

Моноклинный упорядоченный субоксид ванадия $V_{14}O_6$

© Д.А. Давыдов, А.И. Гусев

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

E-mail: gusev@ihim.uran.ru

(Поступила в Редакцию 18 февраля 2008 г.)

Методами рентгеновской дифракции и симметричного анализа изучена моноклинная (пр. гр. $C2/m$) сверхструктура $V_{14}O_6$, образующаяся при атомно-вакансионном упорядочении тетрагонального твердого раствора кислорода в ванадии. Моноклинный субоксид $V_{14}O_6$ наблюдается в синтезированных при 1770 К образцах оксида ванадия $VO_{0.57}$, $VO_{0.81}$ и $VO_{0.86}$ и в образцах VO_y ($0.87 \leq y \leq 0.98$), после синтеза дополнительно отожженных при температуре 1470 К. Установлено, что канал фазового перехода беспорядок–порядок, связанный с образованием моноклинного субоксида $V_{14}O_6$, включает шесть сверхструктурных векторов, принадлежащих трем нелифшицевским звездам одного типа $\{k_1\}$. Рассчитана функция распределения атомов кислорода в моноклинной сверхструктуре $V_{14}O_6$. Показано, что смещения атомов V искажают объемно центрированную тетрагональную металлическую подрешетку, подготавливая формирование гранцентрированной кубической подрешетки и переход от субоксида $V_{14}O_6$ к кубическому монооксиду ванадия со структурой $B1$.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 09-03-00010а).

PACS: 61.50.Ks, 61.66.Fn, 61.72.Ji, 64.70.Kb

Система V–O по разным данным содержит от 21 до 25 соединений и фаз [1–3], большинство из которых оксиды с высоким (60 at.% и более) содержанием кислорода (V_nO_{2n-1} с $n = 2, 3, 4, 5, 6, 7$ и 8, VO_2 , V_nO_{2n+1} с $n = 2, 3$ и 7). Эти оксиды хорошо изучены, поскольку во многих из них наблюдаются фазовые переходы металл–изолятор. Оксиды ванадия, содержащие 60 at.% кислорода и более, как правило, не имеют областей гомогенности.

В отличие от них оксиды ванадия, содержащие менее 50–55 at.% кислорода, обладают широкими областями гомогенности и принадлежат к группе сильно нестехиометрических соединений [4,5]. Нестехиометрические оксиды ванадия граничат с твердым раствором кислорода в ванадии $V(O)$, называемым в литературе β -фазой. В нестехиометрических оксидах ванадия и в β -фазе атомы кислорода O и структурные вакансии \square (незаполненные узлы неметаллической подрешетки) образуют раствор замещения. Высокая концентрация вакансий является предпосылкой атомно-вакансионного упорядочения. Однако упорядочение нестехиометрических оксидных фаз ванадия изучено мало.

Представляет интерес упорядочение твердого раствора кислорода в ванадии, т.е. β -фазы, по составу близкой к V_2O ($VO_{0.50}$). Первоначально предполагалось [6], что при упорядочении β -фазы образуется моноклинная сверхструктура V_2O , включающая 125 элементарных ячеек базисной тетрагональной структуры. Однако по данным [7–10] упорядочение атомов кислорода O и вакансий \square в тетрагональном твердом растворе $V(O)$ приводит к образованию γ -фазы–упорядоченного субоксида $V_{14}O_6$ ($V_{14}O_6\square_8$). Формулу этого субоксида записывают также в виде V_7O_3 ($V_7O_3\square_4$) и

$V_2O_{1\pm x}$ [8,9]. Исследования [7–10] подтвердили моноклинную симметрию упорядоченного субоксида ванадия. Параметры элементарной ячейки моноклинного субоксида $VO_{0.44}$ равны $a_m = 0.9507$ nm, $b_m = 0.2935$ nm, $c_m = 0.7695$ nm и $\beta_m = 90.84^\circ$ [8], а по данным [9] параметры элементарной ячейки субоксида $VO_{0.47}$ следующие: $a_m = 0.9501$ nm, $b_m = 0.2936$ nm, $c_m = 0.7753$ nm, $\beta_m = 90.44^\circ$. Согласно [8], моноклинный субоксид ванадия имеет область гомогенности от $VO_{0.42}$ до $VO_{0.54}$, хотя по данным [9] верхней границе области гомогенности соответствует $\sim VO_{0.49}$. При большем содержании кислорода образцы являются двухфазными и наряду с субоксидом $V_{14}O_6$ содержат кубический монооксид ванадия V_xO_z , в котором вакансии присутствуют и в металлической, и в кислородной подрешетках сразу. Авторы работ [8,9] предложили одинаковое размещение атомов в элементарной ячейке идеальной сверхструктуры $V_{14}O_6$, но приводят разные координаты. Разница в атомных координатах вызвана тем, что авторы [8] за начало координат выбрали позицию $2(a)$ и поместили в нее атом ванадия, а в работе [9] в эту же позицию помещен атом кислорода; кроме того, в работах [8,9] направления оси a_m противоположены. Распределение атомов в сверхструктуре $V_{14}O_6$, предложенное в работе [10], отличается от описанного в работах [8,9]. Теоретический анализ превращения β -фаза $VO_y \rightarrow \gamma$ -фаза $V_{14}O_6$ никогда не проводился.

В настоящей работе впервые определен канал структурного фазового перехода беспорядок–порядок, связанного с образованием сверхструктуры $V_{14}O_6$, найдено распределение атомов O и V в решетке идеальной сверхструктуры и на основе экспериментальных данных с учетом смещений установлены координаты

атомов в реальном упорядоченном субоксиде ванадия типа $V_{14}O_6$.

Образцы VO_y ($0.43 \leq y \leq 1.11$) получены твердофазным спеканием смеси порошков гидрида $VH_{1.5}$ и оксида V_2O_3 в вакууме 0.0013 Pa (10^{-5} mm Hg) при температуре 1770 K в течение 10 h с промежуточным перетиранием продуктов спекания через 5 h . Затем синтезированные образцы VO_y с составами $y = 0.43, 0.57, 0.86$ и 0.96 дополнительно отожгли в течение 2 h при температуре 1470 K с последующим быстрым охлаждением (закалкой) до температуры 300 K . Образец $VO_{0.57}$ отжигали также при температуре 1070 K в течение 1000 h с последующей закалкой до 300 K . Образцы $VO_{0.81}, VO_{0.87}, VO_{0.98}$ и VO_y с $y > 0.98$ отжигали при медленном охлаждении от температуры синтеза 1770 до 1070 K со скоростью $25 \text{ K} \cdot \text{h}^{-1}$. Отжиг всех образцов проводили в кварцевых ампулах, вакуумированных до 10^{-5} Pa . Относительное содержание кислорода в образцах определяли методом термогравиметрии по величине привеса после полного окисления образца до высшего оксида V_2O_5 .

