

# Дифракция электронов в кубической сверхструктуре $\text{Ti}_5\text{O}_5$ монооксида титана

А. И. Гусев<sup>+1)</sup>, А. А. Валева<sup>+\*</sup>

<sup>+</sup> Институт химии твердого тела УрО РАН, 620990 Екатеринбург, Россия

<sup>\*</sup> Уральский федеральный университет им. Ельцина, 620002 Екатеринбург, Россия

Поступила в редакцию 9 июля 2012 г.

Методом электронной дифракции изучен отожженный монооксид титана  $\text{TiO}_{1.087}$ . На основе экспериментальных данных и представлений о канале перехода беспорядок–порядок предложена кубическая модель сверхструктуры  $\text{Ti}_5\text{O}_5$  ( $\text{Ti}_{90}\blacksquare_{18}\text{O}_{90}\square_{18}$ ) нестехиометрического монооксида титана  $\text{Ti}_x\text{O}_z$ . Показано, что все отражения, наблюдаемые на картине электронной дифракции, идентифицируются в пространственной группе  $Pm\bar{3}m$ . Элементарная ячейка кубической сверхструктуры  $\text{Ti}_5\text{O}_5$  имеет утроенный период по сравнению с базисной неупорядоченной структурой  $B1$  монооксида  $\text{Ti}_x\text{O}_z$ . Канал перехода беспорядок–порядок  $\text{Ti}_x\text{O}_z$  (пр. гр.  $Fm\bar{3}m$ )– $\text{Ti}_5\text{O}_5$  (пр. гр.  $Pm\bar{3}m$ ) включает 75 сверхструктурных векторов семи звезд:  $\{\mathbf{k}_{10}\}$ ,  $\{\mathbf{k}_7\}$ ,  $\{\mathbf{k}_{6(1)}\}$ ,  $\{\mathbf{k}_{6(2)}\}$ ,  $\{\mathbf{k}_{4(1)}\}$ ,  $\{\mathbf{k}_{4(2)}\}$  и  $\{\mathbf{k}_1\}$ . Рассчитаны функции распределения атомов Ti и O по узлам кубической (пр. гр.  $Pm\bar{3}m$ ) сверхструктуры  $\text{Ti}_5\text{O}_5$ .

Нестехиометрический кубический монооксид титана  $\text{TiO}_y$  с базисной кубической структурой  $B1$  принадлежит к группе сильно нестехиометрических соединений внедрения [1–3] и обладает широкой областью гомогенности от  $\text{TiO}_{0.80}$  до  $\text{TiO}_{1.25}$ . Монооксид  $\text{TiO}_y$  содержит большое число структурных вакансий (не занятых атомами узлов кристаллической решетки) сразу в неметаллической и в металлической подрешетках. С учетом содержания вакансий в каждой из подрешеток состав монооксида титана следует записывать в виде  $\text{Ti}_x\text{O}_z \equiv \text{TiO}_y$  или  $\text{Ti}_x\blacksquare_{1-x}\text{O}_z\square_{1-z} \equiv \text{TiO}_y$ , где  $y = z/x$ ,  $\square$  и  $\blacksquare$  – структурные вакансии неметаллической (кислородной) и металлической (титановой) подрешеток соответственно.

В зависимости от содержания кислорода и условий термообработки распределение атомов и вакансий в кристаллической решетке монооксида  $\text{TiO}_y$  может быть неупорядоченным или упорядоченным [2–11]. Среди сверхструктур монооксида титана наиболее интересна упорядоченная фаза  $\text{Ti}_5\text{O}_5$  ( $\text{Ti}_5\blacksquare\text{O}_5\square$ ) с одинаковым количеством вакансий в подрешетках титана и кислорода. Авторы работ [4–6], изучавшие отожженный монооксид титана  $\text{TiO}_{0.9}$ – $\text{TiO}_{1.1}$  методом дифракции электронов, предложили моноклинную (пр. гр.  $C2/m$  ( $A2/m$ )) модель структуры упорядоченной фазы  $\text{Ti}_5\text{O}_5$ . Дифракция электронов в монооксиде изучалась также и в [7]. Рентгенодифракционные исследования [8–10] подтвердили моноклинную симметрию фазы  $\text{Ti}_5\text{O}_5$ . При изучении неупоря-

доченного [12] и упорядоченного [13–16] монооксида титана  $\text{TiO}_y$  было обнаружено диффузное рассеяние электронов, свидетельствующее о наличии вакансионного ближнего порядка и ближнего порядка смещения.

В настоящее время общепринята моноклинная модель сверхструктуры  $\text{Ti}_5\text{O}_5$ , хотя в одной из первых работ [8] высказывалось предположение о возможности кубической сверхструктуры типа  $\text{Ti}_5\text{O}_5$  ( $\text{Ti}_{90}\text{O}_{90}$ ), относящейся к пространственной группе  $Fm\bar{3}$ ,  $F432$ ,  $F43m$  или  $Fm\bar{3}m$ . Однако реально кубическая модель сверхструктуры  $\text{Ti}_5\blacksquare\text{O}_5\square$  не была предложена.

В последние годы резко возрос интерес к диоксиду и монооксиду титана. В литературе появились многочисленные расчеты их электронной структуры. Однако применительно к монооксиду титана экспериментальные и теоретические исследования выполняются с учетом лишь моноклинной сверхструктуры  $\text{Ti}_5\text{O}_5$ .

