

01,11

Распределение вакансий в гибридной сверхструктуре $M_{(5-11/18)}X_{(5-11/18)}$ высокотемпературной упорядоченной фазы β -TiO

© М.Г. Костенко, А.А. Ремпель [✉]Институт химии твердого тела УрО РАН,
Екатеринбург, Россия[✉] E-mail: rempel@ihim.uran.ru

(Поступила в Редакцию 23 августа 2017 г.)

Предложена новая структурная модель высокотемпературной упорядоченной фазы β -TiO монооксида титана с вакансиями в металлической и неметаллической подрешетках. Модель предполагает, что вакансии распределяются одновременно по узлам двух частично разупорядоченных сверхструктур: моноклинной $M_5X_{5(\text{mon})}$ (пространственная группа $C2/m$ ($A2/m$)) и кубической $M_5X_{5(\text{cub})}$ (пространственная группа $Pm\bar{3}m$). Гибридная сверхструктура описывается пространственной группой $P1m1$ моноклинной сингонии. Предлагаемое обозначение $M_{(5-11/18)}X_{(5-11/18)}$ гибридной сверхструктуры учитывает расширение вакансионной подрешетки вследствие суперпозиции исходных сверхструктур типа M_5X_5 . Показано, что при определенных параметрах модели расположение сверхструктурных рефлексов на дифракционных спектрах сверхструктур $M_{(5-11/18)}X_{(5-11/18)}$ и $M_5X_{5(\text{cub})}$ идентично.

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта РФФИ, грант № 17-02-00037.

DOI: 10.21883/FTT.2018.03.45544.254

Нестехиометрический монооксид титана с базисной кристаллической структурой типа $B1$ интересен аномально высокой концентрацией структурных вакансий — узлов кристаллической структуры, не занятых атомами. Соединение, имеющее стехиометрический состав, содержит около 15% вакансий как в металлической, так и в неметаллической подрешетках. Отклонение от стехиометрии реализуется за счет повышения концентраций вакансий в одной из подрешеток и уменьшения их концентрации в другой подрешетке [1]. Помимо нестехиометрии со структурными вакансиями связаны эффекты ближнего и дальнего порядка, генерирующие разнообразные фазы и структурные модификации при неизменном типе базисной кристаллической структуры [2].

Упорядочение вакансий в монооксиде титана обнаружено авторами в работах [3,4] и [5,6]. В эксперименте [3,4] упорядоченная фаза стехиометрического состава α -TiO была получена из неупорядоченной фазы γ -TiO в результате изотермического отжига в течение 50 h при температуре 950°C. При обработке данных эксперимента по электронной микродифракции для α -TiO была предложена модель моноклинной сверхструктуры $M_5X_{5(\text{mon})}$ (пространственная группа $A2/m$ ($C2/m$)) (рис. 1, *a*). О высокотемпературной упорядоченной фазе β -TiO с кубической симметрией сообщалось в работе [6], но определить ее кристаллическую структуру не удалось. Позднее эксперименты по упорядочению структурных вакансий проводились авторами [1]. Образцы неупорядоченной фазы γ -TiO отжигались при температуре 1057°C в течение 3 h, а затем их структура исследовалась методом рентгеновской дифракции. На рентгенограмме [1] отожженных образцов обнаружены сверх-

структурные рефлексы, для их объяснения использована та же модель моноклинной сверхструктуры $M_5X_{5(\text{mon})}$, что и в работах [3–5]. Тем не менее подобрать параметры модели (степень упорядоченности вакансий в металлической и неметаллической подрешетках структуры $B1$) для удовлетворительного описания экспериментальной рентгенограммы [1] не удалось. Структура образцов [1] в дальнейшем исследована методом электронной микродифракции [7,8], но только часть сверхструктурных рефлексов удалось однозначно объяснить моноклинной моделью $M_5X_{5(\text{mon})}$, остальные рефлексы не были идентифицированы. Попытка наблюдения структурных вакансий в направлении $[112]_{B1}$ методом просвечивающей электронной микроскопии с высоким атомным разрешением, предпринятая в [8], не дала периодическую картину расположения вакансионных каналов, свойственных моноклинной сверхструктуре.

