

ВЕРОЯТНОСТИ ОКТАЭДРИЧЕСКИХ КЛАСТЕРОВ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ПАРАМЕТРОВ ДАЛЬНОГО ПОРЯДКА И СОСТАВА В НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКОМ МОНООКСИДЕ ТИТАНА TiO_y

М. Г. Костенко^a, А. А. Ремпель^{a,b}*

^a *Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук
620990, Екатеринбург, Россия*

^b *Уральский государственный технический университет УГТУ-УПИ
620002, Екатеринбург, Россия*

Поступила в редакцию 22 мая 2012 г.

На примере сверхструктуры Ti_5O_5 нестехиометрического монооксида титана TiO_y описан метод расчета вероятностей кластерных конфигураций в упорядоченных сверхструктурах сильно нестехиометрических соединений в зависимости от состава и параметров порядка. Найлены аналитические выражения зависимостей вероятностей основных кластерных конфигураций в сверхструктуре Ti_5O_5 от доли атомных позиций в подрешетках титана и кислорода и параметров дальнего порядка. Вычислены значения вероятностей конфигураций при различных параметрах дальнего порядка с учетом экспериментальных данных о содержании структурных вакансий в титановой и кислородной подрешетках. На основании соотношений между сверхструктурным ближним порядком и дальним порядком установлены зависимости вероятностей кластерных конфигураций от параметров ближнего порядка.

1. ВВЕДЕНИЕ

Монооксид титана TiO_y относится к сильно нестехиометрическим соединениям [1]. В отличие от большинства других нестехиометрических бинарных соединений переходных металлов, он содержит структурные вакансии сразу в двух подрешетках: металлической и неметаллической. В случае эквивалентного состава ($y = 1$) их количество составляет по 15 ат. % в каждой подрешетке [2, 3]. При отклонении состава от стехиометрического доли вакантных узлов в подрешетках изменяются [4]. Для того чтобы показать существование вакансий в обеих подрешетках монооксида титана, его состав можно записать в виде Ti_xO_z или $Ti_x \blacksquare_{1-x} O_z \square_{1-z}$, где x и z — доля атомных позиций соответственно в подрешетке титана и кислорода, \blacksquare , \square — структурные вакансии в этих подрешетках. Состав y , который указывают в формуле TiO_y , равен $y = z/x$. Благодаря высокому содержанию структурных вакансий y варьируется в широком интервале от 0.70 до 1.25 [2].

Монооксид титана обладает базисной структурой типа $B1$ ($NaCl$). Вакансии могут располагаться по узлам подрешеток случайным образом или упорядоченно. Если вакансии расположены неупорядоченно, то структура сохраняет кубическую симметрию базисной структуры $B1$. Кубическая фаза с неупорядоченным расположением вакансий термодинамически стабильна при температурах выше 1263 К [2]. При медленном отжиге ниже 1263 К происходит перераспределение вакансий по узлам подрешеток базисной структуры. В результате этого перераспределения образуются упорядоченные фазы [2, 3, 5, 6]. Если $y = 1.0$, то при упорядочении образуется моноклинная сверхструктура Ti_5O_5 ($Ti_5 \blacksquare_1 O_5 \square_1$) [2, 3, 5]. Ее элементарная ячейка представлена на рис. 1. Каждая подрешетка этой сверхструктуры содержит $1/6$ долю вакантных узлов.

Все перечисленные выше особенности делают монооксид титана интересным модельным объектом для исследования особенностей упорядочения точечных дефектов в твердом теле, соотношений между ближним и дальним порядком, зависимости пара-

*E-mail: rempel@ihim.uran.ru

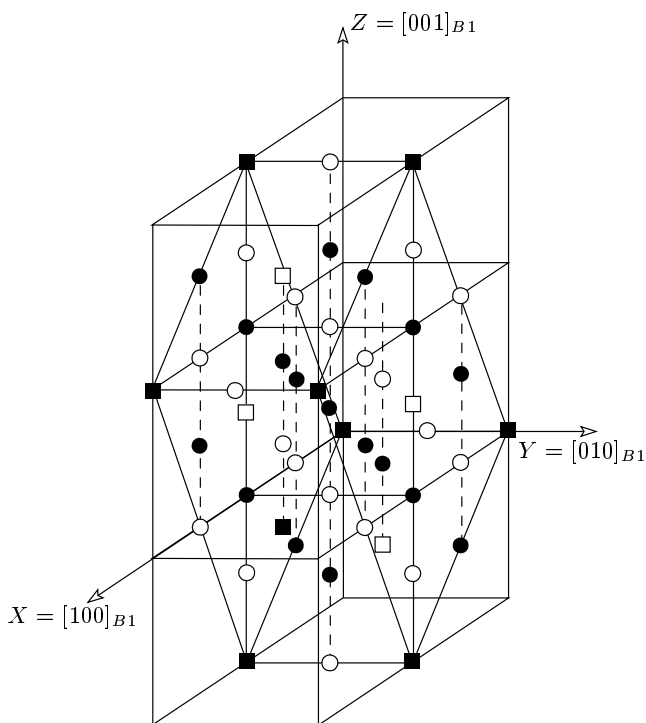


Рис. 1. Элементарная ячейка сверхструктуры Ti_5O_5 . Направления осей x, y, z соответствуют направлениям $[100], [010], [001]$ базисной решетки $B1$

метров порядка от стехиометрии, а также корреляции между параметрами порядка в разных подрешетках.

Чтобы рассчитать равновесную фазовую диаграмму с учетом упорядочения, для каждого значения температуры T необходимо решить систему уравнений

$$\frac{\partial F_{dis}(y, T)}{\partial y} = \frac{\partial F_{ord}(y, T)}{\partial y}, \quad (1)$$

$$F_{dis}(y, T) - y \frac{\partial F(y, T)}{\partial y} = F_{ord}(y, T) - y \frac{\partial F(y, T)}{\partial y}, \quad (2)$$

где F_{dis} и F_{ord} — свободная энергия соответственно неупорядоченной и упорядоченной фаз. Свободная энергия, как известно, определяется выражением

$$F = E - TS, \quad (3)$$

где E — внутренняя энергия системы, S — энтропия. При заданной температуре T равновесной является та структура, у которой свободная энергия минимальна.