Фазовый состав образцов и параметры кристаллической решетки различных фаз определяли методом рентгеновской дифракции на автодифрактометре ДРОН-УМ1. Дифракционные измерения проводили методом Брэгга–Брентано в $CuK\alpha_{1,2}$ -излучении в интервале углов 2θ от 10 до 140° с шагом $\Delta 2\theta = 0.03^\circ$ и временем сканирования 2 s в точке. Окончательное уточнение структуры выполняли с помощью программного пакета GSAS [11]. Фон описывали полиномом Чебышева пятого порядка, а для описания профиля дифракционных отражений использовали функцию псевдо-Фойгта.

Рентгеновская дифракция показала, что в синтезированных образцах с содержанием кислорода $y > 0.87$ присутствовал только кубический (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) монооксид ванадия, образец $VO_{0.43}$ содержал только упорядоченную моноклинную субоксидную γ -фазу, а в образцах $VO_{0.57}, VO_{0.81}$ и $VO_{0.86}$ помимо кубического монооксида содержал упорядоченный моноклинный (пр. гр. $C2/m$) субоксид ванадия $V_{14}O_6$ в количестве $86, 30$ и $13 \text{ wt.}\%$ соответственно. Низкотемпературный отжиг привел к росту количества фазы $V_{14}O_6$ в образцах $VO_{0.81}$ и $VO_{0.86}$ (рис. 1) и появлению этой же фазы в образцах VO_y ($0.87 \leq y \leq 0.98$), которые до отжига содержали только кубический монооксид V_xO_z . Период решетки a_{B1} кубического монооксида ванадия после отжига образцов VO_y с $y \leq 0.98$ увеличился. Тетрагональная (пр. гр. $I4/mmm$) β -фаза в синтезированных и отожженных образцах не обнаружена. Количество появившейся фазы $V_{14}O_6$ составляло от $\sim 33 \text{ wt.}\%$ в $VO_{0.87}$ до $\sim 20 \text{ wt.}\%$ в $VO_{0.96}$ и $\sim 3 \text{ wt.}\%$ в $VO_{0.97}$; в образце $VO_{0.57}$, отожженном в течение 1000 h , количество γ -фазы достигло $90 \text{ wt.}\%$.

Означает ли наличие γ -фазы $V_{14}O_6$ в образцах $VO_{0.81}$ и $VO_{0.86}$, синтезированных при 1770 K , что ее образование начинается при этой температуре? После прекращения нагрева синтезированные образцы остывали вместе с печью, причем температура быстро снижалась

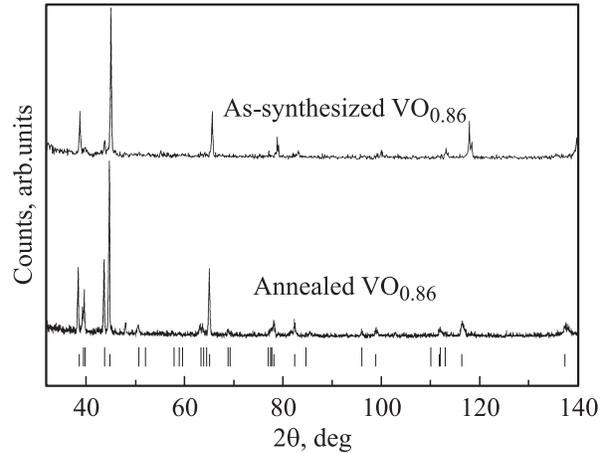


Рис. 1. Рентгенограммы образца $VO_{0.86}$: синтезированный образец $VO_{0.86}$ содержал $13 \text{ wt.}\%$ фазы $V_{14}O_6$ и $\sim 87 \text{ wt.}\%$ кубического монооксида ванадия V_xO_z ; после отжига при температуре 1070 K количество фазы $V_{14}O_6$ выросло до $\sim 32 \text{ wt.}\%$. Длинные и короткие штрихи соответствуют дифракционным отражениям упорядоченного субоксида $V_{14}O_6$ и кубического монооксида ванадия соответственно. Излучение $CuK\alpha_{1,2}$.

до $\sim 1400\text{--}1500 \text{ K}$, а дальнейшее остывание происходило в течение примерно 2 h . Таким образом, при остывании синтезированных образцов происходил их частичный отжиг. Наибольшая температура, от которой закачивали образцы в кварцевых ампулах, составляет 1470 K . После таких отжига и закалки содержание γ -фазы выросло в образцах $VO_{0.81}$ и $VO_{0.86}$, а в образцах VO_y ($0.87 \leq y \leq 0.98$) она появилась. Таким образом, γ -фаза в образцах VO_y возникает при температуре выше 1470 K и ниже 1770 K . С учетом точных условий синтеза и отжига можно полагать, что образование γ -фазы начинается при температуре $\sim 1620 \text{ K}$, которая на $150\text{--}200 \text{ K}$ выше, чем предполагаемая в [2,3,12,13] температура ($\sim 1430\text{--}1460 \text{ K}$).

Рост содержания или появление моноклинного субоксида $V_{14}O_6$ после отжига образцов VO_y ($0.81 \leq y \leq 0.98$) являются следствием перитектоидной реакции $\beta\text{-фаза} + V_xO_z \rightarrow V_{14}O_6$. Концентрация кислорода в моноклинном субоксиде $V_{14}O_6$ меньше, чем в кубическом монооксиде ванадия, поэтому появление субоксида $V_{14}O_6$ после отжига образцов сопровождается ростом содержания кислорода в монооксиде V_xO_z и, как следствие, увеличением периода решетки a_{B1} кубического монооксида.

Минимизация рентгенограммы отожженного образца $VO_{0.86}$ (рис. 2) показала, что он содержит $\sim 32 \text{ wt.}\%$ субоксида $V_{14}O_6$ и $\sim 68 \text{ wt.}\%$ кубического монооксида ванадия $V_{0.75}O_{0.78}$; для субоксида $V_{14}O_6$ фактор достоверности $R_I = 0.105$, для монооксида $R_I = 0.081$. Согласно уточнению рентгенограммы с помощью программы GSAS [11], параметры элементарной ячейки моноклинного (пр. гр. $C2/m$) упорядоченного субоксида $V_{14}O_6$ равны $a_m = 0.95536(6) \text{ nm}$, $b_m = 0.29184(2) \text{ nm}$,

