

01,11

Размещение водорода в оксигидриде титана

© А.А. Валеева^{1,2}, А.И. Гусев¹¹ Институт химии твердого тела УрО РАН,
Екатеринбург, Россия² Уральский федеральный университет им. Б.Н. Ельцина,
Екатеринбург, Россия

E-mail: gusev@ihim.uran.ru

Поступила в Редакцию 13 сентября 2021 г.

В окончательной редакции 13 сентября 2021 г.

Принята к публикации 26 сентября 2021 г.

Рассмотрены возможные модели размещения атомов водорода на узлах кубической решетки оксигирида титана TiO_yH_p с вакансиями в металлической и неметаллической подрешетках. Установлено, что оксигириды сохраняют кристаллическую решетку типа $B1$ исходных кубических монооксидов и содержат структурные вакансии в металлической и кислородной подрешетках. Сопоставление полученных аналитических выражений для интенсивности дифракционных отражений с экспериментальными рентгеновскими и нейтронографическими данными показало, что в оксигиридах внедренные атомы Н занимают вакантные октаэдрические позиции $4(b)$ кислородной подрешетки, размещения Н в тетраэдрических позициях $8(c)$ не наблюдается. Найден канал перехода беспорядок–порядок, связанный с образованием упорядоченного моноклинного оксигирида титана типа Ti_5O_5 . Впервые рассчитаны функции распределения атомов Ti, O и H в частично упорядоченном моноклинном оксигириде $TiO_{0.96}H_{0.14}$ ($Ti_{0.89}O_{0.85}H_{0.12}$) со структурой типа Ti_5O_5 и найдены концентрации указанных атомов на позициях его решетки.

Ключевые слова: монооксид титана, водород, нестехиометрия, вакансии, октаэдрические и тетраэдрические позиции, функция распределения.

DOI: 10.21883/FTT.2022.01.51828.202

1. Введение

Нестехиометрический кубический монооксид титана $TiO_y \equiv Ti_xO_z$ ($Ti_x \blacksquare_{1-x}O_z \square_{1-z}$, где $y = z/x$, \square и \blacksquare — структурные вакансии неметаллической (кислородной) и металлической (титановой) подрешеток) со структурой типа $B1$ принадлежит к группе сильно нестехиометрических соединений внедрения MX_y ($M = Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta$, $X = C, N, O$) [1] и обладает широкой областью гомогенности от $TiO_{0.80}$ до $TiO_{1.25}$. В неупорядоченном состоянии атомы и структурные вакансии распределены по узлам соответствующих подрешеток случайным образом. Кубический монооксид титана с двойной дефектностью и его оксигириды — перспективные материалы для водородной техники, фотокатализа, очистки воды от примесей, особенно в нанокристаллическом состоянии [2].

Нестехиометрические соединения MX_y ($X = C, N, O$) со структурой типа $B1$ могут поглощать водород из газовой фазы, образуя тройные гидридные фазы MX_yH_p . Как правило, атомы водорода размещаются в вакантных октаэдрических позициях $4(b)$ неметаллической подрешетки. Например, в кубических карбидах титана и циркония атомы водорода занимают вакантные узлы углеродной подрешетки, т.е. октаэдрические междуузлия подрешетки металла [3–7]. Эксперименты по нейтронной дифракции [5,8] показали, что гидрирование облегчает упорядочение углеродных вакансий в некоторых карбидах титана.

Нейтроннография карбогидридов ниобия [9,10] обнаружила, что в вакантных октаэдрических позициях атомы Н несколько смещены от центра в направлении $[100]_{B1}$. Смещение атомов Н относительно центра вакансии обусловлено большим объемом вакансии, с одной стороны, и малым объемом атома водорода, с другой стороны.

Благодаря малому размеру атомы Н помимо вакантных октаэдрических позиций неметаллической подрешетки карбидов могут занимать тетраэдрические междуузлия. Возможное размещение атомов водорода в тетраэдрических междуузлиях следует из данных [11], согласно которым в некоторых кубических карбогидридах титана и ниобия MC_yH_p ($TiC_{0.64}H_{0.38}$, $NbC_{0.77}H_{0.32}$ – $NbC_{1.00}H_{0.25}$) относительное содержание водорода, p , может превышать концентрацию структурных вакансий $(1-y)$ подрешетки углерода.

В литературе до последнего времени не было сведений о положении атомов Н в кубических оксигиридах титана TiO_yH_p . Обычно предполагается, что в оксигиридах TiO_yH_p водород занимает вакантные узлы $4(b)$ кислородной подрешетки [12]. Однако размеры атома водорода таковы, что он может внедряться не только в октаэдрические, но и в тетраэдрические междуузлия гранцентрированной кубической (ГЦК) металлической решетки. Поэтому нельзя исключить, что хотя бы часть атомов водорода может размещаться в тетраэдрических междуузлиях гцк решетки титана. Действительно, в ку-

бическом гидриде титана TiH_y с содержанием водорода $y \leq 1.8$ и структурой типа $C1$ (CaF_2) все атомы H размещаются в тетраэдрических позициях $8(c)$ [13]. Таким образом, вопрос о том, в каких позициях кристаллической структуры оксигирида титана размещаются атомы H, до сих пор не ясен.

В связи с этим, цель настоящей работы — моделирование структуры кубических оксигиридов титана TiO_yH_p и определение положения атомов H в них дифракционными методами.

