Письма в ЖЭТФ, том 111, вып. 3, с. 190 – 196

Сверхструктуры монооксида ниобия

А. И. Гусев[1)]

Институт химии твердого тела Уральского отделения РАН, 620990 Екатеринбург, Россия

Поступила в редакцию 23 декабря 2019 г.
После переработки 31 декабря 2019 г.
Принята к публикации 31 декабря 2019 г.

На основе симметрийного анализа, представлений о канале перехода беспорядок–порядок и функции распределения впервые предложены кубическая и орторомбические модели сверхструктур Nb_3O_3 и Nb_6O_6 нестехиометрического монооксида ниобия $Nb_{0.75}O_{0.75}$ с двойной дефектностью. Канал перехода беспорядок–порядок, связанный с образованием рассмотренных модельных сверхструктур, включает три сверхструктурных вектора, являющихся лучами $\mathbf{k}_{10}^{(1)}$, $\mathbf{k}_{10}^{(2)}$ и $\mathbf{k}_{10}^{(3)}$ лифшицевской звезды $\{\mathbf{k}_{10}\}$. Рассчитаны функции распределения атомов O и Nb по узлам рассмотренных сверхструктур Nb_3O_3 и Nb_6O_6. Показано, что при понижении температуры в результате последовательных превращений беспорядок–порядок и порядок–порядок могут формироваться кубическая Nb_3O_3, орторомбическая Nb_3O_3 и орторомбическая Nb_6O_6 фазы.

DOI: 10.31857/S0370274X20030108

Среди всех известных соединений кубический монооксид ниобия NbO содержит самое большое число структурных вакансий – по 25 % вакансий в каждой подрешетке [1–3]. Наличие структурных вакансий сразу в двух подрешетках роднит его с монооксидами титана и ванадия, но концентрация вакансий в них заметно меньше и не превышает 16–17 %. Кроме того, монооксиды титана и ванадия обладают широкими областями гомогенности, тогда как монооксид ниобия области гомогенности практически не имеет [3].

Существуют два варианта объяснения структуры монооксида ниобия. В первом варианте считается, что монооксид ниобия имеет кристаллическую структуру типа $B1$ с неупорядоченным распределением вакансий в подрешетках ниобия и кислорода, входит в группу сильно нестехиометрических соединений, и его состав соответствует $Nb_{0.75}\blacksquare_{0.25}O_{0.75}\square_{0.25}$ ($Nb_{0.75}O_{0.75}$), где $\blacksquare$ и $\square$ – обозначения вакантных узлов (структурных вакансий) в подрешетках ниобия и кислорода соответственно. В этом варианте на основе неупорядоченного монооксида ниобия возможно образование упорядоченных фаз (сверхструктур). Во втором варианте монооксид ниобия рассматривается как самостоятельная фаза с кубической (пр. гр. $Pm\bar{3}m$) структурой, в которой из четырех узлов каждой подрешетки атомами заняты только три, а узлы, занимающие вершины и центр элементарной ячейки, вакантны. Заметим, что такую фазу логичнее рассматривать как сверхструктуру неупорядоченного монооксида ниобия, что и будет сделано далее.

Монооксид ниобия обладает металлической проводимостью [4, 5]. Его удельное электросопротивление при понижении температуры от 300 до 4.2 K снижается от 21 до 1.8 мком · см, а при температуре ниже 1.38 K монооксид ниобия становится сверхпроводником [4]. Хотя монооксид ниобия не имеет массового технологического применения, однако повышенная диффузия кислорода в NbO делает его перспективной альтернативой металлическому танталу в производстве твердотельных электролитических конденсаторов [6, 7]. Большие потенциальные возможности новых технических применений монооксида ниобия связаны именно с высоким содержанием кислородных вакансий и кислородной диффузией.

Расчеты электронной структуры монооксида ниобия Nb_3O_3 подтверждают формирование вакансионной подзоны и более высокую стабильность этой фазы по сравнению с гипотетическим бездефектным монооксидом NbO (Nb_4O_4) [5, 8, 9]. Однако электронная структура неупорядоченного монооксида $Nb_{0.75}O_{0.75}$ до сих пор не рассчитана [10].

В работах [1, 2], а также в других исследованиях [11] и теоретических расчетах [8, 9] электронной структуры монооксид ниобия Nb_3O_3 рассматривается как кубическая (пр. гр. $Pm\bar{3}m$) упорядоченная фаза. Никаких соображений о возможных других сверхструктурах монооксида ниобия в литературе нет. На фазовой диаграмме системы Nb–O [12, 13] мо-

