

Моноклинная сверхструктура $V_{14}O_6$ тетрагонального твердого раствора кислорода в ванадии

А. И. Гусев¹⁾, Д. А. Давыдов

Институт химии твердого тела Уральского отд. РАН, 620041 Екатеринбург, Россия

Поступила в редакцию 15 октября 2007 г.

Методами рентгеновской дифракции и симметричного анализа изучена моноклинная (пр. гр. $C2/m$) сверхструктура $V_{14}O_6$, образующаяся при атомно-вакансионном упорядочении тетрагонального твердого раствора кислорода в ванадии. Установлено, что канал фазового перехода беспорядок-порядок, связанный с образованием моноклинного субоксида $V_{14}O_6$, включает шесть сверхструктурных векторов, принадлежащих трем нелифшицевским звездам $\{\mathbf{k}_{1-1}\}$, $\{\mathbf{k}_{1-2}\}$ и $\{\mathbf{k}_{1-3}\}$ одного типа $\{\mathbf{k}_1\}$. Рассчитана функция распределения атомов кислорода в моноклинной сверхструктуре $V_{14}O_6$. Показано, что смещения атомов V искажают объемно-центрированную тетрагональную металлическую подрешетку, подготавливая формирование гранецентрированной кубической подрешетки и переход от субоксида $V_{14}O_6$ к кубическому монооксиду ванадия со структурой $B1$.

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

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

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

Особый интерес представляет упорядочение твердого раствора кислорода в ванадии, то есть β -фазы, по составу близкой к V_2O ($VO_{0.50}$). Первоначально предполагалось [6], что при упорядочении β -фазы образуется моноклинная сверхструктура V_2O , включающая 125 элементарных ячеек базисной тетрагональной структуры. Однако по данным [7–10] упо-

рядочение атомов кислорода и вакансий \square в тетрагональном твердом растворе $V(O)$ приводит к образованию γ -фазы – упорядоченного субоксида $V_{14}O_6$ ($V_{14}O_6\square_8$). Формулу этого субоксида записывают также в виде V_7O_3 ($V_7O_3\square_4$) и $V_2O_{1\pm x}$ [8, 9]. Исследования [7–10] подтвердили моноклинную симметрию упорядоченного субоксида ванадия. По данным [8], моноклинный субоксид ванадия имеет область гомогенности от $VO_{0.42}$ до $VO_{0.54}$, а согласно [9] верхней границе области гомогенности соответствует $VO_{0.49}$. При большем содержании кислорода образцы наряду с субоксидом $V_{14}O_6$ содержат кубический монооксид ванадия V_xO_z с вакансиями в обеих (металлической и кислородной) подрешетках. Распределения атомов в сверхструктуре $V_{14}O_6$, предложенные в работах [8–10], также различны. Теоретический анализ превращения “ β -фаза $VO_y \rightarrow \gamma$ -фаза $V_{14}O_6$ ” никогда не проводился.

В данной работе определен канал структурного фазового перехода беспорядок-порядок, связанного с образованием сверхструктуры $V_{14}O_6$, найдено распределение атомов кислорода и ванадия в решетке идеальной сверхструктуры и на основе экспериментальных данных с учетом смещений установлены координаты атомов в реальном упорядоченном субоксиде ванадия типа $V_{14}O_6$.

Образцы VO_y ($0.8 \leq y \leq 1.11$) получены твердофазным спеканием смеси порошков гидрида $VH_{1.5}$ и оксида V_2O_3 в вакууме 0.0013 Па (10^{-5} мм рт.ст.) при температуре 1773 К в течение 10 ч с промежуточным перетиранием продуктов спекания через 5 ч. Затем синтезированные образцы дополнительно

¹⁾e-mail: gusev@ihim.uran.ru

отожгли в кварцевых ампулах, вакуумированных до 10^{-5} Па, понижая температуру от 1273 до 723 К в течение 100 ч. Относительное содержание кислорода в образцах определяли методом термогравиметрии по величине привеса после полного окисления образца до высшего оксида V_2O_5 .

Фазовый состав образцов и параметры кристаллической решетки различных фаз определяли методом рентгеновской дифракции на автодифрактометре ДРОН-УМ1. Дифракционные измерения проводили методом Брегга-Брентано в $CuK\alpha_{1,2}$ излучении в интервале углов 2θ от 10° до 140° с шагом $\Delta 2\theta = 0.03^\circ$ и временем сканирования 2 с в точке. Уточнение структуры было выполнено с помощью программного пакета GSAS [11]. Фон описывали полиномом Чебышева 5-го порядка, для описания профиля дифракционных отражений использовали функцию псевдо-Фойгта.