2. Результаты и обсуждение

Модель структуры кубического (пр.гр. $Fm\bar{3}m$) оксигирида титана TiO_yH_p ($Ti_xO_zH_{px}$) с положением позиций $4(a)$, $4(b)$ и $8(c)$ показана на рис. 1. С учетом возможного внедрения водорода в окта- и тетрамеждоузлия кубической решетки, для кубического монооксида титана Ti_xO_z можно предложить два варианта модельного размещения атомов H. В первой модели, соответствующей кубической структуре типа $B1$, водород может занимать только вакантные позиции $4(b)$ кислородной подрешетки. Во второй модели водород

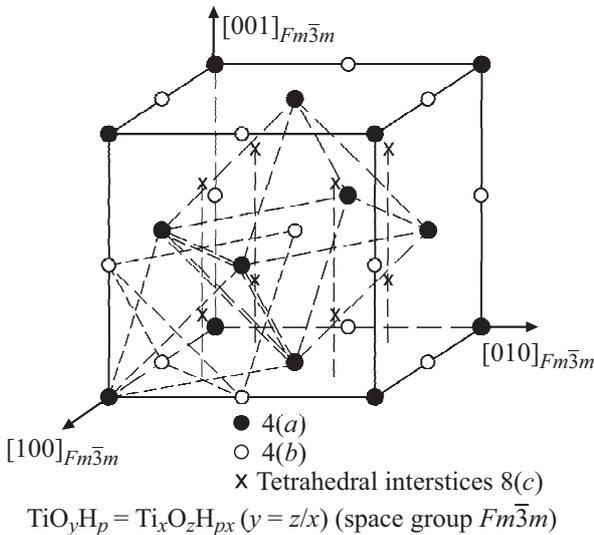


Рис. 1. Модель структуры кубического (пр.гр. $Fm\bar{3}m$) оксигирида титана TiO_yH_p ($Ti_xO_zH_{px}$): (●) позиции $4(a)$ — узлы металлической подрешетки, статистически занятые атомами Ti; (○) позиции $4(b)$ — узлы неметаллической подрешетки, статистически занятые атомами O; (×) позиции $8(c)$ — центры тетраэдрических междоузлий. Тетрамеждоузлия, образованные четырьмя узлами металлической подрешетки (или четырьмя узлами кислородной подрешетки), показаны коротким пунктиром. Если в оксигириде TiO_yH_p ($Ti_xO_zH_{px}$) атомы водорода размещаются только в вакантных позициях $4(b)$ кислородной подрешетки, то сохраняется структура типа $B1$. Если в оксигириде TiO_yH_p часть атомов H занимает вакантные позиции $4(b)$ кислородной подрешетки, а остальные атомы H статистически размещаются в тетраэдрических позициях $8(c)$, то оксигирид имеет структуру типа $D0_3$.

может занимать как вакантные позиции $4(b)$ кислородной подрешетки, так и часть тетрамеждоузлий, т.е. позиции $8(c)$. Эта модель соответствует кубической (пр.гр. $Fm\bar{3}m$) структуре типа $D0_3$. В этом случае формулу оксигирида титана с учетом его структуры следует записывать как $TiO_yH_p \equiv Ti_xO_zH_{px} \equiv Ti_xO_zH_{(p-q)x}^{4(b)}H_{qx}^{8(c)}$.

Обсудим, в каких кристаллографических позициях могут размещаться атомы водорода в оксигиридах титана и какие изменения могут наблюдаться на рентгенограммах и нейтронограммах оксигиридов титана при размещении атомов водорода только в позициях $4(b)$ или в позициях $4(b)$ и $8(c)$. Для этого найдем структурные амплитуды F и структурные факторы F^2 монооксида титана $Ti_xO_z \equiv TiO_y$ ($y = z/x$) со структурой $B1$, оксигирида титана $Ti_xO_zH_{px} \equiv TiO_yH_p$ со структурой $B1$ и оксигирида $Ti_xO_zH_{px} \equiv Ti_xO_zH_{(p-q)x}^{4(b)}H_{qx}^{8(c)}$ со структурой $D0_3$. Структурная амплитуда

$$F_{hkl} = \sum_j f_j \exp[-i2\pi(x_jh + y_jk + z_jl)]$$

(f_j — атомный фактор рассеяния; x_j, y_j, z_j — координаты j -го атома) определяет интенсивность дифракционных отражений. В общем случае структурная амплитуда является комплексной величиной, поэтому при анализе интенсивностей дифракционных отражений используется структурный фактор F^2 , равный квадрату модуля структурной амплитуды (или произведению структурной амплитуды на комплексно-сопряженную величину F_{hkl}^*), т.е.

$$F_{hkl}^2 = |F_{hkl}|^2 = F_{hkl}F_{hkl}^*. \quad (1)$$

В кубической (пр.гр. $Fm\bar{3}m$) решетке со структурой $B1$ позиции $4(a)$ имеют координаты $(0\ 0\ 0)$, $(1/2\ 1/2\ 0)$, $(1/2\ 0\ 1/2)$, $(0\ 1/2\ 1/2)$, а позиции $4(b)$ имеют координаты $(1/2\ 1/2\ 1/2)$, $(0\ 0\ 1/2)$, $(0\ 1/2\ 0)$ и $(1/2\ 0\ 0)$. С учетом координат позиций $4(a)$ и $4(b)$, с вероятностями x и z статистически занятых атомами титана Ti и кислорода O, соответственно, структурная амплитуда F кубического (пр.гр. $Fm\bar{3}m$) монооксида титана $Ti_xO_z \equiv TiO_y$ ($y = z/x$) со структурой $B1$ равна

$$F = x f_{Ti} \{ 1 + \exp[-i\pi(h+k)] + \exp[-i\pi(h+l)] + \exp[-i\pi(k+l)] \} + z f_O \{ \exp[-i\pi(h+k+l)] + \exp(-i\pi h) + \exp(-i\pi k) + \exp(-i\pi l) \}, \quad (2)$$

где f_{Ti} и f_O — факторы рассеяния излучения атомами Ti и O соответственно. В соответствии с (1, 2) структурный фактор F^2 для монооксида титана Ti_xO_z со структурой $B1$ имеет вид

$$F_{B1}^2(hkl) = \{ x f_{Ti} [1 + \cos \pi(h+k) + \cos \pi(h+l) + \cos \pi(k+l)] + z f_O [\cos \pi(h+k+l) + \cos \pi h + \cos \pi k + \cos \pi l] \}^2. \quad (3)$$

