

Двойникование и ближний порядок в упорядоченном монооксиде титана

© А.А. Валеева, А.И. Гусев

Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук,
620219 Екатеринбург, Россия

E-mail: gusev@ihim.uran.ru

(Поступила в Редакцию 25 ноября 2005 г.)

Методом дифракции электронов изучена структура отожженного монооксида титана $\text{TiO}_{1.087}$, содержащего моноклинную упорядоченную фазу Ti_5O_5 . Дифракционная картина монооксида титана, полученная в сечении $(112)_{B1}^*$ обратной решетки базисной кубической структуры $B1$, наряду с набором структурных, сверхструктурных и дополнительных отражений содержит систему плоских диффузных полос. Установлено, что часть дополнительных отражений является двойниками сверхструктурных отражений моноклинной упорядоченной фазы; двойникование происходит по плоскости $(\bar{1}11)$ обратной решетки базисной кубической фазы. Контуры диффузного рассеяния охватывают ограниченные плоские области обратного пространства с фиксированными значениями волновых векторов $\mathbf{K}_{100} \sim \pm(h + 0.07)\mathbf{k}_{100}$, $\mathbf{K}_{010} \sim \pm(k + 0.07)\mathbf{k}_{010}$ и $\mathbf{K}_{001} \sim \pm(l + 0.07)\mathbf{k}_{001}$ структуры $B1$. Их появление связано с ближним порядком смещения. Ближний порядок замещения и соответствующее ему диффузное рассеяние отсутствуют.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 06-03-32047 и 06-03-32074).

PACS: 61.14.-x, 61.66.Fn

1. Введение

Монооксид титана TiO_y ($0.8 < y < 1.25$) входит в группу сильностехиометрических соединений внедрения [1,2] и имеет структуру с большим числом вакантных узлов (структурных вакансий) сразу в неметаллической и металлической подрешетках. Для правильного отражения реальной структуры монооксида титана его состав записывают с учетом содержания структурных вакансий в каждой из подрешеток, т. е. в виде $\text{TiO}_y \equiv \text{Ti}_x\text{O}_z$ или $\text{TiO}_y \equiv \text{Ti}_x \blacksquare_{1-x}\text{O}_z \square_{1-z}$, где $y = z/x$, \square и \blacksquare — структурные вакансии неметаллической (кислородной) и металлической (титановой) подрешеток соответственно. Неупорядоченный монооксид TiO_y имеет структуру $B1$ и в зависимости от содержания кислорода ведет себя как электронный проводник (если $y \leq 1.07$) или как узкощелевой полупроводник (если $y > 1.08$) [3,4]. Основной упорядоченной фазой монооксида титана является моноклинная (пр. гр. $C2/m$) фаза Ti_5O_5 (или $\text{Ti}_5\blacksquare\text{O}_5\square$) [5,6]. В настоящей работе анализируются двойникование и ближний порядок, обнаруженные методом электронной дифракции в монооксиде $\text{TiO}_{1.087}$, упорядоченном по моноклинному типу Ti_5O_5 .

2. Образцы и методика эксперимента

Образец монооксида $\text{TiO}_{1.087}$ получен высокотемпературным вакуумным синтезом из порошков Ti и TiO_2 . Для достижения неупорядоченного распределения структурных вакансий синтезированный образец закален от 1330 до 283 К со скоростью $200 \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$. Измеренная плотность ($4.968 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$) оказалась на $\sim 17\%$ меньше теоретической ($5.962 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$), вычисленной в предполо-

жении бездефектной металлической подрешетки. Сопоставление измеренной и теоретической плотности дает формулу $\text{Ti}_{0.833}\text{O}_{0.906}$. Это означает, что вакантны 0.167 всех узлов подрешетки титана и 0.094 всех узлов подрешетки кислорода.

Упорядоченный монооксид титана был получен отжигом закаленного образца при 1330 К в течение 3 ч с последующим медленным охлаждением до 300 К со скоростью $10 \text{ K} \cdot \text{h}^{-1}$. Подробно методика и условия получения и аттестации образцов нестехиометрического неупорядоченного и упорядоченного монооксида титана во всем интервале существования кубической фазы описаны в [6]. Рентгеновские измерения проводились в режиме пошагового сканирования с $\Delta(2\theta) = 0.025^\circ$ в интервале углов 2θ от 10 до 160° в $\text{CuK}\alpha_{1,2}$ -излучении на автодифрактометре Siemens D-500 с геометрией съемки по Брэггу—Брентано; время экспозиции в каждой точке составляло 13 с. Рентгеновская дифракция отожженного монооксида титана обнаружила, что в полученном образце наряду с моноклинной (пр. гр. $C2/m$) упорядоченной фазой типа Ti_5O_5 содержится около 30 vol.% неупорядоченного монооксида титана. Кроме того, на рентгенограмме в области углов $2\theta < 36^\circ$ присутствует несколько линий, интенсивность которых в 2–3 раза меньше интенсивности сверхструктурных отражений фазы Ti_5O_5 . Эти линии являются частью набора сверхструктурных отражений, наблюдаемого на рентгенограмме отожженного монооксида $\text{TiO}_{1.262}$. Определить структуру упорядоченной фазы отожженного монооксида $\text{TiO}_{1.262}$ не удалось, но было установлено, что наблюдаемые дифракционные отражения не соответствуют известным тетрагональной $\text{Ti}_4\blacksquare\text{O}_5$ [7,8] и ромбическим $\text{Ti}_5\blacksquare\text{O}_6$ [7] и $\text{Ti}_2\blacksquare\text{O}_3$ [9] фазам кубического монооксида титана.



