

# Тетрагональная сверхструктура $V_{52}O_{64}$ кубического монооксида ванадия с вакансиями в металлической подрешетке

А. И. Гусев<sup>1)</sup>, Д. А. Давыдов

Институт химии твердого тела Уральского отд. РАН, 620219 Екатеринбург, Россия

Поступила в редакцию 19 мая 2008 г.

После переработки 9 июня 2008 г.

Методом рентгеновской дифракции изучено атомно-вакансионное упорядочение кубического монооксида ванадия  $VO_{1.29}$ , имеющего базисную кубическую структуру  $B1$  и содержащего структурные вакансии в металлической подрешетке. Показано, что образование тетрагональной (пр. гр.  $I4_1/amd$ ) упорядоченной фазы  $V_{52}O_{64}$  кубического монооксида ванадия  $VO_y$  происходит как фазовый переход первого рода по каналу перехода беспорядок-порядок, включающему 22 неэквивалентных сверхструктурных вектора четырех звезд  $\{k_{10}\}$ ,  $\{k_4\}$ ,  $\{k_3\}$  и  $\{k_2\}$ . Рассчитана функция распределения атомов ванадия в тетрагональной сверхструктуре  $V_{52}O_{64}$ .

PACS: 61.50.Ks, 61.66.Fn, 61.72.Dd, 64.70.-k, 81.30.-t

В сильно нестехиометрических соединениях типа кубических карбидов, нитридов и оксидов  $MX_y$  ( $X = C, N, O$ ) структурные вакансии являются аналогами неметаллических атомов внедрения и образуют с ними раствор замещения. В большинстве нестехиометрических соединений структурные вакансии имеются только в неметаллической подрешетке. Однако известны два нестехиометрических соединения, которые содержат до 10–15 ат. % структурных вакансий в двух подрешетках сразу. Это кубические монооксиды титана и ванадия [1, 2]. Кубический монооксид ванадия  $VO_y$  при температуре 1600 К имеет широкую область гомогенности  $VO_{0.90}-V_{1.30}$ . Высокая концентрация структурных вакансий обуславливает возможность атомно-вакансионного упорядочения этих соединений.

Упорядочение кубического монооксида титана  $TiO_y$  ( $Ti_x \blacksquare_{1-x} O_z \square_{1-z}$ , где  $y = z/x$ ,  $\blacksquare$  и  $\square$  – вакансии в подрешетке металла и подрешетке кислорода, соответственно) изучено очень детально [3–11]. В монооксиде  $TiO_y$  в зависимости от состава и условий термообработки образуются упорядоченные фазы с кубической, тетрагональной, ромбической и моноклинной решетками [2]. Разнообразие сверхструктур монооксида  $TiO_y$  обусловлено наличием структурных вакансий в подрешетках титана и кислорода одновременно. В кубическом монооксиде ванадия  $VO_y$  ( $V_x \blacksquare_{1-x} O_z \square_{1-z}$ ), несмотря на кажущееся подобие монооксиду  $TiO_y$ , обнаружена лишь одна упорядоченная фаза с тетрагональной симметрией [12–15]. Она образуется в области  $VO_{1.2}-VO_{1.3}$ , то

есть в монооксиде, содержащем вакансии только в подрешетке ванадия. Структура этой фазы заметно отличается от структуры известных упорядоченных фаз монооксида  $TiO_y$  и других нестехиометрических соединений и окончательно не определена.

Впервые упорядоченную фазу обнаружили после отжига монооксида ванадия  $VO_{1.27}$  при температуре 1073 К в течение 14 дней [12]. Первоначально предполагали, что эта фаза имеет состав  $V_{192}O_{256}$  ( $V_3O_4$ ), но оказалось, что содержание ванадия в ней больше и состав фазы  $V_{204}O_{256}$ . Авторы [13] получили упорядоченную фазу длительным (около 900 ч) отжигом монооксида ванадия  $VO_{1.2-1.3}$  при температуре от 1063 до 873 К. Согласно [13], упорядоченная фаза является тетрагональной, имеет состав  $V_{52}O_{64}$ , и ее элементарная ячейка с периодами  $a \approx (2\sqrt{2})a_{B1} = 1.172$  и  $c = 2a_{B1} = 0.8245$  нм по объему в 4 раза меньше, чем предполагали в работе [12]. Особенностью структуры фазы  $V_{52}O_{64}$  является то, что 4 атома ванадия из 52 занимают несвойственные им позиции в тетраэдрических междуузлиях базисной кубической решетки со структурой  $B1$ . Действительно, в сильно нестехиометрических кубических (пр. гр.  $Fm\bar{3}m$ ) соединениях  $MX_y$  со структурой  $B1$  атомы металла  $M$  занимают позиции  $4(a)$  с координатами  $(000)$ , а неметаллические атомы  $X$  занимают позиции  $4(b)$  с координатами  $(1/2\ 1/2\ 1/2)$  (рис.1) [1, 2]. Неметаллические атомы  $X$  размещаются в октаэдрических междуузлиях металлической гцк подрешетки. Тетраэдрические междуузлия, то есть кристаллографические позиции  $8(c)$  с координатами  $(1/4\ 1/4\ 1/4)$ , в неупорядоченных нестехиометрических соединениях со структурой  $B1$  никогда не бывают заняты ато-