В оксигриде титана $Ti_xO_zH_{px}$ со структурой $B1$ позиции $4(a)$ статистически с вероятностью x заняты атомами Ti , а позиции $4(b)$ с вероятностями z и px статистически заняты атомами O и H , соответственно. С учетом этого структурная амплитуда F кубического (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) оксигрида титана $Ti_xO_zH_{px} \equiv TiO_yH_p$ со структурой $B1$ имеет вид

$$F = x f_{Ti} \{1 + \exp[-i\pi(h+k)] + \exp[-i\pi(h+l)] + \exp[-i\pi(k+l)]\} + (z f_O + p x f_H) \{ \exp[-i\pi(h+k+l)] + \exp(-i\pi h) + \exp(-i\pi k) + \exp(-i\pi l) \}, \quad (4)$$

где f_H — фактор рассеяния излучения атомами водорода H . Структурный фактор F^2 равен

$$F_{B1}^2(hkl) = \{x f_{Ti} [1 + \cos \pi(h+k) + \cos \pi(h+l) + \cos \pi(k+l)] + (z f_O + p x f_H) [\cos \pi(h+k+l) + \cos \pi h + \cos \pi k + \cos \pi l]\}^2. \quad (5)$$

Если в оксигриде $Ti_xO_zH_{px}$ атомы водорода могут размещаться как в незаполненных узлах кислородной подрешетки (позициях $4(b)$), так и в тетрамеждоузлиях (позициях $8(c)$), то оксигрид титана имеет кубическую (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) структуру типа $D0_3$ и его формулу можно записать как $Ti_xO_zH_{px} \equiv Ti_xO_zH_{(p-q)x}^{4(b)}H_{qx}^{8(c)}$. В таком оксигриде титана позиции $4(a)$ статистически с вероятностью x заняты атомами Ti , позиции $4(b)$ статистически с вероятностями z и $(p-q)x$ заняты атомами кислорода O и водорода H , соответственно, и позиции $8(c)$ статистически с вероятностью $qx/2$ заняты атомами H . Позиции $8(c)$ кубической (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) решетки имеют координаты: $(1/4 \ 1/4 \ 1/4)$, $(3/4 \ 3/4 \ 1/4)$, $(3/4 \ 1/4 \ 3/4)$, $(1/4 \ 3/4 \ 3/4)$, $(3/4 \ 3/4 \ 3/4)$, $(1/4 \ 1/4 \ 3/4)$, $(1/4 \ 3/4 \ 1/4)$ и $(3/4 \ 1/4 \ 1/4)$. С учетом координат позиций $4(a)$, $4(b)$ и $8(c)$ и вероятностей их заполнения атомами Ti , O и H структурная амплитуда F неупорядоченного кубического (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) оксигрида $Ti_xO_zH_{(p-q)x}^{4(b)}H_{qx}^{8(c)}$ со структурой $D0_3$ имеет следующий вид

$$F = x [f_{Ti} \{1 + \exp[-i\pi(h+k)] + \exp[-i\pi(h+l)] + \exp[-i\pi(k+l)]\} + (y f_O + (p-q) f_H) \times \{ \exp[-i\pi(h+k+l)] + \exp(-i\pi h) + \exp(-i\pi k) + \exp(-i\pi l) \}] + (q f_H / 2) \{ \exp[-i\pi(h+k+l)/2] + \exp[-i\pi(3h+3k+l)/2] + \exp[-i\pi(3h+k+3l)/2] + \exp[-i\pi(h+3k+3l)/2] + \exp[-i\pi(3h+3k+3l)/2] + \exp[-i\pi(h+k+3l)/2] + \exp[-i\pi(h+3k+l)/2] + \exp[-i\pi(3h+k+l)/2] \}. \quad (6)$$

В соответствии с (6) структурный фактор F^2 неупорядоченного кубического (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) оксигрида титана $Ti_xO_zH_{(p-q)x}^{4(b)}H_{qx}^{8(c)}$ со структурой типа $D0_3$ равен

$$F_{D0_3}^2(hkl) = x^2 \left\{ f_{Ti} [1 + \cos \pi(h+k) + \cos \pi(h+l) + \cos \pi(k+l)] + [y f_O + (p-q) f_H] [\cos \pi(h+k+l) + \cos \pi h + \cos \pi k + \cos \pi l] + \frac{q}{2} f_H \left[\cos \frac{\pi}{2}(h+k+l) + \cos \frac{\pi}{2}(3h+3k+l) + \cos \frac{\pi}{2}(3h+k+3l) + \cos \frac{\pi}{2}(h+3k+3l) + \cos \frac{\pi}{2}(3h+3k+3l) + \cos \frac{\pi}{2}(h+k+3l) + \cos \frac{\pi}{2}(h+3k+l) + \cos \frac{\pi}{2}(3h+k+l) \right] \right\}^2 + x^2 \left\{ \frac{q}{2} f_H \left[\sin \frac{\pi}{2}(h+k+l) + \sin \frac{\pi}{2}(3h+3k+l) + \sin \frac{\pi}{2}(3h+k+3l) + \sin \frac{\pi}{2}(h+3k+3l) + \sin \frac{\pi}{2}(3h+3k+3l) + \sin \frac{\pi}{2}(h+k+3l) + \sin \frac{\pi}{2}(h+3k+l) + \sin \frac{\pi}{2}(3h+k+l) \right] \right\}^2. \quad (7)$$

Из формул (5) и (7) ясно, что заполнение позиций $8(c)$ атомами H не приводит к появлению новых дифракционных отражений, а лишь незначительно меняет величину структурных факторов (табл. 1). Поэтому неупорядоченные кубические оксигриды $Ti_xO_zH_{px}$ со структурами $B1$ и $D0_3$ имеют одинаковый набор дифракционных отражений. Поскольку фактор рассеяния рентгеновского излучения атомами H очень мал по сравнению с факторами рассеяния атомами Ti и O , то внедрение водорода слабо сказывается на интенсивности рентгеновских отражений. Однако рентгеновская дифракция позволяет выявить упорядочение атомов Ti и O в монооксиде или оксигриде титана.

