Письма в ЖЭТФ, том 89, вып. 4, с. 218 – 223 © 2009 г. 25 февраля

Нейтронография дефектного монооксида ванадия, близкого к эквиатомному составу VO

Д.А.Давыдов, А.И.Гусев[1)], *А.А.Ремпель*

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

Поступила в редакцию 12 января 2009 г.

Методами структурной нейтронографии и рентгеновской дифракции изучена дефектная структура закаленных от температуры синтеза и отожженных при низкой температуре монооксидов ванадия VO_y ($0.90 \le y \le 0.97$), по составу близких к эквиатомному монооксиду $\mathrm{VO}_{1.0}$. Установлено, что монооксиды $\mathrm{VO}_{0.90}$ и $\mathrm{VO}_{0.97}$ содержат структурные вакансии не только в кислородной, но и в металлической подрешетках. В синтезированном образце $\mathrm{VO}_{0.90}$ и в отожженных образцах $\mathrm{VO}_{0.90}$ и $\mathrm{VO}_{0.97}$ наряду с кубической (со структурой $B1$) неупорядоченной фазой VO_y присутствует моноклинная (пр. гр. $C2/m$) сверхструктура $\mathrm{V}_{14}\mathrm{O}_6$. Образование сверхструктуры $\mathrm{V}_{14}\mathrm{O}_6$ связано с упорядочением атомов кислорода и неметаллических вакансий в решетке тетрагонального твердого раствора кислорода в ванадии. Упорядочение металлических и кислородных вакансий сразу в двух подрешетках кубического монооксида ванадия не обнаружено.

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

Кубический (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) монооксид ванадия VO_y со структурой $B1$ принадлежат к группе сильно нестехиометрических соединений [1, 2] и обладает широкой областью гомогенности, границы которой зависят от температуры: например, при 1600 K однофазный монооксид VO_y существует в интервале $\mathrm{VO}_{0.90}$–$\mathrm{VO}_{1.30}$ [3]. При температуре выше 1600 K на нижней границе области гомогенности монооксид VO_y находится в равновесии с β-фазой – тетрагональным твердым раствором кислорода в ванадии V(O). В неметаллической подрешетке субоксидной β-фазы атомы кислорода заполняют только часть узлов; незаполненные узлы неметаллической подрешетки (структурные вакансии □) образуют с атомами O раствор замещения. В отличие от β-фазы нестехиометрический монооксид ванадия VO_y содержит структурные вакансии не только в кислородной, но и в металлической подрешетке [4, 5], причем концентрация вакансий в каждой подрешетке может достигать 12–25 ат.%.

Высокая концентрация структурных вакансий в нестехиометрических оксидных фазах ванадия является предпосылкой атомно-вакансионного упорядочения. Упорядочение твердого раствора кислорода в ванадии, то есть β-фазы, по составу близкой к $\mathrm{VO}_{0.50}$, изучено достаточно подробно [6 – 10]. Установлено, что в результате упорядочения атомов кислорода и кислородных вакансий □ в β-фазе на основе объемно-центрированной тетрагональной (ОЦТ) решетки образуется моноклинная (пр. гр. $C2/m$ ($C12/m1$)) сверхструктура $\mathrm{V}_{14}\mathrm{O}_6$ ($\mathrm{V}_{14}\mathrm{O}_6\square_8$). Что касается упорядочения кубического монооксида ванадия VO_y вблизи эквиатомного состава VO, то о нем есть только предположения.

В эквиатомном монооксиде ванадия VO содержание кислородных (□) и металлических (■) вакансий одинаково и составляет $\sim 16{-}17$ ат.% в каждой подрешетке [4, 5]. Известно еще одно нестехиометрическое соединение с такой же большой концентрацией вакансий в двух подрешетках – кубический монооксид титана TiO_y [11 – 13] со структурой $B1$. Ранее [14 – 16] в нем была обнаружена моноклинная (пр. гр. $C2/m$ ($A12/m1$)) сверхструктура $\mathrm{Ti}_5\blacksquare\mathrm{O}_5\square$ с упорядоченным распределением атомов Ti и металлических вакансий ■ в гранецентрированной кубической (ГЦК) подрешетке металла, с одной стороны, и атомов O и неметаллических вакансий □ в ГЦК подрешетке неметалла, с другой стороны. Согласно [15], моноклинная сверхструктура $\mathrm{Ti}_5\blacksquare\mathrm{O}_5\square$ наблюдается в отожженных образцах кубического монооксида титана от $\mathrm{TiO}_{0.9}$ до $\mathrm{TiO}_{1.1}$, то есть в достаточно широкой концентрационной области. Авторы работы [17] предположили, что в монооксиде ванадия упорядочение вакансий тоже может происходить сразу в обеих подрешетках и тогда в эквиатомном монооксиде VO и вблизи него можно ожидать образования сверхструктуры типа $\mathrm{V}_5\blacksquare\mathrm{O}_5\square$, подобной моноклинной сверхструктуре $\mathrm{Ti}_5\blacksquare\mathrm{O}_5\square$.

