Анизотропия упругих свойств в области гомогенности неупорядоченного кубического монооксида ванадия VO_y

А. И. Гусев[1)]

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

Поступила в редакцию 21 апреля 2025 г.
После переработки 24 апреля 2025 г.
Принята к публикации 24 апреля 2025 г.

Впервые изучена анизотропия упругих свойств кубического моноксида ванадия с широкой областью гомогенности. Упругие константы c_{11}, c_{12}, c_{44} оценены как функции содержания кислорода y в области гомогенности $VO_{0.75}$–$VO_{1.25}$ неупорядоченного кубического монооксида ванадия VO_y. Константы упругой жесткости c_{ij} неупорядоченного кубического монооксида VO_y уменьшаются с ростом относительного содержания кислорода y. Величины упругих модулей зависят от кристаллографического направления $[hkl]$. Большие изменения упругих характеристик VO_y в зависимости от направления $[hkl]$ свидетельствуют о сильной анизотропии упругих свойств неупорядоченного кубического монооксида ванадия. По соотношению модулей всестороннего сжатия B и сдвига G поликристаллический монооксид ванадия можно рассматривать как пластичный материал.

DOI: 10.31857/S0370274X25060084, EDN: ISESIO

Подавляющее большинство твердых веществ не имеет областей гомогенности и существенных отклонений состава от стехиометрии. Интенсивные исследования карбидов, нитридов, оксидов и сульфидов переходных металлов, выполненные в первой половине XX в., показали существование нестехиометрических фаз с широкими областями гомогенности. Особенно широкими областями гомогенности обладают неупорядоченные кубические монооксиды MO_y ($V = Ti, V, Nb$).

Неупорядоченные кубические монооксиды ванадия VO_y и титана TiO_y со структурами $B1$ являются родственными нестехиометрическими соединениями внедрения с двойной дефектностью. Их подобие обусловлено наличием структурных вакансий (незанятых атомами узлов кристаллической решетки) одновременно в неметаллической (кислородной) и в металлической подрешетках [1, 2]. Вследствие двойной дефектности VO_y и TiO_y должны обладать анизотропией упругих свойств. Еще одним монооксидом с двойной дефектностью является кубический монооксид ниобия Nb_3O_3, содержащий самое большое число незанятых узлов – по 25 %, – в кислородной и металлической подрешетках [3]. Однако в отличие от монооксидов титана и ванадия монооксид ниобия не имеет широкой области гомогенности и существует в узком интервале вблизи стехиометрического состава NbO [4].

Эта работа посвящена изучению анизотропии упругих свойств неупорядоченного кубического монооксида ванадия VO_y в его области гомогенности. Благодаря сходству VO_y и TiO_y анализ анизотропии упругости VO_y будет выполнен с использованием экспериментальных и теоретических подходов, которые ранее были применены в работе [5].

Кубический (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) монооксид ванадия VO_y с базисной структурой $B1$ обладает одной из самых широких областей гомогенности среди известных монооксидов (от $VO_{0.89}$ до $VO_{1.29}$ при 1070 K [6]). При температуре 1600 K кубический монооксид ванадия существует в интервале составов $VO_{0.90}$–$V_{1.30}$ [7].

Состав монооксида ванадия, учитывающий наличие структурных вакансий в каждой из подрешеток, можно представить как $V_xO_z \equiv VO_y$ или $V_x\blacksquare_{1-x}O_z\square_{1-z} \equiv VO_y$, где $y = z/x$, $\square$ и $\blacksquare$ – структурные вакансии неметаллической (кислородной) и металлической (ванадиевой) подрешеток соответственно. С учетом дефектности подрешеток монооксид ванадия с наиболее близким к стехиометрии почти эквиатомным составом $VO_{0.99}$ имеет реальный состав $V_{0.85}O_{0.84}$ [7].

В неупорядоченном монооксиде ванадия атомы и структурные вакансии распределены по узлам каждой из подрешеток V_xO_z статистически. Несмотря на это, кубическая симметрия каждой подрешетки сохраняется, так как вероятность обнаружения атома на всех узлах своей подрешетки одинакова и сов-

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

падает с относительным содержанием занятых узлов подрешетки, т.е. равна x для подрешетки ванадия и равна z для подрешетки кислорода. Не вызывает сомнения, что кубическая фаза, существующая в достехиометрической области составов, имеет структуру $B1$. Эта структура относится к пространственной группе $Fm\bar{3}m$, атомы V занимают в ней позиции $4(a)$ с координатами (0 0 0), а атомы кислорода – позиции $4(b)$ с координатами (1/2 1/2 1/2).

Ранее в работе [8] на основе результатов электронной дифракции было показано, что в монооксидах VO_y сверхстехиометрического состава часть атомов V занимает тетраэдрические междоузлия структуры $B1$, т.е. позиции $8(c)$ пространственной группы $Fm\bar{3}m$: например, в $VO_{1.25}$ 2.8 % всех атомов V находятся в позициях $8(c)$; степень заполнения позиций $8(c)$ равна 0.014.