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

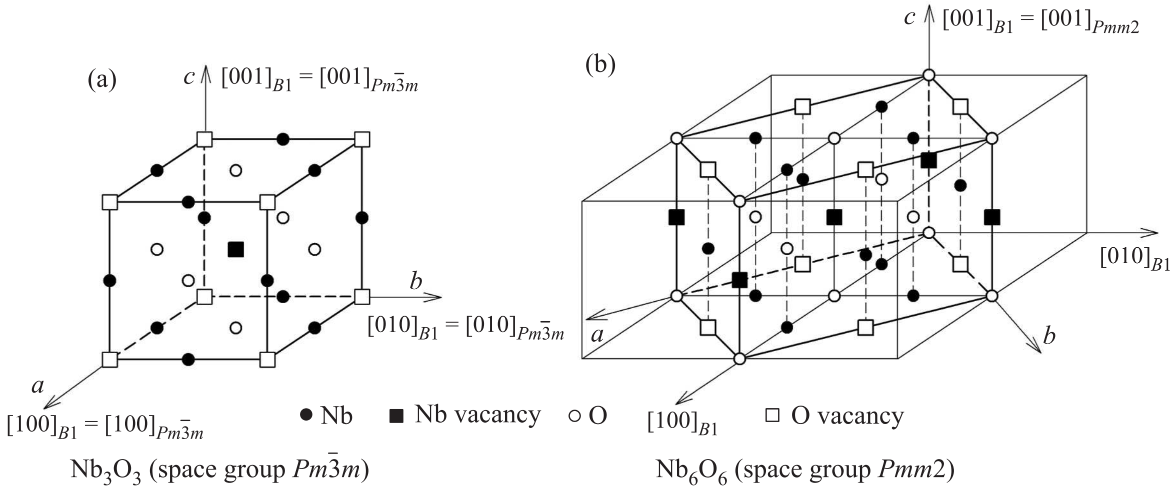

Рис. 1. Положения элементарных ячеек: (a) – кубической (пр. гр. $Pm\bar{3}m$) сверхструктуры Nb_3O_3 ($Nb_3■O_3□$) и (b) – орторомбической (пр. гр. $Pmm2$) сверхструктуры Nb_6O_6 ($Nb_6■_2O_6□_2$) в решетке со структурой $B1$: (○) – атом кислорода O, (●) – атом ниобия Nb, (□) и (■) – вакансии кислородной и ниобиевой подрешеток соответственно

нооксид ниобия представлен как соединение, не имеющее никаких фазовых превращений. Между тем родственный монооксид титана, в котором наблюдается двухподрешеточное упорядочение [14], имеет несколько упорядоченных фаз (моноклинную, кубическую и другие) [3, 15].

В данной работе с помощью симметрийного анализа впервые предложены и рассмотрены модельные упорядоченные фазы монооксида ниобия $Nb_{0.75}O_{0.75}$.

Структуру упорядоченных фаз удобно описывать функцией распределения $n(\mathbf{r})$, которая является вероятностью обнаружения атома данного сорта на узле $\mathbf{r} = (x_{\mathrm{I}}, y_{\mathrm{I}}, z_{\mathrm{I}})$ упорядочивающейся решетки Изинга. Отклонение вероятности $n(\mathbf{r})$ от ее значения в случае неупорядоченного распределения можно представить суперпозицией нескольких плоских концентрационных волн [16]. Волновыми векторами этих волн являются сверхструктурные векторы, образующие канал перехода беспорядок–порядок [17, 18]. В методе статических концентрационных волн [16] функция распределения $n(\mathbf{r})$ имеет вид

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

где y – относительная концентрация атомов данного сорта в упорядочивающейся подрешетке; величина $\frac{1}{2}\eta_s\gamma_s[\exp(i\varphi_s^{(j)})\exp(i\mathbf{k}_s^{(j)}\mathbf{r}) + \exp(-i\varphi_s^{(j)})\exp(-i\mathbf{k}_s^{(j)}\mathbf{r})] \equiv \Delta(\mathbf{k}_s^{(j)}, \mathbf{r})$ есть стоячая плоская статическая концентрационная волна, порождаемая сверхструктурным вектором $\mathbf{k}_s^{(j)}$ звезды $\{\mathbf{k}_s\}$; η_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 γ_s и $\gamma(\mathbf{k}_s^{(j)}) = \gamma_s\exp(i\varphi_s^{(j)})$ учитывают симметрию кристалла и выбираются так, чтобы полностью упорядоченному кристаллу стехиометрического состава соответствовали параметры дальнего порядка, равные единице. На узлах $\mathbf{r}$, расположенных в кристаллографически эквивалентных позициях, функция $n(\mathbf{r})$ принимает одно и то же значение. Суммирование в (1) ведется только по неэквивалентным сверхструктурным векторам первой зоны Бриллюэна.

Для проведения симметрийного анализа и расчета функций распределения атомов кислорода и ниобия в возможных упорядоченных фазах нужно перейти к обратной решетке этих фаз и найти канал структурного фазового перехода беспорядок–порядок.