<sup>1)</sup>e-mail: gusev@ihim.uran.ru

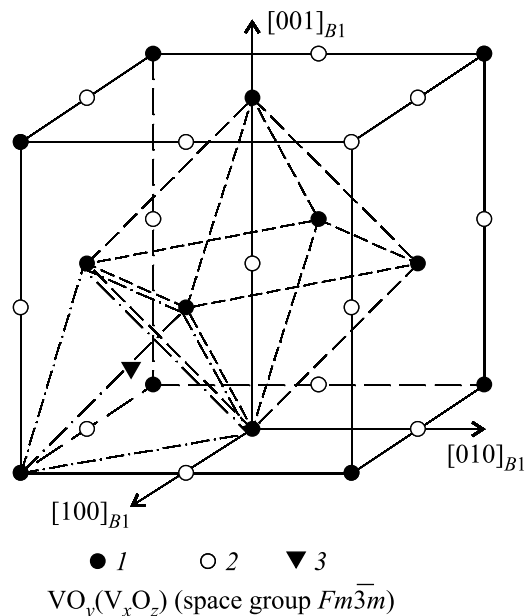


Рис.1. Элементарная ячейка неупорядоченного кубического (пр. гр.  $Fm\bar{3}m$ ) монооксида ванадия  $VO_y \equiv V_xO_z$  ( $x \leq 1.0$ ,  $z \leq 1.0$ ,  $y = z/x$ ) со структурой  $B1$ : 1 – узлы  $4(a)$  металлической подрешетки, статистически с вероятностью  $x$  заняты атомами ванадия  $V$ ; 2 – узлы  $4(b)$  неметаллической подрешетки, статистически с вероятностью  $z$  заняты атомами кислорода  $O$ ; 3 – позиция  $8(c)$  – центр тетраэдрического междуузлия. Октаэдрические междуузлия (штриховые линии), образованные шестью узлами металлической подрешетки, заняты атомами кислорода. Тетраэдрические междуузлия (штрих-пунктир), образованные четырьмя узлами металлической подрешетки, в неупорядоченном монооксиде ванадия со структурой  $B1$  не заняты атомами какого-либо сорта

мами какого-либо сорта. Более того, во всех известных сверхструктурах нестехиометрических соединений атомы и вакансии перераспределяются только по позициям  $4(b)$  (или  $4(a)$ ) базисной неупорядоченной решетки. При упорядочении нестехиометрических соединений никто не наблюдал перемещения металлических атомов на позиции  $8(c)$  базисной неупорядоченной решетки с последующим расщеплением этих позиций на менее симметричные позиции.

Авторы [14] изучали структуру отожженных монооксидов  $VO_{1.19}$  и  $VO_{1.25}$  методом электронной дифракции и модифицировали структурную модель [13], увеличив элементарную ячейку упорядоченной фазы в пять раз – до  $V_{244}O_{320}$ . По мнению [14], упорядоченная фаза кубического монооксида ванадия имеет тетрагональную симметрию и принадлежит пространственной группе  $I4_1/a$ . Упорядочение дефектов в монооксиде ванадия  $VO_{1.23}$  изучали также методом диффузного рассеяния электро-

нов [15]. Наблюдаемые эффекты рассеяния удалось объяснить наличием в кристаллической решетке дефектных тетраэдрических кластеров, образованных четырьмя металлическими вакансиями с атомом металла в центре. Такого типа кластеры характерны только для упорядоченной тетрагональной фазы  $V_{52}O_{64}$ .

В работе [16] методом рентгеновской дифракции изучали монокристаллический образец  $VO_{1.30}$ . Образец, отожженный при температуре 1723 К в течение 24 ч в атмосфере аргона, содержал только неупорядоченный кубический монооксид с периодом решетки  $a_{B1} = 0.41393$  нм. Затем образец отожгли при температуре 973 К в течение 30 ч. Отожженный образец содержал только упорядоченную тетрагональную (пр. гр.  $I4_1/amd$ ) фазу  $\sim V_{52}O_{64}$  с распределением атомов, предложенным авторами [13].

В работе [17] образцы монооксида ванадия  $VO_{1.00}$ – $VO_{1.38}$  получали дуговой плавкой с последующим низкотемпературным отжигом. Из отожженных образцов извлекали монокристаллы размером 0.2–0.4 мм, которые использовались для рентгеновского определения симметрии упорядоченной фазы. Однотипность рентгенограмм всех отожженных образцов указывает, что в этой области составов монооксида ванадия образуется единственная упорядоченная фаза. По мнению авторов [17], структура наблюдаемой упорядоченной фазы более сложная, чем описанная в работах [12, 13, 15, 16].

Таким образом, имеющиеся в литературе сведения по упорядочению кубического монооксида ванадия  $VO_y$  с  $y \geq 1.10$  неполны и противоречивы, а предполагаемое распределение атомов ванадия в кристаллической решетке сверхструктуры ранее не встречалось ни в одном из нестехиометрических соединений. В связи с этим в данной работе на основе экспериментальных данных выполнен симметричный анализ упорядоченной фазы монооксида ванадия, определен канал структурного фазового перехода беспорядок-порядок и найдено распределение атомов  $O$  и  $V$  в решетке тетрагональной сверхструктуры  $V_{52}O_{64}$ .

Образец  $VO_{1.29}$  ( $V_{0.775}O$ ), по составу лежащий вблизи верхней границы области гомогенности кубического монооксида ванадия  $VO_y$ , получен твердофазным спеканием смеси порошков гидрида  $VH_{1.5}$  и оксида  $V_2O_3$  в печи СШВ-1.2.5/25И1 в вакууме 0.0013 Па ( $10^{-5}$  мм Hg) при температуре 1770 К в течение 10 ч с промежуточным перетиранием продуктов спекания через 5 ч. Затем синтезированный образец дополнительно отожгли в печи в течение 2 ч при температуре 1070 К с последующим быстрым