Распределение атомов и вакансий в кристаллической решетке монооксида VO_y может быть неупорядоченным или упорядоченным и зависит как от содержания кислорода, так и от условий термообработки. Неупорядоченный монооксид ванадия термодинамически стабилен при $T > 1600$ K, а при температуре ниже 1070 K в разных концентрационных и температурных интервалах образуются несколько упорядоченных фаз разного типа ($V_{52}O_{64}$ ($V_{204}O_{256}$), $V_{192}O_{256}$, $V_{14}O_6$) с различной симметрией [9, 10]. Большинство сверхстехиометрических порядоченных фаз монооксида ванадия описано в работе [10].

Все свойства монооксида ванадия зависят от относительного содержания кислорода y и заметно меняются в его области гомогенности. Период решетки неупорядоченного кубического монооксида VO_y увеличивается с ростом относительного содержания кислорода y [6, 11]. Измерения магнитной восприимчивости показали, что с ростом температуры величины магнитной восприимчивости VO_y снижаются вплоть до минимума, который для всех монооксидов находится в области температур 600–800 K. Выше этих температур величина магнитной восприимчивости начинает увеличиваться, при этом вблизи стехиометрического состава монооксида ванадия наблюдается ее скачкообразное изменение [12]. Это согласуется с изменениями электрических и магнитных свойств VO_y, измеренных ранее в работе [13]. Сведения о механических свойствах неупорядоченного кубического монооксида ванадия ограничены измерениями микротвердости образцов монооксида ванадия в работе [11] и закаленных образцов VO_y в области $0.57 \leq y \leq 1.29$ [14] (рис. 1). Данные [11] по микротвердости H_V явно завышены, а скачок H_V, наблюдаемый в работе [14] в области стехиометрического $VO_{\sim 1.00}$, обусловлен ошибками измерения. В целом, как видно из рис. 1, наблюдается нелинейное изменение микротвердости при изменении y в VO_y.

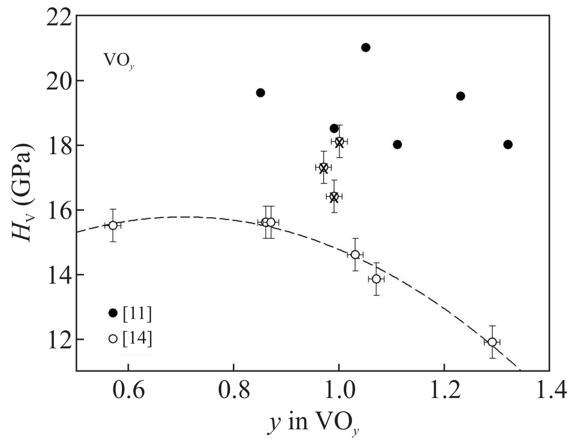

Рис. 1. Микротвердость $H_V(y)$ неупорядоченного кубического монооксида ванадия VO_y по данным работ [11] и [14]. Данные [11] по микротвердости H_V явно завышены, а скачок H_V, наблюдаемый в области стехиометрического $VO_{\sim 1.00}$ в работе [14], обусловлен ошибками измерения. Пунктир – аппроксимация микротвердости $H_V(y)$, измеренной в работе [14]

Применение неупорядоченного монооксида ванадия связано с его механическими и упругими свойствами, которые можно регулировать, меняя нестехиометрию VO_y. Однако в литературе нет экспериментальных сведений об упругих свойствах неупорядоченного кубического монооксида ванадия VO_y в зависимости от содержания в нем кислорода. Обычные методы измерения упругих констант не применимы к нестехиометрическим соединения из-за невозможности их получения в монокристаллическом виде.

Теоретические расчеты упругих характеристик представлены в единственной работе [15] только для эквиатомного квазистехиометрического монооксида $VO_{1.00}$ со структурой $B1$. Теоретические оценки упругих свойств в работе [15] получены в рамках теории функционала плотности (DFT) с использованием приближения обобщенного градиента (GGA) для обменно-корреляционных потенциалов и кода VASP (Vienna *ab initio* simulation package). Согласно данным [15], кубический монооксид ванадия VO обладает анизотропией упругих свойств. Его константы упругости c_{11}, c_{12}, c_{44} равны 484.6, 134.3 и 18.2 ГПа соответственно.

В теории упругости [16] показано, что матрица постоянных упругой жесткости кубических кристаллов включает 3 независимые упругие константы c_{11},

c_{12} и c_{44}, а матрица констант упругой податливости s_{ij} включает три константы s_{11}, s_{12} и s_{44}. Анизотропию упругости нестехиометрического кубического монооксида ванадия VO_y можно учесть, если известно, как константы упругости c_{11}, c_{12} и c_{44} или s_{11}, s_{12} и s_{44} меняются в зависимости от относительного содержания кислорода y в VO_y. В настоящей работе на основе экспериментальных результатов [14] по микротвердости неупорядоченного кубического монооксида VO_y с разным содержанием кислорода будут количественно найдены упругие константы нестехиометрического монооксида VO_y и оценена анизотропия его упругих свойств.