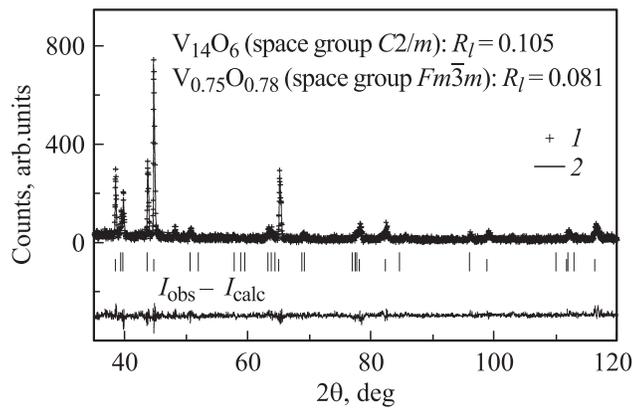


Рис. 2. Экспериментальная (1) и расчетная (2) рентгенограммы образца $VO_{0.86}$, отожженного при температуре 1070 К и содержащего ~ 32 wt.% упорядоченного моноклинного (пр. гр. $C2/m$) субоксида ванадия $V_{14}O_6$ и ~ 68 wt.% кубического (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) монооксида ванадия $V_{0.75}O_{0.78}$. Длинные и короткие штрихи соответствуют дифракционным отражениям упорядоченного субоксида $V_{14}O_6$ и кубического монооксида ванадия соответственно. Внизу показана разность ($I_{obs} - I_{calc}$) экспериментальной и расчетной рентгенограмм. Излучение $CuK_{\alpha 1,2}$.

$c_m = 0.77622(9)$ nm и $\beta_m = 90.32(4)^\circ$, что хорошо согласуется с данными [8,9]. Параметры элементарной ячейки этого же субоксида $V_{14}O_6$, найденные минимизацией рентгенограммы образца $VO_{0.81}$, почти такие же: $a_m = 0.95538(7)$ nm, $b_m = 0.29214(6)$ nm, $c_m = 0.77690(2)$ nm и $\beta_m = 90.26(4)^\circ$. Параметры элементарной ячейки γ -фазы, содержащейся в образце $VO_{0.57}$, отожженном при 1070 К в течение 1000 h, равны $a_m = 0.95431(0)$, $b_m = 0.29347(8)$, $c_m = 0.77019(0)$ и $\beta_m = 89.69(2)^\circ$. Малое различие параметров лежит в пределах ошибки определения. Но моноклинный субоксид имеет узкую область гомогенности [8,9], и различие параметров решетки может быть следствием отклонения его состава в изученных образцах от стехиометрического состава $V_{14}O_6$ идеальной упорядоченной фазы. С учетом параметров решетки $a \approx b = 0.299 - 0.292$ nm и $c = 0.327 - 0.358$ nm базисной неупорядоченной тетрагональной β -фазы и геометрии моноклинной фазы $V_{14}O_6$ трансляционные векторы элементарной ячейки $V_{14}O_6$ равны $\mathbf{a}_m = [3\ 0\ -1]_{bct}$, $\mathbf{b}_m = [0\ 1\ 0]_{bct}$ и $\mathbf{c}_m = [1\ 0\ 2]_{bct}$. В идеальной моноклинной структуре $V_{14}O_6$ атомы V занимают позицию $2(d)$ с координатами $(0, 1/2, 1/2)$ и три позиции $4(i)$ с координатами $(9/14, 0, 1/14)$, $(11/14, 0, 9/14)$ и $(13/14, 0, 3/14)$, атомы O находятся в позициях $2(a)$ с координатами $(0, 0, 0)$ и $4(i)$ с координатами $(2/7, 0, 1/7)$, а две позиции $4(i)$ с координатами $(6/7, 0, 3/7)$ и $(4/7, 0, 2/7)$ вакантны. Положение элементарной ячейки идеального моноклинного (пр. гр. $C2/m$) субоксида $V_{14}O_6$ в базисной тетрагональной решетке показано на рис. 3.

Для понимания сверхструктуры $V_{14}O_6$ обсудим, как искажается решетка ванадия при внедрении кислорода

и образования β -фазы (неупорядоченного твердого раствора кислорода в ванадии), какие позиции искаженной решетки занимают атомы кислорода.

Ванадий имеет объемно центрированную кубическую (ОЦК, пр. гр. $Im\bar{3}m$) решетку (рис. 3, а), в которой на каждую элементарную ячейку приходится три октаэдрических междуузлия (или полтора междуузлия на один атом ванадия). Центры октаэдрических междуузлий, заполняющих весь объем ОЦК-решетки, совпадают или только с центрами граней, или только с серединами ребер ОЦК-элементарных ячеек. При образовании β -фазы (неупорядоченного твердого раствора кислорода в ванадии) металлическая ОЦК-решетка искажается и становится объемно центрированной тетрагональной (ОЦТ) с пространственной группой $I4/mmm$. Но угол β_{tet} между осями a и c немного отличается от 90° , поэтому более верно называть решетку псевдотетрагональной. В неупорядоченном твердом растворе октаэдрические междуузлия, в которых могут размещаться атомы кислорода O, также образуют ОЦТ-подрешетку с расстоянием $d \geq (a^2/2 + c^2/4)^{1/2}$ между ближайшими атомами O ($a \approx b$ и c — периоды тетрагональной решетки). Однако расстояния между центрами ближайших октаэдрических междуузлий меньше и равны $(a^2/2)^{1/2}$ и $(a^2/4 + c^2/4)^{1/2}$. Это значит, что ближайшие атомы O заполняют октаэдрические междуузлия, центры которых смещены друг относительно друга не менее чем на вектор $(1/2, 1/2, 1/2)$. Иначе говоря, если один атом кислорода находится в центре грани ОЦТ-ячейки, то ближайший к нему атом O расположен на расстоянии $d = (a^2/2 + c^2/4)^{1/2}$ на середине ребра ОЦТ-ячейки (рис. 3, б). Эта система центров октаэдрических междуузлий тоже является ОЦТ и смещена относительно ОЦТ-подрешетки ванадия на вектор $(1/2, 0, 0)$ (или $(0, 1/2, 0)$ или $(0, 0, 1/2)$) (рис. 3, б). Согласно [14–17], в сильно нестехиометрических соединениях MX_y ($M = Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta$; $X = C, N, O$; $y < 1.3$), включая оксидные фазы ванадия VO_y с $y < 1.3$ [18,19], максимум электронной плотности в области перекрытия $2p(X)$ - и $d(M)$ -волновых функций смещен от атомов металла к атомам неметалла, причем наибольший перенос электронной плотности к неметаллическим атомам наблюдается в оксидах. Это значит, что кислород в β - и γ -фазах ванадия ионизирован и заряжен отрицательно. Отталкивание отрицательно заряженных кислородных ионов не позволяет занимать им октаэдрические междуузлия, расположенные на минимальных расстояниях $(a^2/2)^{1/2}$ и $(a^2/4 + c^2/4)^{1/2}$ друг от друга. Таким образом, наблюдаемое заполнение октаэдрических междуузлий атомами кислорода обусловлено близкодействующими взаимодействиями. Между октаэдрическими междуузлиями подрешетки ванадия, расположенными указанным образом, появляются тетраэдрические пустоты. В результате на каждый атом V приходится только одно октаэдрическое междуузлие, и в пределе при заполнении всех таких октаэдрических междуузлий возможно образование монооксида ванадия VO (V_xO_z). Это дает основание