Рис. 2. Двойники (вытянутые прямоугольники) в образце упорядоченного монооксида титана $\text{TiO}_{1.087}$ (просвечивающая электронная микроскопия, увеличение в 115 000 раз).

чения (112) обратной решетки ГЦК-кристаллов. Это дополнительно подтверждает, что наблюдается дифракционная картина именно этой плоскости обратной решетки. Межплоскостные расстояния $d_{hkl} = L\lambda/R_{hkl}$, вычисленные с использованием константы прибора $L\lambda = 2.33\text{--}2.51 \text{ mm} \cdot \text{nm}$, равны 0.238 ± 0.012 и $0.147 \pm 0.007 \text{ nm}$ и соответствуют отражениям $[11\bar{1}]_{B1}^*$ и $[\bar{2}20]_{B1}^*$ базисной кубической фазы. Расчет положения сверхструктурных отражений в сечении обратного пространства, содержащем эти отражения базисной фазы, позволил сопоставить их со сверхструктурными отражениями $[21\bar{1}]_{C2/m}^*$ и $[\bar{2}2\bar{2}]_{C2/m}^*$ соответственно. На схеме дифракционной картины (рис. 1) для лучшей ориентации указаны индексы некоторых наблюдаемых структурных и сверхструктурных отражений. Из анализа ясно, что на дифракционной картине наряду с 28 структурными отражениями присутствуют 57 сверхструктурных отражений.

Если разделение структурных отражений базисной фазы типа $B1$ и сверхструктурных отражений моноклинной фазы является достаточно тривиальной задачей, то для идентификации оставшихся 39 дополнительных отражений были проведены специальные расчеты. При этом были учтены результаты просвечивающей электронной микроскопии (рис. 2): судя по экстинкционным контурам наблюдаемые на фотографии двойники принадлежат двум семействам. К первому семейству относится двойник, расположенный справа и чуть выше середины рис. 2 и окаймленный широкими контурными линиями; остальные двойники принадлежат ко второму семейству.

Углы разворота между двойниками равны $\sim 67\text{--}68^\circ$. Для ГЦК-кристаллов при двойниковании по плоскостям семейства (111) обратной решетки такой угол разворота ($\sim 67.8^\circ$) может наблюдаться, если ось зоны матрицы имеет направление $[112]_{B1}^*$ [13]. Наиболее вероятной причиной наличия экстинкционного контура является то, что плоскость залегания двойников находится под некоторым углом к поверхности рассматриваемого образца (фольги). Угол залегания φ можно найти как угол между осью зоны матрицы $[112]_{B1}^*$ и нормалью к плоскости двойникования. Для плоскости двойникования (111) угол $\varphi \approx 19.5^\circ$, для плоскостей $(\bar{1}\bar{1}1)$ и $(1\bar{1}\bar{1})$ $\varphi \approx 61.9^\circ$, а в случае плоскости $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ угол залегания равен 90° . Экстинкционные контуры двойника первого семейства достаточно широкие, поэтому угол его залегания близок к 90° . С учетом этой предварительной оценки можно считать, что двойникование осуществляется, скорее всего, по плоскости $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})_{B1}^*$ обратной решетки базисной кубической фазы со структурой $B1$.

Из дифракционной картины (рис. 1) ясно, что дополнительные отражения не являются первичными двойниковыми отражениями базисной кубической фазы, так как в сечении (112) обратной решетки при двойниковании ГЦК-кристалла по любой из плоскостей семейства (111) все двойниковые отражения совпадают с некоторыми структурными отражениями. В обсуждаемом случае такого совпадения нет, поэтому те дополнительные отражения, которые являются двойниковыми, связаны с упорядоченной моноклинной фазой.

Для индентификации двойниковых рефлексов индексы всех отражений были представлены в кубических координатах. В этом случае при двойниковании по плоскости $(p_1p_2p_3)$ индексы двойников $(h_{tw1}^*h_{tw2}^*h_{tw3}^*)$ и матричных рефлексов $(h_1^*h_2^*h_3^*)$ связаны формулой

$$h_{twi}^* = \frac{p_i \left[\left(2 \sum_{i=1}^3 p_i h_i^* \right) - p_i h_i^* \right] - h_i^* \left[\left(\sum_{i=1}^3 p_i^2 \right) - p_i^2 \right]}{\sum_{i=1}^3 p_i^2}, \quad (1)$$

в которой для сокращения записи использованы обозначения $h_1^* \equiv h_{\text{cub}}^*$, $h_2^* \equiv k_{\text{cub}}^*$, $h_3^* \equiv l_{\text{cub}}^*$. Заметим, что формула (1) инвариантна относительно замены h_{twi}^* на h_i^* и с ее помощью можно найти индексы двойниковых отражений для заданных матричных рефлексов или же индексы матричных рефлексов для предполагаемых двойниковых отражений. Переход в обратной решетке от найденных кубических индексов к моноклинным описывается следующими соотношениями: $h_{\text{mon}}^* = h_{\text{cub}}^* - l_{\text{cub}}^*$, $k_{\text{mon}}^* = k_{\text{cub}}^*$ и $l_{\text{mon}}^* = h_{\text{cub}}^* + 2l_{\text{cub}}^*$.