В нестехиометрических оксидах со структурой $B1$ и с вакансиями в двух подрешетках одновременно решетками Изинга, в которых происходит упорядочение, являются кислородная и металлическая гранецентрированные кубические (ГЦК) подрешетки. Векторы трансляции, определяющие положение узлов $\mathbf{r}$ неметаллической подрешетки, имеют вид

Таблица 1. Кубическая (пр. гр. # 221 – $pM\bar{3}M$ (O_h^1)) сверхструктура Nb_3O_3: $\mathbf{a}_1 = \langle 100\rangle_{B1}$, $\mathbf{a}_2 = \langle 010\rangle_{B1}$, $\mathbf{a}_3 = \langle 001\rangle_{B1}$

Атом	Позиция и кратность	Атомные координаты в идеальной упорядоченной структуре			Значения функций распределения $n_{\rm O}(x_{\rm I}, y_{\rm I}, z_{\rm I})$ и $n_{\rm Nb}(x_{\rm I}, y_{\rm I}, z_{\rm I})$
		x/a_1	y/a_2	z/a_3	
O 1 (вакансия)	$1(a)$	0	0	0	$n_{\rm O1} = 3/4 - 3\eta_{10}/4$
O 2	$3(c)$	1/2	0	1/2	$n_{\rm O2} = 3/4 + \eta_{10}/4$
Nb 1 (вакансия)	$1(b)$	1/2	1/2	1/2	$n_{\rm Nb1} = 3/4 - 3\eta_{10}/4$
Nb 2	$3(d)$	0	1/2	0	$n_{\rm Nb2} = 3/4 + \eta_{10}/4$

$$\mathbf{r} = x_{\rm I}\mathbf{a}_1 + y_{\rm I}\mathbf{a}_2 + z_{\rm I}\mathbf{a}_3, \qquad (2)$$

где $\mathbf{a}_1$, $\mathbf{a}_2$, $\mathbf{a}_3$ – основные трансляции ГЦК решетки в направлениях $[100]_{B1}$, $[010]_{B1}$ и $[001]_{B1}$ ($|\mathbf{a}_1| = |\mathbf{a}_2| = |\mathbf{a}_3| = a$); $x_{\rm I}$, $y_{\rm I}$, $z_{\rm I}$ – координаты узлов ГЦК подрешеток, являющиеся целыми и полуцелыми числами. Базисные векторы обратной решетки, соответствующие прямой ГЦК решетке, равны $\mathbf{b}_1 = \{\bar{1}\,1\,1\}$, $\mathbf{b}_2 = \{1\,\bar{1}\,1\}$ и $\mathbf{b}_3 = \{1\,1\,\bar{1}\}$ в единицах $2\pi/a_{B1}$.

Элементарная ячейка кубической (пр. гр. $Pm\bar{3}m$) сверхструктуры Nb_3O_3, образующейся в монооксиде ниобия $NbO \equiv Nb_{0.75}O_{0.75}$, содержащем по 25 % вакансий в подрешетках ниобия и кислорода одновременно, показана на рис. 1a. Векторы трансляции $\mathbf{a} = \{1\,0\,0\}_{B1}$, $\mathbf{b} = \{0\,1\,0\}_{B1}$ и $\mathbf{c} = \{0\,0\,1\}_{B1}$ элементарной ячейки совпадают с векторами трансляции базисной кристаллической решетки со структурой $B1$. Найдем канал перехода, т.е. набор векторов звезд, связанных с обсуждаемым фазовым превращением. Базисные векторы обратной решетки $\mathbf{b}_i^*$ ($\mathbf{b}_1^* \equiv \mathbf{a}^*_{\rm Nb_3O_3}$, $\mathbf{b}_2^* \equiv \mathbf{b}^*_{\rm Nb_3O_3}$, $\mathbf{b}_3^* \equiv \mathbf{c}^*_{\rm Nb_3O_3}$) определяются через трансляционные векторы $\mathbf{a}_i$ ($\mathbf{a}_1 \equiv \mathbf{a}$, $\mathbf{a}_2 \equiv \mathbf{b}$, $\mathbf{a}_3 \equiv \mathbf{c}$) элементарной ячейки по формуле $\mathbf{b}_i^* = 2\pi\frac{\mathbf{a}_j\times\mathbf{a}_k}{\mathbf{a}_1(\mathbf{a}_2\times\mathbf{a}_3)}$, где $i, j, k = 1, 2, 3$. В соответствии с этим векторы обратной решетки равны $\mathbf{a}^* = \{1\,0\,0\}$, $\mathbf{b}^* = \{0\,1\,0\}$ и $\mathbf{c}^* = \{0\,0\,1\}$ в единицах $2\pi/a_{B1}$. Легко видеть, что базисные векторы обратной решетки совпадают с лучами звезды $\{\mathbf{k}_{10}\}$ [3, 17–19]. Таким образом, кубическая (пр. гр. $Pm\bar{3}m$) упорядоченная фаза Nb_3O_3 образуется по каналу фазового перехода, включающему все три луча $\mathbf{k}_{10}^{(1)} = (\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2)/2$, $\mathbf{k}_{10}^{(2)} = (\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_3)/2$, $\mathbf{k}_{10}^{(3)} = (\mathbf{b}_2 + \mathbf{b}_3)/2$ лифшицевской звезды $\{\mathbf{k}_{10}\}$. Координаты атомов и вакансий в идеальной кубической сверхструктуре Nb_3O_3 приведены в табл. 1.