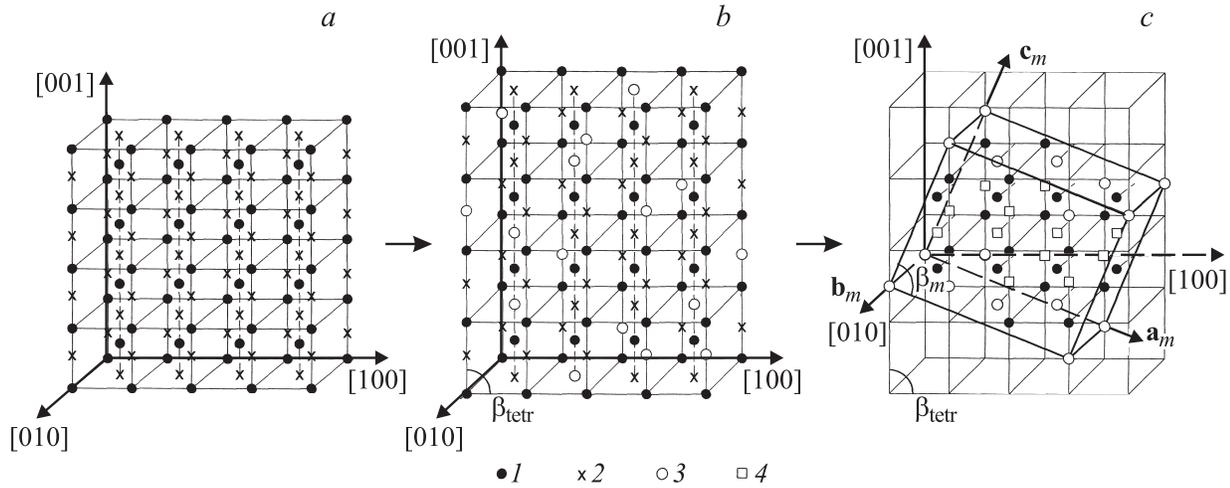


Рис. 3. Объемно центрированная кубическая (пр. гр. $Im\bar{3}m$) решетка ванадия (a), объемно центрированная псевдотетрагональная (пр. гр. $I4/mmm$) решетка β -фазы — неупорядоченного твердого раствора кислорода в ванадии V(O) (b) и положение идеальной моноклинной (пр. гр. $C2/m$) элементарной ячейки субоксида ванадия $V_{14}O_6$ (c) в базисной объемно центрированной псевдотетрагональной решетке. 1 — атомы ванадия, 2 — октаэдрические междуузлия ОЦК-решетки ванадия и ОЦТ-решетки твердого раствора V(O), 3 — атомы кислорода, 4 — вакансии.

полагать, что наличие отмеченного ближнего порядка в расположении атомов кислорода играет важную роль в образовании оксидных фаз ванадия вплоть до кубического монооксида. Система октаэдрических междуузлий при ее частичном или полном заполнении является неметаллической подрешеткой соответствующей фазы.

Неупорядоченный тетрагональный твердый раствор V(O) кислорода в ванадии, или β -фаза, существует при температуре $T > 800$ К и частичном заполнении кислорода октаэдрических междуузлий: согласно [2,3], максимальное содержание кислорода в однофазных образцах β -фазы достигает 25–28 at.%. Образование сверхструктуры $V_{14}O_6$ (рис. 3, c) происходит при понижении температуры в результате перераспределения атомов кислорода по узлам неметаллической подрешетки.

Зная трансляционные векторы $\mathbf{a}_m = [3\ 0\ -1]_{\text{bct}}$, $\mathbf{b}_m = [0\ 1\ 0]_{\text{bct}}$ и $\mathbf{c}_m = [1\ 0\ 2]_{\text{bct}}$ элементарной ячейки упорядоченной γ -фазы, можно найти векторы обратной решетки и далее сверхструктурные векторы, образующие канал перехода беспорядок–порядок.

Векторы \mathbf{b}_i^* обратной решетки определяются через трансляционные векторы \mathbf{a}_i по формуле

$$\mathbf{b}_i^* = 2\pi \frac{\mathbf{a}_j \times \mathbf{a}_k}{\mathbf{a}_1(\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)} \equiv \frac{2\pi}{V} \mathbf{a}_j \times \mathbf{a}_k, \quad (1)$$

где $i, j, k = 1, 2, 3$; $\mathbf{a}_1 \equiv \mathbf{a}_m$, $\mathbf{a}_2 \equiv \mathbf{b}_m$ и $\mathbf{a}_3 \equiv \mathbf{c}_m$; $\mathbf{b}_1^* \equiv \mathbf{a}^*$, $\mathbf{b}_2^* \equiv \mathbf{b}^*$ и $\mathbf{b}_3^* \equiv \mathbf{c}^*$. Геометрически смешанное векторное произведение $\mathbf{a}_1(\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3) = V$ есть объем элементарной ячейки, построенной на векторах \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 и \mathbf{a}_3 .

По расчету векторы обратной решетки упорядоченного субоксида равны $\mathbf{a}^* = (2/7, 0, -1/7)$, $\mathbf{b}^* = (0, -1, 0)$ и $\mathbf{c}^* = (1/7, 0, 3/7)$. Комбинирование и трансляция этих векторов показали, что в пер-

