

## Дифракционные спектры переходных структурных состояний порядок–порядок в монооксиде титана

М. Г. Костенко, А. А. Ремпель<sup>1)</sup>

Институт химии твердого тела УрО РАН, 620990 Екатеринбург, Россия

Поступила в редакцию 29 мая 2017 г.

После переработки 21 июня 2017 г.

Предложен новый класс сверхструктур  $M_{(n-i)}X_{(n-i)}$  ( $n$  – целочисленная константа,  $i$  – рациональная переменная), образующихся в результате незавершенных равновесных фазовых переходов порядок–порядок второго рода в твердых растворах и в соединениях с атомно-вакансионным упорядочением. Новые сверхструктуры представляют собой суперпозицию частично разупорядоченных сверхструктур типа  $M_n-X_n$  различной симметрии в матрице базисной кристаллической структуры. На примере высокотемпературной упорядоченной фазы  $\beta$ -TiO монооксида титана исследованы параметры моделей, влияющие на расположение и интенсивность сверхструктурных отражений на дифрактограммах. Показано, что при определенных параметрах дифракционные спектры низко симметричной сверхструктуры  $M_{(5-i)}X_{(5-i)}$  (пр. гр.  $P1m1$ ) и высоко симметричной сверхструктуры  $M_5X_5$  (пр. гр.  $Pm\bar{3}m$ ) идентичны по расположению сверхструктурных рефлексов.

DOI: 10.7868/S0370274X1715005X

**1.** Многие бинарные соединения переходных металлов с кислородом, азотом, углеродом и серой содержат структурные вакансии в узлах металлической, неметаллической или сразу в обеих подрешетках [1, 2]. Неупорядоченное расположение вакансий не оказывает влияния на симметрию базисной кристаллической структуры, которая описывается приближением среднего поля [3] и решетками вероятностей [1, 2]. Упорядочение вакансий приводит к образованию сверхструктур, симметрия которых отличается от симметрии исходной кристаллической структуры. Для бинарных соединений с атомно-вакансионным упорядочением известно более сотни сверхструктур различных типов и симметрий [1, 2, 4]. При этом многие модели упорядочения [5, 6] еще не получили экспериментального подтверждения.

Для регистрации и идентификации сверхструктур используют методы рентгеновской [7–9], электронной [10–12] или нейтронной [13, 14] дифракций. В большинстве случаев построение модели сверхструктуры по данным дифракционных экспериментов не представляет трудности. Для каждой из известных сверхструктур характерен определенный набор сверхструктурных отражений, по количеству и расположению которых можно отличить одну сверхструктуру от другой. Анализ интенсивностей рефлексов, как правило, не проводится, а несовпадение расчетных и экспериментальных данных обычно

списывается на нестехиометрию, частичное разупорядочение или на особенности микроструктуры образцов. В данной работе рассмотрен случай, когда фактор интенсивности рефлексов имеет решающее значение при идентификации сверхструктур, а простые модели упорядочения не описывают реальное поведение точечных дефектов.

**2.** Одним из первых соединений, в котором обнаружено атомно-вакансионное упорядочение, был нестехиометрический монооксид титана  $TiO_y$ . Авторы [10–12] наблюдали сверхструктурные отражения на картинах электронной микродифракции и предложили для их объяснения модель моноклинной сверхструктуры  $M_5X_{5(\text{mon})}$  (пр. гр.  $C2/m$ ). В обозначении сверхструктур  $M_nX_n$  индекс  $n$  показывает количество атомов, приходящееся на 1 вакансию в подрешетках M или X. В эксперименте [15], помимо моноклинной сверхструктуры  $M_5X_{5(\text{mon})}$ , наблюдалась сверхструктура с кубической симметрией, точно определить структурные параметры которой не удалось.