Особенности структуры фазы  $\text{Ti}_5\text{O}_5$  до сих пор не объяснены полностью. В связи с этим в настоящей работе проанализированы экспериментальные результаты по электронной дифракции, полученные на отожженном упорядоченном монооксиде титана  $\text{TiO}_{1.087}$ . Нами предложена кубическая модель сверхструктуры  $\text{Ti}_5\text{O}_5$  ( $\text{Ti}_5\blacksquare\text{O}_5\square \equiv \text{Ti}_{90}\blacksquare_{18}\text{O}_{90}\square_{18}$ ) нестехиометрического монооксида титана  $\text{Ti}_x\text{O}_z$  с двойной дефектностью.

Электронная дифракция и микроструктура упорядоченного монооксида титана  $\text{TiO}_{1.087}$  наблюдались с помощью электронного микроскопа Philips

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

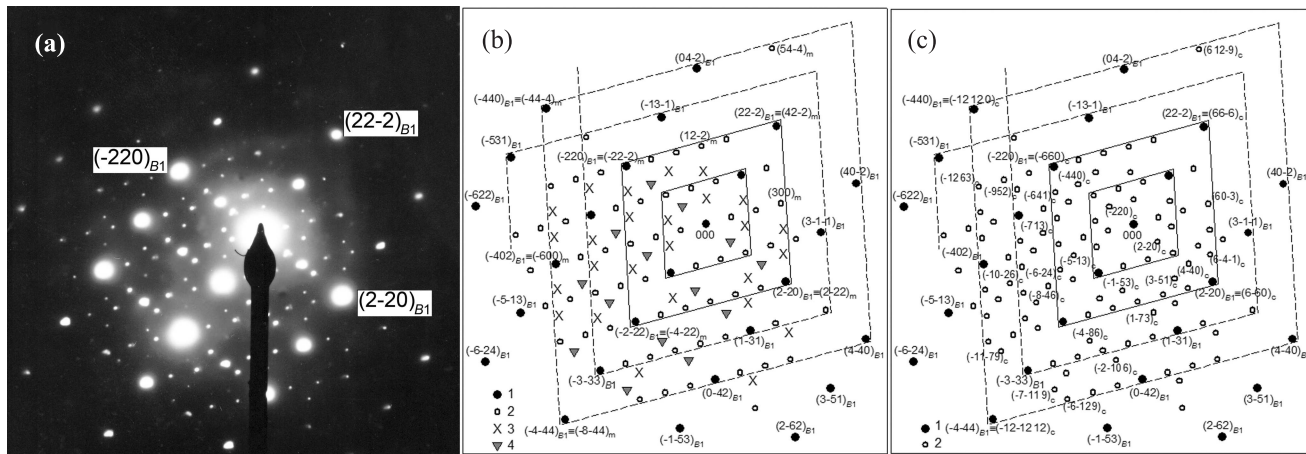


Рис. 1. Дифракция электронов в упорядоченном монооксиде титана  $TiO_{1.087}$  в сечении  $(112)$  обратной решетки базисной кубической фазы. (а) – Экспериментальная дифракционная картина. (б) – Схема дифракционной картины в модели моноклинной (пр. гр.  $C2/m$ ) сверхструктуры  $Ti_5O_5$ : (●) – структурные отражения базисной кубической решетки  $B1$  неупорядоченного монооксида титана, (○) – сверхструктурные отражения моноклинной (пр. гр.  $C2/m$ ) упорядоченной фазы  $Ti_5O_5$ , (×) – двойниковые отражения моноклинной фазы  $Ti_5O_5$ , (▽) – отражения, которые не идентифицируются в модели моноклинной сверхструктуры  $Ti_5O_5$ . (с) – Схема дифракционной картины в модели кубической (пр. гр.  $Pm\bar{3}m$ ) сверхструктуры  $Ti_5O_5$ : (●) – структурные отражения неупорядоченного монооксида титана с базисной структурой  $B1$ , (○) – сверхструктурные отражения кубической (пр. гр.  $Pm\bar{3}m$ ) упорядоченной фазы  $Ti_5O_5$  ( $Ti_{90}\blacksquare_{18}O_{90}\square_{18}$ ). Диффузные полосы, параллельные направлениям  $[02 - 1]$  и  $[20 - 1]$  и обусловленные ближним порядком смещения, показаны сплошной линией (слабо видимые полосы показаны штриховой линией). Ось зоны матрицы  $[112]_{B1}^*$ . Для ориентации индексы структурных отражений – нижним индексом “ $B1$ ”, а сверхструктурных моноклинных или кубических отражений – индексами “ $m$ ” или “ $c$ ”, соответственно

СМ-200 с шириной пучка 70 нм и длиной волны  $\lambda = 0.00251$  нм. Подготовка образцов и эксперимент описаны в [13].

На дифракционной картине упорядоченного монооксида титана (рис. 1а) наряду с 26 структурными отражениями базисной фазы со структурой  $B1$  обнаружены 99 дополнительных отражений, а также диффузные полосы, обусловленные ближним порядком атомных смещений. Ранее в работах [13–16] 59 из 99 дополнительных отражений было сопоставлено с моноклинной (пр. гр.  $C2/m$ ) упорядоченной фазой. Еще 26 дополнительных рефлексов авторы [15, 16] определили как двойниковые отражения моноклинной фазы. Остальные 14 отражений идентифицировать не удалось (рис. 1б). Было высказано предположение о том, что эти отражения принадлежат другой (не моноклинной) упорядоченной фазе. В настоящей работе впервые показано, что все наблюдаемые отражения в действительности принадлежат кубической сверхструктуре типа  $Ti_5O_5$ , которую мы смоделировали на основе результатов электронной дифракции и теоретических представлений о канале перехода беспорядок–порядок.