В связи с этим в данной работе методами структурной нейтронографии и рентгеновской дифракции

[1)]e-mail: gusev@ihim.uran.ru

изучена возможность атомно-вакансионного упорядочения кубического монооксида ванадия VO_y вблизи эквиатомного состава VO.

Образцы кубического монооксида ванадия $VO_{0.90}$ и $VO_{0.97}$, по составу близкие к эквиатомному монооксиду VO, получены твердофазным спеканием смеси порошков гидрида $VH_{1.5}$ и оксида V_2O_3 в вакууме 0.0013 Па (10^{-5} мм рт.ст.) при температуре 1770 K в течение 10 ч с промежуточным перетиранием продуктов спекания через 5 ч. После прекращения нагрева образцы остывали вместе с печью, причем температура быстро снижалась до $\sim 1400-1500$ K, а дальнейшее остывание до температуры ~ 300 K происходило в течение примерно 2 ч. Как показано в работе [17], с учетом условий синтеза состояние синтезированных образцов оксидов ванадия соответствует равновесному (предположительно – неупорядоченному) структурному состоянию при температуре ~ 1600 K.

Для достижения упорядоченного состояния синтезированные образцы VO_y отжигали в вакууме 10^{-3} Па при охлаждении от температуры синтеза 1770 до 1070 K со скоростью 25 K·ч$^{-1}$. Относительное содержание кислорода в образцах находили методом термогравиметрии по величине привеса после полного окисления образца до высшего оксида V_2O_5.

Фазовый состав образцов и параметры кристаллической решетки различных фаз определяли методом рентгеновской дифракции на автодифрактометре ДРОН-УМ1. Дифракционные измерения проводили методом Брегга–Брентано в $CuK\alpha_{1,2}$ излучении в интервале углов 2θ от 10 до 140° с шагом $\Delta 2\theta = 0.03°$ и временем сканирования 2 с в точке.

Содержание структурных вакансий в металлической и неметаллической подрешетках монооксида VO_y оценивали с помощью пикнометрического измерения истинной плотности $\rho_{\text{эксп}}$ образцов. Измерения проводили на тщательно растертых порошках со средним размером частиц 3–5 мкм в пикнометрах объемом 1 см^3 при стабилизированной температуре 298 K, в качестве рабочей жидкости использовали воду и высокочистый керосин. Градуировку пикнометров проводили по дистиллированной воде. Степень заполнения x узлов подрешетки металла в монооксиде V_xO_z (VO_y, где $y \equiv z/x$) определяли по формуле [1]

$$x = \rho_{\text{эксп}} a_{B1}^3 / ngM_{VO_y}, \qquad (1)$$

где $n = 4$ – число формульных единиц монооксида в элементарной ячейке, a_{B1} – период решетки монооксида VO_y, M_{VO_y} – молярная масса монооксида VO_y и $g = 1.66 \cdot 10^{-24}$ г – атомная единица массы. Дефектность (относительное содержание вакансий) металлической подрешетки равна $1 - x$, а дефектность кислородной подрешетки равна $1 - yx$.

Кристаллическую структуру закаленных и отожженных образцов $VO_{0.90}$ и $VO_{0.97}$ изучали также методом структурной нейтронографии. Измерения проводили на нейтронном дифрактометре D7a с длиной волны $\lambda = 0.1532$ нм, установленном на горизонтальном канале реактора ИВВ-2М (г. Заречный). Для монохроматизации первичного пучка дифракцию нейтронов последовательно осуществляли от грани (002) пирографита и грани (333) монокристалла германия Ge. Съемку вели при комнатной температуре в интервале углов 2θ от 5 до 100° в режиме пошагового сканирования с $\Delta 2\theta = 0.05°$ с экспозицией 3 мин в точке.