В случае нейтронографических измерений ситуация совершенно иная. Амплитуды когерентного рассеяния нейтронов ядрами Ti , ^{16}O и 1H равны $-3.438 \cdot 10^{-15}$, $5.803 \cdot 10^{-15}$ и $-3.741 \cdot 10^{-15}$ м, соответственно [14,15]. Амплитуды рассеяния нейтронов f_{Ti} и f_O противоположны по знаку, поэтому даже в монооксиде титана структурные факторы четных отражений очень малы по сравнению со структурными факторами нечетных отражений. Благодаря отрицательной амплитуде рассеяния нейтронов ядрами 1H внедрение водорода в монооксид титана приводит к еще большему относительному уменьшению структурных факторов F^2 четных отражений (200), (220), (222), (400), (420) и (422) по

Таблица 1. Структурные факторы F^2 кубических (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) монооксида титана $Ti_xO_z \equiv TiO_y$ (структура $B1$) и оксигидридов титана $Ti_xO_zH_{px} \equiv TiO_yH_p$ (структуры $D0_3$ и $B1$) (P — фактор повторяемости)

(hkl)	P	F^2		
		$Ti_xO_z \equiv TiO_y$ ($y = z/x$), $B1$	$Ti_xO_zH_{px} \equiv Ti_xO_zH_{(p-q)x}^{4(b)}H_{qx}^{8(c)}$, $D0_3$	$Ti_xO_zH_{px} \equiv TiO_yH_p$ ($y = z/x$), $B1$
111	8	$16x^2(f_{Ti}-yf_o)^2$	$16x^2\{f_{Ti}-[yf_o+(p-q)f_H]\}^2$	$16x^2[f_{Ti}-(yf_o+pf_H)]^2$
200	6	$16x^2(f_{Ti}+yf_o)^2$	$16x^2[f_{Ti}+yf_o+(p-2q)f_H]^2$	$16x^2(f_{Ti}+yf_o+pf_H)^2$
220	12	$16x^2(f_{Ti}+yf_o)^2$	$16x^2(f_{Ti}+yf_o+pf_H)^2$	$16x^2(f_{Ti}+yf_o+pf_H)^2$
311	24	$16x^2(f_{Ti}-yf_o)^2$	$16x^2\{f_{Ti}-[yf_o+(p-q)f_H]\}^2$	$16x^2[f_{Ti}-(yf_o+pf_H)]^2$
222	8	$16x^2(f_{Ti}+yf_o)^2$	$16x^2[f_{Ti}+yf_o+(p-2q)f_H]^2$	$16x^2(f_{Ti}+yf_o+pf_H)^2$
400	6	$16x^2(f_{Ti}+yf_o)^2$	$16x^2(f_{Ti}+yf_o+pf_H)^2$	$16x^2(f_{Ti}+yf_o+pf_H)^2$
331	24	$16x^2(f_{Ti}-yf_o)^2$	$16x^2f_{Ti}-[yf_o+(p-q)f_H]^2$	$16x^2[f_{Ti}-(yf_o+pf_H)]^2$
420	24	$16x^2(f_{Ti}+yf_o)^2$	$16x^2[f_{Ti}+yf_o+(p-2q)f_H]^2$	$16x^2(f_{Ti}+yf_o+pf_H)^2$
422	24	$16x^2(f_{Ti}+yf_o)^2$	$16x^2(f_{Ti}+yf_o+pf_H)^2$	$16x^2(f_{Ti}+yf_o+pf_H)^2$
333	8	$16x^2(f_{Ti}-yf_o)^2$	$16x^2\{f_{Ti}-[yf_o+(p-q)f_H]\}^2$	$16x^2[f_{Ti}-(yf_o+pf_H)]^2$
511	24	$16x^2(f_{Ti}-yf_o)^2$	$16x^2\{f_{Ti}-[yf_o+(p-q)f_H]\}^2$	$16x^2[f_{Ti}-(yf_o+pf_H)]^2$

сравнению с факторами F^2 нечетных отражений (111), (311), (331) и (511). При внедрении водорода только в вакантные позиции $4(b)$, т.е. в оксигидриде TiO_yH_p ($Ti_xO_zH_{px}$) структурные факторы F^2 (без учета углового ослабления интенсивности) всех четных отражений равны $16x^2(f_{Ti}+yf_o+pf_H)^2$ (табл. 1). Если водород размещается также в позициях $8(c)$ и оксигидрид $Ti_xO_xH_{(p-q)x}^{4(b)}H_{qx}^{8(c)}$ имеет структуру типа $D0_3$, то структурные факторы $F^2 = 16x^2(f_{Ti}+yf_o+pf_H)^2$ четных отражений (hkl) с $(h+k+l) = 4n$ (где n — целое число), оказываются меньше структурных факторов $F^2 = 16x^2[f_{Ti}+yf_o+(p-2q)f_H]^2$ остальных четных отражений. Поэтому уточнение структуры путем анализа соотношения интенсивностей нейтронографических дифракционных отражений позволяет определить, какие позиции занимает водород в оксигидриде титана.

Для выяснения того, какие позиции занимают атомы водорода в оксигиридах титана, были получены закаленные образцы неупорядоченного монооксида титана $TiO_{0.72}$ ($Ti_{0.95}\blacksquare_{0.05}O_{0.69}\square_{0.31}$) и $TiO_{0.96}$ ($Ti_{0.89}\blacksquare_{0.11}O_{0.85}\square_{0.15}$) со структурными вакансиями как в подрешетке титана, так и в подрешетке кислорода. Подробно условия синтеза монооксида титана в неупорядоченном и упорядоченном состояниях описаны ранее [16,17]. Оба закаленных образца содержали только неупорядоченную кубическую (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) фазу TiO_y со структурой типа $B1$, период a_{B1} кристаллической решетки неупорядоченных монооксидов $TiO_{0.72}$ и $TiO_{0.96}$ равен 0.41934 и 0.41827 nm соответственно. По составу образец $TiO_{0.96}$ близок к эквивалентному монооксиду $TiO_{1.00}$, в котором при температуре ниже 1250–1300 K образуется моноклинная (пр. гр. $C2/m$) упорядоченная фаза Ti_5O_5 ($Ti_5\blacksquare O_5\square$) [18].