В работе [7] для описания особенностей упорядочения структурных вакансий в сильно нестехиометрических соединениях, в частности, для моделирования функции свободной энергии упорядоченных структур, предложено использовать кластерный подход. Его суть состоит в том, что в базисной структуре соединения выбирается характерный кластер, который учитывает наиболее существенное взаимодействие между атомами. Если это взаимодействие ограничивается в основном первой координационной сферой, то в случае структуры типа $B1$ такой кластер будет представлять собой октаэдр, в центре которого находится узел одной из подрешеток, а в вершинах — узлы другой подрешетки.

Если в структуре отсутствуют вакансии, то возможны только две конфигурации кластеров: с атомом титана в центре и с атомом кислорода в центре. Вероятность каждой конфигурации составляет $1/2$. При наличии вакансий количество конфигураций увеличивается. Во-первых, в центре октаэдра может находиться как атом, так и вакансия. Во-вторых, и в том и другом случаях в вершинах октаэдров могут располагаться от 0 до 6 вакансий. Кроме того, это количество вакансий может располагаться по-разному. Например, две вакансии могут размещаться в смежных, либо в противоположных вершинах.

Если в рамках *ab initio* или эмпирических подходов удастся оценить энергию ϵ_i каждой i -й конфигурации, то для описания упорядочения вакансий можно применить метод вариации кластеров, описанный в работах [8–10]. Энергия упорядочивающегося соединения, состоящего из N узлов базисной решетки, выражается в этом методе формулой

$$F = N \sum_{s=1}^n o^{(S)} \sum_{i \in S} \lambda_i^{(S)} P_i^{(S)} \left[\epsilon_i^{(S)} + k_B T \ln P_i^{(S)} \right]. \quad (4)$$

Число фигур перекрытия $(n - 1)$, параметры переоценки $o^{(S)}$, мультиплетности $\lambda_i^{(S)}$, как и энергия кластеров ϵ_i , при упорядочении остаются постоянными величинами. Переменными являются только вероятности $P_i^{(S)}$ i -х конфигураций кластеров S (тетраэдрических, октаэдрических либо иных). Таким образом, задача сводится к выбору фигуры S кластера, подсчету возможных конфигураций i и определению вероятности каждой конфигурации в зависимости от некоторых параметров, характеризующих не энергетические особенности, а структуру упорядочивающегося соединения.

В настоящей работе поставлена цель найти аналитические зависимости основных конфигураций

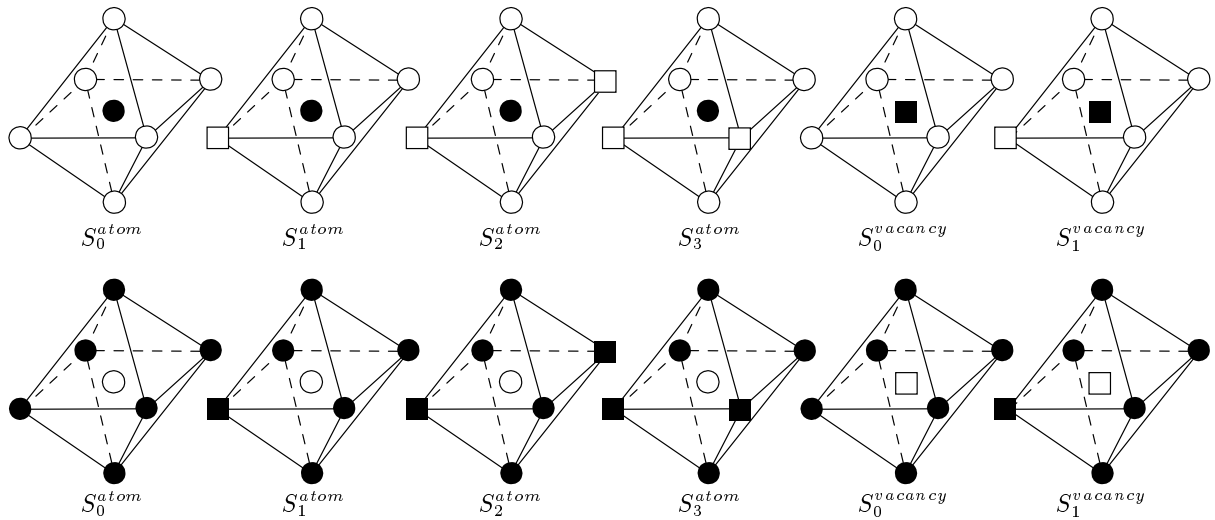


Рис. 2. Основные конфигурации октаэдрических кластеров в структуре B1 с вакансиями: ● — атомы титана, ○ — атомы кислорода, ■ — вакансии в титановой подрешетке, □ — вакансии в кислородной подрешетке

октаэдрических кластеров в сверхструктуре Ti_5O_5 монооксида титана TiO_y от параметров дальнего и ближнего порядка, а также концентрации вакансий в подрешетках.

2. МЕТОД РАСЧЕТА

В неупорядоченной фазе монооксида титана вероятность обнаружить атом титана в любом узле подрешетки титана равна x , а в подрешетке кислорода — z . Вероятность октаэдрического кластера с m вакансиями в вершинах равна $xz^{6-m}(1-z)^m/2$, если рассматривается кластер с атомом титана в центре, и $(1-x)z^{6-m}(1-z)^m/2$, если рассматривается кластер с вакансией титана в центре. Вероятности кластеров с центральным узлом подрешетки кислорода базисной структуры получаются заменой « x » на « z », а « z » на « x ». Основные конфигурации октаэдрических кластеров в монооксиде титана представлены на рис. 2. Вероятность кластера с тремя и более вакансиями достаточно мала. Кроме того, образование таких кластеров энергетически невыгодно, поэтому такие кластеры в настоящей работе не рассмотрены. Кластеры с двумя вакансиями в вершине имеют две возможные конфигурации. Вероятность конфигурации определяется умножением вероятности кластера с m вакансиями в вершине на коэффициент, учитывающий число возможных вариантов размещения вакансий по узлам октаэдра.