Выполненный расчет показал, что функция распределения атомов кислорода в кубической (пр. гр. $Pm\bar{3}m$) сверхструктуре Nb_3O_3 монооксида ниобия $Nb_{0.75}O_{0.75}$ имеет вид

$$n_{\rm O}(x_{\rm I}, y_{\rm I}, z_{\rm I}) = 3/4 - (\eta_{10}/4)(\cos 2\pi x_{\rm IO} + \cos 2\pi y_{\rm IO} + \cos 2\pi z_{\rm IO}), \qquad (3)$$

где $x_{\rm IO}$, $y_{\rm IO}$, $z_{\rm I}$ – координаты узлов упорядочивающейся кислородной ГЦК подрешетки.

Распределение атомов ниобия в кубической (пр. гр. $Pm\bar{3}m$) сверхструктуре Nb_3O_3 монооксида ниобия $Nb_{0.75}O_{0.75}$ описывается функцией

$$n_{\rm Nb}(x_{\rm I}, y_{\rm I}, z_{\rm I}) = 3/4 + (\eta_{10}/4)(\cos 2\pi x_{\rm INb} + \cos 2\pi y_{\rm INb} + \cos 2\pi z_{\rm INb}), \qquad (4)$$

где $x_{\rm INb}$, $y_{\rm INb}$, $z_{\rm INb}$ – координаты узлов упорядочивающейся ниобиевой ГЦК подрешетки.

Для полностью упорядоченной фазы Nb_3O_3 относительные стехиометрические концентрации атомов кислорода $y_{\rm stO}$ и ниобия $y_{\rm stNb}$ равны 3/4.

Значения функций распределения (3) и (4) на узлах, принадлежащих разным кристаллографическим позициям кислородной и ниобиевой подрешеток, приведены в табл. 1.

Ближайшее окружение атомов Nb и ниобиевых вакансий узлами кислородной подрешетки в кубической (пр. гр. $Pm\bar{3}m$) сверхструктуре Nb_3O_3 показано на рис. 2. В обозначениях окружения нижний и верх-

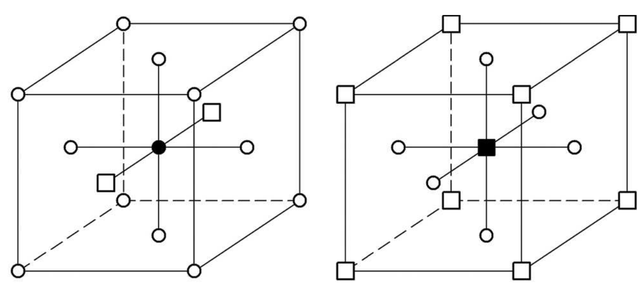

Рис. 2. Типы ближайшего окружения Nb_2^0 и $\blacksquare_0^8$ узлов подрешетки ниобия в полностью упорядоченных кубической (пр. гр. $Pm\bar{3}m$) Nb_3O_3 и орторомбической (пр. гр. $Pmm2$) Nb_6O_6 сверхструктурах: (○) – атом кислорода O, (●) – атом ниобия Nb, (□) и (■) – вакансии кислородной и ниобиевой подрешеток соответственно. Все атомы ниобия находятся в окружении Nb_2^0, вакансии ниобиевой подрешетки – в окружении $\blacksquare_0^8$

Таблица 2. Орторомбическая (пр. гр. #25 – $Pmm2$ (C^1_{2v})) сверхструктура Nb_6O_6: $\mathbf{a}_{Pmm2} = \langle 1\bar{1}0\rangle_{B1}$, $\mathbf{b}_{Pmm2} = \langle 110\rangle_{B1}$, $\mathbf{c}_{Pmm2} = \langle 001\rangle_{B1}$

Атом	Позиция и кратность	Атомные координаты в упорядоченной структуре с учетом смещений			Значения функций распределения $n_O(x_I, y_I, z_I)$ и $n_{Nb}(x_I, y_I, z_I)$
		x/a_1	y/a_2	z/a_3	
O 1 (вакансия)	$1(b)$	0	1/2	0	$n_{O1} = 3/4 - 3\eta_{10}/4$
O 2 (вакансия)	$1(c)$	1/2	0	0	$n_{O2} = 3/4 - 3\eta_{10}/4$
O 3	$1(a)$	0	0	z_{sO3}	$n_{O3} = 3/4 + \eta_{10}/4$
O 4	$1(d)$	1/2	1/2	z_{sO4}	$n_{O4} = 3/4 + \eta_{10}/4$
O 5	$4(i)$	1/4	1/4	$1/2 + z_{sO5}$	$n_{O5} = 3/4 + \eta_{10}/4$
Nb 1 (вакансия)	$1(a)$	0	0	1/2	$n_{Nb3} = 3/4 - 3\eta_{10}/4$
Nb 2 (вакансия)	$1(d)$	1/2	1/2	1/2	$n_{Nb4} = 3/4 - 3\eta_{10}/4$
Nb 3	$2(f)$	x_{sNb3}	1/2	$1/2 + z_{sNb3}$	$n_{Nb1} = 3/4 + \eta_{10}/4$
Nb 4	$4(i)$	1/4	1/4	z_{sNb4}	$n_{Nb2} = 3/4 + \eta_{10}/4$

ний индексы показывают число кислородных вакансий в первой и второй координационных сферах узла подрешетки ниобия. В идеальной полностью упорядоченной кубической (пр. гр. $Pm\bar{3}m$) сверхструктуре Nb_3O_3 все атомы ниобия находятся в окружении Nb^0_2, а вакансии ниобиевой подрешетки – в окружении $\blacksquare^8_0$ (рис. 2).