Дальнейшие исследования по упорядочению вакансий, проводившиеся авторами [7, 8, 16–19], не позволили однозначно установить симметрию образующейся сверхструктуры. Положение сверхструктурных рефлексов на рентгенограмме [7, 8] удовлетворительно объяснялось моделью моноклинной сверхструктуры, предложенной в [10–12]. Однако на картинах электронной микродифракции [16–19] присутствовало множество сверхструктурных отражений,

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

не относящихся к  $M_5X_{5(\text{mon})}$ . В недавних работах [20–22] показано, что авторами [7, 8, 16–19] вместо низкотемпературной фазы  $\alpha$ -TiO со сверхструктурой  $M_5X_{5(\text{mon})}$  синтезирована высокотемпературная фаза  $\beta$ -TiO – та же упорядоченная фаза, что, вероятно, наблюдалась в эксперименте [4]. С другой стороны, выполненные нами термодинамические расчеты [23] опровергают возможность образования идеально упорядоченной сверхструктуры в высокотемпературной фазе  $\beta$ -TiO. Данный вывод вытекает из невозможности понижения конфигурационной энтропии с ростом температуры при переходе  $\alpha$ -TiO –  $\beta$ -TiO.

**3.** Рассмотрим общую закономерность фазовых переходов порядок–порядок, сопровождающихся изменением симметрии сверхструктуры. Свободная энергия  $F$  системы при фазовом переходе является функцией параметра дальнего порядка  $\eta$ :  $F = E(\eta) - TS(\eta)$  ( $E$  – внутренняя энергия,  $S$  – энтропия,  $T$  – температура). Параметр дальнего порядка характеризует степень упорядоченности структуры и связан с количеством вакансий в узлах вакансионных подрешеток сверхструктур [1]. С повышением температуры вакансии (из подрешетки вакансий низкотемпературной сверхструктуры) должны постепенно перемещаться в узлы подрешетки вакансий высокотемпературной сверхструктуры. При этом параметр дальнего порядка низкотемпературной сверхструктуры уменьшается, а высокотемпературной – увеличивается. Функциональная зависимость между параметрами дальнего порядка рассмотрена нами в [23]. Процесс фазового перехода можно характеризовать как параметром дальнего порядка низкотемпературной сверхструктуры, так и параметром дальнего порядка высокотемпературной сверхструктуры [23].

Точное вычисление зависимостей  $E(\eta)$  и  $S(\eta)$  первопринципными методами невозможно. Для качественной оценки поведения системы примем следующие допущения: (i) функция  $E(\eta)$  монотонно возрастает и (ii) функция  $S(\eta)$  главным образом определяется конфигурационной составляющей энтропии. Последняя легко может быть вычислена по определению Больцмана с использованием комбинаторной формулы и формулы Стирлинга. Как показано в [23], зависимость имеет максимум, соответствующий максимальной степени беспорядка в вакансионных подрешетках исходных сверхструктур. Сложение монотонно возрастающей функции  $E(\eta)$  и функции  $-TS(\eta)$ , имеющей точку максимума, с учетом различных значений параметра  $T$ , приводит к функциям, графики которых изображены на рис. 1. При достаточно низких температурах (кривые для  $T_1, T_2,$

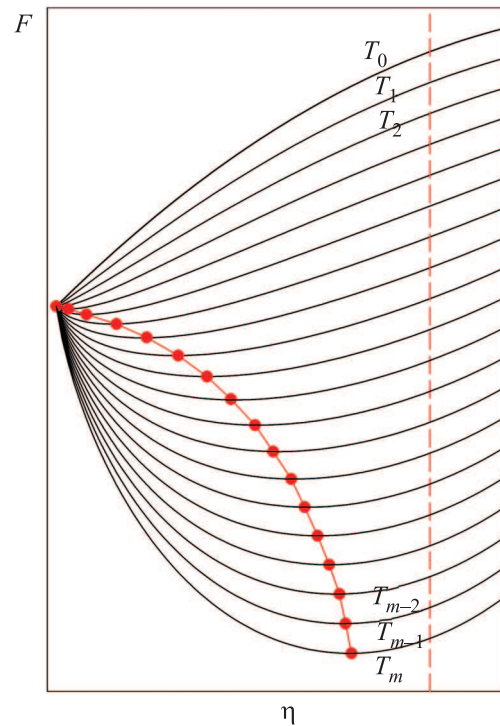


Рис. 1. (Цветной онлайн) Вид зависимостей свободной энергии  $F = E - TS$  при различных температурах ( $T_0 < T_1 < T_2 \dots < T_{m-2} < T_{m-1} < T_m$ ) от параметра дальнего порядка  $\eta$  высокотемпературной сверхструктуры  $M_nX_n$ . Красной линией отмечено положение минимумов, пунктирной линией – значение параметра дальнего порядка, соответствующее максимуму конфигурационной энтропии

