

СЕМЕЙСТВО СВЕРХСТРУКТУР ТИПА Ti_5O_5

А. И. Гусев*

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

Поступила в редакцию 26 ноября 2014 г.

Предложены орторомбическая (пространственная группа $Pmmm$) и тетрагональная (пространственная группа $P422$) модели сверхструктур семейства Ti_5O_5 ($Ti_5\blacksquare O_5\blacksquare$) нестехиометрического монооксида титана Ti_xO_z с двойной дефектностью. Каналы перехода беспорядок–порядок « Ti_xO_z (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) — Ti_5O_5 (пр. гр. $Pmmm$)» и « Ti_xO_z (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) — Ti_5O_5 (пр. гр. $P422$)» включают по пять сверхструктурных векторов, принадлежащих соответственно звездам $\{k_{10}\}$, $\{k_{4(1)}\}$, $\{k_{4(2)}\}$ или $\{k_{10}\}$, $\{k_{6(1)}\}$, $\{k_{6(2)}\}$. Рассчитаны функции распределения атомов Ti и O по узлам модельных сверхструктур Ti_5O_5 . Проведено сопоставление известных кубической и моноклинной сверхструктур типа Ti_5O_5 с модельными орторомбической и тетрагональной сверхструктурами. Показано, что при понижении температуры в нестехиометрическом монооксиде титана Ti_xO_z возможны две физически допустимые последовательности превращений, связанных с образованием сверхструктур Ti_5O_5 .

DOI: 10.7868/S0044451015050134

1. ВВЕДЕНИЕ

Одним из самых необычных соединений является кубический (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) монооксид титана $Ti_xO_z \equiv TiO_y$ (или $Ti_x\blacksquare_{1-x}O_z\blacksquare_{1-z} \equiv TiO_y$, где $y = z/x$, \blacksquare и \blacksquare — структурные вакансии соответственно в металлической (титановой) и неметаллической (кислородной) подрешетках). Монооксид титана Ti_xO_z с кристаллической структурой типа $B1$ входит в группу сильно нестехиометрических соединений, характерной особенностью которых является высокое, до 30–50 ат. %, содержание структурных вакансий в одной из подрешеток [1, 2].

Структурные вакансии представляют собой незаполненные узлы какой-либо из подрешеток соединения. Подавляющее большинство нестехиометрических соединений содержит структурные вакансии только в одной подрешетке. Чаще всего структурные вакансии присутствуют в неметаллической подрешетке нестехиометрических соединений $MX_y = MX_y\blacksquare_{1-y}$, и в этой подрешетке атомы X и вакансии \blacksquare образуют между собой твердый раствор замещения. Нестехиометрические соединения $M_xX = M_x\blacksquare_{1-x}X$ с вакансиями в металлической подрешетке встречаются реже. Наиболее извест-

ным среди них является вюстит Fe_xO , который всегда содержит избыточное количество кислорода, обусловленное наличием вакансий в подрешетке железа [3]. Область гомогенности вюстита простирается от $Fe_{0.84}O$ до $Fe_{0.96}O$ и не включает стехиометрический состав. Вюстит не существует в стехиометрическом состоянии: например, при $T = 1300$ К он имеет состав $Fe_{0.88}O$. Значительные отклонения от стехиометрии с образованием вакансий в подрешетке металла наблюдаются у сульфидов железа $Fe_{0.85}S$, имеющих гексагональную структуру типа $B8$ (NiAs) [4].

Наряду с нестехиометрическими соединениями, имеющими одну дефектную подрешетку, известны нестехиометрические соединения, которые содержат структурные вакансии в двух подрешетках сразу. В зависимости от состава этих соединений концентрация структурных вакансий в подрешетках может быть одинаковой или разной. Двойная дефектность, т. е. одновременное присутствие структурных вакансий в металлической и неметаллической подрешетках, характерна для кубических монооксидов титана Ti_xO_z и ванадия V_xO_z [5, 6], нитрида ниобия и некоторых других нитридов. Одновременное наличие структурных вакансий в подрешетках ниобия и кислорода характерно также для кубического монооксида ниобия, если его структуру рассматривать как производную от структуры типа $B1$ [7].

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

Нестехиометрия является предпосылкой для беспорядка или порядка в распределении атомов и вакансий в структуре нестехиометрического соединения. Полностью упорядоченное и полностью неупорядоченное распределения — предельные состояния нестехиометрического соединения. В результате упорядочения в области гомогенности нестехиометрического соединения могут возникать одна или несколько упорядоченных фаз (сверхструктур) [8].

Даже среди трех кубических монооксидов Ti_xO_z ($M = Ti, V, Nb$) с двойной дефектностью монооксид титана занимает особое место. Он обладает очень широкой областью гомогенности от $TiO_{0.80}$ до $TiO_{1.25}$ и в зависимости от состава и условий термообработки образует несколько сверхструктур: $Ti_5\blacksquare O_5\blacksquare$ с моноклинной (пр. гр. $C2/m$) [9–14] и кубической (пр. гр. $Pm\bar{3}m$) [15–18] симметриями; $Ti_5\blacksquare O_6$ с ромбической (пр. гр. $Immm$) симметрией [15], а также $Ti_4\blacksquare O_5$ с тетрагональной (пр. гр. $I4/m$) симметрией [12, 15]. Согласно модельному расчету [19] на нижней и верхней границах области гомогенности кубического монооксида титана возможно образование ромбических (пр. гр. $Immm$) сверхструктур $Ti_3O_2\blacksquare$ и $Ti_2\blacksquare O_3$. При упорядочении монооксидов ванадия и ниобия образуется только по одной сверхструктуре.

Разнообразие сверхструктур кубического монооксида титана TiO_y обусловлено наличием большого числа структурных вакансий в подрешетках титана и кислорода одновременно. Наиболее интересно упорядочение эквИАТОМНОГО монооксида титана $Ti_{0.83}O_{0.83}$, в котором могут возникать моноклинная [9–14] и кубическая [11, 16–18] сверхструктуры типа Ti_5O_5 . При образовании сверхструктуры Ti_5O_5 атомы Ti и металлические вакансии \blacksquare упорядочиваются в металлической ГЦК-подрешетке, тогда как атомы кислорода O и неметаллические вакансии \square упорядочиваются на узлах неметаллической ГЦК-подрешетки. Таким образом, в эквИАТОМНОМ монооксиде титана реализуется упорядочение атомов двух сортов в двух разных, но однотипных решетках Изинга.