В качестве примера идентификации дополнительных рефлексов рассмотрим отражения 8 и 27 (номера отражений соответствуют обозначениям на рис. 1 (схема) и в таблице), которые имеют кубические индексы $[\bar{2} \ 2/3 \ 2/3]_{B1}^*$ и $[\bar{3}/2 \ 1/2 \ 1/2]_{B1}^*$. Расчет по формуле (1) показал, что в случае двойникования по

Идентификация дополнительных отражений, наблюдаемых на дифракционной картине упорядоченного моноклинного (пр. гр. $C2/m$) монооксида титана $TiO_{1.087}$

Номер дополнительных отражений (по рис. 1)	Индексы $[hkl]_{B1}^*$ дополнительных отражений в кубической системе координат			Кубические индексы $[hkl]_{B1}^*$ возможных матричных отражений при двойниковании по плоскости $(\bar{1}\bar{1}1)_{B1}^*$			Моноклинные индексы $[hkl]_{C2/m}^*$ возможных матричных отражений при двойниковании по плоскости $(\bar{1}\bar{1}1)_{B1}^*$		
	h^*	k^*	l^*	h^*	k^*	l^*	h^*	k^*	l^*
1	-4	4/3	4/3	4/3	-4	4/3	0	-4	4
2	-4	2/3	5/3	2/3	-4	5/3	-1	-4	4
3	-3	5/3	2/3	5/3	-3	2/3	1	-3	3
4	-4	-2/3	7/3	-2/3	-4	7/3	-3	-4	4
5	-3	1/3	4/3	1/3	-3	4/3	-1	-3	3
6	-4	-4/3	8/3	-4/3	-4	8/3	-4	-4	4
7	-3	-1/3	5/3	-1/3	-3	5/3	-2	-3	3
8	-2	2/3	2/3	2/3	-2	2/3	0	-2	2
9	-1	5/3	-1/3	5/3	-1	-1/3	2	-1	1
10	-3	-5/3	7/3	-5/3	-3	7/3	-4	-3	3
11	-2	-2/3	4/3	-2/3	-2	4/3	-2	-2	2
12	-1	1/3	1/3	1/3	-1	1/3	0	-1	1
13	0	4/3	-2/3	4/3	0	-2/3	2	0	0
14	-1	-1/3	2/3	-1/3	-1	2/3	-1	-1	1
15	0	2/3	-1/3	2/3	0	-1/3	1	0	0
16	-1	-5/3	4/3	-5/3	-1	4/3	-3	-1	1
17	1	1/3	-2/3	1/3	1	-2/3	1	1	-1
18	1	-1/3	-1/3	-1/3	1	-1/3	0	1	-1
19	1	-5/3	1/3	-5/3	1	1/3	-2	1	-1
20	2	-2/3	-2/3	-2/3	2	-2/3	0	2	-2
21	1	-7/3	2/3	-7/3	1	2/3	-3	1	-1
22	2	-4/3	-1/3	-4/3	2	-1/3	-1	2	-2
23	2	-10/3	2/3	-10/3	2	2/3	-4	2	-2
24	-10/3	-2/3	2	-2/3	-10/3	2	-8/3	-10/3	10/3
25	-7/3	1/3	1	1/3	-7/3	1	-2/3	-7/3	7/3
26	-4/3	4/3	0	4/3	-4/3	0	4/3	-4/3	4/3
27	-3/2	1/2	1/2	1/2	-3/2	1/2	0	-3/2	3/2
28	-1/2	3/2	-1/2	3/2	-1/2	-1/2	2	-1/2	1/2
29	-8/3	-4/3	2	-4/3	-8/3	2	-10/3	-8/3	8/3
30	-5/3	-1/3	1	-1/3	-5/3	1	-4/3	-5/3	5/3
31	-2/3	2/3	0	2/3	-2/3	0	2/3	-2/3	2/3
32	-4/3	-8/3	2	-8/3	-4/3	2	-14/3	-4/3	4/3
33	-1/3	-5/3	1	-5/3	-1/3	1	-8/3	-1/3	1/3
34	2/3	-2/3	0	-2/3	2/3	0	-2/3	2/3	-2/3
35	1/2	-3/2	1/2	-3/2	1/2	1/2	-2	1/2	-1/2
36	3/2	-1/2	-1/2	-1/2	3/2	-1/2	0	3/2	-3/2
37	-2/3	-10/3	2	-10/3	-2/3	2	-16/3	-2/3	2/3
38	1/3	-7/3	1	-7/3	1/3	1	-10/3	1/3	-1/3
39	4/3	-4/3	0	-4/3	4/3	0	-4/3	4/3	-4/3

Примечание. Дополнительные отражения 123 являются двойниковыми отражениями моноклинной (пр. гр. $C2/m$) сверхструктуры монооксида титана; неидентифицированные отражения 2439 могут быть сверхструктурными отражениями неизвестной упорядоченной фазы.

плоскости $(\bar{1}\bar{1}1)$ соответствующие им матричные отражения имеют кубические индексы $[2/3 \bar{2} 2/3]_{B1}^*$ и $[1/2 \bar{3}/2 1/2]_{B1}^*$ или моноклинные индексы $[0\bar{2}2]_{C2/m}^*$ и $[0 \bar{3}/2 3/2]_{C2/m}^*$. Для решетки с моноклинной (пр. гр. $C2/m$) структурой отражение $[0\bar{2}2]_{C2/m}^*$ действительно существует, а отражения $[0 \bar{3}/2 3/2]_{C2/m}^*$ не существует. Это значит, что дополнительное отражение

$[\bar{2} 2/3 2/3]_{B1}^* \equiv [\bar{8}/3 2/3 \bar{2}/3]_{C2/m}^*$ является двойником сверхструктурного отражения $[0\bar{2}2]_{C2/m}^*$, тогда как отражение $[\bar{3}/2 1/2 1/2]_{B1}^*$ не связано с двойникованием упорядоченной моноклинной фазы.

