

Наблюдение структурных вакансий в монооксиде титана методом просвечивающей электронной микроскопии

© А.А. Валеева, Г. Танг*, А.И. Гусев, А.А. Ремпель

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

* Institut für Theoretische und Angewandte Physik,
Universität Stuttgart, Pfaffenwaldring 57/VI,
70550 Stuttgart, Germany

E-mail: valeeva@ihim.uran.ru

(Поступила в Редакцию 8 мая 2002 г.)

Методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (НТЕМ) при увеличении в $4 \cdot 10^6$ раз в нестехиометрическом упорядоченном монооксиде титана удалось наблюдать структурные вакансии. Наблюдение структурных вакансий в монооксиде титана стало возможным благодаря их упорядочению и образованию в определенных кристаллографических направлениях сквозных вакансионных каналов. Для ориентировки образца в направлении, позволяющем наблюдать вакансионные каналы, использована микродифракция. Просвечивающая электронная микроскопия с увеличением в десятки тысяч раз показала, что зерна монооксида титана не содержат трещин и макропор и подтвердила, что свободный объем, обнаруженный в монооксиде титана пикнометрическим методом, сосредоточен в структурных вакансиях титановой и кислородной подрешеток.

Такие дефекты как структурные вакансии являются важным элементом кристаллической структуры, влияющим на диффузионные, механические, электрические и магнитные свойства твердых тел [1]. До сих пор наличие структурных вакансий в веществах устанавливалось косвенно, например, совокупным применением трех методов: химического, пикнометрического и рентгеноструктурного. Структурные вакансии являются неотъемлемым элементом кристаллической структуры таких соединений переходных металлов, как карбиды, нитриды и оксиды. Концентрация структурных вакансий в них может достигать нескольких десятков атомных процентов, поэтому такие соединения называют сильно нестехиометрическими [1,2]. Благодаря межчастичным взаимодействиям структурные вакансии в сильно нестехиометрических соединениях упорядочиваются [3], и появление сверхструктурных отражений на рентгенограммах и нейтронограммах является дополнительным косвенным свидетельством существования вакансий.

В данной работе в качестве прямого метода наблюдения структурных вакансий использована просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения НТЕМ [4]. Этот метод позволяет непосредственно наблюдать атомные ряды в кристаллах. Полученное изображение является результатом наложения десятков атомных слоев. В неупорядоченном состоянии структурные вакансии распределены случайно, поэтому каждая колонка узлов кристаллической решетки содержит как атомы, так и вакансии. Но структурные вакансии не видно из-за того, что разные колонки не отличаются по относительному содержанию атомов и вакансий, в результате чего отсутствует контраст. По этой же причине до сих пор не наблюдали термических вакансий, несмотря на их существование во всех кристаллах

при любой конечной температуре. В данной работе для наблюдения вакансий предлагается использовать упорядоченное состояние сильно нестехиометрических соединений. В этом случае структурные вакансии располагаются упорядоченно и в кристалле можно найти такие направления, которые проходят только через вакантные узлы, образуя непрерывные вакансионные каналы. При идеальном упорядочении колонки атомов и вакансионные каналы располагаются с определенной периодичностью и на снимках НТЕМ в атомных рядах должен появиться контраст в тех местах, где атомные ряды разорваны вакансионными каналами, направленными перпендикулярно плоскости изображения.

Среди нестехиометрических соединений наибольший интерес для прямого наблюдения вакансий представляет нестехиометрический монооксид титана TiO_x с базисной структурой типа *B1*. Нестехиометрический кубический монооксид титана принадлежит к группе сильно нестехиометрических соединений внедрения [1,2] и обладает очень широкой областью гомогенности от $\text{TiO}_{0.7}$ до $\text{TiO}_{1.25}$. Особенностью монооксида титана является высокая дефектность не только подрешетки кислорода, но и металла [5,6]. Благодаря большой концентрации вакансий именно в металлической подрешетке их можно наблюдать методом НТЕМ. Это связано с тем, что из-за малой рассеивающей способности атомов кислорода по сравнению с атомами титана основная информация на изображениях, полученных НТЕМ, связана с атомами металла и структурными вакансиями металлической подрешетки. По этой же причине в сильно нестехиометрических карбидах невозможно наблюдать структурные вакансии, поскольку они расположены исключительно в углеродной подрешетке.

Уже в первых исследованиях [6,7] монооксида титана химическим, пикнометрическим и рентгеноструктурным методами было установлено, что монооксид эквивалентного состава $\text{TiO}_{1.00}$ имеет по 15–16 at.% незанятых узлов в обеих подрешетках. Этот факт был подвергнут сомнению в [8], где предполагалось, что имеющийся свободный объем в монооксиде титана обусловлен наличием микрокаверн и пор, а не вакансий металлической подрешетки. Согласно [8], определение плотности пикнометрическим методом дает большую погрешность, так как фиксирует свободные объемы не только в вакантных узлах, но и в таких дефектах как микротрещины и поры. Именно наличие микротрещин и микропор обуславливает большое отличие пикнометрической плотности от так называемой рентгеновской плотности, рассчитанной на основе данных о составе и периоде решетки монооксида в предположении отсутствия вакансий металла.

В последующем точка зрения, изложенная в [8] не получила поддержки, так как результаты многочисленных структурных исследований можно было интерпретировать только при наличии в TiO_y вакансий металла. Однако прямых доказательств наличия в монооксиде TiO_y металлических вакансий до сих пор не было.

