

НОВАЯ СВЕРХСТРУКТУРА $M_{(2+\delta_1)}X_{(2+\delta_2)}$ УПОРЯДОЧЕННОГО НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО МОНООКСИДА ТИТАНА И ПРОБЛЕМА ПЕРЕХОДНЫХ СТРУКТУРНЫХ СОСТОЯНИЙ

M. Г. Костенко^{a,b}, C. В. Шарф^c*

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

^b Институт теоретической физики им. Л. Д. Ландау Российской академии наук
142432, Черноголовка, Московская обл., Россия

^c Институт математики и механики Уральского отделения Российской академии наук
620990, Екатеринбург, Россия

Поступила в редакцию 13 сентября 2018 г.,
после переработки 13 сентября 2018 г.
Принята к публикации 1 ноября 2018 г.

Рассмотрены результаты эксперимента по атомно-вакансионному упорядочению нанокристаллического нестехиометрического монооксида титана TiO_y (пространственная группа $Fm\bar{3}m$) с образованием орторомбической фазы Ti_9O_{10} (пространственная группа Imm). Распределение вакансий в упорядоченной фазе описывается сверхструктурой двухподрешеточного упорядочения $M_{(2+\delta_1)}X_{(2+\delta_2)}$. Фазовый переход беспорядок–порядок $TiO_y-Ti_{(2+\delta_1)}O_{(2+\delta_2)}$ осуществляется с искажением симметрии по нелифишиевской звезде $\{K_4\}$. При упорядочении вакансии концентрируются в каждой третьей плоскости (110) базисной кристаллической структуры типа $B1$. Отклонение от стехиометрии обусловлено различной концентрацией вакансий металлической и неметаллической подрешеток в дефектных плоскостях (параметры δ_1 и δ_2). Показано, что новый класс сверхструктур $M_{(n+\delta_1)}X_{(n+\delta_2)}$ позволяет генерировать множество моделей переходных состояний порядок–беспорядок, не описываемых в рамках приближения среднего поля. При $\delta_1 = \delta_2 = 0.5$ орторомбическая сверхструктура $M_{(2+\delta_1)}X_{(2+\delta_2)}$ представляет собой частный случай частично разупорядоченной моноклинной сверхструктуры M_5X_5 (пространственная группа $C2/m(A2/m)$), характерной для крупнокристаллического состояния.

DOI: 10.1134/S004445101904014X

1. ВВЕДЕНИЕ

Нестехиометрический монооксид титана TiO_y с базисной кристаллической структурой типа $B1$ интересен аномально высокой концентрацией структурных вакансий — узлов кристаллической структуры, не занятых атомами. Разнообразие фаз и структурных модификаций, возникающих в результате атомно-вакансионного упорядочения, делает данное соединение удобным объектом для исследований фазовых переходов беспорядок–порядок и порядок–порядок [1, 2]. Упорядочение обнаруживается по сверхструктурным рефлексам на картинах микродифракции и дифракционных спектрах. Положе-

ние и интенсивность сверхструктурных отражений часто предполагают неоднозначную интерпретацию структуры упорядоченных состояний.

Количество возможных моделей упорядочения, возникающих в пределах области гомогенности соединения, точно неизвестно. По данным электронной микродифракции [3–5] установлено существование моноклинной сверхструктуры типа M_5X_5 (пр. гр. $C2/m(A2/m)$), соответствующей низкотемпературной упорядоченной фазе α - TiO [6] стехиометрического состава. В работах [7, 8] предложена модель кубической сверхструктуры того же типа M_5X_5 (пр. гр. $Fm\bar{3}m$), соответствующая высокотемпературной упорядоченной фазе β - TiO [6], наблюдавшейся в эксперименте [9]. Согласно [7, 8] по картинам электронной микродифракции возможно надежно отличить высокотемпературную упорядоченную фазу от

* E-mail: makskostenko@yandex.ru

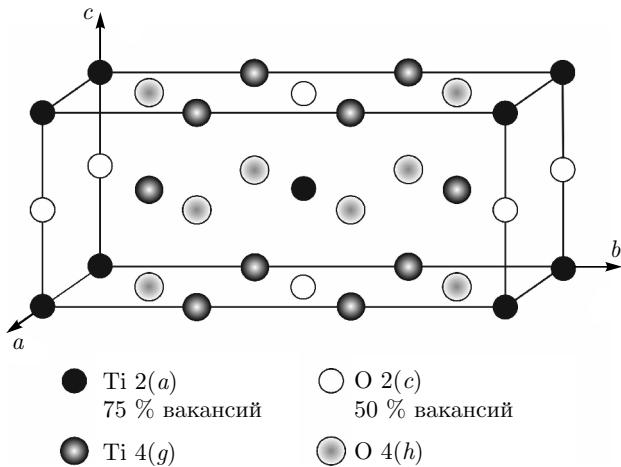


Рис. 1. Структура орторомбической упорядоченной фазы Ti_9O_{10} нанокристаллического монооксида титана. Показаны кристаллографические позиции и их кратность

низкотемпературной. Напротив, рентгеновские дифракционные спектры высокотемпературной фазы $\beta\text{-TiO}$, приведенные в работах [10, 11], ошибочно интерпретировались в пользу моноклинной сверхструктуры, так как специфические рефлексы кубической модели, имеющие достаточную интенсивность, возникают только на малых углах дифракции. С другой стороны, попытка объяснить рентгеновские дифракционные спектры [10, 11] в рамках кубической модели не дала удовлетворительного результата из-за расхождений в соотношениях интенсивностей сверхструктурных рефлексов [12]. В работе [13] проведен анализ структурных изменений при фазовом переходе порядок–порядок $\alpha\text{-TiO}$ – $\beta\text{-TiO}$ и предложена гибридная сверхструктура $M_{(5-i)}X_{(5-i)}$ с моноклинной симметрией (пр. гр. $P1m1$), образующаяся в результате суперпозиции двух моделей типа M_5X_5 в матрице базисной кристаллической структуры. В гибридных сверхструктурах $M_{(n-i)}X_{(n-i)}$ количество узлов вакансационных подрешеток больше количества вакансий в соединении, что предполагает вариации в степени заполнения кристаллографических позиций сверхструктуры и, как следствие, разнообразие комбинаций интенсивностей сверхструктурных рефлексов на дифракционных спектрах.