Рентгеновская дифракция показала, что синтезированные образцы с содержанием кислорода $y > 0.87$ содержали только кубический (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) монооксид ванадия, а в образцах $VO_{0.81}$ и $VO_{0.86}$ помимо кубического монооксида присутствовал упорядоченный моноклинный (пр. гр. $C2/m$) субоксид ванадия $V_{14}O_6$ в количестве 30 и 13 ат.%, соответственно. Низкотемпературный отжиг привел к увеличению количества фазы $V_{14}O_6$ в образцах $VO_{0.81}$ и $VO_{0.86}$ (рис.1) и появлению этой же фазы в образцах VO_y ($0.87 \leq y \leq 0.98$), которые до отжига содержали только кубический монооксид ванадия V_xO_z . Период решетки a_{B1} кубического монооксида ванадия после отжига образцов VO_y с $y \leq 0.98$ увеличился. Тетрагональный (пр. гр. $I4/mmm$) твердый раствор кислорода в ванадии (β -фаза) в синтезированных и отожженных образцах не обнаружен. Количество появившейся фазы $V_{14}O_6$ составляло от ~ 15 мас.% в $VO_{0.87}$ до ~ 20 мас.% в $VO_{0.96}$ и ~ 4 мас.% в $VO_{0.98}$. Наличие фазы $V_{14}O_6$ в образцах $VO_{0.81}$ и $VO_{0.86}$, синтезированных при 1773 К, означает, что образование этой фазы начинается при температуре, примерно на 300 К выше, чем предполагаемая в литературе [2, 3] температура, равная ~ 1460 К. Увеличение содержания или появление моноклинного субоксида $V_{14}O_6$ после отжига образцов VO_y ($0.81 \leq y \leq 0.98$) может быть следствием предполагаемой в литературе перитектоидной реакции β -фаза + $V_xO_z \rightarrow V_{14}O_6$. Концентрация кислорода в моноклинном субоксиде $V_{14}O_6$ меньше, чем в кубическом монооксиде ванадия, поэтому появление субоксида $V_{14}O_6$ после отжига образцов сопровождается ростом содержания кислорода в монооксиде V_xO_z и, как следствие, увеличением периода решетки a_{B1} кубического монооксида.

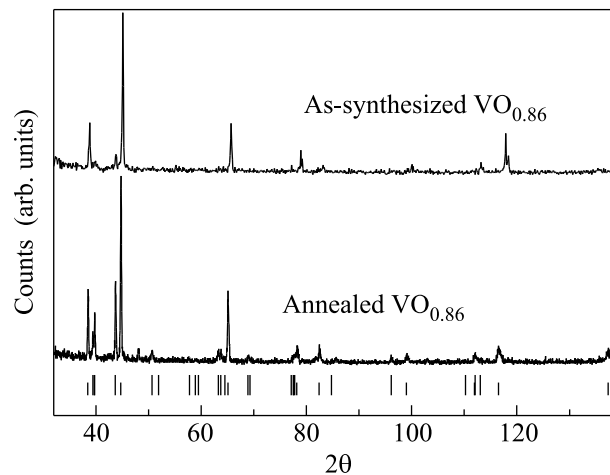


Рис.1. Рентгенограммы образца $VO_{0.86}$: синтезированный образец $VO_{0.86}$ содержал ~ 13 мас.% фазы $V_{14}O_6$ и ~ 87 мас.% кубического монооксида ванадия V_xO_z ; после отжига количество фазы $V_{14}O_6$ выросло до ~ 32 мас.%. Длинные и короткие штрихи соответствуют дифракционным отражениям упорядоченного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

Минимизация рентгенограммы отожженного образца $VO_{0.86}$ (рис.2) показала, что он содержит

