

# ВНУТРЕННЯЯ ЭНЕРГИЯ И ПАРАМЕТРЫ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА ПОРЯДОК–БЕСПОРЯДОК В МОНООКСИДЕ ТИТАНА $TiO_y$

*М. Г. Костенко*<sup>a</sup>, *А. А. Ремпель*<sup>a,b\*</sup>, *А. В. Лукоянов*<sup>b,c</sup>

<sup>a</sup> *Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук  
620990, Екатеринбург, Россия*

<sup>b</sup> *Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина  
620002, Екатеринбург, Россия*

<sup>c</sup> *Институт физики металлов Уральского отделения Российской академии наук  
620990, Екатеринбург, Россия*

Поступила в редакцию 28 декабря 2012 г.

Квантово-механические расчеты *ab initio* применены для моделирования функции свободной энергии монооксида титана  $TiO_y$ . Методом сверхъядейки исследовано влияние дальнего порядка по типу сверхструктуры  $Ti_5O_5$  на внутреннюю энергию соединения. Найдены зависимости конфигурационной энтропии и свободной энергии от параметра дальнего порядка. Установлено, что фазовый переход порядок–беспорядок в монооксиде титана должен происходить по механизму фазового перехода первого рода с критическим значением параметра дальнего порядка равным 0.971. Вычисленные параметры фазового перехода сопоставлены с экспериментальными данными и результатами, полученными из модели точечных зарядов путем расчета энергии Маделунга. Сделан вывод о необходимости учета ближнего порядка и фононной энтропии при расчете равновесных фазовых диаграмм сильно нестехиометрических соединений.

DOI: 10.7868/S0044451013060086

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Многие бинарные нестехиометрические нитриды, карбиды и оксиды переходных металлов интересны не только высоким содержанием структурных вакансий, но и возможностью их упорядочения [1]. При этом влияние упорядочения на свойства соединения может быть сопоставимым с влиянием нестехиометрии. Одной из проблем, связанной с сильно нестехиометрическими соединениями [1], является учет упорядочения при расчете равновесных фазовых диаграмм концентрация–температура.

Чтобы рассчитать равновесную фазовую диаграмму, для каждого значения температуры  $T$  необходимо решить систему из двух уравнений [1]:

$$\frac{\partial F_{dis}(y_1, T)}{\partial y_1} = \frac{\partial F_{ord}(y_2, T)}{\partial y_2}, \quad (1)$$

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

$$F_{dis}(y_1, T) - y_1 \frac{\partial F_{dis}(y_1, T)}{\partial y_1} = F_{ord}(y_2, T) - y_2 \frac{\partial F_{ord}(y_2, T)}{\partial y_2}, \quad (2)$$

где  $F_{dis}$  и  $F_{ord}$  — свободная энергия соответственно неупорядоченной и упорядоченной фаз,  $y_1$  и  $y_2$  — составы неупорядоченной и упорядоченной фаз бинарного соединения  $MX_y$ . 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 фаза, у которой свободная энергия минимальна. Если же в состоянии равновесия находятся две фазы, то количество и состав каждой фазы определяется решением системы уравнений (1), (2).

Степень упорядоченности структурных вакансий характеризуется параметрами дальнего порядка  $\eta^M$  и  $\eta^X$  металлической и неметаллической подрешеток [1]. Если соединение полностью упорядоченно,

то параметры дальнего порядка равны единице. В случае полностью неупорядоченного состояния параметры дальнего порядка равны нулю. Каждому значению параметров дальнего порядка соответствует определенное значение свободной энергии соединения:

$$F(\eta^M, \eta^X) = E(\eta^M, \eta^X) - TS(\eta^M, \eta^X). \quad (4)$$

Таким образом, задача сводится к отысканию аналитических зависимостей вида (4) для каждого состава  $y$ .

В методе вариации кластеров [2–6], предложенном Кикучи, свободная энергия упорядочивающегося соединения, состоящего из  $N$  атомов, выражается формулой

$$F = N \sum_{s=1}^n o^{(s)} \sum_{i \in s} \lambda_i^{(s)} P_i^{(s)} \left[ \varepsilon_i^{(s)} + k_B T \ln P_i^{(s)} \right], \quad (5)$$

где  $P_i^{(s)}$  — вероятности  $i$ -х конфигураций базисного кластера  $S$ ;  $(n - 1)$  — число фигур перекрытия;  $o^{(s)}$ ,  $\lambda_i^{(s)}$  — параметры переоценки и мультиплетности соответственно;  $\varepsilon_i$  — энергии  $i$ -х конфигураций. Из всех величин, входящих в выражение (5), только вероятности  $P_i^{(s)}$  зависят от параметров дальнего порядка. Метод расчета вероятностей конфигураций базисных кластеров в зависимости от параметров дальнего порядка описан в работах [7–9]. В работе [9] найдены соответствующие аналитические выражения для октаэдрических кластеров в базисной структуре  $B1$  в случае упорядочения по типу  $M_5X_5$ .