Помимо упомянутых выше сверхструктур, для стехиометрического состава $\text{TiO}_{1.0}$ теоретически возможны модели с тетрагональной и орторомбической симметрией [14], однако экспериментальные сведения о них отсутствуют. В упорядоченной фазе с составом, близким к $\text{TiO}_{1.25}$, надежно установлено существование тетрагональной сверхструктуры

типа M_4X_5 (пр. гр. $I4/m$) с упорядочением в подрешетке титана [15]. В работе [9] сообщалось об орторомбической упорядоченной фазе со сверхструктурой типа M_2X_3 , реализующейся в области составов $\text{TiO}_{1.00}$ – $\text{TiO}_{1.50}$. Номинальный состав сверхструктуры $y = 3/2$ выходит за границы области гомогенности монооксида (приблизительно от $\text{TiO}_{0.7}$ до $\text{TiO}_{1.3}$). По данным рентгенографического исследования [9] сверхструктура M_2X_3 принадлежит к одной из трех пространственных групп $Imm\bar{m}$, $Imm2$ или $I222$. Авторы работ [4, 5] упоминают орторомбическую фазу с пр. гр. $Imm\bar{m}$ или $I222$, образующуюся в диапазоне составов $\text{TiO}_{0.7}$ – $\text{TiO}_{0.9}$, что ближе к модели M_3X_2 номинального состава $MX_{0.67}$. Теоретический анализ [16] показал, что обе сверхструктуры являются инверсными друг другу, должны принадлежать к пр. гр. $Imm\bar{m}$, а их вакансационные подрешетки в пределах области гомогенности монооксида частично заполнены атомами.

Все известные к настоящему времени сверхструктуры атомно-вакансационного упорядочения [17] характерны для крупнокристаллического состояния. В недавнем эксперименте [18] по упорядочению вакансий в нанокристаллическом монооксиде титана обнаружена орторомбическая фаза Ti_9O_{10} (пр. гр. $Imm\bar{m}$) со статистическим распределением вакансий в некоторых кристаллографических позициях (рис. 1). По данным стандартных DFT-расчетов [18] образование упорядоченной фазы Ti_9O_{10} в крупнокристаллическом состоянии энергетически невыгодно по сравнению с неупорядоченной фазой того же состава $\text{TiO}_{10/9}$, что отличает ее структуру от всех экспериментально подтвержденных моделей атомно-вакансационного упорядочения.

В данной работе предлагается новый класс сверхструктур $M_{(n+\delta_1)}X_{(n+\delta_2)}$, объясняющий, в частности, особенности фазы Ti_9O_{10} . В обозначении $M_{(n+\delta_1)}X_{(n+\delta_2)}$ n — количество атомов, приходящихся на одну вакансию в металлической M и неметаллической X подрешетках базисной структуры в модельной сверхструктуре типа M_nX_n . Исходная сверхструктура типа M_nX_n содержит набор упорядоченно чередующихся дефектных плоскостей, ориентированных перпендикулярно какому-либо направлению базисной кристаллической структуры типа $B1$. Все узлы, входящие в дефектную плоскость, вакантны. Индексы δ_1 и δ_2 ($0 < \delta_1 < 1$, $0 < \delta_2 < 1$) показывают долю атомов, заполняющих вакансационные плоскости соответственно в металлической и неметаллической

подрешетках реальной структуры.

Предлагаемый класс сверхструктур $M_{(n+\delta_1)}X_{(n+\delta_2)}$ можно рассматривать как переходное состояние порядок–беспорядок, при котором начальное идеально упорядоченное состояние соответствует некоей сверхструктуре M_mX_m ($n < m$). В частности, структура новой фазы Ti_9O_{10} отвечает исходной моноклинной сверхструктуре M_5X_5 (пр. гр. $C2/m$) с двумерным разупорядочением вакансий в каждой третьей плоскости (101) базисной структуры типа $B1$ и нестехиометрией, вызванной неравным количеством атомов металла и неметалла в дефектных плоскостях.

2. УПОРЯДОЧЕНИЕ ВАКАНСИЙ В НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОМ МОНООКСИДЕ ТИТАНА

Согласно экспериментальным данным [3–5, 7–11] упорядочение вакансий в крупнокристаллическом монооксиде титана с составом, близким к стехиометрическому, приводит к образованию кубической или моноклинной сверхструктур типов M_5X_5 . Формирование упорядоченных фаз происходит в процессе самодиффузии вакансий при длительном отжиге ниже температуры равновесного фазового перехода порядок–беспорядок. В процессе упорядочения наблюдается относительно небольшое повышение концентрации структурных вакансий: 14–15 ат. % в неупорядоченной фазе по сравнению с 1/6 в сверхструктурах.

Образцы крупнокристаллического монооксида титана, синтезированные в эксперименте [18], имели средний размер зерен 25 мкм и содержали неупорядоченную кубическую фазу, симметрия которой соответствует симметрии базисной кристаллической структуры типа $B1$, а также частично разупорядоченную моноклинную фазу Ti_5O_5 . Синтез [18] был проведен методом твердофазного спекания порошков металлического титана и диоксида титана TiO_2 в вакууме 10^{-3} Па при температуре 1773 К. После отжига в вакууме в течение трех часов при температуре 1373 К и закалки параметр дальнего порядка упорядоченной фазы составил $\eta = 0.21$, что близко к критическому значению для фазового перехода беспорядок–порядок [19]. Последующий низкотемпературный вакуумный отжиг при $T = 673$ К в течение четырех часов привел к повышению параметра дальнего порядка до $\eta = 0.62$, при этом не обнаружено образование других упорядоченных фаз, кроме моноклинной.