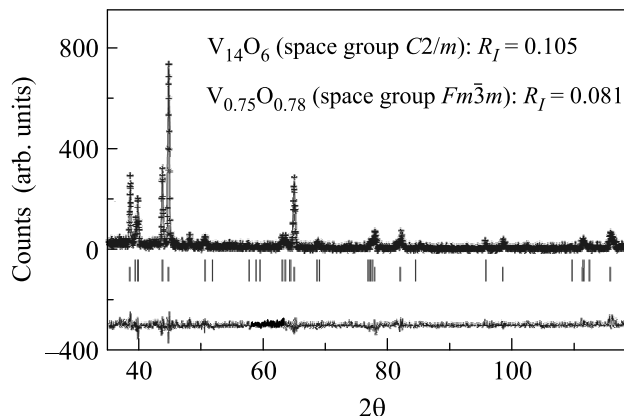


Рис.2. Экспериментальная (крестики) и расчетная (сплошная линия) рентгенограммы отожженного образца $VO_{0.86}$, содержащего ~ 32 мас.% упорядоченного моноклинного (пр. гр. $C2/m$) субоксида ванадия $V_{14}O_6$ и ~ 68 мас.% кубического (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) монооксида ванадия $V_{0.75}O_{0.78}$. Длинные и короткие штрихи соответствуют дифракционным отражениям упорядоченного субоксида $V_{14}O_6$ и кубического монооксида ванадия, соответственно. В нижней части рисунка показана разность ($I_{obs} - I_{calc}$) между экспериментальной и расчетной рентгенограммами. Излучение $CuK\alpha_{1,2}$

~ 32 мас.% субоксида $V_{14}O_6$ и ~ 68 мас.% кубического монооксида ванадия $V_{0.75}O_{0.78}$; для субоксида

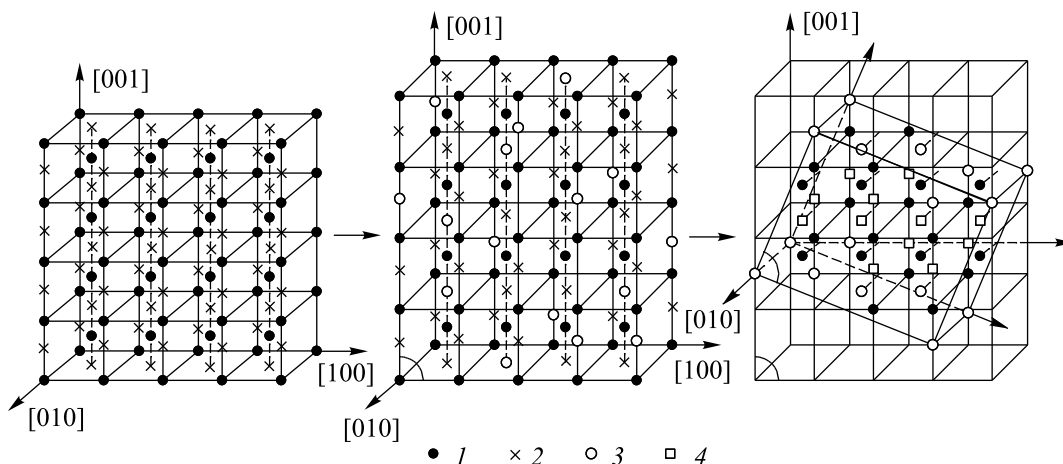


Рис. 3. Объемно-центрированная кубическая (пр. гр. $Im\bar{3}m$) решетка ванадия V (а), объемно-центрированная псевдотетрагональная (пр. гр. $I4/mmm$) решетка β -фазы – неупорядоченного твердого раствора кислорода в ванадии V(O) (б) и положение идеальной моноклинной (пр. гр. $C2/m$) элементарной ячейки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