вой зоне Бриллюэна неупорядоченной базисной объемно центрированной тетрагональной неметаллической подрешетки находятся шесть неэквивалентных сверхструктурных векторов. Они принадлежат трем нелифшицевским восьмилучевым звездам $\{\mathbf{k}_{1-1}\}$, $\{\mathbf{k}_{1-2}\}$ и $\{\mathbf{k}_{1-3}\}$ одного типа $\{\mathbf{k}_1\}$. Для звезды $\{\mathbf{k}_1\}$ ОЦТ-решетки вектор-представитель имеет вид $\mathbf{k}_1^{(1)} = \nu \mathbf{b}_2 + \mu(\mathbf{b}_3 - \mathbf{b}_1)$, где $\mathbf{b}_1 = (0, \pi/a, \pi/c)$, $\mathbf{b}_2 = (\pi/a, 0, \pi/c)$ и $\mathbf{b}_3 = (\pi/a, \pi/a, 0)$ — структурные векторы обратной решетки базисной тетрагональной фазы [20]. Звезды, которым принадлежат сверхструктурные векторы, различаются только длиной лучей, т.е. численными значениями текущих параметров ν и μ . Звезда $\{\mathbf{k}_{1-1}\}$ имеет параметры $\nu_1 = 2/7$ и $\mu_1 = -1/7$, для звезды $\{\mathbf{k}_{1-2}\}$ $\nu_2 = 1/7$ и $\mu_2 = 3/7$; звезда $\{\mathbf{k}_{1-3}\}$ имеет самые длинные лучи, поскольку $\nu_3 = 4/7$ и $\mu_3 = -2/7$. Шесть сверхструктурных векторов, образующих канал перехода беспорядок–порядок β -фаза $VO_y \rightarrow \gamma$ -фаза $V_{14}O_6$, соответствуют лучам $\mathbf{k}_{1-1}^{(1)} = 2\mathbf{b}_2/7 - (\mathbf{b}_3 - \mathbf{b}_1)/7 = \mathbf{c}^* = (1/7, 0, 3/7)$ и $\mathbf{k}_{1-1}^{(2)} = -\mathbf{k}_{1-1}^{(1)}$ звезды $\{\mathbf{k}_{1-1}\}$, лучам $\mathbf{k}_{1-2}^{(1)} = \mathbf{b}_2/7 + 3(\mathbf{b}_3 - \mathbf{b}_1)/7 = 2\mathbf{a}^* = (4/7, 0, -2/7)$ и $\mathbf{k}_{1-2}^{(2)} = -\mathbf{k}_{1-2}^{(1)}$ звезды $\{\mathbf{k}_{1-2}\}$ и лучам $\mathbf{k}_{1-3}^{(1)} = 4\mathbf{b}_2/7 - 2(\mathbf{b}_3 - \mathbf{b}_1)/7 = 2\mathbf{c}^* = (2/7, 0, 6/7)$ и $\mathbf{k}_{1-3}^{(2)} = -\mathbf{k}_{1-3}^{(1)}$ звезды $\{\mathbf{k}_{1-3}\}$. Наличие в канале перехода лучей нескольких нелифшицевских звезд однозначно указывает на первый род обсуждаемого фазового перехода β -фаза $VO_y \rightarrow \gamma$ -фаза $V_{14}O_6$. Заметим, что до сих пор в литературе никогда не был описан фазовый переход беспорядок–порядок, в котором искажение симметрии происходит по нескольким звездам одного типа. Переходы же беспорядок–порядок, происходящие с участием разных звезд волновых векто-

ров, — довольно обычное явление в нестехиометрических соединениях, таких переходов известно не менее десяти [4,5,21].

В неупорядоченном состоянии атомы однородно распределены по всем узлам $\mathbf{r} = (x_1, y_1, z_1)$ своей подрешетки, поэтому вероятность нахождения атома данного сорта в любом узле \mathbf{r} равна $n(\mathbf{r}) = y$, т.е. относительной доле узлов подрешетки, занятых этими атомами. При переходе беспорядок–порядок однородное распределение атомов по узлам кристаллической решетки неупорядоченной фазы испытывает пространственно-периодическую модуляцию $\Delta n(\mathbf{r})$, в результате чего образуется упорядоченная фаза. Эта модуляция есть отклонение вероятности $n(\mathbf{r})$ от ее значения y в случае неупорядоченного (статического) распределения, т.е. $\Delta n(\mathbf{r}) = n(\mathbf{r}) - y$. Согласно [22], модуляцию можно представить как суперпозицию нескольких плоских концентрационных волн. Волновыми векторами этих концентрационных волн являются сверхструктурные векторы, образующие канал фазового перехода беспорядок–порядок. С учетом этого в методе статических концентрационных волн [22] вероятность нахождения атома данного сорта на узле \mathbf{r} равна $n(\mathbf{r}) = y + \Delta n(\mathbf{r})$ и выражается в виде функции распределения

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

где второе слагаемое есть модуляция $\Delta n(\mathbf{r})$; η_s — параметр дальнего порядка, соответствующий звезде $\{\mathbf{k}_s\}$; $\mathbf{k}_s^{(j)}$ — сверхструктурный вектор $\mathbf{k}_s^{(j)}$ звезды $\{\mathbf{k}_s\}$, порождающий плоскую статическую концентрационную волну; $\eta_s \gamma_s$ и $\varphi_s^{(j)}$ — амплитуда и фазовый сдвиг концентрационной волны соответственно. Легко видеть, что число разных значений функции распределения на единицу больше числа параметров дальнего порядка.

В неупорядоченном твердом растворе кислорода в ванадии V(O) решеткой Изинга, в которой может происходить атомно-вакансионное упорядочение, является ОЦТ-подрешетка кислорода. Векторы, определяющие положение узлов упорядочивающейся неметаллической ОЦТ-подрешетки, имеют вид

$$\mathbf{r} = x_1 \mathbf{a} + y_1 \mathbf{b} + z_1 \mathbf{c}, \quad (3)$$

где \mathbf{a} , \mathbf{b} и \mathbf{c} — основные трансляции базисной ОЦТ-решетки в направлениях [100], [010] и [001], причем $|\mathbf{a}| = |\mathbf{b}| = a$, $|\mathbf{c}| = c$; x_1, y_1, z_1 — координаты узлов неметаллической ОЦТ-подрешетки. Трех звездам $\{\mathbf{k}_{1-1}\}$, $\{\mathbf{k}_{1-2}\}$ и $\{\mathbf{k}_{1-3}\}$, лучи которых образуют канал перехода беспорядок–порядок, соответствуют параметры дальнего порядка η_{1-1} , η_{1-2} и η_{1-3} .

Решение уравнения (2) предполагает определение не только параметров дальнего порядка η_s , соответствующих звездам $\{\mathbf{k}_s\}$, но также коэффициентов

$\gamma_s \exp(i\varphi_s^{(j)}) \equiv \gamma_s^{(j)}$. С учетом (2), (3) и сверхструктурных векторов, образующих канал перехода, функцию распределения атомов углерода в упорядоченном моноклинном (пр. гр. $C2/m$) субоксиде ванадия V₁₄O₆ можно записать в виде

$$\begin{aligned} n_O(x_1, y_1, z_1) = & y \\ & + (\eta_{1-1} \gamma_{1-1} / 2) \{ \exp(i\varphi_{1-1}^{(1)}) \exp[-i2\pi(x_1 + 3z_1)/7] \\ & + \exp(-i\varphi_{1-1}^{(1)}) \exp[i2\pi(x_1 + 3z_1)/7] \\ & + \exp(i\varphi_{1-1}^{(2)}) \exp[i2\pi(x_1 + 3z_1)/7] \\ & + \exp(-i\varphi_{1-1}^{(2)}) \exp[-i2\pi(x_1 + 3z_1)/7] \} \\ & + (\eta_{1-2} \gamma_{1-2} / 2) \{ \exp(i\varphi_{1-2}^{(1)}) \exp[-i2\pi(4x_1 - 2z_1)/7] \\ & + \exp(-i\varphi_{1-2}^{(1)}) \exp[i2\pi(4x_1 - 2z_1)/7] \\ & + \exp(i\varphi_{1-2}^{(2)}) \exp[i2\pi(4x_1 - 2z_1)/7] \\ & + \exp(-i\varphi_{1-2}^{(2)}) \exp[-i2\pi(4x_1 - 2z_1)/7] \} \\ & + (\eta_{1-3} \gamma_{1-3} / 2) \{ \exp(i\varphi_{1-3}^{(1)}) \exp(-i2\pi(2x_1 + 6z_1)/7) \\ & + \exp(-i\varphi_{1-3}^{(1)}) \exp[i2\pi(2x_1 + 6z_1)/7] \\ & + \exp(i\varphi_{1-3}^{(2)}) \exp[i2\pi(2x_1 + 6z_1)/7] \\ & + \exp(-i\varphi_{1-3}^{(2)}) \exp[-i2\pi(2x_1 + 6z_1)/7] \}. \end{aligned} \quad (4)$$