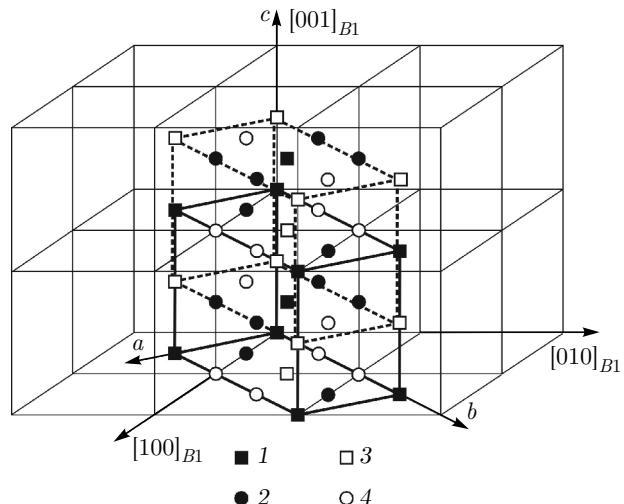


Рис. 2. Положение элементарных ячеек сверхструктур M_2X_3 (сплошные линии) и M_3X_2 (штриховые линии) в базисной кристаллической структуре типа $B1$: 1 — вакансия в металлической подрешетке, 2 — атом металла, 3 — вакансия в неметаллической подрешетке, 4 — атом в неметаллической подрешетке

С помощью высокоэнергетического размола в шаровой планетарной мельнице был получен нанокристаллический порошок со средним размером частиц 30 ± 10 нм, не содержащий упорядоченной моноклинной фазы. Влияние высокоэнергетического размола на стабильность упорядоченных состояний в этом смысле аналогично влиянию высоких температур [19], давления [20] и облучения электронным пучком [21].

Нанокристаллический порошок, содержащий только неупорядоченную кубическую фазу, отжигался при температурах от 300 до 1200 К в вакууме около 10^{-3} Па. Рентгенодифракционные исследования отожженных нанокристаллических порошков зафиксировали образование трех фаз, две из которых — Ti_3O_5 (пр. гр. $I2c$) и TiO_2 (анатаз) — не связаны с атомно-вакансационным упорядочением. Третья фаза (пр. гр. $Immm$) имела состав, близкий к $\text{TiO}_{10/9}$ и содержала приблизительно 25 ат. % и 16.7 ат. % упорядоченно расположенных вакансий соответственно в металлической и неметаллической подрешетках (рис. 2), что допускает использование формулы Ti_9O_{10} . Ни одна из описанных ранее моделей упорядочения [1, 2, 13, 15, 17] не дает специфического набора дифракционных отражений, характерного для Ti_9O_{10} .

Распределение вакансий в упорядоченной фазе Ti_9O_{10} принципиально отличается от известных моделей идеально упорядоченных сверхструктур [17].

При упорядочении по типу Ti_9O_{10} вакансии занимают узлы каждой третьей плоскости $(110)_{B1}$ (кристаллографические позиции 2(a) и 2(c)), но при этом количество узлов базисной структуры $B1$, образующих данные дефектные плоскости, превышает количество вакансий в соединении, что предполагает неопределенность размещения последних. В обсуждаемой статье [18] предложена простейшая модель стохастического распределения, которая подразумевает, что вероятности обнаружить вакансии в любом из узлов дефектной плоскости равны и независимы. Теоретически, как и в случае моноклинной упорядоченной фазы M_5X_5 , в рамках модели [18] возможны более выгодные структурные модификации с локальными атомно-вакансационными корреляциями [1, 2, 22–25].

3. СВЕРХСТРУКТУРА $M_{(2+\delta_1)}X_{(2+\delta_2)}$

Если бы все кристаллографические позиции в структуре фазы Ti_9O_{10} были вакантны, упорядочение в кислородной подрешетке описывалось бы сверхструктурой M_3X_2 , а в титановой — инверсной ей сверхструктурой M_2X_3 . Обе модели предложены в теоретической работе [26] в связи с обсуждением результатов [5, 9]. Сверхструктуры M_3X_2 и M_2X_3 принадлежат к пространственной группе $I\bar{m}mm$, как и структура упорядоченной фазы Ti_9O_{10} . В координатах базисной структуры $B1$ элементарные ячейки сверхструктур M_3X_2 и M_2X_3 строятся на векторах трансляции

$$\begin{aligned}\mathbf{a} &= \{1/2, -1/2, 0\}_{B1}, \\ \mathbf{b} &= \{3/2, 3/2, 0\}_{B1}, \\ \mathbf{c} &= \{0, 0, 1\}_{B1}.\end{aligned}$$

За вычетом орторомбических искажений, форма элементарной ячейки, изображенной на рис. 1, совпадает с формой ячеек сверхструктур M_3X_2 и M_2X_3 . Вакансационные подрешетки сверхструктур M_3X_2 и M_2X_3 можно совместить так, что вакантные узлы модели M_3X_2 совпадут с кристаллографическими позициями 2(c), а вакантные узлы сверхструктуры M_2X_3 — с позициями 2(a) структуры Ti_9O_{10} . Таким образом, подрешетки вакансий окажутся сдвинутыми относительно друг друга на вектор $\{0, 0, 1/2\}_{B1}$ (рис. 2).

Совмещение моделей M_3X_2 и M_2X_3 в матрице базисной структуры даст сверхструктуру типа M_2X_2 (или $M_2\square X_2\square$, где \blacksquare и \square — символы для вакансии соответственно металлической и неметаллической подрешеток), ранее не наблюдавшейся

экспериментально. В модели M_2X_2 упорядоченными являются одновременно узлы металлической и неметаллической подрешеток базисной структуры. Большинство известных на данный момент сверхструктур [1, 2, 17] описывает упорядочение только в неметаллической подрешетке.

Симметрия сверхструктуры двухподрешеточного упорядочения M_2X_2 соответствует пространственной группе $I\bar{m}mm$ орторомбической сингонии [27]. Фазовый переход беспорядок—порядок (пр. гр. $Fm\bar{3}m$)—(пр. гр. $I\bar{m}mm$) происходит с искажением симметрии по нелипшицевской звезде $\{\mathbf{k}_4\}$. Метод статических концентрационных волн [28], основанный на приближении среднего поля [29], позволяет formalизовать распределение атомов и вакансий в упорядочивающихся подрешетках базисной структуры с помощью функций вида

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

где $n(\mathbf{r})$ — вероятность обнаружить атом в узле с координатой $\mathbf{r} = \{x_I, y_I, z_I\}$ упорядочивающейся решетки Изинга, u — доля узлов подрешетки, занятых атомами, η_s — параметр дальнего порядка, соответствующий звезде $\{\mathbf{k}_s\}$, $\eta_s \gamma_s$ и $\varphi_s^{(j)}$ — соответственно амплитуда и фаза концентрационной волны. Суммирование ведется по неэквивалентным сверхструктурным векторам первой зоны Бриллюэна. Реальный состав сверхструктуры двухподрешеточного упорядочения может быть выражен формулой M_xX_z или $M_x\square_{(1-x)}X_z\square_{(1-z)}$, где x и z — доли атомов соответственно в металлической и неметаллической подрешетках, поэтому $u = x$ для подрешетки металла и $u = z$ для подрешетки неметалла. Распределение вакансий в металлической и неметаллической подрешетках сверхструктуры определяется одним параметром дальнего порядка, соответствующим звезде $\{\mathbf{k}_4\}$, а функция (1) принимает вид

$$\begin{aligned}n_M(x_I, y_I, z_I) = x - 2 \frac{\eta_4^M}{3} \times \\ \times \cos\left[\frac{4\pi}{3}(x_I + y_I)\right] \quad (\text{подрешетка металла}),\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}n_X(x_I, y_I, z_I) = z - 2 \frac{\eta_4^X}{3} \times \\ \times \cos\left[\frac{4\pi}{3}(x_I + y_I)\right] \quad (\text{подрешетка неметалла}).\end{aligned}$$