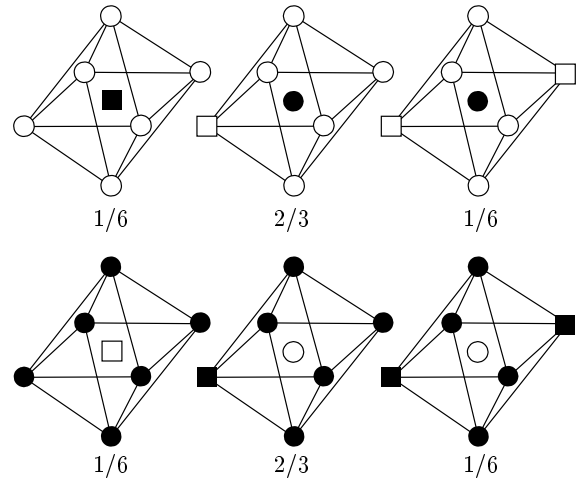


Рис. 3. Конфигурации октаэдрических кластеров полностью упорядоченной сверхструктуры Ti_5O_5 ($\eta = \eta^{Ti} = \eta^O = 1$): ● — атомы титана, ○ — атомы кислорода, ■ — вакансии в титановой подрешетке, □ — вакансии в кислородной подрешетке. Указаны вероятности каждой конфигурации

Для конфигурации S_2^{atom} он составляет $1/5$, а для конфигурации S_3^{atom} равен $4/5$.

Структуру упорядоченной фазы можно представить как совокупность четырех подрешеток: титановых вакансий, атомов титана, кислородных вакансий и атомов кислорода. Обозначим вероятности нахождения атомов в узлах каждой подрешетки соответственно n_1^{Ti} , n_2^{Ti} , n_1^O и n_2^O . Вероятности находде-

ния вакансий в этих узлах равны $(1 - n_1^{\text{Ti}})$, $(1 - n_2^{\text{Ti}})$, $(1 - n_1^{\text{O}})$ и $(1 - n_2^{\text{O}})$. В случае, если структура полностью упорядочена, $n_1^{\text{Ti}} = 0$, $n_2^{\text{Ti}} = 1$, $n_1^{\text{O}} = 0$ и $n_2^{\text{O}} = 1$. Каждый узел подрешетки титана и подрешетки кислорода базисной решетки $B1$ в идеальной упорядоченной структуре Ti_5O_5 может быть центральным узлом одной из конфигураций, представленной на рис. 3. При этом $1/6$ узлов имеет ближайшее окружение, соответствующее конфигурации S_0^{vacancy} , $1/6$ узлов — конфигурации S_2^{atom} и $2/3$ — конфигурации S_1^{atom} . При разупорядочении симметрия структуры нарушается и все эти узлы могут оказаться центральными для любых других кластерных конфигураций, поэтому вероятность какой-либо конфигурации i кластера S представляет собой сумму вероятностей того, что на месте каждой из трех конфигураций упорядоченной фазы окажется искомая конфигурация i . Например, вероятность конфигурации S_1^{atom} с центральным узлом подрешетки титана выразится следующим образом:

$$P_{S_1^{\text{atom}}} = \frac{1}{2} \left\{ \frac{1}{6} n_1^{\text{Ti}} \left[\frac{1}{6} \cdot 6(1 - n_2^{\text{O}})(n_2^{\text{O}})^5 \right] + \frac{1}{6} n_2^{\text{Ti}} \left[\frac{1}{6} \cdot 2(1 - n_1^{\text{O}})(n_1^{\text{O}})^1(n_2^{\text{O}})^4 + \frac{1}{6} \cdot 4(1 - n_2^{\text{O}})(n_1^{\text{O}})^2(n_2^{\text{O}})^3 \right] + \frac{2}{3} n_2^{\text{Ti}} \left[\frac{1}{6} \cdot 1(1 - n_1^{\text{O}})(n_2^{\text{O}})^5 + \frac{1}{6} \cdot 5(1 - n_2^{\text{O}})(n_2^{\text{O}})^4(n_1^{\text{O}})^1 \right] \right\}. \quad (5)$$

Множитель $1/2$ можно не учитывать, если вероятность нормируется только на одну из подрешеток базисной структуры. Аналогичные выражения для всех основных конфигураций кластеров приведены в работе [7]. Величины n_1^{Ti} , n_2^{Ti} , n_1^{O} и n_2^{O} зависят от доли атомных позиций x в подрешетке титана (или z в подрешетке кислорода) и параметров дальнего порядка:

$$n_1^{\text{Ti}} = f_1(x, \eta^{\text{Ti}}), \quad (6)$$

$$n_2^{\text{Ti}} = f_2(x, \eta^{\text{Ti}}), \quad (7)$$

$$n_1^{\text{O}} = f_3(z, \eta^{\text{O}}), \quad (8)$$

$$n_2^{\text{O}} = f_4(z, \eta^{\text{O}}). \quad (9)$$

Здесь η^{Ti} и η^{O} — параметры дальнего порядка для подрешеток титана и кислорода базисной структуры $B1$. Выражения (6)–(9) называют функциями распределения атомов для титановой и кислородной подрешеток [1, 3]. Подставляя значения функций распределения атомов в уравнения для вероятностей кластерных конфигураций P_i , можно найти

зависимости этих вероятностей от доли атомных позиций в подрешетках и параметров дальнего порядка:

$$P_i = f(x, z, \eta^{\text{Ti}}, \eta^{\text{O}}). \quad (10)$$

Функции (10), рассчитанные для всех кластерных конфигураций, однозначно характеризуют состав упорядочивающейся фазы и степень порядка.

3. АНАЛИТИЧЕСКИЕ ВЫРАЖЕНИЯ ДЛЯ ВЕРОЯТНОСТЕЙ КЛАСТЕРНЫХ КОНФИГУРАЦИЙ

Если параметр дальнего порядка какой-либо подрешетки базисной структуры $B1$ равен нулю, то функция распределения принимает значение, равное доли атомных позиций в этой подрешетке:

$$n_1^{\text{Ti}} = f_1(x, \eta^{\text{Ti}} = 0) = x, \quad (11)$$

$$n_2^{\text{Ti}} = f_2(x, \eta^{\text{Ti}} = 0) = x, \quad (12)$$

$$n_1^{\text{O}} = f_3(z, \eta^{\text{O}} = 0) = z, \quad (13)$$

$$n_2^{\text{O}} = f_4(z, \eta^{\text{O}} = 0) = z. \quad (14)$$

В этом случае структура полностью неупорядочена. При упорядочении возникает зависимость величин n_1^{Ti} , n_2^{Ti} , n_1^{O} и n_2^{O} не только от состава $y = z/x$, но и от параметров дальнего порядка. Выражения для функций распределения упорядоченной структуры Ti_5O_5 , по данным работы [3], приведены в таблице.