Моделирование кубической сверхструктуры типа  $Ti_5O_5$  ( $Ti_5\blacksquare O_5\square$ ) с вакансиями в обеих подрешетках

проводилось отдельно по каждой подрешетке. Обе подрешетки являются гранецентрированными кубическими (ГЦК), смещены друг относительно друга на вектор  $[1/2, 1/2, 1/2]_{B1}$  и имеют точечную группу симметрии  $m\bar{3}m$ .

Рассмотрим сначала сверхструктуру типа  $A_5B$  в металлической подрешетке. Предположим, что в неупорядоченном твердом растворе  $A_xB_{1-x}$  с базисной ГЦК-решеткой с периодом  $a_{fcc}$  образуется кубическая сверхструктура типа  $A_5B$  ( $Ti_5\blacksquare$ ). Элементарная ячейка неупорядоченного ГЦК твердого раствора включает  $m = 4$  узла. Кубическая сверхструктура должна включать  $n \times n \times n$  элементарных ячеек базисной ГЦК-решетки, где  $n \geq 2$ . В соответствии с этим число узлов в решетке кубической сверхструктуры  $A_5B$  будет равно  $mn^3 = 4n^3$ . Поскольку одна формульная единица сверхструктуры  $A_5B$  включает 6 атомов, число узлов элементарной ячейки предполагаемой сверхструктуры  $A_5B$  должно быть кратно 6, или  $4n^3 = 6t$ , где  $n$  и  $t$  – целые числа. Ясно, что минимальная по объему элементарная ячейка кубической сверхструктуры  $A_5B$ , для которой выполняется условие  $4n^3 = 6t$ , имеет размер  $3 \times 3 \times 3$  ( $n = 3$ ) и содержит 108 узлов. Период элементарной ячейки этой сверхструктуры равен  $a_s = b_s = c_s = 3a_{fcc}$ . Ми-

нимальная по объему элементарная ячейка кубической сверхструктуры  $Ti_5O_5$  ( $Ti_5 \blacksquare O_5 \square$ ) с двумя упорядоченными ГЦК-подрешетками при том же размере  $3 \times 3 \times 3$  ( $n = 3$ ) содержит 216 узлов и имеет период  $a_s = b_s = c_s = 3a_{B1}$ . С учетом числа занятых и вакантных узлов в элементарной ячейке химическую формулу этой сверхструктуры можно также записать как  $Ti_{90}O_{90}$  ( $Ti_{90} \blacksquare_{18} O_{90} \square_{18}$ ).

Поскольку элементарная ячейка кубической сверхструктуры  $A_5B$  имеет векторы трансляции  $\mathbf{a}_s = \langle 300 \rangle_{fcc}$ ,  $\mathbf{b}_s = \langle 030 \rangle_{fcc}$  и  $\mathbf{c}_s = \langle 003 \rangle_{fcc}$ , векторы ее обратной решетки равны  $\mathbf{a}_1^* = \langle 001/3 \rangle$ ,  $\mathbf{a}_2^* = \langle 01/30 \rangle$  и  $\mathbf{a}_3^* = \langle 1/300 \rangle$ . Комбинирование и трансляция векторов обратной решетки дают семь неэквивалентных сверхструктурных векторов:  $[001]$ ,  $[101/3]$ ,  $[001/3]$ ,  $[002/3]$ ,  $[1/31/30]$ ,  $[2/32/30]$  и  $[2/31/30]$ , которые находятся в первой зоне Бриллюэна базисной неупорядоченной ГЦК-решетки. Под действием вращательных элементов симметрии  $h_1-h_{48}$  точечной группы  $m\bar{3}m$  [2, 3] из сверхструктурных векторов получим семь звезд волновых векторов. Сюда входят лифшицевская 3-лучевая звезда  $\{\mathbf{k}_{10}\}$  и шесть нелифшицевских звезд. Это 12-лучевая звезда  $\{\mathbf{k}_7\}$  с параметром  $\mu_7 = 1/6$ , две 6-лучевые звезды  $\{\mathbf{k}_6\}$  с параметром  $\mu_6 = 1/6$  или  $1/3$  (т.е. две звезды типа  $\{\mathbf{k}_6\}$ , отличающиеся только длиной волновых векторов), две 12-лучевые звезды  $\{\mathbf{k}_4\}$  с параметром  $\mu_4 = 1/6$  или  $1/3$  и 24-лучевая звезда  $\{\mathbf{k}_1\}$  с параметрами  $\mu_1^{(1)} = 1/6$  и  $\mu_1^{(2)} = 1/3$ . Здесь и далее нумерация и описание звезд  $\{\mathbf{k}_s\}$  волновых векторов и их лучей даны в соответствии с [2, 3, 17].

То, какие конкретно лучи этих звезд входят в канал перехода, зависит от взаимного расположения атомов и вакансий в кристаллической решетке сверхструктуры  $Ti_5O_5$ .