Таблица. Типы узлов и их координаты в сверхструктуре M_2X_2 (пр. гр. $Imm\bar{m}$)

Тип узла	Тип кристаллографической позиции и ее кратность	Координаты узла		
		x/a_{orth}	y/b_{orth}	z/c_{orth}
$M1$ (вакансия)	$2(a)$	0	0	0
$M2$	$4(g)$	0	$1/3$	0
$X1$ (вакансия)	$2(c)$	$1/2$	$1/2$	0
$X2$	$4(h)$	0	$2/3$	$1/2$

Количество возможных значений, принимаемых функцией распределения, на единицу больше числа параметров дальнего порядка, поэтому каждая ГЦК-подрешетка базисной структуры $B1$ при упорядочении с образованием орторомбической сверхструктуры M_2X_2 разбивается на две неэквивалентные подрешетки. Типы кристаллографических позиций, относящихся к каждой подрешетке, приведены в таблице.

Параметр дальнего порядка принимает значения в пределах $0 \leq \eta \leq \eta_{max}$, $\eta_{max} \leq 1$. Если величины x и z соответствуют номинальному составу сверхструктуры типа $M_2X_2 \equiv M_2\square X_2\square$, т. е. $x = z = 2/3$, то $\eta_{max} = 1$. При отклонении состава сверхструктуры от номинального максимальное значение параметра дальнего порядка уменьшается, что обусловлено ограничением $0 \leq n(\mathbf{r}) \leq 1$ на область допустимых значений функции распределения. В идеально упорядоченной структуре все узлы подрешетки вакансий (кристаллографические позиции a и c), для которых функция распределения принимает вид

$$n = \frac{2}{3} - \frac{2}{3}\eta,$$

являются вакантными, а все узлы со значением

$$n = \frac{2}{3} + \frac{1}{3}\eta$$

заняты атомами (кристаллографические позиции g и h).

Состав наблюдавшейся в эксперименте [18] сверхструктуры отличался от номинального: часть позиций вакансационных подрешеток была занята атомами. Пусть δ_1 — доля атомов в кристаллографических позициях a (металлическая подрешетка струк-

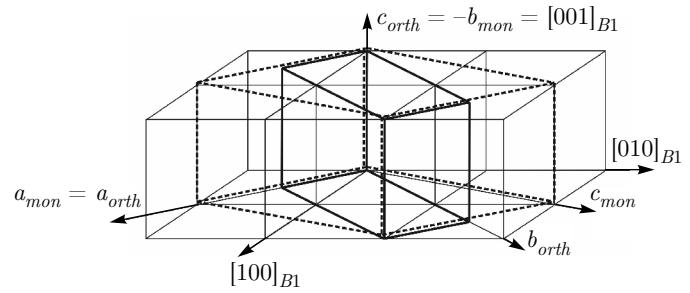


Рис. 3. Соотношение между элементарными ячейками орторомбической сверхструктуры $M_{(2+\delta_1)}X_{(2+\delta_2)}$ нанокристаллического состояния (сплошные линии) и моноклинной сверхструктуры M_5X_5 крупнокристаллического состояния (штриховые линии)

туры $B1$), а δ_2 — доля атомов в кристаллографических позициях c (неметаллическая подрешетка). Тогда состав сверхструктуры может быть выражен формулой $M_{(2+\delta_1)}X_{(2+\delta_2)}$ или $M_2\square_{(1-\delta_1)}X_2\square_{(1-\delta_2)}$, а функция распределения будет принимать следующие значения:

$$\begin{aligned} n_M &= \frac{2 + \delta_1}{3} - \frac{2}{3}\eta^M \quad (\text{позиции } a), \\ n_M &= \frac{2 + \delta_1}{3} + \frac{1}{3}\eta^M \quad (\text{позиции } g), \\ n_X &= \frac{2 + \delta_2}{3} - \frac{2}{3}\eta^X \quad (\text{позиции } c), \\ n_X &= \frac{2 + \delta_2}{3} + \frac{1}{3}\eta^X \quad (\text{позиции } h). \end{aligned}$$

Состав упорядочивающегося по типу $M_{(2+\delta_1)}X_{(2+\delta_2)}$ нестехиометрического соединения TiO_y зависит от δ_1 и δ_2 : $y = z/x = ((2 + \delta_2)/3)/((2 + \delta_1)/3)$. При $\delta_1 = 0.25$ и $\delta_2 = 0.5$ получим, что $y = 10/9$ в соответствии с экспериментом [18].

Формально область возможных значений δ_1 и δ_2 , а также η^M и η^X определяется областью гомогенности соединения и физически допустимым количеством вакансий в подрешетках при заданных давлении и температуре. В свою очередь, область гомогенности зависит от температуры [6], а между концентрациями вакансий в металлической и неметаллической подрешетках существуют специфические закономерности, определяемые экспериментальным путем [30]. В диапазоне составов от $TiO_{0.7}$ до $TiO_{1.3}$ невозможными являются ситуации, при которых $\delta_1 = 1$ и $\delta_2 < 0.1$ либо $\delta_1 < 0.31$ и $\delta_2 = 1$, поскольку состав упорядоченной фазы выйдет за границы области гомогенности монооксида. По аналогии с другими сверхструктурами двухподрешеточного упорядочения [8] при равенстве $\delta_1 = \delta_2$ должны выпол-