Минимизацию спектров для окончательного уточнения структуры выполняли с помощью программного пакета X'Pert Plus [18]. Фон описывали полиномом Чебышева 5-го порядка, профиль дифракционных отражений описывали функцией псевдо-Фойгта.

Первичная рентгеновская структурная аттестация синтезированного образца $VO_{0.97}$ показала, что он содержит только кубическую (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) фазу со структурой $B1$ и периодом решетки $a_{B1} = 0.40447$ нм. Измеренная плотность $\rho_{\text{эксп}}$ составила 5.68 г·см$^{-3}$. На основе этих данных по формуле (1) была определена степень заполнения $x \approx 0.85$ металлической подрешетки атомами ванадия; с учетом $x \approx 0.85$ синтезированный образец $VO_{0.97}$ имеет состав $V_{0.85}O_{0.83}$, то есть содержит вакансии в обеих подрешетках.

На рис.1 показаны нейтронограммы синтезированного образца $VO_{0.97}$ и того же образца после отжига. На нейтронограмме синтезированного образца присутствуют отражения только неупорядоченного кубического (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) монооксида ванадия, но после отжига появились два очень слабых отражения в области углов $2\theta < 36°$ и одно слабое отражение справа от структурного отражения $(111)_{B1}$. Для их идентификации был проведен модельный расчет дифракции рентгеновского $CuK\alpha$-излучения и нейтронов с длиной волны 0.1532 нм на предполагаемой моноклинной (пр. гр. $C2/m$ ($A12/m1$)) сверхструктуре $V_5\blacksquare O_5\square$ кубического монооксида ванадия VO. Методика расчета описана в работе [19].

Образование сверхструктуры V_5O_5 ($V_5\blacksquare O_5\square$) кубического монооксида ванадия, подобной сверхструктуре Ti_5O_5, должно происходить по каналу фазового перехода беспорядок – порядок, включающему пять векторов: луч $\mathbf{k}_{10}^{(1)} = (\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2)/2 = \{0\,0\,1)$ звезды $\{\mathbf{k}_{10}\}$, два луча $\mathbf{k}_4^{(5)} = (\mathbf{b}_1 + 2\mathbf{b}_2 + \mathbf{b}_3)/3 = \{2/3\,0\,2/3\}$

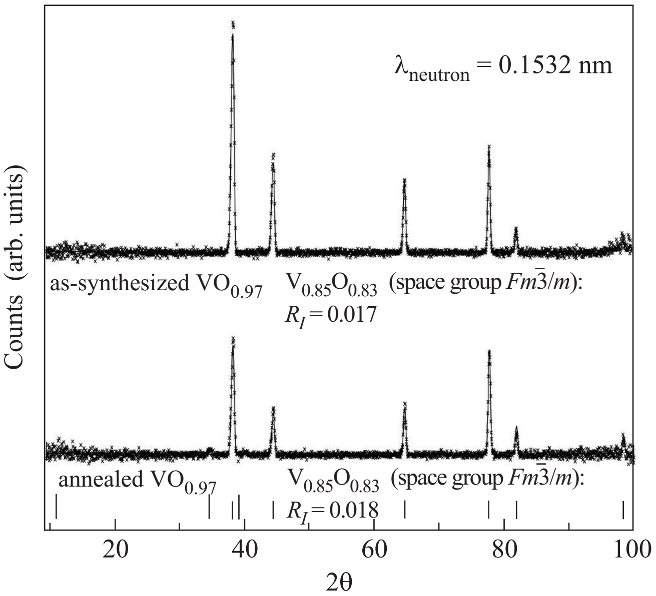

Рис.1. Экспериментальные (крестики) и расчетные (сплошная линия) нейтронограммы ($\lambda = 0.1532$ нм) синтезированного образца $VO_{0.97}$ и того же образца после отжига: синтезированный образец содержал только кубический (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) монооксид ванадия $V_{0.85}O_{0.83}$; после отжига состав кубического монооксида не изменился, но на нейтронограмме в области углов $2\theta < 40°$ появились три слабых сверхструктурных отражения моноклинного (пр. гр. $C2/m$) субоксида $V_{14}O_6$. Каких-либо дифракционных отражений сверхструктуры типа V_5O_5 ($V_5\blacksquare O_5\square$) не наблюдается. Длинные и короткие штрихи соответствуют дифракционным отражениям фазы $V_{14}O_6$ и неупорядоченного кубического монооксида ванадия

