

Кубическая структура типа DO_3 нестехиометрического монооксида ванадия

Д. А. Давыдов, А. И. Гусев¹⁾

Институт химии твердого тела Уральского отд. РАН, 620990 Екатеринбург, Россия

Поступила в редакцию 3 февраля 2010 г.

Методом рентгеновской дифракции установлено, что нестехиометрический монооксид ванадия $\text{VO}_y \equiv \text{V}_x\text{O}_z$ ($y = z/x$) имеет кубическую (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) структуру типа DO_3 с размещением атомов V не только на позициях 4(a) гцк металлической подрешетки, но и на тетраэдрических позициях 8(c). Это принципиально отличает монооксид VO_y от сильно нестехиометрических соединений MX_y со структурой $B1$ и той же пространственной группой, в которых атомы M, X и структурные вакансии \blacksquare , \square металлической и неметаллической подрешеток распределены только по позициям 4(a) и 4(b). Найдена зависимость степени заполнения q тетраэдрических междуузлий атомами V от относительного содержания кислорода y в VO_y . Показано, что с учетом структуры состав кубического монооксида ванадия следует представлять в виде $\text{VO}_y \equiv \text{V}_x\text{O}_z \equiv \text{V}_{x-2q}\text{V}_{2q}^{(t)}\blacksquare_{1-x+2q}\text{O}_z\square_{1-z}$.

Кубический монооксид ванадия VO_y принадлежит к группе сильно нестехиометрических соединений [1, 2]. Эти соединения могут содержать до нескольких десятков атомных процентов структурных вакансий в неметаллической подрешетке (карбиды и нитриды переходных металлов MC_y и MN_y), в металлической подрешетке (вюстит Fe_xO) или в каждой из двух подрешеток (монооксиды $\text{TiO}_y \equiv \text{Ti}_x\text{O}_z$ и $\text{VO}_y \equiv \text{V}_x\text{O}_z$). Традиционно считается, что все кубические сильно нестехиометрические соединения MX_y (X=C, N, O) имеют кристаллическую структуру типа $B1$, в которой атомы металла M и неметалла X полностью или частично занимают кристаллографические позиции 4(a) и 4(b), соответственно. Незаполненные атомами кристаллографические позиции являются структурными вакансиями \blacksquare и \square металлической и неметаллической подрешеток. Кубический монооксид ванадия VO_y ($\text{V}_x\blacksquare_{1-x}\text{O}_z\square_{1-z} \equiv \text{V}_x\text{O}_z$, где $y = z/x$, \blacksquare и \square – структурные вакансии в подрешетках ванадия и кислорода, соответственно) содержит до 10–15 ат.% структурных вакансий в двух подрешетках сразу. При температуре 1600 К неупорядоченный монооксид ванадия VO_y имеет широкую область гомогенности $\text{VO}_{0.90}–\text{V}_{1.30}$ [3]. В неупорядоченном монооксиде $\text{VO}_y \equiv \text{V}_x\text{O}_z \equiv \text{V}_x\blacksquare_{1-x}\text{O}_z\square_{1-z}$ ванадиевые вакансии \blacksquare и атомы V образуют раствор замещения в металлической подрешетке, а кислородные вакансии \square и атомы O образуют раствор замещения в неметаллической подрешетке. Большая концентрация вакансий в нестехиометрических соединениях вообще и в монооксиде ванадия, в частности, является предпосылкой атомно-вакансационного упоря-

дочения. В кубическом монооксиде ванадия VO_y обнаружена лишь одна упорядоченная фаза с тетрагональной симметрией [4–7]. Она образуется в области $\text{VO}_{1.2}–\text{VO}_{1.3}$, то есть в монооксиде, содержащем вакансии только в подрешетке ванадия.