2. МОДЕЛИ СВЕРХСТРУКТУР Ti_5O_5

При моделировании сверхструктур неупорядоченных соединений или фаз, имеющих кубическую базисную структуру типа $B1$, нужно учитывать следующее. Если оси элементарной ячейки предполагаемой сверхструктуры по направлению совпадают с осями элементарной ячейки неупорядоченной струк-

туры типа $B1$, то параметры a , b и c элементарной ячейки сверхструктуры должны быть кратны периоду a_{B1} базисной неупорядоченной структуры, т. е. $a = ka_{B1}$, $b = la_{B1}$, $c = ma_{B1}$, где k, l, m — целые числа. Только в этом случае элементарная ячейка модельной сверхструктуры будет трансляционной. Для модельных сверхструктур с произвольными направлениями осей это условие может не выполняться вообще или выполняться только для одного или двух периодов элементарной ячейки.

Описанные в литературе моноклинная и кубическая сверхструктуры являются не единственными возможными сверхструктурами типа Ti_5O_5 монооксида титана.

Элементарная ячейка неупорядоченного монооксида титана с кубической базисной структурой типа $B1$ включает по четыре узла металлической и неметаллической ГЦК-подрешеток, которые смещены одна относительно другой на вектор $[\frac{1}{2} 0 0]_{B1}$ или $[\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}]_{B1}$. Пусть предполагаемая сверхструктура типа Ti_5O_5 включает n элементарных ячеек неупорядоченного монооксида или $4n$ узлов каждой подрешетки. Поскольку одна формульная единица сверхструктуры $Ti_5\blacksquare O_5\blacksquare$ содержит по шесть узлов базисных ГЦК-подрешеток, число узлов элементарной ячейки любой предполагаемой некубической сверхструктуры типа Ti_5O_5 должно быть кратно шести или $4n = 6t$, где t — число формульных единиц $Ti_5\blacksquare O_5\blacksquare$ в элементарной ячейке. Наименьшие значения t равны единице и двум, и для этих значений t можно построить, как минимум, две разные элементарные ячейки сверхструктур типа Ti_5O_5 .

2.1. Орторомбическая сверхструктура Ti_5O_5

Величине $t = 1$ соответствует наименьшая по объему некубическая элементарная ячейка, для которой $4n = 6$ или $n = 1.5$. Объем такой идеальной элементарной ячейки равен $1.5a_{B1}^3$. Если все оси ячейки ортогональны, но по направлению некоторые из них не совпадают с осями базисной неупорядоченной структуры, то с учетом взаимного положения базисных металлической и неметаллической ГЦК-подрешеток единственно возможной является орторомбическая элементарная ячейка.

Элементарная ячейка модельной орторомбической (пр. гр. № 47 — $Pmmm (D_{2h}^1)$) сверхструктуры $Ti_5O_5 \equiv Ti_5\blacksquare O_5\blacksquare$ монооксида титана $TiO_y \equiv Ti_xO_z$ показана на рис. 1. Элементарная ячейка содержит одну формульную единицу $Ti_5\blacksquare O_5\blacksquare$, векторы трансляции и координаты атомов и вакансий для этой ячейки приведены в табл. 1. Сверхструктур-

Таблица 1. Орторомбическая (пр. гр. № 47 — $Pmmm (D_{2h}^1)$) сверхструктура $Ti_5O_5 (Ti_5 \blacksquare O_5 \square_1)$ монооксида Ti_xO_z : $Z = 1, V = 1.5a_{B1}^3, \mathbf{a}_{rh} = \frac{1}{2}\langle 1 \bar{1} 0 \rangle_{B1}, \mathbf{b}_{rh} = \frac{3}{2}\langle 1 1 0 \rangle_{B1}, \mathbf{c}_{rh} = \langle 0 0 1 \rangle_{B1}$

Атом	Позиция и кратность	Атомные координаты в идеальной сверхструктуре			Значения функций распределения $n_{Ti}(x_1, y_1, z_1)$ и $n_O(x_1, y_1, z_1)$
		x/a_{rh}	y/b_{rh}	z/c_{rh}	
Ti1 (вакансия \blacksquare)	1(a)	0	0	0	$n_{1(Ti)} = x - \eta_{10}/6 - \eta_{4(1)}/3 - \eta_{4(2)}/3$
Ti2	1(h)	1/2	1/2	1/2	$n_{2(Ti)} = x + \eta_{10}/6 - \eta_{4(1)}/3 + \eta_{4(2)}/3$
Ti3	2(m)	0	1/3	0	$n_{3(Ti)} = x - \eta_{10}/6 + \eta_{4(1)}/6 + \eta_{4(2)}/6$
Ti4	2(p)	1/2	1/6	1/2	$n_{4(Ti)} = x + \eta_{10}/6 + \eta_{4(1)}/6 - \eta_{4(2)}/6$
O1 (вакансия \square)	1(f)	1/2	1/2	0	$n_{1(O)} = z - \eta_{10}/6 - \eta_{4(1)}/3 - \eta_{4(2)}/3$
O2	1(c)	0	0	1/2	$n_{2(O)} = z + \eta_{10}/6 - \eta_{4(1)}/3 + \eta_{4(2)}/3$
O3	2(n)	0	1/3	1/2	$n_{3(O)} = z + \eta_{10}/6 + \eta_{4(1)}/6 - \eta_{4(2)}/6$
O4	2(o)	1/2	1/3	0	$n_{4(O)} = z - \eta_{10}/6 + \eta_{4(1)}/6 + \eta_{4(2)}/6$

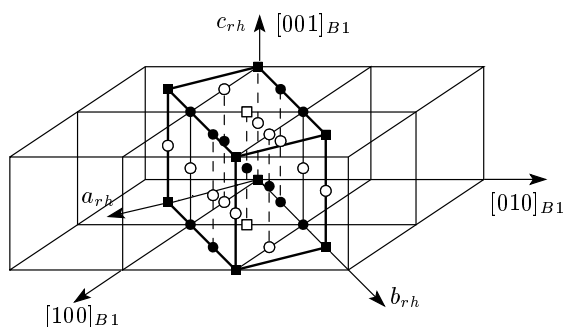


Рис. 1. Положение орторомбической (пр. гр. $Pmmm$) элементарной ячейки сверхструктуры $Ti_5 \blacksquare O_5 \square$ в решетке со структурой $B1$: \circ — атом кислорода, \bullet — атом титана, \square — вакансия в неметаллической подрешетке (кислородная вакансия), \blacksquare — вакансия в подрешетке металла (титановая вакансия)