Рассчитанные функции (10) представлены в Приложении А. Они позволяют изучать влияние состава и степени упорядоченности структуры на вероятности кластерных конфигураций в этой структуре, а следовательно, и на свободную энергию соединения. В общем случае вероятности (10) являются функциями четырех переменных. Наиболее интересным представляется рассмотрение некоторых частных случаев:

Таблица. Значения функции распределения атомов и вакансий в подрешетках титана и кислорода моноклинной сверхструктуры Ti_5O_5 [3]

Подрешетка	Значение функции распределения
Титан	$n_{\text{Ti}} = x + \eta^{\text{Ti}}/6$
Вакансии титана	$n_{\text{Ti}} = x - 5\eta^{\text{Ti}}/6$
Кислород	$n_{\text{O}} = z + \eta^{\text{O}}/6$
Вакансии кислорода	$n_{\text{O}} = z - 5\eta^{\text{O}}/6$

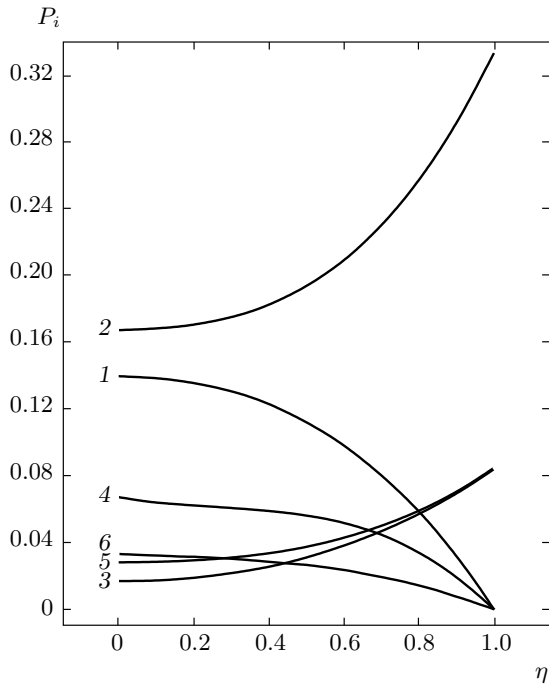


Рис. 4. Вероятности основных октаэдрических кластерных конфигураций в сверхструктуре Ti_5O_5 в зависимости от параметра дальнего порядка $\eta = \eta^{Ti} = \eta^O$. Кривая 1 — зависимость, соответствующая вероятности $P_{S_0^{atom}}$, кривая 2 — вероятности $P_{S_1^{atom}}$, кривая 3 — вероятности $P_{S_2^{atom}}$, кривая 4 — вероятности $P_{S_3^{atom}}$, кривая 5 — вероятности $P_{S_0^{vacancy}}$, кривая 6 — вероятности $P_{S_1^{vacancy}}$

1) параметры дальнего порядка для двух подрешеток равны, а доли атомных позиций в подрешетках постоянны;

2) доли атомных позиций в подрешетках постоянны, а один из параметров дальнего порядка равен нулю или единице;

3) оба параметра дальнего порядка равны нулю, доли атомных позиций в подрешетках переменны.

4. ЗАВИСИМОСТЬ ОТ ПАРАМЕТРОВ ДАЛЬНОГО ПОРЯДКА

Если состав рассматриваемого соединения стехиометрический, то $x = 1/6$ и $z = 1/6$ [3]. Поэтому, когда параметры дальнего порядка равны друг другу ($\eta^{Ti} = \eta^O = \eta$), зависимость (10) преобразуется к виду

$$P_i = f(\eta), \quad (15)$$

т. е. представляет собой функцию только одной переменной η . Зависимости вероятностей (15) основных конфигураций кластеров с центральным узлом подрешетки титана представлены на рис. 4. При упо-

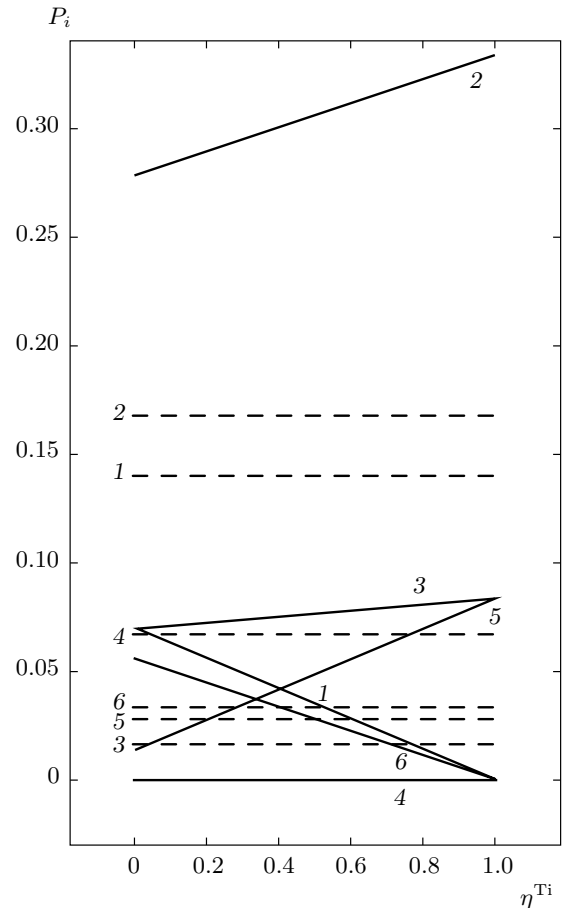


Рис. 5. Вероятности основных октаэдрических кластерных конфигураций с центральным атомом титана в сверхструктуре Ti_5O_5 в зависимости от параметра дальнего порядка подрешетки титана η^{Ti} в случае, когда параметр дальнего порядка подрешетки кислорода η^O равен единице (сплошные линии) и нулю (штриховые линии). Кривая 1 — зависимость, соответствующая вероятности $P_{S_0^{atom}}$, кривая 2 — вероятности $P_{S_1^{atom}}$, кривая 3 — вероятности $P_{S_2^{atom}}$, кривая 4 — вероятности $P_{S_3^{atom}}$, кривая 5 — вероятности $P_{S_0^{vacancy}}$, кривая 6 — вероятности $P_{S_1^{vacancy}}$

рядочении сверхструктуры Ti_5O_5 доли конфигураций S_1^{atom} , S_2^{atom} и $S_0^{vacancy}$ в базисной структуре $B1$ увеличиваются, а конфигураций S_0^{atom} , S_3^{atom} и $S_1^{vacancy}$ уменьшаются до нуля. При этом кривая зависимости для S_3^{atom} отличается от всех прочих наличием перегиба. В силу симметрии, обусловленной равенством $\eta^{Ti} = \eta^O = \eta$, вероятности, рассчитанные для кластеров с центральным узлом подрешетки титана, соответствуют вероятностям кластеров с центральным узлом подрешетки кислорода.