Поиск кубической сверхструктуры типа  $Ti_5O_5$  возможен в тех пространственных группах, в которых кристаллографические позиции разного типа можно скомбинировать в две группы так, чтобы соотношение суммарных кратностей позиций этих групп составляло 5:1. В этом случае позиции одной группы могут быть заняты только атомами А, а позиции другой группы – только атомами В. Анализ данных [18] по кубическим пространственным группам показывает, что соотношение 5:1 не может быть выполнено ни в одной из пространственных групп, описывающих гранецентрированные кубические решетки. Поэтому неудивительно, что никто не сумел создать модели кубической сверхструктуры  $Ti_5O_5$  ( $Ti_5 \blacksquare O_5 \square$ ) в ГЦК пространственных группах, предложенных в работе [8]. Тот же анализ

данных [18] показывает, что необходимое соотношение 5:1 может быть достигнуто в 15 примитивных или объемно-центрированных кубических пространственных группах. Учет явного вида координат узлов базисной  $B1$ -структуры и координат узлов предполагаемой сверхструктуры позволяет существенно сократить число возможных пространственных групп, так как в большинстве из них часть узлов подрешеток титана и кислорода оказывается в кристаллографических позициях одного типа, что невозможно. В итоге при упорядочении в соединениях с базисной кубической структурой  $B1$  кубические сверхструктуры с соотношением кратностей занятых и вакантных позиций 5:1 могут возникать только в четырех группах:  $\#200$  ( $Pm\bar{3}$ ),  $207$  ( $P432$ ),  $215$  ( $P\bar{4}3m$ ) и  $221$  ( $Pm\bar{3}m$ )  $Pm\bar{3}m$ .

Анализ показал, что в кубической структуре  $A_5B$  с пространственной группой  $Pm\bar{3}$  позиции ( $f$ ) и ( $g$ ), имеющие начальные координаты  $(1/3 \ 0 \ 1/2)$  и  $(1/3 \ 1/2 \ 0)$ , вырождаются и объединяются в 12-кратные позиции. Поэтому группу  $Pm\bar{3}$  из рассмотрения можно исключить. В группах  $P432$  и  $Pm\bar{3}m$  однотипные кристаллографические позиции ( $a$ ), ( $b$ ), ( $c$ ), ( $d$ ), ( $e$ ), ( $f$ ), ( $g$ ), ( $h$ ), ( $i$ ) и ( $j$ ), в которых могут находиться атомы  $Ti$ ,  $O$  и вакансии  $\blacksquare$ ,  $\square$ , имеют одинаковые координаты. Разные по типу 24-кратные позиции групп  $P432$  и  $Pm\bar{3}m$  тоже имеют одинаковые координаты. При полном совпадении атомных координат из двух групп нужно выбрать более симметричную группу  $\#221$  ( $Pm\bar{3}m$ ), а группу  $P432$  из рассмотрения исключить. Наконец, в пространственной группе  $P\bar{4}3m$  нет 8-кратных позиций. Они расщепляются на позиции  $4(e)$ . Вместе с тем в кубической сверхструктуре  $Ti_5O_5$  позиции  $4(e_1)$  и  $4(e_2)$  либо заняты атомами одного сорта, либо вакантны. Физически эти позиции вырождаются и объединяются в 8-кратные позиции. Поэтому группу  $P\bar{4}3m$  тоже можно исключить из рассмотрения.

Таким образом, нужно обсудить размещение атомов и вакансий кубической сверхструктуры  $Ti_5 \blacksquare O_5 \square$  в решетке с пространственной группой  $Pm\bar{3}m$ .

Для описания структуры упорядоченной фазы используем функцию распределения  $n(\mathbf{r})$ , которая представляет собой вероятность обнаружения атома данного сорта на узле  $\mathbf{r} = (x_1, y_1, z_1)$  упорядочивающейся решетки Изинга. В рассматриваемом случае решеткой Изинга является ГЦК-решетка, для которой  $\mathbf{r} = x_1 \mathbf{a}_1 + y_1 \mathbf{a}_2 + z_1 \mathbf{a}_3$ , где  $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$  – основные трансляции ГЦК-решетки в направлениях  $[100]_{fcc}$ ,  $[010]_{fcc}$  и  $[001]_{fcc}$ ,  $x_1 = x/a_{B1} \equiv 3(x/a_s)$ ,  $y_1 = y/a_{B1} \equiv 3(y/b_s)$ ,  $z_1 = z/a_{B1} \equiv 3(z/c_s)$  – координаты узлов

ГЦК-решетки (целые и полуцелые числа). Отклонение вероятности  $n(\mathbf{r})$  от ее значения в случае неупорядоченного (статистического) распределения можно представить как суперпозицию нескольких плоских концентрационных волн [19]. Волновыми векторами этих волн являются сверхструктурные векторы, образующие канал перехода беспорядок–порядок [2, 3]. В методе статических концентрационных волн [2, 3, 19] функция распределения  $n(\mathbf{r})$  имеет вид

$$\begin{aligned} N(\mathbf{r}) &= x + \frac{1}{2} \sum_s \sum_{j \in s} \eta_s \gamma_s [\exp(i\varphi_s^{(j)}) \exp(i\mathbf{k}_s^{(j)} \mathbf{r}) + \\ &\quad + \exp(-i\varphi_s^{(j)}) \exp(-i\mathbf{k}_s^{(j)} \mathbf{r})] \equiv \\ &\equiv x + \frac{1}{2} \sum_s \eta_s \sum_{j \in s} [\gamma(\mathbf{k}_s^{(j)}) \exp(i\mathbf{k}_s^{(j)} \mathbf{r}) + \\ &\quad + \gamma^*(\mathbf{k}_s^{(j)}) \exp(-i\mathbf{k}_s^{(j)} \mathbf{r})] \equiv \\ &\equiv x + \frac{1}{2} \sum_s \eta_s \gamma_s \sum_{j \in s} [a_s^{(j)} \cos(\mathbf{k}_s^{(j)} \mathbf{r}) + b_s^{(j)} \sin(\mathbf{k}_s^{(j)} \mathbf{r})], \quad (1) \end{aligned}$$