Существенная проблема при использовании метода вариации кластеров заключается в выборе энергетических параметров  $\varepsilon_i$  каждой конфигурации базисного кластера. Решение этой проблемы предложено в методе функционала параметра порядка [6, 10–12], с помощью которого впервые были рассчитаны фазовые диаграммы многих нестехиометрических соединений с учетом атомно-вакансионного упорядочения [13–16]. Недостатками как метода вариации кластеров, так и метода функционала параметра порядка являются невозможность учесть дальнедействующие взаимодействия между атомами кристалла и значительные вычислительные трудности в случае, когда упорядочение происходит не в одной, а сразу в двух подрешетках.

Другой путь заключается в моделировании функции свободной энергии на основе квантово-механических расчетов *ab initio*. Чтобы учесть

беспорядок в расположении атомов и вакансий в зонных расчетах, следует применять метод когерентного потенциала (СПА) или метод сверхъядчейки. Метод когерентного потенциала может быть использован для исследования электронной структуры неупорядоченных нестехиометрических соединений с любой концентрацией вакансий, но он не позволяет учесть статические смещения атомов и найти корректные значения внутренней энергии системы. С другой стороны, методом сверхъядчейки невозможно смоделировать полностью неупорядоченную структуру нестехиометрических соединений с произвольной концентрацией вакансий в подрешетках. Точность в моделировании беспорядка и количество составов, доступное для исследования, зависят от размера сверхъядчейки, который ограничивается возможностями вычислительной техники. Тем не менее метод сверхъядчейки может быть успешно применен для соединений с достаточно большой концентрацией вакансий. В работе [17] методом сверхъядчейки исследовано влияние нестехиометрии на электронную структуру неупорядоченного монооксида титана  $TiO_y$ , содержащего от 1/6 до 1/4 доли вакансий в подрешетках. Сверхъядчейка, выбранная для исследования, была в 4 раза больше элементарной ячейки упорядоченного монооксида титана  $Ti_5O_5$ . При этом рассчитанное значение энтальпии образования неупорядоченного состояния соответствовало данным эксперимента [18].

Расчеты *ab initio* ранее не применялись для исследования зависимости внутренней энергии от параметра дальнего порядка сильно нестехиометрических соединений. Термодинамические исследования ограничивались сравнением энергий полностью неупорядоченного и полностью упорядоченного состояний, как, например, в работе [19]. При этом упорядоченные и неупорядоченные структуры исследовались разными методами, что делало сравнение их энергий некорректным.

В работе [20] для расчета энергетических параметров нестехиометрического монооксида титана  $TiO_y$  применена модель точечных зарядов и показано, что энергия Маделунга является квадратичной функцией параметра дальнего порядка. Но рассчитанное значение температуры фазового перехода на порядок превышает экспериментальное значение. Понижение энергии Маделунга кристалла может рассматриваться как причина фазового перехода порядок–беспорядок, однако для корректного расчета параметров фазового перехода следует учитывать детальные особенности взаимодействия между атомами, следующие из уравнения Шредингера.

В связи с этим в настоящей работе поставлена цель найти зависимость внутренней энергии от параметра дальнего порядка, исходя из квантово-механических расчетов *ab initio*, и на основе этой зависимости рассчитать параметры фазового перехода порядок–беспорядок для монооксида титана. Из всех сильно нестехиометрических соединений монооксид титана является наиболее подходящим объектом для такого исследования, так как обладает достаточно большой концентрацией вакансий в подрешетках (более 15 ат. % [21–23]) и широкой областью гомогенности (от  $y = 0.70$  до  $1.25$  [22]). Кроме того, в отличие, например, от монооксида ниобия, в  $TiO_y$  вакансии могут быть как упорядоченными, так и разупорядоченными.