$T_3$  на рис. 1) минимум свободной энергии достигается при минимально возможных  $\eta$ , что соответствует низкотемпературной сверхструктуре, энергия  $E$  которой минимальна. При дальнейшем повышении температуры минимум свободной энергии постепенно смещается в сторону более высоких степеней порядка высокотемпературной сверхструктуры и соответственно более низких степеней порядка низкотемпературной сверхструктуры. Точка минимума свободной энергии асимптотически приближается к точке минимума конфигурационной энтропии.

Из приведенных выше соображений вытекают следующие выводы: (i) фазовый переход порядок–порядок, обусловленный перераспределением вакансий, происходит по механизму второго рода; (ii) фазовый переход не протекает до конца, т.е. идеально упорядоченные высокотемпературные фазы с нулевым значением конфигурационной энтропии не могут быть термодинамически равновесными.

Таким образом, структура высокотемпературных упорядоченных фаз в действительности представля-

ет собой суперпозицию низкотемпературной сверхструктуры и некой дополнительной сверхструктуры, которая необходима для увеличения конфигурационной энтропии системы при повышенных температурах.

4. Чтобы определить истинную симметрию высокотемпературной упорядоченной фазы следует подробно проанализировать структурное образование, получаемое при суперпозиции двух сверхструктур разной симметрии в матрице базисной кристаллической структуры. Рассмотрим данный вопрос на примере моноклинной (пр. гр.  $C2/m$ ) и кубической (пр. гр.  $Pm\bar{3}m$ ) сверхструктур  $M_5X_5$  монооксида титана. Тщательный анализ показал, что возможны три варианта совмещения данных сверхструктур в матрице базисной структуры  $B1$ : когда количество общих вакансий составляет 0%, 22.23 (4/18)% и 38.89 (7/18)% от общего количества вакансий. Причем образующаяся структура будет обладать единственным точечным элементом симметрии – плоскостью зеркального отражения, что позволяет отнести ее к пространственной группе  $P1m1$  моноклинной сингонии [24]. (Пример совмещения сверхструктур показан на рис. 2).

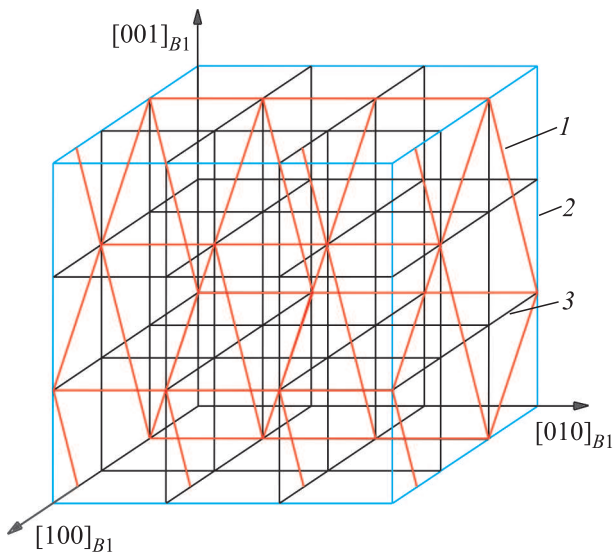


Рис. 2. (Цветной онлайн) Пример совмещения моноклинной (красные линии, 1) и кубической (синие линии, 2) сверхструктур в базисной кристаллической структуре типа  $B1$  (черные линии, 3). Единственный точечный элемент симметрии, оставшийся от исходных сверхструктур, – это плоскость зеркального отражения, перпендикулярная направлению  $[010]_{B1}$

С другой стороны, конкретный тип совмещения сверхструктур должен учитывать условие минимизации энергетически невыгодных корреляций [25, 26].