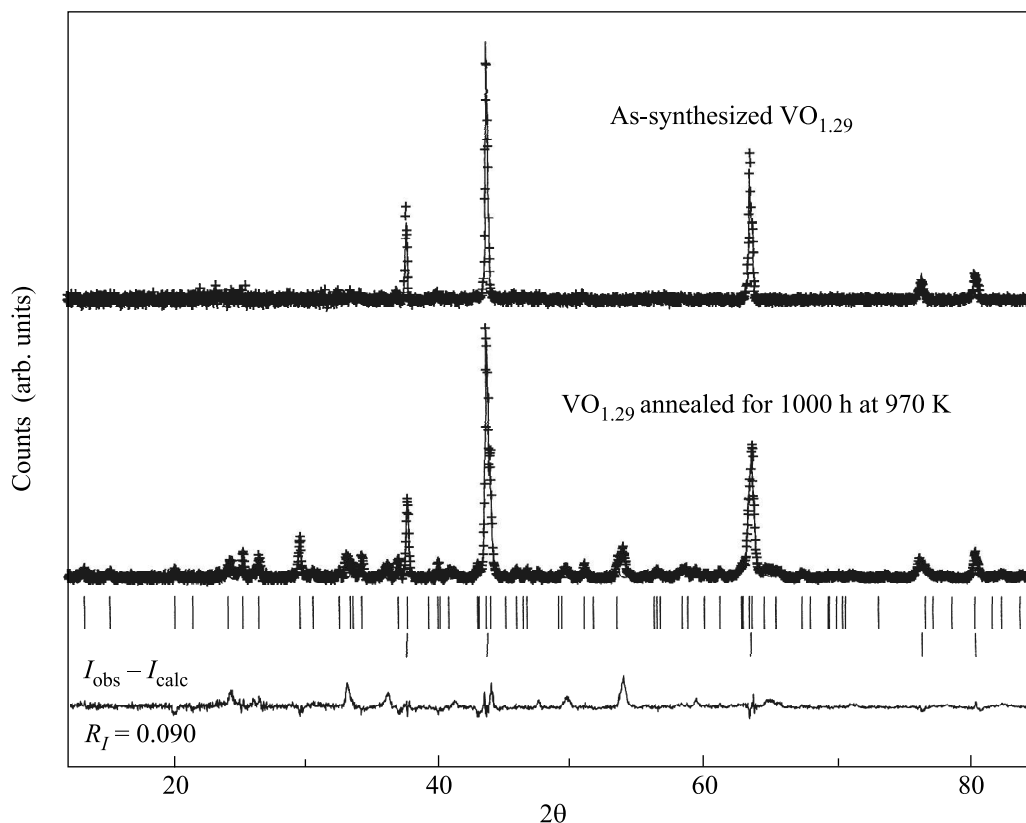


Рис.2. Экспериментальная (крестики) и расчетная (сплошная линия) рентгенограммы образца  $VO_{1.29}$  непосредственно после синтеза и того же образца, отожженного в течение 1000 ч при 970 К. Синтезированный образец содержит только неупорядоченный монооксид ванадия со структурой  $B1$ . Образец, длительно отожженный при 970 К, содержит упорядоченную тетрагональную (пр. гр.  $I4_1/amd$ ) фазу типа  $V_{52}O_{64}$ ; реальный состав упорядоченной фазы  $V_{49.6}O_{64}$ . Длинные и короткие штрихи соответствуют дифракционным отражениям упорядоченной тетрагональной фазы  $V_{49.6}O_{64}$  и неупорядоченного кубического монооксида ванадия  $VO_{1.29}$ , соответственно. В нижней части рисунка показана разность ( $I_{obs} - I_{calc}$ ) между экспериментальной и расчетной рентгенограммами упорядоченного образца. Излучение  $CuK\alpha_{1,2}$

охлаждением (закалкой) до температуры 300 К. Для достижения равновесного упорядоченного состояния образец  $VO_{1.29}$  подвергли длительному отжигу в течение 1000 ч при температуре 970 К с последующей закалкой до 300 К; отжиг образца проводили в кварцевых ампулах, вакуумированных до остаточного давления  $10^{-5}$  Па. Относительное содержание кислорода определяли методом термогравиметрии по величине привеса после полного окисления образца до высшего оксида  $V_2O_5$ . Окисление проводили в течение 100 ч на воздухе при температуре  $\sim 820$  К. Точность определения содержания кислорода в образце  $VO_y$  составляет  $\pm 0.2$  мас.%, что соответствует ошибке  $\pm 0.01$  в определении индекса  $y$  при кислороде, то есть  $VO_{y \pm 0.01}$ .

Фазовый состав 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  $2\theta$  от  $10^\circ$  до  $140^\circ$  с шагом  $\Delta 2\theta = 0.03^\circ$  и временем сканирования 10 с в точке. Окончательное уточнение структуры выполняли с помощью программного пакета GSAS [18]. Фон описывали полиномом Чебышева 5-го порядка, для описания профиля дифракционных отражений использовали функцию псевдо-Фойгта.

Рентгеновская дифракция показала, что образец  $VO_{1.29}$  непосредственно после синтеза содержал только кубический (пр. гр.  $Fm\bar{3}m$ ) монооксид ванадия. Двухчасовой отжиг образца  $VO_{1.29}$  при температуре 1070 К привел к появлению на рентгенограмме нескольких слабых сверхструктурных отражений наряду с отражениями неупорядоченного кубического монооксида  $VO_{1.29}$ . На рентгенограмме того же образца  $VO_{1.29}$ , отожженного в течение 1000 ч при 970 К, присутствуют отражения только упорядоченной тетрагональной фазы (рис.2).