### 2. РАСЧЕТ ВНУТРЕННЕЙ ЭНЕРГИИ

Монооксид титана обладает базисной структурой типа  $B1$ . В неупорядоченной кубической фазе, которая термодинамически равновесна при температурах выше  $1263\text{ K}$  [21, 22], вакансии расположены по узлам базисной структуры случайным образом. При медленном отжиге ниже  $1263\text{ K}$  происходит перераспределение вакансий по узлам подрешеток базисной структуры. В результате этого перераспределения образуются различные упорядоченные фазы [21–24]. Если  $y = 1.0$ , то при упорядочении образуется моноклинная сверхструктура  $Ti_5O_5$ . Ее элементарная ячейка представлена на рис. 1. Каждая подрешетка этой сверхструктуры содержит  $1/6$  долю вакантных узлов.

Если в неупорядоченной фазе можно выделить только две подрешетки — титана и кислорода, — то в упорядоченной фазе  $Ti_5O_5$  следует выделять четыре подрешетки: атомов титана, вакансий титана, атомов кислорода и вакансий кислорода. Степень упорядоченности соединения определяется функциями распределения для подрешеток титана и кислорода базисной структуры:

$$n_{Ti} = f(x_I, y_I, z_I, \eta^{Ti}), \tag{6}$$

$$n_O = f(x_I, y_I, z_I, \eta^O). \tag{7}$$

Здесь  $n_{Ti}$ ,  $n_O$  — вероятности обнаружения атома соответственно титана или кислорода в узле базисной структуры  $B1$  с координатами  $(x_I, y_I, z_I)$ ;  $\eta^{Ti}$ ,  $\eta^O$  — параметры дальнего порядка соответственно для подрешеток титана и кислорода. В полностью упорядоченной структуре  $n_{Ti} = 1$  для подрешетки атомов титана и  $n_{Ti} = 0$  для подрешетки вакансий титана. Аналогично  $n_O = 1$  для подрешетки атомов

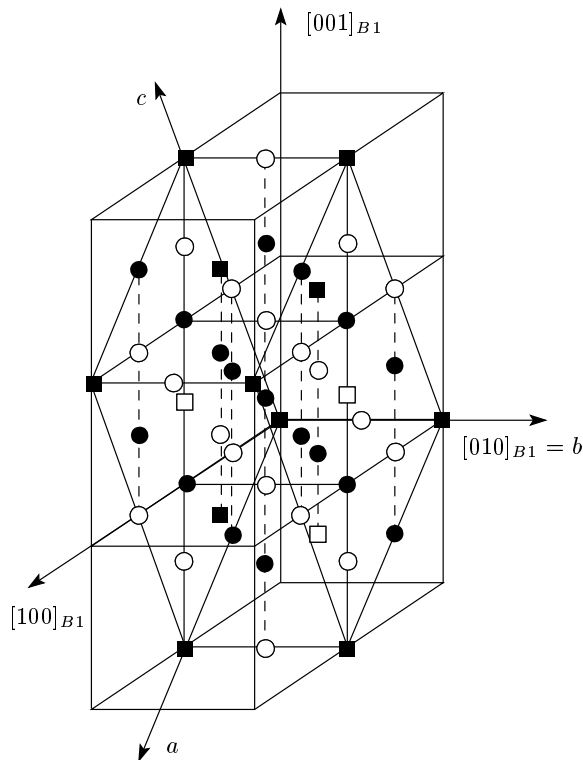


Рис. 1. Элементарная ячейка сверхструктуры  $Ti_5O_5$  [1, 23]. Показаны оси  $a, b, c$  сверхструктуры и направления базисной структуры  $B1$ . Темными кружками обозначены атомы титана, светлыми кружками — атомы кислорода, темными квадратами — вакансии в титановой подрешетке, светлыми квадратами — вакансии в кислородной подрешетке

Таблица 1. Значения функции распределения атомов и вакансий в подрешетках титана и кислорода моноклинной сверхструктуры  $Ti_5O_5$  [23] ( $x, z$  — доли атомных позиций соответственно в подрешетках титана и кислорода базисной структуры  $B1$ )

Подрешетка	Значение функции распределения
Титана	$n_{Ti} = x + \eta^{Ti}/6$
Вакансий титана	$n_{Ti} = x - 5\eta^{Ti}/6$
Кислорода	$n_O = z + \eta^O/6$
Вакансий кислорода	$n_O = z - 5\eta^O/6$

кислорода и  $n_O = 0$  для подрешетки вакансий кислорода. Вид функций (6) и (7) для четырех подрешеток сверхструктуры  $Ti_5O_5$  представлен в табл. 1.