По данным [14] зависимость микротвердости неупорядоченного кубического монооксида ванадия VO_y может быть аппроксимирована функцией

$$H_{\mathrm{V}}(y) = 10.0500 + 16.2659y - 11.5620y^2\,\text{ГПа}. \quad (1)$$

Изучение карбидов, нитридов и других соединений [17] обнаружило общую тенденцию к понижению их твердости H_{V} при уменьшении модулей сдвига G и всестороннего сжатия B. Согласно [17, 18], для нестехиометрических соединений зависимость микротвердости от модуля сдвига имеет вид $H_{\mathrm{V}}(y) = 0.151G(y)$. Использование этой функции позволяет найти изменение модуля сдвига $G(y)$ в зависимости от состава неупорядоченного монооксида VO_y по данным [14] об изменении его микротвердости как

$$G(y) = H_{\mathrm{V}}(y)/0.151. \quad (2)$$

Согласно количественному расчету по функции (2), модуль сдвига $G_{y=1}$ стехиометрического монооксида $VO_{1.00}$ равен 97.1 ГПа, а зависимость $G(y)$ неупорядоченного монооксида ванадия VO_y от его состава y имеет вид

$$G(y) = 66.55629 + 107.72119y - 76.56954y^2 = \quad (3)$$

$$= G_{y=1}(0.68544 + 1.10938y - 0.78856y^2) \pm 10.0\,\text{ГПа}.$$

Наличие зависимостей микротвердости $H_{\mathrm{V}}(y)$ (1) и модуля сдвига $G(y)$ (3) закаленного неупорядоченного монооксида VO_y позволяет найти модуль всестороннего сжатия $B(y)$ как функцию относительного содержания кислорода y. С этой целью можно использовать эмпирическую функцию $H_{\mathrm{V}} = [2(k^2G)^{0.585} - 3]$, где $k = G/B$, предложенную в работе [19]. Преобразование этой функции позволяет установить зависимость $B(y)$ от $G(y)$ и $H_{\mathrm{V}}(y)$ в виде

$$B(y) = [G(y)]^{3/2}/[(H_{\mathrm{V}}(y) + 3)/2]^{1.17}. \quad (4)$$

Зависимость модуля всестороннего сжатия B неупорядоченного монооксида ванадия VO_y, рассчитанная с помощью соотношения (4) из концентрационной зависимости $H_{\mathrm{V}}(y)$ (1) микротвердости закаленного монооксида ванадия [14] с использованием найденной количественной зависимости $G(y)$ (3), имеет вид

$$B(y) = 58.5517 + 52.3784y - 35.8511y^2 = \quad (5)$$

$$= B_{y=1}(0.779868 + 0.697644y - 0.477512y^2) \pm 10\,\text{ГПа}.$$

Из (5) следует, что модуль всестороннего сжатия $B_{y=1}$ стехиометрического монооксида ванадия $VO_{1.00}$ равен 75.08 ГПа. Модуль всестороннего сжатия изотропных кубических кристаллов связан с константами упругой жесткости простым соотношением $B = (c_{11} + 2c_{12})/3$ [16]. В первом приближении зависимость $B(y)$ монокристаллических частиц монооксида ванадия VO_y от относительного содержания кислорода y имеет такой же вид, как зависимость $B(y)$ (5), найденная на основе экспериментальных данных [14] по микротвердости $H_{\mathrm{V}}(y)$. Поэтому $(c_{11} + 2c_{12})/3 = B_{y=1}(0.779868 + 0.697644y - 0.477512y^2)$.

С учетом найденных упругих модулей $B_{\mathrm{calc},y=1} = 250.6$ ГПа и $G_{\mathrm{calc},y=1} = 54.6$ ГПа и упругих констант $c_{11} = 484.6$, $c_{12} = 134.3$ и $c_{44} = 18.2$ ГПа [15] эквиатомного стехиометрического монооксида ванадия, между теоретическими упругими константами $c_{ij}(y = 1)$ и теоретическими значениями модуля всестороннего сжатия и модуля сдвига стехиометрического $VO_{1.00}$, представленными в работе [15], можно установить эмпирические соотношения $c_{11}(y = 1) = 1.93376B_{\mathrm{calc},y=1}$, $c_{12}(y = 1) = 0.53591B_{\mathrm{calc},y=1}$ и $c_{44}(y = 1) = 0.333333G_{\mathrm{calc},y=1}$. Ранее на примере неупорядоченных кубических монооксида и карбида титана TO_y и TiC_y [5, 8] было показано, что зависимости упругих констант c_{11} и c_{12} от состава нестехиометрического соединения качественно одинаковы, поэтому константы $c_{11}(y)$ и $c_{12}(y)$ как функции состава неупорядоченного монооксида VO_y равны

$$c_{11}(y) = c_{11}(y = 1)(0.779868 + 0.697644y - 0.477512y^2), \quad (6a)$$

$$c_{12}(y) = c_{12}(y = 1)((0.779868 + 0.697644y - 0.477512y^2), \quad (6b)$$

где $c_{11}(y = 1) = 484.6$ ГПа и $c_{12}(y = 1) = 134.3$ ГПа.

Согласно [20], модуль сдвига изотропных кубических кристаллов связан с упругой константой c_{44} как $G = c_{44}$. Найденное изменение $G(y)$ (3) от состава

VO_y является усредненной концентрационной зависимостью модуля сдвига, так как получено на основе зависимости $H_V(y)$ микротвердости VO_y [14], измеренной на поликристаллических образцах монооксида ванадия. Поэтому $G_{y=1} = c_{44}(y = 1)$ и с учетом данных [15] по константе c_{44} зависимость $c_{44}(y)$ монокристаллических частиц монооксида ванадия VO_y от содержания кислорода y в монооксиде VO_y имеет вид

$$c_{44}(y) = c_{44}(y = 1)(0.68544 + 1.10938y - 0.78856y^2), \tag{6c}$$

где $c_{44}(y = 1) = 18.2$ ГПа. Точность рассчитанных констант c_{11}, c_{12} и c_{44} неупорядоченного монооксида ванадия VO_y составляет ± 20.0, ± 10.0 и ± 2.0 ГПа соответственно.