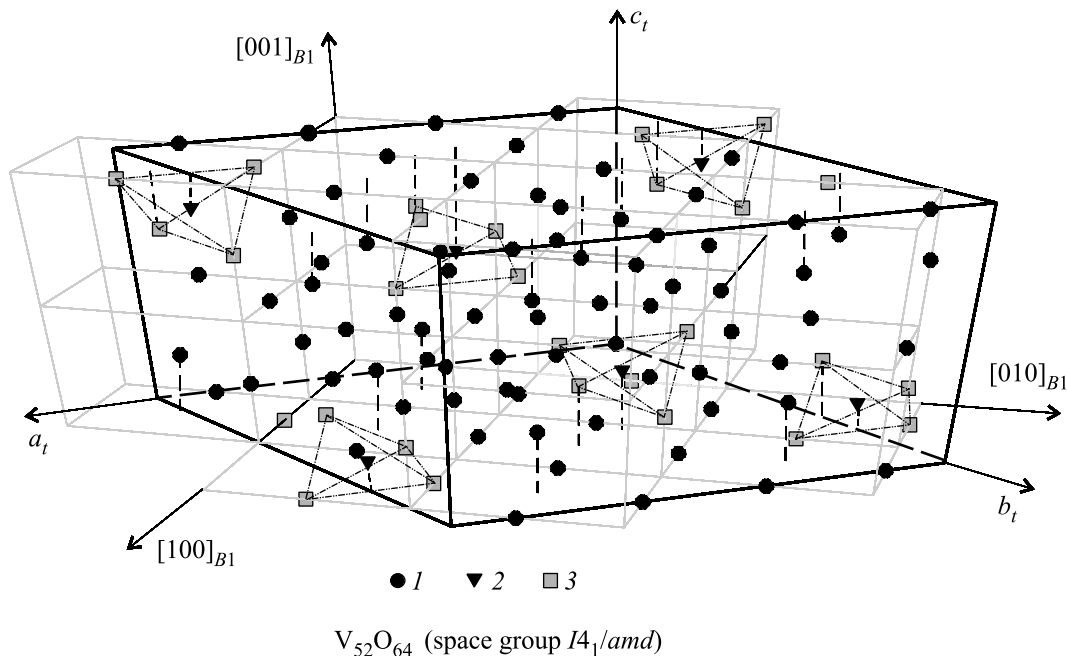


Рис.3. Положение элементарной ячейки идеальной тетрагональной (пр. гр. №141 –  $I4_1/amd$  ( $D_{4h}^{19}$ )) упорядоченной фазы  $V_{52}O_{64}$  в базисной кубической решетке со структурой  $B1$ : ● – атомы ванадия V в октаэдрических позициях; ▼ – атомы ванадия V, занимающие тетраэдрические междоузлия базисной неупорядоченной решетки; ■ – вакантные узлы металлической подрешетки. Атомы кислорода не показаны

Минимизация рентгенограммы образца  $VO_{1.29}$  ( $V_{0.775}O$ ), отожженного в течение 1000 ч при 970 K (рис.2), показала, что после длительного отжига при 970 K он содержит только тетрагональную упорядоченную (пр. гр.  $I4_1/amd$  ( $D_{4h}^{19}$ )) фазу; идеальный состав упорядоченной фазы  $V_{52}O_{64}$ . Уточнение рентгенограммы с помощью программы GSAS [18] дало следующие результаты: реальная упорядоченная фаза имеет состав  $V_{51.6}O_{64}$ , параметры элементарной ячейки этой тетрагональной (пр. гр.  $I4_1/amd$ ) фазы равны  $a_t = b_t = 1.1746(1)$  и  $c_t = 0.8252(8)$  нм и хорошо согласуются с данными [13, 16]. С учетом периода кристаллической решетки  $a_{B1} = 0.41388(4)$  нм базисного неупорядоченного кубического монооксида  $VO_{1.29}$  и геометрии идеальной тетрагональной фазы  $V_{52}O_{64}$  трансляционные векторы элементарной ячейки фазы  $V_{52}O_{64}$  равны  $\mathbf{a}_t = [2 - 20]_{B1}$ ,  $\mathbf{b}_t = [2 2 0]_{B1}$  и  $\mathbf{c}_t = [0 0 2]_{B1}$ . В идеальной тетрагональной структуре  $V_{52}O_{64}$  атомы V занимают позицию  $16(h)$  с координатами  $(01/8 1/4)$ , две позиции  $16(f)$  с координатами  $(1/8 0 0)$  и  $(5/8 0 0)$ , позицию  $4(a)$  с координатами  $(0 3/4 1/8)$ , атомы O находятся в двух позициях  $16(h)$  с координатами  $(01/8 1/2)$  и  $(0 7/8 0)$  и в позиции  $32(i)$  с координатами  $(1/8 0 1/4)$ . В металлической подрешетке позиция  $16(h)$  с координатами  $(01/8 1/4)$  вакантна. Положение элементарной ячейки идеальной тетрагональной (пр. гр.  $I4_1/amd$ )

сверхструктуры  $V_{52}O_{64}$  в базисной кубической решетке показано на рис.3.

Как было отмечено, в монооксиде ванадия  $VO_y$  ( $1.2 \leq y \leq 1.35$ ) со структурой  $B1$  при образовании сверхструктуры  $V_{52}O_{64}$  перераспределение атомов ванадия и вакансий происходит по узлам, занимающим кристаллографические позиции  $(a)$  и  $(c)$ . Это значит, что в обсуждаемом случае имеются две решетки Изинга, где может происходить атомовакансионное упорядочение: кубическая подрешетка, образованная узлами  $(c)$ , и гранцентрированная кубическая (гцк) подрешетка атомов ванадия, образованная узлами  $(a)$ . Гцк подрешетка наряду с атомами ванадия содержит большое число структурных вакансий, тогда как все узлы неметаллической подрешетки, образованной узлами  $(b)$ , заняты атомами кислорода.