С этой точки зрения наиболее приемлемым является вариант, при котором количество общих узлов вакансионных подрешеток равно 7/18. Элементарная ячейка сверхструктуры  $M_{(5-11/18)}X_{(5-11/18)}$ , полученной совмещением исходных сверхструктур семейства  $M_5X_5$  с учетом различных типов вакансионных позиций показана на рис. 3. По форме и размеру

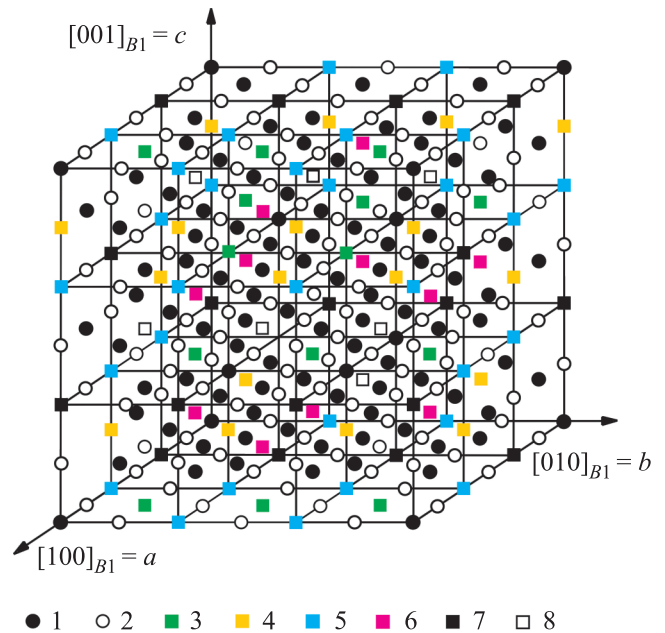


Рис. 3. (Цветной онлайн) Элементарная ячейка гибридной сверхструктуры  $M_{(5-11/18)}X_{(5-11/18)}$  (пр. гр.  $P1m1$ ): 1, 2 – атомы металлической  $M$  и неметаллической  $X$  подрешеток соответственно, 3, 4 – позиции вакансий металлической и неметаллической подрешеток соответственно, принадлежащие только исходной низкотемпературной моноклинной сверхструктуре  $M_5X_5$  (пр. гр.  $C2/m$ ), 5, 6 – тоже вакансионные позиции, но принадлежащие только высокотемпературной кубической сверхструктуре  $M_5X_5$  (пр. гр.  $Pm\bar{3}m$ ), 7, 8 – позиции вакансий металлической и неметаллической подрешеток, принадлежащие одновременно моноклинной и кубической сверхструктурам  $M_5X_5$

она совпадает с элементарной ячейкой кубической сверхструктуры  $M_5X_5$ , т.е.  $a = b = c = 3a_{B1}$ ,  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ , а понижение симметрии с кубической до моноклинной обусловлено изменением в расположении вакансионных позиций. Базис элементарной ячейки включает 144 узла структуры  $B1$ , из которых 36 узлов занимают однократные кристаллографические позиции  $a$ , столько же узлов – однократные кристаллографические позиции  $b$  и 72 узла – двукратные позиции  $c$ . На элементарную ячейку приходится 216 узлов, из которых 58 принадлежат подрешеткам вакансий (29 в металлической и столько же в неме-

таллической подрешетках структуры  $B1$ ). С учетом кратности позиций в  $M_{(5-11/18)}X_{(5-11/18)}$  число различных типов узлов подрешетки вакансий достигает 40, в то время как в  $M_5X_{5(\text{mon})}$  и  $M_5X_{5(\text{cub})}$  оно составляет 2 и 4 соответственно. Вакансионные позиции сверхструктуры никогда полностью не заполняются вакансиями, что обеспечивает неравенство нулю ее конфигурационной энтропии.