Параметры дальнего порядка могут принимать значения от нуля до  $\eta_{max}$ , причем  $\eta_{max} \leq 1$ . Величины  $\eta_{max}$  определяются нормировкой функций (6) и (7) на состав соединения, т. е. при заданном составе  $y = z/x$  значения функции распределения не должны быть меньше нуля или больше единицы. В настоящей работе будет рассмотрен случай эквиатомного состава ( $y = 1$ ), когда параметры дальнего порядка могут принимать значения от 0 до 1. Из соображений симметрии, а также из результатов экспериментов [23] следует, что в равновесной упорядоченной фазе  $Ti_5O_5$  стехиометрического состава параметры дальнего порядка для подрешеток титана и кислорода равны друг другу:  $\eta^{Ti} = \eta^O = \eta$ . Поэтому задача сводится к вычислению зависимости

$$E = f(\eta). \quad (8)$$

Если параметр дальнего порядка меньше единицы, то часть вакансий, находящихся в подрешетке вакансий структуры  $Ti_5O_5$ , перейдет в подрешетку атомов, а часть атомов из подрешетки атомов — в подрешетку вакансий. Перешедшие в чужую подрешетку атомы и вакансии распределяются в ней случайным образом. Вероятность обнаружить атом в подрешетке атомов составит  $5/6 + \eta/6$ , а в подрешетке вакансий  $5/6 - 5\eta/6$  [23].

Для моделирования частично упорядоченных структур достаточно использовать сверхъядчейку, предложенную в работе [17]. Такая сверхъядчейка получена путем двукратной трансляции элементарной ячейки упорядоченной фазы  $Ti_5O_5$  вдоль кристаллографических направлений  $a$  и  $b$ . Она содержит 96 узлов базисной структуры  $B1$ , из них 8 заняты вакансиями титана и 8 — вакансиями кислорода. Если  $m$  атомов переходит в подрешетку вакансий, то параметр дальнего порядка  $\eta$  составит  $6(5/6 - m/8)/5$ . Очевидно, что доля атомов в подрешетке вакансий не может превышать их долю в полностью неупорядоченном соединении, т. е.  $5/6$ . Тогда  $m$  не может превышать 6. Таким образом, последовательно перемещая от 1 до 6 атомов из подрешетки атомов в подрешетку вакансий, можно смоделировать структуру с различными параметрами дальнего порядка (табл. 2). В случае полностью неупорядоченной структуры ( $\eta = 0$ ) количество атомов в подрешетках атомов и вакансий не выражается целым числом, поэтому оно не фиксировалось, а определялось в результате случайного распределения атомов и вакансий по узлам подрешеток базисной структуры. Концентрация атомов в подрешетках оставалась раной  $5/6$ , как и в полностью упорядоченной фазе. Чтобы учесть случайный характер распределения переме-

щенных атомов и вакансий, для каждого значения параметра дальнего порядка построено 10 сверхъядчеек с различным расположением перемещенных атомов в подрешетке вакансий и перемещенных вакансий в подрешетке атомов. Результаты вычислений для этих сверхъядчеек усреднялись.

Период базисной решетки неупорядоченной фазы принят равным 418.2 пм, упорядоченной фазы — 414.2 пм в соответствии с данными эксперимента [21]. Период базисной решетки  $a$  для структур с промежуточными значениями параметра дальнего порядка вычислялся по уравнению прямой

$$a \text{ [пм]} = 418.2 - 40\eta. \quad (9)$$

Расчеты полной энергии электронно-ядерной системы выполнены в рамках теории функционала плотности [25, 26] с использованием для обменно-корреляционного потенциала приближения обобщенной градиентной поправки GGA версии PBE [27]. Для вычислений применен псевдопотенциальный подход на основе базиса плоских волн, реализованный в пакете QUANTUM-ESPRESSO [28]. Кинетическая энергия плоских волн не превышала 45 Ридберг. Помимо валентных  $4s3d$ -состояний в псевдопотенциал титана включены остовные  $3s3p$ -состояния. Появление вакансий в структуре приводит к статическим смещениям атомов, поэтому для каждой сверхъядчейки выполнена релаксация положений атомов. При проведении вычислений был использован суперкомпьютер «Уран» ИММ УрО РАН.