В связи с этим цель данной работы — прямое наблюдение структурных вакансий в упорядоченном оксиде Ti_5O_5 с помощью электронной микроскопии высокого разрешения.

1. Образцы и методика эксперимента

Образец монооксида титана $\text{TiO}_{1.087}$ получен методом высокотемпературного вакуумного синтеза из порошков титана и диоксида титана. Для достижения неупорядоченного распределения структурных вакансий синтезированный образец был закален от 1330 до 300 К со скоростью $200 \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$. Измеренная пикнометрическая плотность образца ($4.968 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$) оказалась на 20% меньше теоретической плотности ($5.962 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$), вычисленной с учетом химического состава и экспериментального периода решетки кубической фазы ($a_{B1} = 0.4174 \text{ nm}$) в предположении бездефектной металлической подрешетки. Сопоставление пикнометрической и теоретической плотностей с учетом относительного содержания титана и кислорода приводит к формуле $\text{Ti}_{0.833}\text{O}_{0.906}$. Это означает, что вакантны 0.167 всех узлов подрешетки титана и 0.094 всех узлов подрешетки кислорода.

Упорядоченный монооксид титана получен отжигом синтезированного образца при 1330 К в течение 4 h 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 [9].

Кристаллическую структуру монооксида титана изучали рентгеноструктурным методом на автодифрактомет-

ре Siemens D-500 с геометрией съемки по Брэггу–Брентано в $\text{CuK}\alpha_{1,2}$ излучении в интервале углов 2θ от 10 до 160° с шагом $\Delta(2\theta) = 0.025^\circ$. Съемку проводили на тонкодисперсных порошках монооксида титана.

Микроструктуру и кристаллическую структуру монооксида титана исследовали также методами электронной микроскопии и дифракции. Образцы для исследований готовили следующим образом. Поверхность образца шлифовали, затем утоньшали центральную часть образца с помощью машины для получения углубления (Catan, USA). После очистки в спирте образец помещали в ионную мельницу для формирования отверстия. Травление поверхности велось ионами аргона Ar при напряжении 5 kV. Микроструктуру изучали на крае фольги, толщина которой не превышала 50 nm.

Для наблюдения изображений с высоким атомным разрешением использовали электронный микроскоп JEM-4000FX (длина волны $\lambda = 0.00164 \text{ nm}$, напряжение 400 kV). Микродифракцию и микроструктуру наблюдали с помощью электронного микроскопа Philips CM-200 с шириной пучка 70 nm и длиной волны $\lambda = 0.00251 \text{ nm}$ при напряжении 200 kV. Угол разворота микродифракции относительно изображений с высоким атомным разрешением был равен нулю. Апертура включала структурные пятна $[111]_{B1}$ и $[220]_{B1}$. Светлопольное изображение снималось в центральном пятне $[000]_{B1}$, а темнопольное в рефлексе $[111]_{B1}$. Константа прибора составляла $L \cdot \lambda = R \cdot d_{hkl} = 2.33 \sim 2.51 \text{ mm} \cdot \text{nm}$, где L — длина камеры, R — расстояние между дифрагированным $[hkl]_{B1}$ и прямым $[000]_{B1}$ пучками, d_{hkl} — межплоскостное расстояние.

2. Результаты и обсуждение

Рентгенограммы упорядоченного и неупорядоченного монооксида титана $\text{TiO}_{1.087}$ представлены на рис. 1. Рентгенограмма неупорядоченного образца, полученного закалкой от температуры 1330 К, содержит только структурные рефлексы кубической базисной фазы. На рентгенограмме образца, подвергнутого отжигу и последующему медленному охлаждению до комнатной температуры, появились дополнительные слабые рефлексы. Это свидетельствует о формировании сверхструктуры в отожженном монооксиде титана. Тщательный анализ положения и интенсивности дополнительных отражений показал, что упорядочение атомов и структурных вакансий титана и кислорода в TiO_y соответствует моноклинной сверхструктуре Ti_5O_5 с пространственной группой $C2/m (A12m/1)$.

Моноклинную упорядоченную структуру Ti_5O_5 обнаружили методами рентгеновской [10–12] и электронной дифракции [13] после отжига монооксида титана при температуре ниже 1263 К. Низкотемпературная модификация монооксида титана оказалась стабильной в интервале составов $0.9 < \text{O}/\text{Ti} < 1.1$. Образование низкотемпературной упорядоченной фазы в результате фазового