Заменяя в (4) $\gamma_s \exp(i\varphi_s^{(j)})$ на $\gamma_s^{(j)}$ и переходя к тригонометрической форме записи уравнения (4), получим

$$\begin{aligned} n_O(x_1, y_1, z_1) = & y + \eta_{1-1} \{ \gamma_{1-1}^{(1)} \cos[2\pi(x_1 + 3z_1)/7] \\ & + \gamma_{1-1}^{(2)} \sin[2\pi(x_1 + 3z_1)/7] \} \\ & + \eta_{1-2} \{ \gamma_{1-2}^{(1)} \cos[2\pi(4x_1 - 2z_1)/7] \\ & + \gamma_{1-2}^{(2)} \sin[2\pi(4x_1 - 2z_1)/7] \} \\ & + \eta_{1-3} \{ \gamma_{1-3}^{(1)} \cos[2\pi(2x_1 + 6z_1)/7] \\ & + \gamma_{1-3}^{(2)} \sin[2\pi(2x_1 + 6z_1)/7] \}. \end{aligned} \quad (5)$$

Дальнейший расчет функции распределения, описывающей сверхструктуру V₁₄O₆, сводится к определению численных значений коэффициентов $\gamma_s^{(j)}$ таким образом, чтобы полностью упорядоченному состоянию субоксида V₁₄O₆ соответствовали параметры дальнего порядка, равные единице, т.е. $\eta_{1-1} = \eta_{1-2} = \eta_{1-3} = 1$. При этом условии функция распределения $n_O(x_1, y_1, z_1)$ на всем множестве узлов идеальной упорядоченной подрешетки принимает только два разных значения: 1 на узлах, занятых атомами кислорода, и 0 на вакантных узлах.

Таблица 1. Идеальный моноклинный (пр. гр. № 12– $C2/m(C_{2h}^3)$) упорядоченный субоксид $V_{14}O_6$: $\mathbf{a} = \langle 3\ 0\ -1 \rangle_{\text{bct}}$, $\mathbf{b} = \langle 0\ 1\ 0 \rangle_{\text{bct}}$, $\mathbf{c} = \langle 1\ 0\ 2 \rangle_{\text{bct}}$

Атом	Позиция и кратность	Атомные координаты в базисной неупорядоченной тетрагональной структуре (по рис. 3, с)			Атомные координаты в идеальной упорядоченной структуре			Значения функции распределения атомов кислорода $n_O(x_1, y_1, z_1)^*$
		x/a_{bct}	y/a_{bct}	z/a_{bct}	x/a_m	y/b_m	z/c_m	
O1	2(a)	0	0	0	0	0	$n_{1(O)} = y + \gamma_{1-1}^{(1)}\eta_{1-1} + \gamma_{1-2}^{(1)}\eta_{1-2} + \gamma_{1-3}^{(1)}\eta_{1-3}$	
O2	4(i)	1	0	0	2/7	0	$n_{2(O)} = y + \cos(2\pi/7)\gamma_{1-1}^{(1)}\eta_{1-1} - \cos(\pi/7)\gamma_{1-2}^{(1)}\eta_{1-2} - \cos(3\pi/7)\gamma_{1-3}^{(1)}\eta_{1-3}$	
O3 (вакансия)	4(i)	3	0	0	6/7	0	$n_{3(O)} = y - \cos(\pi/7)\gamma_{1-1}^{(1)}\eta_{1-1} - \cos(3\pi/7)\gamma_{1-2}^{(1)}\eta_{1-2} + \cos(2\pi/7)\gamma_{1-3}^{(1)}\eta_{1-3}$	
O4 (вакансия)	4(i)	2	0	0	4/7	0	$n_{4(O)} = y - \eta_{1-1}/7 - \eta_{1-2}/7 - \eta_{1-3}/7$	
V1	2(d)	1/2	1/2	1	0	1/2		
V2	4(i)	2	0	-1/2	9/14	0		
V3	4(i)	3	0	1/2	11/14	0		
V4	4(i)	3	0	-1/2	13/14	0		

$$* \gamma_{1-1}^{(1)} = 1/[7 \cos(3\pi/7)], \gamma_{1-2}^{(1)} = -1/[7 \cos(2\pi/7)], \gamma_{1-3}^{(1)} = 1/[7 \cos(\pi/7)].$$

Для определения коэффициентов $\gamma_s^{(j)}$ нужно рассчитать значения функции распределения (5) на 14 узлах неметаллической подрешетки, входящих в элементарную ячейку упорядоченной фазы. Проведенный расчет показал, что коэффициенты $\gamma_{1-1}^{(2)}$, $\gamma_{1-2}^{(2)}$ и $\gamma_{1-3}^{(2)}$ равны нулю. С учетом этого оказывается, что достаточно рассмотреть значения функции распределения только на четырех узлах, соответствующих четырем разным кристаллографическим позициям (табл. 1). В сверхструктуре $V_{14}O_6$ это занятый атомом кислорода узел, находящийся в позиции (a), занятый атомом O узел, располагающийся в позиции (i), и два вакантных узла, находящихся в позициях (i). В базисной ОЦТ-структуре эти узлы имеют следующие координаты (x_1, y_1, z_1) : (000), (100), (300) и (200) соответственно (рис. 3, с, табл. 1). Последовательно подставляя в уравнение (5) координаты этих узлов, получим систему из четырех независимых уравнений

$$\begin{cases} y + \gamma_{1-1}^{(1)} + \gamma_{1-2}^{(1)} + \gamma_{1-3}^{(1)} = 1, \\ y + \cos(2\pi/7)\gamma_{1-1}^{(1)} - \cos(\pi/7)\gamma_{1-2}^{(1)} - \cos(3\pi/7)\gamma_{1-3}^{(1)} = 1, \\ y - \cos(\pi/7)\gamma_{1-1}^{(1)} - \cos(3\pi/7)\gamma_{1-2}^{(1)} + \cos(2\pi/7)\gamma_{1-3}^{(1)} = 0, \\ y - \cos(3\pi/7)\gamma_{1-1}^{(1)} + \cos(2\pi/7)\gamma_{1-2}^{(1)} - \cos(\pi/7)\gamma_{1-3}^{(1)} = 0. \end{cases} \quad (6)$$