Особенностью структуры фазы $\text{V}_{52}\text{O}_{64}$ 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 (0 0 0), а неметаллические атомы X размещаются в октаэдрических междуузлиях металлической гранецентрированной кубической (гцк) подрешетки – позициях 4(b) с координатами (1/2 1/2 1/2). Тетраэдрические междуузлия, то есть кристаллографические позиции 8(c) с координатами (1/4 1/4 1/4), в неупорядоченных нестехиометрических соединениях со структурой $B1$ не заняты атомами какого-либо сорта. Заметим, что позиции 8(c) являются тетраэдрическими междуузлиями как для гцк металлической, так и для гцк неметаллической подрешеток. Во всех известных сверхструктурных нестехиометрических соединений атомы и вакансии перераспределяются только по позициям 4(b) (или 4(a)) базисной неупорядоченной решетки. При упорядочении нестехиометрических соединений, исключая монооксид ванадия, никогда не наблюдалось перемещения металлических атомов на позиции 8(c) базисной неупорядоченной решетки с последующим расщеплением этих позиций на менее симметричные позиции. Поэтому возникает вопрос: действительно ли неупорядоченный монооксид ванадия, на основе

¹⁾ e-mail: gusev@ihim.uran.ru

которого образуется сверхструктура $V_{52}O_{64}$, имеет структуру $B1$ или же этот моноксид имеет другую кубическую структуру, но с той же пространственной группой $Fm\bar{3}m$?

В литературе вопрос о кубической фазе моноксида ванадия уже возникал. В [8] сообщается о скачкообразном изменении периода решетки около состава $VO_{1.05} - VO_{1.06}$ и предполагается, что оно связано с фазовой границей между двумя близкими по структуре кубическими фазами. Вывод о двух похожих кубических фазах в области $VO_{0.970} - VO_{1.011}$ сделан авторами [9], но структуры фаз не предложены. Авторы [3] на основе немонотонного изменения периода решетки, плотности и дефектностей O- и V-подрешеток моноксида VO_y вблизи эквивалентного состава VO тоже предположили существование двух кубических фаз.

Согласно [10–13] особенностью структуры кубической фазы моноксида ванадия являются дефекты невакансационной природы, а именно, атомы ванадия $V^{(t)}$, которые в небольшом количестве размещаются в тетраэдрических междоузлиях металлической гцк подрешетки. Пусть в моноксиде V_xO_z степень заполнения тетраэдрических междоузлий атомами V равна q . Число тетраэдрических междоузлий (позиций 8(c)) вдвое больше числа узлов металлической гцк подрешетки (позиций 4(a)), поэтому при степени заполнения q относительное число тетрамеждоузлий, занятых атомами $V^{(t)}$, равно $2q$, а относительное число узлов металлической гцк подрешетки, занятых атомами V, равно $(x - 2q)$. В соответствии с этим состав кубического моноксида V_xO_z с учетом наличия вакансий в позициях 4(a) и 4(b) металлической и неметаллической подрешеток можно представить как $V_{x-2q}V_{2q}^{(t)}\square_{1-x+2q}O_z\square_{1-z}$.

По результатам электронной дифракции и расщеплению слабых линий Кикучи степень заполнения q тетраэдрических междоузлий атомами V в неупорядоченном моноксиде $VO_{1.23}$, полученном с помощью отжига при температуре 1070 K, составляет ~ 0.028 (или 3.6 тетраэдрических атомов $V^{(t)}$ в расчете на элементарную ячейку сверхструктуры $V_{52}O_{64}$) [10]. Авторы [11] с помощью электронной микроскопии и электронной дифракции методом линий Кикучи изучили моноксиды $VO_{0.82}$ и $VO_{1.20}$. Эти образцы были синтезированы дуговой плавкой смеси ($V + V_2O_3$) в атмосфере Ar и затем в течение недели отожжены в вакуумированных кварцевых ампулах при температуре 1470 и 1270 K, соответственно. По данным [11], оба моноксида были неупорядоченными и степень заполнения q тетраэдрических междоузлий атомами $V^{(t)}$ в моноксидах $VO_{0.82}$ и $VO_{1.20}$