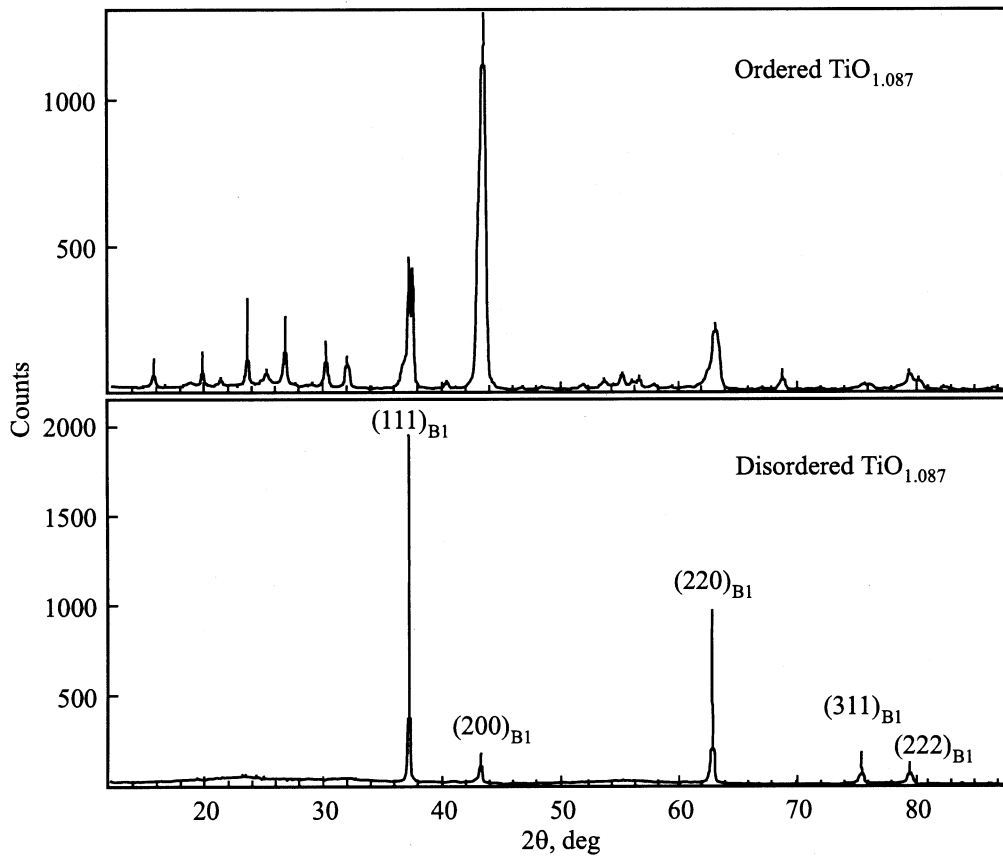
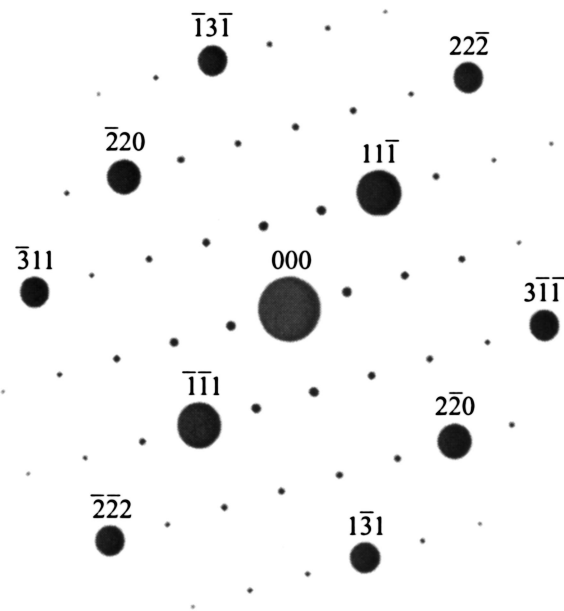


Рис. 1. Рентгенограммы неупорядоченного (отмечены структурные линии фазы $B1$) и упорядоченного монооксида титана $\text{TiO}_{1.087}$. На рентгенограмме упорядоченного образца наряду со структурными линиями отчетливо видны дополнительные сверхструктурные линии.



a



b

Рис. 2. Экспериментальная (*a*) микродифракционная картина монооксида титана $\text{TiO}_{1.087}$ и компьютерное моделирование микродифракции (*b*) для монооксида $\text{TiO}_{0.187}$ с параметром базисной кристаллической решетки $a_{B1} = 0.4174$ nm (направление электронного пучка $[011]_{C2/m} \equiv [112]_{B1}$). На рисунке указаны индексы структурных отражений.