Система уравнений (6) позволяет однозначно определить состав y идеальной полностью упорядоченной фазы субоксида ванадия и коэффициенты $\gamma_s^{(j)}$ и имеет следующее решение: $y = 3/7$, $\gamma_{1-1}^{(1)} = 1/[7 \cos(3\pi/7)]$, $\gamma_{1-2}^{(1)} = -1/[7 \cos(2\pi/7)]$, $\gamma_{1-3}^{(1)} = 1/[7 \cos(\pi/7)]$. Таким образом, решение системы уравнений (6) дает стехиометрический состав упорядоченной фазы $VO_{3/7} \equiv V_{14}O_6$,

что согласуется с литературными данными [7,9,10]. В соответствии с найденным решением функция распределения атомов кислорода в моноклинной (пр. гр. $C2/m$) сверхструктуре типа $V_{14}O_6$ с любой степенью порядка имеет вид

$$\begin{aligned} n_O(x_1, y_1, z_1) = & y + \frac{\eta_{1-1}}{7 \cos(3\pi/7)} \cos[2\pi(x_1 + 3z_1)/7] \\ & - \frac{\eta_{1-2}}{7 \cos(2\pi/7)} \cos[2\pi(4x_1 - 2z_1)/7] \\ & + \frac{\eta_{1-3}}{7 \cos(\pi/7)} \cos[2\pi(2x_1 + 6z_1)/7]. \end{aligned} \quad (7)$$

При произвольной величине параметров дальнего порядка η функция распределения (3) принимает четыре разных значения (табл. 1). При максимальной величине параметров дальнего порядка $\eta_{1-1} = \eta_{1-2} = \eta_{1-3} = 1$ четыре значения функции (7) вырождаются в два: $n_{1(O)} = n_{2(O)} = 1$ и $n_{3(O)} = n_{4(O)} = 0$.

Точечная группа симметрии $2/m(C_{2h})$ моноклинного субоксида $V_{14}O_6$ включает четыре элемента симметрии h_1, h_4, h_{25} и h_{28} , а в точечную группу $4/mmm(D_{4h})$ базисной тетрагональной неупорядоченной β -фазы $V(O)$ входят 16 элементов $h_1-h_4, h_{13}-h_{16}, h_{25}-h_{28}$ и $h_{37}-h_{40}$ [4,5,20], поэтому поворотное снижение симметрии равно 4. Понижение трансляционной симметрии равно отношению объемов элементарных ячеек упорядоченной и неупорядоченной фаз или отношению количества узлов в этих ячейках. При переходе от неупорядоченного тетрагонального твердого раствора кислорода в ванадии $V(O)$ к моноклинному субоксиду $V_{14}O_6$ объем элементарной ячейки увеличивается в 7 раз, поэтому понижение трансляционной симметрии равно 7.

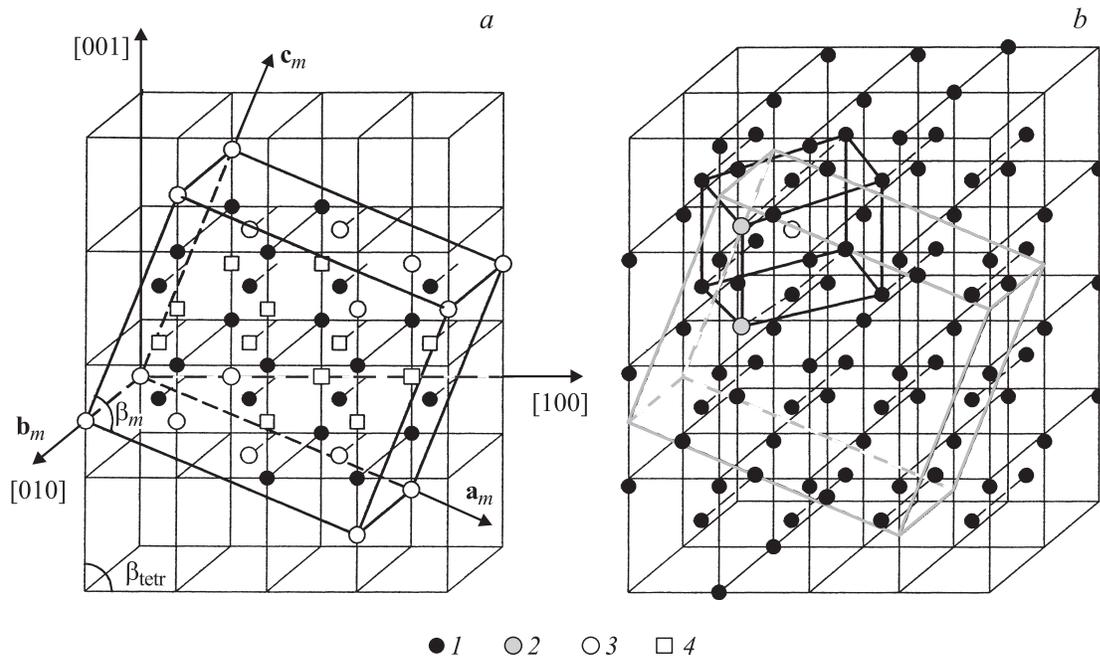


Рис. 4. Элементарная ячейка упорядоченного моноклинного (пр. гр. $C2/m$) субоксида ванадия $V_{14}O_6$. *a* — идеальная ячейка, *b* — размещение атомов V с учетом их смещений в реальной решетке субоксида $V_{14}O_6$. В реальной решетке субоксида выделена ячейка сильно искаженной формирующейся ГЦК-подрешетки ванадия с атомом кислорода в центре октаэдрического междоузлия. 1 — атомы ванадия, 2 — атомы ванадия, находящиеся за пределами объемно центрированной тетрагональной решетки, 3 — атомы кислорода, 4 — вакансии.

Общее понижение симметрии N равно произведению поворотного понижения симметрии на понижение трансляционной симметрии, т.е. отношению $n(G)/n(G_D)$, где $n(G)$ и $n(G_D)$ — порядок пространственной группы G высокосимметричной неупорядоченной фазы и порядок пространственной группы G_D низкосимметричной упорядоченной фазы соответственно. С учетом этого в переходе β -фаза VO_y (пр. гр. $I4/mmm$) \rightarrow γ -фаза $V_{14}O_6$ (пр. гр. $C2/m$) общее понижение симметрии $N = 28$.