Результаты расчета внутренней энергии монооксида титана, приходящейся на один узел базисной решетки  $B1$ , представлены на рис. 2. Данные расчетов хорошо описываются функцией

$$E \text{ [эВ]} = -843.022 - 0.111\eta^3, \quad (10)$$

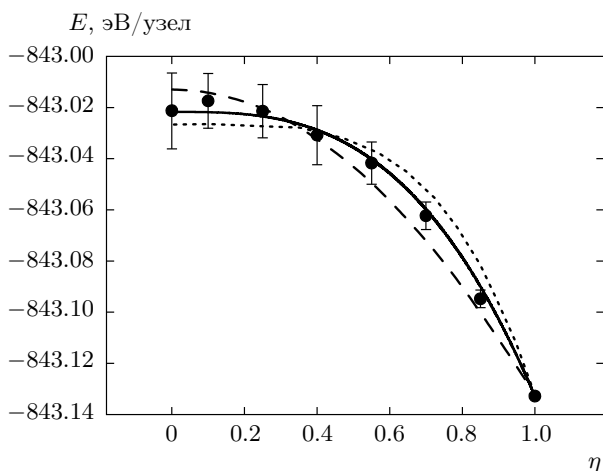
хотя модель точечных зарядов предполагает квадратичную зависимость [20]. С увеличением параметра дальнего порядка внутренняя энергия соединения понижается. Это означает, что при достаточно низких температурах, когда вклад энтропии в свободную энергию мал, упорядоченное состояние энергетически более выгодно по сравнению с неупорядоченным, что соответствует экспериментальным данным [21–24].

Результаты расчетов дают возможность вычислить энтальпии образования  $\Delta H$  по формуле

$$\Delta H \text{ [кДж/моль]} = k (E - X E_{Ti} - Y E_{O_2}/2) / 40, \quad (11)$$

**Таблица 2.** Количество атомов и вакансий в сверхъячейке и соответствующие значения параметра дальнего порядка  $\eta$  сверхструктуры  $Ti_5O_5$

Количество атомов в подрешетке титана и в подрешетке кислорода	Количество атомов в подрешетке вакансий титана и в подрешетке вакансий кислорода	Количество вакансий в подрешетке титана и в подрешетке кислорода	Количество вакансий в подрешетке вакансий титана и в подрешетке вакансий кислорода	Значение параметра дальнего порядка $\eta$
140/3	20/3	20/3	4/3	0
46	6	6	2	1/10
45	5	5	3	1/4
44	4	4	4	2/5
43	3	3	5	11/20
42	2	2	6	7/10
41	1	1	7	17/20
40	0	0	8	1



**Рис. 2.** Зависимость внутренней энергии монооксида титана от параметра дальнего порядка. Значения энергии рассчитаны на один узел базисной структуры  $B1$ :  $\bullet$  — данные расчета, штриховая линия —  $E = -843.013 - 0.120\eta^2$ , сплошная линия —  $E = -843.022 - 0.111\eta^3$ , пунктирная линия —  $E = -843.027 - 0.106\eta^4$

где  $k$  — коэффициент для перевода в кДж/моль;  $E$  — полная энергия монооксида титана, приходящаяся на одну сверхъячейку;  $X, Y$  — количество

атомов соответственно титана и кислорода в сверхъячейке;  $E_{Ti}$  — полная энергия металлического титана, рассчитанная на один атом;  $E_{O_2}$  — полная энергия молекулы кислорода с учетом эффекта спиновой поляризации; 40 — количество структурных единиц (пар  $Ti-O$ ) в сверхъячейке. Энтальпия образования полностью неупорядоченного состояния составляет  $-521.8$  кДж/моль и согласуется с экспериментальным значением равным  $-518.4$  кДж/моль [18].

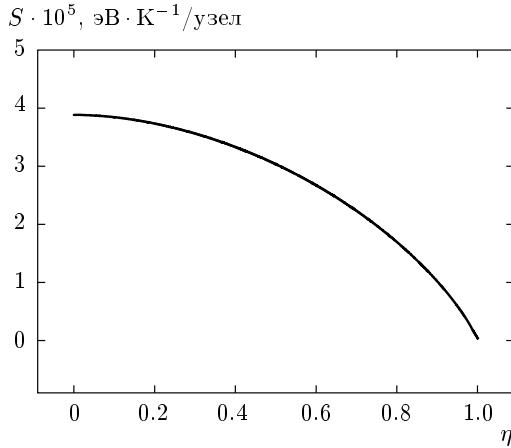
### 3. РАСЧЕТ ЭНТРОПИИ

Конфигурационная энтропия кристалла, возникающая вследствие неупорядоченного расположения атомов и вакансий, может быть найдена по формуле Больцмана

$$S = k_B \ln \Omega, \tag{12}$$

где  $\Omega$  — число микросостояний системы, с помощью которых реализуется данное микросостояние. Эта величина определяется для каждой из четырех подрешеток формулой

$$\Omega = \frac{M!}{K!(M-K)!}, \tag{13}$$



**Рис. 3.** Зависимость конфигурационной энтропии монооксида титана от параметра дальнего порядка. Значения энтропии рассчитаны на один узел базисной структуры B1