где  $x$  – доля узлов, занятых атомами данного сорта в упорядоченной подрешетке;  $\frac{1}{2}\eta_s \gamma_s [\exp(i\varphi_s^{(j)}) \exp(i\mathbf{k}_s^{(j)} \mathbf{r}) + \exp(-i\varphi_s^{(j)}) \exp(-i\mathbf{k}_s^{(j)} \mathbf{r})] \equiv \Delta(\mathbf{k}_s^{(j)}, \mathbf{r})$  – стоячая плоская статическая концентрационная волна, порождаемая вектором  $\mathbf{k}^{(j)}$  звезды  $\{\mathbf{k}_s\}$ ;  $\eta_s$  – параметр дальнего порядка, соответствующий звезде  $\{\mathbf{k}_s\}$ ;  $\eta_s \gamma_s$  и  $\varphi_s^{(j)}$  – амплитуда и фазовый сдвиг концентрационной волны соответственно. Коэффициенты  $\gamma(\mathbf{k}_s^{(j)}) = \gamma_s \exp(i\varphi_s^{(j)})$  учитывают симметрию кристалла и определяются так, чтобы полностью упорядоченному кристаллу стехиометрического состава соответствовали параметры порядка  $\eta_s$ , равные единице. Суммирование в (1) ведется по неэквивалентным сверхструктурным векторам первой зоны Бриллюэна.

На узлах  $\mathbf{r}_{eq}$ , расположенных в эквивалентных кристаллографических позициях ( $i$ ), функция  $n(\mathbf{r})$  принимает одно и то же значение. Поэтому для эквивалентных узлов сумма

$$\sum_{j \in s} [a_s^{(j)} \cos(\mathbf{k}_s^{(j)} \mathbf{r}_{eq(i)}) + b_s^{(j)} \sin(\mathbf{k}_s^{(j)} \mathbf{r}_{eq(i)})] = c_{eq(i)} \quad (2)$$

является постоянной величиной. Для всех  $p$  эквивалентных узлов с известными координатами  $\mathbf{r}_{eq(i)}$  с учетом всех лучей  $\mathbf{k}_s^{(j)}$  звезды  $\{\mathbf{k}_s\}$  можно записать систему из  $p$  уравнений вида (2) и путем ее решения найти численные значения коэффициентов  $a_s^{(j)}$  и  $b_s^{(j)}$ . Тем самым мы определим, какие именно лучи звезды  $\{\mathbf{k}_s\}$  входят в канал перехода беспорядок–порядок. Эта задача решается для каждой звезды, чьи лучи

входят в канал перехода. Для такого расчета коэффициентов  $a_s^{(j)}$  и  $b_s^{(j)}$  не нужно знать, атомы какого сорта занимают рассматриваемые узлы. Это очень важно в случае моделирования сверхструктуры, когда известны только звезды и координаты кристаллографических позиций, но не известно распределение атомов разного сорта или атомов и вакансий по ним.

Согласно результатам расчета в канал перехода беспорядок–порядок, связанного с образованием кубической сверхструктуры  $Ti_5O_5$  с векторами трансляции  $\mathbf{a}_s = \langle 300 \rangle_{B1}$ ,  $\mathbf{b}_s = \langle 030 \rangle_{B1}$  и  $\mathbf{c}_s = \langle 003 \rangle_{B1}$ , входят все лучи звезд  $\{\mathbf{k}_{10}\}$ ,  $\{\mathbf{k}_7\}$ ,  $\{\mathbf{k}_{6(1)}\}$ ,  $\{\mathbf{k}_{6(2)}\}$ ,  $\{\mathbf{k}_{4(1)}\}$ ,  $\{\mathbf{k}_{4(2)}\}$  и  $\{\mathbf{k}_1\}$ . Всего канал перехода  $Ti_xO_z \rightarrow Ti_5O_5$  включает 75 сверхструктурных векторов.

В пространственной группе  $Pm\bar{3}m$  все узлы подрешетки титана в элементарной ячейке сверхструктуры  $Ti_5O_5$  с учетом их координат можно распределить по позициям  $1(b)$ ,  $3(d)$ ,  $6(e)$ ,  $6(f)$ ,  $8(g)$ ,  $12(h)$ ,  $12(j_1)$ ,  $12(j_2)$ ,  $24(k)$  и  $24(m)$ . Комбинирование данных позиций в две группы позволяет получить все варианты, обеспечивающие соотношение суммарных кратностей позиций этих групп 5:1. Формально для обсуждаемой сверхструктуры возможно 8 вариантов распределения атомов  $Ti$  и вакансий  $\blacksquare$  по всем типам позиций. Однако физически возможно только три распределения, при которых функция  $n_{Ti}(\mathbf{r})$  равна 0 на всех вакантных позициях и 1 на позициях, занятых атомами  $Ti$ . Это распределения, при которых в подрешетке титана вакантны позиции: 1)  $1(b)$ ,  $3(d)$ ,  $6(e)$  и  $8(g)$ ; 2)  $6(e)$  и  $12(j_2)$ ; 3)  $6(f)$  и  $12(j_1)$ . В 1-м и 2-м вариантах часть вакансий  $\blacksquare$  находится на минимальном расстоянии  $(\sqrt{2}/2)a_{fcc}$  друг от друга. В результате возникают тетраэдрические, октаэдрические или кубооктаэдрические кластеры из 4, 6 или 12 соседних титановых вакансий  $\blacksquare$  соответственно. Наиболее вероятен 3-й вариант распределения, при котором вакансии  $\blacksquare$  находятся на наибольших расстояниях  $a_{fcc}$  и  $\sqrt{2}a_{fcc}$  друг от друга. Функция распределения атомов  $Ti$  в базисной ГЦК-решетке, рассчитанная для этого варианта распределения, имеет вид

