

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

М. Г. Костенко ^{a,b*}, С. 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 $Immm$). Распределение вакансий в упорядоченной фазе описывается сверхструктурой двухподрешеточного упорядочения $M_{(2+\delta_1)}X_{(2+\delta_2)}$. Фазовый переход беспорядок–порядок $\text{TiO}_y\text{--Ti}_{(2+\delta_1)}\text{O}_{(2+\delta_2)}$ осуществляется с искажением симметрии по неллифшицевской 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 $\alpha\text{-TiO}$ [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 $\beta\text{-TiO}$ [6], наблюдавшейся в эксперименте [9]. Согласно [7, 8] по картинам электронной микродифракции возможно надежно отличить высокотемпературную упорядоченную фазу от

* E-mail: makskostenko@yandex.ru

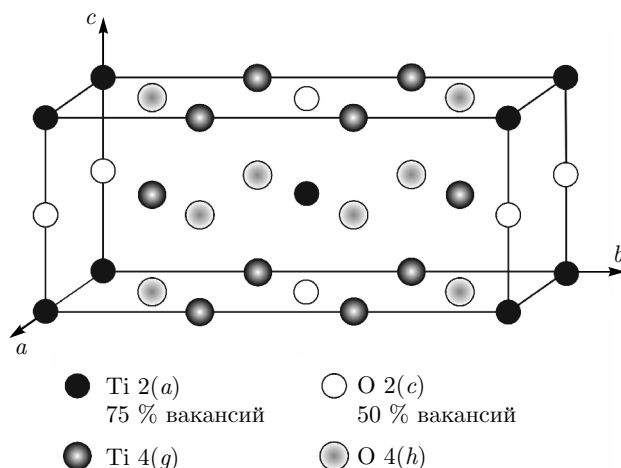


Рис. 1. Структура орторомбической упорядоченной фазы Ti_9O_{10} нанокристаллического монооксида титана. Показаны кристаллографические позиции и их кратность

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. $P1m1$), образуемая 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 вакансионных 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 $Immm$, $Im2$ или $I222$. Авторы работ [4, 5] упоминают орторомбическую фазу с пр. гр. $Immm$ 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. $Immm$, а их вакансионные подрешетки в пределах области гомогенности монооксида частично заполнены атомами.

Все известные к настоящему времени сверхструктуры атомно-вакансионного 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. $Immm$) 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-вакансионного 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 вакансионные 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 типа 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.

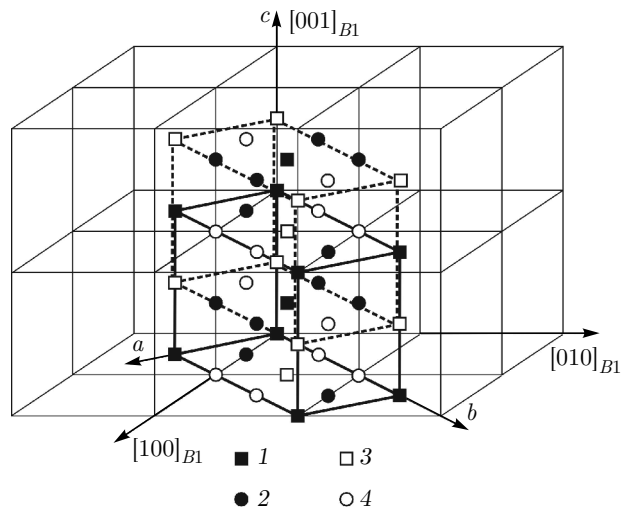


Рис. 2. Положение элементарных ячеек сверхструктур M_2X_3 (сплошные линии) и M_3X_2 (штриховые линии) в базисной кристаллической структуре типа $B1$: 1 — вакансии в металлической подрешетке, 2 — атом металла, 3 — вакансии в неметаллической подрешетке, 4 — атом в неметаллической подрешетке