Зависимости между константами упругости c_{11}, c_{12}, c_{44} и s_{11}, s_{12}, s_{44} кубических кристаллов [16] описываются как

$$s_{11} = (c_{11} + c_{12})/[(c_{11} - c_{12})(c_{11} + 2c_{12})], s12 =$$

$$= -c_{12}/[(c_{11} - c_{12})(c_{11} + 2c_{12})], \quad s_{44} = 1/c_{44}. \tag{7}$$

Упругие константы c_{ij} и s_{ij} неупорядоченных кубических монооксидов VO_y разного состава, оцененные по ур. (6), (7), приведены в табл. 1.

Согласно теории упругости [16], кубические кристаллы обладают анизотропией упругих свойств. Действительно, их упругие свойства одинаковы только вдоль основных осей [100], [010] и [001], но в других направлениях $[hkl]$ эти свойства отличаются из-за разной упаковки атомов. В работах [21, 22] представлены зависимости модуля Юнга E_{hkl}, коэффициента Пуассона μ_{hkl} и модуля сдвига G_{hkl} кубических кристаллов от кристаллографического направления $[hkl]$, указывающие на их анизотропии. Эти характеристики с учетом фактора анизотропии Γ являются функциями констант упругой жесткости c_{11}, c_{12} и c_{44} [21]:

$$E_{hkl} = \frac{(c_{11} - c_{12})(c_{11} + 2c_{12})c_{44}}{(c_{11} + c_{12})c_{44} - (2c_{44} - c_{11} + c_{12})(c_{11} + 2c_{12})\Gamma}, \tag{8}$$

$$\mu_{hkl} = 1/2 - \frac{E_{hkl}}{2(c_{11} + 2c_{12})}, \tag{9}$$

$$G_{hkl} = \frac{2(c_{11} - c_{12})c_{44}}{4c_{44} - 6(2c_{44} - c_{11} + c_{12})\Gamma}. \tag{10}$$

Величина Γ в формулах (8)–(10) есть фактор анизотропии кубических кристаллов, равный $\Gamma = \frac{h^2k^2 + h^2l^2 + k^2l^2}{(h^2+k^2+l^2)^2}$ [21]. Модуль всестороннего сжатия B кубических кристаллов выражается через E_{hkl} и μ_{hkl} как $E_{hkl}/3(1 - 2\mu_{hkl})$, не зависит от направления $[hkl]$ и равен

$$B = (c_{11} + 2c_{12})/3. \tag{11}$$

Найденные зависимости $c_{ij}(y)$ (6) неупорядоченного кубического монооксида ванадия VO_y и количественные данные по упругим константам c_{11}, c_{12}, c_{44} и s_{11}, s_{12}, s_{44} монооксида ванадия с разным относительным содержанием кислорода y (см. табл. 1) были использованы для расчета по формулам (8)–(11) распределений упругих характеристик монокристаллического кубического монооксида VO_y как функций от направления $[hkl]$ и относительного содержания кислорода y. На рисунке 2 показаны построенные распределения модуля Юнга $E_{hkl}(y)$ и модуля сдвига $G_{hkl}(y)$ в плоскости (100) кубического монооксида VO_y с разным содержанием кислорода y. Коэффициент Пуассона $\mu_{hkl}(y)$ монооксида ванадия почти не зависит от состава y, поэтому его распределение показано только для $y = 1.0$ (см. рис. 2). Благодаря кубической симметрии распределения упругих характеристик $E_{hkl}(y)$, $G_{hkl}(y)$ и $\mu_{hkl}(y)$ монооксида ванадия в плоскостях (010) и (001) такие же, как в плоскости (100).

Модуль Юнга E_{hk0} моноксида ванадия $VO_{0.80}$, находящегося вблизи нижней границы области гомогенности неупорядоченной кубической фазы, в плоскости (100) меняется от ~ 440 до ~ 72 ГПа. Для эквиатомного монооксида $VO_{1.00}$ модуль Юнга меняется от ~ 426 до ~ 69 ГПа, а для монооксида $VO_{1.20}$ от ~ 396 до ~ 60 ГПа (рис. 2). Максимальная и минимальная величины модуля сдвига G_{hk0} меняются от ~ 180 до ~ 25 ГПа для монооксида $VO_{0.80}$, от ~ 175 до ~ 24 ГПа для эквиатомного $VO_{1.00}$ и от ~ 163 до ~ 21 ГПа для $VO_{1.20}$ (см. рис. 2). Коэффициент Пуассона μ в плоскости (100) монооксидов ванадия в зависимости от направления $[hkl]$ изменяется в интервале от ~ 0.177 до ~ 0.455 и почти не зависит от состава VO_y (см. рис. 2). Модуль всестороннего сжатия B кубического монооксида ванадия имеет сферическую форму, величина B для монооксидов $VO_{0.80}$, $VO_{1.00}$ и $VO_{1.20}$ составляет ~ 259, ~ 251 и ~ 233 ГПа соответственно. Весьма заметные изменения E_{hk0}, G_{hk0} и μ_{hk0} в зависимости от направления $[hkl]$ указывают на сильную анизотропию упругих свойств неупорядоченного кубического моноксида ванадия VO_y с любым содержанием кислорода y. Обратим внимание, что построенные распределения модуля Юнга $E_{hkl}(y)$ и модуля сдвига $G_{hkl}(y)$ в плоскости (100) кубического монооксида VO_y очень похожи на аналогичные распределения, рассчитанные ранее для кубического монооксида титана TiO_y [5].