ные векторы обратной решетки равны $\mathbf{b}^* = \langle 1 \bar{1} 0 \rangle$, $\mathbf{b}_2^* = \langle \frac{1}{3} \frac{1}{3} 0 \rangle$ и $\mathbf{b}_3^* = \langle 0 0 1 \rangle$. Комбинирование найденных сверхструктурных векторов \mathbf{b}_1^* , \mathbf{b}_2^* и \mathbf{b}_3^* обратной решетки и их трансляция на вектор $\mathbf{r} = n_1 \mathbf{b}_1^* + n_2 \mathbf{b}_2^* + n_3 \mathbf{b}_3^*$ показывают, что в первой зоне Бриллюэна находятся пять неэквивалентных векторов: \mathbf{b}_3^* , \mathbf{b}_2^* , $-\mathbf{b}_2^*$, $2\mathbf{b}_2^*$ и $-2\mathbf{b}_2^*$, которые входят в канал перехода беспорядок–порядок Ti_xO_z (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) — Ti_5O_5 (пр. гр. $Pmmm$).

Таким образом, орторомбическая сверхструктура Ti_5O_5 образуется по каналу перехода, включаю-

щему пять лучей трех звезд $\{\mathbf{k}_{10}\}$, $\{\mathbf{k}_{4(1)}\}$ и $\{\mathbf{k}_{4(2)}\}$: луч $\mathbf{k}_{10}^{(1)} = \mathbf{b}_3^* = \langle 0 0 1 \rangle$ звезды $\{\mathbf{k}_{10}\}$, два луча $\mathbf{k}_{4(1)}^{(1)} = 2\mathbf{b}_2^* = \langle \frac{2}{3} \frac{2}{3} 0 \rangle$ и $\mathbf{k}_{4(1)}^{(2)} = -\mathbf{k}_{4(1)}^{(1)}$ звезды $\{\mathbf{k}_{4(1)}\}$ с параметром $\mu_{4(1)} = 1/3$ и два луча $\mathbf{k}_{4(2)}^{(1)} = \mathbf{b}_2^* = \langle \frac{1}{3} \frac{1}{3} 0 \rangle$ и $\mathbf{k}_{4(2)}^{(2)} = -\mathbf{k}_{4(2)}^{(1)}$ звезды $\{\mathbf{k}_{4(2)}\}$ с параметром $\mu_{4(2)} = 1/6$. 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]. Канал перехода беспорядок–порядок « Ti_xO_z (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) — Ti_5O_5 (пр. гр. $Pmmm$)» показан на рис. 2. Для сравнения на рис. 2 показан также канал перехода беспорядок–порядок « Ti_xO_z (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) — моноклинная (пр. гр. $C2/m$) сверхструктура Ti_5O_5 ». Он тоже включает луч $\mathbf{k}_{10}^{(1)}$ звезды $\{\mathbf{k}_{10}\}$, а также два луча $\mathbf{k}_4^{(5)}$ и $\mathbf{k}_4^{(6)} = -\mathbf{k}_4^{(5)}$ звезды $\{\mathbf{k}_4\}$ с параметром $\mu_4 = 1/3$ и два луча $\mathbf{k}_1^{(7)}$ и $\mathbf{k}_1^{(8)} = -\mathbf{k}_1^{(7)}$ звезды $\{\mathbf{k}_1\}$ [13, 14].

Найденный канал перехода позволяет рассчитать функции распределения атомов Ti и O по узлам кристаллической решетки обсуждаемой орторомбической сверхструктуры. Методика расчета функций распределения подробно описана в работах [1, 2]. Функцию распределения принято представлять как функцию относительного числа заполненных узлов базисной упорядочивающейся подрешетки и координат узлов этой базисной подрешетки (решетки Изинга). Координаты (x_1, y_1, z_1) узлов базисной неупорядоченной структуры связаны с координатами орторомбической (пр. гр. $Pmmm$) сверхструкту-

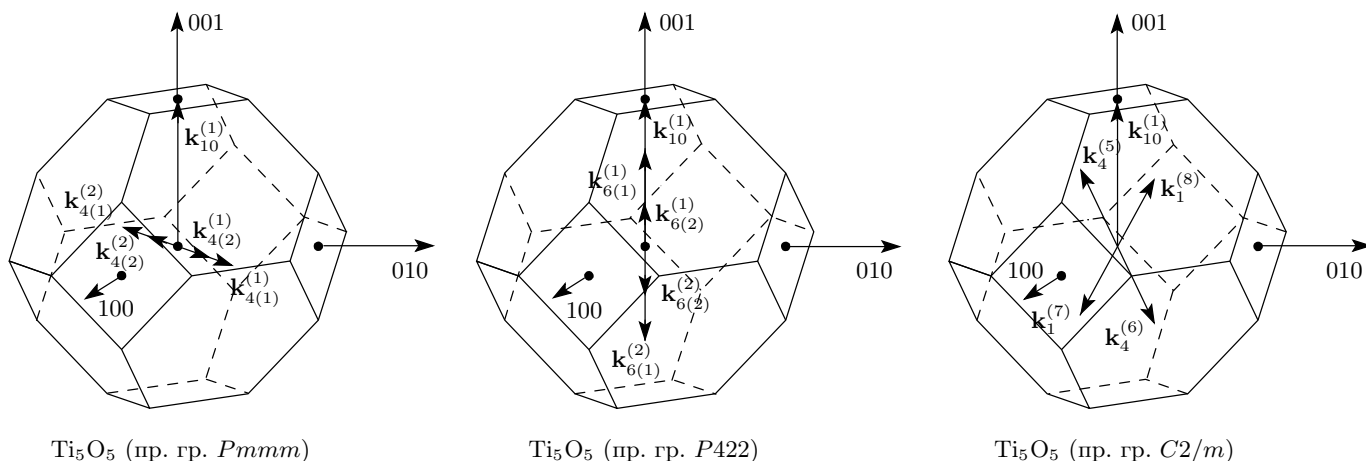


Рис. 2. Сверхструктурные векторы обратной решетки орторомбической (пр. гр. $Pmmm$), тетрагональной (пр. гр. $P422$) и моноклинной (пр. гр. $C2/m$) сверхструктур типа Ti_5O_5 , входящие в каналы фазовых переходов беспорядок-порядок « $Ti_xO_z-Ti_5O_5$ », и их положение в первой зоне Бриллюэна ГЦК-решетки

ры Ti_5O_5 , указанными в табл. 1, следующими соотношениями: $x_I = x_{rh}/2 + 3y_{rh}/2$, $y_I = -x_{rh}/2 + 3y_{rh}/2$ и $z_I = z_{rh}$.