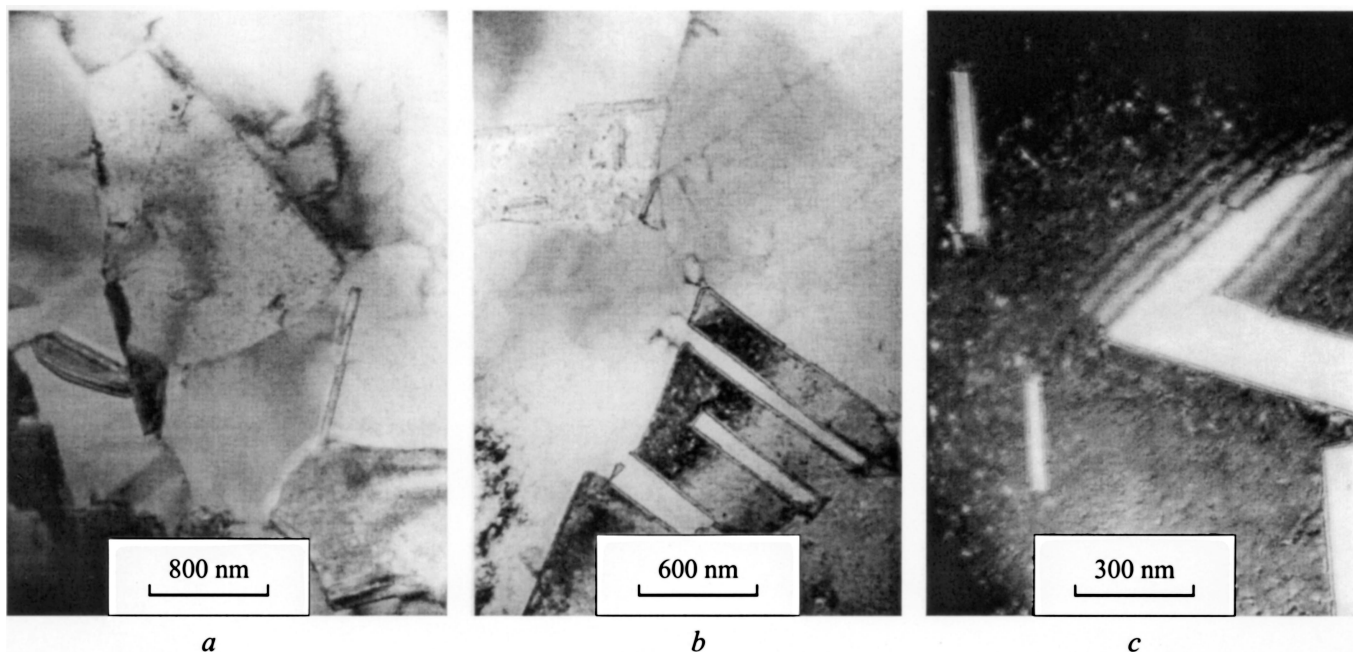


Рис. 3. Микрофотографии образца $\text{TiO}_{1.087}$, полученные методом просвечивающей электронной микроскопии (увеличение в 38 000 (a), 50 000 (b) и 115 000 (c) раз), показывают, что образец является поликристаллическим с минимальным размером зерен около 100 nm и очень малым содержанием микропор.

перехода из высокотемпературной кубической неупорядоченной фазы наблюдали также на монокристаллах монооксида титана методом просвечивающей электронной микроскопии [14] и методом рентгеноструктурного анализа [15]. Методом электронной дифракции этот же фазовый переход был обнаружен в [14] на поликристаллических образцах кубического монооксида $\text{TiO}_{0.7}$, $\text{TiO}_{1.03}$, $\text{TiO}_{1.13}$, $\text{TiO}_{1.19}$.

Экспериментальная микродифракционная картина упорядоченного монооксида $\text{TiO}_{1.087}$ (рис. 2, a) наряду со структурными отражениями (пятна с большой интенсивностью) содержит дополнительные отражения. Компьютерное моделирование микродифракции для упорядоченного монооксида титана Ti_5O_5 с пространственной группой $C2/m$ показывает, какие из дополнительных отражений являются сверхструктурными (пятна, интенсивность которых в несколько раз меньше интенсивности отражения базисной фазы на рис. 2). На модельной картине показаны индексы структурных отражений. Если сравнить экспериментальную (рис. 2, a) и модельную картину (рис. 2, b), то видно, что среди дополнительных отражений имеются не только сверхструктурные, но и отражения, которые не связаны с упорядочением. Их появление обусловлено наличием в образцах двойников, которые хорошо видны на микрофотографиях (рис. 3).

Нормаль к плоскости рис. 2, выходящая вверх, имеет направление $[0\bar{1}\bar{1}]_{C2/m}$ или $[\bar{1}\bar{1}\bar{2}]_{B1}$. Расстояние от центрального пятна до двух ближайших структурных пятен, расположенных под углом 90° , составляет 9.98 и 15.90 nm. Межплоскостные расстояния d_{hkl} , вычислен-

ные с использованием константы прибора $R \cdot d_{hkl} = 2.33 \sim 2.51 \text{ nm} \cdot \text{nm}$, равны 0.238 ± 0.012 и $0.147 \pm 0.007 \text{ nm}$ и соответствуют отражениям $[111]_{B1}$ и $[220]_{B1}$ базисной кубической фазы. Расчет положения сверхструктурных отражений (рис. 2) в сечении обратного пространства, содержащем рефлексы $[111]_{B1}$ и $[220]_{B1}$ базисной фазы, позволил сопоставить эти рефлексы базисной фазы со сверхструктурными пятнами $[21\bar{1}]_{C2/m}$ и $[\bar{2}2\bar{2}]_{C2/m}$ соответственно.

Таким образом, наличие большого числа структурных вакансий в подрешетках кислорода и титана является предпосылкой к образованию упорядоченной фазы монооксида титана. Анализ положения и интенсивности сверхструктурных отражений на рентгенограмме и пятен микродифракционной картины показал, что упорядочение кислородных и титановых вакансий соответствует моноклинной упорядоченной фазе Ti_5O_5 (пр. гр. $C2/m$).

Микрофотографии $\text{TiO}_{1.087}$ с увеличением в 38 000, 50 000 и 115 000 раз, снятые на просвечивающем электронном микроскопе, показывают, что изученные образцы являются поликристаллами с минимальным размером зерен около 100 nm (рис. 3) и высокой плотностью границ раздела между зернами. Электронная микроскопия показала, что зерна монооксида не содержат макропор и трещин, а содержание мелких пор настолько мало (рис. 3, c), что они не могут заметно уменьшить пикнометрическую плотность. Таким образом, большой свободный объем, обнаруженный в монооксиде титана, заключен именно в структурных вакансиях, а не в порах, трещинах и других дефектах.