и $\mathbf{k}_4^{(6)} = -\mathbf{k}_4^{(5)}$ звезды $\{\mathbf{k}_4\}$ с текущим параметром $\mu_4 = 1/3$ и два луча $\mathbf{k}_1^{(7)} = (\mathbf{b}_2 + \mathbf{b}_3)/3 - (\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2)/6 = \{2/3\,0\,-1/3\}$ и $\mathbf{k}_1^{(8)} = -\mathbf{k}_1^{(7)}$ звезды $\{\mathbf{k}_1\}$ с текущими параметрами $\mu_1^{(1)} = 1/3$ и $\mu_1^{(2)} = 1/6$ (подстрочный индекс волнового вектора $\mathbf{k}_s^{(j)}$ соответствует номеру звезды $\{\mathbf{k}_s\}$, а надстрочный индекс – номеру ее луча; здесь и далее вся нумерация звезд и их лучей дана в соответствии с [1, 2]).

При расчете интенсивности сверхструктурных отражений возможной фазы V_5O_5 нужно учитывать, что упорядочение происходит в двух подрешетках сразу и потому интенсивность сверхструктурного отражения зависит от разности фазовых сдвигов концентрационных волн в металлической и неметаллической подрешетках и от индексов (hkl) структурного узла $\mathbf{H}$, вблизи которого возникает сверхструктурное отражение. По расчету интенсивность сверхструктурных отражений на дифракционном спектре поликристаллической упорядоченной моноклинной (пр. гр. $C2/m$ ($A12/m1$)) фазы V_5O_5 описывается формулой

$$I_{\text{super}}(q) = N^2 \sum_{\mathbf{H}} \{[(f_V\eta_{10}^{(V)} - (-1)^{h+k+l} f_O\eta_{10}^{(O)})^2/36] \times$$

$$\times P(q = |\mathbf{H} + \mathbf{k}_{10}^{(j)}|) +$$

$$+ [(f_V\eta_4^{(V)} + (-1)^{(h+k+l)} f_O\eta_4^{(O)})^2/18] P(q = |\mathbf{H} + \mathbf{k}_4^{(j)}|) +$$

$$+ [(f_V\eta_1^{(V)} - (-1)^{(h+k+l)} f_O\eta_1^{(O)})^2/18] P(q = |\mathbf{H} + \mathbf{k}_1^{(j)}|)\}, \quad (2)$$

где f_V, f_O – атомные факторы рассеяния для атомов ванадия и кислорода; $\eta_s^{(V)}$, $\eta_s^{(O)}$ – соответствующие звездам $\{\mathbf{k}_s\}$ параметры дальнего порядка в подрешетках ванадия и кислорода; $P(q)$ – фактор повторяемости дифракционного вектора $\mathbf{q}$.

Расчет показал, что в случае образования моноклинной сверхструктуры $V_5\blacksquare O_5\square$ в малоугловой области $15° < 2\theta < 36°$ (слева от первого структурного отражения $(111)_{B1}$) должны присутствовать девять сверхструктурных отражений сравнимой интенсивности, соответствующих дифракционным векторам $q = (2a_{B1}\sin\theta)/\lambda$ длиной $(\sqrt{5})/3$, $(\sqrt{8})/3$, 1, $(\sqrt{11})/3$, $(\sqrt{14})/3$, $(\sqrt{17})/3$, $\sqrt{2}$, $(\sqrt{20})/3$ и $(\sqrt{26})/3$. Ни одно из них по положению не совпадает со слабыми дополнительными отражениями, наблюдаемыми экспериментально. Поскольку в отожженном образце $VO_{0.97}$ содержатся только следы второй фазы, количественную минимизацию нейтронограмм проводили с учетом только кубического (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) монооксида ванадия. По результатам минимизации синтезированный и отожженный образцы $VO_{0.97}$ с высокой степенью сходимости ($R_I = 0.017$–0.018) содержат неупорядоченный кубический монооксид $V_{0.85}O_{0.83}$ с вакансиями в обеих подрешетках. Минимизация рентгенограмм синтезированного и отожженного образцов $VO_{0.97}$ (рис.2) дала такой же результат, но с меньшей сходимостью.