С помощью высокоэнергетического размола в шаровой планетарной мельнице был получен нанокристаллический порошок со средним размером наночастиц 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-вакансионным 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-вакансионными 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 $Im\bar{m}m$, 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

$$\mathbf{a} = \{1/2, -1/2, 0\}_{B1},$$

$$\mathbf{b} = \{3/2, 3/2, 0\}_{B1},$$

$$\mathbf{c} = \{0, 0, 1\}_{B1}.$$

За вычетом орторомбических искажений, форма элементарной ячейки, изображенной на рис. 1, совпадает с формой ячеек сверхструктур M_3X_2 и M_2X_3 . Вакансионные 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 $M_2\blacksquare X_2\blacksquare$, где $\blacksquare$ и $\square$ — символы для вакансии соответственно металлической и неметаллической подрешеток), ранее не наблюдавшуюся

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 $Im\bar{m}m$ орторомбической сингонии [27]. Фазовый переход беспорядок—порядок (пр. гр. $Fm\bar{3}m$)—(пр. гр. $Im\bar{m}m$) происходит с искажением симметрии по нелифшицевской звезде $\{\mathbf{k}_4\}$. Метод статических концентрационных волн [28], основанный на приближении среднего поля [29], позволяет формализовать распределение атомов и вакансий в упорядочивающихся подрешетках базисной структуры с помощью функций вида

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

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 $M_x X_z$ или $M_x \blacksquare_{(1-x)} X_z \square_{(1-z)}$, 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

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

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

Таблица. Типы узлов и их координаты в сверхструктуре M_2X_2 (пр. гр. $Immm$)

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 $M_2X_2 \equiv M_2 \blacksquare X_2 \square$, 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 наблюдаемой в эксперименте [18] сверхструктуры отличался от номинального: часть позиций вакансионных подрешеток была занята атомами. Пусть δ_1 — доля атомов в кристаллографических позициях a (металлическая подрешетка струк-

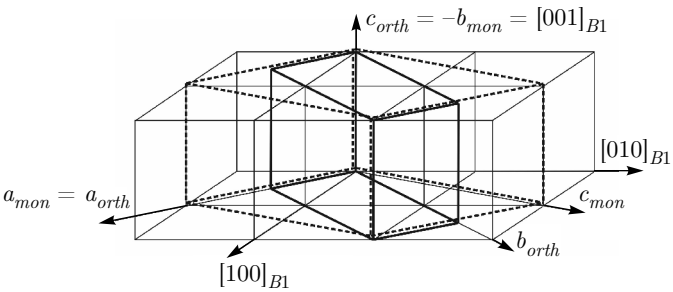


Рис. 3. Соотношение между элементарными ячейками орторомбической сверхструктуры $M_{(2+\delta_1)}X_{(2+\delta_2)}$ нанокристаллического состояния (сплошные линии) и моноклинной сверхструктуры M_5X_5 крупнокристаллического состояния (штриховые линии)

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 $M_2 \blacksquare_{(1-\delta_1)} X_2 \square_{(1-\delta_2)}$, а функция распределения будет принимать следующие значения:

$$n_M = \frac{2 + \delta_1}{3} - \frac{2}{3} \eta^M \quad (\text{позиции } a),$$

$$n_M = \frac{2 + \delta_1}{3} + \frac{1}{3} \eta^M \quad (\text{позиции } g),$$

$$n_X = \frac{2 + \delta_2}{3} - \frac{2}{3} \eta^X \quad (\text{позиции } c),$$

$$n_X = \frac{2 + \delta_2}{3} + \frac{1}{3} \eta^X \quad (\text{позиции } h).$$

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 $\text{TiO}_{0.7}$ до $\text{TiO}_{1.3}$ 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-