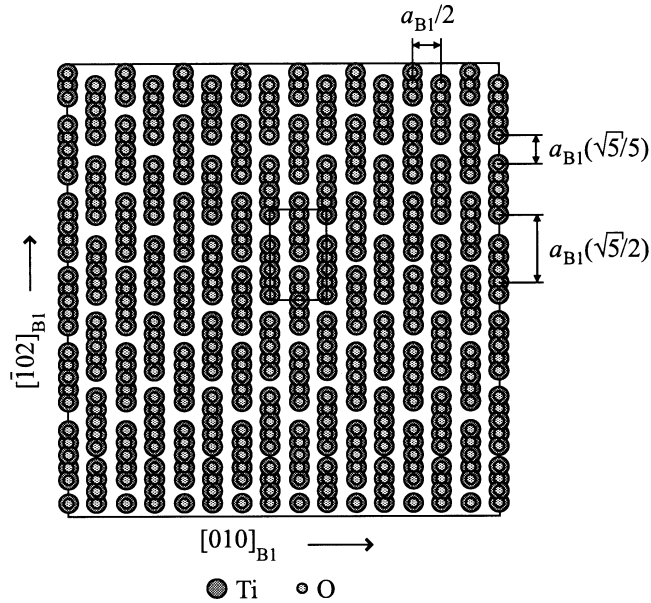


Рис. 4. Наблюдаемое распределение структурных вакансий, атомов титана и кислорода в проекции на плоскость $(104)_{C2/m} \equiv (201)_{B1}$ упорядоченного моноклинного (пр. гр. $C2/m$) монооксида титана Ti_5O_5 (направление проекции $[101]_{C2/m} \equiv [201]_{B1}$). Видимое расстояние между рядами одноименных атомов d_{row} равно $a_{B1}/2$. Разрывы между атомами одного ряда соответствуют вакансионным каналам, имеющим направление $[101]_{C2/m} \equiv [201]_{B1}$. Расстояние между атомами, разделенными вакансией, равно $(\sqrt{5}/5)a_{B1}$. Показан контур сечения элементарной ячейки фазы Ti_5O_5 плоскостью $(104)_{C2/m} \equiv (201)_{B1}$.

На микрофотографиях (рис. 3, *b* и *c*) отчетливо видны двойники. Они имеют форму вытянутых прямоугольников и в некоторых случаях (рис. 3, *c*) соединены между собой. На границах двойников с матрицей наблюдается полосчатый контраст в виде рядов параллельных линий; это экстинкционные толщинные контуры. Судя по экстинкционным контурам (рис. 3, *c*), наблюдаемые пять двойников принадлежат по меньшей мере к двум семействам. К первому семейству относится двойник, расположенный чуть выше середины рис. 3, *c* и окаймленный широкими контурными линиями. Остальные двойники принадлежат ко второму семейству. Углы разворота между двойниками второго семейства составляют $67\text{--}68^\circ$. Для кристаллов со структурой типа $B1$ такой угол разворота ($\sim 65^\circ$) может наблюдаться при двойниковании по плоскостям семейства $(111)_{B1}$, если ось зоны матрицы имеет направление $[112]_{B1}$ [16]. Одна из возможных причин появления полосчатого контраста — наличие поля смещений на границе двойник-матрица. Однако более вероятна другая причина: наличие экстинкционного контура означает, что плоскость залегания двойников находится под некоторым углом к поверхности рассматриваемого образца (фольги). Угол залегания φ можно найти как угол между осью зо-

ны матрицы (направлением $[112]_{B1}$) и нормалью к плоскости двойникования. Для плоскости двойникования $(111)_{B1}$ $\varphi \approx 19.5^\circ$, для плоскостей $(\bar{1}11)_{B1}$ и $(1\bar{1}1)_{B1}$ $\varphi \approx 61.9^\circ$, а в случае плоскости $(\bar{1}\bar{1}1)_{B1}$ угол залегания равен 90° . Экстинкционные контуры двойников второго семейства довольно узкие, поэтому угол из залегания не достигает 90° ; с учетом этого можно считать, что двойникование осуществляется по плоскостям $(111)_{B1}$ или $(\bar{1}11)_{B1}$ и $(1\bar{1}1)_{B1}$. Толщина фольги t определяется как $t = n\xi_g$, где n — число экстинкционных контуров, $\xi_g = \pi V_c \cos \theta / \lambda F_g$ — экстинкционная длина, V_c — объем элементарной ячейки, λ — длина волны, F_g — структурный фактор, θ — угол отклонения кристалла от точного отражающего положения. Для отражений низкого порядка в металлах структурный фактор составляет около 1 nm , длина волны для электронов при ускоряющем напряжении 200 kV равна 0.00251 nm ; в случае, когда угол между кристаллом и падающим пучком совпадает с брэгговским углом, $\cos \theta \approx 1$ [17]. Расчет экстинкционной длины дает величину $\xi_g \approx 22 \pm 5\text{ nm}$. Принимая число экстинкционных контуров $n = 2$, в первом приближении получим оценку толщины фольги $t \approx 45\text{ nm}$. Эта оценка близка к реальности: действительно, толщина фольги не превышает 50 nm , так как при большей толщине нельзя достичь атомного разрешения, полученного в данной работе.