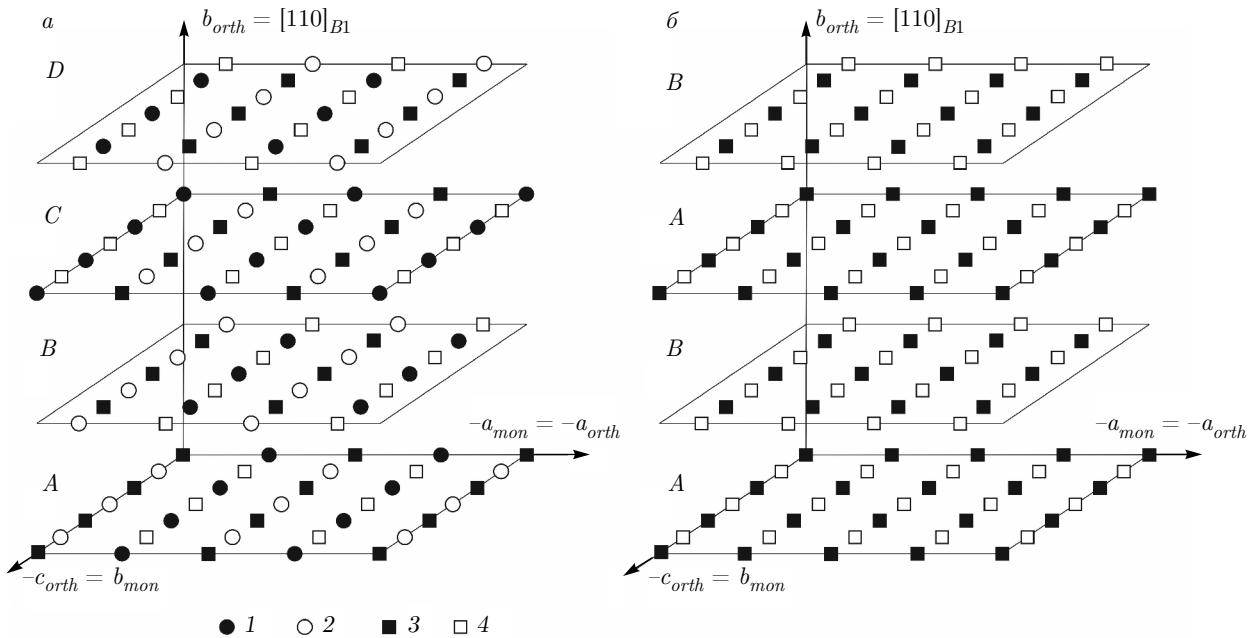


Рис. 4. Чередование дефектных плоскостей в идеально упорядоченной моноклинной сверхструктуре M_5X_5 (а) и в орторомбической сверхструктуре $M_{(2+\delta_1)}X_{(2+\delta_2)}$ при $\delta_1 = \delta_2 = 0$ (б): 1 — атомы металла, 2 — атомы неметалла, 3 — вакантные узлы металлической подрешетки, 4 — вакантные узлы неметаллической подрешетки. Показаны только те атомы базисной структуры, которые принадлежат дефектным плоскостям. Плоскости ориентированы перпендикулярно направлению $[110]_{B1}$, соответствующему кристаллографической оси b орторомбической сверхструктуры (рис. 3)

няться условия $\delta_1 < 0.50$ и $\delta_2 < 0.50$, так как по данным экспериментов концентрация вакансий в упорядоченном стехиометрическом соединении не превышает $1/6$. При разупорядочении концентрация вакансий повышается на 1–2 %. При $\delta_1 = 0$ и $\delta_2 = 1$, а также при $\delta_1 = 1$ и $\delta_2 = 0$ получим инверсные друг другу орторомбические сверхструктуры соответственно M_2X_3 и M_3X_2 , предложенные в работе [26].

4. СООТНОШЕНИЕ МЕЖДУ СВЕРХСТРУКТУРАМИ $M_{(2+\delta_1)}X_{(2+\delta_2)}$ И M_5X_5

Упорядочение в нанокристаллическом монооксиде титана с составом, близким к стехиометрическому, завершается образованием моноклинной сверхструктуры типа M_5X_5 [3–5]. Попытка повторить эксперимент по упорядочению в нанокристаллическом соединении [18] привела к выделению трех фаз различной стехиометрии, только одна из которых являлась производной от структуры $B1$. Переход к наносостоянию оказывается не только на количестве и составе фаз, но и на типе упорядоченной структу-

ры: по данным расчетов [18] фаза Ti_9O_{10} со сверхструктурой $M_{(2+0.25)}X_{(2+50)}$ в крупнокристаллическом состоянии энергетически невыгодна, а причины ее образования также следует связывать с размерными эффектами. Косвенно это подтверждается результатами эксперимента по упорядочению углеродных вакансий в нестехиометрическом карбиде ванадия [31], показавшего, что образование орторомбической сверхструктуры M_3X_2 (предельный вариант сверхструктуры $M_{(2+\delta_1)}X_{(2+\delta_2)}$ при $\delta_1 = 1$ и $\delta_2 = 0$) начинается на границах зерен неупорядоченной фазы.

Таким образом, новая сверхструктура $M_{(2+\delta_1)}X_{(2+\delta_2)}$ является аналогом моноклинной сверхструктуры M_5X_5 в наносостоянии. Рассмотрим соотношение между двумя альтернативными моделями упорядочения $M_5X_{5(mon)}$ и $M_{(2+\delta_1)}X_{(2+\delta_2)}$. Обе сверхструктуры, несмотря на различие в симметрии и локальных атомно-вакансационных группировках, объединяют набор одинаково чередующихся дефектных и бездефектных плоскостей. В направлении $[110]_{B1}$ одна дефектная плоскость, содержащая вакансии, чередуется с двумя бездефектными. Соотношение между элементарными ячейками сверхструктур $M_5X_{5(mon)}$

и $M_{(2+\delta_1)}X_{(2+\delta_2)}$ показано на рис. 3. Различие в симметрии упорядоченных моделей обусловлено количеством и способом размещения вакансий в дефектных плоскостях. В орторомбической сверхструктуре они размещены стохастически и их количество может варьироваться в зависимости от состава соединения, в то время как в моноклинной сверхструктуре вакансии в плоскостях идеально упорядочены. В каждой конкретной плоскости дефекты располагаются так, что образуются последовательности чередования типа АВАВАВ... (в $M_{(2+\delta_1)}X_{(2+\delta_2)}$) или АВСДАВСД... (в M_5X_5) (рис. 4).