Одно из возможных объяснений результатов [1] дано в работах [9–11], в которых предложена модель кубической сверхструктуры $M_5X_{5(\text{cub})}$, вероятно наблюдаемой в эксперименте [6] (рис. 1, *b*). Выполненный в [9–11] анализ показал, что симметрия сверхструктуры соответствует пространственной группе $Pm\bar{3}m$. Расчет картины электронной микродифракции позволил объяснить все дополнительные отражения, наблюдаемые в [7,8]. В то же время с помощью модели кубической сверхструктуры не удается удовлетворительно объяснить рентгенограмму [1]. Расхождение между теорией и экспериментом касается соотношения интенсивностей различных сверхструктурных рефлексов. Выполненный нами анализ термодинамики предполагаемого фазового перехода порядок—порядок, основанный на простейшей модели точечных зарядов [12,13] и конфигурационном

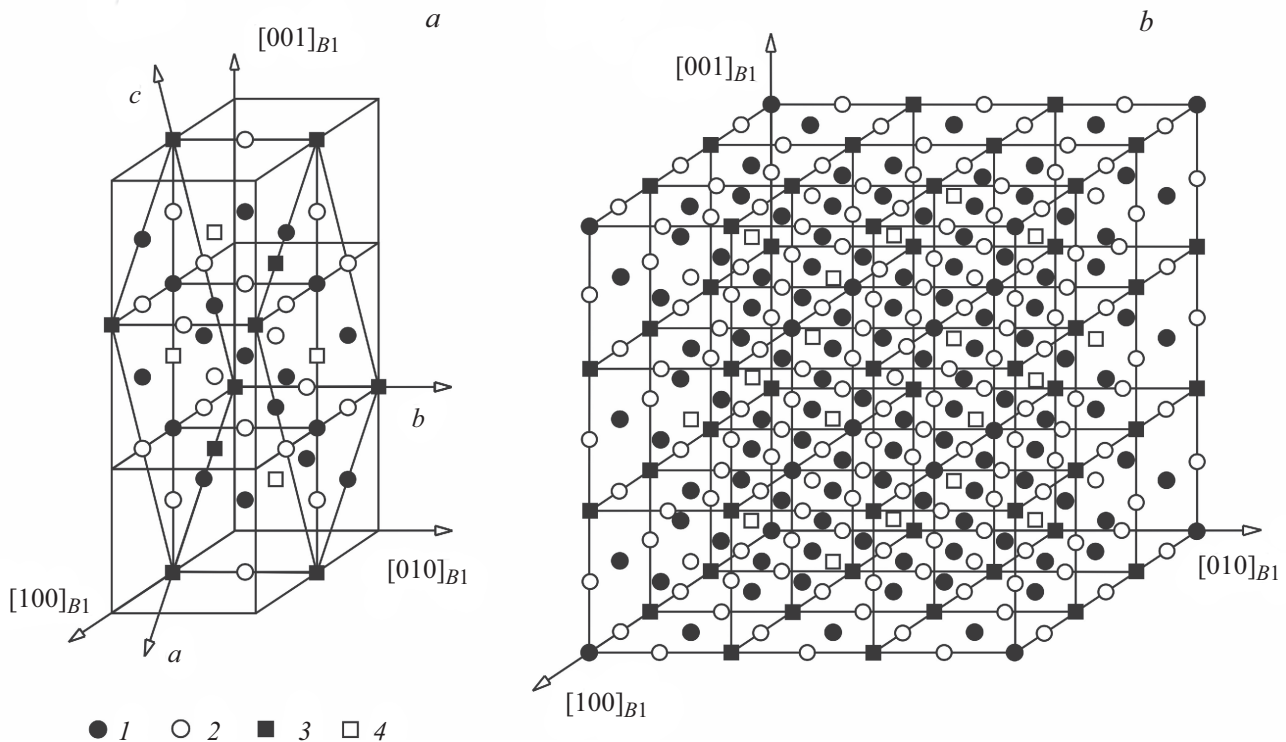


Рис. 1. Положение элементарных ячеек моноклинной $M_5X_5(\text{mon})$ (пространственная группа $C2/m (A2/m)$) (a) и кубической $M_5X_5(\text{cub})$ (пространственная группа $Pm\bar{3}m$) (b) сверхструктур в базисной структуре $B1$: 1 — позиция подрешетки атомов металла, 2 — позиция подрешетки атомов неметалла, 3 — позиции подрешетки металлических вакансий, 4 — позиции подрешетки неметаллических вакансий. Показаны кристаллографические направления структуры $B1$ и моноклинной сверхструктуры.