Расчет показал, что функция распределения атомов титана в орторомбической (пр. гр. $Pmmm$) сверхструктуре монооксида титана Ti_xO_z имеет вид

$$n_{Ti}(x_I, y_I, z_I) = x - \frac{\eta_{10}}{6} \cos 2\pi z_I - \frac{\eta_{4(1)}}{3} \times \cos \left[\frac{4\pi}{3}(x_I + y_I) \right] - \frac{\eta_{4(2)}}{3} \cos \left[\frac{2\pi}{3}(x_I + y_I) \right]. \quad (1)$$

Параметры γ_s и $\varphi_s^{(j)}$ этой функции распределения равны $\gamma_{10} = 1/6$, $\varphi_{10}^{(1)} = \pi$, $\gamma_{4(1)} = 1/6$, $\varphi_{4(1)}^{(1)} = \pi$, $\varphi_{4(1)}^{(2)} = -\pi$, $\gamma_{4(2)} = 1/6$, $\varphi_{4(2)}^{(1)} = \pi$, $\varphi_{4(2)}^{(2)} = -\pi$.

Распределение атомов кислорода в орторомбической (пр. гр. $Pmmm$) сверхструктуре монооксида титана Ti_xO_z описывается функцией

$$n_O(x_I, y_I, z_I) = z - \frac{\eta_{10}}{6} \cos 2\pi z_I - \frac{\eta_{4(1)}}{3} \cos \left[\frac{4\pi}{3}(x_I + y_I) \right] + \frac{\eta_{4(2)}}{3} \cos \left[\frac{2\pi}{3}(x_I + y_I) \right] \quad (2)$$

с параметрами $\gamma_{10} = 1/6$, $\varphi_{10}^{(1)} = 0$, $\gamma_{4(1)} = 1/6$, $\varphi_{4(1)}^{(1)} = \pi$, $\varphi_{4(1)}^{(2)} = -\pi$, $\gamma_{4(2)} = 1/6$, $\varphi_{4(2)}^{(1)} = 0$, $\varphi_{4(2)}^{(2)} = 2\pi$.

Полностью упорядоченное состояние монооксида титана достигается, когда все параметры дальнего порядка равны единице, т. е. $\eta_{10} = \eta_{4(1)} = \eta_{4(2)} = 1$.

Как следует из функций распределения (1) и (2), в этом случае в металлической подрешетке относительная концентрация атомов титана $x = 5/6$ и в неметаллической подрешетке относительная концентрация атомов кислорода $z = 5/6$. Таким образом, стехиометрический состав идеальной орторомбической сверхструктуры можно представить как $Ti_{5/6}O_{5/6}$ ($Ti_{0.83}O_{0.83}$) или Ti_5O_5 ($Ti_5 \blacksquare O_5 \square$).

На узлах металлической подрешетки упорядоченного монооксида титана функция распределения (1) атомов Ti принимает четыре разных значения: $n_{1(Ti)}$, $n_{2(Ti)}$, $n_{3(Ti)}$ и $n_{4(Ti)}$; функция распределения (2) атомов O принимает подобные значения на узлах неметаллической подрешетки (табл. 1). Таким образом, при рассматриваемом упорядочении кубического монооксида титана каждая из упорядочивающихся ГЦК-подрешеток разбивается на четыре неэквивалентные подрешетки. В случае равенства параметров дальнего порядка функции распределения принимают по два значения и каждая из упорядочивающихся подрешеток разбивается только на две подрешетки. Как видно на рис. 1, взаимное расположение кислородных вакансий друг относительно друга точно такое же, как взаимное расположение титановых вакансий. Действительно, подрешетка кислородных вакансий смещена относительно подрешетки вакансий титана на вектор $\frac{1}{2} \langle 110 \rangle_{Pmmm} \equiv \frac{1}{2} \langle 210 \rangle_{B1}$.

2.2. Тетрагональная сверхструктура Ti_5O_5

Рассмотрим сверхструктуру типа Ti_5O_5 , элементарная ячейка которой содержит две формульные

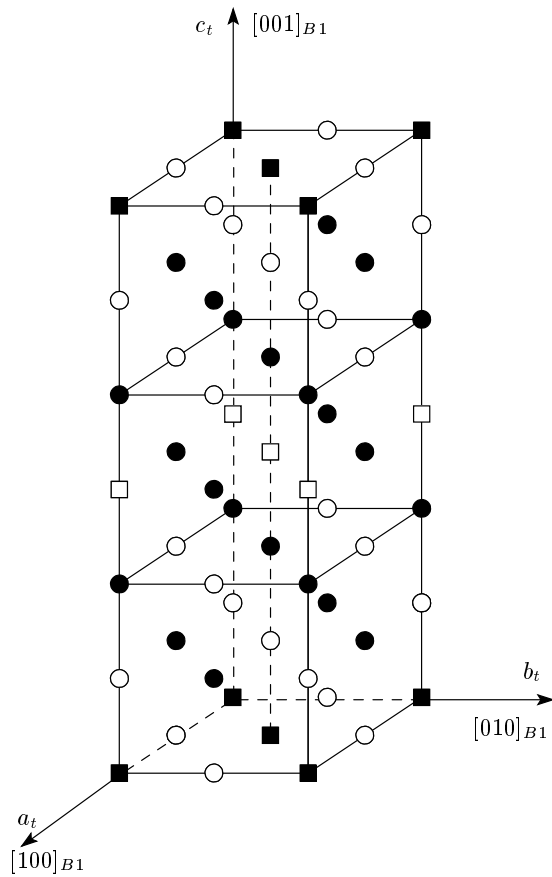


Рис. 3. Положение тетрагональной (пр. гр. $P422$) элементарной ячейки сверхструктуры $Ti_5 \blacksquare O_5 \square$ в решетке со структурой $B1$: \circ — атом кислорода, \bullet — атом титана, \square — вакансия в неметаллической подрешетке (кислородная вакансия), \blacksquare — вакансия в подрешетке металла (титановая вакансия)

единицы $Ti_5 \blacksquare O_5 \square$, т. е. $t = 2$. В этом случае $4n = 6t = 12$, откуда $n = 3$ и объем идеальной элементарной ячейки равен $3a_{B1}^3$. Ячейку такого объема в зависимости от ее периодов и взаимного положения осей можно построить двумя способами.