В проведенном расчете была учтена возможность двойникования по любой из плоскостей (111) , $(\bar{1}\bar{1}1)$, $(1\bar{1}1)$ и $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ обратной решетки кристалла со струк-

турой $B1$. Расчет показал, что 23 из 39 наблюдаемых дополнительных отражений являются первичными двойниковыми отражениями упорядоченной моноклинной фазы Ti_5O_5 , причем двойникование происходит по плоскости $(\bar{1}\bar{1}1)_{B1}^*$; вторичное двойникование отсутствует. В таблице для всех дополнительных отражений приведены их индексы в кубической системе координат и рассчитанные для случая двойникования по плоскости $(\bar{1}\bar{1}1)_{B1}^*$ индексы возможных матричных отражений в кубических и моноклинных координатах. Шестнадцать дополнительных отражений, которые не удалось идентифицировать (рис. 1), принадлежат, скорее всего, еще одной упорядоченной фазе, определить которую на основе имеющихся экспериментальных данных пока не удалось.

4. Диффузное рассеяние и ближний порядок

Особенностью дифракционной картины (рис. 1) является наблюдаемое диффузное рассеяние в виде системы плоских слабых диффузных полос, параллельных направлениям $[02\bar{1}]$ и $[20\bar{1}]$ и смещенных относительно структурных узлов в направлениях $\pm[\bar{1}5\bar{2}]$ и $\pm[5\bar{1}\bar{2}]$ обратной решетки соответственно. Выразим величину смещения δ диффузных полос через длину вектора $[100]_{B1}^*$ обратной решетки. В анализируемой плоскости $(112)_{B1}^*$ диффузные полосы образуют систему геометрически подобных и концентрически расположенных около первичного отражения $[000]$ полностью или частично замкнутых ромбических контуров. Если бы полосы проходили через структурные узлы (включая запрещенные узлы типа $[\bar{1}10]$, $[1\bar{1}0]$ и т.д.), то отношение длин большой и малой диагоналей D/d любого ромба было бы равно $\sqrt{3}/\sqrt{2}$. Это же отношение $D/d = (3/2)^{1/2}$ сохраняется при одинаковой величине смещений в направлениях $\pm[100]$, $\pm[010]$ и $\pm[001]$ обратной решетки. Если смещение имеется только в направлении $\pm[001]$, то $D/d > (3/2)^{1/2}$ и диагонали диффузного контура совпадают с направлениями $[11\bar{1}]$ и $[\bar{1}10]$. При смещении полос только в направлениях $\pm[100]$ и $\pm[010]$ отношение $D/d < (3/2)^{1/2}$; если величина смещений одинакова, то малая диагональ диффузного контура совпадает с направлением $[\bar{1}\bar{1}0]$. Если диффузные полосы смещены только в направлении $\pm[100]$ или $\pm[010]$, то диагонали диффузного контура не совпадают с направлениями $[11\bar{1}]$ и $[\bar{1}\bar{1}0]$ и $D/d \neq (3/2)^{1/2}$. В рассматриваемом случае отношение диагоналей наблюдаемых диффузных контуров $\sim (3/2)^{1/2}$ и их диагонали совпадают с направлениями $[11\bar{1}]$ и $[\bar{1}\bar{1}0]$. Это означает, что в трехмерной обратной решетке ближайший к узлу $[000]$ диффузный контур имеет форму куба, стенками которого являются диффузные плоскости, смещенные от этого узла на одинаковую величину $\delta_{100,010,001} = \Delta|\mathbf{k}_{100,010,001}|$ в направлениях $\pm[100]$, $\pm[010]$ и $\pm[001]$ ($\mathbf{k}_{100} = [100]_{B1}^*$, $\mathbf{k}_{010} = [010]_{B1}^*$,

$\mathbf{k}_{001} = [001]_{B1}^*$ и $|\mathbf{k}_{100}| = |\mathbf{k}_{010}| = |\mathbf{k}_{001}|$). Численный анализ дифракционной картины (рис. 1) показал, что величина относительного смещения Δ равна ~ 0.07 . Таким образом, положение плоских диффузных областей в обратном пространстве базисной кубической решетки можно задать векторами $\mathbf{K}_{100} = \pm(\mathbf{k}_{h00} + \Delta\mathbf{k}_{100}) = \pm(h + \Delta)\mathbf{k}_{100}$, $\mathbf{K}_{010} = \pm(\mathbf{k}_{0k0} + \Delta\mathbf{k}_{010}) = \pm(k + \Delta)\mathbf{k}_{010}$ и $\mathbf{K}_{001} = \pm(\mathbf{k}_{00l} + 0.07\mathbf{k}_{001}) = \pm(l + \Delta)\mathbf{k}_{001}$, нормальными к соответствующим диффузным плоскостям.