Именно для этой идеальной кубической (пр. гр. $Pm\bar{3}m$) сверхструктуры Nb_3O_3 выполнены известные расчеты электронной структуры [5, 8, 9]. Но реальные упорядоченные фазы, как правило, имеют атомные смещения.

Наличие атомных смещений снижает симметрию и переводит кубическую (пр. гр. $Pm\bar{3}m$) сверхструктуру Nb_3O_3 в орторомбическую (пр. гр. $Pmm2$) сверхструктуру Nb_6O_6, имеющую элементарную ячейку с удвоенным объемом (рис. 1b). Векторы трансляции этой элементарной ячейки равны $\mathbf{a}_{Pmm2} = \{1\ -1\,0\}_{B1}$, $\mathbf{b}_{Pmm2} = \{1\,1\,0\}_{B1}$ и $\mathbf{c}_{Pmm2} = \{0\,0\,1\}_{B1}$. В соответствии с этим векторы обратной решетки упорядоченной фазы Nb_6O_6 равны $\mathbf{a}^*_{Pmm2} = \{1/2\ -1/2\,0\}$, $\mathbf{b}^*_{Pmm2} = \{1/2\,1/2\,0\}$ и $\mathbf{c}^*_{Pmm2} = \{0\,0\,1\}$ в единицах $2\pi/a_{B1}$. Их комбинирование и трансляции показывают, что в первой зоне Бриллюэна базисной ГЦК решетки находятся все те же три луча $\mathbf{k}^{(1)}_{10} = (\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2)/2$, $\mathbf{k}^{(2)}_{10} = (\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_3)/2$, $\mathbf{k}^{(3)}_{10} = (\mathbf{b}_2 + \mathbf{b}_3)/2$ лифшицевской звезды $\{\mathbf{k}_{10}\}$. Координаты атомов и вакансий в упорядоченной орторомбической (пр. гр. $Pmm2$) фазе Nb_6O_6 $x = x_I + x_s$, $y = y_I + y_s$ и $z = z_I + z_s$ с учетом атомных смещений x_s, y_s и z_s приведены в табл. 2.

Функция распределения атомов кислорода в орторомбической (пр. гр. $Pmm2$) сверхструктуре Nb_6O_6 монооксида ниобия $Nb_{0.75}O_{0.75}$ имеет вид

$$n_O(x_I, y_I, z_I) = 3/4 + $$
$$+ (\eta_{10}/4)(\cos 2\pi x_{IO} + \cos 2\pi y_{IO} - \cos 2\pi z_{IO}) \equiv$$
$$\equiv 3/4 + (\eta_{10}/4)[\cos 2\pi(x_O - x_{sO}) +$$
$$+ \cos 2\pi(y_O - y_{sO}) - \cos 2\pi(z_O - z_{sO})], \qquad (5)$$

где x_O, y_O, z_O – координаты узлов упорядочивающейся кислородной ГЦК подрешетки с учетом смещений; x_{sO}, y_{sO} и z_{sO} – относительные величины смещений соответствующих атомов кислорода.

Распределение атомов ниобия в орторомбической (пр. гр. $Pmm2$) сверхструктуре Nb_6O_6 описывается функцией

$$n_{Nb}(x_I, y_I, z_I) = 3/4 -$$
$$- (\eta_{10}/4)(\cos 2\pi x_{IO} + \cos 2\pi y_{IO} - \cos 2\pi z_{IO}) \equiv$$
$$\equiv 3/4 - (\eta_{10}/4)[\cos 2\pi(x_{Nb} - x_{sNb}) +$$
$$+ \cos 2\pi(y_{Nb} - y_{sNb}) - \cos 2\pi(z_{Nb} - z_{sNb})], \qquad (6)$$

где x_{Nb}, y_{Nb}, z_{Nb} – координаты узлов упорядочивающейся ниобиевой ГЦК подрешетки с учетом атомных смещений; x_{sNb}, y_{sNb} и z_{sNb} – относительные величины смещений соответствующих атомов ниобия.

Обратим внимание, что в упорядоченной орторомбической (пр. гр. $Pmm2$) сверхструктуре Nb_6O_6 все атомы ниобия и вакансии ниобиевой подрешетки имеют такое же окружение, как в кубической (пр. гр. $Pm\bar{3}m$) упорядоченной фазе Nb_3O_3: Nb^0_2 для атомов ниобия и $\blacksquare^8_0$ для ниобиевых вакансий (рис. 2). Разница состоит лишь в наличии небольших атомных смещений.