По рентгеновским данным синтезированный образец $VO_{0.90}$ наряду с кубической (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) фазой со структурой $B1$ и периодом решетки $a_{B1} = 0.40363$ нм содержит около 10 мас.% второй фазы. После отжига количество и интенсивность дополнительных отражений, соответствующих второй фазе, увеличились (рис.2). Наблюдаемый набор дополнительных отражений не соответствует рассчитанной модельной дифракции на возможной сверхструктуре $V_5\blacksquare O_5\square$. Ранее [8, 10] было установлено, что в отожженном монооксиде ванадия VO_y с $0.50 \le y \le 0.97$ вместе с кубической фазой VO_y присутствует моноклинная (пр. гр. $C2/m$ ($C12/m1$)) фаза $V_{14}O_6$.

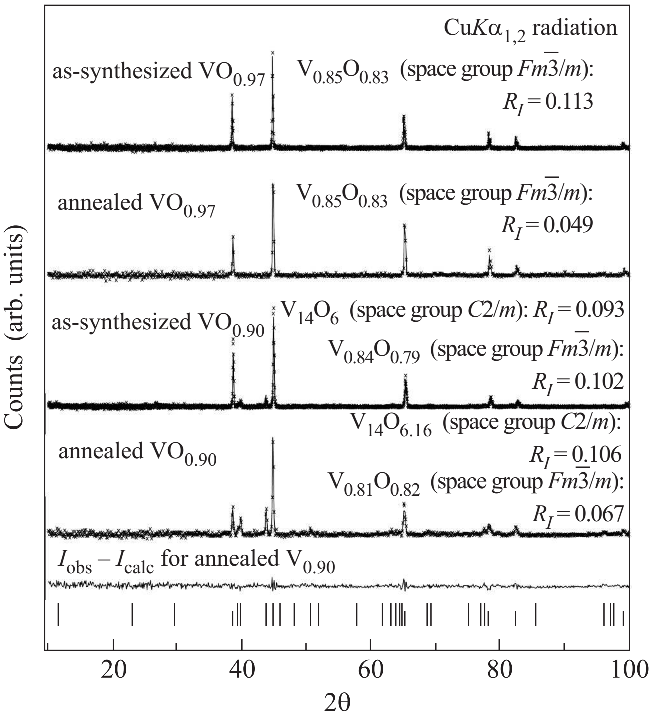

Рис.2. Экспериментальные (крестики) и расчетные (сплошная линия) рентгенограммы синтезированных и отожженных образцов $VO_{0.90}$ и $VO_{0.97}$. Синтезированный образец $VO_{0.90}$ содержит около 10 мас.% моноклинного (пр. гр. $C2/m$) субоксида $V_{14}O_6$ и ~ 90 мас.% кубического (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) оксида $V_{0.84}O_{0.79}$ с периодом решетки $a_{B1} = 0.40363$ нм. После отжига состав моноклинного субоксида изменился до $V_{14}O_{6.16}$, его содержание увеличилось до ~ 31 мас.%; содержание кубического монооксида уменьшилось, а его состав изменился до $V_{0.81}O_{0.82}$ ($a_{B1} = 0.40527$ нм). Синтезированный и отожженный образцы $VO_{0.97}$ содержат только кубический монооксид ванадия $V_{0.85}O_{0.83}$ с периодом решетки $a_{B1} = 0.40447$ нм. Каких-либо дифракционных отражений сверхструктуры типа $V_5\blacksquare O_5\square$ на рентгенограммах нет. Длинные и короткие штрихи соответствуют дифракционным отражениям упорядоченного субоксида $V_{14}O_6$ и кубического монооксида ванадия, соответственно. Внизу показана разность ($I_{\rm obs} - I_{\rm calc}$) между экспериментальной и расчетной рентгенограммами отожженного образца $VO_{0.90}$. Излучение $CuK\alpha_{1,2}$