Согласно [14], периодические диффузные эффекты, не проходящие через узлы обратной решетки базисной кубической фазы, могут быть связаны с ближним порядком замещения. Однако наблюдаемое диффузное рассеяние отличается от диффузного рассеяния, характерного для большинства нестехиометрических карбидов и нитридов MX_y ($MX_y\Box_{1-y}$) с ближним порядком замещения в распределении неметаллических атомов X и структурных вакансий \Box . Так, в работе [15] при изучении неупорядоченных кубических монооксидов титана $TiO_{1.00}$, $TiO_{1.19}$ и $TiO_{1.25}$ методом электронной дифракции было обнаружено диффузное рассеяние, типичное для ближнего порядка замещения и совсем не похожее на обсуждаемую дифракционную картину. Единственная сходная деталь — на дифракционной картине сечения (110) обратной решетки образца $TiO_{1.00}$ присутствуют плоские диффузные эффекты, параллельные направлению $[110]_{B1}^*$. Однако эти эффекты являются не протяженными, а локальными; кроме того, из сравнения аналогичных дифракционных картин для $TiO_{1.25}$ и $TiO_{1.19}$ ясно, что локальные плоские диффузные эффекты являются вырожденными сферическими эффектами. Авторы [15] предположили, что монооксид титана имеет высокую электронную проводимость, и по аналогии с металлическими сплавами объяснили диффузное рассеяние возникновением в кристалле концентрационных волн или волн смещения, волновые векторы которых соответствуют плоским или цилиндрическим участкам поверхности Ферми. Но предположение о высокой электронной проводимости противоречит эксперименту: из спектров тормозного излучения [16] и данных по оптической проводимости [17] следует, что в неупорядоченном TiO_y имеется запрещенная щель. Наличие щели между $O2p$ - и $Ti3d$ -полосами электронно-энергетического спектра TiO_y следует из расчетов [18]. Согласно [3,4] неупорядоченные монооксиды TiO_y при $y > 1.08$ являются узкощелевыми полупроводниками с шириной щели до 0.17 eV и только при $y < 1.07$ имеют низкую электронную проводимость.

В нестехиометрических соединениях MX_y с базисной структурой $B1$ в случае ближнего порядка замещения диффузное рассеяние можно описать приближенной кластерной моделью переходного состояния [19–23]. Под переходным состоянием понимается состояние кристалла при температуре немного выше температуры перехода беспорядок—порядок, т.е. такое состояние, когда в расположении атомов имеется ближний порядок, но дальний порядок еще не возник.

Согласно [20–22], геометрическое место $f(\mathbf{g})$ контуров диффузной интенсивности коррелирует с существованием в кристалле сравнительно небольших полиэдрических кластеров определенного типа, имеющих одну или несколько конфигураций. Под типом кластера понимается число узлов решетки, входящих в кластер, и их пространственное расположение. Конфигурация кластера определяется тем, сколько атомов разного сорта (A и B в случае твердого раствора A_yB_{1-y} или атомов внедрения X и вакансий \square в случае нестехиометрического соединения MX_y ($MX_y\square_{1-y}$)) и в каком порядке относительно друг друга размещено на узлах кластера. В общем случае тип кластера и его конфигурация определяются симметрией кристаллической решетки и составом y упорядочивающегося кристалла. По мере упорядочения, т. е. перехода из неупорядоченного в упорядоченное состояние, происходит перераспределение атомов по узлам решетки и некоторые из возможных типов и конфигураций кластеров становятся преобладающими. В результате интенсивность диффузного рассеяния в некоторых местах трехмерной обратной решетки усиливается таким образом, что на дифракционной картине появляются контуры диффузной интенсивности (плоские сечения трехмерного распределения диффузной интенсивности). На окончательной стадии упорядочения вся интенсивность диффузного рассеяния концентрируется в сверхструктурных отражениях.

Уравнение, которое описывает геометрическое положение поверхности диффузного рассеяния в обратной решетке, можно представить [21,22] как сумму Фурье

$$f(\mathbf{g}) = \sum_k \omega_k \exp(-i2\pi\mathbf{g}\mathbf{r}_k) = 0, \quad (2)$$

где \mathbf{g} — вектор обратной решетки, \mathbf{r}_k — векторы решетки, ω_k — коэффициенты Фурье. Если интенсивность диффузного рассеяния локализована внутри контура, описываемого уравнением (2), то функция $f(\mathbf{g})$ связана с амплитудой $F_D(\mathbf{g})$ диффузного рассеяния тождеством

$$f(\mathbf{g})F_D(\mathbf{g}) \equiv 0. \quad (3)$$

Это тождество означает, что амплитуда и интенсивность $I_D(\mathbf{g}) = |F_D(\mathbf{g})|^2$ диффузного рассеяния могут отличаться от нуля только вдоль контура, определяемого уравнением (2).

Реальное использование приближенной кластерной модели переходного состояния сводится к моделированию поверхности диффузной интенсивности тем или иным кластером, расчету формы сечений модельной поверхности различными плоскостями и сравнению полученных сечений с экспериментально наблюдаемыми дифракционными картинками, на которых присутствуют максимумы распределения диффузной интенсивности. При моделировании поверхности диффузного рассеяния кластером, включающим n узлов, функция $f(\mathbf{g})$ определяется как экспоненциальная сумма по всем узлам

кластера

$$f(\mathbf{g}) = \sum_{j=1}^n \exp[i2\pi(h_j + k_j + l_j)] = 0. \quad (4)$$

В нестехиометрических соединениях с базисной кубической структурой $B1$ металлическая и неметаллическая подрешетки, в которых может происходить перераспределение атомов и структурных вакансий, являются гранецетрированными кубическими. В качестве естественных кластеров, которые соответствуют геометрии ГЦК-решетки и позволяют моделировать контуры диффузной интенсивности для соединений с упорядочивающейся ГЦК-решеткой, используются тетраэдр из четырех узлов, октаэдр из шести узлов и куб из восьми узлов, а также их сочетания. Например, в ГЦК-решетке узлами тетраэдрического кластера являются (000) , $(h/2 \ k/2 \ 0)$, $(h/2 \ 0 \ l/2)$ и $(0 \ k/2 \ l/2)$, а узлы октаэдрического кластера имеют координаты $(h/2 \ 0 \ l/2)$, $(h/2 \ k/2 \ 0)$, $(0 \ k/2 \ l/2)$, $(h/2 \ k \ l/2)$, $(h/2 \ k/2 \ l)$ и $(h \ k/2 \ l/2)$.