составляет 0.004 ± 0.003 и 0.026 ± 0.005 , соответственно. Авторы [7] методом диффузного рассеяния электронов исследовали ближний порядок в неупорядоченном моноксиде $VO_{1.23}$ и показали, что полученные экспериментальные результаты объясняются существованием в этом моноксиде $VO_{1.23}$ тетраэдрических дефектных кластеров. По результатам рентгеновской дифракции [12], измеренной на монокристаллах VO_y с $y = 0.80, 0.94, 1.01, 1.11$ и 1.25 , в неупорядоченном моноксиде ванадия степень заполнения q тетраэдрических позиций 8(c) атомами V меняется от 0.004 ± 0.004 и 0.008 ± 0.006 в $VO_{0.80}$ и $VO_{0.94}$ до $0.015, 0.022$ и 0.028 в $VO_{1.01}, VO_{1.11}$ и $VO_{1.25}$, соответственно. Авторы работы [13] предположили, что для сверхстехиометрического моноксида ванадия $VO_{>1.0}$ характерны тетраэдрические кластеры из вакансий металлической подрешетки; центром этих кластеров $V^{(t)}\square_4$ являются атомы ванадия $V^{(t)}$, расположенные в тетраэдрических междоузлиях кубической решетки. В работе [14] методом электронной дифракции было показано, что в неупорядоченном моноксиде ванадия $VO_{1.23}$ наряду с ближним порядком замещения имеются значительные атомные смещения. Локальное атомное распределение, соответствующее этим смещениям, можно интерпретировать как существование в неупорядоченном моноксиде дефектных тетраэдров $V^{(t)}\square_4$ [14]. В работе [15] в спектре ЯМР ^{51}V моноксида $VO_{1.25}$ при температуре ниже 5 K была обнаружена линия, соответствующая ионам V^{3+} , занимающим тетраэдрические междоузлия.

Таким образом, имеющиеся в литературе сведения по структуре кубического VO_y весьма неоднозначны, однако ни в одной из упомянутых работ [8–15] вопрос о реальной кристаллической структуре кубического моноксида ванадия не ставился.

В связи с этим в данной работе на основе количественного анализа экспериментальных дифракционных данных рассмотрен вопрос о том, имеет ли моноксид ванадия VO_y обычную для сильно нестехиометрических кубических соединений структуру $B1$ или же он имеет другую кубическую структуру, но с той же пространственной группой $Fm\bar{3}m$.

Образцы $VO_{1.02}$ ($V_{0.807}O_{0.824}$) и $VO_{1.29}$ ($V_{0.775}O$) синтезированы твердофазным спеканием смеси порошков гидрида $VH_{1.5}$ и оксида V_2O_3 в печи СПВ-1.2.5/25И1 в вакууме 0.0013 Pa (10^{-5} мм Hg) при температуре 1770 K в течение 10 ч с промежуточным перетиранием продуктов спекания через 5 ч. Затем синтезированные образцы дополнительно отожгли в печи в течение 2 ч при температуре 1070 K с последующим быстрым охлаждением (закалкой) до тем-

пературы 300 К. 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 ~ 820 К. Точность определения содержания кислорода в образце VO_y составляет ± 0.2 мас.%, что соответствует ошибке ± 0.01 в определении индекса y при кислороде, то есть $VO_{y \pm 0.01}$.

Рентгеновские дифракционные измерения проводили на автодифрактометре Shimadzu XRD-7000 методом Брегга-Брентано в $CuK\alpha_{1,2}$ -излучении в интервале углов 2θ от 10° до 100° с шагом $\Delta 2\theta = 0.02^\circ$ и временем сканирования 10 с в точке. Благодаря большому накоплению сигнала, полная интенсивность самого сильного отражения (200) изученных монооксидов составляла более $1.2 \cdot 10^5$ импульсов, а интенсивность этого отражения в точке максимума – более 12000 импульсов. Окончательное уточнение структуры выполняли с помощью программного пакета X'Pert Plus [16]. Профиль дифракционных отражений моделировали функцией псевдо-Фойгта, фон описывали полиномом Чебышева 5-го порядка.

Рентгеновская дифракция показала, что образец $VO_{1.02}$ ($V_{0.807}O_{0.824}$), закаленный после 2-часового отжига при 1070 К, содержит ~ 97 мас.% кубической (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) фазы $V_{0.780}O_{0.824}$ и ~ 3 мас.% упорядоченной моноклинной (пр. гр. $C2/m$) фазы $V_{14}O_6$ (рис.1). Образец $VO_{1.29}$ ($V_{0.775}O$), закаленный после такого же отжига, содержит ~ 77 мас.% неупорядоченного кубического монооксида ванадия $V_{0.768}O_{1.000}$ и ~ 23 мас.% упорядоченной тетрагональной (пр. гр. $I4_1/amd$) фазы типа $V_{52}O_{64}$ с реальным составом $V_{51.6}O_{64}$ (рис.2). Уточнение рентгенограмм проводили в двух вариантах: в первом случае предполагали, что кубический монооксид ванадия имеет структуру $B1$, во втором случае предполагали, что в кубическом монооксиде часть тетраэдрических позиций 8(c) занята атомами ванадия. Структуры моноклинной $V_{14}O_6$ и тетрагональной $V_{51.6}O_{64}$ упорядоченных фаз описаны ранее [17, 18].