Таблица 1. Константы упругой жесткости c_{ij} (ГПа), константы упругой податливости s_{ij} ($Па^{-1}$) и критерии упругой анизотропии A_{an} и $A^{(U)}$ неупорядоченного кубического монооксида ванадия VO_y

y	c_{11}	c_{12}	c_{44}	s_{11}	s_{12}	s_{44}	A_{an}	$A^{(U)}$
0.75	501.3	138.9	19.5	$2.267 \cdot 10^{-12}$	$-4.920 \cdot 10^{-12}$	$51.16 \cdot 10^{-12}$	0.1076	8.864
0.80	500.3	138.6	19.4	$2.272 \cdot 10^{-12}$	$-4.931 \cdot 10^{-12}$	$51.43 \cdot 10^{-12}$	0.1073	8.889
0.85	498.1	138.0	19.3	$2.282 \cdot 10^{-12}$	$-4.952 \cdot 10^{-12}$	$51.90 \cdot 10^{-12}$	0.1071	8.941
0.90	494.8	137.1	19.0	$2.297 \cdot 10^{-12}$	$-4.986 \cdot 10^{-12}$	$52.57 \cdot 10^{-12}$	0.1062	9.009
0.95	490.2	135.9	18.7	$2.318 \cdot 10^{-12}$	$-5.031 \cdot 10^{-12}$	$53.46 \cdot 10^{-12}$	0.1056	9.095
1.00	484.6	134.3	18.3	$2.346 \cdot 10^{-12}$	$-5.090 \cdot 10^{-12}$	$54.60 \cdot 10^{-12}$	0.1045	9.202
1.05	477.8	132.4	17.9	$2.379 \cdot 10^{-12}$	$-5.163 \cdot 10^{-12}$	$56.02 \cdot 10^{-12}$	0.1036	9.332
1.10	469.8	130.2	17.3	$2.420 \cdot 10^{-12}$	$-5.250 \cdot 10^{-12}$	$57.74 \cdot 10^{-12}$	0.1019	9.488
1.15	460.7	127.7	16.7	$2.468 \cdot 10^{-12}$	$-5.354 \cdot 10^{-12}$	$59.83 \cdot 10^{-12}$	0.1003	9.675
1.20	450.4	124.8	16.0	$2.524 \cdot 10^{-12}$	$-5.477 \cdot 10^{-12}$	$62.36 \cdot 10^{-12}$	0.0983	9.899
1.25	439.0	121.6	15.3	$2.590 \cdot 10^{-12}$	$-5.619 \cdot 10^{-12}$	$65.41 \cdot 10^{-12}$	0.0964	10.168

Пространственное трехмерное распределение модуля Юнга E_{hkl} неупорядоченного кубического монооксида ванадия $VO_{1.00}$ показано на рис. 3.

Наибольший модуль Юнга $E_{\max}$ наблюдается вдоль одной из кристаллографических осей $[00 \pm 1]$, $[0 \pm 10]$ или $[\pm 100]$. Наименьшая величина $E_{\min}$ наблюдается в восьми эквивалентных направлениях $[\pm 1 \pm 1 \pm 1]$. Наибольшие и наименьшие значения модуля Юнга монооксида ванадия $VO_{1.00}$ равны ~ 435 и ~ 82 ГПа соответственно (см. рис. 3). В целом из выполненного анализа изменения упругих свойств в зависимости от состава VO_y следует, что неупорядоченный кубический монооксид ванадия во всей области гомогенности имеет сильно выраженную анизотропию.

Для оценки анизотропии можно использовать отношение наименьшего и наибольшего модуля Юнга, т.е. $E_{\min}/E_{\max}$ (рис. 4).

Для монооксидов ванадия $VO_{0.80}$ и $VO_{1.20}$, расположенных вблизи нижней и верхней границам области гомогенности, это отношение равно 0.165 и 0.152 соответственно, т.е. $E_{\min}$ и $E_{\max}$ различаются более, чем в 6 раз. Для сравнения, монооксиды титана $TiO_{0.80}$ и $TiO_{1.25}$, соответствующие нижней и верхней границам области гомогенности TiO_y, имеют отношение $E_{\min}/E_{\max}$ равное 0.205 и 0.227 соответственно, т.е. $E_{\min}$ и $E_{\max}$ различаются почти в 5 раз [23]. Это подтверждает более сильную анизотропию упругости монооксида VOy по сравнению с монооксидом титана TiO_y.