Используя тот же канал перехода, включающий три луча $\mathbf{k}^{(1)}_{10}$, $\mathbf{k}^{(2)}_{10}$ и $\mathbf{k}^{(3)}_{10}$ лифшицевской звезды $\{\mathbf{k}_{10}\}$, можно получить другие функции распределения атомов O и Nb в своих ГЦК подрешетках, приводящие еще к одной орторомбической (пр. гр. $Pmmm$) сверхструктуре Nb_3O_3 (рис. 3). Векторы трансляции

Таблица 3. Орторомбическая (пр. гр. #47 – $Pmmm$ (D^1_{2h})) сверхструктура Nb_3O_3: $\mathbf{a}_1 = \langle 100\rangle_{B1}$, $\mathbf{a}_2 = \langle 010\rangle_{B1}$, $\mathbf{a}_3 = \langle 001\rangle_{B1}$

Атом	Позиция и кратность	Атомные координаты в идеальной упорядоченной структуре			Значения функций распределения $n_{\mathrm{O}}(x_{\mathrm{I}}, y_{\mathrm{I}}, z_{\mathrm{I}})$ и $n_{\mathrm{Nb}}(x_{\mathrm{I}}, y_{\mathrm{I}}, z_{\mathrm{I}})$
		x/a_1	y/a_2	z/a_3	
O 1	1(a)	0	0	0	$n_{\mathrm{O1}} = 3/4 + \eta_{10}/4$
O 2	1(d)	1/2	0	1/2	$n_{\mathrm{O2}} = 3/4 + \eta_{10}/4$
O 3	1(g)	0	1/2	1/2	$n_{\mathrm{O3}} = 3/4 + \eta_{10}/4$
O 4 (вакансия)	1(f)	1/2	1/2	0	$n_{\mathrm{O4}} = 3/4 - 3\eta_{10}/4$
Nb 1	1(b)	1/2	0	0	$n_{\mathrm{Nb1}} = 3/4 + \eta_{10}/4$
Nb 2	1(c)	0	0	1/2	$n_{\mathrm{Nb2}} = 3/4 + \eta_{10}/4$
Nb 3	1(e)	0	1/2	0	$n_{\mathrm{Nb3}} = 3/4 + \eta_{10}/4$
Nb 4 (вакансия)	1(h)	1/2	1/2	1/2	$n_{\mathrm{Nb4}} = 3/4 - 3\eta_{10}/4$

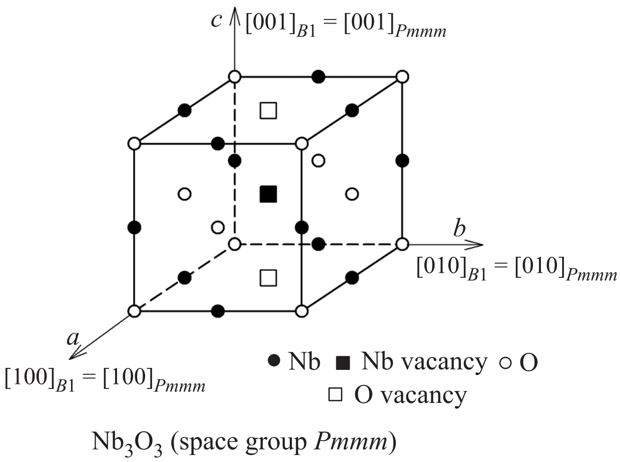

Рис. 3. Положение орторомбической (пр. гр. $Pmmm$) элементарной ячейки сверхструктуры Nb_3O_3 в решетке со структурой $B1$: (○) – атом кислорода O, (●) – атом ниобия Nb, (□) и (■) – вакансии кислородной и ниобиевой подрешеток соответственно

$\mathbf{a} = \{1\,0\,0\}_{B1}$, $\mathbf{b} = \{0\,1\,0\}_{B1}$ и $\mathbf{c} = \{0\,0\,1\}_{B1}$ орторомбической элементарной ячейки этой сверхструктуры совпадают с векторами трансляции базисной решетки со структурой $B1$. Все атомы и вакансии в идеальной орторомбической (пр. гр. $Pmmm$) сверхструктуре Nb_3O_3 находятся в однократных позициях (табл. 3).

Функция распределения атомов кислорода в орторомбической (пр. гр. $Pmmm$) сверхструктуре Nb_3O_3 монооксида ниобия $Nb_{0.75}O_{0.75}$ имеет вид

$$n_{\mathrm{O}}(x_{\mathrm{I}}, y_{\mathrm{I}}, z_{\mathrm{I}}) = 3/4 -$$

$$- (\eta_{10}/4)(-\cos 2\pi x_{\mathrm{IO}} - \cos 2\pi y_{\mathrm{IO}} + \cos 2\pi z_{\mathrm{IO}}), \quad (7)$$

где x_{IO}, y_{IO}, z_{IO} – координаты узлов упорядочивающейся кислородной гцк подрешетки.