Уточнение рентгенограмм с помощью программы X'Pert Plus [16] дало следующие результаты. В образце $VO_{1.02}$ ($V_{0.807}O_{0.824}$) кубическая фаза имеет состав $VO_{1.056}$ ($V_{0.780}O_{0.824}$). Расчет в предположении, что кубическая фаза имеет структуру $B1$, дал брэгговский фактор сходимости $R_I(R_B) = 0.080$. В случае учета распределения атомов V и O по кристаллографическим позициям 4(a), 8(c) и 4(b) эта же фаза имеет состав $V_{0.750}V_{0.030}^{(t)}\blacksquare_{0.250}O_{0.824}\square_{0.176}$, при этом наблюдается улучшение сходимости до $R_I = 0.074$ (рис.1). Важно, что учет размещения атомов ванадия

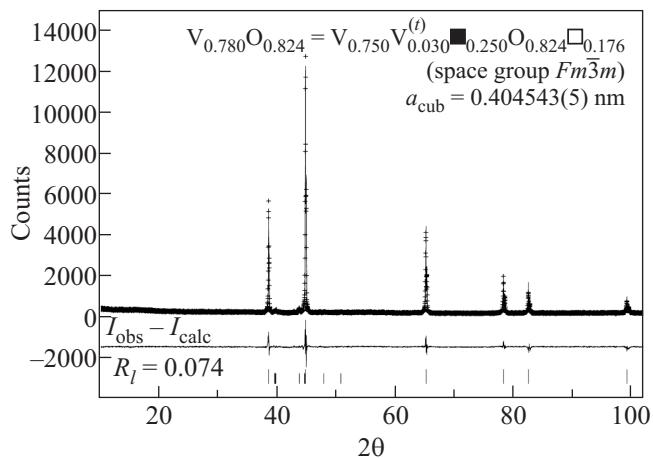


Рис.1. Экспериментальная (крестики) и расчетная (сплошная линия) рентгенограммы образца $V_{0.807}O_{0.824}$. Образец содержит ~ 97 мас.% неупорядоченной кубической (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) фазы $V_{0.780}O_{0.824}$ и ~ 3 мас.% упорядоченной моноклинной (пр. гр. $C2/m$) фазы $V_{14}O_6$. С учетом распределения атомов V и O по кристаллографическим позициям 4(a), 8(c) и 4(b) кубическая фаза со структурой типа DO_3 имеет состав $V_{0.750}V_{0.030}^{(t)}\blacksquare_{0.250}O_{0.824}\square_{0.176}$. Длинные и короткие штрихи соответствуют дифракционным отражениям кубической и моноклинной фаз, соответственно. Внизу показана разность ($I_{\text{obs}} - I_{\text{calc}}$) между экспериментальной и расчетной рентгенограммами. Излучение $CuK\alpha_{1,2}$

в позициях 8(c) привел не к ухудшению, а к некоторому, хотя и небольшому, улучшению сходимости. Это свидетельствует о том, что предположение о размещении части атомов V в тетраэдрических позициях 8(c) не противоречит эксперименту.

В образце $VO_{1.29}$ ($V_{0.775}O$) неупорядоченный кубический монооксид ванадия имеет состав $VO_{1.302}$ ($V_{0.768}O_{1.000}$). Уточнение рентгенограммы (рис.2) этого образца с учетом распределения атомов V и O по позициям 4(a), 8(c) и 4(b) дало состав кубической фазы $V_{0.702}V_{0.066}^{(t)}\blacksquare_{0.298}O_{1.000}$ с $R_I = 0.0079$ и профильным фактором сходимости $R_p = 0.1057$. Для структуры $B1$ факторы сходимости оказались хуже: $R_I = 0.0155$ и $R_p = 0.1062$. Это позволяет считать, что неупорядоченный монооксид ванадия имеет кубическую (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) структуру (рис.3), но это структура типа DO_3 , а не структура $B1$. Размещение атомов V и O по узлам кубического (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) монооксида $VO_y \equiv V_xO_z \equiv V_{x-2q}V_{2q}^{(t)}\blacksquare_{1-x+2q}O_z\square_{1-z}$ ($z > x$) со структурой типа DO_3 показано в таблице.