5. Сверхструктуры высокотемпературных упорядоченных фаз, получаемые суперпозицией исходных сверхструктур  $M_nX_n$  [1, 2, 4], принципиально отличаются от последних тем, что количество узлов их вакансионных подрешеток больше количества вакансий в соединении. С учетом этого факта предлагаемый тип сверхструктур можно обозначить формулой  $M_{(n-i)}X_{(n-i)}$ , где индекс  $i$  принимает дискретные значения и учитывает расширение вакансионной подрешетки вследствие суперпозиции исходных сверхструктур типа  $M_nX_n$ . Конкретное значение  $i$  определяется способом наложения сверхструктур в базисной кристаллической структуре. В рассматриваемом случае  $i$  может принимать значения 1, 14/18 и 11/18.

Авторам [10, 13–15], применявшим дифракционные методы анализа, не удалось отличить сверхструктуру  $M_{(5-i)}X_{(5-i)}$  с моноклинной симметрией от кубической сверхструктуры семейства  $M_5X_5$ . Причина заключается в том, что дифракционные спектры  $M_{(5-i)}X_{(5-i)}$  содержат все рефлексы сверхструктуры  $M_5X_{5(\text{cub})}$  а специфические рефлексы возникают только при определенных соотношениях вероятности вакансий в различных группах позиций сверхструктуры  $M_{(5-i)}X_{(5-i)}$  (рис. 4).

При анализе дифракционных спектров гибридной сверхструктуры  $M_{(5-i)}X_{(5-i)}$  следует принимать во внимание: с одной стороны, при фазовом переходе порядок–порядок вероятности вакансий в узлах  $M_{(5-i)}X_{(5-i)}$  должны распределяться так, что данная сверхструктура представляет собой наложение решеток вероятности исходных сверхструктур  $M_5X_5$ , а с другой стороны, модель  $M_{(5-i)}X_{(5-i)}$  предполагает самостоятельный вариант размещения вакансий в ее кристаллографических позициях. В первом случае (рис. 4с) дополнительные рефлексы отсутствуют, и низко симметричную моноклинную  $M_{(5-i)}X_{(5-i)}$  сверхструктуру от кубической  $M_5X_5$  можно отличить только по специфическим соотношениям сверхструктурных отражений. Во втором случае (рис. 4d–f) наблюдаются дополнительные сверхструктурные рефлексы, не характерные для исходных сверхструктур  $M_5X_{5(\text{mon})}$  и  $M_5X_{5(\text{cub})}$ . Такие рефлексы возможны как в случае, когда распределение вакансий в узлах привязано к подрешеткам исходных сверхструк-