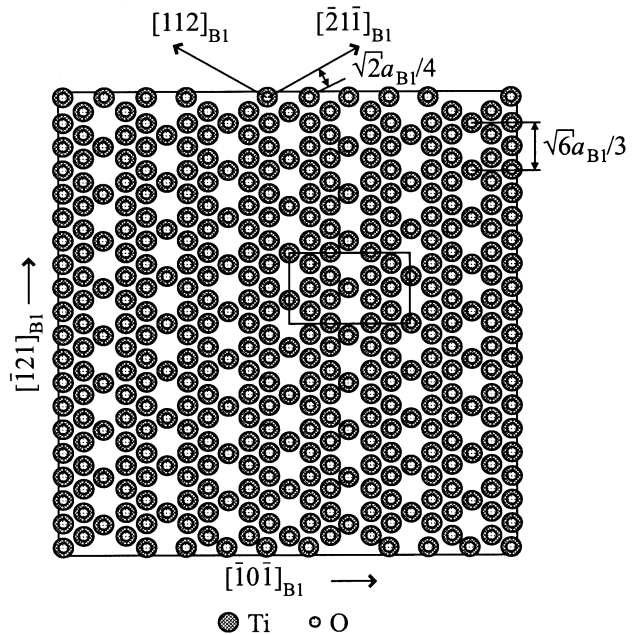


Рис. 5. Проекция атомов и вакансий упорядоченной моноклинной фазы Ti_5O_5 в направлении $[110]_{C2/m} \equiv [111]_{B1}$ на плоскость $(21\bar{1})_{C2/m} \equiv (11\bar{1})_{B1}$. Видимое расстояние между рядами одноименных атомов d_{row} равно $(\sqrt{2}/4)a_{B1}$. Вакансионные каналы имеют направление $[110]_{C2/m} \equiv [111]_{B1}$; расстояние между атомами, разделенными вакансией, равно $(\sqrt{6}/3)a_{B1}$. Показан контур сечения элементарной ячейки фазы Ti_5O_5 плоскостью $(21\bar{1})_{C2/m} \equiv (11\bar{1})_{B1}$.

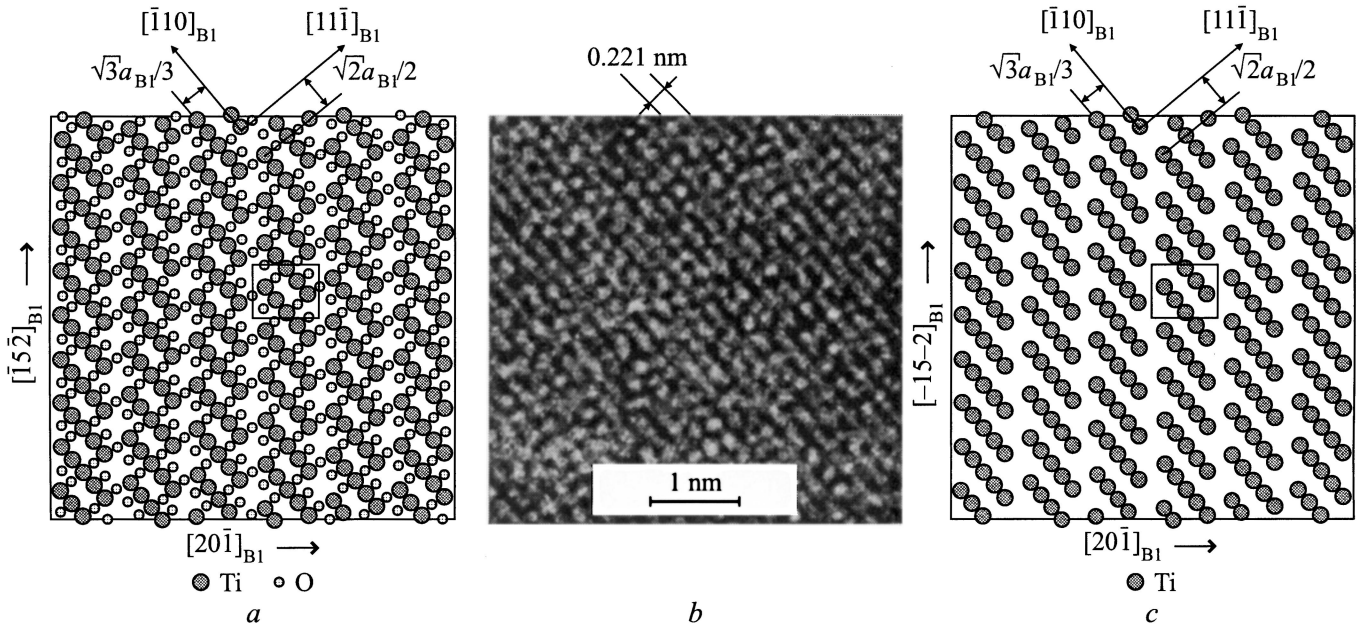


Рис. 6. Распределение структурных вакансий, атомов Ti и O, видимое в направлении $[011]_{C2/m} \equiv [112]_{B1}$ относительно элементарной ячейки упорядоченного моноклинного (пр. гр. $C2/m$) оксида Ti_5O_5 (проекция атомов и вакансий фазы Ti_5O_5 в направлении $[011]_{C2/m} \equiv [112]_{B1}$ на плоскость $(\bar{1}14)_{C2/m} \equiv (112)_{B1}$): *a* — моделирование с учетом атомов Ti и O; *b* — экспериментальная картина с высоким атомным разрешением (увеличение в $4 \cdot 10^6$ раз); *c* — моделирование без учета атомов O. Видимое модельное расстояние между рядами одноименных атомов $d_{row} = \sqrt{3}/3 a_{B1} = 0.241$ nm (для $a_{B1} = 0.4174$ nm), экспериментальное расстояние между рядами $d_{row} = 0.221$ nm. Разрывы между атомами одного ряда на модельных рисунках соответствуют вакансионным каналам, имеющим направление $[011]_{C2/m}$. Видимое расстояние между атомами, разделенными вакансией, равно $\sqrt{2}/2 a_{B1} = 0.295$ nm. На модельных рисунках показан контур сечения элементарной ячейки фазы Ti_5O_5 плоскостью $(\bar{1}14)_{C2/m}$.