В обычных структурах типа DO_3 атомы двух сортов M и X заполняют все позиции 4(a), 4(b) и 8(c), по-

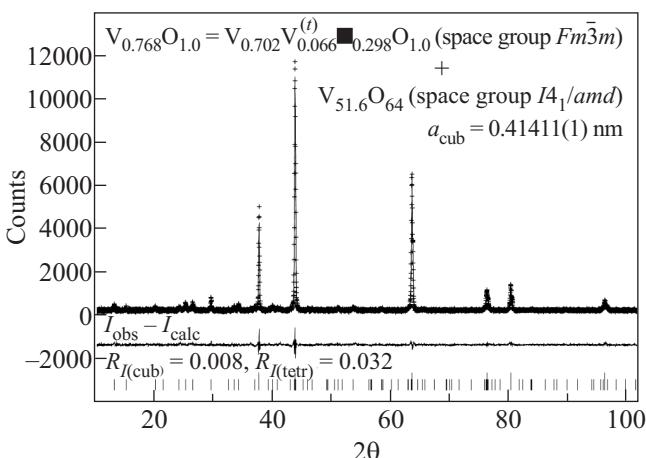


Рис.2. Экспериментальная (крестики) и расчетная (сплошная линия) рентгенограммы образца $VO_{1.29}$ ($V_{0.775}O$). Образец содержит ~ 75 мас.% неупорядоченного кубического (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) монооксида ванадия $V_{0.720}O_{1.000} = V_{0.650}V_{0.070}■0.350O_{1.000}$ со структурой типа DO_3 и ~ 25 мас.% упорядоченной тетрагональной (пр. гр. $I4_1/amd$) фазы типа $V_{52}O_{64}$ с реальным составом $V_{51.6}O_{64}$. Длинные и короткие штрихи соответствуют дифракционным отражениям кубической и тетрагональной фаз, соответственно. В нижней части рисунка показана разность ($I_{obs} - I_{calc}$) между экспериментальной и расчетной рентгенограммами. Излучение $CuK\alpha_2$.

Атом	Позиция	Атомные координаты			Степень заполнения
		x/a_{cub}	y/a_{cub}	z/a_{cub}	
V1	4(a)	0	0	0	$x - 2q$
V2 ($V^{(t)}$)	8(c)	1/4	1/4	1/4	q
O	4(b)	1/2	1/2	1/2	z

этому соединения или интерметаллиды с этой структурой имеют общую формулу MX_3 (BiF_3 , $AlFe_3$, сверхструктура Fe_3Si и т.д.). Исключением являются только гидриды редкоземельных металлов LnH_{3-x} со структурой DO_3 , для которых всегда характерна высокая концентрация вакансий в подрешетке водорода. В гидридах LnH_{3-x} атомы водорода занимают все узлы 8(c) и часть узлов 4(b) и потому имеют область гомогенности от LnH_2 до LnH_3 (например, $LaH_{2.76}$, $PrH_{2.84}$). В отличие от гидридов LnH_{3-x} в кубическом монооксиде ванадия $VO_y \equiv V_xO_z$ ($z > x$) со структурой DO_3 по позициям 4(a) и 8(c) перераспределяются металлические атомы V, а структурные вакансии в большом количестве присутствуют не только в неметаллической, но и в металлической подрешетке. Еще одним различием является то, что в гидридах LnH_{3-x} в наибольшей степени заполнены тетраэдрические позиции 8(c), а в монооксиде $VO_y \equiv V_xO_z$ – октаэдрические позиции 4(a).