С учетом векторов трансляции  $\mathbf{a}_t = [2 - 20]_{B1}$ ,  $\mathbf{b}_t = [2 2 0]_{B1}$  и  $\mathbf{c}_t = [0 0 2]_{B1}$  элементарной ячейки идеальной тетрагональной (пр. гр.  $I4_1/amd$ ) упорядоченной фазы  $V_{52}O_{64}$  (рис.3) векторы обратной решетки этой фазы равны  $\mathbf{a}_1^* = (1/4 - 1/4 0)$ ,  $\mathbf{a}_2^* = (1/4 1/4 0)$  и  $\mathbf{a}_3^* = (0 0 1/2)$ . Комбинирование и трансляция векторов обратной решетки показали, что в первой зоне Бриллюэна базисной неупорядоченной металлической гцк подрешетки монооксида ванадия  $VO_y$  находятся 22 неэквивалентных сверх-

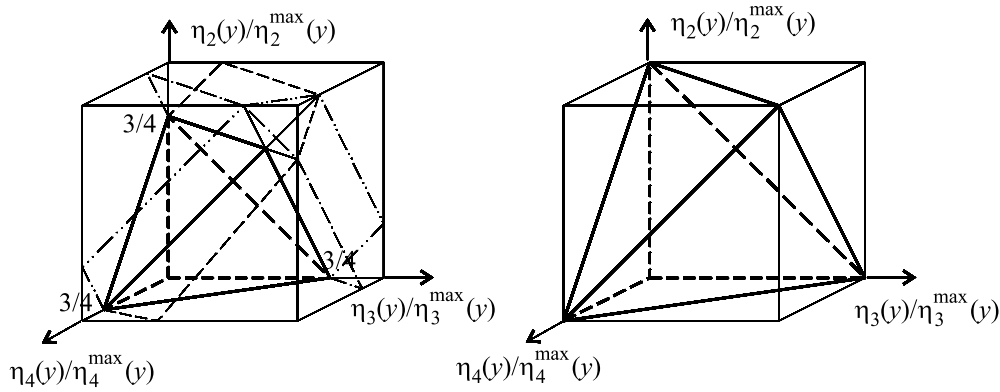


Рис.4. Трехмерные сечения четырехмерной области допустимых значений параметров дальнего порядка для тетрагональной (пр. гр.  $I4_1/amd$ ) упорядоченной фазы  $V_{52}O_{64}$ : (а)  $\eta_{10} = 0$ ; (б)  $\eta_{10} = \eta_{10}^{\max}(y)$

структурных вектора, принадлежащие нелифшицевским звездам  $\{\mathbf{k}_4\}$ ,  $\{\mathbf{k}_3\}$  и  $\{\mathbf{k}_2\}$  и лифшицевской звезде  $\{\mathbf{k}_{10}\}$ . Среди этих векторов четыре луча  $\mathbf{k}_4^{(1)} = 2\mathbf{a}_2^* = (1/2 \ 1/2 \ 0) = \mu_4(\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2 + 2\mathbf{b}_3)$ ,  $\mathbf{k}_4^{(2)} = -\mathbf{k}_4^{(1)}$ ,  $\mathbf{k}_4^{(3)} = 2\mathbf{a}_1^* = (1/2 \ -1/2 \ 0) = \mu_4(\mathbf{b}_2 - \mathbf{b}_1)$  и  $\mathbf{k}_4^{(4)} = -\mathbf{k}_4^{(3)}$  12-лучевой звезды  $\{\mathbf{k}_4\}$  с параметром  $\mu_4 = 1/4$ , восемь лучей  $\mathbf{k}_3^{(1)} = 2\mathbf{a}_2^* - \mathbf{a}_1^* + \mathbf{a}_3^* = (1/4 \ 3/4 \ 1/2) = (\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2 + \mathbf{b}_3)/2 + \mu_3(\mathbf{b}_1 - \mathbf{b}_2)$ ,  $\mathbf{k}_3^{(2)} = -\mathbf{k}_3^{(1)}$ ,  $\mathbf{k}_3^{(3)} = 2\mathbf{a}_1^* - \mathbf{a}_2^* - \mathbf{a}_3^* = (1/4 \ -3/4 \ -1/2) = -\mathbf{b}_1/2 - \mu_3(\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2 + 2\mathbf{b}_3)$ ,  $\mathbf{k}_3^{(4)} = -\mathbf{k}_3^{(3)}$ ,  $\mathbf{k}_3^{(5)} = \mathbf{a}_2^* - 2\mathbf{a}_1^* - \mathbf{a}_3^* = (-1/4 \ 3/4 \ -1/2) = -\mathbf{b}_2/2 + \mu_3(\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2 + 2\mathbf{b}_3)$ ,  $\mathbf{k}_3^{(6)} = -\mathbf{k}_3^{(5)}$ ,  $\mathbf{k}_3^{(7)} = \mathbf{a}_1^* - 2\mathbf{a}_2^* + \mathbf{a}_3^* = (-1/4 \ -3/4 \ 1/2) = -\mathbf{b}_3/2 + \mu_3(\mathbf{b}_2 - 2\mathbf{b}_1)$  и  $\mathbf{k}_3^{(8)} = -\mathbf{k}_3^{(7)}$  24-лучевой звезды  $\{\mathbf{k}_3\}$  с текущим параметром  $\mu_3 = 1/8$ . Кроме того, в первую зону Бриллюэна входят восемь лучей 24-лучевой звезды  $\{\mathbf{k}_2\}$  с параметрами  $\mu_2 = 1/4$  и  $\mu_1 = 3/8$ :  $\mathbf{k}_2^{(1)} = \mathbf{a}_2^* + \mathbf{a}_3^* = (1/4 \ 1/4 \ 1/2) = \mu_1(\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2) + \mu_2\mathbf{b}_3$ ,  $\mathbf{k}_2^{(2)} = -\mathbf{k}_2^{(1)}$ ,  $\mathbf{k}_2^{(3)} = \mathbf{a}_1^* - \mathbf{a}_3^* = (1/4 \ -1/4 \ -1/2) = -\mu_1(\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2) + \mu_2\mathbf{b}_2$ ,  $\mathbf{k}_2^{(4)} = -\mathbf{k}_2^{(3)}$ ,  $\mathbf{k}_2^{(5)} = -\mathbf{a}_1^* - \mathbf{a}_3^* = (-1/4 \ 1/4 \ -1/2) = \mu_1(\mathbf{b}_2 + \mathbf{b}_3) + \mu_2\mathbf{b}_1$ ,  $\mathbf{k}_2^{(6)} = -\mathbf{k}_2^{(5)}$ ,  $\mathbf{k}_2^{(7)} = -\mathbf{a}_2^* + \mathbf{a}_3^* = (-1/4 \ -1/4 \ 1/2) = \mu_1(\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2) - \mu_2(\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2 + \mathbf{b}_3)$  и  $\mathbf{k}_2^{(8)} = -\mathbf{k}_2^{(7)}$ . Наконец, в зоне Бриллюэна находятся два луча  $\mathbf{k}_{10}^{(2)} = 2(\mathbf{a}_2^* - \mathbf{a}_1^*) = (0 \ 1 \ 0) = (\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_3)/2$  и  $\mathbf{k}_{10}^{(3)} = 2(\mathbf{a}_1^* + \mathbf{a}_2^*) = (1 \ 0 \ 0) = (\mathbf{b}_2 + \mathbf{b}_3)/2$  лифшицевской 3-лучевой звезды  $\{\mathbf{k}_{10}\}$ . Здесь и далее нумерация и описание звезд  $\{\mathbf{k}_s\}$  волновых векторов и их лучей  $\mathbf{k}_s^{(j)}$  даны в соответствии с [1, 2, 19, 20]. Перечисленные 22 сверхструктурных вектора образуют канал перехода беспорядок-порядок  $VO_y (V_x O_z) \rightarrow V_{52}O_{64}$ .