Таблица 2. Реальная структура моноклинного (пр. гр. $C2/m(C_{2h}^3)$) упорядоченного субоксида $V_{14}O_{6.16}$, содержащегося в образце $VO_{0.86}$, отожженном в течение 2 h при 1070 K, с учетом смещений атомов ванадия и кислорода: $a_m = 0.95536(6)$ nm, $b_m = 0.29184(2)$ nm, $c_m = 0.77622(9)$ nm, $\beta_m = 90.32(4)^\circ$

Атом	Позиция и кратность	Атомные координаты в упорядоченной структуре			Степень заполнения
		x/a_m	y/b_m	z/c_m	
O1	2(a)	0	0	0	1
O2	4(i)	0.288	0	0.136	1
O3 (вакансия)	4(i)	6/7	0	3/7	0.02
O4 (вакансия)	4(i)	4/7	0	2/7	0.02
V1	2(d)	0	1/2	1/2	1
V2	4(i)	0.653	0	0.041	1
V3	4(i)	0.796	0	0.613	1
V4	4(i)	0.939	0	0.184	1

Выполненное уточнение кристаллической структуры γ -фазы в отожженном при 1070 K образце $VO_{0.86}$ показало, что в изученном моноклинном субоксиде небольшое количество атомов кислорода размещается на позициях 4(i) с координатами $(6/7, 0, 3/7)$ и $(4/7, 0, 2/7)$, тогда как в идеальной упорядоченной структуре эти позиции вакантны. В соответствии с этим изученный субоксид имеет состав $V_{14}O_{6.16}$ ($VO_{0.44}$) (табл. 2). Моноклинная γ -фаза, содержащаяся в образце $VO_{0.57}$, отожженном при 1070 K в течение 1000 h, имеет состав $V_{14}O_{6.48}$ ($VO_{0.46}$) и в ней степень заполнения позиций 4(i) с координатами $(6/7, 0, 3/7)$ и $(4/7, 0, 2/7)$ еще выше и достигает 0.06. В реальной структуре моноклинного субоксида атомы V, занимающие позиции 4(i), заметно смещены (табл. 2). Смещения атомов кислорода в позициях 4(i) с идеальными координатами $(2/7, 0, 1/7)$ примерно в 5 раз меньше смещений атомов ванадия (табл. 2). Величины относительных атомных смещений вдоль осей a_m и c_m моноклинной элементарной ячейки соответственно равны $\pm\delta$ и $\mp 3\delta$, где $\delta = 0.01$. Соотношение величины моноклинных смещений таково, что в базисной ОЦТ-решетке атомы ванадия смещаются только вдоль оси $c_{\text{бст}} \equiv [001]_{\text{бст}}$. Найденное направление смещений атомов ванадия совпадает с направлением смещений, установленным в работе [8], и противоположно направлению смещений для позиций ванадия с координатами $(9/14, 0, 1/14)$ и $(13/14, 0, 3/14)$, которое предложено в работе [9]. Для уточнения величины и направления смещений нужно провести дополнительное нейтрографическое исследование структуры моноклин-

ного субоксида $V_{14}O_6$. Заметим, что установленные в настоящей работе атомные смещения искажают ОЦТ-подрешетку атомов ванадия так, что подготавливают ее превращение в гранецентрированную кубическую (ГЦК) подрешетку (рис. 4). Это искажение металлической подрешетки вместе с увеличением степени заполнения октаэдрических междуузлий атомами кислорода приводит к превращению субоксида $V_{14}O_6$ в кубический монооксид ванадия V_xO_z со структурой $B1$.

Полученные результаты могут быть использованы для уточнения положения фазовых границ на диаграмме системы $V-O$ в области между моноклинным субоксидом $V_{14}O_6$ и кубическим монооксидом V_xO_z ванадия.

Список литературы

- [1] H.A. Wriedt. Bull. Alloy Phase Diagrams **10**, 3, 271 (1989).
- [2] H.A. Wriedt. In: Phase diagrams of binary vanadium alloys / Ed. J.F. Smith. ASM International, Materials Park, OH, USA (1989) p. 175.
- [3] Диаграммы состояния двойных металлических систем / Под ред. Н.П. Лякишева. Машиностроение, М. (2001). Т. 3. С. 715.
- [4] A.I. Gusev, A.A. Rempel, A.J. Magerl. Disorder and order in strongly nonstoichiometric compounds: transition metal carbides, nitrides and oxides. Springer, Berlin-Heidelberg-N.Y.-London (2001). 607 p.
- [5] А.И. Гусев. Нестехиометрия, беспорядок, ближний и дальний порядок в твердом теле. Физматлит, М. (2007). 856 с.
- [6] S. Westman. Acta Chem. Scand. **17**, 3, 749 (1963).
- [7] M. Cambini, G. Pellergini, S. Amelinckx. Mater. Res. Bull. **6**, 9, 791 (1971).
- [8] K. Hiraga, M. Hirabayashi. J. Solid State Chem. **14**, 3, 219 (1975).
- [9] Л.Н. Галкин, В.В. Вавилова, Л.Е. Фыкин. Изв. АН СССР. Неорган. материалы **13**, 10, 1839 (1977).
- [10] М.П. Арбузов, Н.Т. Бугайчук, Б.В. Хаенко. Докл. АН УССР. Сер. А **4**, 307 (1979).
- [11] A.C. Larson, R.B. von Dreele. General structure analysis system (GSAS). Los Alamos National Laboratory Report LAUR 86-748. Los Alamos (2004). 231 p.
- [12] J. Stringer. J. Less-Comm. Met. **8**, 1, 1 (1965).
- [13] D.G. Alexander, O.N. Carlson. Metallurgical Trans. **2**, 2805 (1971).
- [14] P. Marksteiner, P. Weinberger, A. Neckel, R. Zeller, P.H. Dederichs. Phys. Rev. B **33**, 2, 812 (1986).
- [15] В.А. Губанов, А.Л. Ивановский, М.В. Ръжков. Квантовая химия в материаловедении. Наука, М. (1987). 336 с.
- [16] K. Schwarz. Critical Reviews in the Solid State and Mater. Sci. **13**, 3, 211 (1987).
- [17] G. Hobiger, P. Herzig, R. Eibler, F. Schalapansky, A. Neckel. J. Phys.: Cond. Matter **2**, 20, 4595 (1990).
- [18] L.F. Mattheis. Phys. Rev. B **5**, 2, 290 (1972).
- [19] F. Kutzler, D.E. Ellis. Phys. Rev. B **29**, 10, 6890 (1984).
- [20] О.В. Ковалев. Неприводимые и индуцированные представления и копредставления федоровских групп. Наука, М. (1986). 368 с.
- [21] A.I. Gusev, A.A. Rempel. Phys. Status Solidia A **135**, 1, 15 (1993).
- [22] А.Г. Хачатурян. Теория фазовых превращений и структура твердых растворов. Наука, М. (1974). 384 с.