Фаза $V_{14}O_6$ не является сверхструктурой кубического монооксида ванадия, а появляется при упорядочении субоксидной β-фазы с базисной тетрагональной решеткой. Минимизация рентгенограмм синтезированного и отожженного образцов $VO_{0.90}$ с учетом наличия кубической VO_y (V_xO_z) и моноклинной $V_{14}O_6$ фаз дала хорошую сходимость. По результатам минимизации синтезированный образец $VO_{0.90}$ содержит ~ 90 мас.% неупорядоченного кубического монооксида $V_{0.84}O_{0.79}$ ($VO_{0.94}$) и ~ 10 мас.% упорядоченного моноклинного субоксида $V_{14}O_6$. Измеренная плотность $\rho_{\text{эксп}}$ синтезированного образца $VO_{0.90}$ составила 5.60 г·см$^{-3}$, а плотность фазы $V_{14}O_6$ по расчету равна 6.21 г·см$^{-3}$. С учетом содержания кубической и моноклинной фаз плотность кубической фазы в синтезированном образце $VO_{0.90}$ составляет ~ 5.54 г·см$^{-3}$. В свою очередь, этой плотности и периоду решетки 0.40363 нм по формуле (1) соответствует степень заполнения $x \approx 0.83$ металлической подрешетки атомами ванадия, то есть монооксид состава $V_{0.83}O_{0.78}$. Таким образом, оценки состава неупорядоченной кубической фазы из минимизации рентгеновского спектра ($V_{0.84}O_{0.79}$) и из данных по плотности и периоду решетки ($V_{0.83}O_{0.78}$) согласуются удовлетворительно.

Минимизация рентгенограммы отожженного образца $VO_{0.90}$ (см. рис.2) показала, что содержание моноклинного субоксида выросло до ~ 31 мас.%; содержание кубического монооксида уменьшилось, а его состав изменился до $V_{0.81}O_{0.82}$. Изменение состава неупорядоченного монооксида ванадия от $V_{0.84}O_{0.79}$ до $V_{0.81}O_{0.82}$ хорошо согласуется с увеличением его периода решетки от 0.40363 до 0.40527 нм. Дифракционных отражений сверхструктуры $V_5\blacksquare O_5\square$ на рентгенограммах синтезированных и отожженных образцов $VO_{0.90}$ и $VO_{0.97}$ нет.

Нейтронограммы синтезированного образца $VO_{0.90}$ и того же образца после отжига показаны на рис.3. На нейтронограммах наблюдаются дифракционные отражения неупорядоченного кубического (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) монооксида ванадия VO_y и моноклинной субоксидной фазы. Дифракционных отражений, соответствующих предполагаемой сверхструктуре типа V_5O_5 ($V_5\blacksquare O_5\square$), нет. Заметим, что три слабых дополнительных отражения, присутствующих на нейтронограмме отожженного образца $VO_{0.97}$ при $2\theta < 40°$ (см. рис.1), по положению и интенсивности являются отражениями моноклинной субоксидной фазы $V_{14}O_6$.

Выполненное уточнение кристаллических структур фаз, наблюдаемых на нейтронограмме отожженного образца $VO_{0.90}$, показало, что в моноклинном субоксиде часть атомов кислорода размещается на позициях (i) с координатами (6/7 0 3/7) и (4/7 0 2/7), тогда как в идеальной упорядоченной структуре эти позиции вакантны. Поэтому субоксид, присутствующий в отожженном образце $VO_{0.90}$, имеет состав $V_{14}O_{6.16}$ ($VO_{0.44}$). Минимизация нейтронограммы отожженного образца $VO_{0.90}$ показала также, что в реальной структуре моноклинного субоксида атомы V, занимающие три четырехкратные позиции (i), заметно смещены и имеют координа-