При переходе беспорядок-порядок однородное распределение атомов по узлам кристаллической решетки неупорядоченного соединения испытывает пространственно-периодическую модуляцию, в результате чего образуется упорядоченная фаза. Эту

модуляцию, то есть отклонение вероятности  $n(\mathbf{r})$  от ее значения в случае неупорядоченного (статистического) распределения, можно представить как суперпозицию нескольких плоских концентрационных волн. Волновыми векторами концентрационных волн являются сверхструктурные векторы, образующие канал фазового перехода беспорядок-порядок [1, 2]. В методе статических концентрационных волн [21] функция распределения для каждой решетки Изинга выражается через долю узлов,  $x$ , занятых атомами данного сорта в упорядочивающейся решетке Изинга, и модуляцию  $\Delta n(\mathbf{r})$  (суперпозицию статических концентрационных волн) в виде

$$n(\mathbf{r}) = x + \sum_s \sum_{j \in s} \Delta(\mathbf{k}_s^{(j)}, \mathbf{r}), \quad (1)$$

где

$$\Delta(\mathbf{k}_s^{(j)}, \mathbf{r}) = \frac{1}{2} \eta_s \gamma_s [\exp(i\varphi_s^{(j)}) \exp(i\mathbf{k}_s^{(j)} \mathbf{r}) + \exp(-i\varphi_s^{(j)}) \exp(-i\mathbf{k}_s^{(j)} \mathbf{r})] \quad (2)$$

есть стоячая плоская статическая концентрационная волна, порождаемая сверхструктурным вектором  $\mathbf{k}_s^{(j)}$  звезды  $\{\mathbf{k}_s\}$ ;  $\mathbf{r} = (x_I, y_I, z_I)$  – узел упорядочивающейся базисной подрешетки. В выражении (2) величины  $\eta_s \gamma_s$  и  $\varphi_s^{(j)}$  есть амплитуда и фазовый сдвиг концентрационной волны, соответственно. Каждой звезде волнового вектора  $\{\mathbf{k}_s\}$  соответствует параметр дальнего порядка  $\eta_s$ . На узлах  $\mathbf{r}$ , расположенных в кристаллографически эквивалентных позициях, функция распределения  $n(\mathbf{r})$  принимает одно и то же значение. Общее число значений, принимаемых функцией распределения, на единицу больше числа параметров дальнего порядка. Как показано в [1, 2], суммирование в формуле (1) следует вести по всем

сверхструктурным векторам, входящим в канал фазового перехода беспорядок-порядок.

Симметричный анализ показал, что тетрагональная (пр. гр.  $I4_1/amd$ ) упорядоченная фаза  $V_{52}O_{64}$  образуется по каналу перехода беспорядок-порядок, включающему 22 луча четырех звезд  $\{\mathbf{k}_{10}\}$ ,  $\{\mathbf{k}_4\}$ ,  $\{\mathbf{k}_3\}$  и  $\{\mathbf{k}_2\}$ , при этом перераспределения атомов ванадия происходит по двум решеткам Изинга. В соответствии с этим и выполненным расчетом распределение атомов V во второй решетке Изинга, образованной октаэдрическими узлами ( $a$ ) базисной кубической структуры  $B1$ , описывается функцией распределения  $n_V(\mathbf{r})$ , которая на узлах металлической подрешетки упорядоченной фазы  $V_{52}O_{64}$  ( $VO_y \equiv V_xO_z$ ) с любой степенью порядка имеет вид

$$\begin{aligned} n_V(x_I, y_I, z_I) = & \\ = x - \eta_{10}/16 + (\eta_4/4)\{\sin[\pi(x_I + y_I)] - \cos[\pi(x_I - y_I)]\} - & \\ - (\eta_3/8)\{(\sqrt{2})\sin[\pi(x_I + 3y_I + 2z_I)/2] + & \\ + \cos[\pi(x_I - 3y_I - 2z_I)/2] - \sin[\pi(x_I - 3y_I - 2z_I)/2] - & \\ - \cos[\pi(-x_I + 3y_I - 2z_I)/2] - \sin[\pi(-x_I + 3y_I - 2z_I)/2] - & \\ - (\sqrt{2})\sin[\pi(-x_I - 3y_I + 2z_I)/2]\} - & \\ - (\eta_2/8)\{\cos[\pi(x_I + y_I + 2z_I)/2] + \sin[\pi(x_I + y_I + 2z_I)/2] - & \\ - (\sqrt{2})\cos[\pi(x_I - y_I - 2z_I)/2] - & \\ - (\sqrt{2})\cos[\pi(-x_I + y_I - 2z_I)/2] - \cos[\pi(-x_I - y_I + 2z_I)/2] + & \\ + \sin[\pi(-x_I - y_I + 2z_I)/2]\} & \quad (3) \end{aligned}$$

и зависит от четырех параметров дальнего порядка,  $\eta_{10}$ ,  $\eta_4$ ,  $\eta_3$  и  $\eta_2$ .