$$\begin{aligned} N_{Ti}(x_1, y_1, z_1) &= x + (\eta_{10}/6) \sum_{j \in \mathbf{k}_{10}} \cos(\mathbf{k}_{10}^{(j)} \mathbf{r}) - \\ &- (\eta_7/18) \sum_{j \in \mathbf{k}_7} \cos(\mathbf{k}_7^{(j)} \mathbf{r}) + (\eta_{6(1)}/18) \sum_{j \in \mathbf{k}_{6(1)}} \cos(\mathbf{k}_{6(1)}^{(j)} \mathbf{r}) - \\ &- (\eta_{6(2)}/18) \sum_{j \in \mathbf{k}_{6(2)}} \cos(\mathbf{k}_{6(2)}^{(j)} \mathbf{r}) + (\eta_{4(1)}/18) \times \\ &\times \sum_{j \in \mathbf{k}_{4(1)}} \cos(\mathbf{k}_{4(1)}^{(j)} \mathbf{r}) + (\eta_{4(2)}/18) \sum_{j \in \mathbf{k}_{4(2)}} \cos(\mathbf{k}_{4(2)}^{(j)} \mathbf{r}) - \\ &- (\eta_1/18) \sum_{j \in \mathbf{k}_1} \cos(\mathbf{k}_1^{(j)} \mathbf{r}). \quad (3) \end{aligned}$$

Идеальная кубическая (пр. гр. # 221 –  $Pm\bar{3}m$  ( $P4/m\bar{3}2/m$ ) ( $O_h^1$ )) упорядоченная фаза  $Ti_5 \blacksquare O_5 \square$  ( $Ti_{90} \blacksquare_{18} O_{90} \square_{18}$ ) монооксида титана  $Ti_x O_z$ :  $\mathbf{a}_s = \langle 300 \rangle_{B1}$ ,  $\mathbf{b}_s = \langle 030 \rangle_{B1}$ ,  $\mathbf{c}_s = \langle 003 \rangle_{B1}$

Атом	Позиция и кратность	Атомные координаты в идеальной упорядоченной структуре			Атом	Позиция и кратность	Атомные координаты в идеальной упорядоченной структуре		
		$x/a_s$	$y/b_s$	$z/c_s$			$x/a_s$	$y/b_s$	$z/c_s$
Ti 1	1(b)	1/2	1/2	1/2	O 1	1(a)	0	0	0
Ti 2	3(d)	1/2	0	0	O 2	3(c)	0	1/2	1/2
Ti 3	6(e)	1/6	0	0	O 3 (вакансия $\square$ )	6(e)	1/3	0	0
Ti 4 (вакансия $\blacksquare$ )	6(f)	1/6	1/2	1/2	O 4	6(f)	1/3	1/2	1/2
Ti 5	8(g)	1/6	1/6	1/6	O 5	8(g)	1/3	1/3	1/3
Ti 6	12(h)	1/3	1/2	0	O 6	12(h)	1/6	1/2	0
Ti 7 (вакансия $\blacksquare$ )	12(j <sub>1</sub> )	1/2	1/6	1/6	O 7 (вакансия $\square$ )	12(i <sub>1</sub> )	0	1/3	1/3
Ti 8	12(j <sub>2</sub> )	1/2	1/3	1/3	O 8	12(i <sub>2</sub> )	0	1/6	1/6
Ti 9	24(k)	0	1/6	1/3	O 9	24(l)	1/2	1/3	1/6
Ti 10	24(m)	1/3	1/3	1/6	O 10	24(m)	1/6	1/6	1/3

Согласно аналогичному расчету в подрешетке кислорода кубической (пр. гр.  $Pm\bar{3}m$ ) сверхструктуры  $Ti_5 O_5$  возможны три распределения с вакансиями  $\square$  в позициях: 1) 1(a), 3(c), 6(f) и 8(g); 2) 6(e) и 12(i<sub>1</sub>); 3) 6(f) и 12(i<sub>2</sub>). Более равномерное размещение вакансий  $\square$  достигается, когда вакантны узлы 6(e) и 12(i<sub>1</sub>). Функция распределения атомов O на узлах базисной ГЦК кислородной подрешетки с этими вакантными узлами имеет вид

$$\begin{aligned}
 N_O(x_I, y_I, z_I) = & z - (\eta_{10}/6) \sum_{j \in \mathbf{k}_{10}} \cos(\mathbf{k}_{10}^{(j)} \mathbf{r}) - \\
 & - (\eta_7/18) \sum_{j \in \mathbf{k}_7} \cos(\mathbf{k}_7^{(j)} \mathbf{r}) - (\eta_{6(1)}/18) \sum_{j \in \mathbf{k}_{6(1)}} \cos(\mathbf{k}_{6(1)}^{(j)} \mathbf{r}) - \\
 & - (\eta_{6(2)}/18) \sum_{j \in \mathbf{k}_{6(2)}} \cos(\mathbf{k}_{6(2)}^{(j)} \mathbf{r}) - (\eta_{4(1)}/18) \times \\
 & \times \sum_{j \in \mathbf{k}_{4(1)}} \cos(\mathbf{k}_{4(1)}^{(j)} \mathbf{r}) + (\eta_{4(2)}/18) \sum_{j \in \mathbf{k}_{4(2)}} \cos(\mathbf{k}_{4(2)}^{(j)} \mathbf{r}) + \\
 & + (\eta_1/18) \sum_{j \in \mathbf{k}_1} \cos(\mathbf{k}_1^{(j)} \mathbf{r}). \quad (4)
 \end{aligned}$$