характере энтропии, опровергает возможность образования сверхструктуры $M_5X_5(\text{cub})$ при высоких температурах [14]. Вместо нее термодинамически равновесным является особое переходное состояние порядок–порядок, представляющее собой суперпозицию двух исходных, частично упорядоченных сверхструктур M_5X_5 разной симметрии. Одна из них, а именно $M_5X_5(\text{mon})$, является основной и соответствует энергетически выгодной сверхструктуре низкотемпературной упорядоченной фазы $\alpha\text{-TiO}$, а другая $M_5X_5(\text{cub})$ — дополнительной и служит для увеличения вклада конфигурационной энтропии в свободную энергию при повышении температуры.

В настоящей работе рассмотрен вопрос о симметрии и кристаллической структуре переходного состояния порядок–порядок и показано, что его следует рассматривать как самостоятельную фазу с уникальным типом сверхструктуры.

Согласно термодинамической модели [14], при повышении температуры вакансии постепенно переходят из подрешетки вакансий энергетически выгодной низкотемпературной моноклинной сверхструктуры (основной) в подрешетку вакансий менее выгодной кубической сверхструктуры (дополнительной). В итоге в базисной кристаллической структуре формируются одновременно две сверхструктуры с разной симметрией. Вероятности нахождения вакансий в каждой из них меньше единицы,

а все вакансионные позиции переходного состояния можно разделить на три группы: принадлежащие только моноклинной сверхструктуре, принадлежащие только кубической сверхструктуре и общие для двух сверхструктур. Пространственное расположение узлов каждой из групп зависит от совмещения исходных сверхструктур в матрице базисной структуры, а вероятности нахождения вакансий в них определяются функциональными зависимостями между параметрами порядка при фазовом переходе второго рода [14].

Анализ вариантов совмещения сверхструктур обнаружил, что количественно возможно три варианта совмещения: когда доля вакансионных позиций составляет 0, 22.23 (4/18) и 38.89 (7/18)% от общего количества вакансий в соединении. Примеры совмещений для каждого из вариантов показаны на рис. 2. В любом случае получившаяся при суперпозиции структура будет обладать единственным точечным элементом симметрии — плоскостью зеркального отражения — что позволяет отнести ее к пространственной группе $P1m1$ моноклинной сингонии [15]. С другой стороны, конкретный тип совмещения сверхструктур должен учитывать условие минимизации энергетически невыгодных корреляций. В частности, нами показано [16,17], что в монооксиде титана энергетически предпочтительно отталкивание вакансий, когда ближайшее расстояние между любой