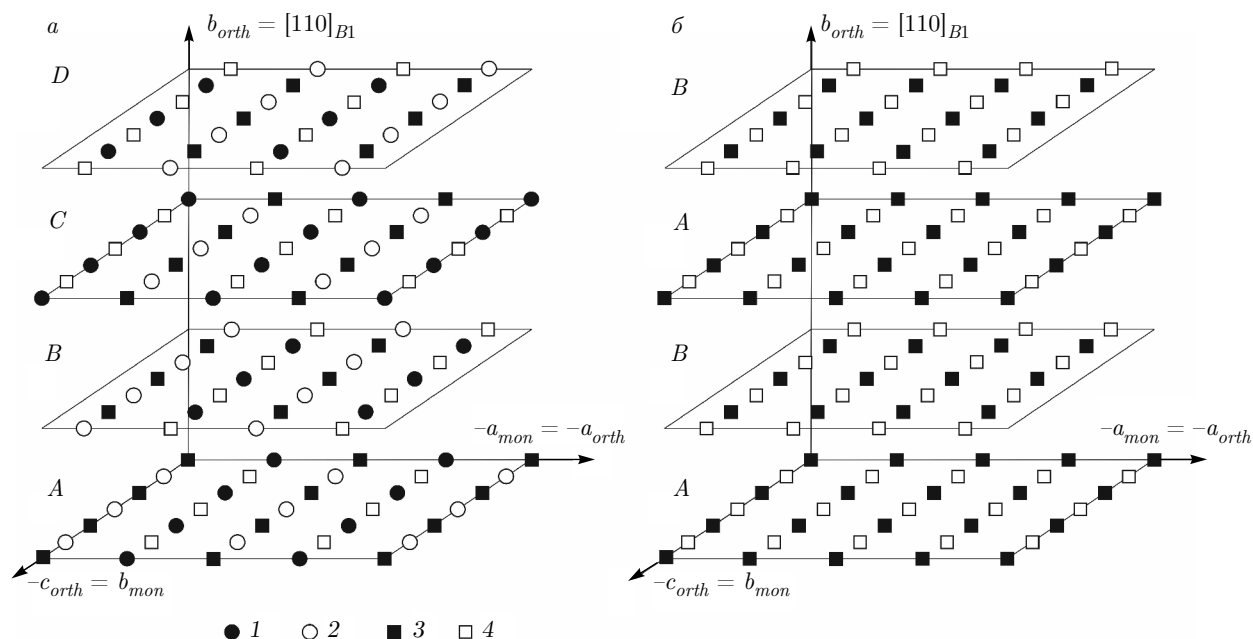


Рис. 4. Чередование дефектных плоскостей в идеально упорядоченной моноклинной сверхструктуре M_5X_5 (а) и в орторомбической сверхструктуре $M_{(2+\delta_1)}X_{(2+\delta_2)}$ при $\delta_1 = \delta_2 = 0$ (б): 1 — атомы металла, 2 — атомы неметалла, 3 — вакантные узлы металлической подрешетки, 4 — вакантные 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 сказывается 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-вакансионных группировках, объединяет 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 АВАВ... (в $M_{(2+\delta_1)}X_{(2+\delta_2)}$) или ABCDABCD... (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 ближний 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].