Найденная функция распределения (3) атомов V на всех узлах упорядоченной металлической подрешетки принимает пять значений. На вакансионных позициях  $16(h)$  с координатами  $(0\ 5/8\ 1/4)$  значение функции распределения (3) равно  $n_{1(V)} = y - \eta_{10}/16 - \eta_4/4 - \eta_3/4 - \eta_2/4$ . Остальные кристаллографические позиции металлической подрешетки упорядоченной фазы  $V_{52}O_{64}$  заняты атомами ванадия, и функция (3) принимает на них следующие значения:  $n_{2(V)} = y - \eta_{10}/16 - \eta_4/4 + \eta_3/4 + \eta_2/4$  на позициях  $16(h)$  с координатами  $(0\ 1/8\ 1/4)$ ;  $n_{3(V)} = y - \eta_{10}/16 + \eta_4/4 + \eta_3/4 - \eta_2/4$  и  $n_{4(V)} = y - \eta_{10}/16 + \eta_4/4 - \eta_3/4 + \eta_2/4$  на двух позициях  $16(f)$  с координатами  $(1/8\ 0\ 0)$  и  $(5/8\ 2/3\ 1/2)$ , соответственно. На тетраэдрических позициях  $4(a)$  с координатами  $(0\ 3/4\ 1/8)$  значение функции распределения равно  $n_{5(V)} = \eta_{10}$ .

Искажение симметрии по нескольким неприводимым представлениям означает, что обсуждаемый фазовый переход " $VO_y$  (пр. гр.  $Fm\bar{3}m$ )  $\rightarrow V_{52}O_{64}$

(пр. гр.  $I4_1/amd$ )" не удовлетворяет теоретико-групповому критерию Ландау для фазовых переходов второго рода и реализуется по механизму перехода первого рода. Экспериментально первый род фазового перехода подтверждается существованием двухфазных образцов, содержащих упорядоченную и неупорядоченную фазы.

Точечная группа симметрии  $4/m\bar{3}m$  ( $D_{4h}$ ) тетрагональной сверхструктуры  $V_{52}O_{64}$  включает 16 элементов симметрии  $h_1 - h_4$ ,  $h_{13} - h_{16}$ ,  $h_{25} - h_{28}$ ,  $h_{37} - h_{40}$ , а в точечную группу  $m\bar{3}m$  ( $O_h$ ) базисной кубической неупорядоченной  $VO_y$  входят 48 элементов  $h_1 - h_{48}$  [1, 2, 19, 20], поэтому поворотное снижение симметрии равно 3. Понижение трансляционной симметрии равно отношению объемов элементарных ячеек упорядоченной и неупорядоченной фаз и в данном случае равно 16. Общее понижение симметрии  $N$  есть произведение поворотного понижения симметрии на понижение трансляционной симметрии. С учетом этого в переходе "неупорядоченный кубический монооксид  $VO_y$  (пр. гр.  $Fm\bar{3}m$ )  $\rightarrow$  упорядоченная тетрагональная фаза  $V_{52}O_{64}$  (пр. гр.  $I4_1/amd$ )" общее понижение симметрии  $N = 48$ .

Анализ рассчитанной функции распределения, выполненный в приближении равенства параметров дальнего порядка  $\eta_{10} = \eta_4 = \eta_3 = \eta_2 = \eta$ , позволил найти зависимость максимального значения параметра дальнего порядка  $\eta$  от состава монооксида ванадия  $VO_y$  при образовании в нем тетрагональной сверхструктуры  $V_{52}O_{64}$  ( $VO_{16/13}$ ). Идеальная тетрагональная сверхструктура стехиометрического состава  $V_{52}O_{64}$  ( $V_{52}\blacksquare_{12}O_{64}$ ) содержит вакансии  $\blacksquare$  только в металлической подрешетке и образуется в монооксиде  $VO_y \equiv V_xO_{1.0}$  ( $x = 1/y$ ). Состав этой сверхструктуры можно представить в виде  $V_{8t-12}O_{8t}$  ( $V_{8t-12}\blacksquare_{12}O_{8t}$ ), где  $t = 8$ . Относительное содержание ванадия,  $x$ , в тетрагональной сверхструктуре стехиометрического состава  $V_{52}O_{64}$  ( $V_{52}\blacksquare_{12}O_{64}$ ), равно  $x_{st} = 13/16$ .

Для идеальной тетрагональной упорядоченной фазы  $V_{52}O_{64}$  и соответствующей ей функции распределения (3) зависимость максимальной величины параметра дальнего порядка от состава нестехиометрического монооксида ванадия  $VO_y \equiv V_xO$  ( $x = 1/y$ ) имеет вид

$$\eta^{\max}(y) \equiv \eta^{\max}(x) = \begin{cases} 2t(1-x)/3 \equiv 2t(y-1)/3y, & \text{если} \\ x \geq (2t-3)/2t = 13/16 \text{ или } y \leq 16/13 \\ 2tx/(2t-3) \equiv 2t/[(2t-3)y], & \text{если} \\ x < (2t-3)/2t = 13/16 \text{ или } y > 16/13 \end{cases} \quad (4)$$

Зависимость максимального значения любого параметра дальнего порядка от состава монооксида ванадия  $VO_y \equiv V_xO$ , упорядочивающегося по типу  $V_{52}O_{64}$ , определяется уравнением (4), а минимальная величина параметров порядка равна нулю. Поэтому для любого параметра порядка, описывающего эту сверхструктуру, когда другие параметры дальнего порядка равны 0, выполняется условие

$$0 \leq \eta_s \leq m^*, \quad (5)$$

где  $m^* = 2t(1-x)/3 \equiv 2t(y-1)/3y$ , если  $x \geq 13/16$  ( $y \leq 16/13$ ) и  $m^* = 2tx/(2t-3) \equiv 2t/[(2t-3)y]$ , если  $x < 13/16$  ( $y > 16/13$ ).