Модель $M_{(2+\delta_1)}X_{(2+\delta_2)}$ формально можно рассматривать как переходную структуру порядок–беспорядок, в которой разупорядочение начинается в отдельных дефектных плоскостях базисной структуры. В дальнейшем при разупорядочении сверхструктуры $M_{(2+\delta_1)}X_{(2+\delta_2)}$ вакансии распределяются по всему объему кристалла, образуя неупорядоченную кубическую фазу. На рис. 5 показаны рассчитанные рентгенограммы для различных этапов этого структурного перехода. В дифракционном спектре моноклинной сверхструктуры, помимо рефлексов от базисной структуры $B1$, присутствуют сверхструктурные отражения, соответствующие лучам звезд $\{k_{10}\}$, $\{k_4\}$ и $\{k_1\}$. При образовании $M_{(2+\delta_1)}X_{(2+\delta_2)}$ исчезают рефлексы, генерируемые лучами звезд $\{k_{10}\}$ и $\{k_1\}$. В полностью разупорядоченной кубической фазе присутствуют только структурные рефлексы $B1$.

Различия между альтернативными моделями перехода порядок–беспорядок на локальном уровне демонстрирует рис. 6, на котором показаны рассчитанные соотношения между вероятностями октаэдрических кластерных конфигураций [24, 32] и усредненным по всем звездам параметром дальнего порядка моноклинной сверхструктуры M_5X_5 . Зависимости различны для модели разупорядочения, построенной в рамках приближения среднего поля [23–25, 32, 33] (рис. 6б), модели, учитывающей корреляционный близкий порядок [34] (рис. 6в), и модели переходного состояния, описываемого сверхструктурой $M_{(2+\delta_1)}X_{(2+\delta_2)}$ (рис. 6г). Сравнение поведения вероятностей при разупорядочении показывает, что для последней нехарактерны специфические изменения в локальном окружении, обеспечивающие энергетическую выгоду специфического структурного состояния по сравнению с распределением дефектов, описываемого приближением среднего поля, что отчасти объясняет результаты расчетов [35].

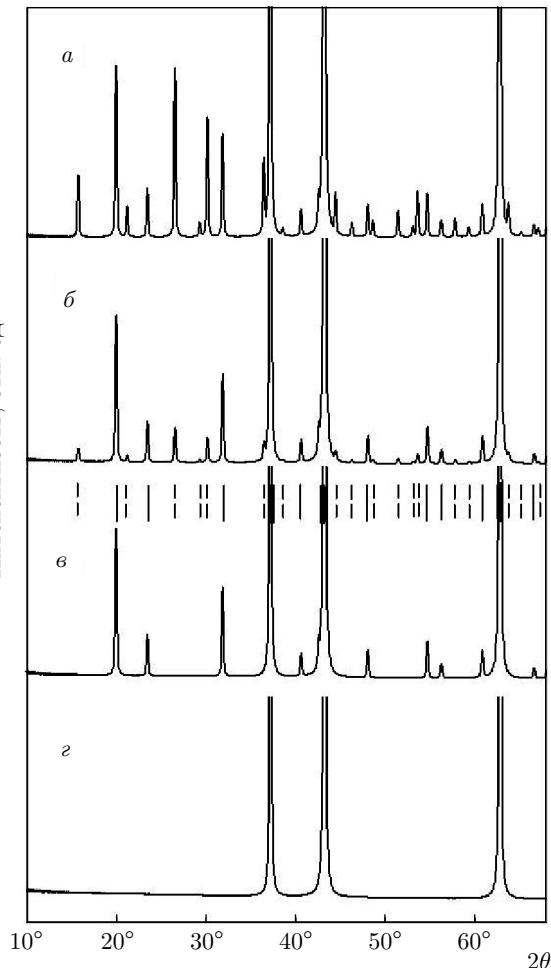


Рис. 5. Расчетные рентгенограммы идеально упорядоченной моноклинной сверхструктуры M_5X_5 (пр. гр. $C2/m$) (а), моноклинной сверхструктуры с частично разупорядоченными (б) и полностью разупорядоченными (в) дефектными плоскостями $(110)_{B1}$, а также полностью разупорядоченной структуры (г). Случай (в) соответствует орторомбической сверхструктуре $M_{(2+0.5)}X_{(2+0.5)}$ (пр. гр. Imm). Жирными штрихами отмечено положение рефлексов от базисной структуры $B1$, сплошными тонкими штрихами — положение общих для моноклинной и орторомбической сверхструктур рефлексов, пунктирными штрихами — рефлексов, характерных только для моноклинной сверхструктуры. Период базисной структуры $B1$ принят равным 418 пм, длина волны рентгеновского излучения $\lambda = 154$ пм. Методику расчета см. в работе [35]

5. МОДЕЛИ ПЕРЕХОДНЫХ СОСТОЯНИЙ, ПРОИЗВОДНЫЕ ОТ СВЕРХСТРУКТУР M_5X_5 И $M_{(2+\delta_1)}X_{(2+\delta_2)}$, И ИХ ДИФРАКЦИОННЫЕ СПЕКТРЫ

Представление идеально упорядоченных сверхструктур типов M_mX_m в виде правильной последова-