В случае, когда один из параметров дальнего

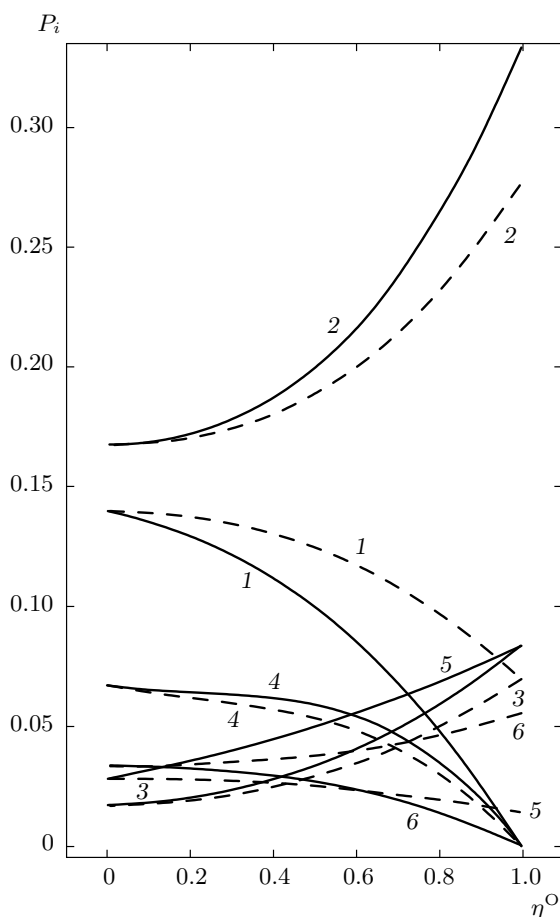


Рис. 6. Вероятности основных октаэдрических кластерных конфигураций с центральным атомом титана в сверхструктуре Ti_5O_5 в зависимости от параметра дальнего порядка подрешетки кислорода η^O в случае, когда параметр дальнего порядка подрешетки титана η^{Ti} равен единице (сплошные линии) и нулю (штриховые линии). Кривая 1 — зависимость, соответствующая вероятности $P_{S_0^{atom}}$, кривая 2 — вероятности $P_{S_1^{atom}}$, кривая 3 — вероятности $P_{S_2^{atom}}$, кривая 4 — вероятности $P_{S_3^{atom}}$, кривая 5 — вероятности $P_{S_0^{vacancy}}$, кривая 6 — вероятности $P_{S_1^{vacancy}}$

порядка постоянен, зависимость (10) также представляет собой функцию одного переменного. На рис. 5 представлены кривые зависимости вероятностей основных кластерных конфигураций с центральным атомом титана от параметра дальнего порядка подрешетки титана η^{Ti} при фиксированных значениях параметра дальнего порядка подрешетки кислорода η^O , а на рис. 6 — зависимости от параметра η^O для тех же конфигураций, но при фиксированных значениях параметра η^{Ti} . Следует отметить, что функции $P_i = f(\eta^{Ti}, \eta^O = 1)$ становятся линей-

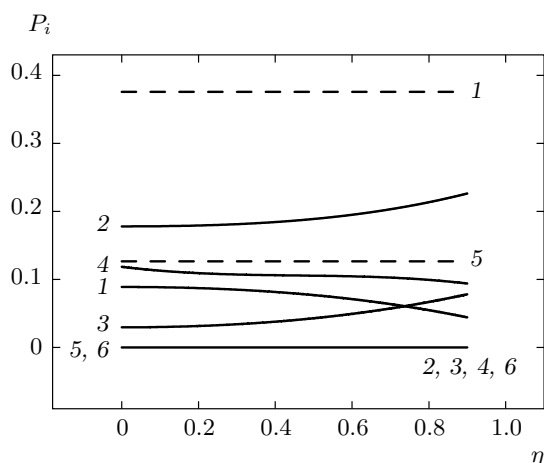


Рис. 7. Вероятности основных октаэдрических кластерных конфигураций с центральным узлом подрешетки титана в сверхструктуре Ti_5O_5 в зависимости от параметра дальнего порядка подрешетки кислорода η^O при $y = 0.75$ (сплошные линии) и титана η^{Ti} при $y = 1.33$ (штриховые линии). Кривая 1 — зависимость, соответствующая вероятности $P_{S_0^{atom}}$, кривая 2 — вероятности $P_{S_1^{atom}}$, кривая 3 — вероятности $P_{S_2^{atom}}$, кривая 4 — вероятности $P_{S_3^{atom}}$, кривая 5 — вероятности $P_{S_0^{vacancy}}$, кривая 6 — вероятности $P_{S_1^{vacancy}}$. Цифры слева относятся к сплошным линиям, справа — к штриховым

ными. Если параметр дальнего порядка в подрешетке кислорода равен нулю, то вероятности P_S вообще не зависят от параметра η^{Ti} и становятся постоянными величинами. Зависимости от параметра η^O при фиксированном η^{Ti} остаются нелинейными (рис. 6). Выводы справедливы и для кластеров с центральным узлом кислородной подрешетки при замене η^{Ti} на η^O и наоборот.

На границах области гомогенности монооксида титана TiO_y максимальное значение параметра дальнего порядка одной из подрешеток не может превышать 0.9. Другая подрешетка полностью заполнена атомами, поэтому для нее параметр дальнего порядка равен нулю [11]. Зависимости вероятностей основных октаэдрических кластерных конфигураций с центральным атомом титана от параметра дальнего порядка подрешетки кислорода η^O при $y = 0.75$ и титана η^{Ti} при $y = 1.33$ представлены на рис. 7. Вероятности многих конфигураций на границах области гомогенности обращаются в нуль и не зависят от параметра дальнего порядка. Для вероятностей кластеров с центральным узлом кислородной подрешетки зависимости аналогичные, только сплошную линию на рис. 7 следует заменить на штриховую и наоборот.