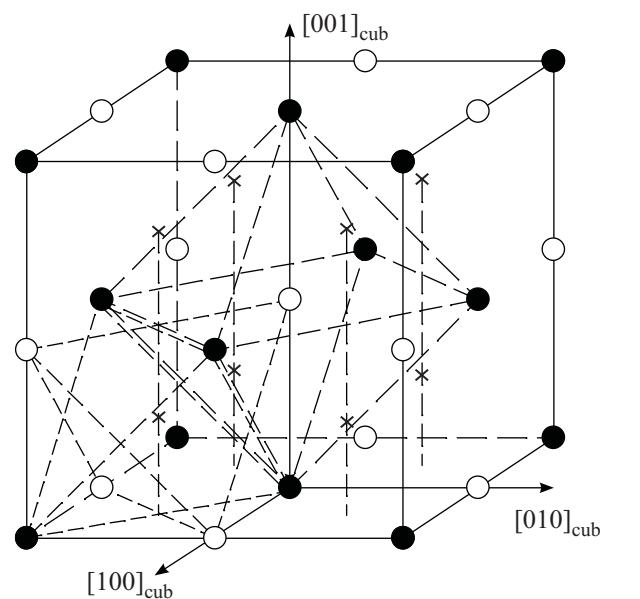


Рис.3. Элементарная ячейка неупорядоченного нестехиометрического кубического (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) монооксида ванадия $VO_y \equiv V_xO_z \equiv V_{x-2q}V_{2q}^{(t)}■_{1-x+2q}O_z\square_{1-z}$ (space group $Fm\bar{3}m$) со структурой типа DO_3 : (●) позиции 4(a), то есть узлы гцк металлической подрешетки, статистически с вероятностью $x - 2q$ занятые атомами ванадия V; (○) позиции 4(b), то есть узлы гцк неметаллической подрешетки, статистически с вероятностью z занятые атомами кислорода O; (×) позиции 8(c), то есть центры тетраэдрических междоузлий. Октаэдрические междоузлия образованы шестью узлами металлической подрешетки и статистически занятые атомами кислорода O. Тетраэдрические междоузлия образованы четырьмя узлами металлической подрешетки (или четырьмя узлами кислородной подрешетки) и в неупорядоченном кубическом монооксиде $V_{x-2q}V_{2q}^{(t)}■_{1-x+2q}O_z\square_{1-z}$ статистически с вероятностью q заняты атомами ванадия $V^{(t)}$. Ближайшее окружение атома ванадия, находящегося в тетраэдрической позиции 8(c), составляют 4 вакантных узла ■ металлической подрешетки и 4 или менее атомов O, статистически занимающих 4 ближайших узла кислородной подрешетки и смешанных от атома $V^{(t)}$

Зависимость степени заполнения q тетраэдрических междоузлий атомами ванадия от относительного содержания кислорода y в VO_y , построенная на основе полученных результатов и литературных данных [10–12], показана на рис.4. Изменение степени заполнения q от состава VO_y можно аппроксимировать линейной функцией $q(y) = -0.045 + 0.059y \pm 0.004$.

Как было отмечено, состав кубического монооксида V_xO_z со степенью заполнения тетраэдрических

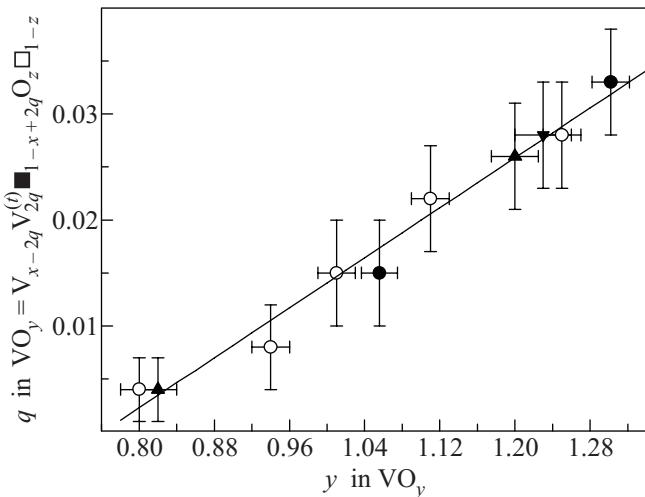


Рис.4. Зависимость степени заполнения q тетраэдрических позиций 8(c) атомами ванадия от состава y кубического (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) монооксида ванадия $VO_y \equiv V_{x-2q}V_{2q}^{(t)}■_{1-x+2q}O_z□_{1-z}$: (●) настоящая работа, (▼) [10], (▲) [11], (○) [12]. Экспериментальные данные по $q(y)$ аппроксимированы линейной функцией $q(y) = -0.045 + 0.059y$

междоузлий 8(c) атомами ванадия, равной q , можно записать в виде $V_{x-2q}V_{2q}^{(t)}■_{1-x+2q}O_z□_{1-z}$. Рассмотрим, какие изменения могут наблюдаться в дифракционном спектре при появлении атомов ванадия $V^{(t)}$ в тетраэдрических позициях 8(c).