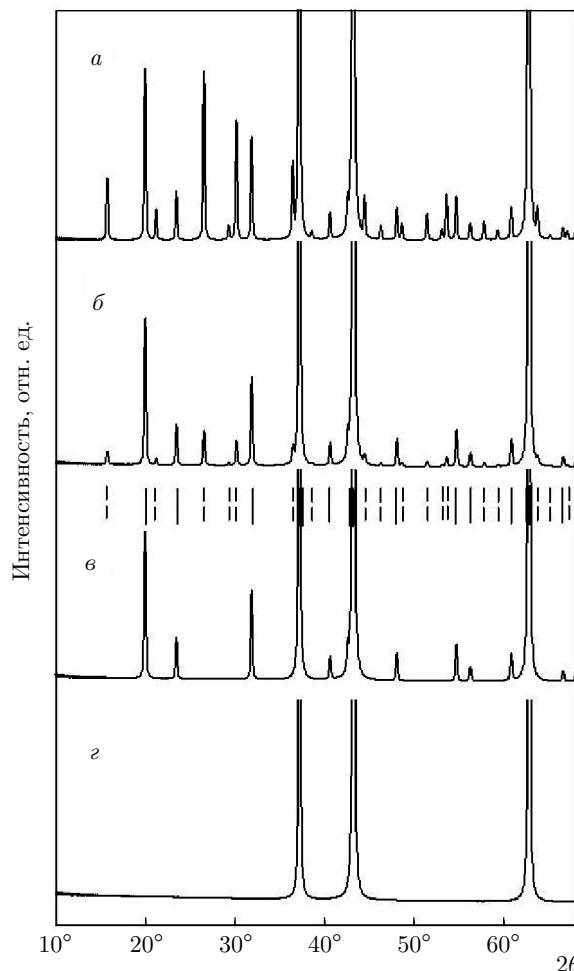


Рис. 5. Расчетные рентгенограммы идеально упорядоченной моноклинной сверхструктуры M_5X_5 (пр. гр. $C2/m$) (а), моноклинной сверхструктуры с частично разупорядоченными (б) и полностью разупорядоченными (в) дефектными плоскостями $(110)_{B1}$, а также полностью разупорядоченной структуры (г). Случай (в) соответствует орторомбической сверхструктуре $M_{(2+0.5)}X_{(2+0.5)}$ (пр. гр. $Immm$). 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 типа M_mX_m в виде правильной последова-