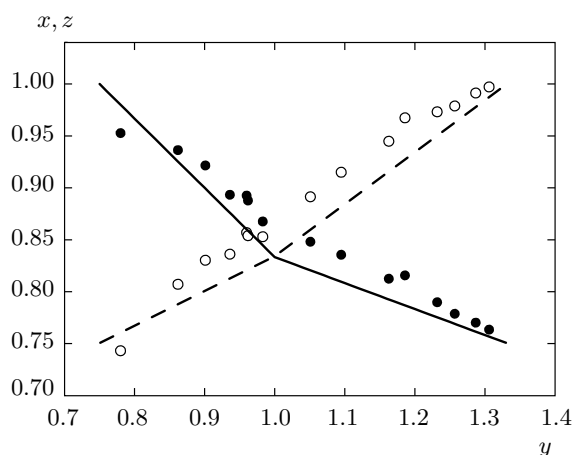


Рис. 8. Зависимость доли атомных позиций x в подрешетке титана (сплошная линия) и z в подрешетке кислорода (штриховая линия) от состава y в монооксиде титана TiO_y ($\text{Ti}_x \blacksquare_{1-x} \text{O}_z \square_{1-z}$): ● — экспериментальные данные для подрешетки титана, ○ — экспериментальные данные для подрешетки кислорода

5. ЗАВИСИМОСТЬ ОТ СТЕХИОМЕТРИИ

При отклонении состава соединения от стехиометрической доли атомных позиций x и z в подрешетках титана и кислорода изменяются. При этом характер этого изменения не очевиден и требует экспериментального исследования. Изменение содержания вакансий в подрешетках при варьировании состава исследовано в работе [4]. Важно, что при увеличении содержания вакансий в одной из подрешеток количество вакансий в другой не остается постоянным, а уменьшается. В работе [11] на основании данных работы [4] предложено использовать для расчетов следующие уравнения:

$$\begin{cases} x = -\frac{1}{4}y + \frac{13}{12}, & 1 \leq y \leq 1.33, \\ x = -\frac{2}{3}y + \frac{3}{2}, & 0.75 \leq y < 1, \end{cases} \quad (16)$$

$$\begin{cases} z = \frac{1}{2}y + \frac{1}{3}, & 1 \leq y \leq 1.33, \\ z = \frac{1}{3}y + \frac{1}{2}, & 0.75 \leq y < 1. \end{cases} \quad (17)$$

Экспериментальные и расчетные зависимости представлены на рис. 8. Приняв, что параметры дальнего порядка подрешетки титана и кислорода равны нулю, а также учитывая выражения (16), (17), можно исследовать вероятности кластерных конфигураций в зависимости от состава y неупорядоченной фазы TiO_y . Соответствующие зависимости для кластеров

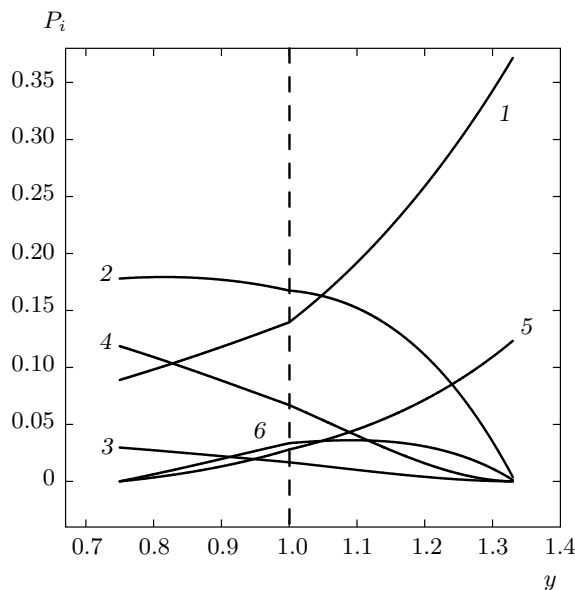


Рис. 9. Вероятности основных октаэдрических кластерных конфигураций в монооксиде титана TiO_y в зависимости от состава y в случае, когда параметры дальнего порядка равны нулю ($\eta = \eta^{\text{Ti}} = \eta^{\text{O}}$). Кривая 1 — зависимость, соответствующая вероятности $P_{S_0^{\text{atom}}}$, кривая 2 — вероятности $P_{S_1^{\text{atom}}}$, кривая 3 — вероятности $P_{S_2^{\text{atom}}}$, кривая 4 — вероятности $P_{S_3^{\text{atom}}}$, кривая 5 — вероятности $P_{S_0^{\text{vacancy}}}$, кривая 6 — вероятности $P_{S_1^{\text{vacancy}}}$

с центральным узлом титановой подрешетки изображены на рис. 9. Излом кривых в точке $y = 1.0$ обусловлен особенностями уравнений (16), (17).

6. ЗАВИСИМОСТЬ ОТ СВЕРХСТРУКТУРНОГО БЛИЖНЕГО ПОРЯДКА

В работе [12] найдены аналитические зависимости параметров сверхструктурного ближнего порядка α_{V-A}^{cs} от параметров дальнего порядка η^{Ti} и η^{O} . В обозначении сверхструктурного ближнего порядка α_{V-A}^{cs} индексы «V» и «A» указывают соответственно на тип вакансии и атома, а индекс «cs» — на координационную сферу, для которой рассчитывается вероятность образования пары V–A. Если известны параметры ближнего порядка $\alpha_{\text{Ti-V}_{\text{Ti}}}^{\text{II}}$ и $\alpha_{\text{O-V}_{\text{O}}}^{\text{II}}$, то, в соответствии с результатами работы [12], можно найти и параметры дальнего порядка η^{Ti} и η^{O} :

$$\eta^{\text{Ti}} = 6\sqrt{\alpha_{\text{Ti-V}_{\text{Ti}}}^{\text{II}}(x-1)}, \quad (18)$$

$$\eta^{\text{O}} = 6\sqrt{\alpha_{\text{O-V}_{\text{O}}}^{\text{II}}(z-1)}. \quad (19)$$