Структурный фактор для монооксида ванадия V_xO_z со структурой B1 имеет вид

$$F_{B1}^2(hkl) = \\ = \{xf_V[1 + \cos \pi(h+k) + \cos \pi(h+l) + \cos \pi(k+l)] + \\ + zf_O[\cos \pi(h+k+l) + \cos \pi h + \cos \pi k + \cos \pi l]\}^2. \quad (1)$$

С учетом координат позиций 4(a) и 8(c), занятых атомами V с вероятностями $(x-2q)$ и q , соответственно, и позиций 4(b), с вероятностью z , занятых атомами O, структурная амплитуда F предполагаемой кубической (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) фазы $V_{x-2q}V_{2q}^{(t)}■_{1-x+2q}O_z□_{1-z}$ со структурой типа DO_3 равна

$$F_{cub}(hkl) = (x-2q)f_V\{1 + \exp[-i\pi(h+k)] + \\ + \exp[-i\pi(h+l)] + \exp[-i\pi(k+l)]\} + \\ + qf_V\{\exp[-i\pi(h+k+l)/2] + \exp[-i\pi(3h+3k+l)/2] + \\ + \exp[-i\pi(3h+k+3l)/2] + \exp[-i\pi(h+3k+3l)/2] + \\ + \exp[-i\pi(3h+3k+3l)/2] + \exp[-i\pi(h+k+3l)/2] + \\ + \exp[-i\pi(h+3k+l)/2] + \exp[-i\pi(3h+k+l)/2]\} +$$

$$+ zf_O\{\exp[-i\pi(h+k+l)] + \exp(-i\pi h) + \\ + \exp(-i\pi k) + \exp(-i\pi l)\}. \quad (2)$$

В общем виде структурный фактор определяется как

$$F^2(hkl) = \left[\sum_j f_j \cos[2\pi(x_j h + y_j k + z_j l)] \right]^2 + \\ + \left[\sum_j f_j \sin[2\pi(x_j h + y_j k + z_j l)] \right]^2. \quad (3)$$

С учетом (3) структурный фактор $F_{cub}^2(hkl)$ кубической (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) фазы $V_{x-2q}V_{2q}^{(t)}■_{1-x+2q}O_z□_{1-z}$ со структурой DO_3 имеет вид

$$F_{cub}^2(hkl) = \\ = \left\{ (x-2q)f_V[1 + \cos \pi(h+k) + \cos \pi(h+l) + \cos \pi(k+l)] + \\ + zf_O[\cos \pi(h+k+l) + \cos \pi h + \cos \pi k + \cos \pi l] + \\ + qf_V \left[\cos \frac{\pi}{2}(h+k+l) + \cos \frac{\pi}{2}(3h+3k+l) + \right. \right. \\ \left. \left. + \cos \frac{\pi}{2}(3h+k+3l) + \cos \frac{\pi}{2}(h+3k+3l) + \right. \right. \\ \left. \left. + \cos \frac{\pi}{2}(3h+3k+3l) + \cos \frac{\pi}{2}(3h+k+l) + \right. \right. \\ \left. \left. + \cos \frac{\pi}{2}(h+3k+l) + \cos \frac{\pi}{2}(h+k+3l) \right] \right\}^2 + \\ + \left\{ g f_V \left[\sin \frac{\pi}{2}(h+k+l) + \sin \frac{\pi}{2}(3h+3k+l) + \right. \right. \\ \left. \left. + \sin \frac{\pi}{2}(3h+k+3l) + \sin \frac{\pi}{2}(h+3k+3l) + \right. \right. \\ \left. \left. + \sin \frac{\pi}{2}(3h+3k+3l) + \sin \frac{\pi}{2}(3h+k+l) + \right. \right. \\ \left. \left. + \sin \frac{\pi}{2}(h+3k+3l) + \sin \frac{\pi}{2}(h+k+3l) \right] \right\}^2. \quad (4)$$

Из сопоставления структурных факторов (1) и (4) ясно, что наличие атомов ванадия $V^{(t)}$ в тетраэдрических позициях 8(c) не приводит к появлению в дифракционном спектре новых отражений по сравнению с дифрактограммой монооксида VO_y со структурой B1, но изменяет интенсивность некоторых отражений.