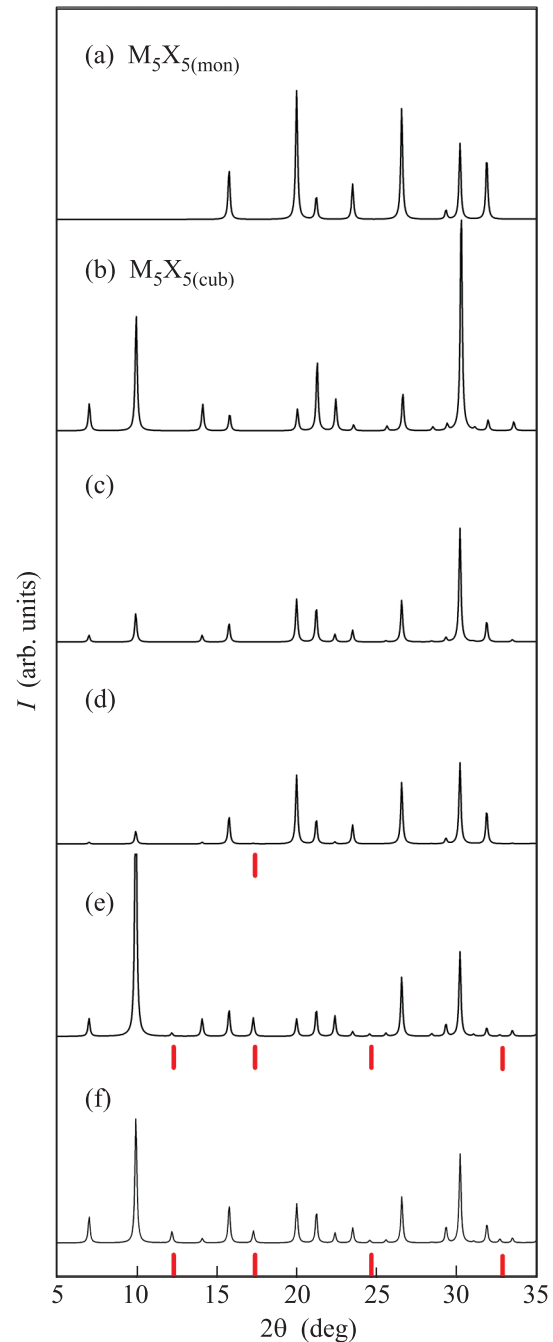


Рис. 4. (Цветной онлайн) (а) – Расчетные рентгенограммы исходных моноклинной  $M_5X_5$  (пр. гр.  $C2/m$ ) и кубической (пр. гр.  $Pm\bar{3}m$ ) (б) сверхструктур  $M_5X_5$ , а также гибридной сверхструктуры  $M_{(5-11/18)}X_{(5-11/18)}$  (пр. гр.  $P1m1$ ) при различных вероятностях заполнения вакансий в позициях ее вакансионной подрешетки (с–f). Красными штрихами отмечено положение рефлексов  $M_{(5-11/18)}X_{(5-11/18)}$ , не совпадающих с рефлексами  $M_5X_{5(\text{cub})}$ . Период базисной структуры  $B1$  принят равным 418.2 пм, длина волны рентгеновского излучения  $\lambda = 154$  пм

тур, но их вероятности лежат за пределами допустимых значений функции распределения [1, 2] для  $M_5X_5$  (рис. 4d, e), так и когда распределение вероятностей не зависят от принадлежности узлов исходным сверхструктурам. В частности, на рис. 4f приведен пример рентгенограммы для случайного распределения вакансий во всех 40 типах вакансионных позиций  $M_{(5-11/18)}X_{(5-11/18)}$ .

Во всех рассмотренных случаях 4d-f интенсивность дополнительных рефлексов относительно мала. Кроме того, в процессе фазового перехода порядок-порядок не следует ожидать значительного отклонения вероятностей вакансий от допустимых значений функций распределения исходных сверхструктур типа  $M_5X_5$ , а случайные флуктуации концентрации вакансий не дадут дополнительных рефлексов достаточной интенсивности. С другой стороны, анализ интенсивностей рефлексов требует дополнительной информации о вероятностях вакансий в различных группах вакансионных позиций гибридной сверхструктуры. Поэтому фактически дифракционными методами невозможно отличить низко симметричную сверхструктуру  $M_{(5-i)}X_{(5-i)}$  от высоко симметричной частично упорядоченной  $M_5X_{5(\text{cub})}$ . Возможно, для этой цели подойдут методики, основанные на анализе локальных атомно-вакансионных группировок [27] и экспериментальные методы, дающие информацию о ближнем порядке.

6. Таким образом, в работе показано, что несовпадение интенсивностей рефлексов между экспериментальными и расчетными дифракционными спектрами высокотемпературных упорядоченных фаз могут быть обусловлены неверными моделями упорядочения точечных дефектов. Вместо простых сверхструктур типа  $M_nX_n$  термодинамически оправдано образование гибридных сверхструктур  $M_{(n-i)}X_{(n-i)}$ , представляющих собой суперпозицию сверхструктуры низкотемпературной упорядоченной фазы и дополнительной сверхструктуры, которая сама не является термодинамически равновесной, но служит для увеличения вклада конфигурационной энтропии в свободную энергию с ростом температуры. Не исключено, что существуют последовательности высокотемпературных упорядоченных фаз с различными типами гибридных сверхструктур.