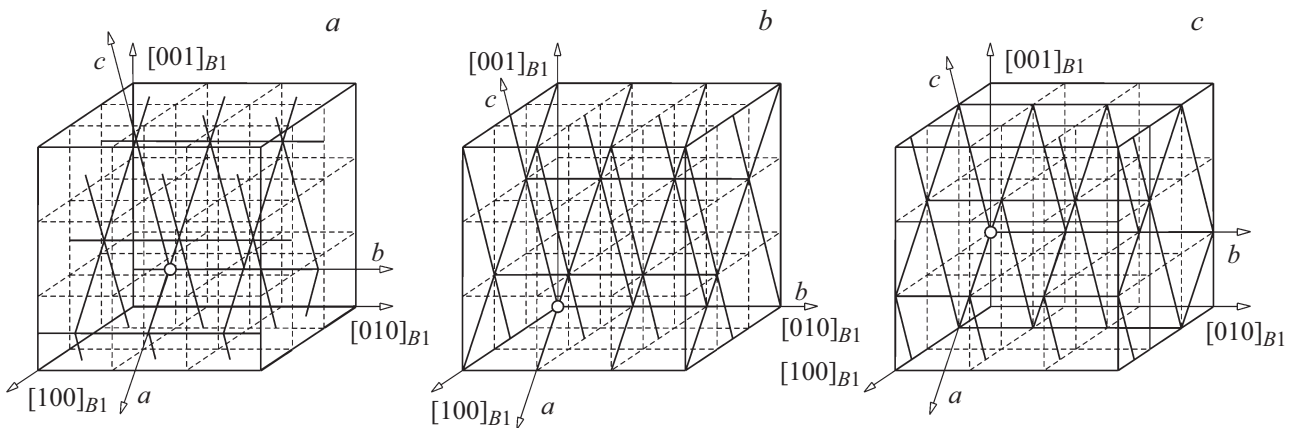


Рис. 2. Примеры размещения кубической и моноклинной сверхструктур типа M_5X_5 в базисной кристаллической структуре $B1$, при которых количество общих для двух сверхструктур вакансий составляет 0 (a), 22.23 (4/18) (b) и 38.89 (7/18) (c)%. В случае (a) координаты моноклинной сверхструктуры помещены в точку $(0, 1/6, 1/6)$ кубической сверхструктуры, в случае (b) — в точку $(0, 0, 0)$, в случае (c) — в точку $(0, 0, 1/3)$. Пунктиром показаны элементарные ячейки структуры $B1$.

вакансией в подрешетке металла и вакансией в подрешетке неметалла равно радиусу третьей, а не первой координационной сферы. С учетом условия минимизации энергетически невыгодных локальных корреляций наиболее приемлемым является вариант, изображенный на рис. 2, c. Количество общих узлов вакансионных подрешеток в этом случае равно 7/18.

Предлагаемая гибридная модель сверхструктуры высокотемпературной упорядоченной фазы принципиально отличается от сверхструктур типа M_5X_5 тем, что количество узлов ее вакансионных подрешеток больше количества вакансий в соединении. В обозначении M_nX_n индекс n показывает количество атомов, приходящихся на одну вакансию. С учетом факта расширения вакансионной подрешетки гибридные сверхструктуры можно обозначить формулой $M_{(n-i)}X_{(n-i)}$, где индекс i принимает дискретные значения и определяется способом наложения сверхструктур в базисной кристаллической структуре. При суперпозиции сверхструктур $M_5X_{5(mon)}$ и $M_5X_{5(cub)}$ i может принимать значения 1, 14/18 и 11/18. Вариант, изображенный на рис. 2, c, соответствует сверхструктуре $M_{(5-11/18)}X_{(5-11/18)}$.

На рис. 3 показана предлагаемая элементарная ячейка гибридной сверхструктуры с учетом трех типов вакансионных позиций в подрешетках металла и неметалла. По форме и размеру она совпадает с элементарной ячейкой кубической сверхструктуры $M_5X_{5(cub)}$, т.е. $a = b = c = 3a_{B1}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, а понижение симметрии с кубической (пространственная группа $Pm\bar{3}m$) до моноклинной (пространственная группа $P1m1$) обусловлено изменением в расположении вакансионных позиций. В реальной структуре должны наблюдаться остаточные моноклинные искажения от низкотемпературной сверхструктуры $M_5X_{5(mon)}$, т.е. нужно считать, что $\beta \approx 90^\circ$, а параметры a , b и c не равны между собой. Базис элементарной ячейки включает 144 узла

структуры $B1$, из которых 36 узлов занимают однократные кристаллографические позиции a , столько же узлов — однократные кристаллографические позиции b и 72 узла — двукратные позиции c . На элементарную ячейку приходится 216 узлов, из которых 58 принадлежат подрешеткам вакансий (29 в металлической