Подставляя выражения (18), (19) в уравнения для вероятности кластерных конфигураций, найдем зависимость этих вероятностей от параметров ближнего порядка. Соответствующие выражения представлены в Приложении В. Наличие функциональной зависимости

$$P_i = f(x, z, \alpha_{\text{Ti-V}_{\text{Ti}}}^{\text{II}}, \alpha_{\text{O-V}_{\text{O}}}^{\text{II}})$$

позволяет исследовать влияние ближнего порядка на вероятности любых конфигураций кластеров точно так же, как и влияние дальнего порядка. Из результатов работы [12] следует, что параметры дальнего порядка η^{Ti} и η^{O} удается однозначно выразить только через параметры ближнего порядка $\alpha_{\text{Ti-V}_{\text{Ti}}}^{\text{II}}$ и $\alpha_{\text{O-V}_{\text{O}}}^{\text{II}}$, а не через $\alpha_{\text{Ti-V}_{\text{O}}}^{\text{I}}$ и $\alpha_{\text{O-V}_{\text{Ti}}}^{\text{I}}$ или $\alpha_{\text{Ti-V}_{\text{O}}}^{\text{III}}$ и $\alpha_{\text{O-V}_{\text{Ti}}}^{\text{III}}$.

7. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, вероятности кластерных конфигураций в сверхструктурах сильно нестехиометрических соединений на всей области гомогенности

могут быть представлены в виде функции долей атомных позиций в подрешетках соединения и параметров дальнего порядка этих подрешеток. Если из эксперимента известны зависимости содержания структурных вакансий от состава, то вероятности конфигураций кластеров можно представить в виде функций параметров дальнего порядка и состава. Найденные аналитические выражения для вероятностей основных конфигураций кластеров в сверхструктуре Ti_5O_5 в зависимости от параметров дальнего порядка и состава дают возможность исследовать изменения в структуре как при разупорядочении, так и при отклонении состава соединения от стехиометрического в пределах его области гомогенности. Если известны значения энергий каждой кластерной конфигурации, то эти выражения можно использовать для моделирования функции свободной энергии соединения и расчета теоретических фазовых диаграмм методом вариации кластеров.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ (грант № 10-03-00035а) и УрО РАН (грант № 12-М-23-2001).

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Аналитические выражения для вероятности основных октаэдрических кластерных конфигураций монооксида титана TiO_y в зависимости от параметров дальнего порядка

Конфигурация	Вероятность конфигурации
S_0^{atom}	$\frac{(\eta^{\text{O}} + 6z)^4}{93312} \left((\eta^{\text{O}})^2 x + 36xz^2 - 6\eta^{\text{O}} \eta^{\text{Ti}} z - 24\eta^{\text{O}} xz \right)$
S_1^{atom}	$-\frac{(\eta^{\text{O}} + 6z)^3}{15552} \left(\begin{aligned} &(\eta^{\text{O}})^2 \eta^{\text{Ti}} + (\eta^{\text{O}})^3 x - 216xz^2 + 216xz^3 + 30\eta^{\text{O}} \eta^{\text{Ti}} z + \\ &+ 108\eta^{\text{O}} xz - 36\eta^{\text{O}} \eta^{\text{Ti}} z^2 - 6(\eta^{\text{O}})^2 \eta^{\text{Ti}} z - 108\eta^{\text{O}} xz^2 - \\ &- 18(\eta^{\text{O}})^2 xz \end{aligned} \right)$
S_2^{atom}	$\frac{(\eta^{\text{O}} + 6z)^2}{31104} \left(\begin{aligned} &2(\eta^{\text{O}})^3 \eta^{\text{Ti}} + (\eta^{\text{O}})^2 x + (\eta^{\text{O}})^4 x + 1296xz^2 - 2592xz^3 + 1296xz^4 - \\ &- 72(\eta^{\text{O}})^2 \eta^{\text{Ti}} z^2 - 216(\eta^{\text{O}})^2 xz^2 - 144\eta^{\text{O}} \eta^{\text{Ti}} z - 432\eta^{\text{O}} xz + \\ &+ 360\eta^{\text{O}} \eta^{\text{Ti}} z^2 + 72(\eta^{\text{O}})^2 \eta^{\text{Ti}} z - 216\eta^{\text{O}} \eta^{\text{Ti}} z^3 - 6(\eta^{\text{O}})^3 \eta^{\text{Ti}} z + \\ &+ 864\eta^{\text{O}} xz^2 + 216(\eta^{\text{O}})^2 xz - 432\eta^{\text{O}} xz^3 - 12(\eta^{\text{O}})^3 xz \end{aligned} \right)$
S_3^{atom}	$\frac{(\eta^{\text{O}} + 6z)^2}{69984} (\eta^{\text{O}} + 6z - 6) \times \left(\begin{aligned} &20(\eta^{\text{O}})^3 \eta^{\text{Ti}} - 102(\eta^{\text{O}})^2 \eta^{\text{Ti}} - 666(\eta^{\text{O}})^2 x + 129(\eta^{\text{O}})^3 x - 1944xz^2 + \\ &+ 1944xz^3 + 360\eta^{\text{O}} \eta^{\text{Ti}} z + 1512\eta^{\text{O}} xz - 468\eta^{\text{O}} \eta^{\text{Ti}} z^2 + 42(\eta^{\text{O}})^2 \eta^{\text{Ti}} z - \\ &- 1836\eta^{\text{O}} xz^2 + 414(\eta^{\text{O}})^2 xz \end{aligned} \right)$
S_0^{vacancy}	$\frac{(\eta^{\text{O}} + 6z)^4}{93312} \left((\eta^{\text{O}})^2 + 36xz^2 - (\eta^{\text{O}})^2 x + 36z^2 - 24\eta^{\text{O}} z + 6\eta^{\text{O}} \eta^{\text{Ti}} z + 24\eta^{\text{O}} xz \right)$
S_1^{vacancy}	$\frac{(\eta^{\text{O}} + 6z)^3}{15552} \left(\begin{aligned} &(\eta^{\text{O}})^2 \eta^{\text{Ti}} + (\eta^{\text{O}})^3 x + 108\eta^{\text{O}} z^2 + 18(\eta^{\text{O}})^2 z - 216xz^2 + 216xz^3 - \\ &- (\eta^{\text{O}})^3 + 216z^2 - 216z^3 - 108\eta^{\text{O}} z + 30\eta^{\text{O}} \eta^{\text{Ti}} z + 108\eta^{\text{O}} xz - \\ &- 36\eta^{\text{O}} \eta^{\text{Ti}} z^2 - 6(\eta^{\text{O}})^2 \eta^{\text{Ti}} z - 108\eta^{\text{O}} xz^2 - 18(\eta^{\text{O}})^2 xz \end{aligned} \right)$