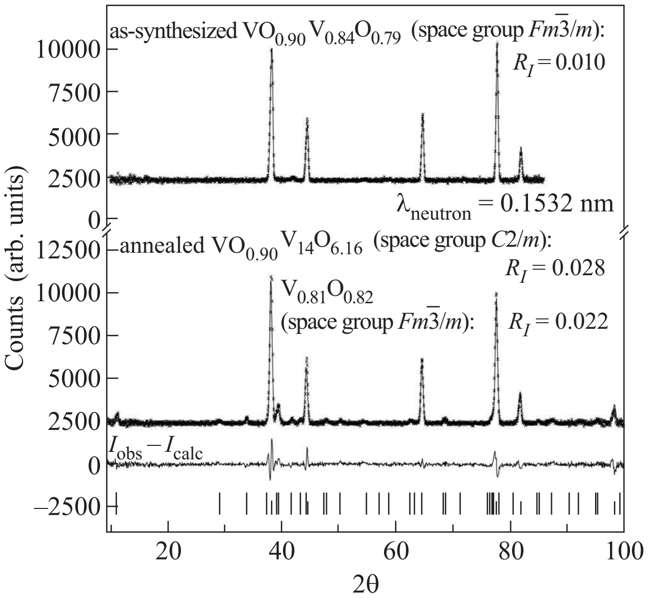

Рис.3. Экспериментальные (крестики) и расчетные (сплошная линия) нейтронограммы ($\lambda = 0.1532$ нм) образца $VO_{0.90}$: синтезированный образец содержал почти 100 мас.% кубического (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) монооксида ванадия $V_{0.84}O_{0.79}$ со следами $\sim 2-3$ мас.% субоксидной моноклинной фазы $V_{14}O_6$; после отжига образца состав кубического монооксида ванадия изменился до $V_{0.81}O_{0.82}$, а его содержание уменьшилось до ~ 76 мас.%; состав моноклинной (пр. гр. $C2/m$) фазы после отжига изменился до $V_{14}O_{6.16}$, а ее количество выросло до ~ 24 мас.%. Какие-либо дифракционные отражения сверхструктуры типа $V_5\blacksquare O_5\square$ отсутствуют. Длинные и короткие штрихи соответствуют дифракционным отражениям субоксидной моноклинной фазы $V_{14}O_6$ и неупорядоченного кубического монооксида ванадия. Внизу показана разность ($I_{\rm obs}-I_{\rm calc}$) между экспериментальной и расчетной нейтронограммами отожженного образца $VO_{0.90}$

ты $(9/14+\delta,\ 0,\ 1/14-3\delta)$, $(11/14+\delta,\ 0,\ 9/14-3\delta)$, $(13/14+\delta,\ 0,\ 3/14-3\delta)$, где $\delta = 0.01$. Смещения атомов кислорода, занимающих позиции (i) с идеальными координатами $(2/7\,0\,1/7)$, примерно в пять раз меньше смещений атомов ванадия. Соотношение величины моноклинных смещений таково, что в базисной ОЦТ решетке атомы ванадия смещаются только вдоль оси $c_{\rm bct} \equiv [0\,0\,1]_{\rm bct}$. Атомные смещения искажают ОЦТ подрешетку атомов ванадия так, что подготавливают ее превращение в гранецентрированную кубическую (ГЦК) подрешетку (рис.4). Это искажение металлической подрешетки вместе с увеличением степени заполнения октаэдрических междоузлий атомами кислорода приводит к превращению субоксида $V_{14}O_6$ в кубический монооксид ванадия V_xO_z со структурой $B1$.