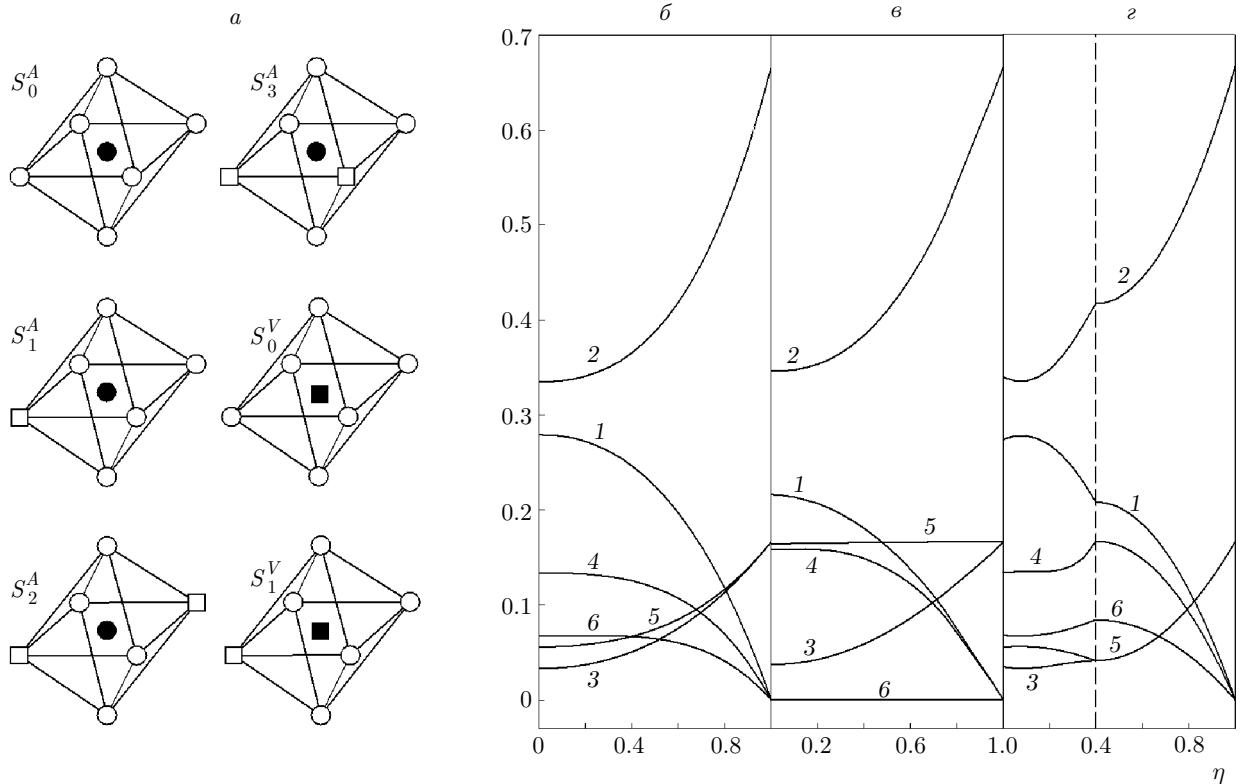


Рис. 6. Основные конфигурации октаэдрических кластеров с центральным узлом металлической подрешетки структуры $B1$ (а) и их вероятности (б–г) в зависимости от усредненного параметра дальнего порядка моноклинной сверхструктуре M_5X_5 для различных моделей переходного состояния порядок–беспорядок: приближения среднего поля (б), ближнего порядка (в) и двумерного разупорядочения с образованием сверхструктуры $M_{(2+\delta_1)}X_{(2+\delta_2)}$ (г). Линии 1 соответствует конфигурации S_0^A , 2 – S_1^A , 3 – S_2^A , 4 – S_3^A , 5 – S_0^V , 6 – S_1^V . Штрихом на панели г отмечено начало разупорядочения модели $M_{(2+\delta_1)}X_{(2+\delta_2)}$, когда вакансии из дефектных плоскостей переходят в бездефектные до тех пор, пока их концентрация в обоих типах плоскостей не сравняется. Расчет выполнен методом компьютерного моделирования. Виртуальный кристалл имел форму куба и содержал 8 млн узлов базисной структуры $B1$

тельности дефектных плоскостей с двумерным упорядочением (рис. 4) позволяет рассмотреть множество вариантов структурных модификаций, не описываемых в рамках приближения среднего поля и, в частности, метода статических концентрационных волн, но объясняющих особенности структуры упорядоченных фаз. Переходные структуры можно получить, комбинируя следующие операции с дефектными плоскостями:

- разупорядочение вакансий в дефектных плоскостях (рассмотренное выше преобразование M_5X_5 (пр. гр. $C2/m$) $\rightarrow M_{(2+0.5)}X_{(2+0.5)}$ (пр. гр. $Immm$);
- нарушение последовательности чередования разных типов дефектных плоскостей путем смешения упорядоченного двумерного каркаса дефектов в данных плоскостях;
- нарушение последовательности чередования дефектных и бездефектных плоскостей;

г) неравенство степени разупорядочения двумерных моделей в различных плоскостях.

На рис. 7б–г показаны изменения, происходящие в рентгеновском дифракционном спектре при выполнении каждой из перечисленных выше операций с идеально упорядоченной моноклинной сверхструктурой M_5X_5 . Особо примечательны рентгенограммы, получаемые при сдвиге упорядоченных двумерных моделей в дефектных плоскостях (рис. 7б), а также нарушении последовательности дефектных и бездефектных плоскостей (рис. 7г). В первом случае исчезают некоторые рефлексы моноклинной сверхструктуры, но присутствуют все сверхструктурные отражения, характерные для модели $M_{(2+0.5)}X_{(2+0.5)}$. Во втором случае сверхструктура $M_{(2+0.5)}X_{(2+0.5)}$ уже не описывает специфический характер распределения точечных дефектов и соответствующие рефлексы пропадают. Особенностью