Анизотропию упругих свойств кристаллов оценивают с помощью количественных критериев анизотропии $A_{an} = 2c_{44}/(c_{11} - c_{12})$ и $A^{U} = 5G_V/G_R + B_V/B_R - 6$ [24, 25]. Критерий анизотропии A_{an} предложен Zener [24] для оценки анизотропии кубических кристаллов, а универсальный критерий A^{U} предложен в работе [25] и пригоден для оценки анизотропии кристаллов с любой симметрией. В случае универсального критерия значение $A^{U} = 0$ свидетельствует об изотропности кристалла. Чем больше величина универсального критерия A^{U}, тем более интенсивной является упругая анизотропия. Очень большие величины универсального критерия A^{U} (см. табл. 1) свидетельствуют об очень сильной анизотропии упругости неупорядоченного кубического монооксида ванадия VO_y.

В работе [26] предложено использовать отношение модуля всестороннего сжатия B к модулю сдвига G поликристаллических металлов для предсказания хрупкого и пластичного поведения материалов. Согласно оценкам, сделанным для металлов, оксидов, карбидов, нитридов и других соединений, высокие значения $B/G > 1.75$ соответствует пластичным (*ductile*) материалам, а низкие величины $B/G < 1.75$ присущи хрупким (*brittle*) материалам. В настоящее время как критерий используют обратное отношение $k = G/B$. Критическая величина обратного отношения G/B, которая отделяет пластичные вещества от хрупких, равна примерно 0.57. Таким образом, вещества с $k = G/B < 0.57$ обладают пластичностью.

Изотропные упругие модули поликристаллических монооксидов ванадия рассчитывали методом [27], используя упругие константы жесткости c_{ij} и податливости s_{ij} (см. табл. 1). Изотропные модули упругости B и G поликристаллических монооксидов $VO_{0.75}$, $VO_{0.80}$, $VO_{0.90}$, $VO_{1.00}$, $VO_{1.10}$ и $VO_{1.25}$ (табл. 2) равны 259.7 и 57.3, 259.2 и 57.1, 256.3 и 56.3, 251.1 и 54.8 ГПа, 243.4 и 52.7, 227.4 и 48.3 ГПа соответственно. С учетом этого величина B/G монооксида ванадия VO_y во всей области гомогенности велика и меняется от 4.53 до 4.71, а обратное отношение $k = G/B$ меняется от ~ 0.221 до ~ 0.212, поэтому монооксид ванадия можно рассматривать как пластичный материал.