$V_{14}O_6$ фактор достоверности $R_I = 0.105$, для монооксида $R_I = 0.081$. Параметры элементарной ячейки моноклинного (пр. гр. $C2/m$) упорядоченного субоксида $V_{14}O_6$ равны $a_m = 0.95536(6)$, $b_m = 0.29184(2)$, $c_m = 0.77622(9)$ нм и $\beta_m = 90.32(4)^\circ$, что хорошо согласуется с данными [8, 9]. Параметры элементарной ячейки этого же субоксида $V_{14}O_6$, найденные минимизацией рентгенограммы образца $VO_{0.81}$, почти такие же: $a_m = 0.95538(7)$, $b_m = 0.29214(6)$, $c_m = 0.77690(2)$ нм и $\beta_m = 90.26(4)^\circ$. Небольшое различие параметров лежит в пределах ошибки определения. Однако моноклинный субоксид имеет узкую область гомогенности [8, 9] и различие параметров решетки может быть следствием отклонения его состава в изученных образцах от стехиометрического состава $V_{14}O_6$ идеальной упорядоченной фазы. С учетом параметров решетки $a \approx b = 0.299-0.292$ и $c = 0.327-0.358$ нм базисной неупорядоченной тетрагональной β -фазы [6–9] и геометрии моноклинной фазы $V_{14}O_6$ трансляционные векторы элементарной ячейки $V_{14}O_6$ равны $\mathbf{a}_m = [30 -1]_{\text{бct}}$, $\mathbf{b}_m = [010]_{\text{бct}}$ и $\mathbf{c}_m = [102]_{\text{бct}}$. В идеальной моноклинной структуре $V_{14}O_6$ атомы V занимают позицию $2(d)$ с координатами $(01/21/2)$ и три позиции $4(i)$ с координатами $(9/1401/14)$, $(11/1409/14)$ и $(13/1403/14)$, атомы O находятся в позициях $2(a)$ с координатами (000) и $4(i)$ с координатами $(2/701/7)$, а две позиции $4(i)$ с координатами $(6/703/7)$ и $(4/702/7)$ вакантны. Положение элементарной ячейки идеального моноклинного (пр. гр. $C2/m$) субоксида $V_{14}O_6$ в базисной тетрагональной решетке показано на рис. 3.

Для понимания сверхструктуры $V_{14}O_6$ кратко обсудим, как искажается решетка ванадия при внедрении кислорода и образовании β -фазы (неупорядоченного твердого раствора кислорода в ванадии), какие позиции искаженной решетки занимают атомы кислорода.

Ванадий имеет объемно-центрированную кубическую (ОЦК, пр. гр. $Im\bar{3}m$) решетку (рис. 3а), в которой на каждую элементарную ячейку приходится три октаэдрических междуузлия (или полтора междуузлия на один атом ванадия). Центры октаэдрических междуузлий, заполняющих весь объем ОЦК решетки, совпадают или только с центрами граней, или только с серединами ребер ОЦК элементарных ячеек. При образовании β -фазы (неупорядоченного твердого раствора кислорода в ванадии) металлическая ОЦК решетка искажается и становится объемно-центрированной тетрагональной (ОЦТ) с пространственной группой $I4/mmm$. Но угол $\beta_{\text{тет}}$ между осями a и c немного больше 90° , поэтому более верно называть решетку псевдотетрагональной. В неупорядоченном твердом растворе октаэдрические междуузлия, в которых могут размещаться атомы кислорода, также образуют ОЦТ подрешетку с расстоянием $d \geq (a^2/2 + c^2/4)^{1/2}$ между ближайшими атомами O ($a \approx b$ и c – периоды тетрагональной решетки). Однако расстояния между центрами ближайших октаэдрических междуузлий меньше и равны $(a^2/2)^{1/2}$ и $(a^2/4 + c^2/4)^{1/2}$. Это значит, что ближайшие атомы O заполняют октаэдрические междуузлия, центры которых смещены друг относительно друга не ме-

нее чем на вектор $(1/2\ 1/2\ 1/2)$. Иначе говоря, если один атом кислорода находится в центре грани ОЦТ ячейки, то ближайший к нему атом О находится на расстоянии $d = (a^2/2 + c^2/4)^{1/2}$ на середине ребра ОЦТ ячейки (рис.3б). Эта система центров октаэдрических междуузлий тоже является ОЦТ и смещена относительно ОЦТ подрешетки ванадия на вектор $(1/2\ 0\ 0)$ (или $(0\ 1/2\ 0)$, или $(0\ 0\ 1/2)$) (рис.3б). Наблюдаемое заполнение октаэдрических междуузлий атомами кислорода обусловлено близкостоящими взаимодействиями – отталкиванием отрицательно заряженных кислородных ионов. Между октаэдрическими междуузлиями подрешетки ванадия, расположенными указанным образом, появляются тетраэдрические пустоты. В результате на каждый атом V приходится только одно октаэдрическое междуузлие, и в пределе при заполнении всех таких октаэдрических междуузлий возможно образование монооксида ванадия VO (V_xO_z). Это дает основание полагать, что наличие отмеченного ближнего порядка в расположении атомов кислорода играет важную роль в образовании оксидных фаз ванадия вплоть до кубического монооксида. Система октаэдрических междуузлий при ее частичном или полном заполнении является неметаллической подрешеткой соответствующей фазы.