Подставляя в (4) координаты узлов того или иного кластера и переходя к тригонометрической форме записи, можно найти уравнения, моделирующие поверхность диффузного рассеяния. Например, при использовании октаэдрического и кубического кластеров поверхность диффузного рассеяния описывается соответственно выражениями

$$\cos \pi h + \cos \pi k + \cos \pi l = 0, \quad (5)$$

$$\cos \pi h \cos \pi k \cos \pi l = 0. \quad (6)$$

Анализ экспериментальных результатов [24] по диффузному рассеянию электронов упорядочивающимися карбидами ванадия, ниобия и тантала и нитридом титана, выполненный авторами [23], показал, что более точное описание формы области диффузного рассеяния достигается при использовании функции

$$(\cos \pi h + \cos \pi k + \cos \pi l) - C \cos \pi h \cos \pi k \cos \pi l = 0, \quad (7)$$

объединяющей уравнения (5) и (6). Таким образом, уравнения (5) и (6) являются только частными случаями объединенного уравнения (7). Параметр C в (7) зависит от природы и состава рассматриваемого соединения. Ясно, что описание поверхности диффузного рассеяния функцией (7) фактически означает использование в качестве модельного кластера элементарной ячейки ГЦК-решетки.

Пространственное распределение диффузного рассеяния в неупорядоченном TiO_y обнаруженное в [15], также удалось описать в модели переходного состояния, используя кластер в форме тетраэдра. Для интервала составов $1.05 \leq y \leq 1.25$ это сделали авторы [21]. Они показали, что при использовании тетраэдрического кластера поверхность диффузного рассеяния можно описать

эмпирическим уравнением

$$f(\mathbf{g})f^*(\mathbf{g}) - C = 0, \quad (8)$$

где $f(\mathbf{g}) = 1 + \exp[i\pi(h+k)] + \exp[i\pi(h+l)] + \exp[i\pi(k+l)]$, $f^*(\mathbf{g})$ — комплексно-сопряженная функция, C — параметр описания, близкий к единице. После стандартных преобразований уравнение (8) сводится к тригонометрической форме

$$\begin{aligned} \cos \pi h \cos \pi k + \cos \pi h \cos \pi l \\ + \cos \pi k \cos \pi l + (1 - C/4) = 0. \end{aligned} \quad (9)$$

Сравним экспериментально наблюдаемые контуры диффузного рассеяния в плоскости $(112)_{B1}^*$ в упорядоченном монооксиде $\text{TiO}_{1.087}$ с рассчитанными в модели переходного состояния, т.е. для случая ближнего порядка замещения.

Если в качестве модельного кластера использовать элементарную ячейку ГЦК-решетки, то определение сечения контура диффузного рассеяния плоскостью $(112)_{B1}^*$ сводится к решению уравнения (7) при условии $h+k+2l=0$. В этом случае уравнение (7) имеет два решения

$$\begin{aligned} h_{1,2} = \pm \frac{1}{\pi} \\ \times \left\{ \arccos \left[\frac{1}{C} \pm \sqrt{(2+2C+C^2-C^2 \cos 2\pi l)/2C^2} \right] \right\} \\ - l + 2m, \quad k_{1,2} = -(h_{1,2} + 2l), \end{aligned} \quad (10)$$

$$l = \pm 1/2 + 2m. \quad (11)$$

Рассчитанное по уравнениям (10), (11) сечение поверхности диффузного рассеяния (7) плоскостью (112) обратной решетки показано на рис. 3.

Уравнение (9), соответствующее тетраэдрическому кластеру, не имеет аналитического решения для сечений поверхности диффузного рассеяния произвольными плоскостями (hkl) с $h \neq 0, k \neq 0, l \neq 0$; возможно лишь численное решение. Сечение поверхности диффузного рассеяния (9) плоскостью (112) обратной решетки, полученное с помощью численного расчета при $C = 1$, приведено на рис. 4.

На рис. 3 и 4 наряду с модельными контурами диффузного рассеяния, соответствующими ближнему порядку замещения, показаны экспериментальные контуры диффузного рассеяния для упорядоченного $\text{TiO}_{1.087}$. Видно, что использованные модели не позволили получить в сечении (112) обратной решетки ГЦК-кристалла такое распределение интенсивности диффузного рассеяния, которое наблюдается на обсуждаемой дифракционной картине упорядоченного монооксида $\text{TiO}_{1.087}$. Но диффузное рассеяние, обусловленное ближним порядком замещения, обычно наблюдается на образцах нестехиометрических соединений, закаленных от температуры немного выше температуры перехода беспорядок—порядок. Иначе говоря, такое диффузное рассеяние характерно

именно для переходного состояния [19–22] и по мере перехода в упорядоченное состояние интенсивность диффузного рассеяния постепенно концентрируется в позициях, соответствующих сверхструктурным отражениям. В рассматриваемом случае дифракционная картина получена для упорядоченного монооксида титана,

(112)