Кубическая (пр. гр.  $Pm\bar{3}m$ ) сверхструктура  $Ti_5 \blacksquare O_5 \square$  ( $Ti_{90} \blacksquare_{18} O_{90} \square_{18}$ ), построенная с учетом найденных функций распределения атомов титана (3) и кислорода (4), показана на рис. 2. Она является комбинацией наиболее вероятных распределений атомов титана и кислорода по своим подрешеткам. Положение атомов и вакансий в кубической сверхструктуре  $Ti_5 \blacksquare O_5 \square$  ( $Ti_{90} \blacksquare_{18} O_{90} \square_{18}$ ) приведено в таблице.

Расчет положения сверхструктурных отражений кубической (пр. гр.  $Pm\bar{3}m$ ) сверхструктуры

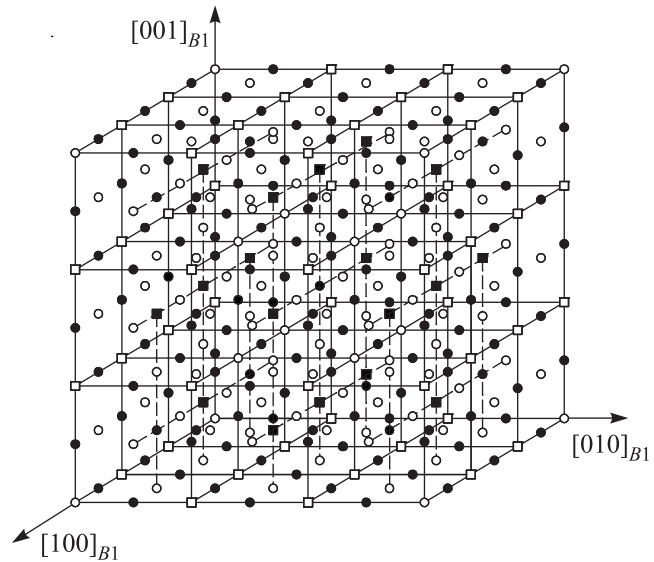


Рис. 2. Положение кубической (пр. гр.  $Pm\bar{3}m$ ) элементарной ячейки сверхструктуры  $Ti_5 \blacksquare O_5 \square$  ( $Ti_{90} \blacksquare_{18} O_{90} \square_{18}$ ) в базисной решетке со структурой B1 (NaCl):  $\bullet$  – атом титана,  $\circ$  – атом кислорода,  $\blacksquare$  – вакансия в подрешетке титана,  $\square$  – вакансия в подрешетке кислорода

$Ti_{90} \blacksquare_{18} O_{90} \square_{18}$  в сечении (112) обратной решетки базисной неупорядоченной фазы показал, что на картине электронной дифракции все 99 экспериментально наблюдаемых дополнительных отражений (рис. 1c) однозначно принадлежат именно кубической упорядоченной фазе. Все отражения, которые в [13, 15, 16] определялись как отражения моноклинной (пр. гр.  $C2/m$ ) фазы  $Ti_5 O_5$  или двойниковые отражения (см. рис. 1b), на самом деле принадлежат кубической упорядоченной фазе  $Ti_5 O_5$ . В обратной решетке соотно-

шения между индексами отражений кубической (пр. гр.  $Pm\bar{3}m$ ) и моноклинной сверхструктуры  $Ti_5O_5$  и индексами отражений базисной структуры  $B1$  имеют вид  $h_{cub}^* = 2h_{mon}^* + l_{mon}^* = 3h_{B1}^*$ ,  $k_{cub}^* = 3k_{mon}^* = 3k_{B1}^*$  и  $l_{cub}^* = -h_{mon}^* + l_{mon}^* = 3l_{B1}^*$ .

На рис. 3 показаны рассчитанные положения структурных (●) и сверхструктурных (○) узлов в сечении

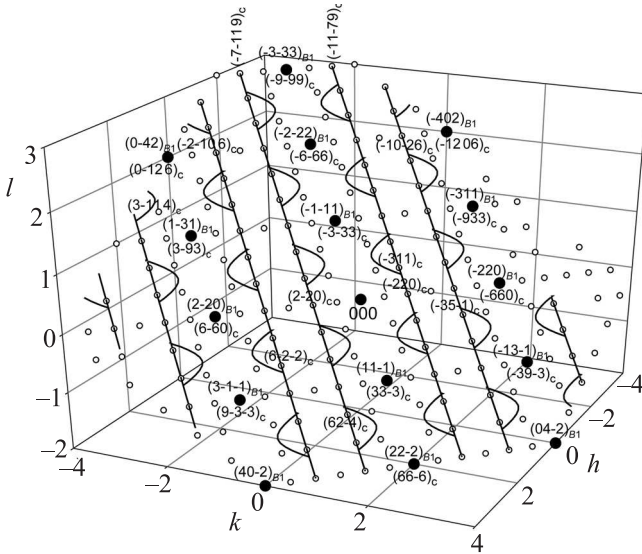


Рис. 3. Положение структурных (●) и сверхструктурных (○) узлов в сечении (112) обратной решетки ГЦК-кристалла для упорядоченного кубического (пр. гр.  $Pm\bar{3}m$ ) монооксида титана  $Ti_5 \blacksquare O_5 \square$  ( $Ti_{90} \blacksquare_{18} O_{90} \square_{18}$ ) и схема контуров диффузного рассеяния (сплошные линии) при моделировании ближнего порядка замещения тетраэдрическим кластером. Контур сечения поверхности диффузного рассеяния, которые могут наблюдаться при образовании кубической сверхструктуры  $Ti_5O_5$ , описаны функциями (5), (6) с параметром  $C = 1$