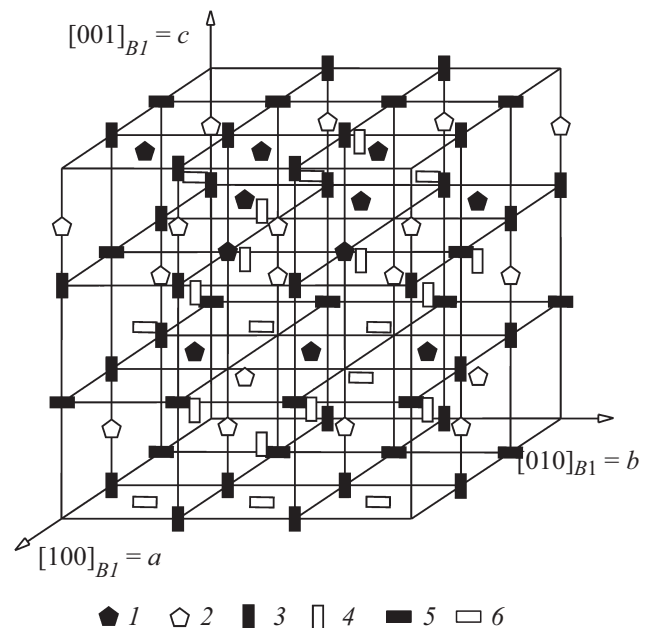


Рис. 3. Положение структурных вакансий в элементарной ячейке сверхструктуры $M_{(5-11/18)}X_{(5-11/18)}$ (пространственная группа $P1m1$): 1, 2 — вакансии металлической и неметаллической подрешеток $B1$ соответственно, принадлежащие только моноклинной сверхструктуре $M_5X_{5(mon)}$, 3, 4 — те же вакансии, но принадлежащие только кубической сверхструктуре $M_5X_{5(cub)}$, 5, 6 — вакансии металлической и неметаллической подрешеток $B1$ соответственно, принадлежащие одновременно моноклинной $M_5X_{5(mon)}$ и кубической $M_5X_{5(cub)}$ сверхструктурам.

подрешетке и столько же в неметаллической подрешетке структуры $B1$).

Гибридная сверхструктура, построенная по типу суперпозиции низкотемпературной и дополнительной

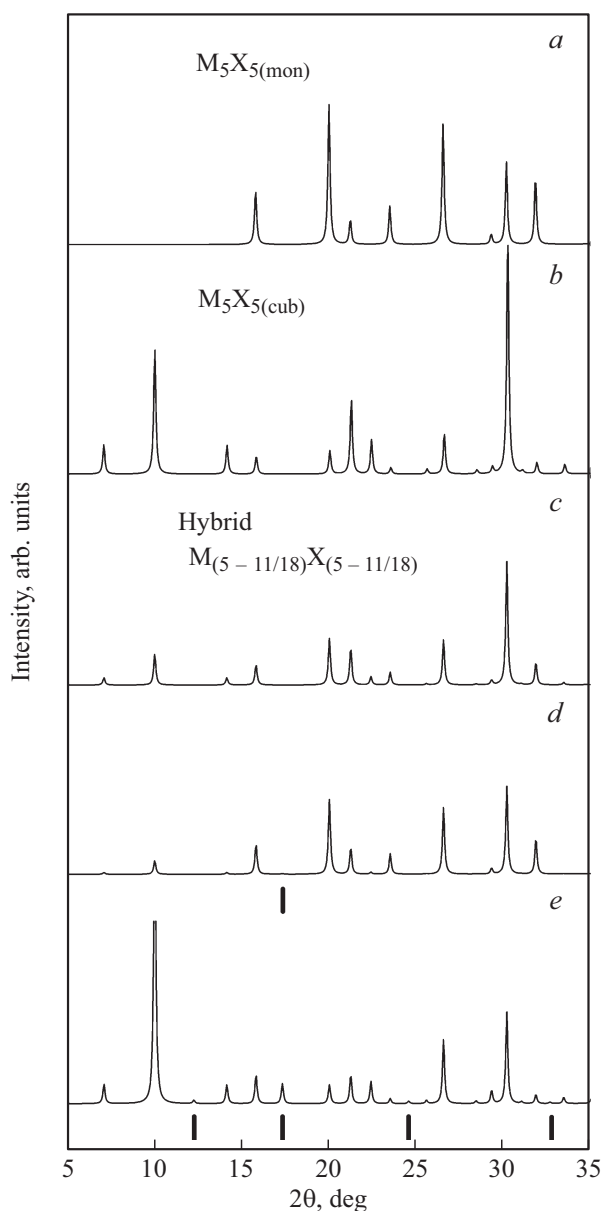


Рис. 4. Расчетные рентгенограммы моноклинной M_5X_5 (пространственная группа $C2/m$) (a) и кубической (пространственная группа $Pm\bar{3}m$) (b) сверхструктур M_5X_5 , а также гибридной сверхструктуры $M_{(5-11/18)}X_{(5-11/18)}$ (пространственная группа $P1m1$) (c–e). Рентгенограмма (c) рассчитана для случая, когда вероятности нахождения вакансии в исходных моноклинных и кубических вакансионных позициях равны 0,5, а в общих — 1,0, рентгенограмма (d) — для случая, когда те же вероятности равны 0,817, 0,3 и 0,817, а рентгенограмма (e) — для вероятностей 0,818, 0,818 и 0. Жирными штрихами отмечено положение сверхструктурных рефлексов, которые отсутствуют в исходной кубической сверхструктуре $M_5X_{5(cub)}$. Период базисной структуры $B1$ принят равным 418,2 pm, длина волны рентгеновского излучения $\lambda = 154$ pm.