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта РФФИ # 17-02-00037.

1. A. I. Gusev, A. A. Rempel, and A. J. Magerl, *Disorder and Order in Strongly Nonstoichiometric Compounds. Transition Metal Carbides, Nitrides and Oxides*,

- Springer, Berlin, Heidelberg, N.Y., Barcelona, Hong Kong, London, Milan, Paris, Singapore, Tokyo (2001).
2. А. И. Гусев, *Нестехиометрия, беспорядок, ближний и дальний порядок в твердом теле*, Физматлит, М. (2007).
3. W. L. Bragg and E. J. Williams, *Proc. Royal Soc. Lond.* **145**(855), 699 (1934).
4. А. И. Гусев, *УФН* **184**(9), 908 (2014).
5. А. И. Гусев, *ЖЭТФ* **147**(5), 984 (2015).
6. C. Xie, A. R. Oganov, D. Li, T. T. Debela, N. Liu, D. Dong, and Q. Zeng, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18**, 12299 (2016).
7. А. А. Валева, А. А. Ремпель, А. И. Гусев, *Письма в ЖЭТФ* **71**, 675 (2000).
8. А. А. Валева, А. А. Ремпель, А. И. Гусев, *Неорганические материалы* **37**, 716 (2001).
9. А. И. Гусев, А. С. Курлов, А. А. Ремпель, *Письма в ЖЭТФ* **101**(8), 589 (2015).
10. D. Watanabe, J. R. Castles, A. Jostsons, and A. S. Marlin, *Nature* **210**, 934 (1966).
11. D. Watanabe, J. R. Castles, A. Jostsons, and A. S. Marlin, *Acta Cryst.* **23**, 307 (1967).
12. D. Watanabe, O. Terasaki, A. Jostsons, and J. R. Castles, In: *The chemistry of extended defects in non-metallic solids*, ed. by L. Eyring, M. O'Keefe, North-Holland, Amsterdam (1970), p. 238.
13. A. I. Gusev and A. A. Rempel, *Phys. Stat. Sol.* **93**, 71 (1986).
14. А. И. Гусев, А. С. Курлов, И. А. Бобриков, А. М. Балагуров, *Письма в ЖЭТФ* **102**(3), 179 (2015).
15. E. Hilti, *Naturwissenschaften* **55**, 130 (1968).
16. А. А. Валева, А. А. Ремпель, М. А. Мюллер, К. J. Reichle, G. Tang, W. Sprengel, and H.-E. Schaefer, *Phys. Stat. Sol. B* **224**, R1 (2001).
17. А. А. Валева, Г. Танг, А. И. Гусев, А. А. Ремпель, *Письма в ЖЭТФ* **77**, 28 (2003).
18. А. А. Валева, Г. Танг, А. И. Гусев, А. А. Ремпель, *ФТТ* **45**, 84 (2003).
19. А. А. Валева, А. И. Гусев, *ФТТ* **48**, 1598 (2006).
20. А. И. Гусев, А. А. Валева, *Письма в ЖЭТФ* **96**, 400 (2012).
21. А. И. Гусев, *ЖЭТФ* **144**, 340 (2013).
22. A. I. Gusev, *J. Sol. State Chem.* **199**, 181 (2013).
23. M. G. Kostenko, S. V. Sharf, and A. A. Rempel, *Phys. Stat. Sol. C* **14**, 1600113 (2017).
24. *International Tables for X-ray Crystallography*, v. A: Space group symmetry (ed. by T. Hahn), Springer, Dordrecht (2005), p. 132.
25. М. Г. Костенко, А. А. Ремпель, С. В. Шарф, А. В. Лукоянов, *Письма в ЖЭТФ* **97**, 712 (2013).
26. М. Г. Костенко, А. А. Ремпель, С. В. Шарф, А. В. Лукоянов, *Письма в ЖЭТФ* **102**, 94 (2015).
27. М. Г. Костенко, А. А. Ремпель, *ЖЭТФ* **142**, 1142 (2012).