нии (112) обратной решетки ГЦК-кристалла для упорядоченного кубического (пр. гр.  $Pm\bar{3}m$ ) монооксида титана  $Ti_5 \blacksquare O_5 \square$  ( $Ti_{90} \blacksquare_{18} O_{90} \square_{18}$ ) и схема контуров диффузного рассеяния, которые могут возникать на начальных стадиях образования этой сверхструктуры, обусловлены ближним порядком замещения и соответствуют переходному (между неупорядоченным и полностью упорядоченным) состоянию. При моделировании ближнего порядка замещения использовалась кластерная модель переходного состояния [20, 21] с тетраэдрическим кластером. В этом случае поверхность диффузного рассеяния описывается уравнением

$$f(\mathbf{g})f^*(\mathbf{g}) - C = 0, \quad (5)$$

где

$$f(\mathbf{g}) = 1 + \exp[i\pi(h+k)] + \exp[i\pi(h+l)] + \exp[i\pi(k+l)], \quad (6)$$

а  $C$  – параметр описания, близкий к 1. Рассчитанные контуры диффузного рассеяния, которые могут наблюдаться на начальных стадиях образования кубической фазы  $Ti_5O_5$ , полезны для экспериментальной идентификации образующейся сверхструктуры.

Поворотное снижение симметрии при образовании кубической сверхструктуры  $Ti_5O_5$  в неупорядоченном монооксиде титана равно 2. Понижение трансляционной симметрии (увеличение в результате упорядочения объема элементарной ячейки) равно 27. Поэтому общее снижение симметрии при образовании в нестехиометрическом монооксиде  $Ti_xO_z$  кубической (пр. гр.  $Pm\bar{3}m$ ) сверхструктуры  $Ti_5O_5$  равно  $2 \cdot 27 = 54$ . Образование кубической сверхструктуры  $Ti_5O_5$  связано с искажением симметрии по одной лифшицевской и 6 нелифшицевским звездам и может происходить только как фазовый переход первого рода.

Работа поддержана РФФИ (гранты # 10-03-00023а и 10-03-00035а) и Уральским отделением РАН (межрегиональный проект # 12-С-3-1002).

1. А. И. Гусев, УФН **170**, 3 (2000).
2. 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–N.Y.–London, Springer, 2001, 607 p.
3. А. И. Гусев, *Нестехиометрия, беспорядок, ближний и дальний порядок в твердом теле*, М.: Физматлит, 2007, 856 с.
4. D. Watanabe, J. R. Castles, A. Jostsons, and A. S. Malin, *Nature* **210**, 934 (1966).
5. D. Watanabe, J. R. Castles, A. Jostsons, and A. S. Malin, *Acta Crystallogr.* **23**, 307 (1967).
6. D. Watanabe, O. Terasaki, A. Jostsons, and J. R. Castles, in: *The Chemistry of Extended Defects in Non-Metallic Solids* (eds. by L. Eyring and M. O. Keeffe), Amsterdam–London, North-Holland Publ., 1970, p. 238.
7. A. W. Vere and R. E. Smallman, in: *Mechanism of Phase Transformations in Crystalline Solids / Proc. Int. Symp.* (3–5 July 1968, University of Manchester), London, Institute of Metals, 1969, p. 212.
8. E. Hilti, *Naturwissenschaften* **55**, 130 (1968).
9. E. Hilti and F. Laves, *Naturwissenschaften* **55**, 131 (1968).
10. А. А. Валеева, А. А. Ремпель, А. И. Гусев, *Неорган. материалы* **37**, 716 (2001).
11. А. И. Гусев, *Письма в ЖЭТФ* **74**, 96 (2001).
12. J. R. Castles, J. M. Cowley, and A. E. C. Spargo, *Acta Crystallogr. A* **27**, 376 (1971).

13. A. A. Valeeva, A. A. Rempel, M. A. Muller et al., *Phys. Stat. Sol.* **224** (b), R1 (2001).
14. А. А. Валеева, Г. Танг, А. И. Гусев, А. А. Ремпель, *Письма в ЖЭТФ* **77**, 28 (2003).
15. А. А. Валеева, А. И. Гусев, *Письма в ЖЭТФ* **79**, 579 (2004).
16. А. А. Валеева, А. И. Гусев, *ФТТ* **48**, 1598 (2006).
17. О. В. Ковалев, *Неприводимые и индуцированные представления и копредставления федоровских групп*, М.: Наука, 1986, 368 с.
18. *International Tables for Crystallography. A. Space Group Symmetry*, 5th revised edition (ed. by T. Hanh), Dordrecht (Netherlands), Springer, 2005, 911 p.
19. А. Г. Хачатурян, *Теория фазовых превращений и структура твердых растворов*, М.: Наука, 1974, 384 с.
20. R. de Ridder, in: *Diffraction and Imaging Techniques in Material Science*, 2<sup>th</sup> edition (eds. by S. Amelinckx, R. Gevers, and J. von Landuyt), Amsterdam-N.Y.-Oxford, North-Holland Publ., 1978, p. 429.
21. А. И. Гусев, *УФН* **176**, 717 (2006).