сверхструктур типа M_5X_5 , должна соответствовать истинной сверхструктуре высокотемпературной фазы. Тем не менее в эксперименте [6] не удалось распознать моноклинную симметрию сверхструктуры дифракционными методами и она неверно была отнесена к кубической сингонии, а в работе [1] отнесена к известной ранее моноклинной модели [3,4]. Причина заключается в том, что дифракционный спектр, предложенной в [9–11], кубической сверхструктуры содержит все рефлексы моноклинной низкотемпературной сверхструктуры [3,4], а дифрактограммы гибридной сверхструктуры, объединяющей моноклинную [3,4] и кубическую [9–11] модели, могут полностью совпадать со спектром последней по расположению сверхструктурных рефлексов. Специфические рефлексы гибридной сверхструктуры имеют малую интенсивность и появляются лишь при определенных вероятностях вакансий в различных группах вакансионных позиций. Данный эффект продемонстрирован на рис. 4, на котором изображены расчетные рентгенограммы моноклинной и кубической сверхструктур типа M_5X_5 , а также гибридной сверхструктуры $M_{(5-11/18)}X_{(5-11/18)}$ при различных концентрациях вакансий в группах вакансионных позиций (рис. 3). При определенных параметрах спектры различаются только соотношением интенсивности сверхструктурных рефлексов, что объясняет трудности идентификации суперпозиционной модели $P1m1$ в экспериментах [1] и [6].

По-видимому, помимо стандартных дифракционных экспериментов, для экспериментального доказательства суперпозиции сверхструктур в высокотемпературной фазе β -TiO уместно воспользоваться анализом локальных корреляций [18,19] совместно с методами, дающими информацию о ближнем порядке [2].

В заключение отметим, что суперпозиция сверхструктур ожидаема в любых системах с диффузионным типом фазовых переходов, а известные простые модели упорядочения, предложенные для высокотемпературных фаз, требуют проверки и уточнения.

Список литературы

- [1] А.А. Валеева, А.А. Ремпель, А.И. Гусев. Неорг. материалы **37**, 716 (2001).
- [2] A.I. Gusev, A.A. Rempel, A.J. Magerl. Disorder and Order in Strongly Nonstoichiometric Compounds. Transition Metal Carbides, Nitrides and Oxides. Springer, Berlin etc. (2001). 607 p.
- [3] D. Watanabe, J.R. Castles, A. Jostsons, A.S. Marlin. Nature **210**, 934 (1966).
- [4] D. Watanabe, J.R. Castles, A. Jostsons, A.S. Marlin. Acta Crystallographica **23**, 307 (1967).
- [5] E. Hilti, F. Laves. Naturwissenschaften **55**, 131 (1968).
- [6] E. Hilti. Naturwissenschaften **55**, 130 (1986).
- [7] А.А. Валеева, Г. Танг, А.И. Гусев, А.А. Ремпель. ФТТ **45**, 84 (2003).

- [8] А.А. Валеева, А.И. Гусев. ФТТ **48**, 1598 (2006).
- [9] А.И. Гусев, А.А. Валеева. Письма в ЖЭТФ **96**, 6, 400 (2012).
- [10] А.И. Гусев. ЖЭТФ **144**, 2, 340 (2013).
- [11] A.I. Gusev. J. Solid. State Chem. **199**, 181 (2013).
- [12] М.Г. Костенко, А.А. Ремпель. ФТТ **52**, 723 (2010).
- [13] М.Г. Костенко, А.А. Ремпель. ФТТ **53**, 1808 (2011).
- [14] М.Г. Костенко, С.В. Шарф, А.А. Ремпель. ФТТ **59**, 1167 (2017).
- [15] International Tables for X-ray Crystallography, v. A: Space group symmetry / ed. T. Hahn. Springer, Dordrecht (2005). P. 132.
- [16] М.Г. Костенко, А.А. Ремпель, С.В. Шарф, А.В. Лукоянов. Письма в ЖЭТФ **97**, 712 (2013).
- [17] М.Г. Костенко, А.А. Ремпель, С.В. Шарф, А.В. Лукоянов. Письма в ЖЭТФ **102**, 94 (2015).
- [18] M.G. Kostenko, A.A. Valeeva, A.A. Rempel. Mendeleev Commun. **22**, 245 (2012).
- [19] М.Г. Костенко, А.А. Ремпель, ЖЭТФ **142**, 1142 (2012).