Гидрирование закаленных неупорядоченных образцов кубического монооксида титана TiO_y проводили в вакуумной системе типа Сиверта в водороде H_2 при атмосферном давлении и температуре 973 K.

Кристаллическую структуру образцов монооксида титана $TiO_y \equiv Ti_xO_z$ и гидрированных образцов $TiO_yH_p \equiv Ti_xO_zH_{px}$ изучали на рентгеновском автодифрактометре Shimadzu XRD-7000 методом Брегга–Брентано в $CuK\alpha_{1,2}$ -излучении в интервале углов 2θ от 10 до 157° с шагом $\Delta(2\theta) = 0.02^\circ$ и экспозицией 10 s в каждой точке. Распределение атомов водорода H в кристаллической решетке оксигидридов титана TiO_yH_p исследовали методом структурной нейтронографии на порошковом дифрактометре высокого разрешения BT1 [19] в центре нейтронных исследований NIST (Gaithersburg, MD, USA). Длина волны нейтронов составляла 0.15401 nm, нейтронограммы записывали в интервале углов $5 \leq 2\theta \leq 162^\circ$ с шагом $\Delta(2\theta) = 0.05^\circ$.

Определение фазового состава образцов и параметров кристаллической решетки фаз, а также окончательное уточнение структуры образцов проводили с помощью программного пакета X'Pert Plus [20]. Профиль дифракционных отражений моделировали функцией псевдо-Фойгта, фон описывали полиномом Чебышева 5-го порядка.

В результате гидрирования неупорядоченного монооксида титана $TiO_{0.72}$ образовался кубический (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) оксигидрид $TiO_{0.72}H_{0.30}$ с периодом кристаллической решетки 0.42076 nm (рис. 2) [21]. Увеличение периода решетки от 0.41934 до 0.42076 nm — следствие внедрения большого количества водорода в кристаллическую решетку монооксида TiO_y .

Уточнение структуры однофазного оксигирида $TiO_{0.72}H_{0.30}$ с помощью программы X'Pert Plus [20] и с учетом структурных факторов F^2 (см. табл. 1) дало следующие результаты. При описании нейтронограммы (рис. 2, b) в модели со структурой $B1$ факторы сходимости Ритвелда равны $R_{exp} = 0.067$, $R_p = 0.055$, $R_{wp} = 0.072$ и $R_1(R_{Bragg}) = 0.015$. Использование модели структуры типа $D0_3$ с размещением четверти

всех атомов водорода в тетраэдрических позициях (в этом случае степень заполнения тетрапозиций 8(c) атомами H равна 0.036) привело к ухудшению сходимости: $R_{\text{exp}} = 0.069$, $R_p = 0.056$, $R_{\text{wp}} = 0.073$ и $R_I(R_{\text{Bragg}}) = 0.018$. Увеличение степени заполнения позиций 8(c) атомами H от 0.036 до 0.144, т.е. размещение всех атомов водорода в тетраэдрических позициях 8(c) еще больше ухудшило сходимость экспериментальных и рассчитанных дифрактограмм. Таким образом, уточнение структуры оксигрида $\text{TiO}_{0.72}\text{H}_{0.30}$ с использованием рентгеновских и нейтронографических данных показало, что этот оксигрид имеет кубическую (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) структуру типа B1, в которой все атомы водорода находятся в позициях 4(b). С учетом степеней заполнения позиций 4(a) атомами Ti и позиций 4(b) атомами O и H оксигрид имеет состав $\text{Ti}_{0.96}\text{O}_{0.69}\text{H}_{0.29}$.

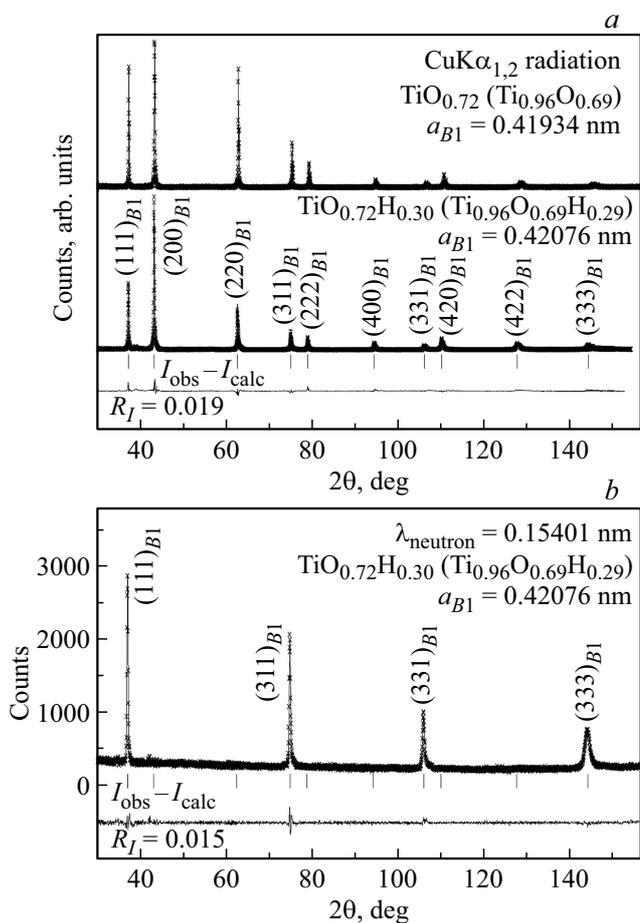


Рис. 2. Рентгенограммы (a) исходного неупорядоченного кубического монооксида титана $\text{TiO}_{0.72}$ ($\text{Ti}_{0.96}\text{O}_{0.69}$) и оксигрида титана $\text{TiO}_{0.72}\text{H}_{0.30}$ ($\text{Ti}_{0.96}\text{O}_{0.69}\text{H}_{0.29}$) и нейтронограмма (b) оксигрида титана $\text{TiO}_{0.72}\text{H}_{0.30}$ ($\text{Ti}_{0.96}\text{O}_{0.69}\text{H}_{0.29}$) (× — эксперимент, сплошная линия — расчет). Длинные штрихи соответствуют дифракционным отражениям неупорядоченного кубического (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) оксигрида титана $\text{TiO}_{0.72}\text{H}_{0.30}$ со структурой B1. В нижней части рисунков (a) и (b) показаны разности ($I_{\text{obs}} - I_{\text{calc}}$) между экспериментальной и расчетной дифрактограммами оксигрида титана $\text{TiO}_{0.72}\text{H}_{0.30}$.