где  $M$  — число узлов рассматриваемой подрешетки,  $K$  — число узлов данной подрешетки, занятых атомами.

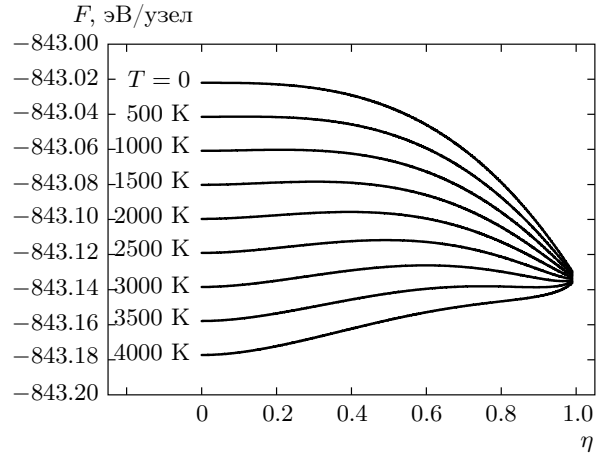
Энтропия упорядочивающегося кристалла складывается из энтропий его подрешеток. Рассчитанные с учетом формулы Стирлинга энтропии подрешеток в зависимости от параметров дальнего порядка представлены в работе [20]. С учетом условия  $\eta^{Ti} = \eta^O = \eta$  конфигурационная энтропия, приходящаяся на один узел базисной структуры B1, выразится формулой

$$S [\text{эВ/К}] = 8.617 \cdot 10^{-5} \left[ \frac{5}{6} \cdot \left( - \left[ \frac{5}{6} + \frac{\eta}{6} \right] \ln \left[ \frac{5}{6} + \frac{\eta}{6} \right] - \left( 1 - \left[ \frac{5}{6} + \frac{\eta}{6} \right] \right) \ln \left( 1 - \left[ \frac{5}{6} + \frac{\eta}{6} \right] \right) \right) + \frac{1}{6} \cdot \left( - \left[ \frac{5}{6} - \frac{5\eta}{6} \right] \ln \left[ \frac{5}{6} - \frac{5\eta}{6} \right] - \left( 1 - \left[ \frac{5}{6} - \frac{5\eta}{6} \right] \right) \ln \left( 1 - \left[ \frac{5}{6} - \frac{5\eta}{6} \right] \right) \right) \right]. \quad (14)$$

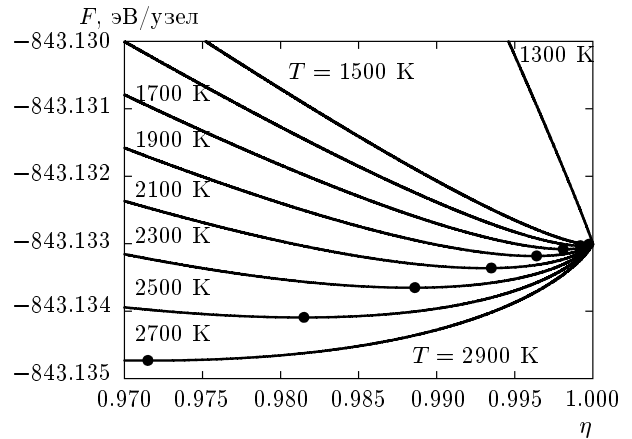
Зависимость (14) графически изображена на рис. 3.