Распределение атомов ниобия в орторомбической (пр. гр. $Pmmm$) сверхструктуре Nb_3O_3 монооксида ниобия $Nb_{0.75}O_{0.75}$ описывается функцией

$$n_{\mathrm{Nb}}(x_{\mathrm{I}}, y_{\mathrm{I}}, z_{\mathrm{I}}) = 3/4 +$$

$$+ (\eta_{10}/4)(\cos 2\pi x_{\mathrm{INb}} + \cos 2\pi y_{\mathrm{INb}} + \cos 2\pi z_{\mathrm{INb}}), \quad (8)$$

где x_{INb}, y_{INb}, z_{INb} – координаты узлов упорядочивающейся ниобиевой ГЦК подрешетки.

Для полностью упорядоченной орторомбической (пр. гр. $Pmmm$) фазы Nb_3O_3 относительные стехиометрические концентрации атомов кислорода y_{stO} и ниобия y_{stNb}, как и в случае кубической сверхструктуры, равны 3/4.

Значения функций распределения (7) и (8) на узлах кислородной и ниобиевой подрешеток орторомбической (пр. гр. $Pmmm$) фазы Nb_3O_3 приведены в табл. 3.

Ближайшее окружение атомов Nb и ниобиевых вакансий узлами кислородной подрешетки в орторомбической (пр. гр. $Pmmm$) сверхструктуре Nb_3O_3 показано на рис. 4. В орторомбической (пр. гр. $Pmmm$) сверхструктуре Nb_3O_3 атомы ниобия, занимающие позиции 1(b) и 1(e), имеют окружение Nb^0_2, а атомы ниобия, занимающие позиции 1(c), имеют окружение Nb^8_0. Вакансии ниобиевой подрешетки находятся в окружении $\blacksquare^0_2$ (рис. 4).

Полезную информацию о характере ближнего порядка и типах ближайшего окружения атомов и вакансий в сверхструктурах монооксида ниобия можно получить с помощью ядерного магнитного резонанса. Эти исследования позволили бы установить, какая или какие из модельных сверхструктур действительно образуются в монооксиде ниобия.

Неупорядоченная кубическая (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) фаза монооксида ниобия имеет точечную группу $m\bar{3}m$, которая включает все 48 элементов симметрии h_1-h_{48}

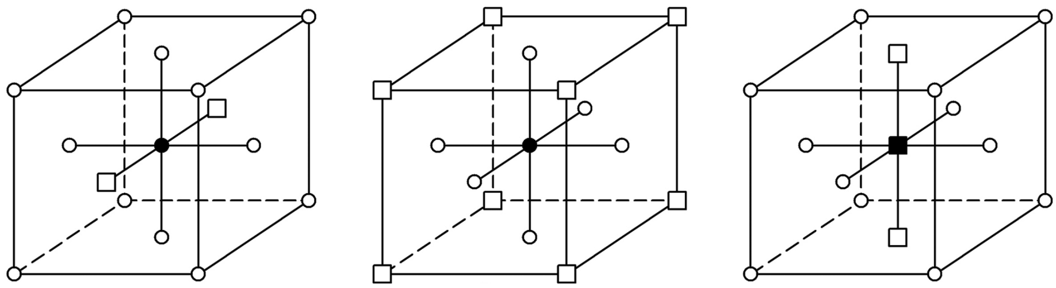

Рис. 4. Ближайшее окружение Nb_2^0 узлов (b) и (e), окружения Nb_0^8 узлов (c) и $■_2^0$ узлов (h) подрешетки ниобия в идеальной орторомбической (пр. гр. $Pmmm$) сверхструктуре Nb_3O_3: (○) – атом кислорода O, (•) – атом ниобия Nb, (□) и (■) – вакансии кислородной и ниобиевой подрешеток, соответственно

группы полной симметрии куба. Точечные группы симметрии кубической (пр. гр. $Pm\bar{3}m$) сверхструктуры Nb_3O_3 и орторомбических (пр. гр. $Pmm2$ и $Pmmm$) сверхструктур Nb_6O_6 и Nb_3O_3 Ti_5O_5 включают 48 (h_1-h_{48}), четыре (h_1, h_4, h_{26}, h_{27}) и восемь (h_1-h_4, h_{25}-h_{28}) элементов симметрии [3, 11, 13] и являются подгруппами точечной группы базисной неупорядоченной кубической (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) фазы NbO. Поэтому переход от неупорядоченного монооксида ниобия к любой из этих сверхструктур является превращением беспорядок–порядок. Превращения одной сверхструктуры в другую являются переходами порядок–порядок. Образование рассмотренных сверхструктур монооксида ниобия происходит по каналу перехода, включающему лучи только лифшицевской звезды $\{\mathbf{k}_{10}\}$. В идеальном случае это позволяет предполагать, что превращения типа упорядочения в монооксиде ниобия удовлетворяют теоретико-групповому критерию Ландау для фазовых переходов второго рода и могут реализовываться как переходы второго рода. Вместе с тем наличие заметных атомных смещений в модельной орторомбической (пр. гр. $Pmm2$) сверхструктуре Nb_6O_6 дает основания полагать, что упорядочение с образованием этой фазы может быть фазовым переходом первого рода. Подтвердить или опровергнуть это можно на основе экспериментальных данных о фазовых равновесиях в монооксиде ниобия, но таких сведений в литературе до сих пор нет. Ранее предположения о роде фазовых переходов типа упорядочения на основе симметрийных соображений и метода Монте-Карло были высказаны для сульфида серебра [20–22] и антиферромагнитной модели Гейзенберга на кубической решетке [23].