ПРИЛОЖЕНИЕ В

Аналитические выражения для вероятности основных октаэдрических кластерных конфигураций монооксида титана TiO_y в зависимости от параметров сверхструктурного ближнего порядка $\alpha_{Ti-V_{Ti}}^{II}$ и $\alpha_{O-V_{O}}^{II}$ ($R_1 = \sqrt{\alpha_{Ti-V_{Ti}}^{II} x(x-1)}$, $R_2 = \sqrt{\alpha_{O-V_{O}}^{II} z(z-1)}$)

Конфигурация	Вероятность конфигурации
S_0^{atom}	$\frac{z}{2}(z+R_2)^4(4xR_2+6R_1R_2+\alpha_{O-V_{O}}^{II}x-xz-\alpha_{O-V_{O}}^{II}xz)$
S_1^{atom}	$3z(z+R_2)^3 \left(\begin{array}{l} xz-5R_1R_2-xz^2-3xR_2+\alpha_{O-V_{O}}^{II}R_1-3\alpha_{O-V_{O}}^{II}xz-7\alpha_{O-V_{O}}^{II}zR_1+ \\ +3\alpha_{O-V_{O}}^{II}xz^2+\alpha_{O-V_{O}}^{II}xR_2+3xzR_2+6zR_1R_2+6\alpha_{O-V_{O}}^{II}z^2R_1-\alpha_{O-V_{O}}^{II}xzR_2 \end{array} \right)$
S_2^{atom}	$\frac{3z}{2}(z+R_2)^3(z-1) \left(\begin{array}{l} 2xzR_2+4R_1R_2+xz^2+\alpha_{O-V_{O}}^{II}x-xz+\alpha_{O-V_{O}}^{II} \cdot 2xz^2+6\alpha_{O-V_{O}}^{II}xz- \\ -2xzR_2+2\alpha_{O-V_{O}}^{II}R_1R_2-6\alpha_{O-V_{O}}^{II}xz^2-\alpha_{O-V_{O}}^{II}xz-6zR_1R_2- \\ -12\alpha_{O-V_{O}}^{II}z^2R_1-6\alpha_{O-V_{O}}^{II}zR_1R_2-2\alpha_{O-V_{O}}^{II}xzR_2 \end{array} \right)$
S_3^{atom}	$2z(z+R_2)^2(z+R_2-1) \left(\begin{array}{l} 14xR_2+20R_1R_2+3xz^2+37\alpha_{O-V_{O}}^{II}x-3xz+34\alpha_{O-V_{O}}^{II}R_1- \\ -60\alpha_{O-V_{O}}^{II}xz-48\alpha_{O-V_{O}}^{II}zR_1-43\alpha_{O-V_{O}}^{II}xR_2-17xzR_2- \\ -40\alpha_{O-V_{O}}^{II}R_1R_2+23\alpha_{O-V_{O}}^{II}xz^2-26zR_1R_2+14\alpha_{O-V_{O}}^{II}z^2R_1+ \\ +40\alpha_{O-V_{O}}^{II}zR_1R_2+43\alpha_{O-V_{O}}^{II}xzR_2 \end{array} \right)$
$S_0^{vacancy}$	$\frac{z}{2}(z+R_2)^4(z^2-xz^2-4zR_2+\alpha_{O-V_{O}}^{II}xz+4xzR_2+R_2^2-\alpha_{O-V_{O}}^{II}xz^2+6zR_1R_2)$
$S_1^{vacancy}$	$3z(z+R_2)^3 \left(\begin{array}{l} 3R_2-3xR_2-3zR_2-z-3\alpha_{O-V_{O}}^{II}z^2-5R_1R_2-xz^2+z^2+3\alpha_{O-V_{O}}^{II}z+xz+ \\ +\alpha_{O-V_{O}}^{II}R_1-\nu 2R_2-3\alpha_{O-V_{O}}^{II}xz-7\alpha_{O-V_{O}}^{II}zR_1+\alpha_{O-V_{O}}^{II}xR_2+\alpha_{O-V_{O}}^{II}zR_2+3xzR_2+ \\ +3\alpha_{O-V_{O}}^{II}xz^2+6zR_1R_2+6\alpha_{O-V_{O}}^{II}z^2R_1-\alpha_{O-V_{O}}^{II}xzR_2 \end{array} \right)$

ЛИТЕРАТУРА

1. A. I. Gusev, A. A. Rempel, and A. Magerl, *Disorder and Order in Strongly Non-Stoichiometric Compounds. Transition Metal Carbides, Nitrides and Oxides*, Springer, Berlin (2001).
2. D. Watanabe, O. Terasaki, A. Jostsons, and J. R. Castles, in *The Chemistry of Extended Defects in Non-Metallic Solids*, ed. by L. Eyring and M. O'Keefe, North-Holland, Amsterdam (1970), p. 238.
3. А. А. Валеева, А. А. Ремпель, А. И. Гусев, Неорганические материалы **37**, 716 (2001).
4. А. А. Валеева, А. А. Ремпель, W. Sprengel, and H.-E. Schaefer, Phys. Rev. B **75**, 094107-1 (2007).
5. D. Watanabe, J. R. Castles, A. Jostsons, and A. S. Marlin, Acta Cryst. **23**, 307 (1967).
6. D. Watanabe, O. Terasaki, A. Jostsons, and J. R. Castles, J. Phys. Soc. Jpn. **25**, 292 (1968).
7. А. А. Валеева, А. А. Ремпель, Письма в ЖЭТФ **88**, 203 (2008).
8. R. Kikuchi, Phys. Rev. **81**, 988 (1951).
9. M. Kurata, R. Kikuchi, and T. Watari, J. Chem. Phys. **21**, 434 (1953).
10. А. А. Ремпель, Эффекты упорядочения в нестехиометрических соединениях внедрения, Наука, Екатеринбург (1992).
11. М. Г. Костенко, А. А. Ремпель, ФТТ **53**, 1808 (2011).
12. М. Г. Костенко, А. А. Валеева, А. А. Ремпель, ЖЭТФ **138**, 892 (2010).