanov, A. L. Ivanovsky, G. P. Shveikin, and D. E. Ellis, J. Phys. Chem. Sol. **45**, 719 (1984).
- 24.** A. L. Ivanovsky, V. I. Anisimov, D. L. Novikov, A. I. Lichtenstein, and V. A. Gubanov, J. Phys. Chem. Sol. **49**, 465 (1988).
- 25.** М. А. Коротин, А. В. Ефремов, Э. З. Курмаев, Э. Мувес, Письма в ЖЭТФ **95**, 722 (2012).
- 26.** G. Hobiger, P. Herzig, R. Eibler, F. Schlapansky, and A. Neckel, J. Phys.: Condens. Matter **2**, 4595 (1990).
- 27.** М. Г. Костенко, А. В. Лукоянов, В. П. Жуков, А. А. Ремпель, Письма в ЖЭТФ **95**, 728 (2012).
- 28.** М. Г. Костенко, А. В. Лукоянов, В. П. Жуков, А. А. Ремпель, Письма в ЖЭТФ **96**, 557 (2012).
- 29.** D. A. Andersson, P. A. Korzhavyi, and B. Johansson, Phys. Rev. B **71**, 144101-1 (2005).
- 30.** Graciani, A. Marquez, and J. F. Sanz, Phys. Rev. B **72**, 054117-1 (2005).
- 31.** А. И. Гусев, А. А. Валеева, Письма в ЖЭТФ **96**, 400 (2012).
- 32.** A. I. Gusev, J. Sol. St. Chem. **199**, 181 (2013).
- 33.** О. В. Ковалев, *Неприводимые и индуцированные представления и копредставления федоровских групп*, Наука, Москва (1986).
- 34.** А. Г. Хачатуян, *Теория фазовых превращений и структура твердых растворов*, Наука, Москва (1974).
- 35.** X'Pert Plus Version 1.0. Program for Crystallography and Rietveld Analysis Philips Analytical B. V. @ Koninklijke Philips Electronics N. V.
- 36.** A. A. Valeeva, A. A. Rempel, M. A. Müller, K. J. Reichle, G. Tang, W. Sprengel, and H.-E. Schaefer, Phys. Stat. Sol. (b) **224**, R1 (2001).
- 37.** А. А. Валеева, А. И. Гусев, Письма в ЖЭТФ **79**, 579 (2004).
- 38.** А. А. Валеева, А. И. Гусев, ФТТ **48**, 1598 (2006).
- 39.** D. Watanabe, O. Terasaki, A. Jostsons, and J. R. Castles, in: *The Chemistry of Extended Defects in Non-Metallic Solids*, ed. by L. Eyring and M. O. Keefe, North-Holland Publ., Amsterdam-London (1970), p. 238.
- 40.** A. W. Vere and R. E. Smallman, In: *Mechanism of Phase Transformations in Crystalline Solids/Proc. Int. Symp.* (3–5 July 1968, University of Manchester), Institute of Metals, London (1969), p. 212.