Если периоды элементарной ячейки не равны между собой и две оси ячейки ортогональны третьей оси, то ячейка будет моноклинной. Упорядоченная фаза Ti_5O_5 с моноклинной симметрией обнаружена экспериментально и описана в литературе [9–14].

С учетом расположения атомов Ti и O в неупорядоченном монооксиде Ti_xO_z с базисной структурой $B1$ можно построить другую элементарную ячейку с объемом $3a_{B1}^3$. Эта ячейка имеет взаимно ортогональные оси, которые по направлению совпадают с осями базисной неупорядоченной структуры, и является тетрагональной.

Элементарная ячейка тетрагональной (пр. гр. № 89 — $P422 (D_4^1)$) сверхструктуры $Ti_5O_5 \equiv Ti_5 \blacksquare O_5 \square$ показана на рис. 3. Элементарная ячейка содержит две формульные единицы $Ti_5 \blacksquare O_5 \square$, векторы трансляции и координаты атомов и вакансий для этой ячейки даны в табл. 2. Сверхструктурные векторы обратной решетки равны $b_1^* = (100)$, $b_2^* = (0\bar{1}0)$ и $b_3^* = (001/3)$. Комбинирование и трансляция сверхструктурных векторов обратной решетки показывают, что в первой зоне Бриллюэна находятся пять неэквивалентных векторов $3b_3^*$, $2b_3^*$, $-2b_3^*$, b_3^* и $-b_3^*$. Это означает, что тетрагональная (пр. гр. $P422$) сверхструктура Ti_5O_5 образуется по каналу перехода, включающему пять лучей трех звезд $\{k_{10}\}$, $\{k_{6(1)}\}$ и $\{k_{6(2)}\}$: луч $k_{10}^{(1)} = 3b_3^* = (001)$ звезды $\{k_{10}\}$, два луча $k_{6(1)}^{(1)} = 2b_3^* = (002/3)$ и $k_{6(1)}^{(2)} = -k_{6(1)}^{(1)}$ звезды $\{k_{6(1)}\}$ с параметром $\mu_{6(1)} = 1/3$ и два луча $k_{6(2)}^{(1)} = b_3^* = (001/3)$ и $k_{6(2)}^{(2)} = -k_{6(2)}^{(1)}$ звезды $\{k_{6(2)}\}$ с параметром $\mu_{6(2)} = 1/6$ (рис. 2).

Особенностью каналов перехода, по которым образуются орторомбическая (пр. гр. $Pm\bar{3}m$) и тетрагональная (пр. гр. $P422$) сверхструктуры Ti_5O_5 , является присутствие лучей однотипных звезд, различающихся только длиной лучей. Для орторомбической сверхструктуры Ti_5O_5 это звезда $\{k_{4(1)}\}$ с параметром $\mu_{4(1)} = 1/3$ и звезда $\{k_{4(2)}\}$ с параметром $\mu_{4(2)} = 1/6$. Для тетрагональной сверхструктуры это соответственно звезды $\{k_{6(1)}\}$ и $\{k_{6(2)}\}$ с параметрами $\mu_{6(1)} = 1/3$ и $\mu_{6(2)} = 1/6$ (см. рис. 2). Эти же звезды с такой же длиной лучей входят в канал перехода беспорядок–порядок «неупорядоченный монооксид $Ti_xO_z \rightarrow$ кубическая (пр. гр. $Pm\bar{3}m$) сверхструктура Ti_5O_5 » [18], однако в этом канале перехода число лучей звезд $\{k_{6(1)}\}$ и $\{k_{6(2)}\}$ в три раза больше, а лучей звезд $\{k_{4(1)}\}$ и $\{k_{4(2)}\}$ в шесть раз больше, чем для тетрагональной и орторомбической сверхструктур.

Согласно расчету функция распределения атомов титана в тетрагональной (пр. гр. $P422$) сверхструктуре монооксида титана Ti_xO_z имеет вид

$$n_{Ti}(x_1, y_1, z_1) = x - \frac{\eta_{10}}{6} \cos 2\pi z_1 - \frac{\eta_{6(1)}}{3} \cos \frac{4\pi z_1}{3} - \frac{\eta_{6(2)}}{3} \cos \frac{2\pi z_1}{3}, \quad (3)$$

причем $\gamma_{10} = 1/6$, $\varphi_{10}^{(1)} = \pi$, $\gamma_{6(1)} = 1/6$, $\varphi_{6(1)}^{(1)} = \pi$, $\varphi_{6(1)}^{(2)} = -\pi$, $\gamma_{6(2)} = 1/6$, $\varphi_{6(2)}^{(1)} = \pi$, $\varphi_{6(2)}^{(2)} = -\pi$.

Распределение атомов кислорода в тетрагональной (пр. гр. $P422$) сверхструктуре монооксида титана Ti_xO_z описывается функцией

Таблица 2. Тетрагональная (пр. гр. № 89 — $P422 (D_4^1)$) сверхструктура $Ti_5O_5 (Ti_{10}\blacksquare_2O_{10}\square_2)$ монооксида Ti_xO_z :
 $Z = 2, V = 3a_{B1}^3, \mathbf{a}_{rh} = \langle 100 \rangle_{B1}, \mathbf{b}_{rh} = \langle 010 \rangle_{B1}, \mathbf{c}_{rh} = \langle 003 \rangle_{B1}$