С помощью компьютерного моделирования для упорядоченного моноклинного (пр. гр. $C2/m$) монооксида титана Ti_5O_5 был проведен поиск направлений, наиболее благоприятных для наблюдения вакансионных каналов с помощью электронной микроскопии высокого разрешения. Это такие направления, для которых вакансионные каналы совпадают с направлением электронного пучка. Анализ кристаллической решетки упорядоченного монооксида титана показал, что для наблюдения вакансионных каналов наиболее удобны три направления: $[101]_{C2/m} \equiv [201]_{B1}$ (рис. 4), $[110]_{C2/m} \equiv [11\bar{1}]_{B1}$ (рис. 5), и $[011]_{C2/m} \equiv [112]_{B1}$ (рис. 6, *a*). В других направлениях в каждой колонке расположены как вакансии, так и атомы, поэтому контраст на изображении НТЕМ будет низким либо его вообще не будет. Чтобы представить, как выглядит распределение атомов и вакансий в сечении, перпендикулярном выбранному направлению, были определены проекции атомов и вакансий моноклинной фазы Ti_5O_5 в каждом из указанных направлений на плоскости, перпендикулярные этим направлениям. Незаполненные узлы проекций соответствуют вакансионным каналам.

Вакансионные каналы можно наблюдать в направлении $[101]_{C2/m} \equiv [201]_{B1}$, т.е. по нормали к семейству плоскостей $(104)_{C2/m}$ (рис. 4), или в направлении $[110]_{C2/m} \equiv [11\bar{1}]_{B1}$, т.е. по нормали к плоскостям $(21\bar{1})_{C2/m}$ (рис. 5). В обоих направлениях канал проходит

через последовательно чередующиеся неметаллическую и металлическую вакансии. Третье направление вакансионного канала есть $[011]_{C2/m} \equiv [112]_{B1}$, т.е. нормаль к плоскостям $(\bar{1}14)_{C2/m}$ (рис. 6, *a*). В этом случае вакансионный канал проходит через пустые узлы только металлической или только неметаллической подрешетки. На рис. 4, 5 и 6, *a* указаны направления рядов атомов, видимые расстояния d_{row} между рядами одноименных атомов и видимые расстояния между двумя атомами, разделенными вакансией. На рисунках также нанесены контуры сечения элементарной ячейки указанными плоскостями.

Видимое расстояние между двумя атомами, разделенными вакансией, является максимальным в случае наблюдения атомных плоскостей $(21\bar{1})_{C2/m}$ в направлении $[110]_{C2/m} \equiv [11\bar{1}]_{B1}$ (рис. 5); оно равно $(\sqrt{6}/3)a_{B1}$ или 0.3408 nm для $a_{B1} = 0.4174$ nm. В двух других направлениях видимые расстояния между атомами, разделенными вакансией, меньше и составляют $(\sqrt{2}/2)a_{B1} = 0.2951$ nm для направления $[011]_{C2/m} \equiv [112]_{B1}$ (рис. 6, *a*) и $(\sqrt{5}/5)a_{B1} = 0.1867$ nm для направления $[101]_{C2/m} \equiv [201]_{B1}$ (рис. 4) соответственно. Таким образом, направление $[110]_{C2/m} \equiv [11\bar{1}]_{B1}$ наиболее предпочтительно для непосредственного наблюдения вакансий с помощью электронной микроскопии высокого разрешения.

Видимое расстояние между рядами одноименных атомов, $d_{\text{row}} = d_{\text{Ti-Ti}} \equiv d_{\text{O-O}}$, максимально, если атомы и вакансии упорядоченной фазы Ti_5O_5 проектируются в направлении $[011]_{C2/m} \equiv [112]_{B1}$ на плоскость $(\bar{1}14)_{C2/m} \equiv (112)_{B1}$, перпендикулярную направлению проекции (рис. 6, а); в этом случае $d_{\text{row}} = (\sqrt{3}/3)a_{B1}$ или 0.2410 nm для $a_{B1} = 0.4174$ nm. Если атомы проектируются в направлении $[101]_{C2/m} \equiv [201]_{B1}$ на плоскость семейства $(104)_{C2/m} \equiv (201)_{B1}$, то видимое расстояние $d_{\text{row}} = a_{B1}/2$ и составляет 0.2087 nm; для проекции в направлении $[110]_{C2/m} \equiv [1\bar{1}\bar{1}]_{B1}$ на плоскость $(21\bar{1})_{C2/m} \equiv (11\bar{1})_{B1}$ оно равно $(\sqrt{2}/4)a_{B1} = 0.1476$ nm. Таким образом, в направлении $[011]_{C2/m}$ можно наиболее четко наблюдать атомные ряды. На рис. 6, б приведена экспериментальная картина с высоким атомным разрешением (увеличение в $4 \cdot 10^6$ раз) для упорядоченного моноклинного (пр. гр. $C2/m$) монооксида $\text{TiO}_{1.087}$. Изображение получено в плоскости $(\bar{1}14)_{C2/m} \equiv (112)_{B1}$, перпендикулярной направлению $[011]_{C2/m} \equiv [112]_{B1}$, и на нем хорошо видны атомные ряды.