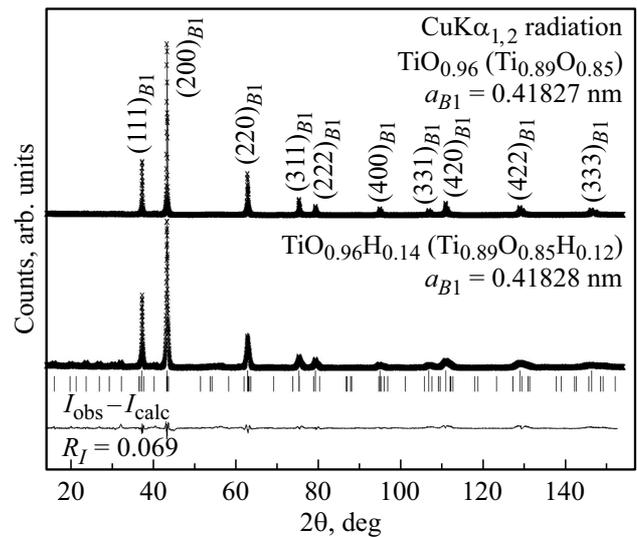


Рис. 3. Рентгенограммы исходного неупорядоченного кубического монооксида титана $\text{TiO}_{0.96}$ ($\text{Ti}_{0.89}\text{O}_{0.85}$) и оксигрида титана $\text{TiO}_{0.96}\text{H}_{0.14}$ ($\text{Ti}_{0.89}\text{O}_{0.85}\text{H}_{0.12}$) (× — эксперимент, сплошная линия — расчет). Исходный монооксид $\text{TiO}_{0.96}$ содержит только неупорядоченную кубическую (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) фазу со структурой B1. Оксигрид титана $\text{TiO}_{0.96}\text{H}_{0.14}$ является двухфазным и содержит $\sim 86 \pm 2$ wt.% неупорядоченной кубической (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) фазы со структурой B1 и $\sim 14 \pm 2$ wt.% упорядоченной моноклинной (пр. гр. $C2/m$) фазы типа Ti_5O_5 . Длинные и короткие штрихи — положения дифракционных отражений неупорядоченного кубического оксигрида титана $\text{TiO}_{0.96}\text{H}_{0.14}$ со структурой B1 и упорядоченной моноклинной фазы $\text{Ti}_{5.33}\text{O}_{5.12}\text{H}_{0.74}\text{O}_{0.14}$ типа Ti_5O_5 , соответственно. ($I_{\text{obs}} - I_{\text{calc}}$) — разность между экспериментальной и расчетной рентгенограммами оксигрида титана $\text{TiO}_{0.96}\text{H}_{0.14}$.

После гидрирования образца $\text{TiO}_{0.96}$ произошло не только образование оксигрида $\text{TiO}_{0.96}\text{H}_{0.14}$, но и наряду с кубической фазой появилась вторая фаза. Анализ дифракционных данных (рис. 3) показал, что оксигрид $\text{TiO}_{0.96}\text{H}_{0.14}$ содержит неупорядоченную кубическую фазу $\text{Ti}_{0.89}\text{O}_{0.85}\text{H}_{0.12}$ в количестве $\sim 86 \pm 2$ wt.% и упорядоченную моноклинную (пр. гр. $C2/m$) фазу типа Ti_5O_5 в количестве $\sim 14 \pm 2$ wt.%. Период решетки кубической оксигридной фазы равен $a_{B1} = 0.41828$ nm, т.е. незначительно (в пределах ошибки измерения) увеличился вследствие внедрения водорода в вакантные позиции кислородной подрешетки. Появление моноклинной упорядоченной фазы типа Ti_5O_5 стало следствием низкотемпературного отжига образца $\text{TiO}_{0.96}$, так как состав монооксида и температура гидрирования ~ 970 K соответствуют области равновесного существования сверхструктуры типа Ti_5O_5 .

При описании рентгенограммы (рис. 3) оксигрида $\text{TiO}_{0.96}\text{H}_{0.14}$ наилучшая сходимость эксперимента и расчета достигнута при статистическом размещении всех атомов водорода в вакантных октаэдрических позициях кислородной подрешетки: в случае неупорядоченной

Таблица 2. Моноклинная (пр. гр. $C2/m$) оксигидридная фаза $Ti_{5.33}O_{5.12}H_{0.74}$ со структурой типа Ti_5O_5 ($a_m = 0.58488$ nm, $b_m = 0.41473$ nm, $c_m = 0.94562$ nm, $\beta = 108.26^\circ$), содержащаяся в двухфазном оксигидриде $TiO_{0.96}H_{0.14}$ в количестве $\sim 14 \pm 2$ wt. %