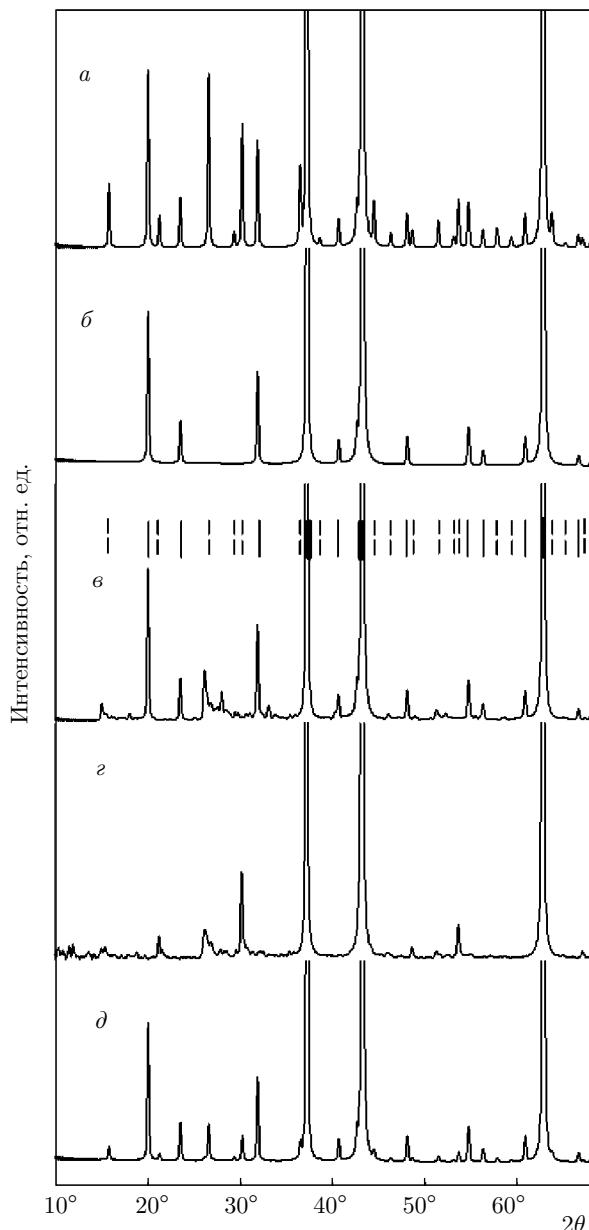


Рис. 7. Расчетный рентгеновский дифракционный спектр идеально упорядоченной моноклинной сверхструктуры M_5X_5 (a) в сравнении с расчетными спектрами, полученными при различных способах нарушения дальнего порядка: полного разупорядочения дефектных плоскостей $(110)_{B1}$ (б), нарушения последовательности чередования дефектных плоскостей $(110)_{B1}$ путем смещения упорядоченного двумерного каркаса дефектов в данных плоскостях (в), нарушения последовательности чередования дефектных и бездефектных плоскостей $(110)_{B1}$ (г), а также при различной степени разупорядоченности вакансий в дефектных плоскостях (д). Жирными штрихами отмечено положение рефлексов от базисной структуры $B1$, сплошными тонкими штрихами — положение общих для моноклинной и орторомбической сверхструктур рефлексов, пунктирными штрихами — рефлексов, характерных только для моноклинной сверхструктуры. Период базисной структуры $B1$ принят равным 418 пм, длина волны рентгеновского излучения $\lambda = 154$ пм. Методику расчета см. в работе [25]

переходах порядок–беспорядок и беспорядок–порядок предложен новый класс сверхструктур, в которых дальний порядок и симметрия обусловлены упорядоченной последовательностью дефектных и бездефектных плоскостей, ориентированных перпендикулярно выделенному направлению базисной структуры. Рассмотренные структурные модели учитывают неоднозначность группировки упорядочивающихся точечных дефектов в двумерные решетки в трехмерной матрице базисной кристаллической структуры и позволяют генерировать разнообразные структурные модификации, особенности которых не учитываются в рамках приближения среднего поля и кристаллографического подхода.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 17-02-00037). Расчеты проведены на суперкомпьютере «Уран» ИММ УрО РАН.

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, Barcelona, Hong Kong, London, Milan, Paris, Singapore, Tokyo (2001).
2. А. И. Гусев, *Нестехиометрия, беспорядок, ближний и дальний порядок в твердом теле*, Физматлит, Москва (2007).

обеих рентгенограмм (рис. 7 $б$ и 7 $г$) является множество дифракционных отражений относительно малой интенсивности. Они возникают вследствие двумерного упорядочения вакансий в каждой дефектной плоскости при отсутствии дальнего порядка в масштабах трехмерной матрицы базисной структуры.

6. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе для описания частично разупорядоченных состояний, образующихся при фазовых

3. D. Watanabe, J. R. Castles, A. Jostsons, and A. S. Marlin, *Nature* **210**, 934 (1966).
4. D. Watanabe, J. R. Castles, A. Jostsons, and A. S. Marlin, *Acta Cryst.* **23**, 307 (1967).
5. 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, Amsterdam (1970).
6. J. L. Murray and H. A. Wriedt, *Bull. Alloy Phase Diagr.* **8**, 148 (1987).
7. А. И. Гусев, А. А. Валеева, Письма в ЖЭТФ **96**, 400 (2012).
8. А. И. Гусев, ЖЭТФ **144**, 340 (2013).
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, Неорг. матер. **37**, 716 (2001).
12. А. И. Гусев, ЖЭТФ **144**, 340 (2013).
13. М. Г. Костенко, А. А. Ремпель, ЖЭТФ **152**, 280 (2017).
14. А. И. Гусев, ЖЭТФ **147**, 984 (2015).
15. D. Watanabe and O. Terasaki, *J. Phys. Soc. Jpn* **25**, 292 (1968).
16. А. И. Гусев, Письма в ЖЭТФ **74**, 96 (2001).
17. А. И. Гусев, УФН **184**(9), 908 (2014).
18. А. А. Valeeva and M. G. Kostenko, *Nanosystems: Phys., Chem., Math.* **8**, 816 (2017).
19. А. А. Валеева, С. З. Назарова, А. А. Ремпель, Письма в ЖЭТФ **101**, 276 (2015).
20. T. Fujimura et al., *High Press. Res.* **1**, 213 (1989).
21. А. А. Ремпель et al., *Sci. Rep.* **7**, 10769 (2017).
22. А. А. Ремпель and А. И. Гусев, *Phys. Stat. Sol. (b)* **130**, 413 (1985).
23. М. Г. Костенко, А. А. Валеева, А. А. Ремпель, ЖЭТФ **138**, 892 (2010).
24. М. Г. Костенко, А. А. Ремпель, ЖЭТФ **142**, 1142 (2012).
25. М. Г. Костенко, А. А. Ремпель, А. В. Лукоянов, ЖЭТФ **143**, 1097 (2013).
26. А. И. Гусев, Письма в ЖЭТФ **74**, 96 (2001).
27. *International Tables for X-ray Crystallography*, Vol. A: *Space Group Symmetry*, ed. by T. Hahn, Springer, Dordrecht (2005), p. 132.
28. А. Г. Хачатуян, *Теория фазовых превращений и структура твердых растворов*, Наука, Москва (1974).
29. W. L. Bragg and E. J. Williams, *Proc. Roy. Soc. Lond.* **145**, 699 (1934).
30. M. D. Banus, M. D. Reed, and A. J. Strauss, *Phys. Rev. B* **5**, 2775 (1972).
31. А. И. Гусев, А. С. Курслов, А. А. Ремпель, Письма в ЖЭТФ **101**, 589 (2015).
32. M. G. Kostenko, A. A. Valeeva, and A. A. Rempel, *Mendeleev Commun.* **22**, 245 (2012).
33. М. Г. Костенко, А. А. Ремпель, ФТТ **52**, 723 (2010).
34. М. Г. Костенко, А. А. Ремпель, С. В. Шарф, А. В. Лукоянов, Письма в ЖЭТФ **102**, 94 (2015).
35. М. Г. Костенко, А. А. Ремпель, С. В. Шарф, А. В. Лукоянов, Письма в ЖЭТФ **97**, 712 (2013).