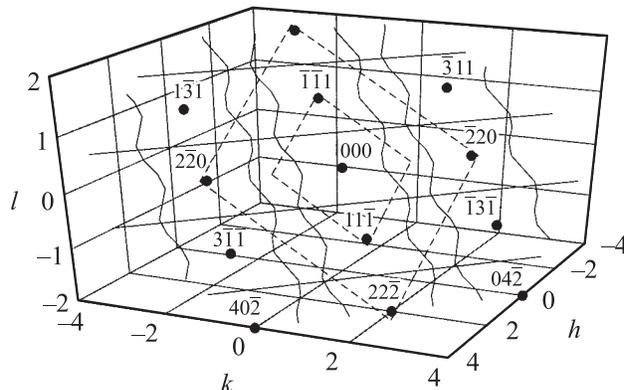


Рис. 3. Схема контуров диффузного рассеяния и положения структурных узлов (темные кружки) в сечении (112) обратной решетки ГЦК-кристалла. Ближний порядок замещения смоделирован кластером в виде ГЦК-элементарной ячейки; в соответствии с этим поверхность диффузного рассеяния описана функцией (7). Контуры, экспериментально наблюдаемые на дифракционной картине упорядоченного моноклинного (пр. гр. $C2/m$) монооксида титана $\text{TiO}_{1.087}$, показаны штриховыми линиями; сплошные линии — модельные контуры, соответствующие ближнему порядку замещения при описании поверхности диффузного рассеяния функцией (7) с параметром $C = 3$.

(112)

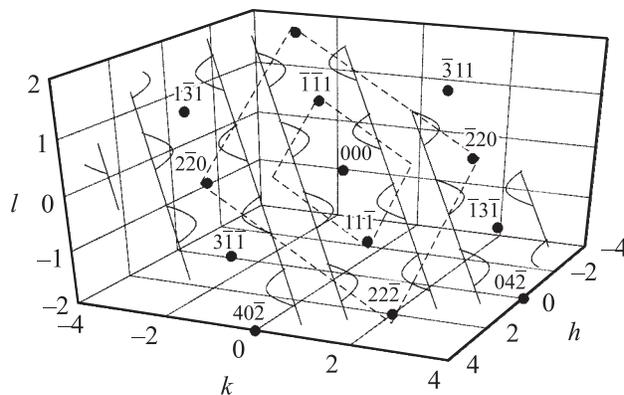


Рис. 4. Схема контуров диффузного рассеяния и положение структурных узлов (темные кружки) в сечении (112) обратной решетки ГЦК-кристалла при моделировании ближнего порядка замещения тетраэдрическим кластером. Экспериментальные контуры, наблюдаемые на дифракционной картине упорядоченного моноклинного (пр. гр. $C2/m$) монооксида $\text{TiO}_{1.087}$, показаны штриховыми линиями; сплошные линии — модельные контуры, соответствующие ближнему порядку замещения при описании поверхности диффузного рассеяния функцией (9) с параметром $C = 1$.

поэтому диффузное рассеяние от ближнего порядка замещения отсутствует. Согласно теории дифракции на искаженных кристаллах [25], плоские области диффузного рассеяния могут быть обусловлены волнами атомных смещений. С учетом этого можно полагать, что в упорядоченном монооксиде $\text{TiO}_{1.087}$ возникают волны смещений, которые охватывают ограниченные плоские области обратного пространства с фиксированными значениями волновых векторов $\mathbf{K}_{100} \cong \pm(h + 0.07)\mathbf{k}_{100}$, $\mathbf{K}_{010} \cong \pm(k + 0.07)\mathbf{k}_{010}$ и $\mathbf{K}_{001} \cong \pm(l + 0.07)\mathbf{k}_{001}$. Именно вблизи этих векторов находятся максимумы интенсивности диффузного рассеяния, обусловленные ближним порядком смещения.

Ранее похожие полосы диффузного рассеяния были обнаружены на дифракционной картине эпитаксиально-осажденных пленок сверхстехиометрического кубического нитрида ниобия $\text{NbN}_{1.2}(\text{C}, \text{O})$ с вакансиями в подрешетке ниобия [26–28]. Наличие вакансий в металлической подрешетке объединяет монооксид $\text{TiO}_{1.087}$ и нитрид $\text{NbN}_{1.2}(\text{C}, \text{O})$ и отличает их от других нестехиометрических соединений со структурными вакансиями только в неметаллической подрешетке. Однако различие дифракционных картин монооксида титана и нитрида ниобия достаточно велико. На дифракционной картине нитрида ниобия присутствуют два типа областей диффузного рассеяния: плоские и сферические (в виде дуг окружностей). Наличие этих областей авторы [26–28] объяснили переходным состоянием нитрида ниобия, связанным с образованием в нем тетрагональной упорядоченной фазы, и существованием продольных волн атомных смещений, т.е. ближним порядком двух типов: замещения и смещения. Согласно [27,28], волновые векторы смещений в нитриде ниобия равны $\mathbf{K}_{100} \cong \pm(h + 0.1)\mathbf{k}_{100}$, $\mathbf{K}_{010} \cong \pm(k + 0.1)\mathbf{k}_{010}$, т.е. величина смещений примерно в 1.5 раза больше, чем в монооксиде титана. На дифракционной картине упорядоченного монооксида титана диффузное рассеяние, характерное для ближнего порядка замещения, полностью отсутствует, а интенсивность плоских контуров диффузного рассеяния, обусловленных атомными смещениями, заметно слабее, чем на дифракционной картине нитрида ниобия.