Атом	Позиция и кратность	Атомные координаты в упорядоченной фазе			Атомные координаты в базисной структуре $B1$			Значения функций распределения $n_{Ti}(x_1, y_1, z_1)$, $n_O(x_1, y_1, z_1)$ и $n_H(x_1, y_1, z_1)$
		x/a_m	y/b_m	z/c_m	x_1	y_1	z_1	
Ti 1 (вакансия)	2(a)	0	0	0	0	0	0	$n_{1(Ti)} = x - \eta_{10}^{Ti}/6 - \eta_4^{Ti}/3 - \eta_1^{Ti}/3 \approx 0.328$
Ti 2	2(d)	1/2	1/2	1/2	1	1/2	1/2	$n_{2(Ti)} = x + \eta_{10}^{Ti}/6 - \eta_4^{Ti}/3 + \eta_1^{Ti}/3 \approx 1$
Ti 3	4(i)	0.1654	0	0.3425	0.5079	0	0.5196	$n_{3(Ti)} = x + \eta_{10}^{Ti}/6 + \eta_4^{Ti}/6 - \eta_1^{Ti}/6 \approx 1$
Ti 4	4(i)	0.3218	0	0.6652	0.9870	0	1.0086	$n_{4(Ti)} = x - \eta_{10}^{Ti}/6 + \eta_4^{Ti}/6 + \eta_1^{Ti}/6 \approx 1$
O 1 (вакансия)	2(c)	1/2	0	1/2	1	0	1/2	$n_{1(O)} = z - \eta_{10}^O/6 - \eta_4^O/3 - \eta_1^O/3 \approx 0.124$
O 2	2(b)	0	1/2	0	0	1/2	0	$n_{2(O)} = z + \eta_{10}^O/6 - \eta_4^O/3 + \eta_1^O/3 \approx 1$
O 3	4(i)	0.3364	0	0.1681	0.5045	0	0.0002	$n_{3(O)} = z + \eta_{10}^O/6 + \eta_4^O/6 - \eta_1^O/6 \approx 1$
O 4	4(i)	0.1668	0	0.8322	0.0010	0	0.4976	$n_{4(O)} = z - \eta_{10}^O/6 + \eta_4^O/6 + \eta_1^O/6 \approx 1$
H 1 (вакансия)	2(c)	1/2	0	1/2	1	0	1/2	$n_{1(H)} = px + \eta_{10}^H/6 + \eta_4^H/3 + \eta_1^H/3 \approx 0.744$
H 2	2(b)	0	1/2	0	0	1/2	0	$n_{2(H)} = px - \eta_{10}^H/6 + \eta_4^H/3 - \eta_1^H/3 \approx 0$
H 3	4(i)	0.3364	0	0.1681	0.5045	0	0.0002	$n_{3(H)} = px - \eta_{10}^H/6 - \eta_4^H/6 + \eta_1^H/6 \approx 0$
H 4	4(i)	0.1668	0	0.8322	0.0010	0	0.4976	$n_{4(H)} = px + \eta_{10}^H/6 - \eta_4^H/6 - \eta_1^H/6 \approx 0$

кубической фазы это позиции 4(b), а в моноклинной фазе это позиции 2(c).

Проведенный количественный анализ структурных рентгеновских данных показал, что присутствующая в оксигидриде $TiO_{0.96}H_{0.14}$ вторая фаза (упорядоченный моноклинный оксигидрид типа Ti_5O_5) имеет состав $Ti_{5.33}O_{5.12}H_{0.74}$ ($Ti_{0.89}O_{0.85}H_{0.12}$) (табл. 2). Согласно [17] и выполненному анализу, упорядоченный моноклинный оксигидрид типа Ti_5O_5 образуется по каналу фазового перехода, включающему один луч лифшицевской звезды $\{k_{10}\}$ и по два луча нелифшицевских звезд $\{k_4\}$ и $\{k_1\}$ (нумерация звезд $\{k_s\}$ волновых векторов дана в соответствии с [1,22]).

Выполненный расчет показал, что функции распределения атомов титана, кислорода и водорода в наблюдаемой моноклинной сверхструктуре типа Ti_5O_5 оксигидрида $Ti_{0.89}O_{0.85}H_{0.12}$ с $x = 0.89$, $z = 0.85$ и $px = 0.12$ имеют вид

$$n_{Ti}(x_1, y_1, z_1) = x - (\eta_{10}^{Ti}/6) \cos 2\pi z_1 - (\eta_4^{Ti}/3) \cos[4\pi(x_1 + z_1)/3] - (\eta_1^{Ti}/3) \cos[2\pi(2x_1 - z_1)/3], \quad (8)$$

$$n_O(x_1, y_1, z_1) = z + (\eta_{10}^O/6) \cos 2\pi z_1 - (\eta_4^O/3) \cos[4\pi(x_1 + z_1)/3] + (\eta_1^O/3) \cos[2\pi(2x_1 - z_1)/3], \quad (9)$$

$$n_H(x_1, y_1, z_1) = px - (\eta_{10}^H/6) \cos 2\pi z_1 + (\eta_4^H/3) \cos[4\pi(x_1 + z_1)/3] - (\eta_1^H/3) \cos[2\pi(2x_1 - z_1)/3]. \quad (10)$$

В функциях (8), (9) и (10) $n(x_1, y_1, z_1)$ — вероятность нахождения соответствующего атома в узле r упорядочиваемой подрешетки с базисными кубическими координатами x_1, y_1, z_1 ; η_s ($\eta_{10}, \eta_4, \eta_1$) — параметры дальнего порядка, соответствующие звездам $\{k_{10}\}$, $\{k_4\}$ и $\{k_1\}$.

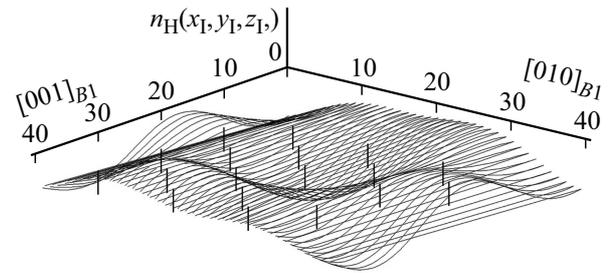


Рис. 4. Функция распределения $n_H(x_1, y_1, z_1)$ (10) атомов водорода в плоскости $(1 -1 1)_{B1}$ моноклинного (пр. гр. $C2/m$) оксигидрида титана $Ti_{5.33}O_{5.12}H_{0.74}$. Положение узлов водородной подрешетки, с вероятностью ~ 0.74 занятых атомами H, показано вертикальными линиями.