Толщина исследуемого образца составляет около 45 nm, поэтому наблюдаемая картина является результатом наложения нескольких десятков слоев: атомы располагаются четкими рядами только в одном направлении во всем наблюдаемом участке. Цепочки атомов в ряду прерываются; местам разрыва соответствуют вакансии, но их расположение не вполне периодическое. Наличие на микрофотографии (рис. 6, б) участков с более темным фоном объясняется тем, что в этом месте образец имеет большую толщину. На экспериментальной картине (рис. 6, б) мы не видим атомов кислорода, так как они имеют в 3 раза меньший, чем атомы титана, фактор рассеяния. Для сравнения на рис. 6, в приведена картина, полученная компьютерным моделированием; на ней показаны только атомы титана, поэтому она больше соответствует реальной экспериментальной картине 6 б. На модельном изображении каждые пять атомов титана разделены металлической структурной вакансией. На экспериментальном изображении строгая периодичность в чередовании атомов и вакансий отсутствует, но в целом оно подобно модельному. Отсутствие полной периодичности в атомных рядах обусловлено тем, что состав экспериментально изученного монооксида $\text{TiO}_{1.087}$ отличается от эквивалентного состава монооксида титана $\text{TiO}_{1.00}$ ($\text{Ti}_{0.833}\text{O}_{0.833}$), для которого возможно образование идеальной упорядоченной фазы.

Таким образом, анализ микродифракционной картины показал, что упорядочение атомов и вакансий титана и кислорода соответствует упорядоченной фазе Ti_5O_5 с моноклинной структурой $C2/m$. Исследование методом просвечивающей электронной микроскопии при увеличении в десятки тысяч раз показало, что зерна монооксида титана являются плотными и не содержат крупных пор. Это подтвердило более ранние предположения о том, что свободный объем, обнаруженный в монооксиде титана пикнометрическим методом, обусловлен именно наличием большого количества структурных вакансий в

титановой и кислородной подрешетках. Метод просвечивающей электронной микроскопии с высоким атомным разрешением (НТЕМ) позволил обнаружить и впервые наблюдать структурные вакансии в монооксиде титана. Наблюдение структурных вакансий при увеличении в $4 \cdot 10^6$ раз в $\text{TiO}_{1.087}$ стало возможным благодаря упорядочению вакансий, в результате которого образовались сквозные вакансионные каналы.

Авторы благодарят Dr. Phillip и Mrs. M. Kelsch (Институт Макса Планка, Штутгарт, Германия) за помощь в эксперименте, а также Prof. H.-E. Schaefer (Институт теоретической и прикладной физики Штутгартского университета) и Е.В. Шалаеву (Институт химии твердого тела УрО РАН) за помощь в обсуждении результатов.

Список литературы

- [1] А.И. Гусев, А.А. Ремпель. Нестехиометрия, беспорядок и порядок в твердом теле. УрО РАН, Екатеринбург (2001). 580 с.
- [2] 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 (2001). 607 p.
- [3] А.А. Ремпель. Эффекты упорядочения в нестехиометрических соединениях внедрения. Наука, Екатеринбург (1992). 232 с.
- [4] D. Shindo, K. Hiraga. High-Resolution Electron Microscopy for Materials Science. Springer, Berlin-Tokyo (1998). 190 p.
- [5] A.A. Valeeva, A.A. Rempel, M.A. Müller, K.J. Reichle, G. Tang, W. Sprengel, H.-E. Schaefer. Phys. Stat. Sol. (b) **224**, 2, R1 (2001).
- [6] P. Ehrlich. Z. Elektrochem. **45**, 5, 362 (1939).
- [7] S. Andersson, B. Collen, U. Kuylenstierna, A. Magneli. Acta Chem. Scand. **11**, 10, 1641 (1957).
- [8] Б. Ормонт. Структуры неорганических веществ. Техтеоретиздат, М.-Л. (1950). С. 462.
- [9] А.А. Валева, А.А. Ремпель, А.И. Гусев. Неорганические материалы **37**, 6, 716 (2001).
- [10] D. Watanabe, J.R. Castles, A. Jostson, A.S. Malin. Nature **210**, 5039, 934 (1966).
- [11] D. Watanabe, J.R. Castles, A. Jostson, A.S. Malin. Acta Cryst. **23**, 2, 307 (1967).
- [12] E. Hiltl, F. Laves. Naturwissenschaften **55**, 3, 131 (1968).
- [13] D. Watanabe, O. Terasaki, A. Jostsons, J.R. Castles. The Chemistry of Extended Defects in Non-Metallic Solids / Ed. L. Eyring, M.O. Keefe. North-Holland Publ., Amsterdam-London (1970). P. 238.
- [14] A.W. Vere, R.E. Smallman. Mechanism of Phase Transformation in Crystalline Solids. Institute of Metals, London (1969). P. 212.
- [15] H. Terauchi, J.B. Cohen, T.B. Reed. Acta Cryst. **A34**, 4, 556 (1978).
- [16] Л.М. Утевский. Дифракционная электронная микроскопия в металловедении. Металлургия, М. (1973). 584 с.
- [17] П. Хирш, А. Хови, Р. Николсон, Д. Пэшли, М. Уэлан. Электронная микроскопия тонких кристаллов. Мир, М. (1968). 576 с.