#### 4. СВОБОДНАЯ ЭНЕРГИЯ

Рассчитанные с учетом выражений (3), (9) и (14) зависимости свободной энергии упорядочивающегося монооксида титана от параметра дальнего порядка при различных температурах представлены на рис. 4. Вид кривых существенно зависит от температуры. Минимальное значение внутренней энергии



**Рис. 4.** Зависимость свободной энергии монооксида титана от параметра дальнего порядка при различных температурах. Значения энергии рассчитаны на один узел базисной структуры B1



**Рис. 5.** Зависимость равновесных значений параметров дальнего порядка от температуры. При температурах выше температуры фазового перехода порядок–беспорядок равновесные значения параметров дальнего порядка равны нулю

при низких температурах достигается в точке  $\eta = 1$ , при высоких — в точках экстремума или при  $\eta = 0$ . Следует отметить, что, в отличие от результатов, полученных согласно модели точечных зарядов, точки экстремума функций свободной энергии существенно сдвинуты в сторону максимальных параметров дальнего порядка (рис. 5).

В однофазной области термодинамически равновесной является структура с параметром дальнего порядка, соответствующим минимально возможной

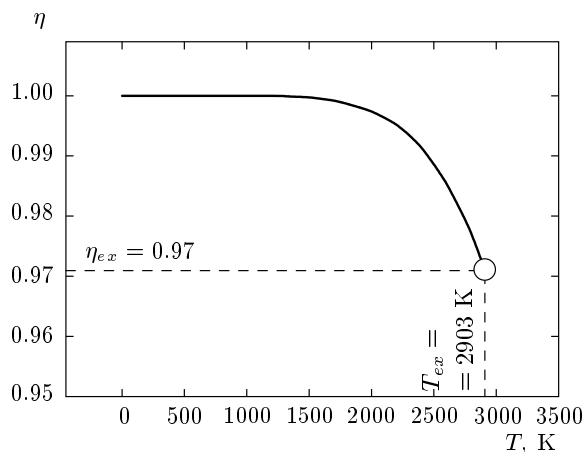


Рис. 6. Положение экстремумов функций свободной энергии при различных температурах

свободной энергии при данной температуре. Чтобы найти эти равновесные значения параметров дальнего порядка, необходимо сравнить значения функций свободной энергии в точках экстремума со значениями в точках  $\eta = 1$  и  $\eta = 0$ . Поиск положений экстремумов был выполнен при помощи ЭВМ методом сканирования функции. Зависимость равновесных значений параметра дальнего порядка от температуры представлена на рис. 6.

Расчеты показали, что упорядоченное состояние монооксида титана должно быть термодинамически равновесным в интервале температур от 0 до 2903 К. При более высоких температурах равновесно только неупорядоченное состояние с  $\eta = 0$ . Фазовый переход порядок–беспорядок должен происходить по механизму фазового перехода первого рода с критическим значением параметра дальнего порядка  $\eta = 0.971$ . В то же время, модель точечных зарядов дает критическое значение параметра дальнего порядка равное 0.6 и температуру фазового перехода, на порядок превышающую температуру, вычисленную в настоящей работе [20]. С другой стороны, температура фазового перехода, равная 2903 К, более чем в 2 раза превышает экспериментальное значение. Поскольку использованный в работе псевдопотенциальный подход дает адекватные энергетические параметры соединения, что подтверждается согласием с экспериментом [18], возможная причина несоответствия расчетной и реальной температур фазового перехода может заключаться в погрешности оценки энтропии. В настоящей работе, как и обычно в подобных случаях [1–6, 10–16], учтен лишь вклад конфигурационной энтропии упорядочивающегося соединения. Однако результаты показывают,

что ее вклад, по крайней мере, в случае монооксида титана, очевидно, недостаточно, чтобы понизить расчетную температуру до 1263 К. Поэтому наряду с конфигурационной энтропией в расчетах равновесных фазовых диаграмм сильно нестехиометрических соединений следует учитывать зависимость фонной энтропии от параметров дальнего порядка. Прямой расчет фонной энтропии для сверхъячеек такого размера, как использовались в данной работе для моделирования упорядочения, невозможен в настоящее время из-за непреодолимых вычислительных трудностей. Этот факт говорит о необходимости разработки удобных подходов и приближений для учета фонной энтропии в термодинамических расчетах.

Другая причина может заключаться в неверном представлении о реальной структуре рассмотренного соединения. В представленной в работе модели атомы при разупорядочении размещались в случайно выбранных узлах базисной структуры. В действительности же корреляции между атомами должны приводить к появлению ближнего порядка, учет которого изменит вклады как внутренней энергии, так и конфигурационной энтропии в свободную энергию соединения. Метод сверхъячейки и кластерный подход позволяют учесть эти вклады, но для этого необходима точная информация о корреляциях в расположении вакансий хотя бы в первых трех координационных сферах. Однако конкретных моделей структуры нестехиометрических соединений с ближним порядком по расположению вакансий к настоящему времени предложено не было, поэтому в данной работе ближний порядок учтен не был.