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

Согласно расчету, векторы обратной решетки упорядоченного субоксида равны $\mathbf{a}^* = (2/7, 0, -1/7)$, $\mathbf{b}^* = (0, -1, 0)$ и $\mathbf{c}^* = (1/7, 0, 3/7)$. Комбинирование и трансляция этих векторов показали, что в первой зоне Бриллюэна неупорядоченной базисной объемно-центрированной тетрагональной неметаллической подрешетки находятся шесть неэквивалентных сверхструктурных векторов. Они принадлежат трем нелифшицевским 8-лучевым звездам $\{\mathbf{k}_{1-1}\}$, $\{\mathbf{k}_{1-2}\}$ и $\{\mathbf{k}_{1-3}\}$ одного типа $\{\mathbf{k}_1\}$. Для звезды $\{\mathbf{k}_1\}$ ОЦТ решетки вектор-представитель имеет вид $\mathbf{k}_1^{(1)} = \nu\mathbf{b}_2 + \mu(\mathbf{b}_3 - \mathbf{b}_1)$, где $\mathbf{b}_1 = (0, \pi/a, \pi/c)$, $\mathbf{b}_2 = (\pi/a, 0, \pi/c)$ и $\mathbf{b}_3 = (\pi/a, \pi/a, 0)$ – структурные векторы обратной решетки базисной тетрагональной фазы [12]. Три звезды, которым принадлежат сверхструктурные векторы, различаются толь-

ко длиной лучей, то есть численными значениями текущих параметров ν и μ . Звезда $\{\mathbf{k}_{1-1}\}$ имеет параметры $\nu_1 = 2/7$ и $\mu_1 = -1/7$, для звезды $\{\mathbf{k}_{1-2}\}$ $\nu_2 = 1/7$ и $\mu_2 = 3/7$; звезда $\{\mathbf{k}_{1-3}\}$ имеет самые длинные лучи, поскольку $\nu_3 = 4/7$ и $\mu_3 = -2/7$. Шесть сверхструктурных векторов, образующих канал перехода беспорядок-порядок “ β -фаза $VO_y \rightarrow \gamma$ -фаза $V_{14}O_6$ ”, соответствуют двум лучам $\mathbf{k}_{1-1}^{(1)} = 2\mathbf{b}_2/7 - (\mathbf{b}_3 - \mathbf{b}_1)/7 = \mathbf{c}^* = (1/7, 0, 3/7)$ и $\mathbf{k}_{1-1}^{(2)} = -\mathbf{k}_{1-1}^{(1)}$ звезды $\{\mathbf{k}_{1-1}\}$, лучам $\mathbf{k}_{1-2}^{(1)} = \mathbf{b}_2/7 + 3(\mathbf{b}_3 - \mathbf{b}_1)/7 = 2\mathbf{a}^* = (4/7, 0, -2/7)$ и $\mathbf{k}_{1-2}^{(2)} = -\mathbf{k}_{1-2}^{(1)}$ звезды $\{\mathbf{k}_{1-2}\}$ и двум лучам $\mathbf{k}_{1-3}^{(1)} = 4\mathbf{b}_2/7 - 2(\mathbf{b}_3 - \mathbf{b}_1)/7 = 2\mathbf{c}^* = (2/7, 0, 6/7)$ и $\mathbf{k}_{1-3}^{(2)} = -\mathbf{k}_{1-3}^{(1)}$ звезды $\{\mathbf{k}_{1-3}\}$. Наличие в канале перехода лучей нескольких нелифшицевских звезд однозначно указывает на первый род обсуждаемого фазового перехода “ β -фаза $VO_y \rightarrow \gamma$ -фаза $V_{14}O_6$ ”. Нужно подчеркнуть, что до сих пор в литературе никогда не был описан фазовый переход беспорядок-порядок, в котором искажение симметрии происходит по нескольким звездам одного типа. Переходы же беспорядок-порядок, происходящие с участием разных звезд волновых векторов, довольно обычное явление в нестехиометрических соединениях, таких переходов известно уже не менее десяти [4, 5, 13].