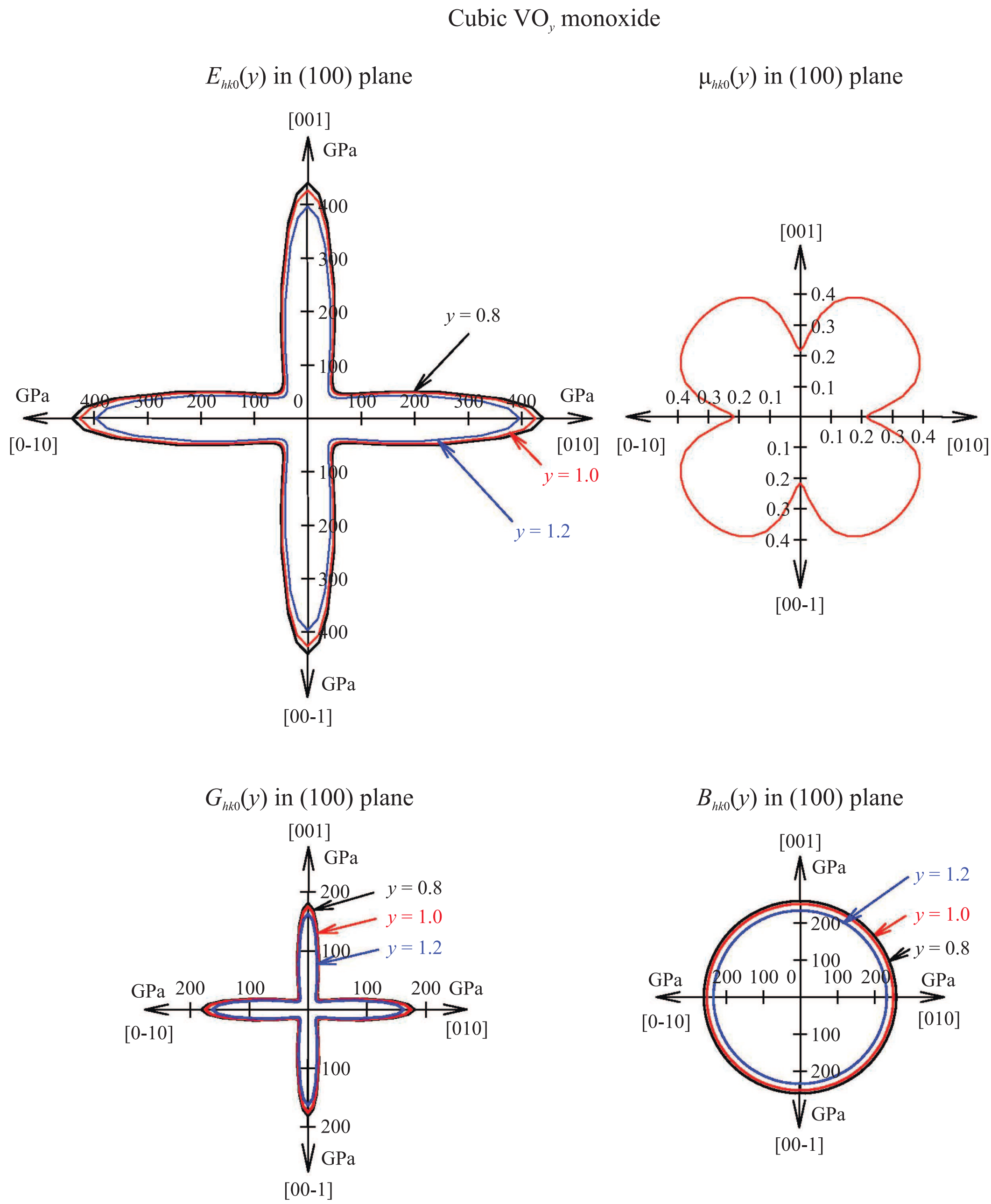

Рис. 2. (Цветной онлайн) Зависимости модуля Юнга E ($y = 0.8$, 1.0 и 1.2), коэффициента Пуассона μ ($y = 1.0$), модуля сдвига G ($y = 0.8$, 1.0 и 1.2) и модуля всестороннего сжатия B ($y = 0.8$, 1.0 и 1.2) от кристаллографического направления $[hkl]$ в плоскости (100) кубического монооксида ванадия VO_y с разным относительным содержанием кислорода y

Предшествующее изучение анизотропии упругих свойств неупорядоченных кубических карбидов TiC_y, ZrC_y, HfC_y, NbC_y и TaC_y в работах [18, 28–32] показало, что величина универсального критерия анизотропии $A^{(U)}$ для них составляет от ~ 0.01 до ~ 0.2, т.е. мала и достаточно близка к нулю. Анизотропии монооксидов ниобия, титана и ванадия [3, 5] гораздо сильнее и критерий анизотропии $A^{(U)}$ для них составляет от ~ 0.5 до 6.5–7.5 и до ~ 8.9–10.1 соответственно. Большая анизотропия монооксидов обусловлена их двойной дефектностью, т.е. неупорядоченным размещением вакансий и в кислородной, и в металлической подрешетках, что вызывает неоднородные деформационные искажения всей решетки.

В работе впервые оценены упругие константы c_{ij} и s_{ij} в зависимости от содержания кислорода y в об-

Таблица 2. Рассчитанные модули Юнга E, всестороннего сжатия B и сдвига G (ГПа) и прямой B/G и обратный $k = G/B$ критерии пластичности поликристаллического монооксида VO_y

y	E_V	E_R	E	G_V	G_R	G	B	B/G,	$k = G/B$
0.75	228.0	60.9	144.4	84.2	30.4	57.3	259.7	4.533	0.221
0.80	227.4	60.5	144.0	84.0	30.2	57.1	259.2	4.538	0.220
0.85	226.3	60.0	143.1	83.6	30.0	56.8	258.1	4.546	0.220
0.90	224.6	59.3	141.9	82.9	29.6	56.3	256.3	4.555	0,219
0.95	222.3	58.3	140.3	82.1	29.1	55.6	254.0	4.567	0.219
1.00	219.5	57.1	138.3	81.0	28.5	54.8	251.1	4.582	0.218
1.05	216.1	55.7	135.9	79.8	27.8	53.8	247.5	4.600	0.217
1.10	212.2	54.0	133.1	78.3	27.0	52.7	243.4	4.621	0.216
1.15	207.7	52.2	129.9	76.6	26.1	51.4	238.7	4.646	0.215
1.20	202.6	50.1	126.3	74.7	25.1	49.9	233.3	4.675	0.214
1.25	196.9	47.8	122.3	72.6	23.9	48.3	227.4	4.710	0.212

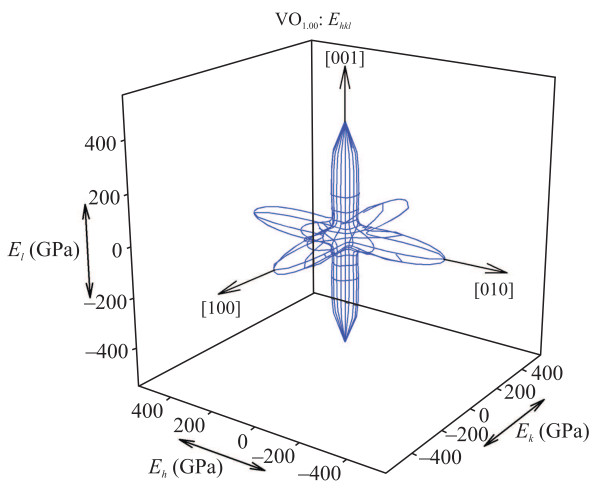

Рис. 3. (Цветной онлайн) Рассчитанное пространственное распределение модуля Юнга E_{hkl} неупорядоченного кубического монооксида ванадия $VO_{1.00}$