Однако условие (5) не учитывает физических ограничений, накладываемых на значения функции распределения (3), зависящей от четырех параметров дальнего порядка  $\eta_{10}$ ,  $\eta_4$ ,  $\eta_3$  и  $\eta_2$ . Поэтому нужно дополнительно учитывать, что значения функции распределения всегда лежат между 0 и 1. С учетом значений функции распределения (3) и отмеченных ограничений можно показать, что область допустимых значений параметров дальнего порядка  $\eta_{10}(y)$ ,  $\eta_4(y)$ ,  $\eta_3(y)$  и  $\eta_2(y)$  для тетрагональной (пр. гр.  $I4_1/amd$ ) сверхструктуры  $V_{52}O_{64}$  определяется четырьмя неравенствами:

$$\begin{aligned} 0 &\leq \eta_{10} \leq m^*, \\ -5m^* &\leq -\eta_{10} - 4\eta_4 + 4\eta_3 + 4\eta_2 \leq 3m^*, \\ -5m^* &\leq -\eta_{10} + 4\eta_4 + 4\eta_3 - 4\eta_2 \leq 3m^*, \\ -5m^* &\leq -\eta_{10} + 4\eta_4 - 4\eta_3 + 4\eta_2 \leq 3m^*. \end{aligned} \quad (6)$$

На рис.4 показаны трехмерные сечения четырехмерного многогранника допустимых значений параметров  $\eta_s$ , построенного для некоторых постоянных значений параметра дальнего порядка  $\eta_{10}$ . При фиксированной величине  $\eta_{10}$  область допустимых значений параметров  $\eta_4$ ,  $\eta_3$  и  $\eta_2$  ограничена тремя координатными плоскостями и тремя плоскостями  $(-\eta_4/4 + \eta_3/4 + \eta_2/4) \leq (3m^* + \eta_{10})$ ,  $(\eta_4/4 + \eta_3/4 - \eta_2/4) \leq (3m^* + \eta_{10})$  и  $(\eta_4/4 - \eta_3/4 + \eta_2/4) \leq (3m^* + \eta_{10})$ . Пересечение этих плоскостей дает трехмерные сечения четырехмерного многогранника допустимых значений параметров  $\eta_s$  для тетрагональной (пр. гр.  $I4_1/amd$ ) сверхструктуры  $V_{52}O_{64}$ . Как видно, увеличение параметра  $\eta_{10}$  от 0 до максимальной величины  $\eta_{10}^{\max}(y)$  сопровождается расширением области допустимых значений параметров  $\eta_4$ ,  $\eta_3$  и  $\eta_2$ .

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (грант # 06-03-32047а).

1. A. I. Gusev, A. A. Rempel, and A. J. Magerl, *Disorder and Order in Strongly Nonstoichiometric Compounds: Transition Metal Carbides, Nitrides and Oxides*, Berlin – Heidelberg – New York – London, Springer, 2001.
2. А. И. Гусев, *Нестехиометрия, беспорядок, ближний и дальний порядок в твердом теле*, М.: Физматлит, 2007.
3. S. Andersson, B. Collen, U. Kuylenstierna, and A. Magneli, *Acta Chem. Scand.* **11**, 1641 (1957).
4. D. Watanabe, J. R. Castles, A. Jostsons, and A. S. Malin, *Nature* **210**, 934 (1966).
5. E. Hilti, *Naturwissenschaften* **55**, 130 (1968).
6. E. Hilti and F. Laves, *Naturwissenschaften* **55**, 131 (1968).
7. H. Terauchi, J. B. Cohen, and T. B. Reed, *Acta Crystallogr. A* **34**, 556 (1978).
8. А. А. Валеева, А. А. Ремпель, А. И. Гусев, *Письма в ЖЭТФ* **71**, 675 (2000).
9. А. А. Валеева, А. А. Ремпель, А. И. Гусев, *Неорганические материалы* **37**, 716 (2001).
10. А. И. Гусев, *Письма в ЖЭТФ* **74**, 96 (2001).
11. А. А. Валеева, Г. Танг, А. И. Гусев, А. А. Ремпель, *Письма в ЖЭТФ* **77**, 28 (2003).
12. S. Westman and C. Nordmark, *Acta Chem. Scand.* **14**, 465 (1960).
13. B. Andersson and J. Gjonnes, *Acta Chem. Scand.* **24**, 2250 (1970).
14. P. S. Bell and M. H. Lewis, *Phys. Stat. Sol.* **7**, 431 (1971).
15. B. Andersson, J. Gjonnes, and J. Tafto, *Acta Crystallogr. A* **30**, 216 (1974).
16. M. Morinaga and J. B. Cohen, *Acta Crystallogr. A* **35**, 745 (1979).
17. М. П. Арбузов, Н. Т. Бугайчук, Б. В. Хаенко, *Изв. АН СССР, Неорганические материалы* **17**, 448 (1981).
18. A. C. Larson and R. B. von Dreele, *General Structure Analysis System (GSAS)*, Los Alamos National Laboratory Report LAUR 86-748. Los Alamos Nat. Lab., Los Alamos (2004).
19. О. В. Ковалев, *Неприводимые представления пространственных групп*, Киев: Наукова думка, 1961.
20. О. В. Ковалев, *Неприводимые и индуцированные представления и копредставления федоровских групп*, М.: Наука, 1986.
21. А. Г. Хачатурян, *Теория фазовых превращений и структура твердых растворов*, М.: Наука, 1974.