Для монооксида V_xO_z со структурой B1 структурные факторы $F_{B1}^2(hkl)$ отражений (200), (222), (420) и отражений (111), (311), (331) равны $16(xf_V + zf_O)^2$ и $16(xf_V - zf_O)^2$, соответственно. С учетом (4) для монооксида $V_{x-2q}V_{2q}^{(t)}■_{1-x+2q}O_z□_{1-z}$ со структурой DO_3 структурные факторы $F_{cub}^2(hkl)$ тех же отражений равны $16[(x-4q)f_V + zf_O]^2$ и $16[(x-$

$2q)f_V - zf_O]^2$. Во всем интервале углов 2θ факторы рассеяния рентгеновского $CuK\alpha_{1,2}$ -излучения атомами V и O положительны и в зависимости от угла θ фактор рассеяния f_V атома ванадия примерно в 2–4 раза больше, чем фактор рассеяния f_O атома кислорода. С учетом этого ясно, что структурные факторы и интенсивности групп отражений (200), (222), (420) и (111), (311), (331) при размещении части атомов ванадия в тетраэдрических позициях будут немного меньше, чем для структуры $B1$. Структурные факторы F^2 отражений (220), (400) и (422) для моноксида V_xO_z со структурой $B1$ и моноксида $V_{x-2q}V_{2q}^{(t)}\square_{1-x+2q}O_z\square_{1-z}$ одинаковы и равны $16(xf_V + zf_O)^2$.

Таким образом, неупорядоченный нестехиометрический моноксид $VO_y \equiv V_xO_z \equiv V_{x-2q}V_{2q}^{(t)}\square_{1-x+2q}O_z\square_{1-z}$ имеет кубическую (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) структуру типа DO_3 . В этой структуре часть атомов ванадия размещается в тетраэдрических междуузлиях гцк металлической подрешетки – позициях 8(c). Атомы $V^{(t)}$ находятся в окружении четырех вакансий \square подрешетки ванадия, образующих тетраэдрический кластер $V^{(t)}\square_4$, и четырех или, в случае V_xO_z с $z < 1.0$, трех и менее атомов O. Как показано в [19], атомы кислорода, образующие ближайшее локальное окружение атома $V^{(t)}$, смешены от него. Благодаря этим смещениям, размер тетраэдрического междуузлия оказывается достаточным для размещения в нем атома ванадия.

Работа поддержана проектами # 09-М-23-2001 и # 70-3-2010 Уральского отделения РАН, проектом Российского фонда фундаментальных исследований # 10-03-00023 и грантами Президента Российской Федерации # НШ-4581.2010.3 и # МК-2922.2010.3.

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. Д. А. Давыдов, А. А. Ремпель, Неорган. материалы **45**, 50 (2009).
4. S. Westman and C. Nordmark, Acta Chem. Scand. **14**, 465 (1960).
5. B. Andersson and J. Gjönnes, Acta Chem. Scand. **24**, 2250 (1970).
6. P. S. Bell and M. H. Lewis, Phys. Stat. Sol. **7**, 431 (1971).
7. B. Andersson, J. Gjönnes, and J. Tafto, Acta Crystallogr. A **30**, 216 (1974).
8. Э. Вольф, С. С. Толкачев, И. И. Кожина, Вестн. Ленинград. ун-та № 10, 87 (1959).
9. H. Reuther and G. Brauer, Zeitschrift. Anorg. Allgem. Chem. **384**, 155 (1971).
10. R. Höier and B. Andersson, Acta Crystallogr. A **30**, 93 (1974).
11. D. Watanabe, B. Andersson, J. Gjönnes, and O. Terasaki, Acta Crystallogr. A **30**, 772 (1974).
12. M. Morinaga and J. B. Cohen, Acta Crystallogr. A **32**, 387 (1976).
13. B. Andersson, J. Gjönnes, and A. R. Forouhi, J. Less-Common Metals **61**, 273 (1978).
14. B. Andersson, Acta Crystallogr. A **35**, 718 (1979).
15. S. Takagi, Y. Kitaoka, H. Yasuoka et al., J. Phys. Soc. Jap. **49**, 521 (1980).
16. X'Pert Plus Version 1.0. Program for Crystallography and Rietveld analysis Philips Analytical B. V. © Koninklijke Philips Electronics N. V.
17. А. И. Гусев, Д. А. Давыдов, Письма в ЖЭТФ **86**, 746 (2007).
18. Д. А. Давыдов, А. И. Гусев, ЖЭТФ **135**, 301 (2009).
19. А. И. Гусев, Письма в ЖЭТФ **90**, 418 (2009).