## 5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в работе исследована зависимость свободной энергии от параметра дальнего порядка для одного из представителей класса сильно нестехиометрических соединений  $\text{TiO}_y$ . Зависимость определена на основе энергетических параметров решетки, полученных из квантово-механических расчетов *ab initio*. Анализ функции свободной энергии монооксида титана  $\text{TiO}_y$  эквиатомного состава показал, что фазовый переход порядок–беспорядок должен происходить по механизму фазового перехода первого рода при температуре 2903 К. Критическое значение параметра дальнего порядка близко к единице и составляет 0.971. Рассчитанная температура фазового перехода на порядок ниже температуры, которую дает модель точечных зарядов, но более чем в 2 раза превышает экспериментальную.

Авторы благодарят А. А. Валееву за проявленный интерес к настоящей работе и полезные замечания. Исследование выполнено при финансовой поддержке УрО РАН (проекты 12-М-23-2001 (совместно с ИФМ УрО РАН) и 13-3-НП-532 (молодежный)).

## ЛИТЕРАТУРА

1. А. И. Гусев, А. А. Ремпель, *Нестехиометрия, беспорядок и порядок в твердом теле*, УрО РАН, Екатеринбург (2001).
2. R. Kikuchi, *Phys. Rev.* **81**, 988 (1951).
3. M. Kurata, R. Kikuchi, and T. Watari, *J. Chem. Phys.* **21**, 434 (1953).
4. J. Hijmans and J. de Boer, *Physica* **21**, 471 (1955).
5. R. Kikuchi and S. G. Brush, *J. Chem. Phys.* **47**, 195 (1967).
6. А. А. Ремпель, *Эффекты упорядочения в нестехиометрических соединениях внедрения*, Наука, Екатеринбург (1992).
7. А. А. Валеева, А. А. Ремпель, *Письма в ЖЭТФ* **88**, 203 (2008).
8. M. G. Kostenko, A. A. Valeeva, and A. A. Rempel, *Mendeleev Commun.* **22**, 245 (2012).
9. М. Г. Костенко, А. А. Ремпель, *ЖЭТФ* **142**, 1142 (2012).
10. A. I. Gusev and A. A. Rempel, *Phys. Stat. Sol. (b)* **131**, 43 (1985).
11. А. И. Гусев, А. А. Ремпель, *ЖФХ* **60**, 1349 (1986).
12. A. I. Gusev and A. A. Rempel, *Phys. Stat. Sol. (b)* **140**, 335 (1987).
13. А. И. Гусев, А. А. Ремпель, *ЖФХ* **65**, 625 (1991).
14. A. I. Gusev and A. A. Rempel, *J. Phys. Chem. Sol.* **55**, 299 (1994).
15. A. I. Gusev and A. A. Rempel, *Phys. Stat. Sol. (a)* **163**, 273 (1997).
16. A. I. Gusev and A. A. Rempel, in *Materials Science of Carbides, Nitrides, and Borides*, ed. by Y. G. Gogotsi and R. A. Andrievski, Kluwer Acad. Publ., Dordrecht (1999), p. 47.
17. М. Г. Костенко, А. В. Лукоянов, В. П. Жуков, А. А. Ремпель, *Письма в ЖЭТФ* **95**, 728 (2012).
18. G. L. Humprey, *J. Amer. Chem. Soc.* **73**, 1587 (1951).
19. D. A. Andersson, P. A. Korzhavii, and B. Johansson, *Phys. Rev. B* **71**, 144101-1 (2005).
20. М. Г. Костенко, А. А. Ремпель, *ФТТ* **53**, 1808 (2011).
21. D. Watanabe, J. R. Castles, A. Jostsons, and A. S. Marlin, *Acta Cryst.* **23**, 307 (1967).
22. 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.
23. А. А. Валеева, А. А. Ремпель, А. И. Гусев, *Неорганические материалы* **37**, 716 (2001).
24. D. Watanabe, O. Terasaki, A. Jostsons, and J. R. Castles, *J. Phys. Soc. Jpn.* **25**, 292 (1968).
25. W. Kohn and L. J. Sham, *Phys. Rev.* **140**, A1133 (1965).
26. R. O. Jones and O. Gunnarsson, *Rev. Mod. Phys.* **61**, 689 (1989).
27. J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
28. P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini et al., *J. Phys. Condens. Matter* **21**, 395502 (2009).