Наибольшее понижение симметрии, равное 24, соответствует образованию орторомбической (пр. гр. $Pmm2$) сверхструктуры Nb_6O_6 с атомными смещениями. С учетом симметрийного анализа в монооксиде ниобия при понижении температуры может реализовываться следующая последовательность превращений: неупорядоченный кубический (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) NbO $\rightarrow$ кубическая (пр. гр. $Pm\bar{3}m$) сверхструктура Nb_3O_3 $\rightarrow$ орторомбическая (пр. гр. $Pmmm$) сверхструктура Nb_3O_3 $\rightarrow$ орторомбическая (пр. гр. $Pmm2$) сверхструктура Nb_6O_6 с атомными смещениями.

Выполненный симметрийный анализ возможных сверхструктур кубического монооксида ниобия показал, что с понижением температуры в результате последовательных превращений беспорядок–порядок и порядок–порядок могут формироваться кубическая Nb_3O_3, орторомбическая Nb_3O_3 и орторомбическая Nb_6O_6 фазы.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект # 19-73-20012) в ИХТТ УрО РАН.

1. G. Andersson and A. Magnelli, Acta Chem. Scand. **11**, 1065 (1957).
2. A. L. Bowman, T. C. Wallace, J. L. Yarnell, and R. G. Wenzel, Acta Cryst. **21**, 843 (1966).
3. А. А. Ремпель, А. И. Гусев, *Нестехиометрия в твердом теле*, Физматлит, М. (2018), 640 с.
4. J. K. Hulm, C. K. Jones, R. A. Hein, and J. W. Gibson, J. Low Temp. Phys. **7**, 291 (1972).
5. E. Z. Kurmaev, A. Moewes, O. G. Bureev, I. A. Nekrasov, V. M. Cherkashenko, M. A. Korotin, and D. L. Ederer, J. Alloys Comp. **347**, 213 (2002).
6. Y. Qiu, D. Smyth, and J. Kimmel, Act. Passive Electronic Components **25**, 201 (2002).
7. C. Nico, M. R. N. Soares, J. Rodrigues, M. Matos, R. Monteiro, M. P. F. Graca, M. A. Valente, F. M. Costa, and T. Monteiro, J. Phys. Chem. C **115**, 4879 (2011).
8. W. W. Schulz and R. M. Wentzcovitch, Phys. Rev. B **48**, 16986 (1993).

9. A. K. Efimenko, N. Hollmann, K. Hoefer et al. (Collaboration), Phys. Rev. B **96**, 195112 (2017).
10. C. Nico, T. Monteiro, and M. P. F.'Graca, Progress Mater. Sci. **80**, 1 (2016).
11. D. Bach, H. Stormer, R. Schneider, D. Gerthsen, and J. Verbeeck, Microsc. Microanal. **12**, 416 (2006).
12. *Binary Alloy Phase Diagrams*, ed. by T. B. Massalski, P. R. Subramanian, H. Okamoto, and L. Kasprzak, 2nd ed., ASM Intern. Publ., Materials Park, OH (1990), v. 3. p. 2749.
13. K. T. Jacob, C. Shekhar, M. Vinay, and Y. Waseda, J. Chem. Eng. Data **55**, 4854 (2010).
14. А. А. Валеева, А. А. Ремпель, А. И. Гусев, Письма в ЖЭТФ **71**, 675 (2000).
15. М. Г. Костенко, А. А. Ремпель, Письма в ЖЭТФ **106**, 151 (2017).
16. А. Г. Хачатурян, *Теория фазовых превращений и структура твердых растворов*, Наука, М. (1974), 384 с.
17. 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 (2001), 607 p.; https://doi.org/10.1007/978-3-662-04582-4.
18. А. И. Гусев, *Нестехиометрия, беспорядок, ближний и дальний порядок в твердом теле*, Физматлит, М. (2007), 856 с.
19. О. В. Ковалев, *Неприводимые и индуцированные представления и копредставления федоровских групп*, Наука, М. (1986), 368 с.
20. А. А. Ремпель, С. И. Садовников, Г. Клинзер, В. Шпренгель, Письма в ЖЭТФ **107**, 6 (2018).
21. С. И. Садовников, А. И. Гусев, Письма в ЖЭТФ **109**, 605 (2019).
22. А. И. Гусев, С. И. Садовников, ЖЭТФ **156**, 1147 (2019).
23. М. К. Рамазанов, А. К. Муртазаев, Письма в ЖЭТФ **109**, 610 (2019).