Атом	Позиция и кратность	Атомные координаты в идеальной сверхструктуре			Значения функций распределения $n_{Ti}(x_I, y_I, z_I)$ и $n_O(x_I, y_I, z_I)$
		x/a_{tetr}	y/b_{tetr}	z/c_{tetr}	
Ti1 (вакансия \blacksquare)	1(a)	0	0	0	$n_{1(Ti)} = x - \eta_{10}/6 - \eta_{6(1)}/3 - \eta_{6(2)}/3$
Ti2 (вакансия \blacksquare)	1(c)	1/2	1/2	0	$n_{1(Ti)} = x - \eta_{10}/6 - \eta_{6(1)}/3 - \eta_{6(2)}/3$
Ti3	2(f)	1/2	0	1/2	$n_{2(Ti)} = x + \eta_{10}/6 + \eta_{6(1)}/3 - \eta_{6(2)}/3$
Ti4	2(g)	0	0	1/3	$n_{3(Ti)} = x - \eta_{10}/6 + \eta_{6(1)}/6 + \eta_{6(2)}/6$
Ti5	2(h)	1/2	1/2	1/3	$n_{3(Ti)} = x - \eta_{10}/6 + \eta_{6(1)}/6 + \eta_{6(2)}/6$
Ti6	4(i)	0	1/2	1/6	$n_{4(Ti)} = x + \eta_{10}/6 - \eta_{6(1)}/6 + \eta_{6(2)}/6$
O1 (вакансия \square)	1(b)	0	0	1/2	$n_{1(O)} = z - \eta_{10}/6 - \eta_{6(1)}/3 - \eta_{6(2)}/3$
O2 (вакансия \square)	1(d)	1/2	1/2	1/2	$n_{1(O)} = z - \eta_{10}/6 - \eta_{6(1)}/3 - \eta_{6(2)}/3$
O3	2(e)	1/2	0	0	$n_{2(O)} = z + \eta_{10}/6 + \eta_{6(1)}/3 - \eta_{6(2)}/3$
O4	2(g)	0	0	1/6	$n_{3(O)} = z - \eta_{10}/6 + \eta_{6(1)}/6 + \eta_{6(2)}/6$
O5	2(h)	1/2	1/2	1/6	$n_{3(O)} = z - \eta_{10}/6 + \eta_{6(1)}/6 + \eta_{6(2)}/6$
O6	4(i)	0	1/2	1/3	$n_{4(O)} = z + \eta_{10}/6 - \eta_{6(1)}/6 + \eta_{6(2)}/6$

$$n_O(x_I, y_I, z_I) = z + \frac{\eta_{10}}{6} \cos 2\pi z_I + \frac{\eta_{6(1)}}{3} \cos \frac{4\pi z_I}{3} - \frac{\eta_{6(2)}}{3} \cos \frac{2\pi z_I}{3}, \quad (4)$$

с параметрами $\gamma_{10} = 1/6, \varphi_{10}^{(1)} = 0, \gamma_{6(1)} = 1/6, \varphi_{6(1)}^{(1)} = 0, \varphi_{6(1)}^{(2)} = 2\pi, \gamma_{6(2)} = 1/6, \varphi_{6(2)}^{(1)} = \pi, \varphi_{6(2)}^{(2)} = -\pi$.

В соответствии с рис. 3 координаты (x_I, y_I, z_I) узлов базисной неупорядоченной структуры $B1$ связаны с координатами тетрагональной (пр. гр. $P422$) сверхструктуры Ti_5O_5 , указанными в табл. 2, следующими соотношениями: $x_I = x_{rh}, y_I = y_{rh}$ и $z_I = 3z_{rh}$.

Полностью упорядоченное состояние монооксида титана достигается, когда все три параметра дальнего порядка равны единице, т. е. $\eta_{10} = \eta_{6(1)} = \eta_{6(2)} = 1$. Как следует из функций распределения (3) и (4), в этом случае в металлической подрешетке относительная концентрация атомов титана $x = 5/6$ и в неметаллической подрешетке относительная концентрация атомов кислорода $z = 5/6$. Таким образом, стехиометрический состав идеальной тетрагональной сверхструктуры можно представить как $Ti_{5/6}O_{5/6} (Ti_{0.83}O_{0.83})$ или $Ti_5O_5 (Ti_5\blacksquare O_5\square)$.

На узлах металлической подрешетки тетрагонального упорядоченного монооксида титана функ-

ция распределения (3) атомов Ti принимает четыре значения: $n_{1(Ti)}, n_{2(Ti)}, n_{3(Ti)}$ и $n_{4(Ti)}$; функция распределения (4) атомов O принимает четыре подобных значения на узлах неметаллической подрешетки (табл. 2). Таким образом, при рассматриваемом упорядочении кубического монооксида титана каждая из упорядочивающихся подрешеток разбивается на четыре неэквивалентные подрешетки. В случае равенства параметров дальнего порядка функции распределения принимают по два значения, и каждая из упорядочивающихся подрешеток разбивается на две подрешетки. Взаимное расположение кислородных вакансий друг относительно друга точно такое же, как взаимное расположение титановых вакансий (рис. 3), но подрешетка кислородных вакансий смещена относительно подрешетки вакансий титана на вектор $\frac{1}{2}\langle 001 \rangle_{P422} \equiv \frac{1}{2}\langle 003 \rangle_{B1}$.

3. СООТНОШЕНИЕ МЕЖДУ СВЕРХСТРУКТУРАМИ СЕМЕЙСТВА Ti_5O_5

В неупорядоченном нестехиометрическом монооксиде титана $TiO_{1.0} (Ti_{0.83}O_{0.83})$ с одинаковым количеством вакансий в подрешетках титана и кислорода наряду с известной моноклинной (пр. гр.