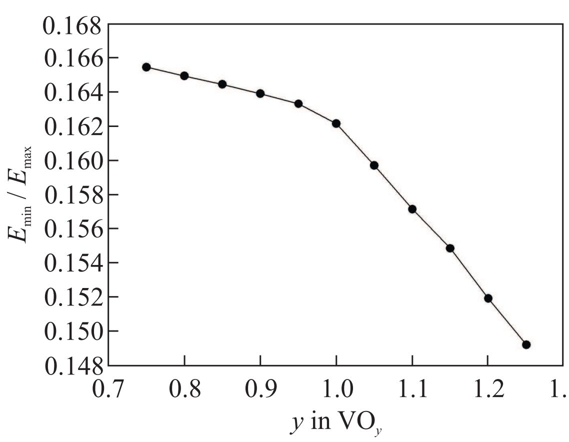

Рис. 4. Отношение наименьшего и наибольшего модуля Юнга E_{min}/E_{max} как функция состава неупорядоченного кубического монооксида ванадия VO_y

ласти гомогенности $VO_{0.75}$–$VO_{1.25}$ неупорядоченного монооксида ванадия VO_y. Неупорядоченный кубический монооксид ванадия имеет сильно выраженную анизотропию во всей области гомогенности. Соотношение модулей всестороннего сжатия B и сдвига G монооксида ванадия позволяет рассматривать его как пластичный материал.

Финансирование работы. Исследование выполнено по государственному заданию Министерства образования и науки Российской Федерации FUWF-2024-0010 # 124020600013-9 в Институте химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук.

Конфликт интересов. Автор данной работы заявляет, что у него нет конфликта интересов.

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 Series in Materials Science, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York (2001), v. 47, 608 p.
2. А. И. Гусев, *Нестехиометрия, беспорядок, ближний и дальний порядок в твердом теле*, Наука, Физматлит, М. (2007), 856 с.
3. A. I. Gusev, Solid State Commun. **372**, 115310 (2023).
4. R. P. Elliott, Transact. Amer. Soc. Metals. **52**, 990 (1960).
5. А. А. Валеева, А. И. Гусев, ФТТ **66**, 789 (2024).
6. S. Westman and C. Nordmark, Acta Chem. Scand. **14**, 465 (1960).
7. Д. А. Давыдов, А. А. Ремпель, Неорганические материалы **45**, 50 (2009).
8. M. Morinaga and J. B. Cohen, Acta Crystallogr. A **32**, 387 (1976).
9. B. Andersson and J. Gjonnes, Acta Chem. Scand. **24**, 2250 (1970).

10. M. Morinaga and J.B. Cohen, Acta Crystallogr. A **35**, 745 (1979).
11. П. В. Гельд, С. И. Алямовский, И. И. Матвеенко, Журнал структурной химии **2**, 301 (1961).
12. Д. А. Давыдов, С. З. Назарова, А. А. Валеева, А. А. Ремпель, Известия РАН. Серия физическая **72**, 1156 (2008).
13. M. D. Banus, T. B. Reed, and A. J. Strauss, Phys. Rev. B **5**, 2775 (1972).
14. А. А. Валеева, Д. А. Давыдов, С. В. Ремпель, А. А. Ремпель, Неорганические материалы **45**, 975 (2009).
15. A. J. Cinthia, G. Sudhapriyanga, R. Rajeswarapalanichamy, M. Santhosh, and K. Iyakutti, Intern. J. Sci. Eng. Res. **5**, 1 (2014).
16. R. E. Newnham, *Properties of Materials. Anisotropy, Symmetry, Structure*, Oxford Univ. Press, N.Y. (2005), p. 109.
17. D. M. Teter, MRS Bull. **23**, 22 (1998).
18. A. I. Gusev, Phys. Chem. Chem. Phys. **23**, 18558 (2021).
19. X.-Q. Chen, H. Niu, D. Li, and Y. Li, Intermetal. **19**, 1275 (2011).
20. A. Zaoui, B. Bouhafs, and P. Ruterana, Mater. Chem. Phys. **91**, 108 (2005).
21. T. Gnäupel-Herold, P. C. Brand, and H. J. Prask, J. Appl. Crystallogr. **31**, 929 (1998).
22. T. Gnäupel-Herold, P. C. Brand, and H. J. Prask, in *Advances in X-ray analysis*, Proc. of the 47th Denver X-Ray Conference, Colorado Springs, August 3-7, 1998, ICDD (1998), v. L42, p. 464.
23. A. I. Gusev and A. A. Valeeva, Mendeleev Communications **38**, 647 (2024).
24. C. Zener, *Elasticity and Anelasticity of Metals*, University of Chicago, Chicago (1948), 170 p.
25. S. I. Ranganathan and M. Ostoja-Starzewski, Phys. Rev. Lett. **101**, 055504 (2008).
26. S. F. Pugh, Philos. Mag. **45**, 823 (1954).
27. R. Hill, Proc. Phys. Soc. A **65**, 349 (1952).
28. A. A. Valeeva, A. A. Rempel, S. V. Rempel, S. I. Sadovnikov, and A. I. Gusev, Russ. Chem. Rev. **90**, 601 (2021).
29. A. A. Valeeva and A. I. Gusev, Intern. J. Refr. Metals Hard Mater. **95**, 105435 (2021).
30. A. I. Gusev, Intern. J. Refr. Metals Hard Mater. **103**, 105760 (2022).
31. A. I. Gusev, Intern. J. Refr. Metals Hard Mater. **113**, 106192 (2023).
32. A. I. Gusev, Intern. J. Refr. Metals Hard Mater. **120**, 106602 (2024).