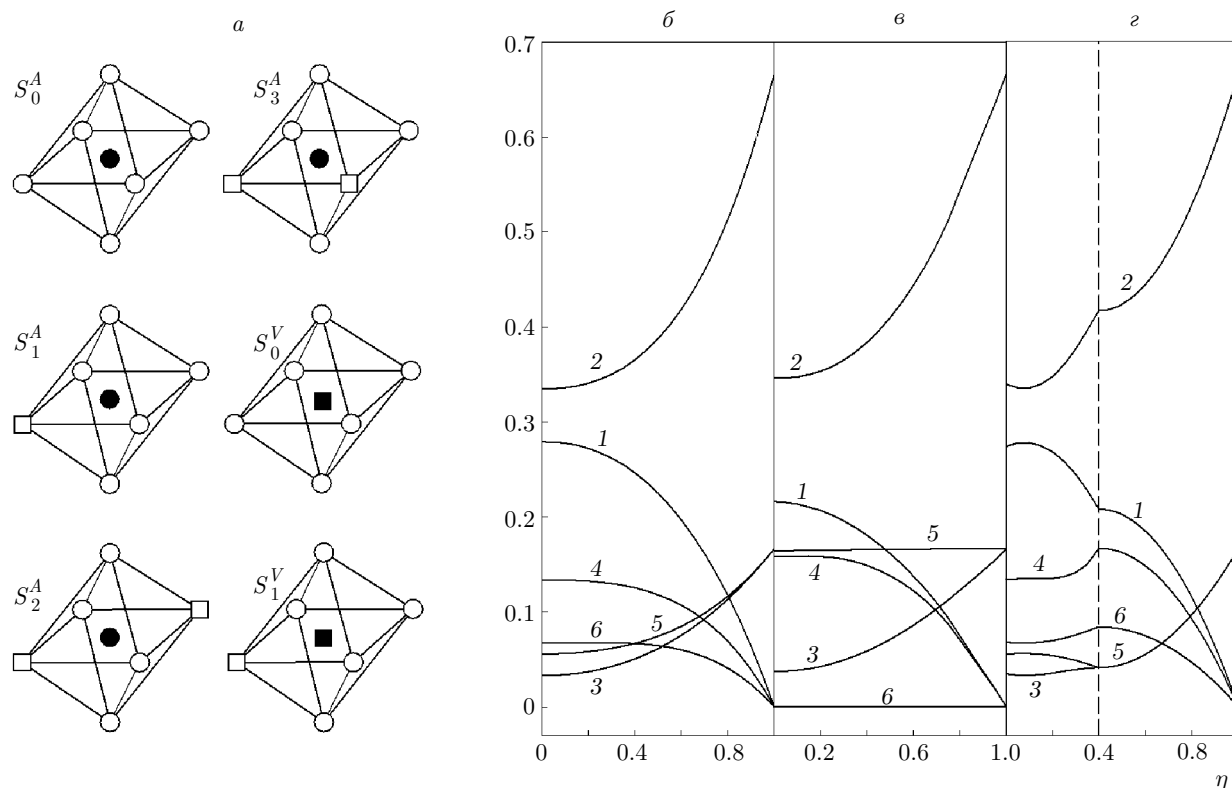


Рис. 6. Основные конфигурации октаэдрических кластеров с центральным узлом металлической подрешетки структуры $B1$ (а) и их вероятности (б–г) в зависимости от усредненного параметра дальнего порядка моноклинной сверхструктуры M_5X_5 для различных моделей переходного состояния порядок–беспорядок: приближения 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 $B1$

тельностью 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:

а) 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. $Immm$);

б) нарушение последовательности чередования разных типов дефектных плоскостей путем смещения упорядоченного двумерного каркаса дефектов в данных плоскостях;

в) 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

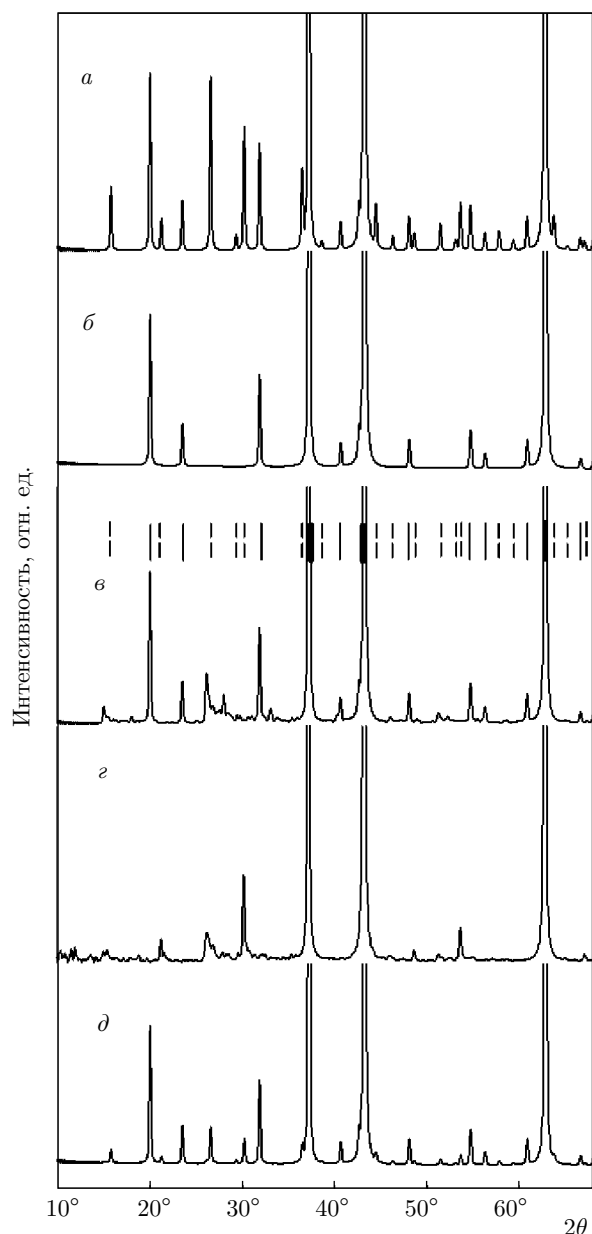


Рис. 7. Расчетный рентгеновский дифракционный спектр идеально упорядоченной моноклинной сверхструктуры M_5X_5 (а) в сравнении с расчетными спектрами, полученными при различных способах нарушения дальнего порядка: полного разупорядочения дефектных плоскостей $(110)_{B1}$ (б), нарушения последовательности 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. 7в и 7г) 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. A. A. Rempel et al., *Sci. Rep.* **7**, 10769 (2017).
22. A. A. Rempel and A. I. Gusev, *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. Хачатурян, *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, *Mendelev Comm.* **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).