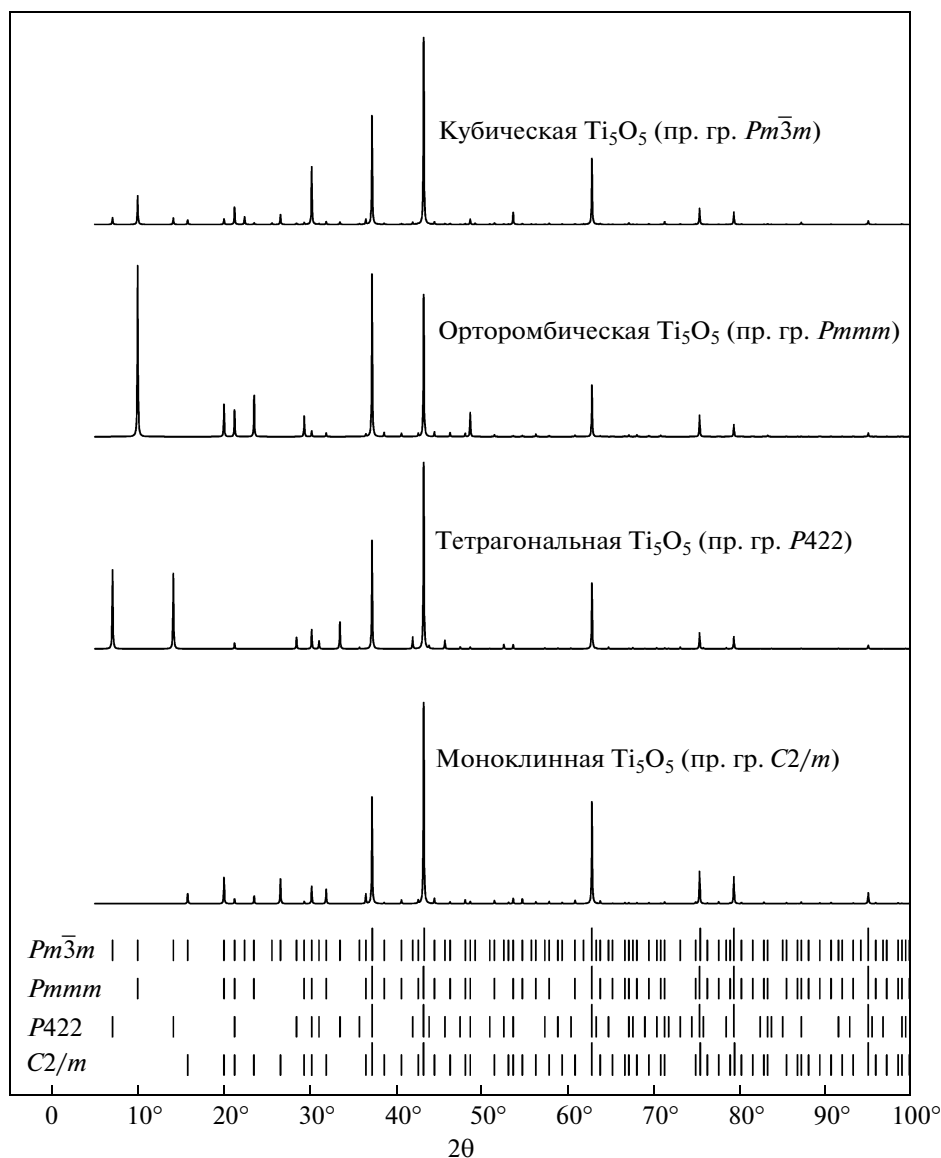


Рис. 4. Рассчитанные рентгенограммы ($K_{\alpha 1,2}$ излучение Cu) идеальных кубической (пр. гр. $Pm\bar{3}m$), орторомбической (пр. гр. $Pmmm$), тетрагональной (пр. гр. $P422$) и моноклинной (пр. гр. $C2/m$) упорядоченных фаз Ti_5O_5 с периодом базисной решетки $a_{B1} = 0.4182$ нм. Положение структурных отражений базисной решетки со структурой $B1$ отмечено длинными штрихами, сверхструктурные отражения упорядоченных фаз Ti_5O_5 отмечены короткими штрихами

$C2/m$) упорядоченной фазой $Ti_5\blacksquare O_5\blacksquare$ образуется кубическая (пр. гр. $Pm\bar{3}m$) упорядоченная фаза такого же состава [18]. Проведенный анализ показал, что возможно существование модельных тетрагональной и орторомбической сверхструктур Ti_5O_5 .

На рис. 4 показаны рассчитанные рентгенограммы идеальных упорядоченных кубической (пр. гр. $Pm\bar{3}m$), орторомбической (пр. гр. $Pmmm$), тетрагональной (пр. гр. $P422$) и моноклинной (пр. гр. $C2/m$) фаз Ti_5O_5 ($Ti_5\blacksquare O_5\blacksquare$). Для расчета период

базисной решетки со структурой $B1$ неупорядоченного эквиатомного монооксида TiO ($Ti_{0.833}O_{0.833}$) взят равным $a_{B1} = 0.4182$ нм. В соответствии с этим период решетки кубической сверхструктуры равен $a_{cub} = 3a_{B1} = 1.2546$ нм; параметры элементарной ячейки орторомбической сверхструктуры равны $a_{rh} = (\sqrt{2}/2)a_{B1} = 0.29571$ нм, $b_{rh} = (3\sqrt{2}/2)a_{B1} = 0.88714$ нм, $c_{rh} = a_{B1} = 0.4182$ нм; элементарная ячейка тетрагональной сверхструктуры имеет параметры $a_t = b_t = a_{B1} = 0.4182$ нм

и $c_t = 3a_{B1} = 1.2546$ нм; параметры элементарной ячейки моноклинной сверхструктуры равны $a_m = \sqrt{2}a_{B1} = 0.59142$ нм, $b_m = a_{B1} = 0.4182$ нм, $c_m = \sqrt{5}a_{B1} = 0.93512$ нм, $\beta = 108.43^\circ$.

Число сверхструктурных отражений кубической фазы Ti_5O_5 заметно больше, чем число сверхструктурных отражений трех других фаз семейства Ti_5O_5 (рис. 4). Число отражений орторомбической и моноклинной фаз примерно одинаково, причем по положению большинство отражений орторомбической фазы совпадает с отражениями моноклинной фазы. Наименьшее число сверхструктурных отражений имеет тетрагональная фаза Ti_5O_5 . В области углов 2θ от 10° до 100° почти все отражения орторомбической и моноклинной фаз Ti_5O_5 по положению совпадают с частью отражений кубической (пр. гр. $Pm\bar{3}m$) фазы.

Наибольшее различие рентгенограмм обсуждаемых четырех фаз семейства Ti_5O_5 наблюдается в области малых углов $2\theta < 25^\circ$ (см. рис. 4). Именно на этот интервал дифракции следует обращать наибольшее внимание при экспериментальном исследовании упорядочения в монооксиде титана. Но в реальном эксперименте некоторые отражения орторомбической, тетрагональной и моноклинной фаз вследствие искажения их элементарных ячеек могут не вполне совпадать по положению с отражениями кубической сверхструктуры.

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 [1, 2].

В кубической (пр. гр. $Pm\bar{3}m$) сверхструктуре Ti_5O_5 наибольшей кратностью, равной 24, обладают кристаллографические позиции (k), (l) и (m) [18]. В соответствии с этим точечная группа симметрии кубической (пр. гр. $Pm\bar{3}m$) сверхструктуры Ti_5O_5 включает двадцать четыре (h_1 – h_{24}) элемента симметрии. С учетом наибольшей кратности кристаллографических позиций моноклинной (пр. гр. $C2/m$), тетрагональной (пр. гр. $P422$) и орторомбической (пр. гр. $Pmmm$) сверхструктур типа Ti_5O_5 их точечные группы симметрии включают соответственно 2 (h_1, h_3), 4 (h_1, h_3, h_{15}, h_{16}) и 2 (h_1, h_2) поворотных элемента симметрии.

Точечные группы симметрии всех четырех сверхструктур типа Ti_5O_5 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.