В целом, полученные результаты позволяют считать, что образование моноклинной сверхструктуры Ti_5O_5 в нестехиометрическом кубическом монооксиде титана $\text{TiO}_{1.087}$ приводит к дальнему порядку в распределении атомов и структурных вакансий и возникновению волн атомных смещений. Ближний порядок замещения отсутствует, так как в монооксиде титана $\text{TiO}_{1.087}$ уже сформировался дальний порядок.

Авторы благодарят Г. Танга (Guoyi Tang, Institut für Theoretische und Angewandte Physik, Universität Stuttgart, Germany), А.А. Ремпелья (Институт химии твердого тела УрО РАН), Ф. Филиппа (F. Philipp) и М. Кельша (M. Kelsch) (Max-Planck-Institut für Metallforschung, Stuttgart, Germany) за помощь в эксперименте.

Список литературы

- [1] A.I. Gusev, A.A. Rempel, A.A. Magerl. Disorder and order in strongly non-stoichiometric compounds. Transition metal carbides, nitrides and oxides. Springer, Berlin-Heidelberg-N.Y.-London (2001). 607 p.
- [2] А.И. Гусев, А.А. Ремпель. Нестехиометрия, беспорядок и порядок в твердом теле. УрО РАН, Екатеринбург (2001). 580 с.
- [3] А.А. Валеева, А.А. Ремпель, А.И. Гусев. Письма в ЖЭТФ **73**, *11*, 702 (2001).
- [4] А.И. Гусев, А.А. Валеева. ФТТ **45**, *7*, 1185 (2003).
- [5] А.А. Валеева, А.А. Ремпель, А.И. Гусев. Письма в ЖЭТФ **71**, *11*, 675 (2000).
- [6] А.А. Валеева, А.А. Ремпель, А.И. Гусев. Неорган. материалы **37**, *6*, 716 (2001).
- [7] E. Hilti. Naturwissenschaft. **55**, *3*, 130 (1968).
- [8] D. Watanabe, O. Terasaki, A. Jostsons, J.R. Castles. In: The chemistry of extended defects in non-metallic solids / Eds L. Eyring, M.O. Keeffe. North-Holland Publ., Amsterdam-London (1970). P. 238.
- [9] А.И. Гусев. Письма в ЖЭТФ **74**, *2*, 96 (2001).
- [10] А.А. Валеева, А.А. Ремпель, М.А. Müller, K.J. Reichle, G. Tang, W. Sprengel, H.-E. Schaefer. Phys. Stat. Sol. (b) **224**, *2*, R1 (2001).
- [11] А.А. Валеева, Г. Танг, А.И. Гусев, А.А. Ремпель. ФТТ **45**, *1*, 84 (2003).
- [12] А.А. Валеева, Г. Танг, А.И. Гусев, А.А. Ремпель. Письма в ЖЭТФ **77**, *1*, 28 (2003).
- [13] Л.М. Утевский. Дифракционная электронная микроскопия в металловедении. Металлургия, М. (1973). 584 с.
- [14] J.M. Cowley. Diffraction physics. 3rd ed. North-Holland Publ., Amsterdam (1995). 481 p.
- [15] J.R. Castles, J.M. Cowley, A.E.C. Spargo. Acta Cryst. A **27**, *4*, 376 (1971).
- [16] S.R. Barman, D.D. Sarma. Phys. Rev. B **49**, *23*, 16 141 (1994).
- [17] S. Gokhale, S.R. Barman, D.D. Sarma. Phys. Rev. B **52**, *20*, 14 526 (1995).
- [18] C. Leung, M. Weinert, P.B. Allen, R.M. Wentzcovitch. Phys. Rev. B **54**, *11*, 7857 (1996).
- [19] R. de Ridder, G. van Tendeloo, S. Amelinckx. Acta Cryst. A **32**, *2*, 216 (1976).
- [20] R. de Ridder, G. van Tendeloo, D. van Dyck, S. Amelinckx. Phys. Stat. Sol. (a) **38**, *2*, 663 (1976).
- [21] R. de Ridder, D. van Dyck, G. van Tendeloo, S. Amelinckx. Phys. Stat. Sol. (a) **40**, *2*, 669 (1977).
- [22] R. de Ridder. In: Diffraction and imaging techniques in material science / Eds S. Amelinckx, R. Gevers, J. von Landuyt. 2nd ed North-Holland Publ., Amsterdam-N.Y.-Oxford (1978). P. 429.
- [23] M. Sauvage, E. Parthe. Acta Cryst. A **28**, *6*, 607 (1972).
- [24] J. Billingham, P.S. Bell, M.H. Lewis. Acta Cryst. A **28**, *6*, 602 (1972).
- [25] A. Guinier. X-ray diffraction in crystals, imperfect crystals, and amorphous bodies. Dover Publ., N.Y. (1994). 378 p.
- [26] E.V. Shalaeva, M.V. Kuznetsov, R.S. Baryshev, B.V. Mitrofanov. J. de Phys. IV. Colloq. Suppl. **1**, *C2*, C2-209 (1991).
- [27] E.V. Shalaeva, B.V. Mitrofanov, G.P. Shveikin. Phys. Stat. Sol. (a) **154**, *2*, 505 (1996).
- [28] Е.В. Шалаева, С.В. Борисов, А.А. Махнев. В кн.: Химия твердого тела. Структура, свойства и применение новых неорганических материалов / Под ред. Г.П. Швейкина. Ин-т химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург (1998). С. 56.