В [17] показано, что в сверхструктуре типа Ti_5O_5 параметры η_s , описывающие конкретную подрешетку, равны, но каждой из подрешеток соответствует своя величина η_s . Для перехода от моноклинных координат к кубическим используются соотношения $x_1 = x_m + z_m$, $y_1 = y_m$ и $z_1 = -x_m + 2z_m$. Согласно расчету, в приближении равных параметров дальнего порядка для подрешеток титана, кислорода и водорода $\eta_{10}^{Ti} = \eta_4^{Ti} = \eta_1^{Ti} \approx 0.674$, $\eta_{10}^O = \eta_4^O = \eta_1^O \approx 0.871$ и $\eta_{10}^H = \eta_4^H = \eta_1^H \approx 0.749$.

На рис. 4 как пример показана функция распределения $n_H(x_1, y_1, z_1)$ (10) атомов водорода в плоскости $(1 -1 1)$ моноклинного (пр. гр. $C2/m$) оксигидрида титана $Ti_{5.33}O_{5.12}H_{0.74}$ и положение узлов водородной подрешетки, с вероятностью ~ 0.74 занятых атомами H.

3. Заключение

Изучение структуры оксигидридов титана TiO_xH_p показало, что оксигидриды сохраняют кристаллическую

решетку типа $B1$ исходных кубических монооксидов и содержат структурные вакансии в металлической и кислородной подрешетках. В кубических (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) оксигиридах внедренные атомы водорода занимают вакантные октаэдрические позиции $4(b)$ кислородной подрешетки, размещения водорода в тетраэдрических позициях $8(c)$ не наблюдается. При образовании моноклинной (пр. гр. $C2/m$) оксигидридной упорядоченной фазы типа Ti_5O_5 атомы H размещаются только в вакантных октаэдрических позициях $2(c)$ кислородной подрешетки, т. е. в окружении шести узлов подрешетки титана.

Благодарности

Авторы благодарят А.В. Скрипова (ИФМ УрО РАН) за гидрирование монооксидов титана, H. Wu и T.J. Udovic (NIST Center for Neutron Research, Gaithersburg, USA) за помощь в нейтронографических измерениях.

Финансирование работы

Работа выполнена по государственному заданию № 0397-2019-0001 в Институте химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Список литературы

- [1] A.I. Gusev, A.A. Rempel, A.J. Magerl. Disorder and Order in Strongly Nonstoichiometric Compounds: Transition Metal Carbides, Nitrides and Oxides, Springer: Heidelberg (2001). 608 p.
- [2] А.А. Валеева, А.А. Ремпель, С.В. Ремпель, С.И. Садовников, А.И. Гусев. Успехи химии **90**, 5, 601 (2021).
- [3] H. Goretzki. Phys. Status Solidi **20**, 2, K141 (1967).
- [4] K. Yvon, H. Nowotny, R. Kieffer. Monatsh. Chem. **98**, 12, 2164 (1967).
- [5] В.Т. Эм, И. Каримов, В.Ф. Петрунин, И.С. Латергаус, М.М. Ангонова, И.И. Тимофеева, В.Я. Науменко. ФММ **39**, 6, 1286 (1975).
- [6] S. Rundqvist, R. Tellgren, Y. Andersson. J. Less-Common Met. **101**, 145 (1984).
- [7] G. Renaudin, K. Yvon, S.K. Dolukhanyan, N.N. Aghajanyan, V.S. Shekhtman. J. Alloys Comp. **356–357**, 120 (2003).
- [8] И.С. Латергаус, И. Каримов, В.С. Пресман, В.Т. Эм. Изв. АН СССР. Неорганические материалы **23**, 9, 1471 (1987).
- [9] A.V. Skripov, H. Wu, T.J. Udovic, Q. Huang, R. Hempelmann, A.V. Soloninin, A.A. Rempel, A.I. Gusev. J. Alloys Comp. **478**, 1–2, 68 (2009).
- [10] A.V. Skripov, T.J. Udovic, J.C. Cook, R. Hempelmann, A.A. Rempel, A.I. Gusev. J. Phys.: Condens. Matter **21**, 17, 175410 (2009).
- [11] G.W. Samsonow, W.W. Morosow. Monatsh. Chem. **102**, 6, 1667 (1971).
- [12] И.Е. Павлов, С.И. Алямовский, Ю.Г. Зайнулин, Г.П. Швейкин. Порошк. металлургия **10**, 34 (1975).
- [13] A. San-Martin, F.D. Manchester. Bull. Alloy Phase Diagrams **8**, 1, 30 (1987).
- [14] V.F. Sear. Neutron News **3**, 3, 26 (1992).
- [15] Ю.З. Нозик, Р.П. Озеров, К. Хенниг. Структурная нейтронография, Атомиздат, М. (1979).
- [16] А.А. Валеева, А.А. Ремпель, А.И. Гусев. Неорганические материалы **37**, 6, 716 (2001).
- [17] А.А. Валеева, А.А. Ремпель, А.И. Гусев. Письма в ЖЭТФ **71**, 11, 675 (2000).
- [18] A.A. Rempel, W. van Renterghem, A.A. Valeeva, M. Verwerft, S. van den Berghe. Sci. Reports **7**, 10769 (2017).
- [19] J.K. Stalick, E. Prince, A. Santoro, I.G. Schroder, J.J. Rush. In: Neutron Scattering in Materials Science II / Eds. D.A. Neumann, T.P. Russel, B.J. Wuensch. NIST, Materials Research Society: Pittsburgh, PA, USA (1995). P. 101–106.
- [20] X'Pert HighScore Plus. Version 2.2e (2.2.5). ©2009 PANalytical B.V. Almedo, the Netherlands.
- [21] A.V. Skripov, A.V. Soloninin, A.A. Valeeva, A.I. Gusev, A.A. Rempel, H. Wu, T.J. Udovic. J. Alloys Comp. **887**, 161353 (2021).
- [22] О.В. Ковалев. Неприводимые и индуцированные представления и копредставления федоровских групп. Наука, М.(1986). 368 с.

Редактор Д.В. Жуманов