Что касается переходов между сверхструктурами типа Ti_5O_5 , то из соотношения элементов h_i ясно, что моноклинная (пр. гр. $C2/m$), тетрагональная (пр. гр. $P422$) и орторомбическая (пр. гр. $Pmmm$) сверхструктуры по симметрии являются подгруппами кубической (пр. гр. $Pm\bar{3}m$) сверхструктуры Ti_5O_5 . Об этом же свидетельствует изменение канала перехода, который для кубической сверхструктуры Ti_5O_5 включает 75 лучей 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 $\{\mathbf{k}_1\}$, а для моноклинной, тетрагональной и орторомбической сверхструктур — по пять лучей только трех звезд: $\{\mathbf{k}_{10}\}$, $\{\mathbf{k}_4\}$ и $\{\mathbf{k}_1\}$ для моноклинной, $\{\mathbf{k}_{10}\}$, $\{\mathbf{k}_{6(1)}\}$ и $\{\mathbf{k}_{6(2)}\}$ для тетрагональной и $\{\mathbf{k}_{10}\}$, $\{\mathbf{k}_{4(1)}\}$ и $\{\mathbf{k}_{4(2)}\}$ для орторомбической. Следовательно, кубическая (пр. гр. $Pm\bar{3}m$) фаза Ti_5O_5 является высокотемпературной фазой по отношению к трем другим сверхструктурам типа Ti_5O_5 . В свою очередь, из соотношения элементов симметрии (h_1, h_3, h_{15}, h_{16}) и (h_1, h_3) тетрагональной (пр. гр. $P422$) и моноклинной (пр. гр. $C2/m$) сверхструктур следует, что моноклинная сверхструктура по симметрии является подгруппой тетрагональной сверхструктуры.

Полученные результаты позволяют считать, что в области гомогенности нестехиометрического кубического монооксида титана при понижении температуры могут реализоваться две последовательности превращений беспорядок–порядок и порядок–порядок.

Первая последовательность имеет вид «кубический (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) неупорядоченный монооксид TiO_y (Ti_xO_z) → кубическая (пр. гр. $Pm\bar{3}m$) сверхструктура Ti_5O_5 → тетрагональная (пр. гр. $P422$) сверхструктура Ti_5O_5 → моноклинная (пр. гр. $C2/m$) сверхструктура Ti_5O_5 ». Вращательная (поворотная) симметрия при переходе между этими фазами последовательно понижается в два раза, затем в шесть раз и в два раза.

Вторая последовательность превращений имеет вид «кубический (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) неупорядоченный монооксид TiO_y (Ti_xO_z) → кубическая (пр. гр. $Pm\bar{3}m$) сверхструктура Ti_5O_5 → орторомбическая (пр. гр. $Pmmm$) сверхструктура Ti_5O_5 . В этой последовательности превращений вращательная (поворотная) симметрия понижается в два раза и в двенадцать раз.

С учетом имеющихся в литературе экспериментальных результатов по упорядочению монооксида титана $\text{Ti}_{0.83}\text{O}_{0.83}$ более вероятна первая последовательность превращений, заканчивающаяся образо-

ванием моноклинной (пр. гр. $C2/m$) сверхструктуры типа Ti_5O_5 . Если экспериментально какая-либо упорядоченная фаза не обнаруживается, то последовательность превращений и без этой фазы остается физически верной.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Моделирование сверхструктур семейства Ti_5O_5 показало, что в области гомогенности кубического монооксида титана Ti_xO_z помимо известных моноклинной (пр. гр. $C2/m$) и кубической (пр. гр. $Pm\bar{3}m$) упорядоченных фаз Ti_5O_5 могут существовать орторомбическая (пр. гр. $Pmmm$) и тетрагональная (пр. гр. $P422$) упорядоченные фазы этого же типа.

Каналы переходов беспорядок–порядок, соответствующие орторомбической и тетрагональной сверхструктурам Ti_5O_5 , включают по пять сверхструктурных векторов трех звезд $\{\mathbf{k}_s\}$ волновых векторов. В каждом канале одна из звезд — лифшицевская звезда $\{\mathbf{k}_{10}\}$, две другие звезды нелифшицевские. Искажение симметрии по одной или нескольким нелифшицевским звездам означает, что для рассмотренных орторомбической и тетрагональной сверхструктур критерий Ландау фазовых переходов второго рода не выполняется, поэтому превращения беспорядок–порядок « $Ti_xO_z \rightarrow Ti_5O_5$ » могут происходить только по механизму фазовых переходов первого рода.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 13-03-00077а).

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*, Springer, Berlin–Heidelberg–New York–London (2001).
2. А. И. Гусев, *Нестехиометрия, беспорядок, ближний и дальний порядок в твердом теле*, Физматлит, Москва (2007).
3. L. S. Darken and R. W. Gurry, *J. Amer. Chem. Soc.* **67**, 1398 (1945).
4. Г. Кребс, *Основы кристаллохимии неорганических соединений*, Мир, Москва (1971).
5. S. Andersson, B. Colten, U. Kuylenstierna, and A. Magneli, *Acta Chem. Scand.* **11**, 1641 (1957).
6. S. Westman and C. Nordmark, *Acta Chem. Scand.* **14**, 465 (1960).
7. G. Brauer, *Z. Anorg. Allgem. Chem.* **248**, 1 (1941).
8. А. И. Гусев, *УФН* **184**, 905 (2014).
9. D. Watanabe, J. R. Castles, A. Jostsons, and A. S. Malin, *Nature* **210**, 934 (1966).
10. D. Watanabe, J. R. Castles, A. Jostsons, and A. S. Malin, *Acta Crystallogr.* **23**, 307 (1967).
11. E. Hilti and F. Laves, *Naturwissenschaften* **55**, 131 (1968).
12. 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. Keeffe, North-Holland Publ., Amsterdam–London (1970), p. 238.
13. А. А. Валеева, А. А. Ремпель, А. И. Гусев, *Письма в ЖЭТФ* **71**, 675 (2000).
14. А. А. Валеева, А. А. Ремпель, А. И. Гусев, *Неорг. матер.* **37**, 716 (2001).
15. E. Hilti, *Naturwissenschaften* **55**, 130 (1968).
16. А. И. Гусев, А. А. Валеева, *Письма в ЖЭТФ* **96**, 400 (2012).
17. А. И. Гусев, *J. Sol. St. Chem.* **199**, 181 (2013).
18. А. И. Гусев, *ЖЭТФ* **144**, 340 (2013).
19. А. И. Гусев, *Письма в ЖЭТФ* **74**, 96 (2001).
20. О. В. Ковалев, *Неприводимые и индуцированные представления и копредставления федоровских групп*, Наука, Москва (1986).