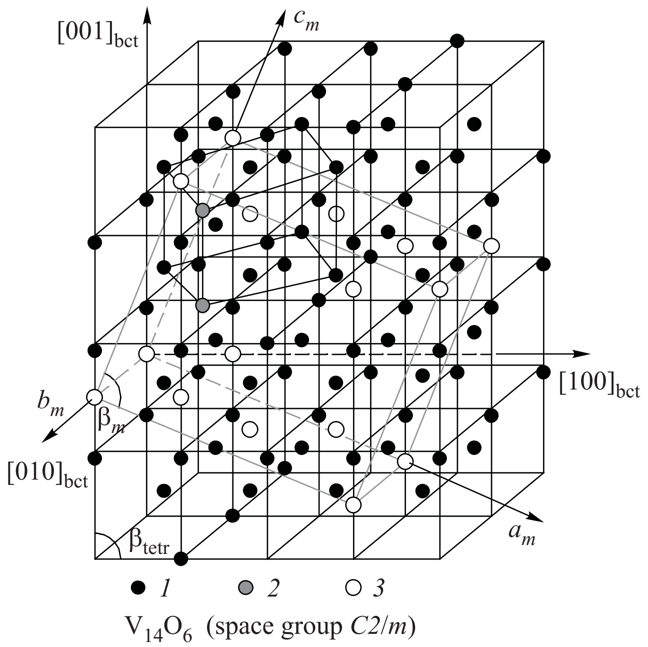

Рис.4. Элементарная ячейка упорядоченного моноклинного (пр. гр. $C2/m$ ($C12/m1$)) субоксида ванадия $V_{14}O_6$ с учетом смещений атомов V в реальной решетке. Моноклинная фаза $V_{14}O_6$ образуется на основе тетрагональной решетки β-фазы и не является сверхструктурой кубического монооксида ванадия. В решетке субоксида выделена ячейка сильно искаженной формирующейся ГЦК подрешетки ванадия с атомом кислорода в центре октаэдрического междоузлия. (*1*) атомы ванадия V; (*2*) атомы ванадия V, находящиеся за пределами показанной объемно-центрированной тетрагональной решетки; (*3*) атомы кислорода O

Проведенное исследование кристаллической структуры кубических монооксидов ванадия VO_y (V_xO_z), по составу близких к эквиатомному монооксиду VO и подвергнутых низкотемпературному отжигу, не обнаружило образования сверхструктуры типа $V_5\blacksquare O_5\square$, подобной сверхструктуре $Ti_5\blacksquare O_5\square$ нестехиометрического кубического монооксида титана. Можно предположить, что разный характер упорядочения кубических монооксидов ванадия и титана, обладающих двойной дефектностью, связан с различием их электронного строения. Действительно, в области $VO_{0.8}$–$VO_{1.20}$ монооксид ванадия обнаруживает полупроводниковые свойства [20–22], тогда как монооксид титана TiO_y при $y < 1.07$ имеет электронную проводимость, а при $y > 1.08$ является узкощелевым полупроводником [23, 24].

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект # 09-03-00010a).

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. Э. Вольф, С. С. Толкачев, И. И. Кожина, Вестн. Ленинград. ун-та №10, 87 (1959).
5. S. Westman and C. Nordmark, Acta Chem. Scand. **14**, 465 (1960).
6. M. Cambini, G. Pellergini, and S. Amelinckx, Mater. Res. Bull. **6**, 791 (1971).
7. K. Hiraga and M. Hirabayashi, J. Solid State Chem. **14**, 219 (1975).
8. Л. Н. Галкин, В. В. Вавилова, Л. Е. Фыкин, Изв. Ан СССР, Неорган. материалы **13**, 1839 (1977).
9. М. П. Арбузов, Н. Т. Бугайчук, Б. В. Хаенко, Докл. АН УССР, сер. А №4, 307 (1979).
10. А. И. Гусев, Д. А. Давыдов, Письма в ЖЭТФ **86**, 746 (2007).
11. P. Ehrlich, Z. Elektrochem **45**, 362 (1939).
12. S. Andersson, B. Collen, U. Kuylenstierna, and A. Magneli, Acta Chem. Scand. **11**, 1641 (1957).
13. A. A. Valeeva, A. A. Rempel, M. A. Müller et al., Phys. Stat. Sol. (b) **224**, R1-R (2001).
14. D. Watanabe, J. R. Castles, A. Jostsons, and A. S. Malin, Nature **210**, 934 (1966).
15. А. А. Валеева, А. А. Ремпель, А. И. Гусев, Письма в ЖЭТФ **71**, 675 (2000).
16. А. А. Валеева, А. А. Ремпель, А. И. Гусев, Неорган. материалы **37**, 716 (2001).
17. Д. А. Давыдов, С. З. Назарова, А. А. Валеева, А. А. Ремпель, Изв. РАН, Серия физическая **71**, 601 (2007).
18. *X'Pert Plus Version 1.0. Program for Crystallography and Rietveld analysis Philips Analytical*, B.V. © Koninklijke Philips Electronics N.V.
19. A. I. Gusev, A. A. Rempel, Phys. Stat. Sol.(a) **135**, 15 (1993).
20. Н. И. Богданова, С. М. Ария, Вестн. Ленинград. ун-та, Серия физики и химии **3**, 143 (1961).
21. S. Kawano, K. Kosuge, and S. Kachi, J. Phys. Soc. Japan **21**, 2744 (1966).
22. M. D. Banus, T. B. Reed, and A. J. Strauss, Phys. Rev. B **5**, 2775 (1972).
23. А. А. Валеева, А. А. Ремпель, А. И. Гусев, Письма в ЖЭТФ **73**, 702 (2001).
24. А. И. Гусев, А. А. Валеева, ФТТ **45**, 1185 (2003).