В неупорядоченном состоянии атомы однородно распределены по всем узлам $\mathbf{r} = (x_1, y_1, z_1)$ своей подрешетки, поэтому вероятность нахождения атома данного сорта в любом узле \mathbf{r} равна $n(\mathbf{r}) = y$, то есть относительной доле узлов подрешетки, занятых этими атомами. При переходе беспорядок-порядок однородное распределение атомов по узлам кристаллической решетки неупорядоченной фазы испытывает пространственно-периодическую модуляцию $\Delta n(\mathbf{r})$, в результате чего образуется упорядоченная фаза. Эта модуляция есть отклонение вероятности $n(\mathbf{r})$ от ее значения y в случае неупорядоченного (статистического) распределения, то есть $\Delta n(\mathbf{r}) = n(\mathbf{r}) - y$. Согласно [14], модуляцию можно представить как суперпозицию нескольких плоских концентрационных волн. Волновыми векторами этих концентрационных волн являются сверхструктурные векторы, образующие канал фазового перехода беспорядок-порядок [4, 5]. С учетом этого в методе статических концентрационных волн [14] вероятность нахождения атома данного сорта на узле \mathbf{r} равна $n(\mathbf{r}) = y + \Delta n(\mathbf{r})$ и выражается в виде функции распределения:

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

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

В неупорядоченном твердом растворе кислорода в ванадии V(O) решеткой Изинга, в которой может происходить атомно-вакансионное упорядочение, является ОЦТ подрешетка кислорода. Трём звездам $\{\mathbf{k}_{1-1}\}$, $\{\mathbf{k}_{1-2}\}$ и $\{\mathbf{k}_{1-3}\}$, чьи лучи образуют канал перехода беспорядок-порядок, соответствуют параметры дальнего порядка η_{1-1} , η_{1-2} и η_{1-3} . Расчет функции распределения, описывающей упорядоченную фазу $V_{14}O_6$, сводится к определению численных значений коэффициентов $\gamma_s \exp(i\varphi_s^{(j)})$ таким образом, чтобы при максимальных значениях параметров дальнего порядка η функция распределения на всем множестве узлов идеальной упорядоченной подрешетки принимала только два значения: 1 на узлах, занятых атомами кислорода, и 0 на вакантных узлах. Расчет показал, что функция распределения атомов кислорода O в упорядоченном моноклинном субоксиде $V_{14}O_6$ имеет вид

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

При произвольной величине параметров дальнего порядка η функция распределения (2) принимает четыре разных значения. На узлах $2(a)$ и $4(i)$, занятых атомами кислорода, $n_{1(O)} = y + \eta_{1-1}/(7m) + \eta_{1-2}/(7n) + \eta_{1-3}/(7p)$ и $n_{2(O)} = y + \eta_{1-1}(n/7m) - \eta_{1-2}(p/7n) - \eta_{1-3}(m/7p)$, а на вакантных узлах $4(i)$ с координатами $(6/703/7)$ и $(4/702/7)$ значения функции распределения равны $n_{3(O)} = y - \eta_{1-1}(p/7m) - \eta_{1-2}(m/7n) + \eta_{1-3}(n/7p)$ и $n_{4(O)} = y - \eta_{1-1}/7 - \eta_{1-2}/7 - \eta_{1-3}/7$, где $m = \cos(3\pi/7)$, $n = -\cos(2\pi/7)$ и $p = \cos(\pi/7)$. При максимальных параметрах порядка $\eta_{1-1} = \eta_{1-2} = \eta_{1-3} = 1$ четыре значения функции (2) вырождаются в два: $n_{1(O)} = n_{2(O)} = 1$ и $n_{3(O)} = n_{4(O)} = 0$. По расчету, в полностью упорядоченном субоксиде ванадия относительная концентрация атомов O равна $y_{st} = 3/7$, что соответствует стехиометрическому составу упорядоченной фазы $V_{14}O_6$.

Точечная группа симметрии $2/m (C_{2h})$ моноклинного субоксида $V_{14}O_6$ включает 4 элемента симметрии h_1, h_4, h_{25} и h_{28} , а в точечную группу $4/mmm (D_{4h})$ базисной тетрагональной неупорядоченной β -фазы V(O) входят 16 элементов $h_1-h_4, h_{13}-h_{16}, h_{25}-h_{28}$ и $h_{37}-h_{40}$ [4, 5, 12], поэтому поворотное снижение симметрии равно 4. Понижение трансляционной симметрии равно отношению объемов элементарных ячеек упорядоченной и неупорядоченной фаз и в данном случае равно 7. Общее понижение симметрии N есть произведение поворотного понижения симметрии на понижение трансляционной симметрии. С учетом этого в переходе “ β -фаза VO_y (пр. гр. $I4/mmm$) \rightarrow γ -фаза $V_{14}O_6$ (пр. гр. $C2/m$)” общее понижение симметрии $N = 28$.

Выполненное уточнение кристаллической структуры показало, что в изученном моноклинном субоксиде небольшое количество атомов кислорода размещается на позициях $4(i)$ с координатами $(6/703/7)$ и $(4/702/7)$, которые вакантны в идеальной сверхструктуре. В соответствии с этим изученный субоксид имеет состав $V_{14}O_{6.16} (VO_{0.44})$. Из уточнения кристаллической структуры следует также, что в реальном моноклинном субоксиде $V_{14}O_6$ атомы V, занимающие позиции $4(i)$, заметно смещены и имеют следующие координаты: $(9/14 + \delta, 0, 1/14 - 3\delta)$, $(11/14 + \delta, 0, 9/14 - 3\delta)$, $(13/14 + \delta, 0, 3/14 - 3\delta)$, где $\delta = 0.01$. Смещения атомов кислорода, занимающих позиции $4(i)$ с идеальными координатами $(2/701/7)$, примерно в пять раз меньше смещений атомов ванадия. Соотношение величины атомных смещений вдоль осей a_m и c_m моноклинной элементарной ячейки таково, что в базисной ОЦТ решетке атомы ванадия смещаются только вдоль оси $c_{bct} \equiv [001]_{bct}$. Найденное направление смещений атомов ванадия совпадает с направлением смещений, установленным в работе [8], и противоположно направлению смещений для позиций ванадия с координатами $(9/14, 0, 1/14)$ и $(13/14, 0, 3/14)$, которое предложено в работе [9]. Для уточнения величины и направления смещений нужно провести дополнительное нейтрографическое исследование структуры моноклинного субоксида $V_{14}O_6$. Заметим, что установленные в данной работе атомные смещения дополнительно искажают ОЦТ подрешетку атомов ванадия так, что подготавливают ее превращение в гранцентрированную кубическую (ГЦК) подрешетку. Это искажение металлической подрешетки вместе с увеличением степени заполнения октаэдрических междуузлий атомами кислорода приводит к превращению субоксида $V_{14}O_6$ в кубический монооксид ванадия V_xO_z со структурой $B1$.

1. H. A. Wriedt, Bull. Alloy Phase Diagrams **10**, 271 (1989).
2. H. A. Wriedt, In: *Phase Diagrams of Binary Vanadium Alloys*, Ed. J. F. Smith, Materials Park (OH, USA), ASM International, 1989, p. 175.
3. Л. Е. Шелимова, О–V (кислород-ванадий), В кн.: *Диаграммы состояния двойных металлических систем*, т. **3**, под ред. Н. П. Лякишева, М.: Машиностроение, 2001, с. 715–718.
4. A. I. Gusev, A. A. Rempel, and A. J. Magerl, *Disorder and Order in Strongly Nonstoichiometric Compounds: Transition Metal Carbides, Nitrides and Oxides*, Berlin, Springer, 2001.
5. А. И. Гусев, *Нестехиометрия, беспорядок, ближний и дальний порядок в твердом теле*, М.: Физматлит, 2007.
6. S. Westman, Acta Chem. Scand. **17**, 749 (1963).
7. M. Cambini, G. Pellergini, and S. Amelinckx, Mater. Res. Bull. **6**, 791 (1971).
8. K. Hiraga and M. Hirabayashi, J. Solid State Chem. **14**, 219 (1975).
9. Л. Н. Галкин, В. В. Вавилова, Л. Е. Фыкин, Изв. АН СССР, Неорг. материалы **13**, 1839 (1977).
10. М. П. Арбузов, Н. Т. Бугайчук, Б. В. Хаенко, Докл. АН УССР, сер. А №4, 307 (1979).
11. A. C. Larson and R. B. von Dreele, *General Structure Analysis System (GSAS)*, Los Alamos National Laboratory Report LAUR 86-748, Los Alamos, 2004.
12. О. В. Ковалев, *Неприводимые и индуцированные представления и копредставления федоровских групп*, М.: Наука, 1986.
13. A. I. Gusev and A. A. Rempel, Phys. Stat. Sol.(a) **135**, 15 (1993).
14. А. Г. Хачатурян, *Теория фазовых превращений и структура твердых растворов*, М.: Наука, 1974.